

صلى الله عليه وسلم



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای
پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

بررسی فرآیند کالیبراسیون گازسنج‌ها برای حسگری گاز متان

نگارنده: محمد احمدی

استاد راهنما

دکتر حمید هراتی زاده

تیر ۱۳۹۷



فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای محمد احمدی با شماره دانشجویی ۹۴۰۱۶۲۴ رشته فیزیک گرایش نانو تحت عنوان بررسی فرآیند کالیراسیون گازسنج های نانوساختار برای حسگری گاز متان که در تاریخ ۹۷/۰۴/۲۶ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

<input type="checkbox"/> مردود <input type="checkbox"/> قبول (با درجه: چشم پوشی)			
<input checked="" type="checkbox"/> عملی <input type="checkbox"/> نظری			
عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	حمید هراتی زاده	استاد	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	محمد رضا شجاعی	دانشیار	
۵- استاد ممتحن اول	محمد باقر رحمانی	استادیار	
۶- استاد ممتحن دوم	علیرضا احمدی فرد	دانشیار	



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: مهدی مومنی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۹۷/۰۴/۲۶

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

معاون مدیر امور دانشکده داوران و اساتید محترم " بررسی فرآیند کالیراسیون گازسنج های نانوساختار برای حسگری گاز متان " در تاریخ ۹۷/۰۴/۲۶

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم، تکیه گاه های زندگی ام

به پاس تمام زحمات و محبت هایشان که هر چه دارم از آنهاست

مشکر و قدردانی

سپاس خداوند حکیم را که به من سعادت کسب دانش و گذر از این مرحله آموختن را عطا

نمود.

از پدر و مادرم که همواره پشتیبان من در زندگی و در راه دانش هستند سپاسگزارم.

بر خود لازم می دانم از تلاش ها و زحمات همسرهای جناب آقای دکتر حمیدهراتی زاده صمیمانه

مشکر نمایم.

همچنین از زحمات بی منت جناب آقای عسکری، کارشناس محترم آزمایشگاه تحقیقاتی

فزریک دانشگاه صنعتی شاهرود، یار و همکار تمامی مراحل در این پژوهش جناب آقای حبیبی و

بخشی و تمام دوستانی که در این راه من را یاری کردند کمال مشکر را دارم.

تعهد نامه

اینجانب محمد احمدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو فناوری-نانوفیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه " بررسی فرآیند کالیبراسیون گازسنج‌ها برای حسگری گاز متان " تحت راهنمایی دکتر حمید هرانی زاده متعهد می شوم .

تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت ه بیج نوع مدرک یا امتیازی در ه بیج جا ارائه نشده است .
کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجه یزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

چکیده

تشخیص گاز متان و تعیین غلظت دقیق آن در بسیاری از صنایع و کاربردها امری بسیار مهم و حیاتی می‌باشد. برای تشخیص این گاز روش‌های مختلفی در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند که یکی از مهمترین روش‌های مرسوم روش اپتیکی می‌باشد. بدلیل محدودیت تامین گسیلنده‌ها و دتکتورهای مادون قرمز برای ساخت و تولید حسگرهای اپتیکی، در این پایان نامه روش جایگزین، استفاده از آرایه‌های حسگری و حسگرهای نیم‌رسانا بمنظور حسگری گاز متان پیشنهاد شده است. در این راستا پارامترهای مختلف در بهبود امکان حسگری در این نوع ابزارها نیز مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از مهمترین چالش‌ها در مورد آرایه‌های حسگری و حسگرهای نیم‌رسانا بخصوص برای تشخیص گاز متان که مانع از تجاری‌سازی و استفاده از آنها در مقیاس صنعتی می‌شود بحث کالیبراسیون آنهاست. فرآیند کالیبراسیون برای این نوع از حسگرها بسیار پیچیده و پرهزینه می‌باشد که این موضوع محدودیتی را در تولید آرایه‌های حسگری در مقیاس صنعتی ایجاد می‌کند. براین اساس در این پایان نامه روشی ارائه می‌شود که فرآیند کالیبراسیون را بر اساس استانداردهای موسسه بین‌المللی استاندارد (NIST) میسر می‌سازد و همچنین برای کاهش در هزینه و زمان کالیبراسیون حسگرها استفاده از تکنیک "انتقال کالیبراسیون" پیشنهاد می‌شود که هدف آن، زمینه‌سازی مناسب برای تجاری‌سازی آرایه‌های حسگری در تشخیص گاز متان با دقت بالاست. از میان روش‌های انتقال کالیبراسیون، روش‌های پیشنهادی در این پایان نامه، استفاده از رگرسیون چند جمله‌ای و استاندارد سازی مستقیم اصلاح شده می‌باشد که دلیل آن ایجاد دارای کمترین خطا در مورد انتقال کالیبراسیون است.

کلمات کلیدی : کالیبراسیون، آرایه‌های حسگری، حسگرهای اکسید فلزی، انتقال کالیبراسیون، رگرسیون، رگرسیون خطی، رگرسیون چندجمله‌ای

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- فرآیند کالیبراسیون مدرن	۳
۳-۱- نیاز به کالیبراسیون فوری	۳
۴-۱- منحنی و انتقال کالیبراسیون	۴
فصل دوم: آشنایی با حسگرها و آرایه‌های حسگری	۹
۱-۲- ضرورت استفاده از حسگرهای گازی	۱۰
۲-۲- آرایه‌های حسگری	۱۴
۱-۲-۲- تداخل حساسیت	۱۵
۲-۲-۲- ساخت آرایه‌ی حسگری	۱۷
۳-۲-۲- خواص حسگرهای منفرد	۱۹
۴-۲-۲- پارمترهای کاری	۲۶
۵-۲-۲- حالت کارکرد	۲۶
۳-۲-۳- پردازش سیگنال	۳۱
۴-۲-۴- تحلیل اطلاعات	۳۵
۱-۴-۲- الگوها	۳۵
فصل سوم: مبانی ریاضی کالیبراسیون حسگرها	۳۷
۱-۳- مقدمه	۳۸
۲-۳- نگاشت	۳۸
۱-۲-۳- نگاشت خطی	۳۹
۳-۳- ویژه مقادیر و ویژه بردارها	۴۰

- ۴-۳-رگرسیون ۴۱
- ۱-۴-۳ رگرسیون خطی ۴۱
- ۱-۱-۴-۳ صورت ماتریسی رگرسیون خطی ۴۲
- ۲-۱-۴-۳ خطای کمترین مربعات ۴۳
- ۳-۱-۴-۳ حداقل سازی کمترین مربعات ۴۵
- ۵-۳-ماتریس شبه معکوس ۴۵
- ۱-۵-۳-استقلال خطی بردارها ۴۶
- ۶-۳-تجزیه مقدار تکینه ۴۷
- ۱-۶-۳-تجزیه ویژه بردارها ۴۷
- ۲-۶-۳-ماتریس معین غیرمنفی ۴۸
- ۳-۶-۳-تجزیه قطبی ماتریس ۴۸
- ۴-۶-۳-مثالی از تجزیه مقدار تکینه ۴۹
- ۵-۶-۳-محاسبه‌ی ماتریس شبه‌معکوس با استفاده از SVD ۵۲
- ۶-۶-۳-فرآیند گرم اشمیت ۵۳
- ۷-۳-رگرسیون چندجمله‌ای ۵۴
- ۱-۷-۳-صورت ماتریسی و محاسبات تخمین‌ها ۵۶
- ۸-۳-انتخاب مدل رگرسیون مناسب ۵۷
- فصل چهارم: بررسی و تفسیر نتایج ۵۹
- ۱-۴-تئوری مبحث کالیبراسیون برای آرایه‌های حسگری ۶۰
- ۱-۱-۴-استانداردسازی با روش کالیبراسیون معکوس ۶۱
- ۲-۱-۴-استانداردسازی با استفاده از مدل کالیبراسیون کلاسیکی ۶۳
- ۳-۱-۴-استانداردسازی مستقیم ۶۴
- ۲-۴-آرایه‌ی حسگری ۶۵
- ۱-۲-۴-طراحی یک آرایه‌ی حسگری ۶۶
- ۱-۱-۲-۴-روش نمونه‌برداری، پیش بهبود دهی و تجهیزات انتقال گاز ۶۷

۲۱ اندازه‌گیری مشخصه‌های آرایه‌های حسگری گازی
۲۲ ابعاد و ترکیب آرایه‌های حسگری
۷۴ اندازه‌گیری
۷۵ ساخت غلظت
۷۹ حسگر اتانول
۷۹ مدل کالیبراسیون کلاسیک
۸۲ مدل کالیبراسیون معکوس
۸۵ استانداردسازی مستقیم
۸۷ بهبود استانداردسازی مستقیم
۹۰ انتقال کالیبراسیون با استفاده از رگرسیون چندجمله‌ای
۹۳ حسگر استون
۹۵ فصل پنجم: بررسی نتایج کالیبراسیون برای حسگری گاز متان
۹۶ ۱- معرفی و اهمیت حسگری گاز متان
۹۶ ۲- روش‌های حسگری گاز متان
۹۷ ۱-۲- روش اپتیکی حسگری گاز متان
۹۹ ۲-۲- حسگری گاز متان با استفاده از حسگرهای نیم‌رسانا
۹۹ ۳- حسگرهای نانوساختار برای حسگری گاز متان
۱۰۱ ۴- انتقال کالیبراسیون برای گاز متان
۱۰۲ ۵- انتقال کالیبراسیون برای ترکیب دو گاز متان و اتانول
۱۰۳ ۶- نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۱۰۵ مراجع

فهرست جدول‌ها

جدول ۴-۱: مقادیر حجم مورد نیاز برای ساخت غلظت‌های معین گازی آن در هوا.....۷۸

جدول ۴-۲: پاسخ حسگر اتانول برای غلظت‌های مختلف در بین دو آرایه و بین یک حسگر در زمان‌های مختلف ۷۹

جدول ۴-۳: کلیه خطاهای پیش‌بینی تخمین زده شده برای حسگر اتانول توسط روش‌های مختلف انتقال.....۹۲

جدول ۴-۴: کلیه خطاهای پیش‌بینی تخمین زده شده برای حسگر استون توسط روش‌های مختلف انتقال.....۹۳

جدول ۵-۱: کلیه خطاهای پیش‌بینی تخمین زده شده برای حسگر متان توسط روش‌های مختلف انتقال.....۱۰۲

جدول ۵-۲: میانگین درصد خطای تخمین غلظت‌ها توسط روش‌های مختلف انتقال کالیبراسیون برای حضور

همزمان اتانول و متان برای دو حسگر در زمان‌های مختلف.....۱۰۳

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: نمونه‌ای از منحنی کالیبراسیون خطی رسم‌شده برای هفت نقطه..... ۵
- شکل ۱-۲: ساختار یک حسگر اپتیکی فرورسوخ..... ۲۱
- شکل ۲-۲: ساختار حسگرهای الکتروشیمیایی..... ۲۲
- شکل ۳-۲: ساختار یک MOSFET..... ۲۴
- شکل ۱-۳: نمایی کلی از نگاهت بین دو فضا..... ۳۹
- شکل ۲-۳: در رگرسیون خطی، فرض میشود که مشاهدات (قرمز رنگ) نتیجه انحرافات تصادفی (سبز رنگ) از یک رابطه اساسی (آبی رنگ) میان متغیر وابسته Y و متغیر مستقل X باشند..... ۴۲
- شکل ۳-۳: توانایی فیت کردن منحنی برای مجموعه‌ای از نقاط: خطوط قرمز چندجمله‌ای درجه سوم، خطوط آبی درجه پنجم و سبز نهم..... ۵۷
- شکل ۴-۳: توانایی پیش‌بینی منحنی‌های فیت شده برای یک نقطه قرمز منحنی مرتبه چهارم و سبز مرتبه سوم..... ۵۸
- شکل ۱-۴: نمایی از مدار آرایه‌ی حسگری که دارای یک کیبورد برای کنترل و یک صفحه نمایش برای نمایش مقادیر پاسخ حسگرها و یک درگاه جهت اتصال به کامپیوتر (PC) برای انتقال مقادیر میباشد..... ۶۶
- شکل ۲-۴: نمونه‌ای از آرایه‌های حسگری با چهار حسگر بر روی آن..... ۶۹
- شکل ۳-۴: نمایی کامل از محفظه‌ی اندازه‌گیری غلظت گاز..... ۷۵
- شکل ۴-۴: منحنی فاز هوا..... ۷۷
- شکل ۵-۴: منحنی‌های فیت شده با استفاده از: الف) رگرسیون خطی ب) رگرسیون چند جمله‌ای درجه سه..... ۹۱
- شکل ۱-۵: نوارهای جذبی اندازه‌گیری شده و خطوط طیف‌ها برای چند گاز هیدروکربن [۴۳]..... ۹۸
- شکل ۲-۵: پاسخ‌های حسگر در دو حالت اکسید قلع دوپ نشده (سیاه رنگ) و دوپ شده با نانو ذرات پالادیوم (سبز رنگ) در دماهای مختلف..... ۱۰۱

فصل اول: مقدمه

کالیبراسیون یک فناوری اندازه‌گیری است که در آن مقایسه‌ای بین مقادیر اندازه‌گیری شده توسط ابزار تحت بررسی با یک استاندارد کالیبراسیون^۱ با یک مقیاس شناخته شده انجام می‌گیرد. به بیان ساده‌تر در کالیبراسیون قصد داریم تا اختلاف کمیت فیزیکی اندازه‌گیری شده توسط دستگاه را با مقدار واقعی آن کمیت اندازه‌گیری کنیم. از خروجی این مقایسه می‌توان نتیجه‌گیری کرد که یا خطای قابل توجهی در اندازه‌گیری توسط ابزار تحت بررسی وجود ندارد یا اندازه‌گیری دارای خطای زیادی می‌باشد. همچنین هیچگونه اصلاحی در ابزار جهت رفع این خطا انجام نشده یا خطای قابل توجهی وجود دارد اما اقداماتی جهت رفع این خطا و کاهش خطای اندازه‌گیری تحت ابزار مورد بررسی به میزان خطای قابل قبول صورت گرفته است. معمولاً استانداردهای کالیبراسیون به یک استاندارد جهانی که توسط سازمان استاندارد جهانی^۲ قابل ردیابی^۳ باشد ارجاع داده می‌شود. در علم فیزیک بحث اندازه‌گیری کمیت‌های مختلف توسط ابزارهای مختلف همیشه مطرح می‌باشد لذا تعیین روش مناسب برای اندازه‌گیری هر کمیت و اصلاح خطاهای موجود در وسیله‌ی تحت اندازه‌گیری امری ضروری می‌باشد. اما تعریف رسمی کالیبراسیون توسط اداره‌ی بین‌المللی وزن و اندازه^۴ (BIPM) به این صورت می‌باشد: "عملی که تحت شرایط خاص در قدم نخست رابطه‌ای بین مقادیر کمیت‌ها با عدم قطعیت اندازه‌گیری برقرار می‌کند که این امر توسط استانداردهای اندازه‌گیری فراهم می‌شود. سپس در قدم دوم از این اطلاعات برای برقرارکردن یک رابطه برای حصول نتیجه‌ی اندازه‌گیری یک رویداد استفاده می‌کند." از این تعریف مشخص می‌باشد که فرآیند کالیبراسیون به شکل مقایسه می‌باشد اما می‌تواند جنبه‌هایی از عدم قطعیت در اندازه‌گیری را در رابطه با دقت ابزارهای تحت بررسی نیز معرفی کند.

