

КОМП'ЮТЕРНІ ЗАСОБИ, МЕРЕЖІ ТА СИСТЕМИ

Современное состояние разработок интеллектуальных устройств типа «электронный нос» позволяет расширить их применение не только для мониторинга окружающей среды, но и для диагностики некоторых заболеваний человека. Использование широко известных полупроводниковых мультисенсоров в приборах с микропроцессором и соответствующим программным обеспечением дает возможность сделать доступными для пациентов индивидуальные приборы оперативного контроля состояния их здоровья.

© С.И. Лукаш, В.Ю. Перетяцько, 2003

УДК 621.37: 681.5

С.И. ЛУКАШ, В.Ю. ПЕРЕТЯТЬКО

ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫБОРА СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАПАХА АЦЕТОНА

Введение. Способ определения следов запаха ацетона находит свое применение, например, при анализе газового состава воздуха, выдыхаемого пациентом, в случае диагностики заболевания диабетом [1, 2].

Индивидуальный запах выделений человека уже давно используется в классической медицине как важный диагностический признак.

Эту задачу с обеспечением объективных и имеющих клиническую значимость оценок такого объекта с характерным запахом, как выдыхаемый воздух, можно решить с помощью портативного устройства типа «электронный нос» с полупроводниковым сенсором в качестве чувствительного элемента.

Устройство способно различать такие малейшие отклонения в молекулярном составе воздуха, которые помогут врачам при постановке диагноза. «Электронный нос» способен проанализировать молекулярный состав выдыхаемых человеком газов и определить, болен ли пациент диабетом, циррозом печени или раком легких.

Для практической реализации устройства следует выбрать чувствительный к этому запаху сенсор, определиться со степенью его чувствительности, возможностью формирования признаков для его распознавания и некоторыми другими характеристиками.

Следует иметь в виду, что при подходе к решению многих задач, связанных с мониторингом газовой смеси окружающей среды, отклик сенсора и соответственно время вос-

становления должны быть более быстрыми, чем в условиях стационарных, медленноменяющихся процессов в газовой смеси. Чрезвычайно важно для практических применений таких сенсоров – достижение высокой стабильности характеристик сенсоров и воспроизводимости отклика: на уровне 5% в течение срока использования.

Основной задачей, решаемой “электронным носом”, является идентификация запаха и, по возможности, установление концентрации пахнущего вещества, что связано с обработкой данных и признаков многомерной картины сенсорных сигналов как образа запаха.

Для этого было изготовлено оборудование, которое состояло из: 1) измерительной камеры объемом 5 мл и установленным внутри мультисенсором; 2) камеры-дозатора с аналитическим газом; 3) коммутирующих кранов; 4) микрокомпрессора; 5) соединительных трубок; 6) устройства обработки сигналов.

Методика работы. Вначале измерений оснащение промывают несколько раз и заполняют стандартным воздухом, который используется при измерениях как референтный газ. Поток газа со скоростью 0,7 м/с создается с помощью микрокомпрессора. Выполняется запись сигналов сенсора в этом газе. С помощью микропипетки насыщают вату, которая размещена в камере-дозаторе, 5 мкл аналитической жидкости, что соответствует концентрации 0,1 об.%. Переключающие краны присоединяют камеру-дозатор к измерительной системе. Записывают сигнал сенсора в аналитическом газе. Запись сигналов и их обработку выполняют по методике, описанной в работах [3, 4]. Программное обеспечение позволяло автоматически выбрать файлы данных для расчета некоторых параметров по заложенной математической модели образа газа, вычислить параметры и сформировать базу данных.

Модель формирования сигнала. Полупроводниковые сенсоры широко применяются в различных практических задачах и более доступные. Принцип действия таких сенсоров основан на изменении проводимости ряда широкозонных полупроводников на основе оксидов олова, цинка, титана, вольфрама индия и иридия, легированных металлами с каталитическими свойствами (палладий, платина) при повышенной температуре при наличии исследуемых газов.

Физические процессы, происходящие при взаимодействии молекул исследуемого газа с нагретой поверхностью полупроводникового сенсора, хорошо исследованы и представлены во многих работах [5-7].

