



Pomiary zanieczyszczeń odorowych wieloczujnikowym urządzeniem z tlenkowymi czujnikami gazu

*Henryk Sobczuk, Łukasz Guz
Politechnika Lubelska*

1. Wstęp

Pomiary zapachowej jakości powietrza za pomocą urządzeń elektronicznych opartych na czujnikach gazów realizowane są już w wielu gałęziach przemysłu. Stosuje się je w medycynie [1], w przemyśle spożywczym [6]. Znajdują też coraz szersze zastosowanie do monitoringu jakości powietrza w środowisku [10]. I tak np. zastosowane są na składowiskach odpadów, spalarniach, kompostowniach itp. [3÷5, 14]. Analiza zapachowa jest zadaniem wymagającym wcześniejszej kalibracji urządzeń i porównania ich wskazań z odczuciem zapachowym grupy osób testujących. Często stosowane czujniki TGS służą do detekcji zanieczyszczeń powietrza. Jest to możliwe dzięki zjawisku zmiany przewodnictwa elektrycznego półprzewodnikowego elementu pomiarowego w zależności od stężenia zanieczyszczenia, na które czujnik jest uczulony [8]. W czujnikach gazu TGS elementem pomiarowym jest elektroda wykonana z półprzewodnikowego dwutlenku cyny SnO_2 , wykazującego

duże zmiany przewodnictwa pod wpływem redukujących zanieczyszczeń atmosfery. W zależności od przeznaczenia czujnika sensor zawiera różne domieszki, najczęściej metale szlachetne, powodujące jego uczulenie na specyficzny związek lub grupę związków chemicznych. Zmiana przewodnictwa elektrycznego w półprzewodnikach jest wynikiem procesu tworzenia wiązań chemicznych między cząsteczkami gazów a materiałem półprzewodnikowego sensora. Zmiana koncentracji nośników prądu powoduje zmianę przewodnictwa półprzewodnika, zachodzącego w bardzo cienkiej, powierzchniowej warstwie materiału.

Do pomiarów jakości i zanieczyszczeń powietrza stosuje się od kilku do kilkudziesięciu sensorów gazu [2]. Każdy czujnik inaczej reaguje na prezentowaną próbkę, przez co uzyskuje się konfigurację sygnałów całej matrycy, która charakteryzuje badany gaz. Zastosowanie czujników o częściowej selektywności powoduje iż matryca jest czuła na bardzo szerokie spektrum zanieczyszczeń gazowych. W wyniku takich pomiarów powstaje wielowymiarowy zbiór danych, w którym liczba wymiarów równa jest liczbie zastosowanych czujników. Dlatego musi zostać zastosowana technika analityczna, która pozwoli na ekstrakcję najistotniejszych informacji o badanej próbce gazowej [15].

Zanieczyszczone powietrze jest mieszaniną powietrza oraz licznych związków organicznych, z których niektóre są uciążliwe nawet w bardzo małym stężeniu. Dlatego w pierwszej kolejności należy zbadać charakterystyki zastosowanych czujników na poszczególne substancje zapachowo-czynne.

2. Stanowisko pomiarowe

Do analizy substancji zapachowo czynnych zostało wykorzystanych 8 rezystancyjnych czujników gazu TGS Figaro oraz czujnik temperatury i wilgotności względnej. Zestawienie czujników w matrycy zostało podane w tab. 1. Są to czujniki bardzo często wykorzystywane przez wiele jednostek badawczych, z tego względu istnieje możliwość porównywania uzyskanych wyników.

Matryca czujnikowa wbudowana jest w przenośne autonomiczne urządzenie pomiarowe, którego schemat przedstawiony jest na rys. 1. Miernik posiada własne źródło zasilania oraz pamięć w postaci karty SD, co umożliwia pomiary in-situ. Strumień próby przepływa przez matrycę

radialnie i omywa każdy czujnik równomiernie, przez co zminimalizowany jest wpływ pozostałych czujników na jakość badanej próby. Do przepływu gazu została zastosowana w tym przypadku mikropompka membranowa. Strumień ustawiony był na 1,0 L/min. Zmiana sygnałów z czujników rejestrowana jest przez mikrokontroler ADuC847 z wbudowanym dokładnym 24-bitowym przetwornikiem analogowo-cyfrowym. W celu zminimalizowania wpływu zakłóceń elektromagnetycznych, czujniki wraz z przetwornikiem zamknięte zostały w aluminiowej obudowie. Obwody grzałek oraz elementów sensorycznych czujników zasilane są z oddzielnych stabilizatorów o napięciu 5,0 V [9].

