

Andrzej Szczurek, Monika Maciejewska

Koncepcja systemu do pomiaru zawartości lotnych związków organicznych w gazach działającego na podstawie matrycy czujnikowej

Lotne związki organiczne (LZO) należą do grupy najistotniejszych zanieczyszczeń powietrza [1], ponieważ substancje te są odpowiedzialne bezpośrednio lub pośrednio m.in. za smog fotochemiczny, tzw. efekt cieplarniany oraz zanik warstwy ozonowej w stratosferze. Wywołują też niekorzystne skutki zdrowotne, a w niektórych przypadkach są niebezpieczne dla ludzi, zwierząt i roślin. Negatywne skutki oddziaływania lotnych związków organicznych wymuszają kontrolę emisji tych substancji, a także składu jakościowego i ilościowego ich mieszanin w środowisku pracy, w powietrzu wewnętrznym i w atmosferze, a szczególnie w jej dolnej warstwie – troposferze. Najbardziej wiarygodnym źródłem informacji o tych substancjach są pomiary, które – w zależności od potrzeb i możliwości analitycznych – mogą polegać na:

- detekcji przekroczenia przez dane zanieczyszczenie określonych progów zawartości danej substancji,
- pomiarze wartości określonych wskaźników, np. sumy lotnych związków organicznych,
- klasyfikowaniu złożonych mieszanin gazów,
- jakościowej i ilościowej analizie próbki gazu, tzn. na identyfikacji i wyznaczeniu zawartości poszczególnych składników.

Powyższe zadania pomiarowe można realizować przy użyciu różnego rodzaju metod i technik pomiarowych. Na przykład, detektory i sygnalizatory wykorzystuje się do wykazania przekroczeń przez daną substancję założonej zawartości granicznej. Do ilościowego wyznaczenia sumy lotnych związków organicznych służą detektory płomieniowo-jonizacyjne lub fotojonizacyjne. Jakościową klasyfikację złożonych mieszanin gazów można wykonać przyrządami nazwanymi „elektronicznymi nosami” [2]. Kompleksowa analiza jakościowa i ilościowa złożonych układów gazowych wymaga użycia skomplikowanych metod i przyrządów pomiarowych. W przypadku lotnych związków organicznych są to najczęściej spektrofotometr optyczny, chromatograf gazowy, a także chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas [3]. Stosowane obecnie instrumenty analityczne nie zawsze spełniają wymagania wynikające z przyjętych standardów i praktyki pomiarowej. Szczególnie odczuwalny jest brak przyrządów o dobrych charakterystykach pomiarowych, stosunkowo

tanych, prostych w użyciu oraz o małych wymaganiach eksploatacyjnych. Dlatego w wielu ośrodkach badawczych na świecie dąży się do opracowania nowych metod i technik analitycznych, które pozwolą tę istotną lukę asortymentową przynajmniej częściowo zmniejszyć, a tym samym umożliwić pozyskiwanie informacji o zawartości lotnych związków organicznych w powietrzu na znacznie szerszą skalę. Osiągnięcie tego celu wiąże się z koniecznością spełnienia wielu wymagań. Dotyczą one właściwości metrologicznych, użytkowych, technicznych, a także ekonomicznych, jakimi powinna odznaczać się nowa generacja przyrządów pomiarowych.

W opinii wielu ekspertów, zastosowanie technologii sensorowych pozwoli w znaczącym stopniu spełnić stawiane wymagania, z czego wynika duże zainteresowanie wykorzystaniem czujników gazów do pomiaru zawartości lotnych związków organicznych w powietrzu.

Zgodnie z definicją przyjętą przez IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), „czujnik chemiczny to urządzenie przeznaczone do bezpośredniego przetwarzania informacji chemicznej w użyteczny pod względem analitycznym sygnał” [4]. Czujniki gazów nie stanowią jednolitej grupy urządzeń pomiarowych. Różnią się one przeznaczeniem, zasadą działania, konstrukcją, materiałami, z jakich są wykonane, a także właściwościami pomiarowymi. Na obecnym poziomie rozwoju technologii sensorowej, do pomiaru zawartości lotnych związków organicznych szczególnie przydatne są czułe chemicznie rezystory, nazywane często czujnikami półprzewodnikowymi [5]. Zasada działania tych urządzeń polega na pomiarze zmian właściwości elektrycznych odpowiednio wytworzonej warstwy półprzewodnika, do których dochodzi pod wpływem badanych gazów. Wielkością pomiarową w tego typu czujnikach jest łatwo mierzalna rezystancja materiału sensorycznego. Czujniki półprzewodnikowe charakteryzują się dobrą czułością oznaczeń – dokładność pomiaru jest rzędu kilku/kilkunastu procent. Oznacza to, że można je stosować w detektorach, przyrządach pomiarowo-kontrolnych i pomiarowo-diagnostycznych. Zakres mierzonych wartości mieści się w przedziale od kilku/kilkunastu ppm_v do kilku procent, natomiast próg wykrywalności jest na poziomie kilku ppm_v. Czas odpowiedzi na badane gazy wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu sekund. W przypadku większości zastosowań, które nie wymagają dostarczania wyników pomiarów w czasie rzeczywistym, taki przedział czasu jest satysfakcjonujący. Pomiary mogą być wykonywane w sposób ciągły.

Dr hab. A. Szczurek, dr hab. inż. M. Maciejewska: Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zespół Inżynierii Ciepłej, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
andrzej.szczurek@pwr.wroc.pl
monika.maciejewska@pwr.wroc.pl

Zaletą tych urządzeń jest duża wartość sygnału wyjściowego, trwałość, małe wymagania eksploatacyjne, prosty sposób użytkowania, małe wymiary i niewielki ciężar. Stabilność kalibracji utrzymuje się przez 2-3 tygodnie. Czas użytkowania czujników półprzewodnikowych osiąga przeciętnie kilka lat. Ponadto są one stosunkowo tanie, ponieważ stosowane materiały i technologie pozwalają na ich masową produkcję.