В общем случае реакция взаимодействия молекул газа с чувствительным слоем происходит как на поверхности, так и в его объеме. С учетом граничных условий для диффузионных процессов в объеме второй закон Фика имеет вид [5]

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D^2 \left(\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 N}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

где $N(x,t)$ – концентрация диффундирующих частиц; x, y, z – координаты диффузии; t – время; D – коэффициент диффузии.

Учитывая малую толщину реального тонкопленочного слоя, что можно представить условием

$$\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \gg \frac{\partial^2 N}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 N}{\partial z^2}, \quad (2)$$

дифференциальное уравнение приобретает вид одномерного случая при соответствующих граничных и начальных условиях

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D^2 \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2}. \quad (3)$$

Скорость изменения электропроводности σ можно определить следующим образом:

$$\frac{d\sigma}{dt} = K[N_v][M_{ds}], \quad (4)$$

где K – константа реакции, $[N_v]$ – концентрация взаимодействующих молекул, $[M_{ds}]$ – поверхностная концентрация примесных атомов.

На скорость изменения σ в соответствии с уравнениями (3) и (4) и чувствительность сенсора S_c к исследуемому газу влияют также такие параметры среды как влажность H , атмосферное давление P и температура T :

$$S_c = \frac{\partial L_s(H,P,T)}{\partial C}, \quad (5)$$

где L_s – выходной информационный сигнал, C – концентрация определяемого компонента смеси газов.

Для идеального случая сенсор должен быть нечувствителен к изменению других факторов: влажность, температура, атмосферное давление, тепловые шумы в сенсоре. В предлагаемой методике измерений первые три из перечисленных факторов устранены.

Применение полупроводниковых сенсоров позволяет получить чувствительность порядка 10^6 - 10^8 частиц на 1 см^3 объема газа.

Из анализа механизмов взаимодействия молекул газа с поверхностью сенсора следует, что при моделировании процесса необходимо учитывать как абсорбцию, так и десорбцию с поверхности.

Скорость зарядки адсорбционных состояний v_o и скорость нейтрализации v_n определяются следующими выражениями [6]:

$$v_o = \frac{1}{\tau_o} = \lambda_1 n_s \quad \text{и} \quad v_n = \frac{1}{\tau_n} = \lambda_2 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (6)$$

где τ_o и τ_n – времена жизни состояний соответствующих процессов; λ_1 и λ_2 – постоянные, определяемые из начальных условий; E_a – энергия акцепторного уровня; n_s – концентрация электронов на поверхности чувствительного слоя.

Скорость десорбции хемосорбированных молекул v_d описывается уравнением Ленгмюра [5]

$$v_d = \frac{1}{\tau_d} = 2,1 \cdot 10^{26} \frac{T}{N \cdot \sqrt{M}} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right), \quad (7)$$

где M – масса молекулы; T – температура; E_d – энергия активации десорбции, R – газовая постоянная.

Таким образом, информационный сигнал L_s отражает изменение проводимости полупроводникового слоя и характеризует процесс взаимодействия, соотношение между адсорбцией и десорбцией. Выбор сенсора, оптимального для конкретной задачи обнаружения запаха ацетона, проводили путем оценки чувствительности, отношения сигнал/шум и наличия признаков распознавания.

Результаты и обсуждение. Было проведено измерение запаха ацетона на доступных исследователям чувствительных полупроводниковых сенсорах с номенклатурными номерами от 1 до 7 [8]. Наиболее информативными оказались сенсоры №1-3.

На рис. 1, а показано изменение сигнала сенсора №1 при разогреве чувствительного слоя от 100 до 400 °С при наличии запаха ацетона с концентрацией $\approx 0,1$ об. %. Заметно, что максимальное относительное изменение происходит в диапазоне температур 250 - 325 °С. Сенсор имеет относительно высокий уровень шумов. Несмотря на значительный уровень сигнала, отношение сигнал/шум для этого сенсора равно ≈ 30 при $T = 320$ °С.

При тех же условиях разогрева слоя на рис. 1, б показано изменение сигнала сенсора №2. Максимум сигнала наблюдается при $T \approx 250$ °С. Отношение сигнал/шум при этой температуре равно 40.

