

Study of the Gas Sensor Array Data Classified Based on Stochastic Resonance *

WU Li-li¹, HUI Guo-hua², GUO Miao³, LIN Ai-ying^{1*}, CHEN Yu-quan⁴

1. College of Sciences, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China;
2. Department of Biomedical, Nanjing Medical University, Nanjing 210029, China;
3. Institute of Biomedical Engineering and Instrument, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 210029, China;
4. College of Biomedical Engineering and Instrument Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract: Six carbon nanotubes gas sensors were chosen to compose a gas sensor array, which were all sensitive to formaldehyde, benzene, toluene and xylene. The gathered data from the sensor array were passed through individual single threshold detectors with added noise, and stochastic resonance (SR) occurred; which resulted in an enhancement, by noise, of the response of the system to gathered gas signals. For different gas classes "maximum cross-correlation coefficients" were found to be completely different, and this "maximum cross-correlation coefficients" was found to be constant for a particular class of gas. So these "maximum cross-correlation coefficients" can be used to accurately represent the different classes of gases. The experimental results showed that we were able to predict the four classes of gas with high accuracy by the method of "maximum cross-correlation coefficients" based on suprathreshold SR. This classified method has a good potential for the use of SR to improve system performance in similar applications.

Key words: stochastic resonance; gas sensor array; carbon nanotubes; cross-correlation coefficients; BP network

EEACC:7230L

基于随机共振的气敏传感器阵列信号的识别研究 *

吴莉莉¹, 惠国华², 郭 森³, 林爱英^{1*}, 陈裕泉⁴

1. 河南农业大学理学院, 郑州 450002;
2. 南京医科大学生物医学工程系, 南京 210029;
3. 杭州电子科技大学生物医学工程与仪器研究所, 杭州 310018;
4. 浙江大学生物医学工程与仪器科学学院, 杭州 310027

摘 要: 6 只不同的碳纳米管气敏传感器用来识别甲醛、苯、甲苯、二甲苯 4 种挥发性有机物 (VOC), 传感器的响应输出在外加噪声的情况下通过单个阈值检测器, 出现了阈上随机共振, 使得传感器阵列采集的气体信号得到了增强。对不同种类的气体, 最大互相关系数不同, 而且对每类气体这个最大互相关系数是恒定的, 因此能准确地用来代表不同种类的气体。实验结果表明基于随机共振的最大互相关系数法可以作为传感器阵列信号识别的一种新的算法, 且准确度高。该方法在利用随机共振提高系统性能方面有很大的应用前景。

关键词: 随机共振; 气敏传感器阵列; 碳纳米管; 互相关系数; BP 网络

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A 文章编号: 1004-1699(2009)05-0664-05

近年来, 由于在工业生产、家庭安全、环境监测和医疗等领域对气敏传感器的精度、性能、稳定性等方面的要求越来越高, 因此对气敏传感器的研究和开发也越来越重要。随着人们生活水平的不断提高和对环保的日益重视, 对各种有毒、有害气体的探测, 对大气污染、工业废气的监测以及对食品和居住环境质量的检测

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (3040000461); 郑州市科技攻关项目资助 (083SGYG24123-2)

收稿日期: 2008- 修改日期: 2009-02-25

都对气敏传感器提出了更高的要求。为此, 通常采用性能彼此重叠的多个气敏传感器组成的阵列装置对多组分混合气体进行检测, 与单个气敏传感器相比, 传感器阵列装置在灵敏度、选择性、重复性和可靠性等方面都有很大的提高。对传感器阵列而言, 如何根据阵列输出信号进行数据处理以准确判定各组分的类别和浓度就显得非常重要。

本文在研究阈上随机共振的基础上, 试图寻找一种新的传感器阵列模式识别方法, 解决气敏传感器阵列交叉敏感的问题, 提高分类识别的准确率。

1 阈上随机共振系统模型

随机共振是非线性动力系统普遍现象, 它向人们展示了噪声在非线体系中的积极作用: 部分噪声的能量转换为信号的能量, 从而增强弱信号的信噪比。随着研究的深入, 在物理、化学等各个学科中都形成了随机共振的理论方法, 同时随机共振也开始应用于传感器、生物医学、信号处理、和通信网络等领域^[1-3]。