Czujniki półprzewodnikowe od wielu lat używane są do pomiaru zawartości gazów o właściwościach redukujących, np. wodoru, tlenku węgla, metanu, węglowodorów i ich pochodnych, chloro- i fluoropochodnych węglowodorów alifatycznych, alkoholi, eterów, ketonów, estrów, amoniaku, cyjanowodoru, merkaptanów, siarkowodoru i innych niebezpiecznych związków chemicznych. Czułe chemicznie rezystory stanowią podstawowy element pomiarowy w wielu instalacjach alarmowych i systemach wentylacyjnych oraz urządzeniach do kontroli procesów spalania i emisji zanieczyszczeń. W oparciu o nie próbuje się zbudować tzw. sztuczny nos – aparat do wykrywania i oznaczania zapachu [2].

Do głównych wad czujników półprzewodnikowych zalicza się nieliniową odpowiedź na badane gazy, konieczność utrzymywania urządzenia w wysokiej temperaturze podczas użytkowania (obejmuje to również czas między pomiarami), brak stabilności wskazań przez dłuższy czas (znaczny dryf zera, zmiany czułości wskazań w czasie), wrażliwość na zatrucie niektórymi substancjami chemicznymi, wpływ otoczenia na wyniki pomiarów (zależność wskazań od temperatury i wilgotności), małą selektywność oznaczeń. Ta ostatnia cecha przez wiele lat ograniczała obszar zastosowań czujników półprzewodnikowych. Potencjał pomiarowy tych urządzeń zmienił się znacząco po wprowadzeniu do techniki pomiarowej matryc czujnikowych, komputerów i nowoczesnych metod analizy danych [6]. Nowe możliwości zastosowań wynikają z cech czułych chemicznie rezystorów. Sygnał analityczny generowany w tych urządzeniach zależy nie tylko od właściwości i ilości badanego gazu, ale również od materiału sensorycznego oraz parametrów pracy i trybu działania czujnika. Współczesna technologia pozwala kształtować te czynniki w szerokim zakresie, dzięki czemu można wytwarzać czujniki o różnych właściwościach pomiarowych. Tego rodzaju urządzenia wykorzystuje się jako elementy pomiarowe w matrycach czujnikowych. Pod tym określeniem należy rozumieć zestaw czujników działających niezależnie i nieselektywnie, które reagują na wiele substancji, ale w różny sposób. Mieszanina gazów oddziałując z materiałem sensorycznym tych urządzeń wytwarza sygnał elektryczny, który zawiera informacje o jej składnikach. Odpowiedź pojedynczego czujnika nie jest wystarczająca do pełnego scharakteryzowania złożonej mieszaniny gazów. Takie zadanie można wykonać analizując wspólnie sygnały pochodzące z wieloelementowej matrycy. W tym celu wykorzystuje się metody analizy danych opracowywane na potrzeby chemometrii i rozpoznawania wzorców.

Pomiar gazów matrycami czujnikowymi można wykonać, jeżeli są one częścią składową systemu pomiarowego. Pod tym pojęciem należy rozumieć „zespół środków materialnych i organizacyjnych oraz programów przetwarzania informacji zgromadzonych w celu pozyskiwania, transmisji i przetwarzania danych pomiarowych oraz ich prezentacji i archiwizacji” [7]. Innymi słowy, system pomiarowy to zorganizowany zestaw jednostek funkcjonalnych

tworzących całość organizacyjną, objętych wspólnym sterowaniem, przeznaczony do pozyskania informacji o mierzonej wielkości i przekazania jej w użytecznej formie. Właściwości tego narzędzia pomiarowego są uzależnione od zastosowanej metody pomiarowej, a także od użytych przyrządów pomiarowych, dodatkowych urządzeń pomocniczych, np. komputerów oraz oprogramowania (systemowego i specjalistycznego). W praktyce działanie systemu pomiarowego odbywa się w sposób logicznie uporządkowany, według programu wykonującego zadane procedury.

Oprócz szeroko omówionej grupy czujników chemicznych, należy wspomnieć o drugiej – niezmiernie istotnej – grupie czujników mających duże znaczenie w inżynierii środowiska, a mianowicie o czujnikach biologicznych, zwanych też biosensorami [8]. Ta grupa czujników znajduje coraz szersze zastosowanie m.in. do oceny jakości wody przeznaczonej do spożycia, a także w monitoringu zmian jakości wody ujmowanej przez zakłady wodociągowe. Biosensory, podobnie jak czujniki chemiczne, stanowią przełom w analizie jakości wody i powietrza, lecz wymagają jeszcze licznych badań wdrożeniowych.

Koncepcja pomiaru zawartości lotnych związków organicznych w gazach

W artykule przedstawiono koncepcję czujnikowego systemu pomiarowego, który może być użyty do:

- jakościowej i ilościowej analizy kilkuskładnikowych mieszanin LZO (poniżej czterech składników),
- klasyfikowania złożonych mieszanin LZO (powyżej czterech składników),
- wyznaczania wartości parametru, który ilościowo charakteryzuje zdefiniowaną klasę złożonych mieszanin LZO.

Wyniki pomiarów wykonanych takim przyrządem otrzymuje się w czasie zbliżonym do rzeczywistego, tzn. z niewielkim opóźnieniem w stosunku do momentu pobrania próbki. W trakcie pracy urządzenie może znajdować się w pobliżu punktu pomiarowego lub w oddaleniu od niego. W drugim przypadku konieczne jest pobranie próbki metodą izolacyjną. System może występować w wersji stacjonarnej lub przenośnej.

