

ИСКУССТВЕННЫЕ НЕЙРОННЫЕ СЕТИ В МУЛЬТИСЕНСОРНОМ АНАЛИЗЕ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ БЕНЗИЛАЦЕТАТ – ЭТИЛБЕНЗОАТ

С. И. Нифталиев, С. Е. Плотникова

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
кафедра неорганической химии и химической технологии*

Поступила в редакцию 28.04.11 г.

Аннотация. Изучена сорбция бензилацетата и этилбензоата при их экспонировании в парах модифицированных пьезосенсоров. Показана возможность применения метода искусственных нейронных сетей для получения информации о количественном составе двухкомпонентных смесей на примере системы бензилацетат – этилбензоат.

Ключевые слова: искусственные нейронные сети, метод пьезокварцевого микровзвешивания, бензилацетат, этилбензоат.

Abstract. Sorbtion benzyl acetate and ethyl benzoat with its exposing in gas of modified piezosensors have been studied. Possibility of using information about quantitative composition of benzyl acetate - ethyl benzoat binary muxtures, have bee indicated.

Keywords. Artificial neural networks, method of piezoquarts microbalance, ethyl benzoat, benzyl acetate.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особо актуальным является создание экспрессных способов определения органических веществ в газовых средах, характеризующихся низкими пределами обнаружения, селективностью, простотой аппаратного решения, экономичностью. При разработке таких способов в качестве детектирующих устройств широко применяются газовые химические сенсоры на основе пьезоэлектрических кварцевых резонаторов [1]. К достоинству пьезокварцевых сенсоров можно отнести малую инерционность, термостабильность, легкость интегрирования в системы сбора и обработки информации, невысокую стоимость электронной аппаратуры.

Для количественного определения веществ, входящих в состав двух-, трех- и многокомпонентных смесей, необходима обработка данных мультисенсорного анализа каким-либо математическим методом. Применяют различные методы, способные обрабатывать данные без предварительного знания

функциональных зависимостей между входными сигналами и выходными параметрами - методы нелинейные и непараметрические. В связи с этим особенно перспективны искусственные нейронные сети (ИНС) [2]. Метод ИНС дает возможность охватить весь объем полученной информации, повышает селективность определения, его преимущество по сравнению с вычислительными методами статистического анализа состоит в сравнительно легкой реализации в электронных приборах.

Цель исследования - разработка способа отдельного определения бензилацетата и этилбензоата в воздухе методом пьезокварцевого микровзвешивания с обработкой результатов методом искусственных нейронных сетей.

Использование бензилацетата и этилбензоата в химической, парфюмерной, лакокрасочной промышленности, а также в качестве маркеров нефтепродуктов, органических растворителей и лекарственных препаратов ставит задачу детектирования паров этих соединений на уровне низких концентраций [3].

© Нифталиев С. И., Плотникова С. Е., 2013

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пьезокварцевые резонаторы АТ-среза с собственной частотой колебаний 8-10 МГц обезжиривали этиловым спиртом, модифицировали нанесением растворов сорбентов с последующим термическим удалением растворителя (метод статического испарения). Объем раствора модификатора регулировали в зависимости от необходимой массы сорбента. Массу пленки ($m_{пл}$, мкг) рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [1]:

$$m_{пл} = \frac{\Delta F_{пл} \cdot s}{K_f \cdot F_0^2} \quad (1)$$

где $\Delta F_{пл}$ ($F_0 - F_{пл}$) – изменение частоты колебаний резонатора при нанесении пленки, Гц; K_f – градуировочная константа пьезоэлектрических микровесов (при н.у. $K_f = -2.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{Гц}^{-1}$); F_0 – собственная частота колебаний кварца, Гц; s – площадь электродов резонатора (0.2 см^2).

В статическую ячейку детектирования с 9 модифицированными пьезосенсорами вводили пробу воздуха с известным содержанием определяемого вещества C_0 . Концентрацию аналита в ячейке с рассчитывали с учетом разбавления по уравнению:

$$C = C_0 \cdot \frac{V_{пр}}{V_я}, \quad (2)$$

где $V_{пр}$ – объем вводимой пробы, см^3 ; $V_я$ – объем ячейки детектирования, см^3 .