近年来对阈值系统的随机共振现象研究受到了广泛的关注, 在这类系统中, 阈值下的弱信号在噪声的作用下获得了部分能量, 从而使得信号跃迁过阈值; 也就是说通过随机共振现象, 噪声能增强阈下信号对系统的响应。通常的研究认为随机共振只出现在阈下信号, 而对于阈上信号, 则不能观察到随机共振^[4-5]。然而最近的理论和模型研究^[6-8]都表明对于多阈值系统和神经元并行阵列的阈上信号也可以出现噪声优化信息传递率的现象。这一过程与随机共振类似, 称为阈上随机共振。

由多个阈值单元构成的并行网络在工程中广泛存在, 因此阈值上随机共振具有实际的应用价值和广阔的应用前景。由多个传感器组成的加和阵列, 其中每个传感器具有一定的灵敏度, 存在对信号响应的阈值, 就是典型的多阈值加和并行网络系统。

图 1 所示由 N 个阈值单元构成的加和网络, 用它来模拟常见的传感器阵列^[6]。图中 $x(t) = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ 为输入信号, $x_i(t)$ 、 $i(t)$ 和 i 分别表示作用在第 i 个 ($i = 1, 2, \dots, N$) 单元上的输入信号、噪声和该单元的阈值。 $y(t)$ 为输出信号, 表示把 N 个阈值单元的输出累加, 其值为 $y(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i(t)$, 这个统计量用来估计输出信号, 它的取值范围为 $[0, 1]$ 。

其中的任一阈值单元可等效为:

$$y_i = \begin{cases} 1, & x_i(t) + i(t) > i \\ 0, & \text{others} \end{cases}$$

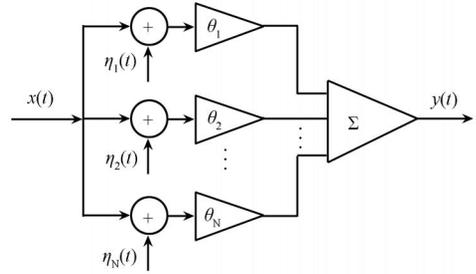


图 1 N 个阈值单元的并行加和网络

实际系统中的输入信号多为非周期信号, 对于非周期输入信号的随机共振系统的表征通常用互相关系数, 它描述了系统中随机输入、输出信号之间的匹配程度。本文就是利用信号的匹配程度(相关性)这一指标, 来研究传感器阵列中的阈上随机共振现象。

2 传感器阵列检测 VOC 气体实验

本文针对环境污染与安全问题, 使用 6 只不同材料的碳纳米管气敏传感器, 对 4 种有机挥发性气体甲醛、苯、甲苯、二甲苯进行检测分类, 这 6 只传感器对 4 种 VOC 气体均有敏感。实验中的传感器阵列选用文献 [9] 中的金叉指电极结构的碳纳米管气敏传感器, 分别为多壁碳纳米管 (编号 1)、镀钯后的多壁碳纳米管 (编号 2)、掺杂 Cu^+ 的多壁碳纳米管 (编号 3)、定向碳纳米管 (编号 4)、乙二胺修饰的定向碳纳米管 (编号 5) 和十二胺修饰的定向碳纳米管 (编号 6) 气敏传感器。实验测试系统如图 2 所示。

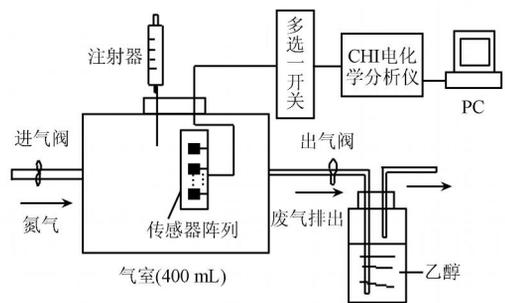


图 2 气体检测实验系统框图

传感器电阻的测量选用 CHI660 电化学分析仪的恒压下电流 - 时间分析功能, 测试电压恒定为 0.1 V。传感器的响应时间设定为从传感器暴露于待测气体至传感器响应稳定, 恢复时间设定为从干燥氮气吹入至传感器再次响应稳定, 所有实验均在室温下进行。

图 3 是掺杂 Cu^+ 的多壁碳纳米管传感器分别暴露于 20×10^{-6} , 40×10^{-6} , 60×10^{-6} , 80×10^{-6} 甲醛中的电流 - 时间曲线。其中 AB 段为快速响