Pomiar składu ilościowego gazów jest procesem skomplikowanym, składającym się z kilku etapów, które muszą być wykonane przez system pomiarowy. Wymaganie to znajduje swoje odzwierciedlenie w strukturze funkcjonalnej przyrządu. Dobrze reprezentuje ją uogólniony schemat blokowy systemu pomiarowego. Jako kryterium podziału przyrządu na poszczególne bloki przyjmuje się zadania spełniane przez jednostki funkcjonalne, które mają postać sprzętową, programową lub mieszaną, tzn. sprzętowo-programową. Należy podkreślić, że poszczególne elementy systemu mogą być związane z różnymi blokami funkcjonalnymi.

W przyjętej koncepcji zakłada się, że czujnikowy system pomiarowy powinien składać się z bloków realizujących następujące funkcje:

- pobieranie próbek, ich przygotowanie i przesyłanie do analizy,
- przekształcenie pobudzenia chemicznego na sygnał pomiarowy, najczęściej elektryczny,
- kondycjonowanie sygnału pomiarowego,
- akwizycję danych pomiarowych,
- wstępne przetwarzanie sygnału pomiarowego,

- analizę danych pomiarowych,
- wizualizację, raportowanie i transmisję otrzymanych informacji.

Ponadto system pomiarowy musi zawierać bloki odpowiedzialne za następujące funkcje:

- sterowanie systemem,
- generowanie sygnałów wymuszających,
- komunikację systemu z jego użytkownikiem,
- komunikację między różnymi elementami systemu (blok interfejsów),
- zabezpieczenie układu pomiarowego przed wpływem otoczenia.

W artykule skoncentrowano się na omówieniu pierwszej grupy bloków, ponieważ w ich przypadku zastosowano rozwiązania niestandardowe.

Blok pobierania, przygotowania i przesyłania próbek gazów do analizy

W czujnikowym systemie pomiarowym wykorzystuje się dynamiczne pobieranie próbki gazu [9]. Metoda ta polega na zasysaniu w sposób ciągły reprezentatywnej pod względem chemicznym porcji gazu, która w postaci strugi o ustalonym strumieniu objętości przesyłana jest do bloku przetwarzania informacji chemicznej na sygnał pomiarowy. Dynamiczne pobieranie próbki niewątpliwie podraża i komplikuje pod względem konstrukcyjnym przyrząd pomiarowy. Jednak pomimo tych wad przyjęto taki sposób pobierania próbki, ponieważ:

- zapewnia on powtarzalność warunków ekspozycji czujników na analizowane gazy, a tym samym przyczynia się to do uzyskania dobrej precyzji oznaczeń,
- ułatwia kalibrację układu pomiarowego,
- skraca czas odpowiedzi przyrządu na zmiany składu ilościowego badanych gazów.

Blok przekształcania pobudzenia chemicznego na sygnał pomiarowy

Podstawowymi elementami tego bloku są:

- matryca czujnikowa,
- układ elektryczny zamieniający odpowiedź czujników półprzewodnikowych na sygnał elektryczny, który występuje w postaci spadku napięcia na rezystorze referencyjnym (obciążeniowym).

Potencjał analityczny matrycy czujników zależy od:

- liczby użytych czujników,
- właściwości poszczególnych czujników,
- konstrukcji matrycy,
- parametrów pracy czujników,
- trybu ich działania.

W przyjętej koncepcji założono szeroki zakres zastosowań czujnikowego systemu pomiarowego [10], co oznacza, że matryca powinna składać się z stosunkowo dużej liczby czujników. W ten sposób powstanie przyrząd mierzący szerokie spektrum mieszanin gazów. Poważną wadą stosowania dużej liczby nieodpowiednio wyselekcjonowanych czujników jest nadmiarowa informacja, a także wydłużony czas obliczeń. Dlatego zaproponowano wariant pośredni, według którego matryca powinna składać się z dużej liczby czujników, ale ze zbioru dostępnych czujników należy wybrać podzbiór składający się z urządzeń wykazujących największą przydatność w danym zadaniu pomiarowym. Kryterium wyboru tego podzbioru powinien być błąd, z jakim dana kombinacja czujników pozwala analizować badaną próbkę. Innymi słowy, matryca jest traktowana jako zbiór

wyjściowy, na podstawie którego tworzony jest właściwy w danym przypadku układ czujników. W koncepcji założono, że tworzenie podzbioru czujników najlepiej nadającego się do danego zastosowania będzie dokonywane przez producenta podczas projektowania przyrządu.

Na podstawie charakterystyk pomiarowych zamieszczonych w literaturze specjalistycznej oraz wyników badań własnych ustalono, że matryca czujnikowa powinna składać się z czujników półprzewodnikowych. W pracy zastosowano czujniki produkowane przez japońską firmę FIGARO, które znane są pod nazwą Taguchi Gas Sensors (TGS). O takim wyborze zdecydowały względy techniczne i użytkowe, a także atrakcyjna cena. Jako elementy matrycy zaproponowano następujące czujniki: TGS821, TGS822, TGS824, TGS825, TGS826, TGS880, TGS883, TGS800, TGS2201, TGS2106, TGS2104, TGS2602, TGS2620, TGS2600.

Sygnał pomiarowy wytwarzany w czułych chemicznie rezystorach powstaje pod wpływem różnych zjawisk, m.in. reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni materiału sensorycznego. Produktami ubocznymi tych przemian są trudne do rozpoznania i zmierzenia gazy. W trakcie pomiarów są one emitowane do badanej próbki. Z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, że substancje te będą zakłócać działanie sąsiednich czujników, wpływając na powstający w tych urządzeniach sygnał elektryczny. Możliwość tego rodzaju interferencji postanowiono ograniczyć przez szybką wymianę badanych gazów, a także umieszczenie czujników w indywidualnych komórkach pomiarowych. Zaproponowane rozwiązanie pozwala odizolować czujnik od wpływu otoczenia na parametry jego pracy. Dodatkowo założono, że komórki pomiarowe wraz z czujnikami powinny być połączone równolegle. Tym sposobem wszystkie czujniki poddawane są działaniu mieszanin gazów o jednakowym składzie chemicznym. W omawianej koncepcji przyjęto, że:

- każda komórka pomiarowa musi być wyposażona w przyłącza gazowe i elektryczne,
- obudowa elementów matrycy musi być wykonana z materiału wykazującego dużą odporność na działanie substancji chemicznych,
- objętość wewnętrzna komórki powinna być mała,
- w najbliższym otoczeniu czujników powinna panować stała (kontrolowana) temperatura.