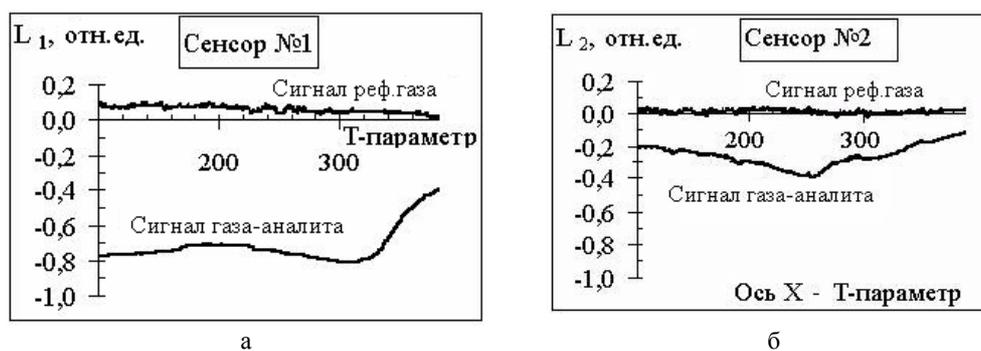


РИС. 1. Информационный сигнал сенсоров №1 (а) и №2 (б) при наличии паров ацетона (газ-аналит) с концентрацией $\approx 0,1$ об.%

Сенсор № 3 также чувствителен к запаху ацетона, но его чувствительность проявляется на двух участках разогрева слоя: низкотемпературном: $\approx 150^\circ\text{C}$ и высокотемпературном: $\approx 350^\circ\text{C}$ (рис. 2). На рис. 2 показан результат $n=5$ последовательных измерений газа с дискретностью $\tau_0 = 3$ мин. (кривые 1-5).

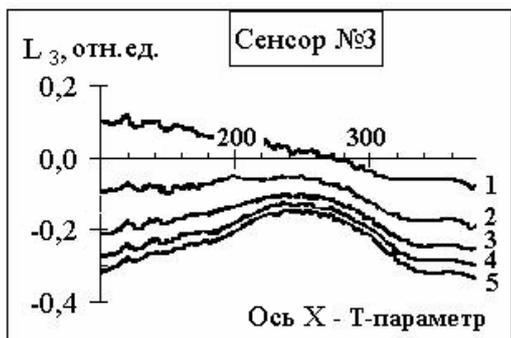


РИС. 2. Информационный сигнал сенсора №3: 1 – сигнал сенсора в реф. газе; 2 - 5 – последовательные измерения в газе-аналите

Для этого же сенсора на рис. 3 показана разность ΔL значений между последовательными измерениями и уровнем сигнала референтного газа для двух фиксированных температур. Наблюдается похожая тенденция изменения уровня сигналов для двух отмеченных температур.

Результат сопоставления реакции и уровня чувствительности трех сенсоров: № 1, 2 и 3 для одной и той же температуры $T = 350^\circ\text{C}$ показан на рис. 4.



РИС. 3. Сравнения амплитуды сигналов последовательных измерений относительно уровня сигнала в реф. газе для двух температур нагрева слоя: $T = 150$ и 350°C

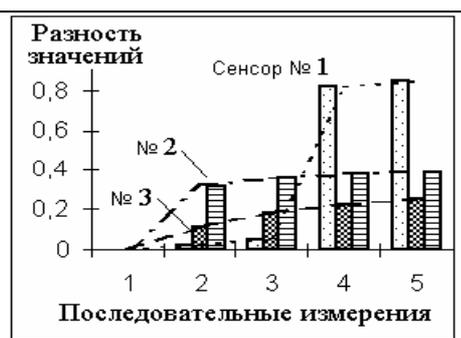


РИС. 4. Сравнение реакции и уровня чувствительности слоев сенсоров № 1-3 для фиксированной температуры нагрева $T = 350^\circ\text{C}$

Сенсор №3 характеризуется накопительным характером изменения амплитуды сигнала, тогда как изменение сигнала в последовательных измерениях для сенсоров №1 и 2 можно считать пороговым: заметное увеличение амплитуды начинает появляться примерно после второго и четвертого циклов.