^۱ Calibration standard

^۲ National Metrological institute

^۳ traceable

^۴ International Bureau of Weights and Measures

۱-۲- فرآیند کالیبراسیون مدرن

نیاز روزافزون برای دانستن دقت و عدم قطعیت مشخص و همچنین نیاز به استانداردهای مداوم و قابل مقایسه در سطح بین‌المللی منجر به ایجاد آزمایشگاه‌هایی در سطح بین‌المللی شده‌است. در بسیاری از کشورها یک موسسه ملی مترولوژی^۱ (NMI) وجود دارد که استانداردهای اولیه را برای اندازه‌گیری (مانند کمیت‌های SI) نگهداری می‌کند. از این استانداردها در فراهم کردن قابلیت ردیابی ابزارهای مشتریان بوسیله‌ی کالیبراسیون استفاده می‌شود. موسسات ملی مترولوژی در هر کشور از زیرساخت‌های مترولوژیکی در آن کشور پشتیبانی می‌کنند که این امر را با ایجاد سلسله‌ای پیوسته از بالاترین سطح استاندارد برحسب وسیله‌ای که اندازه‌گیری با آن انجام می‌شود، انجام می‌دهند. نمونه‌هایی از این موسسه‌های ملی معروف در جهان NIST^۲ در ایالات متحده یا PTB در آلمان می‌باشند که وظیفه‌ی انجام چنین کاری را بر عهده دارند. از آنجایی که امروزه توافق متقابل به-رسمیت شناختن میان موسسات ملی مترولوژی در کشورهای مختلف انجام شده است، گرفتن قابلیت ردیابی از هر موسسه‌ی مترولوژی‌ای از طرفین توافق به آسانی میسر شده‌است.

۱-۳- نیاز به کالیبراسیون فوری

کالیبراسیون فوری در مواقع زیر ضروری می‌باشد:

- هنگامی که یک ابزار جدید ساخته شده باشد
- بعد از تعمیر و اصلاح یک ابزار
- هنگامی که یک دوره‌ی زمانی خاص سپری شده باشد
- هنگامی که تحت ساعات زمانی مشخصی ابزار کار کرده باشد
- قبل و بعد از اندازه‌گیری بحرانی

^۱ National Metrology Institute

^۲ National institute of standards and technology

- بعد از یک رویداد مانند تغییر ناگهانی آب و هوا یا قرار گرفتن ابزار در معرض ضربه یا آسیب فیزیکی
- هنگامی که مشاهدات ظاهر شده سوال برانگیز باشند یا مشاهدات از ابزار تطابقی با ابزار جایگزین نداشته باشد
- بر حسب نیاز خاص مانند آنچه سازندهی ابزار پیشنهاد می‌کند

۱-۴- منحنی و انتقال کالیبراسیون^۱

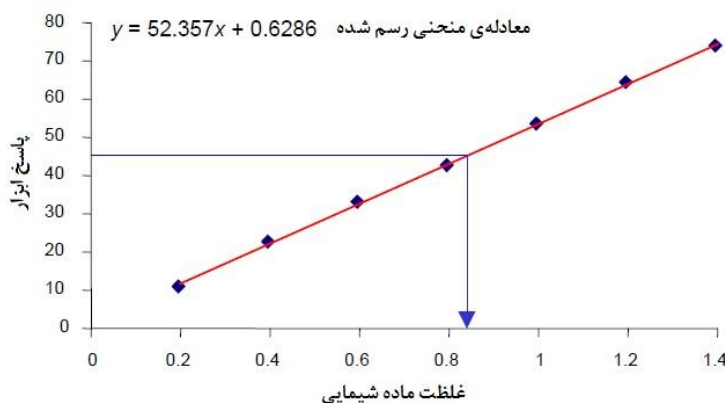
منحنی کالیبراسیون^۲ که بعنوان منحنی استاندارد نیز شناخته می‌شود یک روش عمومی برای تعیین غلظت یک ماده‌ی ناشناخته در یک نمونه‌ی تحت بررسی بوسیله‌ی مقایسه کردن این غلظت نامعلوم با مجموعه‌ای از نمونه‌ها با غلظت‌های معلوم می‌باشد. منحنی کالیبراسیون یکی از دیدگاه‌های شناخته شده در جهت کالیبراسیون ابزارهای اندازه‌گیری می‌باشد. عموماً استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون در مورد کالیبراسیون ابزارهای گازسنج و حسگرهای گازی بسیار مرسوم می‌باشد. منحنی کالیبراسیون طرحی است که نشان می‌دهد چگونه پاسخ یک ابزار اندازه‌گیری (که به نام پاسخ تحلیلی شناخته می‌شود) با تغییر غلظت یک آنالیت^۳ (گونه‌ای یا ترکیبی شیمیایی که تحت بررسی تحلیلی قرار می‌گیرد) تغییر می‌کند. البته این نکته ضروری است که استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون صرفاً فقط برای اندازه‌گیری در ابزارهای تعیین غلظت‌های ناشناخته مورد استفاده قرار نمی‌گیرد و می‌توان از آن در بسیاری از ابزارهای دیگر نیز استفاده کرد. برای رسم منحنی‌های کالیبراسیون نخست باید مقادیر استاندارد را در نزدیکی محدوده‌ای که غلظت آنالیت ناشناخته در آن قرار دارد آماده کرد. باید توجه شود که انتخاب محدوده‌ی تمامی این غلظت‌ها باید بگونه‌ای باشد که این غلظت‌ها در محدوده‌ی کاری ابزار تحت بررسی قرار بگیرند. برای انجام

^۱ Calibration transfer

^۲ Calibration curve

^۳ analyte

کالیبراسیون در مقیاس صنعتی نمونه غلظت‌های آماده شده باید قابلیت ردیابی با استانداردهای جهانی را داشته باشند. تحلیل هر کدام از این منحنی‌ها با استفاده از تکنیک‌های مختلفی انجام می‌شود که امروزه و با استفاده از نرم افزارهای کامپیوتری مختلف می‌توان این منحنی‌های کالیبراسیون را به‌سادگی رسم کرد. رابطه میان پاسخ یک ابزار و غلظت می‌تواند رابطه‌ای خطی یا غیرخطی باشد. برای پاسخ ابزار در یک غلظت ناشناخته می‌توان از وارد کردن منحنی کالیبراسیون برای یافتن غلظت ناشناخته‌ی آنالیت استفاده کرد. به زبان ساده‌تر در یک نمودار غلظت بر حسب پاسخ ابزار، برای هر غلظت یک پاسخ وجود خواهد داشت که به ازای آن یک نقطه در نمودار غلظت بر حسب پاسخ قرار داده می‌شود. اگر برای چند غلظت متفاوت نقاط مختلفی در نمودار غلظت بر حسب پاسخ قرار داده شوند، با استفاده از روش‌های مختلفی می‌توان منحنی مناسب را به این نقاط منطبق کرد^۱. پس از انجام این کار یک "منحنی استاندارد کالیبراسیون" بدست می‌آید که با استفاده از این منحنی و در هنگامی که ابزار در معرض غلظت ناشناخته قرار می‌گیرد، می‌توان مقدار غلظت ناشناخته یک نمونه‌ی تحت بررسی را تعیین کرد.



شکل ۱-۱: نمونه‌ای از منحنی کالیبراسیون خطی رسم‌شده برای هفت نقطه

حال ممکن است این سوال پیش بیاید که آیا استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون برای ابزار مشابه یا ابزاری که در معرض آنالیتی مشابه (به‌منظور تعیین غلظت) قرار می‌گیرند ممکن است یا خیر؟

^۱ Fitting

یعنی در خط تولید یک کارخانه که مجموعه‌ای از ابزارهای مشابه تولید می‌شوند آیا می‌توان با رسم منحنی کالیبراسیون برای یکی از ابزارها آن منحنی را به‌عنوان منحنی استاندارد کالیبراسیون آن ابزار در نظر گرفت و سپس از این منحنی برای پیش‌بینی دیگر غلظت‌های ناشناخته در ابزارهای مشابه استفاده کرد یا خیر؟ باید بگوییم که انجام چنین کاری به‌طور کامل عملی نیست اما می‌توان از منحنی کالیبراسیون ابزار اولیه که به‌عنوان مرجع استاندارد استفاده کرد سپس این منحنی کالیبراسیون را به ابزاری با ساختار مشابه یا به ابزاری که پارامتر مشابهی را اندازه‌گیری می‌کنند (که اختصاصاً آن‌ها را ابزار ثانویه می‌نامیم) اعمال کرد. به‌عنوان نمونه منحنی کالیبراسیون یک حسگر (با یک مکانیزم کارکرد) قابلیت اعمال به حسگری دیگر (با مکانیزم کار متفاوت) را دارا می‌باشد. فقط باید در نظر داشت در ابزار ثانویه باید فرآیند کالیبراسیون برای چند نقطه کمتر از تعداد نقاط ابزار مرجع استفاده کرد. به چنین فرآیندی انتقال کالیبراسیون گفته می‌شود. خوب ممکن است سوال پیش بیاید که اگر قرار است پاسخ ابزار را برای چند نقطه در ابزارهای ثانویه اندازه‌گیری کنیم چنین کاری چه مزیتی خواهد داشت؟ در پاسخ باید بگوییم که فرآیند کالیبراسیون فرآیندی بسیار زمان‌بر و پرهزینه است و در خط تولید انبوه کارخانه‌ها که دارای خط تولیدی با تیراژ بالا هستند، اعمال روشی که باعث شود تعداد نقاط کمتری برای رسم منحنی کالیبراسیون هر ابزار مورد نیاز باشد، باعث صرفه‌جویی اساسی در هزینه‌های تولید می‌شود. اکنون در این پایان‌نامه ما نیز سعی کردیم انجام فرآیند رسم منحنی و انتقال کالیبراسیون را برای حسگرهای گازی مشابه و همچنین یک حسگر در زمان‌های متفاوت بررسی کنیم. برای رسم منحنی کالیبراسیون و همچنین انجام انتقال کالیبراسیون از روش رگرسیون^۱ استفاده خواهیم کرد و سعی بر آن داریم تا با استفاده از چند روش متفاوت و مقایسه میان آن‌ها، بهترین روش را برای انتقال کالیبراسیون بیابیم. سابقاً، انتقال کالیبراسیون بیشتر دو مورد ابزار اسپکتروسکوپیک مورد استفاده قرار می‌گرفت [۱] اما اخیراً در مورد حسگرهای گازی با مکانیزم‌های کاری مختلف نیز انتقال کالیبراسیون انجام شده است. به‌عنوان

^۱ regression

نمونه انتقال کالیبراسیون میان دو آرایه‌ی حسگری^۱ که از حسگرهایی با مکانیزم کاری متفاوت تشکیل شده است، نیز تحت تحقیق قرار گرفته است [۲]. اما در یکی از بهترین نمونه‌ها که در این پایان‌نامه سعی در بهبود آن از نظر دقت انتقال کالیبراسیون انجام شده داریم، فونولوسا^۲ و همکاران [۳] فرآیند انتقال کالیبراسیون را میان دو آرایه‌ی حسگری با حسگرهای یکسان و در یک آرایه‌ی حسگری در زمان‌های متفاوت بررسی کردند. اکنون سعی می‌کنیم که در فصل‌های آینده نخست آرایه‌ی حسگری را معرفی کرد و سپس به بیان اصول ریاضی مورد نیاز برای رسم منحنی کالیبراسیون و همچنین انتقال کالیبراسیون بپردازیم. سپس در فصل نهایی از انتقال کالیبراسیون برای تشخیص کمی و کیفی گاز متان با استفاده از آرایه‌های حسگری بپردازیم. امید است که با یافتن بهترین روش‌های انتقال کالیبراسیون با دقت بالا قدم مهمی در مسیر تولید در مقیاس صنعتی آرایه‌های حسگری برای تشخیص گاز متان برداریم.

^۱ Sensor array

^۲ Fonollosa

فصل دوم:

آشنایی با سکرها و آرایه های سکر می

۲-۱- ضرورت استفاده از حسگرهای گازی

در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای ایجاد ابزارهایی جهت تحلیل و شناسایی ترکیبات شیمیایی که از نظر اقتصادی ارزان و به صرفه باشد و همچنین برای تحلیل و شناسایی این ترکیبات نیازمند نیروی متخصص نباشد انجام گرفته است. این تلاش‌ها عمدتاً ناشی از نیازهای ایجاد شده در اثر تغییر سبک زندگی بشر می‌باشد، علاوه بر این مشکل تشخیص و دسته‌بندی و متعاقباً تعیین مقدار کمی گونه‌های شیمیایی امری ضروری در جهت محدوده وسیعی از کاربردهای مختلف مانند کاربرد در صنعت [۴] کشاورزی [۵] پزشکی [۶] کاربردهای خانگی [۷] و محیطی [۸] می‌باشد. شناسایی سریع و تعیین مقدار کمی گونه‌های شیمیایی در کنترل و بهینه‌سازی فرآیندهای صنعتی و راکتورهای زیستی دارای اهمیت بالایی است. بهینه‌سازی فرآیند احتراق می‌تواند منجر به بهبود قابل توجهی در ذخیره منابع انرژی تجدیدناپذیر شود چنانکه می‌تواند موجب بهبود بازده و در نتیجه صرفه‌جویی در صنایع دیگری مانند صنایع شیمیایی و فولاد و کاغذ و چوب و ... شود. توانایی ثبت و اندازه‌گیری دقیق نشت گازهای قابل اشتعال و انفجار در جلوگیری از وقوع انفجار و حوادث غیر عمد امری مهم است. امروزه توجه بسیاری به بحث امنیت در محیط کار و محیط خانگی و همچنین کنترل کیفیت محصولات تولیدی مختلف مانند مواد غذایی و محصولات کشاورزی می‌شود. اخیراً نیاز زیادی در محدوده تشخیص پزشکی و ثبت مداوم پارامترهای شیمیایی در حین مراقب‌های شدید پزشکی ایجاد شده است. کاربردهای پزشکی عمدتاً در محدوده‌ی تحلیل تنفسی و تشخیص عفونت‌ها و بیماری‌ها و آلودگی‌های باکتریایی و ویروسی می‌باشد. کاربردهای محیطی شامل کنترل کیفیت هوا چه در محیط داخلی و چه خارجی، واحدهای صنعتی دارای توانایی بالقوه در آلودگی هوا، آلودگی‌های گیاهان و خاک و در محل‌های دفن زباله و تصویه فاضلاب می‌باشد. پیشرفت‌های سریع در فناوری حسگری موجب ایجاد ابزارهای مختلفی شده است که توانایی تشخیص آلودگی‌های محیطی را دارند. آن‌ها کاربردهای تجاری وسیعی در تشخیص گازها و هشداردهی دارند. سه فاکتور اساسی در این نوع تشخیص در نظر گرفته شده است: راحتی

کاربری، تولید صنعتی و بحث امنیت.