Mechanizm działania półprzewodnikowych czujników gazów powoduje, że odpowiedź tych urządzeń na obecność lotnych związków organicznych zależy nie tylko od ilości i właściwości analizowanych substancji oraz charakterystyki czujników. Istotną rolę odgrywają również parametry pracy systemu pomiarowego [11]. Na jakość uzyskanych wyników największy wpływ ma:

- temperatura materiału sensorycznego,
- ciśnienie cząstkowe/stężenie oznaczanych gazów,
- strumień objętości analizowanej próbki,
- napięcie przyłożone do elektrod pomiarowych czujnika.

W komercyjnych przyrządach pomiarowych dąży się do tego, aby parametry pracy czujników nie zmieniały się w czasie, co ułatwia analizę wyników pomiaru. Ujemną stroną stabilizacji parametrów pracy czujnika jest utracenie informacji wynikającej z dynamiki procesów zachodzących w materiale sensorycznym w trakcie pomiarów. Dlatego w omawianej koncepcji zrezygnowano z takiego podejścia. Do celów pomiarowych postanowiono wykorzystać zmiany parametrów pracy sensorów, które wynikały z przyjętego trybu pracy.

W czujnikowych systemach pomiarowych można wykorzystywać tryb działania ze stałymi lub zmiennymi w czasie parametrami pracy. W niniejszej koncepcji zaproponowano ten drugi wariant, ponieważ pozwala on uzyskać informacje, których źródłem jest kinetyka procesów odpowiedzialnych za powstanie sygnału pomiarowego. Istnieją różne sposoby realizacji dynamicznego trybu pracy. W omawianej koncepcji postanowiono wykorzystać do celów analitycznych zmieniające się w czasie warunki ekspozycji czujnika na badany gaz [12]. Takie podejście jest uzasadnione z dwóch powodów – omawiany tryb pracy jest łatwy do wykonania i nieskomplikowany pod względem technicznym, a ponadto zmieniające się w czasie warunki ekspozycji wzbogacają pod względem informacyjnym sygnał pomiarowy [13, 14].

Blok kondycjonowania sygnału pomiarowego

Funkcja kondycjonowania w systemach pomiarowych służy przede wszystkim do normalizacji sygnału pomiarowego, ponieważ postać, w jakiej występuje on bezpośrednio po wygenerowaniu w czujniku jest nieodpowiednia do jego akwizycji. W praktyce blok ten ma przystosować sygnał do zakresu napięcia wejściowego przetwornika analogowo-cyfrowego. Układ kondycjonowania sygnału służy również do izolacji galwanicznej układu pomiarowego.

Blok akwizycji sygnałów pomiarowych

Blok ten określany jest często mianem bloku wejść analogowych. W czujnikowym systemie pomiarowym pośredniczy on między czujnikami pomiarowymi a blokiem przetwarzania danych. Jego zadania są następujące:

- próbkowanie, czyli pobieranie próbek sygnału w konkretnych (dyskretnych) chwilach czasu,
- kwantowanie, czyli przypisywanie każdej próbce wartości ze skończonego zbioru wartości, na który podzielono zakres pomiarowy,
- zapamiętywanie tych wartości przez cały czas przetwarzania.

W opracowywanym systemie zakłada się możliwość stosowania dwóch sposobów próbkowania – równomiernego i zmiennego w czasie. W pierwszym przypadku czas między pobraniem kolejnych próbek będzie stały. W systemie czujnikowym dopuszcza się również możliwość próbkowania, którego okres jest zmienny. Taki sposób zostanie użyty wówczas, gdy dynamika zmian mierzonej wielkości w czasie będzie wartościowym źródłem informacji o badanym obiekcie. Zakłada się próbkowanie sygnału z częstotliwością kilku herców.

Wstępne przetwarzanie sygnału pomiarowego

Przyjęto, że wstępne przetwarzanie sygnału pomiarowego powinno obejmować korektę linii bazowej oraz wyznaczenie parametrów charakteryzujących sygnał wyjściowy czujnika. W sensorowym systemie pomiarowym szczególne znaczenie ma ta ostatnia funkcja. Jej rola polega na zmniejszeniu liczby przechowywanych, transmitowanych i analizowanych danych, przy jednoczesnym zachowaniu możliwości odtworzenia informacji zawartej w sygnale pomiarowym. Ułatwia to i skraca operacje obliczeniowe. Przyjęto, że do kompresji danych będzie używana metoda podpróbkowania [15]. W koncepcji zdefiniowano cechę, jako wynik pomiaru wykonanego danym czujnikiem, w określonym punkcie czasu, który został poddany standaryzacji.

Blok analizy danych pomiarowych

Sygnały pomiarowe wytwarzane za pomocą matrycy czujników są nośnikami zakodowanej informacji o analizowanych gazach. Proces dekodowania informacji odbywa się w bloku analizy danych, który zajmuje się:

- konstrukcją wektora cech (ekstrakcja/selekcja cech),
- klasyfikacją mieszanin,
- przypisywaniem badanym gazom odpowiednich wartości parametru ilościowego.