В результате сорбции эфиров изменяется масса модификатора и, как следствие, частота сенсора (абсолютный отклик F_0). Сорбцию оценивали по величине аналитического сигнала ΔF_c , Гц (максимальное изменение частоты колебаний сенсора при сорбции).

Селективность и специфичность модификаторов к эфирам, а также эффективность сорбции оценивали по критерию массовой чувствительности пьезосенсоров на основе изученных сорбентов (табл. 1). Массовую чувствительность (S , Гц·м³/мг) рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{\Delta F_c}{C}, \quad (3)$$

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Чувствительность пленок модификаторов зависит от сродства сорбата и сорбента, определяемого их природой, массы пленки, температуры сорбции, индивидуальных параметров колебательной системы (резонансная частота колебаний кварца, площадь электродов, вязко-упругие свойства пленки сорбента) [4]. Изученные модификаторы электродов пьезосенсоров характеризуются перекрестной чувствительностью к парам эфиров (табл. 1).

Результаты анализа паров индивидуальных веществ можно представить в виде лепестковой диаграммы с осями ΔF_c , Гц, называемой «визуальным отпечатком», где ΔF – максимальный аналитический сигнал пьезосенсоров матрицы (рис. 1).

Для отдельного определения компонентов, входящих в состав газовых смесей, необходимо провести статистический анализ

Таблица 1
Массовая чувствительность (S , Гц·м³/мг) пьезосенсоров при их экспонировании в парах эфиров

Сорбент \ Сорбат	Этилбензоат	Бензилацетат
Трис-β-ЦЭП	6.15	6.06
Твин-40	9.16	16.75
ДНФ	3.48	5.58
ТБПЭ	11.02	12.69
ДЭГСб	9.97	7.68
ТФФ	4.06	6.73
ПЭГ-300	12.36	6.06
ПЭГ-2000	7.20	2.72
ПЭГС	8.78	6.68
ПЭГСб	11.45	8.44
ПЭГФ	4.72	7.78
Стеариновая кислота	2.24	2.81

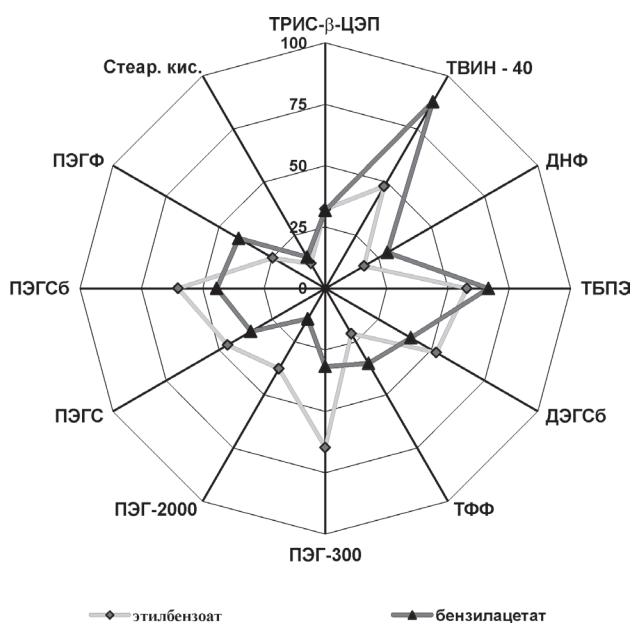


Рис. 1. «Визуальные отпечатки», полученные при экспонировании в парах равновесных газовых фаз этилбензоата и бензилацетата

достоверности различия «визуальных отпечатков» (в противном случае, возможно определить только суммарное содержание компонентов в смеси).

Статистическую различимость визуальных отпечатков оценивали по критерию максимального отклонения $r_{max}(P, n)$ [5], взятый из соответствующих таблиц (статистика Стьюдента). Критерий отклонения r расчи-

тывали по уравнению :

$$r = \frac{\Delta x_{max}}{S} \sqrt{\frac{n}{n-1}} \quad (4)$$

r_{max} сравнивали с величиной r ($r_{max}(0.95; 4)=1.69$), если рассчитанное значение больше, чем табличное значение, то измерение признается ошибкой. В большинстве случаев это требование выполняется, таким образом «визуальные отпечатки» статистически различимы.