应期,BC为缓慢响应期,相应的CD为快速恢复期,DE为缓慢恢复期。当传感器响应曲线进入缓慢变化期并趋于稳定后(图3中BC段),通入常压氮气对传感器进行清洗,使吸附的有机气体从碳纳米管脱附,传感器响应逐渐恢复至初始的稳定水平(图3中DE段)。然后接着下一次的吸附和脱附。图中电流的基线逐渐向初始电流的下方漂移,说明传感器气敏膜的脱附不完全。

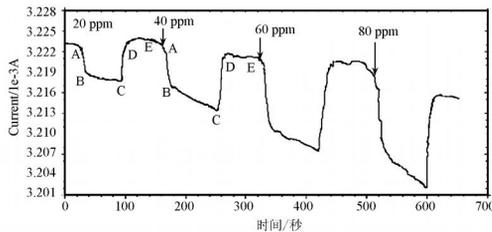


图3 传感器电流变化曲线

传感器的响应值(电阻相对变化)为: $R = \frac{(R - R_0)}{R_0}$, 其中, R_0 为传感器在氮气中的表面电阻值, R 为传感器在待测气体中的表面电阻值。由于电流-时间测试在恒电压下进行, R 的计算式可以用电流表示为: $R = \frac{R - R_0}{R_0} = \frac{R}{R_0} - 1 = \frac{I_0}{I} - 1$, 其中 I_0 和 I 分别为通入氮气和测试气体时的电流值。通过比较 R 的大小就可以了解传感器的气敏响应, 因此也可以将 R 视为传感器的灵敏度。

实验中4种样本气体甲醛、苯、甲苯、二甲苯, 每个气样的体积分数测量范围为 $[10 \sim 80] \times 10^{-6}$ (ppm), 每隔 10×10^{-6} 取一个样本体积分数, 即4种气体共有32个测量值。以6只传感器的输出电压和它们所测试的32个样本值组成 6×32 的矩阵。

3 基于BP网络的分类识别

实验中因为6只传感器对4种VOC气体均有响应, 存在交叉敏感问题, 因此借助常用的模式识别算法BP网络来识别气体。BP网络是电子鼻领域应用较多的算法之一, 该算法功能强大, 训练简单。与统计模式识别算法相比, BP算法最大的优点是它可以实现输入和输出数据之间的非线性映射。

在用BP网络分类识别中, 建立6维输入和4维输出, 其中输出(0001)为甲醛, (0010)为苯, (0100)为甲苯, (1000)为二甲苯。选取20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm四个样本体积分数作为测试样本, 其他4个样本为训练样本, 即共有16个训练样本和16个测试样本。选取2层BP, 隐含层神经元数取为14, 隐含层神经元和输出层神经元的激励

函数分别取为 tansig 和 purelin , 网络训练函数采用LM算法的 trainlm 函数, 其中网络最大训练步长设置为100 000, 目标误差为 10^{-5} 。

利用BP网络对气体的定向分析结果如表1所示。显然对于6只碳纳米管气敏传感器的输出响应, 采用BP网络的模式识别算法, 分类效果并不是很好。

表1 BP网络的气体识别结果

气体类别	测试样本数	误判数	识别率(%)
甲醛	16	0	100
苯	16	1	93.75
甲苯	16	2	87.5
二甲苯	16	1	93.75

4 基于阈上随机共振的分类识别

6只不同的碳纳米管气敏传感器阵列组成了具有6个不同阈值的加和网络, 每只传感器具有各自不同的检测阈值即最低检测浓度。我们采用下面的方法计算传感器的最低检测浓度: 在测试电流基线上取 N 个点, 进行方程拟合, 求出统计均值; 通过基线上测试值与统计均值计算均方差, 即扰动噪声; 根据噪声值从测试图的线性拟合图线外推得到最低检测浓度。根据IUPAC(国际纯粹和应用化学联合会)的定义, 信噪比 ≥ 3 的信号作为真实信号, 可以求得传感器的最低检测浓度为: $DL(\text{ppm}) = 3 \frac{\text{rms}}{\text{slope}}$, 其中, slope 为线性拟合后的斜率, rms 为信号均方差, $\text{rms}_{\text{noise}} = \sqrt{\frac{(y_i - \bar{y})^2}{N}}$, 式中 y_i 为测试点, \bar{y} 为统计均值, N 为数据点的个数, 均取10。例如编号2的传感器, 当噪声值为0.000 18, 对甲醛的最低检测浓度为 61×10^{-9} (ppb); 对二甲苯的最低检测浓度为 28×10^{-9} (ppb)。