Do wykonania tych funkcji konieczne jest praca bloku analizy danych w dwóch trybach – konfiguracji i rozpoznawania. W trybie konfiguracji opracowywane są narzędzia obliczeniowe do wstępnego przetworzenia danych i selekcji cech. Ponadto konstruowane są klasyfikatory oraz modele regresji. W tym trybie blok analizy danych jest profilowany stosownie do konkretnego problemu rozpoznawania [16]. Konfigurowanie bloku analizy danych odbywa się metodą uczenia. Podstawą tego procesu są wzorce, które występują w postaci statystycznie reprezentatywnego zbioru danych wielowymiarowych.

Odmianą trybu konfiguracji jest tryb kalibracji, który służy do okresowego uaktualniania parametrów systemu rozpoznawania wzorców. Zakłada się, że szeroko rozumiany tryb konfiguracji bloku analizy danych powinien być realizowany wyłącznie przez producenta przyrządu lub przeszkolony serwis. Okresowe wykonywanie kalibracji należy do zadań użytkownika przyrządu. Celem trybu rozpoznawania jest klasyfikacja i ilościowe oznaczenie nieznannej próbki gazów. Odbywa się to za pomocą narzędzi i modeli opracowanych w ramach trybu konfiguracji.

W przypadku czujnikowego systemu pomiarowego fundamentalne znaczenie ma wybór optymalnego zbioru cech, ponieważ na jego podstawie zostaną utworzone wektory cech – podstawowe źródło informacji w procesie rozpoznawania mieszaniny gazów. W systemach rozpoznawania wzorców zadanie konstrukcji wektora cech jest realizowane w toku ekstrakcji i/lub selekcji cech. W koncepcji systemu czujnikowego założono, że optymalny zbiór cech powinien być wybierany przez ich selekcję. Zaproponowano prowadzenie selekcji w trybie opakowanym. Wymaga ona przyjęcia strategii przeszukiwania przestrzeni cech oraz kryteriów oceny wyłonionych wektorów cech. Do przeszukiwania przestrzeni cech wybrano metodę symulowanego wyżarzania. Na potrzeby oceny wektorów cech, jako źródeł informacji o badanych gazach, przyjęto dwa rodzaje kryteriów. Pierwsze kryterium odnosiło się do informacji o charakterze jakościowym. Za kryterium oceny zawartości w wektorze cech informacji o charakterze jakościowym przyjęto udział błędnych klasyfikacji. Miarę tę, wyliczaną w procedurze k-krotnej krosvalidacji, określa wzór:

$$UBK = \frac{1}{N_k} \sum_{k=1}^{N_k} \frac{n_{fk}}{n_k} \quad (1)$$

w którym:

- n_{fk} – liczba wektorów danych sklasyfikowanych niepoprawnie w k-tym powtórzeniu
- n_k – liczba wszystkich testowych wektorów danych w k-tym powtórzeniu
- N_k – liczba powtórzeń

Warto nadmienić, że mała wartość tej miary oznacza wysoką poprawność rozpoznawania gazów na podstawie pomiarów czujnikowych (i odwrotnie).

Drugie kryterium odnosiło się do informacji o charakterze ilościowym. Za kryterium oceny zawartości informacji o charakterze ilościowym w wektorze cech przyjęto średni błąd względny określenia ilościowego parametru gazu. Miarę tę, wyliczaną w procedurze k-krotnej krosvalidacji, określa wzór:

$$MRE = \frac{1}{N_k} \sum_{k=1}^{N_k} \frac{1}{n_k} \sum_{i=1}^{n_k} \left| \frac{\bar{c}_i - c_i}{c_i} \right| \quad (2)$$

w którym:

c_i – pojedyncze stężenie rzeczywiste

\bar{c} – odpowiadające mu stężenie obliczone

Przy wyborze metod klasyfikacji i regresji kierowano się następującymi względami:

- prosta struktura modelu,
- skuteczna współpraca z niskowymiarową reprezentacją badanego gazu,
- małe wymagania pod względem zapotrzebowania na dane uczące,
- krótki czas uczenia/parametryzacji modelu,
- preferencje w stosunku do metod liniowych,
- dostęp do optymalnych kombinacji cech wyłonionych w trybie selekcji opakowanej.

Ze względu na te założenia, w koncepcji zrezygnowano z metod wywodzących się z nurtu sztucznej inteligencji (sieci neuronowe, systemy rozmyte oraz systemy neuronowo-rozmyte). Zaproponowano, aby w bloku analizy danych wykorzystać metody statystyczne [17]. Przy odpowiednio wykonanym procesie selekcji cech (konstrukcja wektorów cech o ograniczonej liczbie współrzędnych) mają one znacznie mniejsze wymagania pod względem liczby danych wymaganych do skonstruowania modelu. Ponadto opracowanie odpowiednich modeli wymaga jednej prezentacji uczącego zbioru danych, co owocuje dużą oszczędnością czasu i mocy obliczeniowych. Spośród wielu sposobów klasyfikacji, w koncepcji zaproponowano metodę k-najbliższych sąsiadów (k-NN). Jest ona najbardziej znana wśród metod klasyfikacji bazujących na nieparametrycznej estymacji rozkładów prawdopodobieństwa w klasach.

Podobnie jak w przypadku klasyfikacji, istnieje wiele metod regresji. W przyrządzie czujnikowym zdecydowano się użyć regresję wielokrotną odporną z jedną zmienną objaśnianą. Zmienna ta reprezentuje ilościowe właściwości badanych gazów. W celu opisu różnych parametrów ilościowych gazów budowane są osobne modele regresji. Wybór regresji odpornej w miejsce klasycznej regresji metodą najmniejszych kwadratów ma istotne uzasadnienie. Zastosowanie technik odpornych pozwala na uzyskanie modelu, który zachowuje zdolność do odtworzenia zależności obowiązującej większą część danych, w sposób niezaburzony przez obecność wyników skrajnych. Na potrzeby opracowania modelu regresji odpornej zaproponowano iteracyjnie ważoną metodę najmniejszych kwadratów.