Нарастание сигнала сенсора №3 для двух фиксированных температур может быть аппроксимировано полиномом третьей степени с достоверностью аппроксимации равной 1:

$$T=150\text{ }^{\circ}\text{C}: \Delta L = -3,19 \cdot 10^{-1} \cdot (1 - 2,30 \cdot t + 2,92 \cdot 10^{-1} \cdot t^2 - 2,41 \cdot 10^{-2} \cdot t^3), \quad (8a)$$

$$T=350\text{ }^{\circ}\text{C}: \Delta L = -1,76 \cdot 10^{-1} \cdot (1 - 1,21 \cdot t + 2,28 \cdot 10^{-1} \cdot t^2 - 1,65 \cdot 10^{-2} \cdot t^3). \quad (8b)$$

Здесь $t = n\tau_o$ – время эксперимента. Скорости изменения сигнала $\frac{dL_s}{dt}$ и проводимости (4) должны коррелировать.

Чувствительность слоев в области оптимальных температур была рассчитана по формуле (5). Слои 1 и 2 проявляют высокую чувствительность к запаху ацетона. Кратность изменения информационного сигнала в газовой среде с концентрацией ацетона 0,1 об.% по отношению к сигналу в референтном газе для сенсора №1 – S_{c1} ($T=320\text{ }^{\circ}\text{C}$) = 80, для сенсора №2 – S_{c2} ($T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$) = 40 и для сенсора №3 – S_{c3} ($T=150$ и $350\text{ }^{\circ}\text{C}$) ≈ 30 .

В качестве признаков распознавания могут быть использованы амплитуды сигналов в соответствующих температурных областях, скорости нарастания сигнала, точки экстремумов и пр.

Для диагностики диабета по аналогичной методике задача распознавания запаха ацетона при анализе выдыхаемого пациентом воздуха не обязательна, однако может служить дополнительной информацией для надежного и достоверного определения.

Выводы. Приведенный анализ результатов показывает, что возможно использование системы «электронный нос» с полупроводниковыми сенсорами в качестве чувствительных элементов для обнаружения запаха ацетона.

В зависимости от поставленной задачи целесообразно использование определенных сенсоров. Так, для более точного определения концентрации при заведомо известной высокой концентрации запаха ацетона можно использовать сенсор №1 или 2, для быстрого определения малых концентраций целесообразно использовать сенсор №3.

Следует особо подчеркнуть, что достоверность информации и ее надежность повышаются при сохранении неизменными прочих условий эксперимента или применяемой методики. Возможно применение и других методик, в которых анализируется небольшой объем выдыхаемого воздуха в квазистационарном состоянии.

Сочетание указанных сенсоров в одном устройстве при наличии соответствующего программного обеспечения для обработки сигналов и экспертной оценки результатов позволяет помимо определения концентрации еще и распознавать анализируемый запах в некоторых газовых смесях.

Работа выполнена при поддержке фирмы «Multisensoric», Германия.

1. *Мазовецкий А.Г., Великов В.К.* Сахарный диабет. – М.: Медицина, 1987. – 288 с.
2. *Ahlers H.* Multisensorikpraxis. – Berlin: Springer, 1996. – 390 p.
3. *Алерс Х., Гладун В., Лукаш Л., Лукаш С.* Принципы формирования пространства признаков для задачи распознавания газов в атмосфере при помощи программного обеспечения "CONFOR" // Искусственный интеллект. – Донецк. – 1999. – №2. – С. 386-391.
4. *Лукаш С.И., Перетяцько В.Ю.* Комп'ютерна програма попередньої обробки даних. Свід. ПА №4461 від 03.07.2001. – 1 с.
5. *Волькенштейн Ф.Ф.* Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. – М.: Наука, 1987. – 432 с.
6. *Таланчук П.М., Мороз О.С.* Теорія напівпровідникових сенсорів. Ч.1. – К.: НДІ Сатурн, 1997. – 56 с.
7. *Пека Г.П., Стріха В.І.* Поверхневі та контактні явища у напівпровідниках. – К.: Либідь, 1992. – 240 с.
8. *Проспект* фирмы UST UMWELTSENSORTECHNIK GmbH, DBR, 1999. – 14 p. (www.umweltsensortechnik.de)

Получено 15. 06. 2003