在气体识别的应用中, 我们使用4个不同阈值的检测器来检测4种不同的气体, 从这4个检测器得出的数据通过计算分别代表各自的气体种类。噪声随机产生然后加在每类气体上一同作为输入信号, 通过各自的阈值检测器。图4给出了单个阈值检测器模型的方框图^[10]。

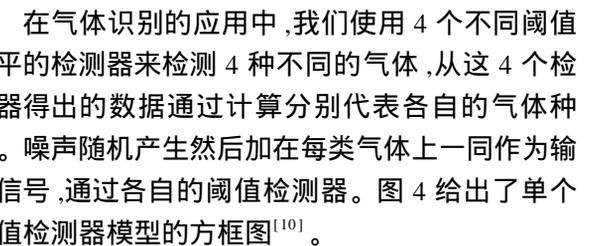


图4 带有互相关系数计算模块的阈值信号检测器的基本框图

输入信号和通过阈值检测器后的输出信号之间相似度是恒定的,我们使用互相关系数来描述二者之间的相似程度。如果两个信号完全一致那么相关系数为 1,如果没有任何相似则为 0。计算公式如下:

$$r_{xy} = \frac{\int [x(t) - \overline{x}] [y(t) - \overline{y}] dt}{\sqrt{\int [x(t) - \overline{x}]^2 dt} \sqrt{\int [y(t) - \overline{y}]^2 dt}} = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sqrt{\text{var}(x) \text{var}(y)}}$$

式中 $x(t)$ 是输入信号, $y(t)$ 是输出信号, \overline{x} 和 \overline{y} 分别是 x 和 y 的统计均值。

采用与 BP 网络相同的测试样本,每种气体 24 个样值点作为传感器的响应输入信号,外加高斯白噪声(强度取值从 0 到 3.5),一起作为阈上随机共振的输入信号。在不同的噪声强度下,每种气体的输出和输入之间的相似程度用互相关系数来表示,这个互相关系数是经过 100 次计算后得到的均值。图 5 是 4 种气体的噪声强度与互相关系数的关系曲线图。在不同的噪声强度下,四种气体的最大互相关系数明显不同。图中每条曲线达到最大互相关系数时对应的噪声强度值如表 2 所示。

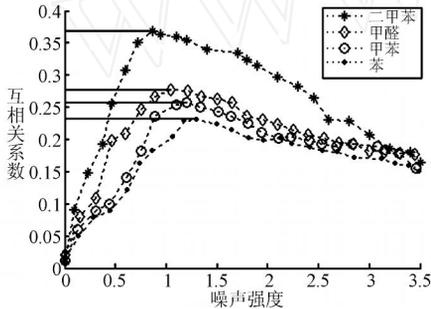


图 5 互相关系数随噪声强度变化的关系曲线

表 2 噪声与最大互相关系数的数值表

气体种类	最大互相关系数对应的噪声强度	最大互相关系数
甲醛	1.0551	0.2784
苯	1.2480	0.2587
甲苯	1.3074	0.2301
二甲苯	0.8712	0.3692

当选取 10×10^{-6} , 30×10^{-6} , 50×10^{-6} , 70×10^{-6} 四个样本体积分数作为验证样本时,最大互相关系数和与之对应的噪声强度的数值如表 3 所示。表中,最大互相关系数用 p_{\max} 表示,与之对应的噪声强度用 D_{\max} 表示。

对比表 2 可以看出校验样本通过阈上随机共振系统后的最大互相关系数和噪声强度基本为一个定值,显然这两个常数与选取的样本体积分数无关,而与气体本身的种类相关,因此可用来识别气体。