Przykłady zastosowania koncepcji systemu czujnikowego do pomiaru LZO

Przydatność koncepcji do celów pomiarowych przedstawiono na przykładzie:

- rozpoznawania mieszanin gazów zawierających jeden LZO,
- ilościowego oznaczania mieszanin gazów zawierających jeden LZO,

– rozpoznawania mieszanin gazów zawierających dwa LZO,

– ilościowego oznaczania mieszanin gazów zawierających dwa LZO,

– ilościowego oznaczania mieszanin gazów zawierających cztery LZO.

Przedstawione wyniki uzyskano na podstawie eksperymentów, w których zmierzono odpowiedzi czujników na wzorcowe mieszaniny gazów zawierające jeden LZO (tab. 1), dwa LZO (tab. 2) oraz cztery LZO (tab. 3).

Rozpoznawanie mieszanin gazów zawierających jeden LZO

Mieszaniny gazów zawierających jeden LZO (tab. 1) rozpoznawano bezbłędnie. Były to mieszaniny zawierające następujące składniki: heksan, heptan, oktan, cykloheksan, benzen, toluen, ksylen i etylobenzen. Rezultaty te uzyskano z zastosowaniem klasyfikacji metodą k-NN i dwuelementowego wektora cech wyselekcjonowanych, jako podstawy rozpoznawania. Proces ten polegał na odróżnieniu mieszaniny zawierającej konkretną substancję od pozostałych mieszanin, zawierających inne LZO. W celu rozpoznawania każdej substancji zbudowano osobny klasyfikator.

Również kategorie mieszanin zawierających jeden LZO rozpoznawano bezbłędnie. Jako wyznacznik kategorii przyjęto podobieństwo struktury chemicznej związków.

Tabela 1. Charakterystyka mieszanin gazów zawierających jeden LZO

Table 1. Characteristics of gas mixtures containing one VOC

Lotny związek organiczny	Zawartość w mieszaninie (zakres), ppm _v
Heksan	17÷204
Heptan	15÷183
Oktan	14÷165
Cykloheksan	21÷249
Benzen	25÷302
Toluen	21÷255
Ksylen	18÷222
Etylobenzen	18÷220

Tabela 2. Charakterystyka mieszanin gazów zawierających dwa LZO

Table 2. Characteristics of gas mixtures containing two VOCs

Dominujący LZO	Zawartość dominującego LZO (zakres) ppm _v	Zdominowany LZO	Zawartość zdominowanego LZO (zakres) ppm _v
Heksan	128÷817	heptan	8÷183
		oktan	7÷156
		cykloheksan	10÷249
		benzen	13÷302
		toluen	11÷255
Toluen	159÷1019	heksan	9÷204
		heptan	8÷183
		benzen	13÷302
		etylobenzen	8÷183
		ksylen	9÷222

Tabela 3. Charakterystyka mieszanin gazów zawierających cztery LZO
Table 3. Characteristics of gas mixtures containing four VOCs

Mieszanina	Zawartość (zakres), ppm _v			
	toluen	heksan	aceton	octan etylu
I zakres ilościowy; suma zawartości składników 5÷75 ppm _v				
M1	0,4÷6	1÷19	3÷41	1÷9
M2	0,4÷7	1÷19	3÷40	1÷9,4
M3	0,5÷8	1÷19	3÷40	1÷10
M4	0,5÷8,5	1÷18	2÷38	1÷10
M5	1÷10	1÷18	2÷37	1÷10
M6	1÷11	1÷18	2÷35	1÷11
M7	1÷14	1÷17	2÷33	1÷11
M8	1÷17	1÷16	2÷29	1÷13
M9	2÷24	1÷14	1÷22	1÷15
M10	2÷39	1÷11	0,4÷7	1÷19
II zakres ilościowy; suma zawartości składników 150÷1200 ppm _v				
M1	13÷101	38÷302	81÷650	18÷147
M2	14÷110	37÷300	80÷640	19÷150
M3	15÷122	37÷297	79÷628	19÷153
M4	17÷137	37÷293	77÷613	20÷158
M5	20÷156	36÷288	37÷593	20÷164
M6	23÷182	35÷281	71÷565	21÷171
M7	27÷220	34÷272	66÷526	11÷183
M8	35÷278	32÷257	58÷465	25÷201
M9	48÷382	29÷231	44÷356	29÷232
M10	77÷618	21÷171	38÷304	38÷304

Kierując się tym kryterium zdefiniowano dwie kategorie – węglowodory alifatyczne (heksan, heptan i oktan) i węglowodory aromatyczne (benzen, toluen, ksylen i etylobenzen). Otrzymane rezultaty uzyskano z zastosowaniem klasyfikacji metodą k-NN i na podstawie dwuelementowego wektora cech wyselekcjonowanych.

Ilościowe oznaczanie mieszanin gazów zawierających jeden LZO

W tabeli 4 podano dokładność wyliczenia zawartości LZO występujących w jednoskładnikowych mieszaninach gazów (tab. 1). Wyniki uzyskano stosując metodę regresji wielokrotnej odpornej oraz trójelementowy wektor cech

Tabela 4. Dokładność określenia zawartości LZO w mieszaninach zawierających jeden LZO
Table 4. Accuracy of VOC content assessment for mixtures containing one VOC

Lotny związek organiczny	Średni błąd względny, %
Heksan	4
Heptan	3
Oktan	4
Cykloheksan	5
Benzen	3
Toluen	4
Ksylen	5
Etylobenzen	4

wyselekcjonowanych. W przypadku każdej substancji zbudowano osobny model regresji, bazujący na innym, najlepszym wektorze cech.