В таблице 2 представлены метрологические параметры сорбции этилбензоата и бензилацетата – среднее значение, доверительный интервал, среднеквадратичное отклонение аналитического сигнала S и критерий отклонения r . «Визуальные отпечатки» статистически различимы (значение критерия отклонения меньше r_{max} при сорбции эфиров на пленке трис-β-ЦЭП).

Для того, чтобы определить концентрационный интервал, в пределах которого «визуальный отпечаток» остается неизменным, строили изотермы сорбции (рис 2 а, б). Изотермы описываются теорией полимолекулярной сорбции паров Брунауэра – Эмметта – Теллера [6]. В области низких концентраций сорбция растет пропорционально концентрации эфира в газовой фазе (область Генри),

Таблица 2

Метрологические параметры сорбции этилбензоата и бензилацетата;
 $n=4; P=0,95; t(0,95; 3)=3,18$

Сорбат \ Сорбент	этилбензоат		бензилацетат		r
	$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$	S	$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$	S	
Трис-β-ЦЭП	32±2	1.26	32±2	0.96	0.30
Твин-40	48±3	2.16	88±2	1.26	34.50
ДНФ	18±2	1.26	30±2	1.50	7.09
ТБПЭ	58±4	2.50	67±3	1.91	3.30
ДЭГСб	52±3	1.71	40±3	2.06	5.44
ТФФ	21±2	0.96	35±2	0.96	15.92
ПЭГ-300	65±2	1.26	32±2	1.26	28.56
ПЭГ-2000	38±3	1.71	14±2	0.96	26.12
ПЭГС	46±3	1.83	35±2	1.41	7.32
ПЭГСб	60±1	0.82	44±3	2.06	8.23
ПЭГФ	25±2	0.96	41±3	1.71	9.93
Стеариновая кислота	12±2	1.26	15±2	0.96	2.10

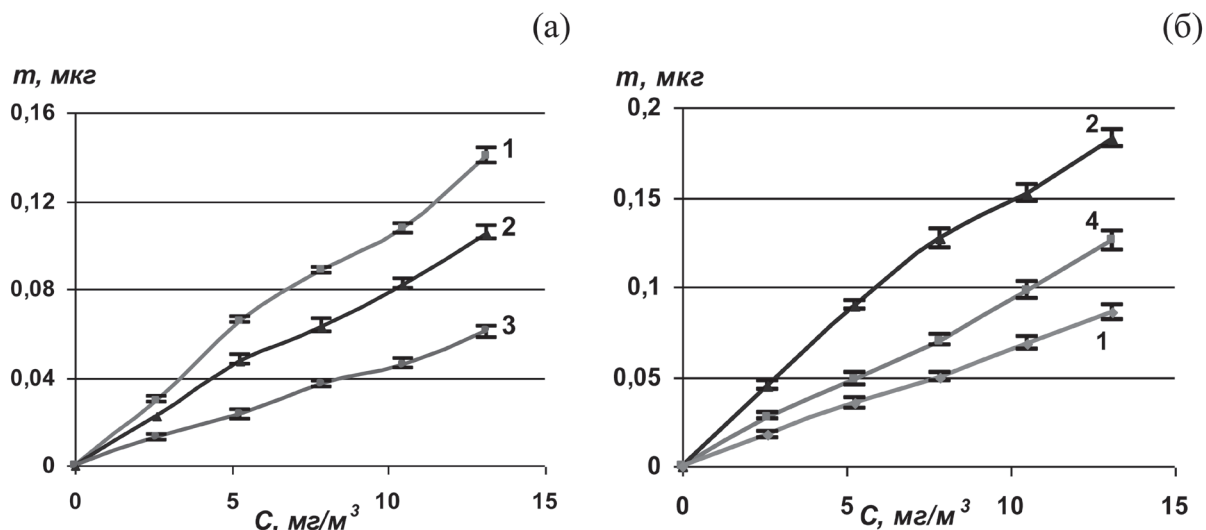


Рис. 2. Изотермы сорбции этилбензоата (а) и бензилацетата (б) на пленках ДЭГСб (1), твин-40 (2), ТФФ (3), ПЭГСб (4).