در دهه گذشته علاقه‌ی فزاینده‌ای در توسعه و تجاری سازی ماشین‌های بویایی و بینی‌های الکترونیکی بوجود آمده است. ثبت بو در هوای محیطی یک چالش مهم در فناوری اندازه‌گیری می باشد. قابل ذکر است که هر بو می تواند ناشی از یک گاز منفرد یا ناشی از مجموعه‌ای از گازهای مختلف باشد. در مثال‌های ذکر شده در بالا ابزارهای بر پایه‌ی حسگرهای گازی به طور خاص بسیار کاربردی هستند. در ثبت و تحلیل‌های مرسوم گازها حسگرهای گازی دارای مزایای زیادی هستند و دلیل این امر اینست که اینکه امکان کوچک سازی آن‌ها از نظر اندازه، قیمت ارزان و به صرفه در تولید و نگهداری، زمان پاسخ‌دهی کوتاه و ساخت آسان آن‌ها وجود دارد. اخیراً حسگرهای گازی نقش مهم و تجاری‌ای را در شناسایی و تشخیص و کنترل گازهای مضر و سمی در محیط جو ایفا می کنند. حسگرهای گازی گونه‌ای از حسگرهای شیمیایی می‌باشند. براساس تعریف اخیر^۱ IUPAC یک حسگر شیمیایی "وسیله‌ای است که اطلاعات شیمیایی که در محدوده‌ی تعیین غلظت یک گاز بخصوص تا تعیین ترکیب کلی گاز می شود را به شکل یک سیگنال مفید قابل تحلیل تبدیل می‌کند." اطلاعات شیمیایی ممکن است از یک واکنش شیمیایی آنالیت بدست‌آید یا از خواص فیزیکی سیستم مورد تحقیق قرار بگیرد. تمام حسگرهای شیمیایی شامل یک ماده‌ی شیمیایی حساس (گیرنده) که به یک مبدل متصل شده است می‌باشند. در واحد اولیه اطلاعات شیمیایی به گونه‌ای از انرژی که باید توسط مبدل اندازه‌گیری شود تبدیل می‌شوند. گیرنده وظیفه-ی انتخاب‌گری برای اندازه‌گیری‌ها را دارد. مبدل قطعه‌ای است که توانایی تبدیل انرژی‌ای که اطلاعات شیمیایی را در مورد نمونه‌ی تحت اندازه‌گیری حمل می کند به یک سیگنال قابل تحلیل مفید دارد. گیرنده اصولاً به گونه‌ای است که انتخاب‌گری شیمیایی را انجام نمی‌دهد. برهمکنش بین یک ملکول آنالیت و گیرنده می تواند معکوس‌پذیر باشد یعنی اینکه پس از حذف گاز تحت اندازه‌گیری ماده‌ی تحت اندازه‌گیری از سطح حسگر جدا می‌شود و حسگر به حالت اولیه بر می‌گردد یا

^۱ International Union of Pure and Applied Chemistry

اینکه می‌تواند به شکل معکوس ناپذیر باشد یعنی هنگام اندازه‌گیری یک واکنش شیمیایی رخ می‌دهد و لایه‌ی حساس دچار انقضا شده و کارایی خود را از دست می‌دهد. گیرنده و مبدل بعنوان قسمت‌های مختلفی از حسگرها ممکن است بر اساس اصول مختلفی کارکنند بنابراین محدوده‌ی کاربردهای مختلفی دارند که می‌توانند برای موارد زیر مورد استفاده قرار گیرند:

- شناسایی برخی از شرایط شیمیایی مانند حضور یا عدم حضور مطلق یک ماده‌ی شیمیایی از پیش تعریف شده، یا یک ماده‌ی مضر و خطرناک
- تعیین خاص یک ماده‌ی شیمیایی
- دسته بندی گازهای پیچیده
- تحلیل شیمیایی و کمی و کیفی ترکیب‌های گازی شامل چند نوع گاز مختلف

محدوده‌ی کاربرد حسگرهای گازی توسط مشخصه‌های اندازه‌گیری آنها تعریف می‌شود. استراتژی سنتی^۱ در روش‌های حسگری بر اساس وجود یک تک سنسور است تا اطلاعات شیمیایی را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل کند. انتخاب‌گری^۲ از طریق شناسایی ملکول‌های آنالیت در محل گیرنده بدست می‌آید. در این دیدگاه گیرنده‌ی خاص باید به گونه‌ای سنتز شود تا توانایی به دام انداختن آنالیت مورد نظر را به شکل قابل‌اتکا و با انتخاب‌گری بالا داشته باشد. بنابراین، استراتژی سنتی نیازمند یک حسگر شدیداً انتخاب‌گر برای هر نمونه‌ی تحت آزمایش می‌باشد. این دیدگاه به طور خاص بنابر حداقل دو دلیل قابل‌استفاده نمی‌باشد: نخست، سنتز گیرنده‌ی خاص به‌آسانی امکان‌پذیر نمی‌باشد و از هر دو منظر شیمیایی و تکنولوژیکی یک چالش بزرگ محسوب می‌شود. این امر به‌آسانی قابل دستیابی نمی‌باشد که ناشی از مکانیزم کارکرد حسگر و بخصوص نحوه‌ی کارکرد گیرنده و مبدل می‌باشد. درثانی، این دیدگاه برای تحلیل ترکیب‌های گازی پیچیده چه از

^۱ The traditional strategy

^۲ Selectivity

لحاظ کمی^۱ (منظور تعیین غلظت کمیت مورد نظر می باشد) و چه از لحاظ کیفی (تعیین نوع گازهای موجود در ترکیب گازی) غیرعملی می باشد و همچنین بنابر تجربه گیرنده ها انتخاب گری مناسبی را از خود نشان نمی دهند. به هر حال در موقعیت های خاص و تحت شرایط کار کنترل شده سیگنال خروجی ممکن است اطلاعات انتخاب گری را در مورد یه ترکیب خاص فراهم کند که البته در آن احتیاجی به تغییر خاصی در نمونه ی تحت اندازه گیری نباشد. بنابراین، حسگرهای مرسوم به طور معمول به گونه ای طراحی شده اند که تحت شرایط خاصی و برای آنالیت های خاصی و در نمونه های تحت اندازه گیری خاصی عمل کنند. آن ها اصولاً شناسایی ارزان بسیاری از گونه های شیمیایی را به همراه شرح آسان نتایج اندازه گیری ارائه می کنند. حسگرهای گاز ایده آل باید قابل تکیه، حساس^۲، انتخاب گر^۳ و قابل برگشت باشند. دستیابی به این ویژگی ها در عمل کار آسانی نمی باشد. بعنوان نمونه اغلب عناصر حسگری انتخاب گری مورد نظر را بدست نمی آورند که این یک مشکل کلیدی می باشد زیرا کارکرد ابزار تحلیلی به گونه ای است که برای تعیین مقدار کمی مورد تحت اندازه گیری احتیاج به شناخت نوع آن گونه و در حقیقت انتخاب گری دارد. یکی از موضوعات مورد تحقیق در فناوری حسگرهای گازی تحلیل کمی و کیفی محیط های شیمیایی می باشد که با مشخصه یابی هوا در حین حضور چند گونه ی شیمیایی اتفاق می افتد. محدودیت در حساسیت ناشی از خواص بنیادی در مکانیزم حسگری می باشد. این مشکل بدلیل مکانیزم حسگری حسگرهای گازی به طور کامل قابل رفع نیست. به هر حال روش هایی برای کاهش تاثیر گونه های شیمیایی تداخل کننده وجود دارد. اخیراً استراتژی ای تحت تحقیق قرار گرفته است که مکمل استراتژی حسگری شیمیایی سنتی می باشد که شامل استفاده از سیستم هایی بر مبنای :

- آرایه های حسگری
- پردازش سیگنال

^۱ quantitative

^۲ sensitive

^۳ reversibility

• تحلیل اطلاعات

می‌باشد. مزیت این استراتژی شامل کاربرد در نوع خاصی از حسگرها نمی‌باشد اما می‌توان با استفاده از آن در حسگرهای تجدید پذیر که قابلیت برگشت‌پذیری دارند برای تحلیل گازهای چند مولفه‌ای (ترکیب چند گاز مختلف) استفاده کرد.

۲-۲- آرایه‌های حسگری

به‌طور عمومی یک آرایه‌ی حسگری شامل مجموعه‌ای از حسگرهاست که اطلاعاتی را در مورد نمونه‌ی تحت بررسی جمع‌آوری می‌کنند. در کاربردهای شیمیایی، این امر شامل چندین حسگر است که دارای مقدار زیاد یا اندکی همپوشانی در حساسیت نسبت به گازهای مختلف هستند. آرایه‌ی حسگرهای گازی به‌منظور تبدیل اطلاعات شیمیایی در مورد ترکیب‌های گازی چندتایی به مجموعه‌ای از سیگنال‌های قابل اندازه‌گیری استفاده می‌شود. حسگرها در این دستگاه به‌طور همزمان و مستقل مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین آن‌ها می‌توانند بعنوان واحدهای مستقل حسگری در حین انجام فرآیند تلقی شوند. پاسخ چند متغیره‌ی^۱ یک آرایه‌ی حسگری توسط تمام عناصر حسگر ایجاد می‌شوند. مجموعه‌ی حسگرها باید توسط تمامی محدوده‌ی شیمیایی ممکن (تمام ترکیبات گازی در دسترس) مشخصه‌یابی شوند. در این حالت پاسخ آرایه‌ی حسگری به بزرگترین مجموعه ممکن از آنالیت‌های در دسترس پاسخ دهی می‌کند. نخستین گزارش در مورد آرایه‌های حسگری توسط پرساود و داد^۲ [۹] در اوایل دهه هشتاد میلادی ارائه شد. استفاده از این ابزار از عملکرد سیستم بویایی زیستی الهام گرفته شده است. آرایه حسگری بر این فرض استوار است که تداخل حساسیت حسگرهای گازی غیر قابل اجتناب است.

^۱ Multivariate response

^۲ Persaud & Dodd

۲-۱-۲- تداخل حساسیت

تداخل حساسیت در پاسخ حسگرهای مختلف از حسگری به حسگر دیگر متفاوت است و اغلب بر حسب درصد یا غلظت بیان می‌شود. منظور از تداخل حساسیت واکنش حسگر به گازهای دیگر (غیر از گاز اصلی که حسگر به آن واکنش می‌دهد) است که ممکن است با عملکرد آن تداخل ایجاد کند. قرار گرفتن یک حسگر در معرض گازی که گاز هدف نیست ممکن است اثری ناخواسته ایجاد کند که به شکل:

- پاسخ مثبت
- پاسخ منفی
- جلوگیری از پاسخ

بروز می‌کند.

پاسخ مثبت: به این معنی است که حسگر نه تنها به گاز هدف پاسخ می‌دهد بلکه به گاز دیگر نیز به خوبی پاسخ می‌دهد که این موجب می‌شود که کاربر حسگر فکر کند که گاز هدف حضور دارد در حالی که اینگونه نیست و گاز هدف حضور ندارد یا مقدار گاز هدف بیشتر از مقداری است که در واقعیت وجود دارد. بعنوان نمونه حسگر گاز کربن مونوکسید که به گاز هیدروژن به میزان ۶۰ درصد پاسخ مثبت دارد بنابراین اگر حسگر گاز کربن مونوکسید در معرض غلظت 200 ppm گاز هیدروژن قرار گیرد حضور 120 ppm گاز کربن مونوکسید را نشان می‌دهد. پاسخ منفی: هنگامی رخ می‌دهد که حسگر همزمان در معرض گاز هدف و گازی که موجب پاسخ منفی حسگر می‌شود قرار می‌گیرد مقداری بسیار کمتر از آنچه از گاز هدف در واقعیت وجود دارد را نشان می‌دهد. اگر این اتفاق رخ دهد کاربر ممکن است در معرض گاز هدف قرار بگیرد و با توجه به مقدار خوانده شده توسط حسگر نداند که در معرض خطر قرار دارد. بعنوان یک نمونه حسگر گوگرد دی اکسید پاسخ ۱۲۰ درصد منفی به حضور نیتروژن دی اکسید دارد بنابراین هنگامی که مثلا 6ppm گوگرد دی

اکسید و ppm نیتروژن دی اکسید به طور همزمان حضور داشته باشند حسگر مقدار صفر را نشان می دهد.

جلوگیری از پاسخ: مشابه با پاسخ منفی است با این تفاوت که هنگامی که گاز هدف و گازی که موجب عدم پاسخ حسگر همزمان وجود داشته باشند حسگر هیچگونه پاسخی را از خود نشان نخواهد داد و گاهی حتی روزها طول خواهد کشید تا حسگر به طور بعد از حضور گاز جلوگیری کننده از پاسخ ریکاوری کند و به گاز هدف پاسخ دهد.

به این دلیل و در تلاش برای حذف ویژگی تعریف شده در بالا حسگرها به عنوان واحدهای مستقل در یک پیکربندی آرایه‌ای به یکدیگر مرتبط شدند. عناصر حسگری در مقابل بسیاری از گونه‌های گازی شدیداً انتخاب‌گر نیستند اما به هر حال، باید به شکل رضایت بخشی قابلیت ریکاوری و دوام و توانایی حسگری گازهای مختلف را به خوبی داشته باشند. انتخاب گری هر کدام از عناصر حسگری به طور مسلم کم می باشد اما به هر حال ترکیب پاسخ حسگرهای مختلف یک الگوی مشخصه را ایجاد می کند که می تواند به عنوان یک "امضای" منحصر بفرد تلقی شود که به اثر انگشت الکترونیکی^۱ گونه‌های مختلف گازی مشهور است. پردازش سیگنال و متعاقباً تحلیل اطلاعات نیز برای استخراج اطلاعات مربوط به گاز تحت آزمون مورد نیاز هستند. یک آرایه حسگری می تواند هم اطلاعات کمی و هم اطلاعات کیفی را راجع به نمونه‌ی گازی تحت بررسی فراهم کند. این امر نشان دهنده‌ی توانایی آرایه‌ها در دسته‌بندی نمونه‌های مختلف و پیچیده به منظور تعیین غلظت هر کدام از اجزای یک ترکیب گازی هنگامی که ترکیب گازی شامل چندین گاز مختلف است، می باشد. به عبارت دیگر آرایه‌های حسگری به نوعی یکپارچه‌سازی را بمنظور بدست آوردن یک سیگنال منحصر بفرد برای نمونه های گازی پیچیده اما مشخص انجام می دهند. این امر بدون احتیاج به جدا کردن هر کدام از اجزا در یک ترکیب گازی چه پیش و چه حین تحلیل نمونه توسط آرایه انجام می

^۱ electronic fingerprint

شود. البته بدست آوردن یک سیگنال منحصر بفرد به نوعی یک عیب نیز به شمار میرود زیرا هنگامی که احتیاج به تحلیل دقیق کمی و کیفی یک ترکیب گازی باشد وجود یک سیگنال منحصر بفرد برای انجام اینکار جوابگو نیست اما مزیت اینکار زمانی است که طبقه بندی^۱ یک نمونه مورد نیاز است. یکی دیگر از نقص‌های بالقوه‌ی سیستم آرایه‌ی حسگری احتمال وقوع این امر می‌باشد که یک ترکیب ناشناخته دیگر نیز یک سیگنال "منحصربفرد" مانند ترکیب مورد نظر ما داشته باشد.

۲-۲-۲- ساخت آرایه‌ی حسگری

بسیاری از کارهایی که در این حوضه انجام شده است مربوط به مشخصه‌یابی حسگرها به شکل منفرد می‌باشد. به هر حال توجه اندکی به ساخت آرایه‌های حسگری صورت گرفته است. این دیدگاه به نوعی ناقص است زیرا ساخت چنین وسیله‌ای نیازمند حل مشکلات زیر است:

- محیط شیمیایی حسگرها
- توزیع فضایی گازهای مورد آزمون در محفظه‌ی اندازه‌گیری و تغییر این توزیع در طول زمان
- شرایط گرمایی، الکترومغناطیسی و الکتریکی محیط

حسگرهای گازی آرایه‌ای می‌توانند در یک محفظه قرار بگیرند یا در چندین محفظه قرار بگیرند. این امر بستگی به مکانیزم کاری حسگرها دارند. یک آرایه‌ی حسگری در مجموعه‌ای از محفظه‌های مجزا زمانی ترجیح داده می‌شود که حسگرها به طور منفرد می‌توانند در حین فرآیند اندازه‌گیری محصولات واسطه‌ای تولید کنند که می‌توانند پاسخ حسگرهای همسایه را تحت تاثیر قرار دهند. در این حالت محفظه‌ها می‌توانند توسط لوله‌های تفلنی به یکدیگر متصل شوند تا همگی تحت ترکیب گازی مورد بررسی قرار گیرند. محفظه باید هوابندی شده باشد و جنس آن از یک ماده‌ی عایق از نظر شیمیایی باشد. محفظه باید شامل ورودی و خروجی برای گاز باشد.