Tabela 1. Czujniki zastosowane podczas pomiarów

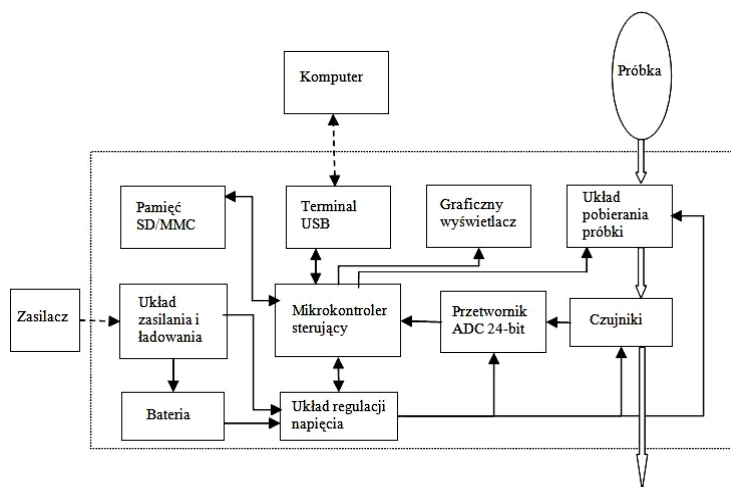
Table 1. Sensors used during measurements

Nr	Typ	Opis
1.	TGS2600-B00	Czujnik zanieczyszczeń powietrza, H ₂ , Figaro
2.	TGS2602-B00	Czujnik gazów toksycznych [NH ₃ , H ₂ S, C ₂ H ₅ OH, C ₆ H ₅ CH ₃], zanieczyszczenia powietrza Figaro
3.	TGS2610-C00	Czujnik propanu, LGP50, Figaro
4.	TGS2610-D00	Czujnik propanu i butanu z filtrem węglowym [C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀], Figaro
5.	TGS2611-C00	Czujnik metanu [CH ₄], Figaro
6.	TGS2611-E00	Czujnik metanu z filtrem węglowym, [CH ₄], Figaro
7.	TGS2612-D00	Czujnik propanu i izobutanu [C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀], Figaro
8.	TGS2620-C00	Czujnik alkoholu etylowego, Figaro
T	DS18B20	Czujnik temperatury, Maxim-Dallas
RH	HIH-4000	Czujnik wilgotności względnej

3. Pomiar związków zapachowo-czynnych

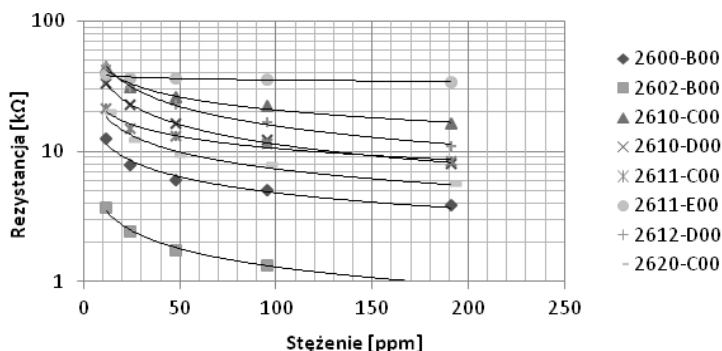
Próbki powietrza z substancjami zapachowo-czynnymi takimi jak n-butanol, aceton, toluen, etanol, i metanol przygotowywane były w laboratorium. Do powietrza syntetycznego w tedlarowej torbie za pomocą chromatograficznej strzykawki dozowana była określona ilość związku chemicznego. Po stwierdzeniu odparowania danej substancji

z przezroczystej ścianki worka, sprawdzane było stężenie próby za pomocą chromatografu gazowego Photovac Voyager. Przed pomiarami matryca czujnikowa była wygrzewana, a podłączenie próbek poprzedzane było płukaniem sensorów powietrzem syntetycznym, aż do uzyskania stabilnych odczytów rezystancji. Na wykresach poniżej przedstawione są wyniki pomiarów próbek kalibracyjnych z substancjami zapachowymi dla różnych stężeń.