изотерма описывается уравнением прямой.

Для определения верхних границ области Генри данные изотерм были аппроксимированы линейной функцией методом наименьших квадратов. Последняя точка, через которую проходит линия тренда, при достоверности аппроксимации не менее 0,98, выбрана как верхняя граница концентрационного интервала, обеспечивающая пропорциональный отклик сенсора в парах эфиров (табл. 3) [1].

Исследования эфиров проводили в интервале концентраций, при которых количество сорбированных пленками эфиров пропорционально их концентрации в газовой фазе. Для этилбензоата и бензилацетата этот интервал составляет 0-7,9 мг/м³.

С целью упрощения сети и сокращения объема исследований уменьшали число пьезосенсоров до 9, поскольку экспериментальная установка имеет 9 каналов. Выбор осуществляли по значению критерия отклонения (табл. 2). Наименьшей селективностью отличаются трис-β-ЦЭП, ТБПЭ и стеариновая кислота. Эти модификаторы были исключены из дальнейших исследований смесей, содержащих этилбензоат и бензилацетат.

Создание модельных смесей с различным соотношением концентраций компонентов проводили путем отбора определенного объема насыщенных паров химически чистых эфиров, вводили его в герметично закрытый

бюкс и выдерживали 3 – 5 мин при комнатной температуре. Через полиуретановую мембрану шприцем отбирали равновесную паровую фазу пробы и инжектировали в ячейку детектирования. Далее получали отклики сенсоров в модельных смесях переменного состава.

Полученные результаты анализов обрабатывали с применением стандартной про-

Таблица 3
Верхняя граница области Генри на изотермах сорбции ароматических эфиров, мг/м³

Сорбат \ Сорбент	Сорбент	
	Этилбензоат	Бензилацетат
Трис-β-ЦЭП	13.1	13.1
Твин-40	7.9	7.9
ДНФ	13.1	13.1
ТБПЭ	10.5	7.9
ДЭГСб	7.9	13.1
ТФФ	13.1	13.1
ПЭГ-300	10.5	13.1
ПЭГ-2000	13.1	7.9
ПЭГС	7.9	13.1
ПЭГСб	7.9	13.1
ПЭГФ	13.1	13.1
Стеариновая кислота	13.1	13.1

граммы NeuroPro 0.25. В качестве функции активации в пакете NeuroPro 0.25 используется логистическая функция (сигмоида). Программа имеет возможность задавать различные методы оптимизации. Применяли метод сопряженных градиентов. Весовые коэффициенты синапсов задаются программой.

Обработка данных методом ИНС включает:

- нормировку аналитических сигналов, полученных при экспонировании в парах модельных смесей эфиров, для обучения и тестирования сети;
- создание и обучение нейронной сети;
- проверка полученной модели по тестирующей выборке.

Входные параметры – максимальные отклики массива сенсоров в обучающей и тестовой выборках нормировали по уравнению:

$$x = \frac{x_i - (\max x_i + \min x_i) / 2}{(\max x_i - \min x_i) / 2}, \quad (5)$$

где x – нормированное значение входного параметра; x_i – компонента входного вектора; $\max x_i$ и $\min x_i$ – максимальное и минимальное значения компоненты, вычисленные по всей обучающей и тестирующей выборке [7].

Обучающая и тестирующая выборки должны иметь одинаковое количество входных и выходных параметров. Тестирование проводили на наборе смесей, не вошедших в обучающую выборку.

Для создания нейронной сети нужно выбрать ее параметры. Применяли трехслойную сеть, имеющую входной, выходной и один внутренний (скрытый) слой. Многослойные сети не приводят к увеличению вычислительной мощности (по сравнению с однослойной сетью), если функция активации между слоями не линейна. Любая многослойная линей-

ная сеть может быть заменена эквивалентной однослойной сетью [8].