^۱ classification

پارامترهای هندسی این محفظه مانند حجم و شکل و محل قرارگیری ورودی و خروجی نحوه‌ی شارش جریان گاز و توزیع غلظت گاز درون محفظه را تحت تاثیر قرار می‌دهد، بنابراین چنین نکاتی نیز باید در نظر گرفته شوند. برای دوری از آثار ناشی از توزیع غیریکنواخت گاز در محفظه منطقی است که حسگر را در مقابل جریان گاز در نزدیکی محل تزریق گاز به محفظه قرار دهیم. یک آرایه‌ی حسگری ممکن است شامل بسیاری از حسگرها باشد که در فاصله‌ی بسیار اندکی از یکدیگر جای گرفته‌اند. در این حالت ممکن است حسگرهای همسایه با یکدیگر برهمکنش یا تداخل داشته باشند. این پدیده اغلب به عنوان "مکالمه‌ی متقابل"^۱ توصیف می‌شود. پاسخ حسگرهای منفرد فقط به گاز تحت بررسی بستگی ندارد بلکه به حسگر همسایه‌ی آن نیز بستگی زیادی دارد. از منظر پردازش سیگنال، مکالمه‌ی متقابل می‌تواند هم بعنوان نویز تصادفی یا به عنوان نویزی که الگوی خاصی دارد در نظر گرفته شود. منبع مکالمه‌ی متقابل می‌تواند متفاوت باشد بعنوان نمونه گرمایی یا الکترومغناطیسی باشد. این اثر می‌تواند به عنوان یک پدیده موضعی در نظر گرفته شود و بنابراین می‌توان با طراحی مناسب آرایه‌ی حسگری آن را از بین برد. شرایط شیمیایی و فیزیکی اطراف حسگر نیز مستقیماً تاثیرگذار هستند. پاسخ حسگر ممکن است بستگی به دمای گاز تحت بررسی و اطراف آن داشته باشد. بنابراین شرایط دمایی اطراف عناصر حسگری باید کنترل شوند. این امر را می‌توان به عنوان مثال قرار دادن حسگرها در یک محفظه‌ی ترمواستاتیک^۲ که دمای گاز را در یک سطح ثابت نگه می‌دارد محقق کرد. بعلاوه برخی از حسگرها به طور نسبی از توان اتلافی بالایی برخوردار هستند بنابراین عایق بندی گرمایی آرایه‌ی حسگری نیز امری مهم بشمار می‌رود. به این طریق می‌توان توان مصرفی حسگر اندازه‌گیری کننده را به حد اقل رساند. ساختمان آرایه‌ی حسگری به شکل شدیدی توسط فناوری اعمالی بر آن تعیین می‌شود. فناوری‌های متفاوتی امروزه در ساخت آرایه‌های حسگری تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرند. اخیراً در حوزه سیستم‌های

^۱ Sensors's cross talk

^۲ thermostatic chamber

میکروالکتروشمیایی (MEMS) کارهای زیادی انجام شده است. این قطعات توسط فناوری‌های لایه‌های نازک یا تکنیک‌های میکروماشین کاری^۱ ساخته می‌شوند [۱۰] و [۱۱] این فناوری اصولی‌ترین الزامات مورد نیاز را برای حسگرهای گازی فراهم می‌کند مانند: اندازه کوچک، حساسیت بالا در شناسایی غلظت‌های پایین، انتخاب‌گری مناسب، زمان پاسخ کوتاه و پایداری طولانی مدت. مزایای دیگر مانند توان مصرفی پایین، احتمال کارکرد آنلاین، قابلیت کنترل دمایی، اندازه کوچک، قیمت پایین و امکان یکپارچه‌سازی در تراشه با میکروالکترونیک و قیمت ساخت پایین آن‌ها را برای کاربری‌های مصرفی جالب کرده است. لایه‌های حساسی که در سطح زیرلایه‌های میکروماشین شده لایه‌نشانی می‌شوند دارای نوید بخش‌ترین ساختارها برای آینده هستند.

۲-۲-۳- خواص حسگرهای منفرد

توانایی اندازه‌گیری یک آرایه حسگری به مقدار بسیاری زیادی به توانایی مشخصه‌یابی هر کدام از حسگرها به شکل منفرد بستگی دارد، که این توانایی‌ها با اصول و نحوه کارکرد این حسگرها به شکل منفرد تعیین می‌گردد. عناصر حسگری در یک آرایه، مخصوص هر نوعی از ترکیبات داده شده نمی‌باشند و مسلماً آن‌ها به گونه‌ای انتخاب شده اند تا فقط به گروهی خاص از ترکیبات گازی پاسخ دهند. با توجه نیاز به این امر که یک آرایه‌ی حسگری نیازمند انتخاب درست حسگرها به شکل منفرد است ادغام این حسگرها در یک آرایه‌ی حسگری باید چندین معیار مهم را برآورده کند: دقت بالا، تجزیه و تحلیل مناسب، صراحت و تکرارپذیری، حساسیت بالا در مقابل گاز هدف، حداقل در حد متوسط انتخاب گر باشد (توانایی پاسخ به اجزای مختلف هر نمونه تحت بررسی را داشته باشد)، حساسیت پایین نسبت به رطوبت و دما داشته باشد، زمان پاسخ و ریکاوری^۲ کوتاه داشته باشد، محدودیت شناسایی آن اندک باشد، محدوده‌ی دینامیکی بالا داشته باشد، منحنی پاسخ (یا همان منحنی کالبراسیون) آن خطی باشد، دریفت و نویز پایین داشته باشد، دوام مناسب و

^۱ micromachining techniques

^۲ Response and recovery time

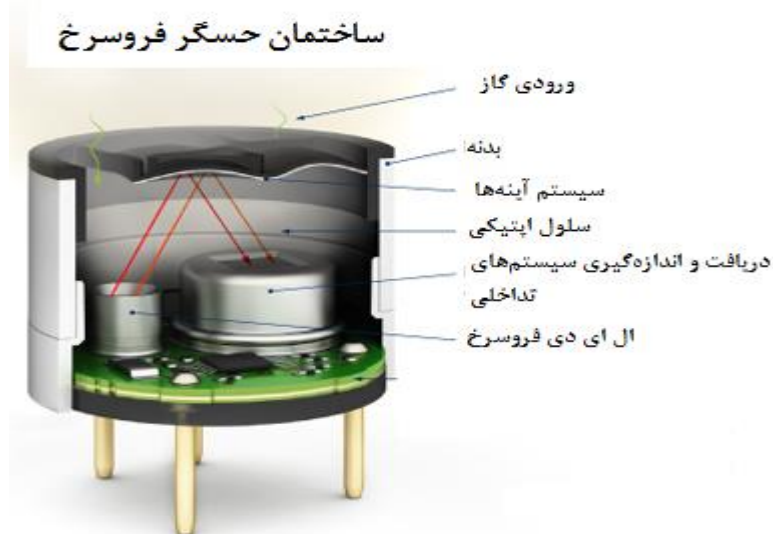
پایداری و حساسیت خود را در محیط های خشن داشته باشد. علاوه بر این وزن، ابعاد، توان مصرفی و ظرفیت گرمایی و عایق بندی گرمایی، و طراحی و محفظه حسگرها به منظور ارزیابی عملکرد آن ها مورد استفاده قرار می گیرند. البته که بدست آوردن تمام این ویژگی ها در عمل کار بسیار مشکلی می-باشد. آرایه های حسگری می توانند شامل عناصر حسگری مختلفی باشند که هر کدام بر اساس یک اصل کار می کنند و هر کدام معمولاً به یکی از گروه از حسگرهای زیر متعلق می باشند:

- اپتیکی (از پدیده های جذب، بازتاب، فلئورسانس و اپتوترمال^۱ برای اندازه گیری استفاده می کنند)
- الکتروشیمیایی (این حسگرها به دو گروه پتانسیومتریک و ولتومتریک تقسیم می شوند که گروه آخر شامل قطعات آمپرمتریک نیز می شود).
- الکتریکی (مقاومت های از لحاظ شیمیایی سنتز شده، دیودها و ترانزیستورهای اثرمیدان^۲)
- حساس به جرم^۳ (پیزوالکتریک)
- مغناطیسی برای اندازه گیری اکسیژن
- ترمومتری و کالومتری (حسگرهای رسانایی گرمایی، حسگرهای کاتالیزی)

^۱ opto-thermal effect

^۲ field effect transistors

^۳ mass sensitive



شکل ۱-۲: ساختار یک حسگر اپتیکی فرورسرخ

در میان انواع مختلف حسگرها که در آرایه‌های حسگری مورد استفاده قرار می‌گیرند قطعات الکتروشیمیایی، حسگرهای حساس به جرم، نیم‌رساناهای فلزی، ترانزیستورهای اثر میدان و شیمیایی مقاومتی (نوعی نیم‌رسانا) به‌طور خاص بسیار جالب هستند. حسگرهای الکتروشیمیایی بزرگترین گروه از قطعات حسگری می‌باشند (شکل ۲-۳). مزیت این حسگرها محدوده پاسخ خطی آنها می‌باشد که معمولاً مقدار آن بزرگتر از 10^4 می‌باشد. این قطعات معمولاً به تغییر رطوبت نسبی حساس نیستند. آنها همچنین به‌گونه‌های کاملاً متفاوتی از مواد شیمیایی در مقایسه با حسگرهای شیمیایی مقاومتی و حساس به جرم پاسخ می‌دهند. حسگرهای الکتروشیمیایی معمولاً به گازهایی پاسخ می‌دهند که خواص الکترواکتیو^۱ (گازهایی که از لحاظ الکتریکی فعال یا پاسخگو باشند) داشته باشند. بنابراین آنها به برخی از گروه‌های رایج از ترکیبها مانند هیدروکربن‌های اشباع شده پاسخگو نیستند. این حسگرها در حین اندازه‌گیری نمونه‌هایی که شامل اینگونه ترکیبات باشند فقط باعث افزایش نویز آرایه می‌شوند. مکانیزم حسگری این قطعات توسط الکترولیت و الکتروود همچنین پتانسیل ترمودینامیک الکتروود حسگر، میزان پخش، حل شوندگی در الکترولیت و تعداد الکترون‌هایی که توسط هر ملکول تولید می‌شود کنترل می‌شود. مشخصه‌یابی حسگرهای

^۱ Electroactive gases

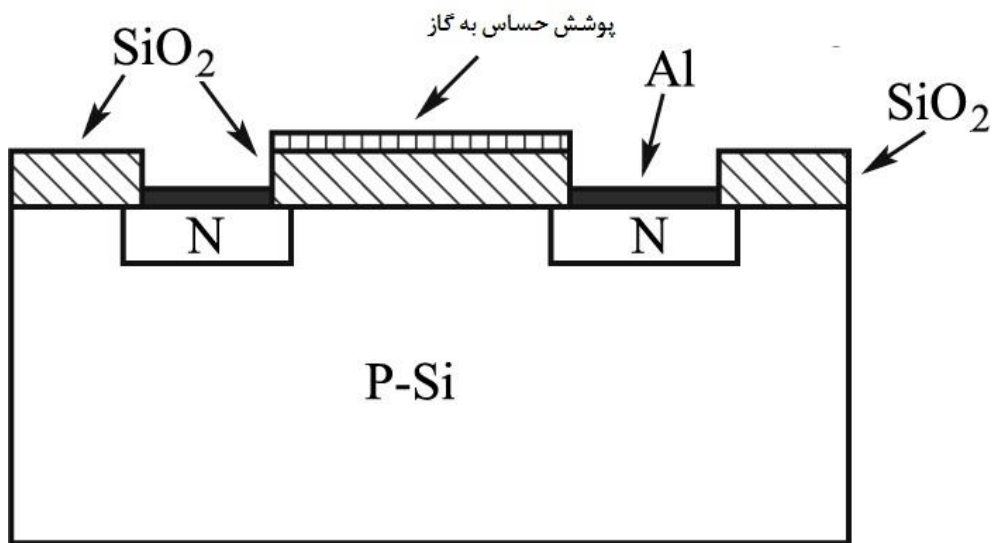
حسگرهای حساس جرمی توانایی خوبی در تشخیص غلظت‌های پایین را ارائه می‌کنند. به هر حال، انتخاب‌گری آن‌ها پایین می‌باشد. حساسیت این دو نوع حسگر به یک ماده‌ی خاص بستگی به نوع غشا حساس دارد. این حسگرها می‌توانند محدوده وسیعی از گونه‌های شیمیایی را شناسایی کنند که ناشی از محدوده وسیع پوشش‌های حساس به گاز در دسترس برای آن‌ها می‌باشد. به هر حال این حسگرها از نسبت سیگنال به نویز ضعیفی (SNR) برخوردار هستند. مداری که برای حسگرهای حساس به جرم مورد نیاز است بسیار گران و پیچیده می‌باشد. ترانزیستور اکسید فلزی نیم‌رسانای اثرمیدان^۲ (MOSFET) یک قطعه مبدل می‌باشد که تغییرات فیزیکی و شیمیایی را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل می‌کند. مکانیزم حسگری در MOSFET بر اساس این اصل است که ولتاژ آستانه در این قطعه بمجرد برهمکنش ماده گیت که عموماً یک فلز کاتالیستی (پوشش حساس به گاز شکل ۲-۴) می‌باشد با گازهای خاص که عموماً ناشی از تغییر تابع کار فلز و لایه‌های اکسیدی می‌باشد تغییر می‌کند. این تغییرات ناشی از قطبی شدن سطح و رابط سطوح فعال کاتالیستی می‌باشد. حسگرهای ترانزیستوری اثر میدان عموماً با روش‌های استاندارد میکروساخت یا فناوری میکروماشین کاری ساخته می‌شوند. در حالت استفاده از میکروماشین کاری حسگرهای گیت دوگانه معلق^۳ (HSGFET) ساخته می‌شوند. حسگرهای گازی ترانزیستور اثر میدان مزایای متعددی دارند که ناشی از فناوری سیماس^۴ می‌باشد. توانایی تکرارپذیری این قطعات بسیار خوب می‌باشد که می‌توانند به مدت طولانی استفاده گردند و بعلاوه بسیار کوچک و ارزان نیز می‌باشند. البته آن‌ها معایبی نیز دارند. بعنوان نمونه می‌توان از ناپایداری آن‌ها نام برد که به ماده حسگری کننده استفاده شده بستگی دارد. بعلاوه ویژگی‌های این قطعات بستگی به شارش گاز و دمای کار آن‌ها دارد. بنابراین کنترل محیط اطراف در آن‌ها مهم می‌باشد.

^۱ surface acoustic wave

^۲ metal-oxide-semiconductor field-effect transistor

^۳ hybrid suspended gate FET

^۴ CMOS technology



شکل ۲-۳: ساختار یک MOSFET

حسگرهای مقاومتی شیمیایی بعنوان حسگرهای نیمرسانا توصیف می‌شوند که این امر ناشی از اصول کار آن‌ها می‌باشد که بر اساس تغییر رسانایی ماده حسگری در حضور گازهای اکساینده و کاهشنده می‌باشد. ترکیبات آلی مختلف، پلیمرهای رسانا و اکسیدهای فلزی مانند SnO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3 در این فناوری از حسگرها استفاده می‌شود. پلیمرهای رسانا مزایای فراوانی نسبت به دیگر مواد حسگری دارد. یک آرایه که با حسگرهای پلیمری مجهز شده است می‌تواند توانایی تفکیک پذیری بالایی را برای گازها بدست آورد که این امر ناشی از آن است که پلیمرهای مختلف سطوح پاسخ متفاوتی را به یک نمونه گازی داده شده می‌دهند. محدوده وسیعی از مواد پلیمری در دسترس هستند که به طور نسبی ارزان هستند و آماده‌سازی آن‌ها نیز آسان می‌باشد. حسگرهایی که از مواد پلیمری ساخته شده اند می‌توانند در شرایط رطوبت نسبی بالا نیز مورد استفاده قرار گیرند. آن‌ها پاسخ خطی بالایی را به بسیاری از گازها از خود نشان می‌دهند و در دمای اتاق نیز عمل می‌کنند بنابراین توان مصرفی آن‌ها بسیار پایین می‌باشد. این امر به این معنی هستند که این حسگرها می‌توانند در تجهیزات قابل حمل که با باتری کار می‌کنند مورد استفاده قرار گیرند. شرایط مداری مورد نیاز برای این نوع از حسگرها که بتوانند با آن سیگنال مناسبی را ارسال کنند بسیار آسان بوده و فقط نیاز است تا یک تغییر در مقاومت اندازه‌گیری شود. عیب اصلی

این گروه از حسگرها عمر کم آن‌ها می باشد که موجب دریافت^۱ در آن‌ها می شود. حسگرهای نیم‌رسانای اکسید فلزی به عنوان یکی از فناوری‌های بنیادین در کاربری‌های آرایه‌های حسگری در نظر گرفته می‌شوند که این امر ناشی از مزایای این نوع قطعات می‌باشد مانند: حساسیت بالا، زمان-پاسخ و ریکاوری کوتاه، تکرارپذیری، وزن و ابعاد کوچک و سادگی در کارکرد، محدوده گازهای زیاد مناسب برای حسگری با استفاده از این دسته از حسگرها، قیمت پایین و انعطاف پذیری بالا به-منظور تولید. اگرچه حسگرهای گازی نیم‌رسانا به طور وسیعی بعنوان ابزار کم‌ارزشی جهت شناسایی گازهایی مانند متان، پروپان و کربن مونوکسید شناخته می‌شوند اما آن‌ها دارای نقص‌های دیگری نیز می‌باشند مانند: عدم وجود انتخاب‌گری، پاسخ‌های غیرخطی برای برخی از ترکیبات، دریافت طولانی مدت، تغییرات در مقاومت اولیه، تخریب عنصر حسگری و طول عمر کم آن، دمای کارکرد به طور نسبی بالای آن‌ها (معمولا بالای ۳۰۰ درجه سانتیگراد)، هیستریزیس (پدیده ای که در آن مقدار یک ویژگی فیزیکی پس از تغییر در عامل بوجود آورنده آن با تاخیر پاسخ می دهد یا پس از یازگشت آن عامل بوجود آورنده به مقدار اولیه خود دیگر این کمیت فیزیکی آن مقدار اولیه را نداشته و دچار افت می‌شود) و حساسیت نسبت به تغییرات رطوبت و دما. بنابراین هدف مهم در توسعه حسگرهای مقاوم‌تی شیمیایی بهبود مشخصه یابی آن‌ها می‌باشد. این امر می تواند به طرق مختلف محقق گردد، از آنجایی که پاسخ حسگرهای نیم‌رسانا به گاز هدف به عوامل بسیاری بستگی دارد. بعنوان نمونه بهبود انتخاب‌گری و حساسیت و زمان پاسخ این قطعات از طریق روش‌های زیر قابل دستیابی هستند:

- انتخاب نیم‌رسانا با خواص ذاتی مناسب (اکسید های فلزی مانند $\text{SnO}_2, \text{ZnO}, \text{TiO}_2$ یا مواد آلی مانند پلیمرهای رسانا)
- افزودن کاتالیزورها یا افزودنی‌های سطحی خاص تر

^۱ دریافت یا رانش در حسگرها پدیده‌ای است که بعنوان نمونه اگر حسگر دوبار در مقابل یک غلظت ثابت قرار بگیرد مقدار متفاوتی را نشان می‌دهد که این امر می‌تواند ناشی از تغییرات فیزیکی در عنصر حسگری یا تغییرات در مدار آرایه یا تغییرات دمایی شدید یا تماس با برخی از گازهای خاص باشد.