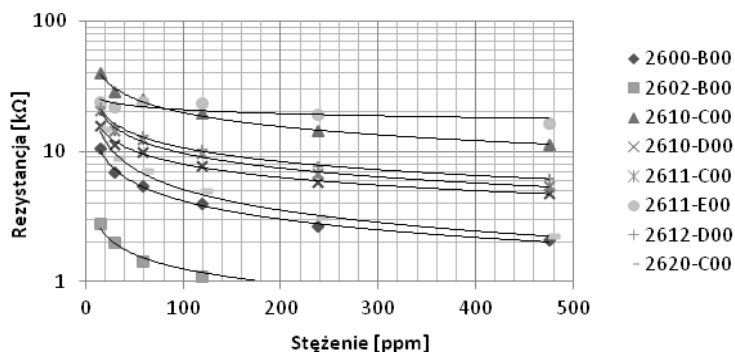
Rys. 1. Schemat stanowiska do pomiaru dynamicznych [9]

Fig. 1. Measurement setup for dynamic measurements [9]



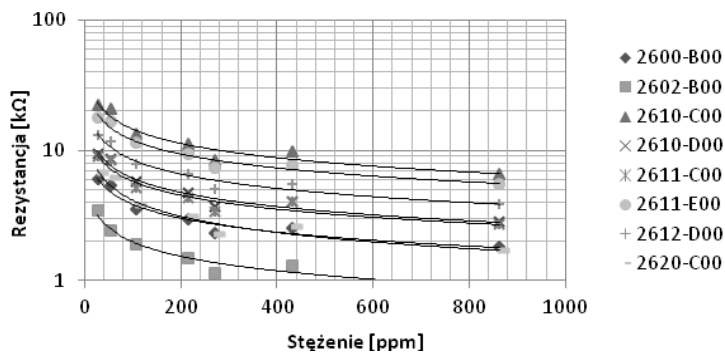
Rys. 2. Sygnał czujników dla n-butanolu

Fig. 2. Sensors signal for n-butanol



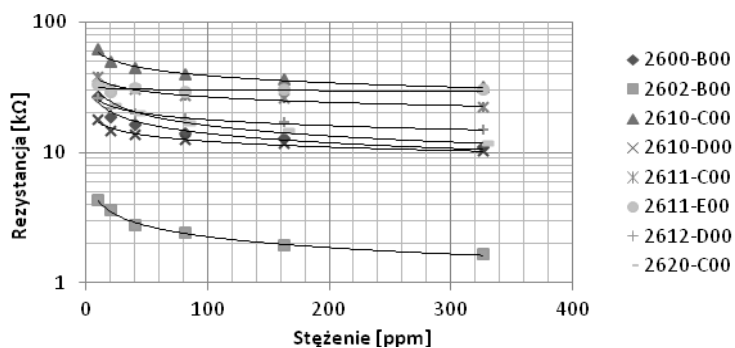
Rys. 3. Sygnał czujników dla acetonu

Fig. 3. Sensors signal for acetone



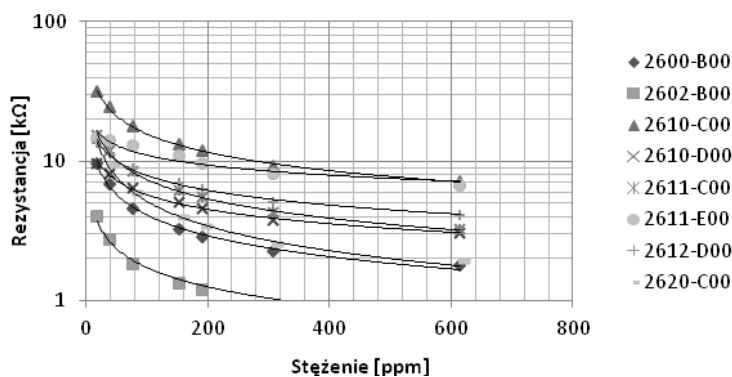
Rys. 4. Sygnał czujników dla metanolu

Fig. 4. Sensors signal for methanol



Rys. 5. Sygnał czujników dla toluenu

Fig. 5. Sensors signal for toluene

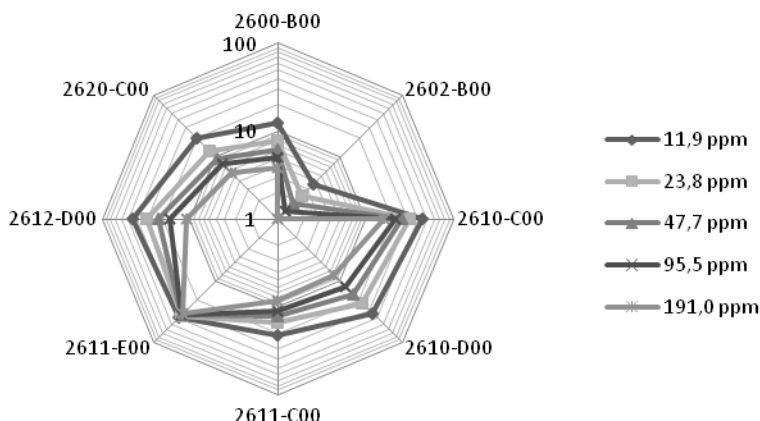


Rys. 6. Sygnał czujników dla etanolu

Fig. 6. Sensors signal for ethanol

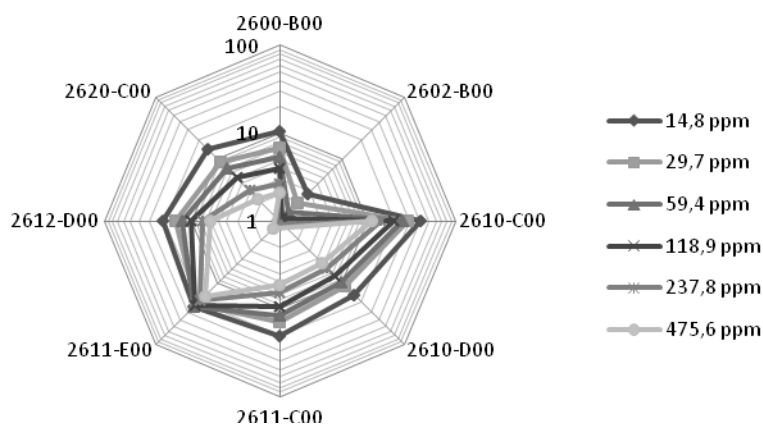
Cechą charakterystyczną dla powyższych wykresów jest zmniejszenie rezystancji czujników matrycy w miarę wzrostu stężeń zanieczyszczeń. Zaobserwowano silniejszą reakcję matrycy na zmiany stężeń w zakresie do około 200 ppm.

Bardzo często dane pomiarowe zestawia się na wykresach polarnych. Dla każdego związku chemicznego istnieje, charakterystyczny wzór, który jest porównywany do odcisków palca. Poniższe rysunki 7 i 8 demonstrują ten sposób.



Rys. 7. Wykres polarny dla n-butanolu

Fig. 7. Polar plot for n-buthanol



Rys. 8. Wykres polarny dla acetonu

Fig. 8. Polar plot for acetone

4. Analiza głównych składowych PCA

Mimo iż wyniki przedstawione na wykresach polarnych wyglądają podobnie, każdy z nich jest unikatowym śladem opisywanej substancji. Do analizy wielowymiarowych zmiennych została wykorzystana metoda głównych składowych PCA, która służy do redukcji liczby wymiarów oraz do odszukania zależności w zbiorze danych. Pozwoliła wyłonić cechy charakterystyczne dla każdego związku. Więcej informacji na temat algorytmów analizy PCA można znaleźć w [7].

Obliczenia zostały przeprowadzone za pomocą programu *Statistica 8.0*. W wyniku analizy otrzymano nowe zmienne (wartości własne), przedstawione w tab. 2.