Для установления числа нейронов k во внутреннем слое применяли уравнение [9]:

$$\frac{mN}{(n+m)(1+\lg_2 N)} \leq k \leq m\left(\frac{N}{n}+1\right) + \frac{m}{n+m}\left(\frac{N}{n}+2\right), \quad (6)$$

Создавали трехслойную нейронную сеть, имеющую 9 нейронов во входном слое (по числу пьезосенсоров в ячейке) и 2 нейрона в выходном слое (по числу выходных параметров). Число нейронов во внутреннем слое, рассчитанное по уравнению (6) равно 20. Точность составляла 8% от ширины диапазона изменения значений выходного сигнала. Результаты тестирования созданной сети оказались неудовлетворительными. Ошибка превысила точность прогноза в 5 случаев из 24. Правило подсчета числа нейронов в скрытом слое является эмпирическим, поэтому для получения лучшего результата увеличивали число нейронов в скрытом слое до 30. Прогноз новой сети с заданной точностью совпал с данными выходных сигналов. Упростить нейронную сеть путем сокращения числа нейронов не удалось.

Правильность отдельного определения бензилацетата и этилбензоата в воздухе проверена методом «введено – найдено». Метрологические характеристики (среднее значение, доверительный интервал, среднеквадратичное отклонение аналитического сигнала S) представлены в таблице 4. Относительная погрешность определения менее 5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом пьезокварцевого микровзвешивания изучена сорбция бензилацетата и этилбензоата на тонких пленках модификаторов

Таблица 4.

Метрологические параметры результатов тестирования

Введено		Найдено			
C_a , мг/м ³	C_b , мг/м ³	C_a , мг/м ³	S	C_b , мг/м ³	S
1.3	3.9	1.3±0.1	0.08	3.9±0.1	0.06
2.6	2.6	2.6±0.1	0.08	2.7±0.1	0.09
3.9	1.3	3.9±0.1	0.06	1.3±0.1	0.04

сенсоров. Определена массовая чувствительность пьезосенсоров при их экспонировании в парах эфиров. Построены «визуальные отпечатки» аналитов, доказана их статистическая различимость. По изотермам сорбции установлены верхние границы области Генри.

Применение методологии ИНС для обработки данных пьезокварцевого микровзвешивания позволяет быстро, точно и надежно определять содержание эфиров в воздухе.

Разработан способ раздельного определения бензилацетата и этилбензоата в двухкомпонентной смеси, характеризующиеся низким уровнем определяемых концентраций, воспроизводимостью и экспрессностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии / Т.А. Кучменко. — Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2001. — 280 с.

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

3. Вредные вещества в окружающей среде. Кислородсодержащие органические соединения. Ч. II / Под ред. В.А. Филова, Б.А. Ивина, Ю.И. Мусийчука: — СПб: НПО «Профессионал», 2004. — 344 с.

4. Боева С.Е. Анализ и оценка качества некоторых молокосодержащих продуктов: дис...канд. хим. наук / С.Е. Боева. — Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2007. — 161 с.

5. Грачев Ю.П. Математические методы планирования экспериментов / Ю.П. Грачев, Ю.М. Плаксин — М.: ДеЛи принт, 2005. — 296 с.

6. Герасимов Я.И. Курс физической химии / Я.И. Герасимов. — М.: Химия, 1973. — Т. 1. — 592 с.

7. Ясницкий Л.М. Введение в искусственный интеллект / Л.М. Ясницкий. — М.: Академия, 2005. — 176 с.

8. Круглов В.В. Искусственные нейронные сети. Теория и практика / В.В. Круглов, В.В. Борисов. — М.: Горячая линия – Телеком, 2002. — 382 с.

9. Осовский С. Нейронные сети для обработки информации / С. Осовский. — М.: Финансы и статистика, 2002. — 344 с.

Нифталиев Сабухи Ильич — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии ФГБОУВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»; e-mail: sabuhy@yandex.ru

Плотникова Светлана Егоровна — старший преподаватель кафедры неорганической химии и химической технологии ФГБОУВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»; e-mail: burkovasweta@yandex.ru

Niftaliyev Sabuhy I. — Doctor of Science, Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: sabuhy@yandex.ru

Plotnikova Svetlana E. — Assistant professor, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering, Voronezh State University of Engineering Technology; e-mail: burkovasweta@yandex.ru