- دوپ کردن^۱ بالک یا سطح
- انتخاب مناسب پارامترهای فیزیکی لایه حسگری کننده (تخلخل داخلی، بلوری بودن و ساختار بلوری، اندازه دانه، ارتباط دانه با دانه، مورفولوژی سطح، میکروساختار بودن لایه)
- کاربرد فناوری‌های مختلف در لایه نشانی و تشکیل آن‌ها بر روی سطح زیرلایه
- فرآیندهای افزایش طول عمر و روند پیش آماده سازی
- ساخت لایه‌ی حسگری کننده، بخصوص سطح آن و کاربرد پوشش دهی‌های سطح بعنوان نمونه غشا و یک فیلتر پخش مانند SiO_2 در سطح نیم‌رسانا
- انتخاب مناسب ماده و شکل هندسی زیرلایه
- انتخاب دقیق ماده و پیکربندی الکترودها
- و انتخاب ساختار حسگر و محفظه

۲-۲-۴- پارامترهای کاری

مشخصه‌یابی حسگرها می‌تواند توسط برخی از پارامترهای کاری به سمت برخی از حوزه‌ها پیش رود. مکانیزم حسگری گاز موجب می‌شود که شرایط عمل کردن حسگرهای مقاومتی در درجه اول توسط دما، نرخ شارش نمونه، فشارهای جزئی گازها یا پتانسیل (bias) تعیین شود. این عوامل ممکن است ثابت باشند یا با زمان در حین اندازه‌گیری، تغییر کنند. این تغییرات می‌تواند تعیین شده (برنامه ریزی شده) باشد و توسط نمونه یا حسگر کنترل شود یا به طور تصادفی باشد.

۲-۲-۵- حالت کارکرد

به طور اصولی، واژه حالت کارکرد به معنی یک الگو یا روشی است که بکار گرفته می‌شود تا دستگاه کار کند. در تجربه، این امر شرح شرایطی است که تجهیزات تحلیلی تحت آن کار می‌کنند. به طور معمول، حالت کارکرد توسط یک فرآیند عملی تعیین می‌شود. محیط حسگر، روش

^۱ doping

اندازه‌گیری پاسخ حسگر و پارامترهای کاری از این جمله می باشد. حالت کارکرد ممکن است پارامترهای عملکردی حسگرهای نیم‌رسانا را تحت تاثیر قرار دهد زیرا می‌تواند حالت های مختلف این قطعات را حین اندازه‌گیری تحت تاثیر قرار دهد. عموماً هنگامی که در مورد حسگرهای گازی صحبت می‌کنیم منظور ما این است که این حسگر گازی می‌تواند در دو حالت پایدار و غیرپایدار^۱ باشد. به طور بدیهی حالت نخست (پایدار) زمانی حاصل می‌شود که شرایط پایدار باشند و در طول زمان تغییر نکنند و عنصر حسگری کننده در گاز اطراف خود در تعادل باشد. در قطعات تجاری بهتر است اندازه‌گیری سیگنال پاسخ در این حالت انجام گیرد. در حالت پایدار پردازش و تحلیل سیگنال پاسخ حسگر برای انجام فرآیند تفکیک پذیری گازها بسیار آسان‌تر از حالت غیر پایدار می‌باشد، به هر حال هنگامی که یک حسگر در حالت غیر پایدار است اطلاعات بسیاری در مورد گاز تحت بررسی از دست می‌رود. نخست اطلاعاتی از سینتیک^۲ فرآیند که موجب پاسخ حسگر می‌شوند دیگر در دسترس نمی‌باشد زیرا در بسیاری از کاربردهای حسگرهای شیمیایی، اطلاعات نه تنها از سیگنال پاسخ حسگر در حالت پایدار بدست می‌آید بلکه می‌تواند از سینتیک پاسخ نیز بدست آید. بنابراین دیدگاهی که اخیراً بسیار تحت توجه قرار می‌گیرد اندازه‌گیری پاسخ حسگر در حالت ناپایدار کار کردن آن می‌شود که در این حالت حسگر با محیط شیمیایی اطراف خود در تعادل نمی‌باشد. پاسخ حسگر در حالت ناپایدار وابسته به زمان (به نوعی تابعی از زمان) می‌باشد که البته می‌تواند این حالت، موقتی باشد. اینکار موجب بدست آوردن اطلاعاتی می‌شود که در تقویت توانایی تفکیک پذیری حسگرهای مقاوم‌تری شیمیایی مفید می‌باشد. به همین دلیل حسگرهای مقاوم‌تری برای کارکرد در این حالت شدیداً مورد توجه می‌باشند. حالت کارکرد همانطور که قبلاً ذکر شد می‌تواند به دو گروه استاتیک یا دینامیک طبقه‌بندی شود. در حالت استاتیک هر کمیتی که بر حسگر اثر می‌کند در گذار زمان ثابت است و تغییری نمی‌کند. به عبارت دیگر، قطعه‌ای که در

^۱ Stable and unstable conditions

^۲ kinetics

معرض گاز قرار می‌گیرد تحت حالت ایستا می‌باشد. حالت دینامیک بر اساس تغییر پارامترهای کاری با زمان می‌باشد. یک نوع خاص از این نوع عملکرد تکنیکی بر اساس نوسان سیگنال می‌باشد. در این حالت تغییر کمیت‌هایی که بر روی حسگر یا نمونه عمل می‌کنند توسط دامنه و فرکانس مشخصه‌یابی می‌شوند. تکنیک‌های حالت کار دینامیک می‌توانند به چهار گروه تقسیم شوند:

- مدولاسیون (نوسان) پارامترهای اندازه‌گیری مانند پتانسیل (بایاس) یا فرکانس (طیف نگار امپدانس^۱) یا حالت کارکرد ولتاژ متناوب یا AC [۱۲]
- مدولاسیون پارامترهای کاری حسگرهای گازی [۱۳] و [۱۴] و [۱۵]
- مدولاسیون جریان گاز [۱۶]
- مدولاسیون غلظت گاز [۱۵] و [۱۳]

در حالت کار ولتاژ متناوب، یک موج دوره‌ای (مثلا سینوسی) به حسگر به عنوان ولتاژ مرجع^۲ به جای ولتاژ ثابت^۳ به ورودی حسگر وارد می‌شود. البته ولتاژ در هیتر حسگر ثابت نگه داشته می‌شود. تفکیک‌پذیری گاز در حالت ولتاژ متناوب بهبود میابد که این امر با اندازه‌گیری پارامترهای الکتریکی مختلف حسگر (مانند رسانایی یا ظرفیت) در مقادیر فرکانس‌های متفاوتی که توسط منبع ولتاژ مرجع تولید می‌شود امکان پذیر است. این کار مزایای زیادی دارد، همانند سال‌های گذشته، مدولاسیون دمای کاری حسگرهای اکسید فلزی یکی از روش‌های رایج مورد استفاده برای تقویت انتخاب گری حسگر می‌باشد [۱۴] این حالت شامل تغییر سینتیک پاسخ حسگر از طریق تغییر دمای کارکرد قطعه می‌باشد. هنگامی که دمای کاری حسگر گازی دچار نوسان (مدولاسیون) می‌شود، سینتیک برهمکنش گاز-حسگر تغییر می‌کند و این موجب الگوی مشخصی در پاسخ‌ها به

^۱ impedance spectroscopy

^۲ reference voltage

^۳ DC

ازای دماهای مختلف می شود. مدولاسیون دمایی می تواند به دو گروه زیر تقسیم گردد:

- تغییرات آنی گرمایی^۱
- چرخه دمایی (نوسان)^۲

در دیدگاه تغییر آنی گرمایی، ولتاژ به هیتر حسگرها توسط یک تابع ناپیوسته‌ی پله‌ای^۳ (بعنوان نمونه ولتاژ هیتر از بالا به پایین به طور مداوم عوض می شود) یا یک سیگنال پالسی اعمال می شود. تفکیک پذیری در تغییر آنی پاسخ‌ها که توسط تغییر در دما بوجود آمده است اجرا می شود. در نوسان دمایی، ولتاژ هیتر حسگر توسط یک تابع پیوسته تغییر می کند. انواع مختلفی از موج های پیوسته مدولاسیون (مانند سینوسی، مثلثی، پله‌ای و...) می توانند برای نوسان دمایی مورد استفاده قرار گیرند. حسگرهای سرامیکی نیم‌رسانا (مانند حسگرهای تجاری TGS) روی زیرلایه‌ای با اینرسی گرمایی بالا لایه‌نشانی شده‌اند و بنظر کاندیدای مناسبی برای نوسانات دمایی به نظر نمی‌رسند. تحت این شرایط فرکانس های مدولاسیون بسیار پایینی می تواند مورد استفاده قرار می گیرد که نتیجه‌ی آن زمان‌های طولانی اندازه‌گیری که تقریباً انجام آن ها غیرعملی است می شود. با گسترش فناوری میکروسیستم‌ها و در نتیجه در دسترس بودن زیرلایه‌های میکروماشین کاری شده برای حسگرهای گازی اکسید فلزی می تواند موجب این شود که حسگرها را بتوان به شکل موثرتری دچار مدولاسیون دمایی کرد. اثر مدولاسیون جریان گاز ورودی می تواند از دو منظر مورد تحلیل و بررسی قرار گیرد. نخست غلظت آنالیت‌ها در سطح حسگر دچار مدولاسیون شود و در حالت دوم تغییر دوره‌ای سریعی در جریان گاز ایجاد شود که موجب خنک و گرم شدن دوره ای سطح حسگر گردد. بنابراین الگوی پاسخ منحصر بفرد که هر کدام مشخصه‌ای از آنالیت تحت بررسی هستند ایجاد می شوند. این روش به آسانی می تواند با هر دو حالت نمونه برداری استاتیک و دینامیک انطباق

^۱ thermal transients

^۲ temperature cycling (oscillation)

^۳ discontinuous step functio

پذیرد. در این روش محدوده وسیعی از غلظت‌ها می‌توانند مورد بررسی قرار گیرند و انجام اینکار می‌تواند تاییدی بر این باشد که مدولاسیون جریان می‌تواند برای شناسایی غلظت‌های مختلف گازها روشی قابل اعتماد باشد. مدولاسیون غلظت یک سیگنال خروجی تولید می‌کند که حاوی اطلاعاتی درباره فرآیند جذب و واجذب دینامیکی می‌باشد. سیگنال‌های ناپایداری در این حالت حاصل می‌شوند که این کار در حین انجام مدولاسیون کنترل شده در پارمتر ورودی یک حسگر انجام می‌شود. مدولاسیون غلظت‌ها همچنین ممکن است با استفاده از تغییر سریع دریچه‌های (باز و بسته شدن سریع دریچه‌های ورودی گاز) حاصل شود. طیف بسامد این سیگنال‌های ناپایدار می‌تواند منبع اطلاعاتی باشد که جزئیاتی را در مورد فرآیند برهمکنش بین گاز و حسگر دارا باشد و به شناسایی نمونه تحت بررسی کمک شایانی کند. معمولاً مشخصه‌های ناپایدار با کار کردن حسگرها در دماهای مختلف بدست می‌آیند. به طور خاص، مدولاسیون این پارمتر کاری می‌تواند موجب کاهش اثرات دررفت در طی طولانی مدت شود و از تداخل حساسیت‌ها جلوگیری کند. متأسفانه، این روش نیازمند کنترل دمایی و تجهیزات اضافی زیادی می‌باشد. همچنین تغییر فشار جزئی گاز برای بدست آوردن حالت ناپایدار برای حسگر بندرت به طور تجربی مورد بررسی و استفاده قرار گرفته است. در سال‌های اخیر تلاش‌های قابل توجهی در استفاده از دینامیک حسگرها به عنوان منبعی از اطلاعات چند متغیره به منظور تقویت توان تفکیک‌پذیری حسگرهای گازی آرایه‌ای صورت گرفته است. در شناسایی زیرلایه‌های گازی کاهنده بعنوان نمونه ترکیبات آلی فرار توسط حسگرهای مقاومتی ای نظیر TGS که این کار توسط تغییر در رسانایی یک نیم‌رسانا انجام می‌گردد. این اثر توسط برهمکنش بین ملکول‌های گازی و عنصر حسگری انجام می‌گردد. مکانیزم کار حسگر مقاومتی پیچیده می‌باشد. این امر توسط چندین پدیده سطحی مختلف کنترل می‌شود: پخش گازهای هدف در لایه حسگری کننده از طریق تخلخل‌ها، جذب/واجذب^۱، واکنش‌های کاتالیستی که بدنبال انتقال بار بین ماده جذب شده و سطح ماده حسگری کننده بوجود می‌آید که

^۱ adsorption/desorption

موجب یک تغییر قابل اندازه‌گیری در رسانایی الکتریکی نیم‌رسانا می‌گردد. این پدیده‌ها مستقیماً یا به طور غیرمستقیم توسط عوامل دیگری تحت تاثیر قرار می‌گیرد که این عوامل بعنوان پارامترهای کاری حسگر عمل می‌کنند. معمولاً این گروه از پارامترها شامل دما، پتانسیل (بایاس)، میزان شارش نمونه و فشار جزئی یا غلظت گاز هدف می‌شوند. سیگنال خروجی حسگرهای گازی فقط بستگی به مقدار مطلق پارامترهای کاری ندارد بلکه به شرایط اندازه‌گیری نیز شدیداً وابسته است که این امر از طبیعت پدیده‌هایی ناشی می‌شود که قبلاً در مورد آن صحبت به عمل آمد. محاسبات در حالت استاتیک عمدتاً بازتاب دهنده ترمودینامیک برهمکنش بین گاز هدف و عنصر حسگری می‌باشند در حالی که نتایجی که از شرایط دینامیک حاصل می‌شود حاوی اطلاعاتی در مورد سینتیک جذب و واجذب، واکنش‌های شیمیایی و انتقال بار می‌باشند. هر کدام از این فرآیندها دارای مشخصه ثابت زمانی خود می‌باشند که به خواص عنصر حسگری کننده و ملکول‌های گاز بستگی دارد که در مورد ملکول‌های گاز شامل وزن و شکل ملکولی، الکترون‌خواهی^۱ (انرژی‌ای است که هنگام اضافه کردن یک الکترون به یک اتم یا ملکول گازی خنثی ایجاد می‌شود)، پتانسیل یونیزاسیون و ثابت پخش می‌شود. از این رو اطلاعات حاصل شده از پاسخ حسگر در حالت دینامیک و استاتیک یا پایدار و ناپایدار کاملاً متفاوت هستند.