Do dalszej interpretacji wyników pomiarów zostały wykorzystane dwie pierwsze zmienne (wartości własne), gdyż ich wkład w całkowitą wariancję zbioru danych wynosi łącznie aż 95,65%. Graficzne przedstawienie dla tych zmiennych znajdują się na rys. 9. Wektory składowych głównych poszczególnych związków układają się wzdłuż linii. Separują się one na odrębne klasy, położone w innych lokalizacjach przestrzeni głównych składowych. Najlepiej wyróżnianym związkiem jest butanol. Toluen i amoniak układają się wzdłuż jednej linii, przy czym największe stężenie toluenu przyjmuje zbliżone wartości do punktów charakteryzujących niskie stężenie amoniaku. Punkty charakteryzujące etanol leżą na

linii równoległej do amoniaku i toluenu i częściowo pokrywającej się z linią metanolu. Z wykresu głównych składowych wynika że najłatwiej zidentyfikowanym związkiem, przez zastosowany zestaw czujników, jest metanol. Dla każdego związku można wyznaczyć równania linii trendu z wysokimi współczynnikami dopasowania (tab. 3).

Tabela 2. Wartości własne macierzy kowariancji

Table 2. Eigen values of covariance matrix

Nr wartości	Wartość własna	% ogółu	Skumul. w. własna	Skumul. % ogółu
1	525,72	85,562	525,72	85,56
2	62,03	10,096	587,76	95,65
3	23,01	3,746	610,78	99,40
4	1,95	0,318	612,73	99,72
5	1,43	0,234	614,17	99,95
6	0,14	0,022	614,31	99,98
7	0,11	0,018	614,42	99,99
8	0,00	0,000	614,43	100,00

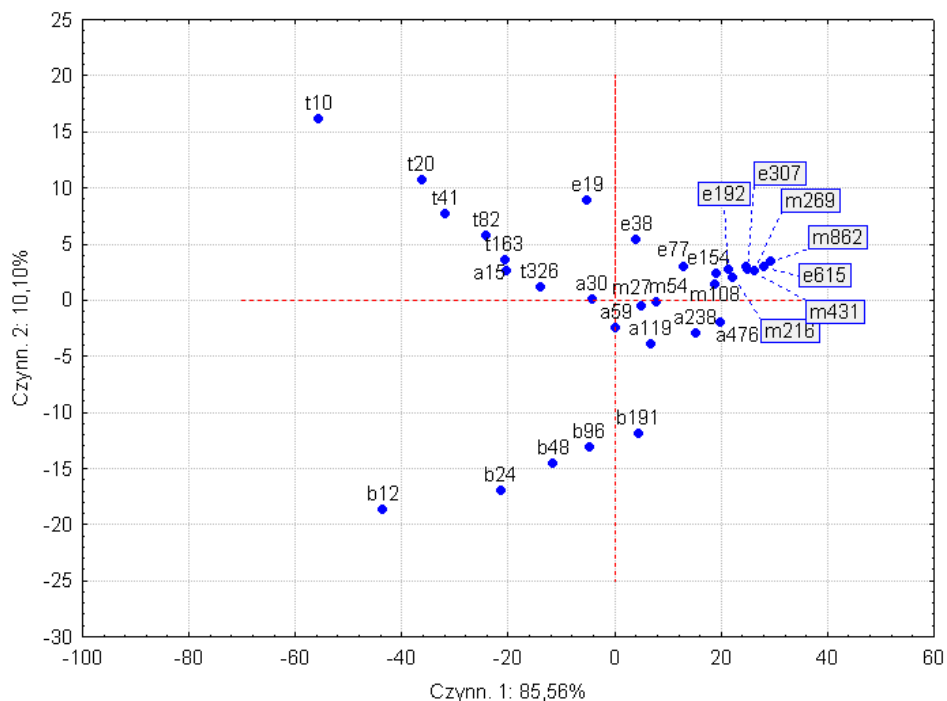
Tabela 3. Zestawienie równań linii trendu i współczynników dopasowania dla dwóch głównych składowych

Table 3. Trend lines coefficient of determination for two principal components

Związek	Równanie linii	R ²
Butanol	0,1463x-12,829	0,9522
Aceton	-0,1346x-1,0475	0,6637
Metanol	0,1603x-1,4337	0,9795
Toulen	-0,3628x-3,5169	0,9864
Etanol	-0,1768x+6,6158	0,7969

We wszystkich przypadkach za linię trendu można przyjąć linię prostą. Najwyższy współczynnik dopasowania ma toluen 0,9864, najniższy aceton 0,6637.