表 3 噪声与最大互相关系数的数值表

实验次数	数值名称	气体种类			
		甲醛	苯	甲苯	二甲苯
1	D_{\max}	1.0548	1.2465	1.3061	0.8710
	p_{\max}	0.2780	0.2580	0.2310	0.3697
2	D_{\max}	1.0576	1.2496	1.3082	0.8732
	p_{\max}	0.2779	0.2578	0.2311	0.3654
3	D_{\max}	1.0563	1.2457	1.3051	0.8708
	p_{\max}	0.2790	0.2589	0.2291	0.3679
4	D_{\max}	1.0579	1.2483	1.3077	0.8726
	p_{\max}	0.2788	0.2595	0.2284	0.3690
均值	D_{\max}	1.0567	1.2475	1.3068	0.8719
	p_{\max}	0.2784	0.2586	0.2299	0.3680

表 4 是采用了阈上随机共振系统后的识别结果,与采用 BP 网络的结果相比,显然识别准确率得到了提高。

表 4 阈上随机共振系统的气体识别结果

气体类别	测试样本数	误判数	识别率(%)
甲醛	16	0	100
苯	16	0	100
甲苯	16	1	93.75
二甲苯	16	0	100

5 结语

传感器的阵列信号的特征提取通常是比较困难的,而且识别算法复杂,准确度不高。实验中,把 6 只碳纳米管气敏传感器的输出响应通过阈值随机共振系统,发现每类气体出现随机共振的位置和最大值都是恒定的,因此这一现象可作为气体识别的新特征。文中应用了表征阈上随机共振的最大互相关系数法来进行气体种类的识别,与采用 BP 网络的识别结果相比,这种新的传感器阵列信号的识别方法准确度更高。该方法不仅可用于电子鼻等传感器阵列,还可用于电子眼、电子舌等的模式识别中。

参考文献:

- [1] Luca Gammaitoni, Peter H nggi, Peter Jung, et al. Stochastic Resonance[J]. Reviews of Modern Physics, 1998, 70 (1): 223-287.
- [2] Thomas Wellens, Vyacheslav Shatokhin, Andreas Buchleitner. Stochastic Resonance[J]. Reports on Progress in Physics, 2004, (67): 45-105.
- [3] 吴莉莉,惠国华,潘敏等. 基于随机共振的纳米碳管气体传感器的研究[J]. 传感技术学报, 2006, 19 (5): 2114-2119.
- [4] Manjarrez E, Mendeza I, Martinez L, et al. Effects of Auditory Noise on the Psychophysical Detection of Visual Signals: Cross-Modal Stochastic Resonance[J]. Neurosci Lett, 2007, 415: 231-236.

- [5] Moss F, Ward LM, Sannita WG. Stochastic Resonance and Sensory Information Processing: a Tutorial and Review of Application[J]. Clin Neurophysiol, 2004, 115: 267-281.
- [6] Stocks N. G. Suprathreshold Stochastic Resonance in Multi-level Threshold Systems[J]. Physical Review Letters, 2000, 84 (11): 2310-2313.
- [7] 刘军. 传感器阵列中阈上随机共振现象的仿真研究[J]. 传感技术学报, 2006, 19 (3): 854-857.
- [8] Hitoshi Sasaki, Sadatsugu Sakane, Takuya Ishida, et al. Suprathreshold Stochastic Resonance in Visual Signal Detection [J]. Behavioural Brain Research, 2008, 193: 152-155.
- [9] 郭森. 多壁碳纳米管的掺杂及其气敏特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006, 36-80.
- [10] Ritaban Dutta, Aruneema Das, Nigel G. Stocks et al. Stochastic Resonance-Based Electronic Nose: A Novel Way to Classify Bacteria[J]. Sensors and Actuators B, 2006, 115: 17-27.



吴莉莉(1977-),湖北荆州人,2007年获浙江大学生物医学工程专业博士学位,讲师,主要从事气敏传感器、信号处理和模式识别等方面的研究,已发表论文二十余篇,wll-2@tom.com



郭森(1979-),2006年获浙江大学生物医学工程专业博士学位,师从陈裕泉教授。研究方向生物传感器,电化学等,kyoto@vip.sina.com



惠国华(1980-),2008年获浙江大学生物医学工程专业博士学位,师从陈裕泉教授。研究方向气敏传感器,随机共振,模式识别及智能化仪器,deliver1982@gmail.com



林爱英(1969-),2005年获西安电子科技大学电路与系统硕士学位。研究方向数据采集,图像处理等,linay_2000@163.com