۲-۳- پردازش سیگنال^۲

پاسخ آرایه حسگری به حضور گاز اندازه‌گیری شده و سپس به یک سیگنال الکتریکی تبدیل می‌شود (بعنوان نمونه ولتاژ). این کار با استفاده از مدارهای رابط^۳ انجام می‌گیرد. در فناوری حسگرها واژه سیگنال می‌تواند بعنوان نتیجه اندازه‌گیری‌هایی باشد که با برخی از متغیرهای ترتیبی مانند زمان مرتبط هستند. در ابتدا اندازه‌گیری‌های خام از قرائت‌های آنالوگ به سیگنال‌های

^۱ electron affinity

^۲ Signal processing

^۳ interface circuits

دیجیتالی که با کامپیوتر قابل خواندن باشند تبدیل می‌گردد. سیگنال دیجیتال شده به شکل آنالین پردازش شده یا برای پردازش‌های بعدی در کامپیوتر ذخیره می‌شود. مرحله پیش پردازش سیگنال در خروجی‌های حسگر گازی انجام می‌شود به نحوی که انجام فرآیند آنالیز الگوها را بهبود دهد. این امر می‌تواند توسط استخراج پارامترهایی که توصیف کننده پاسخ‌های آرایه‌ی حسگری هستند انجام شود. بنابراین اطلاعات خام تبدیل به بردارهای مشخصه برای هر ویژگی^۱ می‌شود. اگرچه پیش پردازش سیگنال‌ها بستگی به کاربرد دارد اما به طور رایج برخی اقدامات باید همیشه در این راستا انجام شود. پیش پردازش سیگنال‌ها اهداف مختلفی دارد و شامل مجموعه اقدامات زیر می‌شود:

- دستکاری مقادیر پایه^۲
- فشردن سازی^۳
- نرمال سازی^۴

نتیجه نهایی تمام این اقدامات مجموعه‌ای از ویژگی‌هایی است که به شکلی از بردار ویژگی اولیه در آمده است. فرآیند دستکاری مقدار پایه پاسخ حسگرها را نسبت به مقدار پایه‌اش نگاشت می‌دهد تا اثر دما و رطوبت و دریافت کوتاه مدت را به مقدار حداقل برساند. سه نوع از روش‌های دستکاری مقدار پایه وجود دارد که شامل: متفاوت، نسبی و کسری می‌شود. انتخاب دقیق روش دستکاری مقدار پایه بستگی به فناوری حسگر و کاربرد خاص آن دارد. سیگنال‌های آرایه حسگری توسط مجموعه‌ای از اطلاعات ارائه می‌شوند. در هنگام اندازه‌گیری با آرایه حسگری در حالت اندازه‌گیری دینامیک اطلاعات با حجم زیادی حاصل می‌شود. تعداد اطلاعات بدست آمده بستگی به ابعاد (تعداد حسگرها) آرایه حسگری، طول زمان پاسخ و نرخ نمونه برداری دارد. معمولاً تمام اطلاعات بدست آمده جهت تشکیل یک الگوی مجزا از گاز تحت بررسی مورد نیاز نیستند. در عمل

^۱ characteristic feature vector

^۲ baseline manipulation

^۳ compression

^۴ normalization

برخی از اطلاعات بدست آمده بسیار ارزشمند بوده و با متغیرهای دیگر دارای همبستگی^۱ هستند. بعلاوه تحلیل مجموعه بزرگی از اطلاعات ممکن است موجب مشکلات محاسباتی شود. حذف برخی از اطلاعات که برای کاربردهای خاص حاوی اطلاعات ارزشمندی نیستند یا با اطلاعات دیگر در همان مجموعه از اطلاعات دارای همبستگی بالایی می‌باشند می‌تواند مفید واقع گردد. بنابراین کاهش تعداد متغیرها ضروری است که می‌تواند موجب کاهش زمان اکتسابی، انتخاب گری بهبود یافته و افزایش دقت در تشخیص گردد. هدف از اینکار استفاده از اطلاعات مربوطه به شکل بردار ویژگی برای اهداف شناسایی الگوها می‌باشد. در فناوری حسگری الگوریتم‌های فشرده سازی مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرند. روش رایج انتخاب پاسخ حالت پایدار حسگر می‌باشد. برای استخراج اطلاعات اضافی از پاسخ ناپایدار روش‌هایی وجود دارد مانند:

- فیت کردن مدل^۲
- استخراج پارامتر ad-hoc
- زیرنمونه برداری^۳

یک سیگنال می‌تواند بعنوان تابع حاملی^۴ از یک یا چند متغیر مستقل تعریف شود. گاهی این توابع می‌توانند به شکل تحلیلی توصیف شوند. بعنوان نمونه پاسخ ناپایدار می‌تواند بعنوان مجموعه-ایی از توابع نمایی یا چندجمله‌ای یا توابع خود رگرسیون شونده یا مدل‌های حالات فضایی مدل سازی شوند و پارامترهای تخمینی آن‌ها یک بردار ویژگی اولیه را تشکیل دهد. روش‌های فیت-کردن نمودار نمایی می‌تواند موجب فشرده سازی در مورد ناپایداری های حسگر شوند اما از لحاظ محاسباتی سنگین هستند. به این دلایل روش‌های استخراج پارامتر یا زیرنمونه برداری مورد استفاده قرار می‌گیرند. روش استخراج پارامتر ad-hoc می‌تواند باعث فشرده سازی پاسخ آرایه

^۱ correlation

^۲ model fitting

^۳ sub-sampling

^۴ information-conveying

حسگری به چند عدد پارامتر شده بدون اینکه سیگنال حسگر را به هیچ نوع از تابعی فیت کند. محاسبات آنها معمولاً ساده بوده و هر کدام باید حاوی اطلاعات گازهای منفردی باشند که در ترکیب گازی وجود دارند. توصیفات مختلفی می‌تواند از منحنی‌های پاسخ ناپایدار استخراج شود مانند مقدار پاسخ اشباع اولیه^۱ یا در حالت پایدار، پاسخ نهایی یا حداکثری (اشباع عمیق^۲)، میانگین چند نقطه یا تمامی سیگنال، نرخ پاسخ حسگر به گاز تست شده (انحراف ناپایدار)، ارتفاع پالس‌ها، مشتقات، انتگرال‌ها و ثابت‌های زمانی (زمان به مقدار آستانه) که اینها می‌توانند بعنوان مختصات-های بردارهای ویژگی یا عناصر اثرانگشتی برای شناسایی الگوها مورد استفاده قرار گیرند. متأسفانه در فیت کردن مدل (همان انجام کالیبراسیون) یا استخراج پارامتر اطلاعات زیادی در مورد ترکیبات شیمیایی از دست رفته یا قابل دسترس نمی‌باشد. این امر به طور مخصوص به اطلاعاتی اشاره دارد که بصورت محلی در سیگنال وجود دارد اما هر نوع ارائه‌ای (مانند فیت کردن) که به قسمت‌های طولانی‌تری از سیگنال رجوع می‌کند باعث می‌شود تا این اطلاعات در حاشیه قرار گیرند. اگر بخواهیم مفهومی‌تر بیان کنیم فیت کردن سیگنال‌های پاسخ حسگرها را بعنوان مجموعه‌ای از منابع اطلاعات گسسته و جدا در نظر می‌گیرد. راه‌حلی که در روش‌های فیت کردن یا استخراج پارامتر در نظر گرفته می‌شود ممکن است به تحلیل‌های پیچیده‌ای از تمامی مجموعه اطلاعات نیاز داشته باشد. بنابراین اخیراً، زیر نمونه‌برداری توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این روش پارامترهایی که سیگنال‌ها را توصیف می‌کنند با مجموعه‌ای از سیگنال‌های زیرنمونه‌ای عوض می‌شوند. این امر به معنای استخراج نمونه‌ها از یک نمونه بزرگ می‌باشد. مجموعه زیرنمونه‌ها ارائه‌ای فشرده از تمام اطلاعات نمونه‌برداری شده است. شکل پیچیده سیگنال حسگر باعث می‌شود که زیرنمونه برداری روشی جذاب برای فشرده سازی اطلاعات در حالت‌های کارکرد پیچیده باشد.

^۱ initial saturation

^۲ deep saturation

۲-۴- تحلیل اطلاعات

بطور بنیادی یک آرایه‌ی حسگری با کاربرد وسیع باید کارهای متعددی را بمنظور ارزیابی گازها انجام دهد. به طور عمومی، این ارزیابی باید هم از نظر کمی و هم از نظر کیفی باشد. در سطح تحلیل اطلاعات آرایه حسگری این کارها بعنوان مشکلات شناسایی الگو شناخته می‌شوند. کارهای رگرسیون و تقسیم بندی به طور نسبی برای انجام چنین کاری در نظر گرفته می‌شوند. در تحلیل اطلاعات مشکل شناسایی الگوها وجود دارد که مترادف با مشکلات ارزیابی گاز می‌باشند که ما باید بهترین روش را برای حل این مشکلات پیدا کنیم. عناصر اصلی در این فرآیند: الگوها، فضای ویژگی‌ها و شناسایی الگوها می‌باشند.

۲-۴-۱- الگوها

بردار ویژگی پایه‌ای (بردار پایه فضا) برای ساخت الگو که مخصوص گاز تحت اندازه‌گیری است بکار می‌رود. الگوها توسط اختصاص دادن مقادیر به ویژگی‌ها حاصل می‌شوند که عناصر بردار ویژگی هستند. چنانچه ویژگی‌ها پارامترهای سیگنال حسگر می‌باشند مقادیر آن‌ها از اطلاعات اندازه‌گیری شده توسط آرایه حسگری گرفته می‌شوند. برای توسعه آرایه حسگری هدفمند الگوهای کالیبراسیون مورد استفاده قرار می‌گیرند. الگوهای کالیبراسیون از اطلاعات اندازه‌گیری شده می‌آیند که در هنگامی که آرایه حسگری در معرض یک گاز شناخته شده (غلظت و ترکیب مشخص) قرار می‌گیرد، این اطلاعات استخراج می‌شوند (به زبان ساده از روی منحنی فیت شده غلظت ناشناخته را می‌توان تخمین زد). بنابراین اختصاص یک برجسب گسسته به یک الگوی کالیبراسیون منطقی می‌باشد که نشان دهنده این است که آن برجسب عضو یک گروه خاص به نسبت گروه گاز اندازه‌گیری شده می‌باشد. الگوی کالیبراسیون همچنین می‌تواند به یکسری از مقادیر پیوسته نیز اختصاص داده شود که اشاره به مقدار کمی گاز کالیبراسیون می‌باشد که بعنوان نمونه می‌توان این کمیت را غلظت گاز در نظر گرفت. مجموعه الگوهای کالیبراسیون که هر کدام مربوط به گازهای

متفاوت می‌باشند و برچسب بردار یا بردار غلظت اختصاص یافته به آن‌ها را می‌توان به عنوان اطلاعات کالیبراسیون چند متغیره^۱ در نظر گرفت. با استفاده از این اطلاعات ناظرهای طبقه بندی کننده^۲ برای تعریف مرزها و محدوده تصمیم‌گیری بین الگوها تمرین داده می‌شوند که این الگوها به دسته‌های مختلف تعلق دارند. همچنین روش‌های رگرسیون برای انجام نگاشت بین ماتریس الگوها و بردارهای غلظت متناظر مورد استفاده قرار می‌گیرند (کاری که قرار است مبانی ریاضی انجام آن را در فصل بعد تشریح کنیم). به این فرآیند یادگیری تحت نظارت^۳ گفته می‌شود. مدل‌های شناسایی الگوی بدست آمده می‌توانند در ادامه برای اهداف پیش بینی کننده (بعنوان نمونه مدلی که به دستگاه آموزش داده شده است برای پیش بینی غلظت های ناشناخته گاز مورد استفاده قرار گیرد) استفاده شوند.

^۱ multivariate

^۲ supervised classifiers

^۳ supervised learning

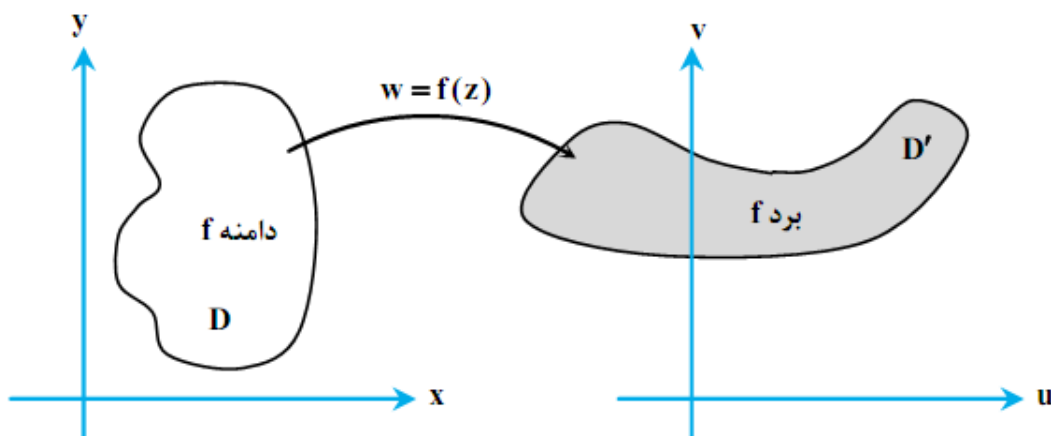
فصل سوم: مبانی ریاضی کالیبراسیون حسگرها

۳-۱- مقدمه

در مورد مبحث انجام کالیبراسیون برای آرایه‌های حسگری نیاز به آشنایی اولیه با برخی از اصول ریاضی است زیرا تحلیل‌های ریاضی‌ای که برای انجام کالیبراسیون و همچنین انتقال کالیبراسیون انجام می‌شود، پیچیده می‌باشد لذا نیاز به معرفی برخی از اصول ریاضی و نحوه استفاده از آن در مورد بحث کالیبراسیون برای آرایه‌های حسگری احساس می‌شود. در این فصل سعی شده تا مفاهیم در حد ممکن به شکل قابل درک بیان شود و ارتباط آن با فرآیند کالیبراسیون حسگرها تشریح گردد.

۳-۲- نگاشت

نگاشت تابعی است که بین دو فضای برداری که نقاط را از یک فضا به فضای دیگر تبدیل می‌کند بعنوان نمونه در مورد یک تابع مختلط مانند $w = f(z)$ که در آن $z = x+iy$ و $w = u+iv$ می‌باشد نمی‌توانیم تمام این نقاط را در یک صفحه نمایش دهیم لذا از یک نگاشت که همان تابع f می‌باشد برای انتقال نقاط ناحیه D در صفحه Z به نقاط ناحیه D در صفحه W تبدیل می‌کند، استفاده می‌کنیم. به طور دقیق‌تر نگاشت فضای دامنه ورودی یک تابع را به سمت فضای برد یا همان خروجی آن تابع سوق می‌دهد. بعنوان مثال نگاشت $Z = W^2$ نقطه‌ی $Z = 1+I$ را از صفحه $X-Y$ به نقطه $2I$ در صفحه‌ی $U-V$ انتقال می‌دهد. به این نکته توجه شود که اگر تابعی نقاط را در یک فضا به جای دیگری در همان فضا سوق دهد به آن عملگر خطی می‌گویند همانند آنچه در مکانیک کوانتومی مورد استفاده قرار می‌گیرد. نگاشت‌ها در انواع مختلفی وجود دارند که آنچه که قرار است در بحث کالیبراسیون آرایه‌های حسگری از آن استفاده کنیم نگاشت خطی می‌باشد.



شکل ۳-۱: نمایی کلی از نگاشت بین دو فضا

۳-۲-۱- نگاشت خطی

یک تابع بین دو فضای برداری ($V \rightarrow W$) می‌باشد که عمل جمع برداری و ضرب نرده‌ای را حفظ می‌کند، البته در حالتی که $v = w$ این نگاشت عملگر خطی نامیده می‌شود [۱۷]. گاهی اوقات واژه تابع خطی معنی مشابهی با نگاشت خطی دارد که البته در هندسه تحلیلی اینگونه نیست. یک نگاشت خطی همیشه فضای فرعی^۱ خطی را به یک فضای فرعی دیگر نگاشت می‌دهد که البته در مورد این امر احتمال کاهش ابعاد وجود دارد [۱۸]. بعنوان نمونه این نگاشت می‌تواند یک صفحه را از مبدا به یک نقطه یا خط یا یک صفحه نگاشت دهد. بعنوان نمونه ماتریس زیر نشان دهنده جابجایی ۹۰ درجه در خلاف جهت عقربه‌های ساعت می‌باشد:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (۳-۱)$$

یعنی اگر هر ماتریسی (که البته باید تعداد ستون‌های آن دو عدد باشد) یا بهتر بگوییم برداری را در آن ضرب کنیم آن را در دستگاه مختصات نود درجه در خلاف عقربه‌های ساعت جابجا می‌کند.