W celu identyfikacji lotnego związku organicznego wyznacza się geometryczne odległości punktu pomiarowego nieznannej próbki do każdej z krzywych. Najkrótszy odstęp powoduje zakwalifikowanie danej substancji do zdefiniowanej klasy. W celu weryfikacji identyfikacji próbkę należy rozcieńczyć i sprawdzić czy punkt charakteryzujący próbkę rozcieńczoną również leży w bliskiej odległości do wytypowanej linii trendu.



Rys. 9. Wyniki analizy PCA dla substancji zapachowo-czynnych; e – etanol; b – butanol; m – metanol; a – aceton; t – toluen; Liczby oznaczają stężenia próbek w ppm

Fig. 9. Plot of PCA analysis for odour active compounds; e – ethanol, b – butanol, m – methanol, a – acetone, t – toluene; Numbers – concentration in ppm

W tabelach poniżej przedstawione są dane niezbędne do dokonywania transformacji z 8 wymiarów do dwóch nowych zmiennych. Macierz z wektorami własnymi stanowi swoisty klucz redukcji zmiennych.

Tabela 4. Wektory własne macierzy kowariancji**Table 4.** Eigen vectors of covariance matrix

Zmienna	Czynn. 1	Czynn. 2	Czynn. 3	Czynn. 4
2600-B00	-0,235634	0,272524	-0,015889	0,377246
2602-B00	-0,033336	0,033536	0,083546	-0,162066
2610-C00	-0,600512	0,328522	0,071937	-0,704844
2610-D00	-0,243409	-0,338974	0,414545	0,062664
2611-C00	-0,393902	0,338454	-0,245162	0,451181
2611-E00	-0,389221	-0,599371	-0,677932	-0,032175
2612-D00	-0,350702	-0,422616	0,535528	0,195166
2620-C00	-0,306364	0,222206	0,096223	0,296645
Zmienna	Czynn. 5	Czynn. 6	Czynn. 7	Czynn. 8
2600-B00	-0,393929	0,717524	0,225930	0,081088
2602-B00	-0,184144	0,239080	-0,925571	0,129496
2610-C00	0,042117	0,029980	0,155741	-0,050503
2610-D00	0,110130	-0,036159	0,102391	0,791299
2611-C00	0,639743	-0,086780	-0,217152	0,051620
2611-E00	-0,166334	0,017204	-0,024556	0,008332
2612-D00	0,114283	0,104636	-0,066415	-0,587455
2620-C00	-0,589076	-0,637980	-0,073256	-0,010642

Wykonując jednocześnie pomiar stężenia zapachowego danych próbek za pomocą olfaktometru dynamicznego, można skorelować wyniki tych dwóch technik pomiarowych. W ten sposób uzyskuje się możliwość instrumentalnego pomiaru stężenia zapachowego (np. w terenie) bez konieczności angażowania zespołu osób oceniających.

5. Wnioski

Przeprowadzone badania substancji zapachowo-czynnych wykazały, że za pomocą matrycy czujnikowej można zidentyfikować dany związek. Poprzez rozpoznanie położenia punktu pomiarowego w przestrzeni głównych składowych możliwe jest określenie stężenia badanej substancji.

Zaprojektowane i zbudowane stanowisko do pomiarów zapachowych powietrza umożliwia ocenę jakości zapachowej powietrza za pomocą pomiarów urządzeniem wieloczujnikowym z czujnikami TGS. Przeprowadzona kalibracja dla n-butanolu pozwala stwierdzić, że zakres

czułości urządzenia pokrywa próg wyczuwalności tego odoranta. Stanowisko umożliwia pomiary zarówno statyczne, z ustalonym stężeniem odorantów jak i dynamiczne poprzez śledzenie zmian odpowiedzi czujników pod wpływem impulsowej zmiany stężenia odorantów. Dynamiczna odpowiedź czujników umożliwia, zgodnie z literaturą, pomiary przy wykorzystaniu próbek gazów o niewielkiej objętości. Do analizy wyników pomiarów i porównania różnych odorantów zastosowano metodę PCA umożliwiającą obniżenie wymiarowości sygnału z urządzeń wieloczujnikowych.