W tabeli 5 przedstawiono przeciętny błąd wyznaczenia zawartości atomów węgla w próbce w przypadku kategorii mieszanin zawierających jeden LZO. Wydzielono kategorie obejmujące LZO o podobnej strukturze chemicznej – węglowodory alifatyczne i aromatyczne. Ponadto uwzględniono kategorię obejmującą związki o zróżnicowanej strukturze, tj. łącznie węglowodory alifatyczne, aromatyczne i cykliczne. Każdą kategorię mieszanin opisano osobnym modelem ilościowym. W celu wyliczenia zawartości atomów węgla w objętości próbki (mmol/m³) zastosowano regresję wielokrotną odporną i pięcioelementowy wektor cech. Wyselekcjonowano go minimalizując kryterium błędu oznaczenia ilościowego.

Tabela 5. Dokładność określenia zawartości atomów węgla w kategorii mieszanin zawierających jeden LZO
Table 5. Accuracy of the assessment of organic carbon atom concentration in the category of mixtures containing one VOC

Kategoria mieszanin LZO	Substancje należące do danej kategorii	Średni błąd względny, %
Wszystkie badane LZO	cykloheksan i poniższe	20
Węglowodory alifatyczne	heksan, heptan, oktan	8
Węglowodory aromatyczne	benzen, toluen, ksylen, etylobenzen	16

Rozpoznawanie mieszanin gazów zawierających dwa LZO

Mieszaniny gazów zawierających dwa LZO (tab. 2). rozpoznawano bezbłędnie. Były to mieszaniny zawierające następujące składniki: heksan i heptan, heksan i oktan, heksan i cykloheksan, heksan i benzen, heksan i toluen, toluen i heksan, toluen i heptan, toluen i benzen, toluen i ksylen oraz toluen i etylobenzen. Wyniki te uzyskano z zastosowaniem klasyfikacji metodą k-NN i dwuelementowego wektora cech wyselekcjonowanych, jako podstawy rozpoznawania. Proces ten polegał na odróżnieniu mieszaniny o konkretnym składzie jakościowym od pozostałych. Do rozpoznawania każdej mieszaniny zawierającej dwa LZO zbudowano osobny klasyfikator.

Ilościowe oznaczanie mieszanin gazów zawierających dwa LZO

W tabeli 6 podano dokładność wyliczania zawartości LZO występujących w mieszaninach gazów zawierających dwa składniki organiczne (tab. 2). Wyniki uzyskano stosując regresję metodą cząstkowych najmniejszych kwadratów i pięcioelementowy wektor cech wyselekcjonowanych. W przypadku każdej substancji, w każdej mieszaninie o ustalonym składzie jakościowym, zbudowano osobny model regresji, bazujący na innym, najlepszym wektorze cech.

Tabela 6. Dokładność określenia zawartości LZO w mieszaninach zawierających dwa LZO
Table 6. Accuracy of VOC content assessment for mixtures containing two VOCs

Skład jakościowy mieszaniny LZO	Średni błąd względny wyznaczenia zawartości substancji dominującej, %	Średni błąd względny wyznaczenia zawartości substancji zdominowanej, %
Heksan i heptan	2	15
Heksan i oktan	3	11
Heksan i cykloheksan	5	35
Heksan i benzen	3	15
Heksan i toluen	2	9
Toluen i heksan	3	13
Toluen i heptan	3	13
Toluen i benzen	2	13
Toluen i ksylen	5	17
Toluen i etylobenzen	4	30

Błąd określenia ilościowej miary zbiorczej, w postaci zawartości atomów węgla w mieszaninach zawierających dwa LZO, przedstawiono w tabeli 7. Miarę wyznaczano z zastosowaniem metody regresji wielokrotnej odpornej, na podstawie pięcioelementowego wektora cech. W przypadku każdej mieszaniny o ustalonym składzie jakościowym zbudowano osobny model ilościowy, wykorzystujący najlepszy wektor cech.

Ilościowe oznaczanie mieszanin zawierających cztery LZO

Tabela 8 zawiera średni błąd wyznaczenia zawartości atomów węgla w różnych mieszaninach zawierających cztery LZO w ustalonych proporcjach, lecz o różnej ilości (tab. 3). W celu wyliczenia zawartości atomów węgla zastosowano regresję nieliniową pierwszej składowej głównej.

Tabela 7. Dokładność określenia zawartości atomów węgla w mieszaninach zawierających dwa LZO

Table 7. Accuracy of the assessment of organic carbon atom concentration for mixtures containing two VOCs

Skład jakościowy mieszaniny LZO	Średni błąd względny, %
Heksan i heptan	4
Heksan i oktan	3
Heksan i cykloheksan	2
Heksan i benzen	6
Heksan i toluen	4
Toluen i heksan	5
Toluen i heptan	5
Toluen i benzen	5
Toluen i ksylen	5
Toluen i etylobenzen	4

Tabela 8. Dokładność określenia zawartości atomów węgla w mieszaninach zawierających cztery LZO

Table 8. Accuracy of the assessment of organic carbon atom concentration for mixtures containing four VOCs

Mieszanina LZO	Średni błąd względny, %	
	I zakres (5÷75 ppm _v)	II zakres (150÷1200 ppm _v)
M1	18	13
M2	14	9
M3	9	5
M4	5	10
M5	13	10
M6	16	5
M7	4	15
M8	11	18
M9	10	15
M10	9	3