^۱ subspace

۳-۳- ویژه مقادیر و ویژه بردارها

یک ویژه بردار یا بردار مشخصه در یک نگاشت خطی یک بردار غیرصفر می‌باشد که فقط با یک مقدار اسکالر هنگامی که یک نگاشت خطی بر آن اعمال می‌شود تغییر می‌کند. اگر T یک نگاشت خطی در فضای برداری V بر روی میدان F به درون خود این فضای برداری باشد و اگر v یک بردار در V باشد که نمی‌تواند بردار صفر باشد می‌توانیم بگوییم که v یک ویژه بردار T است اگر $T(v)$ یک ضرب اسکالر از v باشد. این شرط می‌تواند به شکل زیر نوشته شود

$$T(v) = \lambda v \quad ۲-۳$$

که در معادله بالا λ همان مقدار اسکالر در میدان F می‌باشد که بعنوان ویژه مقدار یا مقدار مشخصه شناخته می‌شود. اگر فضای برداری V دارای ابعاد متناهی باشد پس از آن نگاشت خطی T را می‌توان به شکل یک ماتریس مربعی A و بردار v را با یک ماتریس ستونی نمایش داد پس نگاشت بالا را می‌توان به شکل ضرب ماتریسی از سمت چپ نوشت:

$$Av = \lambda v \quad ۳-۳$$

در این حالت یک تناظر بین ماتریس مربعی n در n و نگاشت خطی از فضای برداری n بعدی به خودش وجود دارد. به این دلیل می‌توان ویژه بردارها و ویژه مقادیر را هم به زبان ماتریس و هم به زبان نگاشت خطی نوشت [۱۹] و [۲۰]. از لحاظ هندسی یک ویژه بردار متناظر با یک ویژه مقدار غیر صفر می‌باشد. نقاط در راستایی که توسط نگاشت کشیده می‌شوند که این افزایش مقیاس طول با یک ضریب این اتفاق می‌افتد که این ضریب ویژه مقدار می‌باشد که نقاط توسط آن کشیده می‌شوند و اگر ویژه مقدار منفی باشد راستای کشش برعکس می‌شود [۲۱]. پس تا اینجا همانطور که ذکر شد ما باید از نگاشت خطی برای انجام فرآیند کالیبراسیون آرایه حسگرهای گازی استفاده کنیم که اکنون متوجه شدیم می‌توانیم نگاشت خطی را به زبان ماتریس‌ها نیز بنویسیم.

۳-۴- رگرسیون

همان طور که پیش تر ذکر شد برای انجام فرآیند کالیبراسیون احتیاج به رسم منحنی‌های کالیبراسیون می‌باشد که برای انجام اینکار و رسم منحنی‌ها می‌توانیم از رگرسیون استفاده کنیم. تحلیل رگرسیون مجموعه فرآیندهای آماری است که روابط بین متغیرهای مختلف را تخمین می‌زند، که می‌تواند شامل روش‌های زیادی برای مدل‌سازی و تحلیل چندین متغیر باشد. هنگامی که تمرکز ما بر رابطه میان یک متغیر وابسته و یک یا چند متغیر مستقل (که بعنوان پیش‌بینی کننده نیز شناخته می‌شوند) می‌باشد می‌توانیم از تحلیل‌های رگرسیون استفاده کنیم. از رگرسیون‌ها به طور گسترده برای پیش‌بینی نیز می‌توان استفاده کرد. تکنیک‌های فراوانی برای انجام تحلیل‌های رگرسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد، بعنوان نمونه روش‌هایی مانند: رگرسیون خطی، رگرسیون چند جمله‌ای یا حداقل مربعات معمولی. در اینجا به بیان رگرسیون خطی و چند جمله‌ای می‌پردازیم که در مورد انجام کالیبراسیون آرایه‌ی حسگرهای گازی از این دو نوع رگرسیون استفاده شده است.

۳-۴-۱ رگرسیون خطی

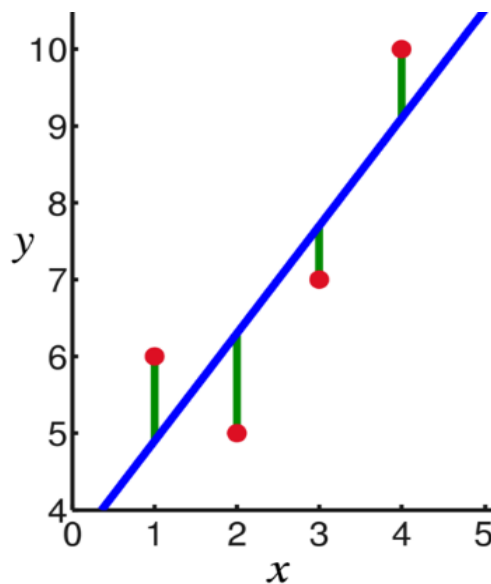
رگرسیون خطی یک دیدگاه خطی است که رابطه بین یک متغیر وابسته و یک یا چند متغیر مستقل را مدل‌سازی می‌کند. در حالتی که یک متغیر مستقل وجود داشته باشد این نوع مدل را رگرسیون خطی ساده می‌نامیم و در حالتی که چند متغیر مستقل وجود داشته باشد این مدل را رگرسیون خطی چندگانه می‌نامیم [۲۲]. البته باید توجه کرد که عبارت مذکور با مفهوم رگرسیون خطی چندمتغیره متفاوت است زیرا در رگرسیون خطی چندمتغیره چندین متغیر همبسته‌ی وابسته بجای یک متغیر پیش‌بینی می‌شوند [۲۳]. بعنوان نمونه تحلیل رگرسیونی ساده زیر برای N نقطه، متغیر مستقل x_i و ضرایب β_0 و β_1 خطی می‌باشد:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i \quad i = 1, \dots, N \quad ۴-۳$$

باید به این نکته دقت کرد که در مبحث کالیبراسیون ما باید ضرایب را بدست آوریم. در عبارت بالا ε_i میزان خطا می‌باشد و شماره i شماره هر جفت مشاهده برای X و Y می‌باشد. با استفاده از مجموعه نقاط می‌توان مدل را بدست آورد:

$$y_i = \widehat{\beta}_0 + \widehat{\beta}_1 X_i + e_i \quad 5-3$$

که در رابطه بالا e_i باقی مانده می‌باشد و باید همچنین به این نکته دقت کرد که $\widehat{\beta}_1$ و $\widehat{\beta}_0$ مقادیر تخمین زده شده با توجه به مقادیر متغیرهای مستقل و وابسته مشاهده شده می‌باشند. شاید نوشتن اینگونه روابط به شکل خالی کمی گنگ به نظر برسد لذا بهتر است که به شکل دقیق تر این موضوع را مورد بحث قرار دهیم و ارتباط آن را با مبحث کالیبراسیون آرایه حسگری و همچنین بحث نگاشت و استفاده از صورت ماتریسی نگاشت مورد بررسی قرار دهیم.



شکل ۳-۲: در رگرسیون خطی، فرض می‌شود که مشاهدات (قرمز رنگ) نتیجه انحرافات تصادفی (سبز رنگ) از یک رابطه اساسی (آبی رنگ) میان متغیر وابسته y و متغیر مستقل X باشند.

۳-۴-۱-۱- صورت ماتریسی رگرسیون خطی

برای نوشتن شکل ماتریسی رگرسیون خطی نخست تمامی پاسخ‌ها یا مشاهدات برای متغیر

وابسته را به شکل یک ماتریس $(n \times 1)$ می‌نویسیم:

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad ۶-۳$$

به طور مشابه هر دوی ضرایب را به شکل یک بردار در می آوریم:

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \end{bmatrix} \quad ۷-۳$$

حال می خواهیم تمامی مجموعه مشاهدات برای متغیر مستقل را به شکل یک گروه در آوریم که می توانیم آن را به شکل یک ماتریس $(n \times 2)$ بنویسیم که در نگاه اول کمی غیرمعمول به نظر می رسد.

$$x = \begin{bmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & x_n \end{bmatrix} \quad ۸-۳$$

ستون اول در این ماتریس همیشه یک می باشد و ستون دوم نیز شان دهنده مشاهدات برای X است. دلیل اینکه ستون اول ماتریس ما یک می باشد این است که اگر ماتریس X را در ماتریس β ضرب کنیم حاصل به شکل زیر بدست آید:

$$x\beta = \begin{bmatrix} \beta_0 + \beta_1 x_1 \\ \beta_0 + \beta_2 x_2 \\ \vdots \\ \beta_n + \beta_n x_n \end{bmatrix} \quad ۹-۳$$

حال ماتریس حاصل شده یک ماتریس $(n \times 1)$ می باشد که حاوی پیش بینی ها برای نقاط می باشد و عبارات حاصل شده از نظر نقطه نظر ضرب ماتریس ها درست می باشد.

۳-۴-۱-۲- خطای کمترین مربعات

در هر نقطه از اطلاعات استفاده از β برای پیش بینی موجب اندکی خطا می شود، لذا ما n عدد (به اندازه تعداد متغیرها) خطا داریم پس می توانیم برای این خطاها نیز یک بردار تشکیل دهیم:

$$e(\beta) = y - x\beta \quad 10-3$$

که البته می‌توانیم ببینیم که چون طرف راست عبارت یک ماتریس $(n \times 1)$ می‌باشد سمت چپ آن نیز باید یک بردار به همین شکل باشد. حال میانگین خطای مربعات را به شکل زیر تعریف می‌کنیم:

$$MSE(\beta) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n e_i^2(\beta) \quad 11-3$$

حال عبارت بالا را چگونه به شکل ماتریسی بنویسیم:

$$MSE(\beta) = \frac{1}{n} e^T e \quad 12-3$$

چگونه بررسی کنیم که عبارت بالا درست است؟ این امر به سادگی قابل اثبات است:

$$[e_1 \quad e_2 \quad \dots \quad e_n] \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \vdots \\ e_n \end{bmatrix} \quad 13-3$$

که ضرب دو ماتریس بالا به سادگی برابر با عبارت سیگما می‌شود. حال کمی این عبارت را گسترش می‌دهیم:

$$MSE(\beta) = \frac{1}{n} e^T e \Rightarrow \frac{1}{n} (y - x\beta)^T (y - x\beta) \quad 14-3$$

$$\Rightarrow \frac{1}{n} (y^T - \beta^T x^T) (y - x\beta)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{n} (y^T y - y^T x\beta - \beta^T x^T y + \beta^T x^T x\beta)$$

توجه شود که عبارت $(y^T x\beta)^T = \beta^T x^T y$ می‌باشد و علاوه بر این به این نکته توجه شود که هر دو طرف این عبارت یک ماتریس (1×1) می‌باشد لذا $y^T x\beta = \beta^T x^T y$ پس می‌توان نتیجه گرفت که:

$$MSE(\beta) = \frac{1}{n}(y^T y - 2\beta^T x^T y + \beta^T x^T x \beta) \quad ۱۵-۳$$

۳-۴-۱-۳- حدافل سازی کمترین مربعات

برای یافتن مینیمم یک تابع از آن نسبت به متغیر مستقل مشتق گرفته و آن را برابر صفر قرار داده و مقادیر مینیمم را پس از تعیین علامت (در صورت وجود) می توان یافت. اما در اینجا با یک ماتریس که در اصل به شکل یک بردار است سروکار داریم پس باید از آن مشتقات فضایی یا همان گرادیان بگیریم. اما نسبت به کدام متغیر؟ چون در بحث رگرسیون به دنبال یافتن ضرایب هستیم اینجا از عبارت موجود برای خطا باید نسبت به ماتریس ضریب یا همان β مشتق بگیریم. در حقیقت می خواهیم ببینیم که مقدار β چقدر باشد تا خطای ما کمینه شود، پس:

$$\nabla MSE(\beta) = \frac{1}{n}(\nabla y^T y - 2\nabla \beta^T x^T y + \nabla \beta^T x^T x \beta) \quad ۱۶-۳$$

$$\Rightarrow \frac{1}{n}(0 - 2x^T y + 2x^T x \beta) \Rightarrow \frac{2}{n}(x^T x \beta - x^T y)$$

خب حال برای بدست آوردن مقدار بهینه $\hat{\beta}$ عبارت بدست آمده را برابر صفر قرار می دهیم و پس از حل معادله خواهیم داشت:

$$\hat{\beta} = (x^T x)^{-1} x^T y \quad ۱۷-۳$$

حال ما یک معادله ماتریسی داریم که مقدار بهینه ی هر دوی ضرایب موجود در رگرسیون را برای ما تخمین خواهد زد.

۳-۵- ماتریس شبه معکوس^۱

اگر ستون های ماتریس A مستقل خطی باشند، $A^T A$ معکوس پذیر می باشد و می توانیم رابطه زیر را برای شبه معکوس بدست آوریم:

^۱ Pseudoinverse of a matrix

$$A^+ = (A^T \cdot A)^{-1} \cdot A^T$$

۱۸-۳

که A^+ برابر با مقدار شبه معکوس A می باشد. به هر حال اگر سطرهای یک ماتریس مستقل خطی باشند رابطه شبه معکوس برای این ماتریس به شکل زیر نوشته می شود:

$$A^+ = A^T \cdot (A \cdot A^T)^{-1}$$

۱۹-۳

در اینجا ممکن است مفهوم استقلال خطی کمی گنگ به نظر آید لذا سعی می کنیم آن را تشریح کنیم.

۳-۵-۱- استقلال خطی بردارها

گروهی از بردارها را می توان مستقل خطی نامید اگر ماتریس مربعی ای که از آن بردارها بسازیم، دترمینان غیر صفر داشته باشد. بعنوان نمونه برای دو بردار $A = \langle 1, 2 \rangle$ و $B = \langle 3, -5 \rangle$ مستقل خطی می باشند زیرا دترمینان ماتریس حاصله از آنها غیر صفر می باشد:

$$\det \begin{vmatrix} 1 & -5 \\ 2 & 3 \end{vmatrix} \neq 0$$

۱۹-۳

حال با توجه به عبارت تعریف شده برای ماتریس شبه معکوس عبارت ضریب بهینه تقریبی را می توانیم به شکل زیر بازنویسی کنیم:

$$\hat{\beta} = x^+ y$$

۲۰-۳

در مبحث کالیبراسیون و تقریب ضرایب با استفاده از صورت ماتریسی رگرسیون خطی باید به این نکته توجه کرد که گاهی اوقات محاسبه ماتریس شبه معکوس بسیار مشکل می باشد زیرا ممکن است ابعاد ماتریس بسیار بالا باشد و از این رو انجام محاسبات بسیار مشکل می باشد. لذا برای حساب کردن ماتریس شبه معکوس برای متغیرهای مستقل می توانیم از یک روش تجزیه ماتریس ها به نام

"تجزیه مقدار تکینه" استفاده کنیم.

۳-۶- تجزیه مقدار تکینه^۱

در جبر خطی تجزیه‌ی مقدار تکینه یک فاکتورگیری (یعنی یک ماتریس را به شکل حاصلضرب چند ماتریس دیگر نوشتن) از یک ماتریس حقیقی (درایه‌های حقیقی) یا از ماتریسی مختلط (درایه‌های مختلط) می‌باشد. در حقیقت تجزیه مقدار تکینه عمومی‌سازی تجزیه ویژه برداری برای یک ماتریس معین غیرمنفی به هر ماتریس معین $(m \times n)$ از طریق تعمیم تجزیه قطبی می‌باشد. تجزیه مقدار تکینه و محاسبه ماتریس شبه معکوس با استفاده از تجزیه مقدار تکینه در مبحث پردازش سیگنال که یک نمونه از آن انجام فرآیند کالیبراسیون برای آرایه‌های حسگری است کاربرد فراوانی دارد [۲۴] و [۲۵]. در اینجا شاید عبارات تجزیه ویژه برداری و ماتریس معین غیر منفی و تجزیه قطبی کمی ناآشنا بنظر برسند. لذا سعی می‌کنیم مختصر توضیحی در مورد هر کدام ارائه کنیم.