Literatura

1. **Gardner J.W., Shin H.W., Hines E.L.:** *An electronic nose system to diagnose nose illness*, Sens. Act. B, 70, 19÷24. 2000.
2. **Gutierrez-Osuna R., Nagle H.T., Kermani B.:** *Handbook of Machine Olfaction*, Wiley/VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim 2003.
3. **Littarru P.:** *Environmental odours assessment from waste treatment plants: Dynamic olfactometry in combination with sensorial analysers "electronic noses"*, Waste Management 27. 302÷309. 2007.
4. **Sironi S., Capelli L., Centola P., Rosso R.D.:** *Development of a system for the continuous monitoring of odours from a composting plant: Focus on training, data processing and results validation methods*, Sensors and Actuators B 124. 336÷346. 2007.
5. **Bourgeois W., Gardey G., Servieres M., Stuetz R.M.:** *A chemical sensor array based system for protecting wastewater treatment plants*, Sensors and Actuators B 91. 109÷116. 2003.
6. **Ampuero S., Bosset J.O.:** *The electronic nose applied to dairy products: a review*, Sens. Act. B, 94, 1÷12. 2003.
7. **Krzanowski W.:** *Principles of Multivariate Analysis: A User's Perspective*, Oxford University Press, New York 2000.
8. **James D., Scott S.M., Ali Z. i O'Hare W.T.:** *Chemical Sensors for Electronic Nose Systems*, Microchim. Acta 149, 1÷17. 2005.
9. **Guz Ł.; Sobczuk H.; Suchorab Z.:** *Pomiar odorów za pomocą przenośnego miernika z matrycą półprzewodnikowych czujników gazu*. Przemysł chemiczny, No.4, 378÷381. 2010.
10. **Bourgeois W., Romain A.C., Nicolas J, Stuetz R.M.:** *The use of sensor arrays for environmental monitoring: interests and Limitations*, J. Environ. Monit., 5, 852÷860. 2003.

11. **Mahmoud Z. Iskandarani, Nidal F. Shilbayeh** *Design and Analysis of Smart Multi Purpose Electronic Nose System*, Journal of Computer Science 1 (1): 63÷71, 2005.
12. **Ioan Silea, Dorina Petrica** *Aspects of TGS 813 Gas Sensor's Use*
13. *Sensors. A Comprehensive Survey. Vol.2 Chemical and Biochemical Sensors. Part 1, Part 2.* Pod red. W.Göpel, J.Hesse, J.N.Zemel, VCH 1991.
14. **Micone P.G., Guy C.:** *Odour quantification by a sensor array: An application to landfill gas odours from two different municipal waste treatment works*, Sensors and Actuators B 120. 628÷637. 2007.
15. **Scott S.M., James D., Ali Z.:** *Data analysis for electronic nose systems*, Microchim Acta 156, 183÷207. 2007.
16. **Taguchi N.:** *US Patent 3, 625, 756.* 1971.

Measurement of Odour Pollutants with Multisensor Device with TGS Gas Sensors

Abstract

Measurement of odour quality of air with electronic devices is a task that requires calibration of the apparatus in advance. Calibration uses olfactory measurement results performed with the group of trained people. TGS sensors are often applied to detect the pollution of air with various pollutants. It is possible due to variation of electrical resistivity of the semiconducting sensor in response to the concentration of pollutants. Produced sensors are sensitized to specific pollutants but normally are not very specific. In a paper the measurement stand for measurement of odor pollutants concentration with multisensory device is presented and tested. Calibration measurements with the application of n-butanol is shown. Applied set of eight sensors allows to measure n-butanol samples with good accuracy.

The setup allows measurements of both static, with a fixed concentration or dynamic by tracking changes in sensor response due to changes in odour pulse concentration change. Dynamic response of sensors makes it possible, in accordance with the literature, to measure with application of gas samples of a small volume. For the analysis of measurement results and comparison of different odours PCA method was used, which allows reduction of dimensionality of signal from multi-sensor devices.