Podsumowanie

Przedstawiona w artykule koncepcja systemu do pomiaru zawartości lotnych związków organicznych w gazach, działającego na podstawie matrycy czujnikowej i dynamicznego trybu pracy, skupia się na blokach funkcjonalnych realizujących następujące zadania: i) pobieranie próbek, ich przygotowanie i przesyłanie do analizy, ii) przetworzenie pobudzenia chemicznego na sygnał pomiarowy, elektryczny, iii) kondycjonowanie sygnału pomiarowego, iv) akwizycja danych pomiarowych, v) wstępne przetwarzanie sygnału pomiarowego oraz vi) analiza danych pomiarowych. Mając na uwadze te bloki, w przyjętej koncepcji zaproponowano niestandardowe, oryginalne rozwiązania. Prezentację koncepcji uzupełniono wynikami badań dotyczących czujnikowych pomiarów lotnych związków organicznych. Z podanych przykładów wynika, że zaproponowane rozwiązania, umożliwiają:

– bezbłędne rozpoznanie mieszanin gazów zawierających jeden lub dwa lotne związki organiczne, jak również ich kategorii,

– wyznaczenie zawartości lotnych związków organicznych z błędem rzędu kilku procent, jeżeli dominują one w składzie mieszaniny lub z błędem kilkunastu procent, jeżeli stanowią składnik mniejszościowy,

– wyznaczenie zawartości atomów węgla w próbkach wieloskładnikowych mieszanin LZO o znanym składzie jakościowym (błąd oznaczenia wynosił od kilku do kilkunastu procent, w zależności od złożoności mieszaniny).

Przedstawiona koncepcja stanowi istotny wkład w rozwój nowych metod i technik, które mają umożliwić pozyskiwanie na szeroką skalę informacji o lotnych związkach organicznych, jednym z najistotniejszych zanieczyszczeń powietrza.

Praca powstała w ramach projektu nr POIG.01.03.01-02-002/08 pt. „Czujniki i sensory do pomiarów czynników stanowiących zagrożenia w środowisku – modelowanie i monitoring zagrożeń”.

LITERATURA

1. R.E. HESTER, R.M. HARRISON [Eds.]: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Royal Society of Chemistry, 1995.
2. T.C. PEARCE, S.S. SCHIFFMAN, H.T. NAGLE, J.W. GARDNER: Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology. Wiley-VCH, 2003.
3. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. EPA, Center for Environmental Research Information, 1999.
4. A. HULANICKI, S. GŁĄB, F. INGMAN: Chemical sensors definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry* 1991, Vol. 63, No. 9, pp. 1247–1250.
5. G.F. FINE, L.M. CAVANAGH, A.A. AFONJA, R. BINIONS: Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors* 2010, Vol. 10, pp. 5469–5502.
6. A. SZCZUREK: Pomiary lotnych związków organicznych rezystancyjnymi czujnikami gazów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
7. W. WINIECKI: Organizacja komputerowych systemów pomiarowych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997, s. 9.
8. B. KOŁWZAN: Zastosowanie czujników biologicznych (biosensory) do oceny jakości wody. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 4, ss. 3–14.
9. A. SZCZUREK, M. MACIEJEWSKA: Gas sensing method applicable to real conditions. *Measurement Science and Technology* 2013, Vol. 24, No. 4, 045103 (9 pp).
10. A. SZCZUREK, M. MACIEJEWSKA: Gas sensor array with broad applicability. In: W. YANG [Ed.]: Sensor Array, In-Tech, Rijeka 2012, pp. 81–108.
11. C. WANG, I. YIN, L. ZHANG, D. XIANG, R. GAO: Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors* 2010, Vol. 10, pp. 2088–2106.
12. A. SZCZUREK, M. MACIEJEWSKA: Assessment of VOCs in air using sensors array under various exposure conditions. Proc. of IEEE Sensors Applications Symposium, Brescia (Italy) 2012, pp. 1–5.
13. A. SZCZUREK, M. MACIEJEWSKA, B. FLISOWSKA-WIERCIK, Ł. BODZOJ: The stop-flow mode of operation applied to a single chemiresistor. *Sensors and Actuators B* 2010, Vol. 148, pp. 522–530.
14. A. SZCZUREK, M. MACIEJEWSKA, B. FLISOWSKA-WIERCIK: Method of gas mixtures discrimination based on sensor array, temporal response and data driven approach. *Talanta* 2011, Vol. 83, pp. 916–923.
15. A. SZCZUREK, M. MACIEJEWSKA: Single gas sensor measurement system with different signal sub-sampling approaches. Proc. of 5th WSEAS International Conference on Sensors and Signals (SENSIG '12), Sliema (Malta) 2012.
16. A. SZCZUREK, M. MACIEJEWSKA, Ł. OCHROMOWICZ: Sensor array data profiling for gas identification. *Talanta* 2009, Vol. 78, pp. 840–845.
17. M. MACIEJEWSKA: Analiza danych w czujnikowych pomiarach zanieczyszczeń powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012.

Szczurek, A., Maciejewska, M. The Concept of System for the Measurement of Volatile Organic Compounds Based on Sensor Array. *Ochrona Środowiska* 2013, Vol. 35, No. 1, pp. 39–46.

Abstract: There was presented a novel concept of sensor system for the quantitative measurement of volatile organic compounds (VOCs), based on the sensor array and the dynamic mode of operation. At the core of the concept there are modules which realize the following functions: i) sampling, sample treatment and its delivery for the analysis, ii) chemical to measuring electrical signal conversion, iii) sensor signal conditioning, iv) measurement data acquisition, v) sensor signal preprocessing, vi) data analysis. The concept presentation was illustrated with the

results of experiments related to sensor measurements of VOCs. Based on the provided examples we conclude that the proposed solution allows for: i) errorless recognition of gas mixtures which contain one or two VOCs as well as their categories, ii) content determination of major VOCs (accuracy of several percent) and minor VOCs (accuracy of over a dozen percent) in a gas mixture, iii) determination of organic carbon atom concentration for multicomponent VOC mixtures of known qualitative composition. As for the latter, case the assessment error is between several and over a dozen percent depending on the complexity of the mixture.

Keywords: Semiconductor sensor, gas analysis, aliphatic compound, aromatic compound.