۳-۶-۱- تجزیه ویژه بردارها

فرض کنیم A یک ماتریس مربعی $(n \times n)$ باشد حال اگر ویژه مقادیر و ویژه بردارهای آن را بیابیم و با استفاده از ویژه بردارها یک ماتریس مربعی $(n \times n)$ به نام P را تشکیل دهیم می‌توان A را به شکل زیر تجزیه بنویسیم:

$$A = P \Sigma P^{-1} \quad ۲۱-۳$$

که ماتریس Σ یک ماتریس $(n \times n)$ قطری است که مقادیر روی قطر آن ویژه مقادیر ماتریس A می‌باشند، بعنوان مثال:

^۱ Singular value decomposition (SVD)

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 2 & -4 & 2 \end{bmatrix} \Rightarrow \lambda_1 = 3, \lambda_2 = 2, \lambda_3 = 1 \Rightarrow \Sigma = \begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad 22-3$$

$$v_1 = \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 2 \end{bmatrix} \quad v_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad v_3 = \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 2 \end{bmatrix} \Rightarrow P = \begin{bmatrix} -1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 2 \end{bmatrix} \quad 23-3$$

در عبارت بدست آمده $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ویژه مقادیر و v_1, v_2, v_3 ویژه بردارهای متناظر با این ویژه مقادیر می‌باشند حال با استفاده از ویژه بردارها به سادگی ماتریس P ساخته می‌شود و می‌توانیم A را به شکل زیر تجزیه کنیم:

$$A = P\Sigma P^{-1} \quad 24-3$$

۳-۶-۲- ماتریس معین غیرمنفی^۱

یک ماتریس مربعی هرمیتی یا متقارن را معین غیرمنفی می‌نامیم اگر تمامی ویژه مقادیر آن غیرمنفی باشد. به عبارت دیگر برای هر ماتریس متقارن M حاصلضرب اسکالر $z^T M z$ برای هر بردار غیرصفر z دارای n عدد حقیقی غیرمنفی باشد می‌توانیم بگوییم ماتریس M معین غیر منفی می‌باشد [۲۶]. بعنوان نمونه ماتریس همانی (I) یک ماتریس معین غیرمنفی است زیرا:

$$z^T I z = [a \quad b] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = a^2 + b^2 \quad 25-3$$

برای هر مقدار a و b عبارت حاصل شده غیرمنفی می‌باشد.

۳-۶-۳- تجزیه قطبی ماتریس^۲

در ریاضیات تجزیه قطبی یک ماتریس یا یک عملگر خطی تجزیه‌ای است که مشابه شکل قطبی یک عدد مختلط غیر صفر می‌باشد ($z = r e^{i\theta}$)، جایی که r مقدار مطلق برای z و $e^{i\theta}$

^۱ Positive semidefinite matrix

^۲ Polar decomposition

عنصر گروه دورانی می‌باشد. تجزیه قطبی یک ماتریس مربعی A به شکل زیر می‌باشد:

$$A = UP$$

۲۶-۳

که در آن U یک ماتریس یکانی (معکوسش با ترانزپوز برابر است) و P یک ماتریس هرمیتی (خودش با ترانزپوز برابر است) معین غیرمنفی می‌باشد. به‌طورمستقیم تجزیه قطبی ماتریس A را به مولفه‌ای تقسیم می‌کند که فضا را در کنار مجموعه‌ای از محورهای عمود بر یکدیگر می‌کشد که توسط عبارت P نشان داده شده و به‌همراه آن یک دوران انجام می‌دهد که این عبارت با ماتریس U نشان داده می‌شود.

۳-۶-۴-مثالی از تجزیه مقدار تکینه

حال اجازه دهید به تجزیه مقدار تکینه برگردیم و کمی بیشتر آن را تشریح کنیم. به‌شکل مرسوم تجزیه مقدار تکینه برای یک ماتریس $(m \times m)$ به نام M به شکل $U\Sigma V^*$ می‌باشد که U یک ماتریس یکانی $(m \times m)$ و Σ یک ماتریس قطری مستطیلی $(m \times n)$ و ماتریس V نیز یک ماتریس یکانی $(n \times n)$ می‌باشد. عنصر قطری ماتریس Σ بعنوان مقادیر تکینه ماتریس M شناخته می‌شوند و ستون‌های U و V به‌ترتیب بعنوان بردارهای تکینه چپ و بردارهای تکینه راست شناخته می‌شوند. حال بهتر است با یک مثال چگونگی محاسبه‌ی تجزیه مقدار تکینه برای یک ماتریس مانند A را نشان دهیم. مقادیر تکینه یک ماتریس $(m \times n)$ جذر ویژه مقادیر ماتریس متقارن $A^T A$ می‌باشند $(n \times n)$ که به‌ترتیب ضرایب نزولیشان مرتب شده‌اند:

$$\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_n$$

حال اجازه دهیم که $L(\vec{x}) = A\vec{x}$ یک نگاشت خطی از فضای R^n به R^m باشد. سپس پایه‌های فضای اورتونرمال (متعامد و نرمالیزه شده) $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_n$ در R^n وجود دارند چنانکه:

۱. بردارهای $L(\vec{v}_1), \dots, L(\vec{v}_n)$ عمود باشند.

۲. طول این بردارهای عمود مقادیر تکینه ماتریس A باشند.

میخواهیم تجزیه مقدا تکینه برای ماتریس زیر را بیابیم:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

نخست باید ویژه پایه‌های اورتونرمال را برای ماتریس $A^T A$ بیابیم پس باید ویژه بردارهای متناسب با ویژه مقادیر این ماتریس را بدست آوریم:

$$A^T A = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} \Rightarrow \det(A^T A - \lambda I_2) = \lambda^2 - 4\lambda + 3 \Rightarrow \lambda_1 = 3, \lambda_2 = 1$$

که ویژه بردارهای متناسب با این ویژه مقادیر $\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$ و $\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$ می‌باشند که از روی آن‌ها ویژه پایه‌های اورتونرمال برای $A^T A$:

$$\vec{v}_1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}, \vec{v}_2 = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

حال مقدار r را برابر رتبه ماتریس A (رتبه ماتریس برای یک ماتریس برابر با مقدار کوچکتر میان تعداد سطر و ستون آن می‌باشد که برای ماتریس در این مثال برابر دو می‌باشد) و کوچکتر مساوی n قرار می‌دهیم سپس $A\vec{v}_1, \dots, A\vec{v}_r$ بر هم عمود هستند.

$$A\vec{v}_1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{2}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}, A\vec{v}_2 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

حال با استفاده از رابطه $u_i = \frac{1}{\sigma_i} A \vec{v}_i$ برای i از یک تا r خواهیم داشت:

$$\vec{u}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 2 \\ \sqrt{2} \\ 1 \\ -\sqrt{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix}, \vec{u}_2 = \frac{1}{1} \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

اگر $r < m$ باشد باید یک بردار غیر صفر مانند w انتخاب کنیم که خارج از فضای $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2, \dots, \vec{u}_r\}$ باشد می‌توان از فرآیند گرم-اشمیت برای ایجاد فضای اورتونرمال استفاده کرد و سپس فضای $\{\vec{u}_1, \vec{u}_2, \dots, \vec{u}_r, \vec{w}\}$ را تشکیل داد و می‌توان w را \vec{u}_{r+1} نامگذاری کرد. سپس این مرحله را تا حدی باید تکرار کرد تا $r+1$ برابر با m شود. پس در این مثال چون ۲ از ۳ کوچکتر است باید \vec{u}_3 را بیابیم که یک بردار یکه عمود بر \vec{u}_1 و \vec{u}_2 و همچنین ترکیب خطی‌ای از آن‌ها نباشد که می‌توانیم آن را از ضرب خارجی \vec{u}_1 و \vec{u}_2 بدست آوریم، پس:

$$\vec{u}_3 = \vec{u}_1 \times \vec{u}_2 = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix}$$

پس از اتمام این مرحله خواهیم داشت $V = [v_1 \ v_2]$ و $U = [u_1 \ u_2 \ u_3]$ و تجزیه مقدار تکینه ماتریس A برابر خواهد بود با: $A = U \Sigma V^T$ پس:

$$A = U \Sigma V^T = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

باید به این نکته توجه شود که Σ یک ماتریس $(m \times n)$ می‌باشد که درایه‌های قطر آن برابر با مقادیر تکینه یا همان جذر مقادیر ویژه ماتریس $A^T A$ می‌باشند. همانطور که ذکر کردیم هدف از

بیان مبحث تجزیه مقدار تکینه استفاده از آن در مبحث محاسبه ماتریس شبه معکوس برای ماتریس‌هایی با ابعاد زیاد می‌باشد. حال می‌خواهیم ثابت کنیم چگونه از تجزیه مقدار تکینه می‌توانیم برای محاسبه‌ی ماتریس شبه معکوس استفاده کنیم.

۳-۶-۵- محاسبه‌ی ماتریس شبه معکوس با استفاده از SVD

برای این کار نخست تعریف ماتریس شبه معکوس را برای یک ماتریس مربعی مانند A می‌نویسیم:

$$A^+ = (A^T A)^{-1} A^T \quad ۲۷-۳$$

حال عبارت حاصل از تجزیه مقدار تکینه را به جای A قرار می‌دهیم:

$$A^+ = (V \Sigma U^T U \Sigma V^T)^{-1} V \Sigma U^T \quad ۲۸-۳$$

حال چون همانطور که پیش‌تر گفتیم ماتریس‌های U و V ماتریس‌هایی یکانی هستند پس $U^T U = 1$ و خواهیم داشت:

$$A^+ = (V \Sigma^2 V^T)^{-1} V \Sigma U^T = (V^T)^{-1} \Sigma^{-2} V^{-1} V \Sigma U^T =$$

$$A^+ = V \Sigma^{-1} U^T \quad ۳۰-۳$$

همانطور که مشخص است برای ماتریس‌های بزرگ محاسبه‌ی شبه معکوس ماتریس از طریق محاسبه‌ی تجزیه‌ی مقدار تکینه‌ی ماتریس بسیار آسان‌تر می‌باشد. در محاسبه تجزیه مقدار تکینه یک مبحث ممکن است کمی ناآشنا به نظر برسد و آن مبحث فرآیند گرم اشمیت می‌باشد، حال سعی می‌کنیم این فرآیند کاربردی را با ذکر یک مثال تشریح کنیم.

۳-۶-۶-فرآیند گرم اشمیت^۱

در ریاضیات و جبر خطی، فرآیند گرم-اشمیت روشی است برای اورتونرمال سازی^۲ (عمود و نرمالیزه کردن) مجموعه‌ای از بردارها در فضای ضرب داخلی که به‌طور رایج‌تر می‌توان به فضای اقلیدسی‌ای اشاره کرد که از ضرب داخلی استاندارد بدست‌آمده است. این فرآیند پس‌از کارهای یورگن پدرسن گرم و ارهارد اشمیت^۳ به‌این صورت نامگذاری شد که البته کارهای لاپلاس نیز پیش از آن مشابه همین کار بود [۲۷]. نخست عملگر نگاشت را به‌شکل زیر تعریف می‌کنیم:

$$proj_u(v) = \frac{\langle u, v \rangle}{\langle u, u \rangle} u, \quad ۳۱-۳$$

که $\langle u, v \rangle$ نشان‌دهنده ضرب داخلی بردارهای u و v می‌باشد $\langle u, v \rangle = u^T v$ این عملگر بردار v را به‌شکل عمود به خطی که توسط بردار u پوشش داده می‌شود نگاشت می‌دهد. پس فرآیند گرم-اشمیت به شکل زیر انجام می‌گیرد:

$$u_1 = v_1, \quad e_1 = \frac{u_1}{\|u_1\|}$$

$$u_2 = v_2 - proj_{u_1}(v_2), \quad e_2 = \frac{u_2}{\|u_2\|}$$

$$\text{and } u_k = v_k - \sum_{j=1}^{k-1} proj_{u_j}(v_k), \quad e_k = \frac{u_k}{\|u_k\|} \quad ۳۲-۳$$

برای مثال می‌خواهیم فرآیند گرم اشمیت را برای بردارهای $v_1 = \begin{bmatrix} 3 \\ 1 \end{bmatrix}$ و $v_2 = \begin{bmatrix} 2 \\ 2 \end{bmatrix}$ اجرا کنیم پس باتوجه به رابطه‌ها خواهیم داشت $u_1 = v_1$ و:

$$u_2 = v_2 - proj_{u_1}(v_2) = \begin{bmatrix} 2 \\ 2 \end{bmatrix} - \left(\frac{4}{5}\right) \begin{bmatrix} 3 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2/5 \\ 6/5 \end{bmatrix}$$

^۱ Gram schmidt process

^۲ orthonormalization

^۳ Jørgen Pedersen Gram and Erhard Schmidt,

به سادگی می‌توانیم بررسی کنیم که u_1 و u_2 برهم عمود هستند و همچنین خواهیم داشت:

$$e_1 = \frac{1}{\sqrt{10}} \begin{bmatrix} 3 \\ 1 \end{bmatrix} \quad e_2 = \frac{1}{\sqrt{\frac{40}{25}}} \begin{bmatrix} -\frac{2}{5} \\ \frac{6}{5} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{10}} \begin{bmatrix} -1 \\ 3 \end{bmatrix}$$

تاکنون تمامی مباحث معرفی شده به نوعی جهت کاربرد در مبحث رگرسیون بود. همچنین هدف از بیان رگرسیون استفاده از آن در انجام فرآیند کالیبراسیون آرایه‌های حسگرهای گازی و همچنین انتقال کالیبراسیون می‌باشد. حال می‌خواهیم گونه‌ای دیگر از رگرسیون را مطرح کنیم که از آن در مورد انجام فرآیند کالیبراسیون آرایه‌های حسگری استفاده نشده است و ما بنا به دلایلی که در فصل بعد از این پایان نامه تشریح خواهیم کرد می‌خواهیم از این نوع رگرسیون نیز استفاده کنیم و اکنون ناگزیر به توضیح در مورد این فرآیند هستیم.

۳-۷ رگرسیون چند جمله‌ای^۱

در آمار رگرسیون چند جمله‌ای گونه‌ای از تحلیل رگرسیون می‌باشد که در آن رابطه بین متغیر مستقل x و متغیر وابسته y به شکل یک چند جمله‌ای درجه n ام از x مدل‌سازی می‌شود. رگرسیون چند جمله‌ای رابطه‌ی غیرخطی بین مقدار متغیر x و چشم‌داشتی شرطی y را بیان می‌کند که بعنوان مثال می‌توان از پدیده‌هایی مانند نرخ رشد بافت [۲۸] یا نرخ توزیع ایزوتوپ‌های کربن در رسوبات دریاچه [۲۹] و فرآیند پیشرفت بیماری‌های همه گیر [۳۰] را نام برد. اگرچه رگرسیون چند جمله‌ای یک مدل غیرخطی از اطلاعات را فیت می‌کند اما بعنوان یک مساله تخمین آماری این رگرسیون خطی است، به این معنی که تابع رگرسیون در پارامترهای ناشناخته که از اطلاعات تخمین زده می‌شوند خطی است و به این دلیل رگرسیون چند جمله‌ای بعنوان یک حالت

^۱ Polynomial regression

خاص از رگرسیون خطی چندگانه در نظر گرفته می‌شود. هدف از تحلیل رگرسیون مدلسازی مقدار چشمداشتی متغیر وابسته y بر حسب مقدار متغیر مستقل x می‌باشد و همانطور که پیش‌تر و بطور کامل تشریح کردیم در رگرسیون خطی مدل به شکل زیر می‌باشد:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon \quad ۳۳-۳$$

در بسیاری از مسائل چنین رابطه‌ی خطی‌ای وجود ندارد، بعنوان نمونه اگر بازده یک سنتز شیمیایی را بر حسب دمایی که در آن سنتز اتفاق می‌افتد مدلسازی کنیم می‌توانیم متوجه شویم که بازده با هر واحد افزایش دما شدیداً بهبود می‌یابد در این حالت بهتر است که یک مدل درجه دوم پیشنهاد کنیم:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \varepsilon \quad ۳۴-۳$$

در این مدل با هر واحد افزایش از x به $x+1$ ، بازده مورد انتظار به مقدار $\beta_1 + \beta_2(2x + 1)$ تغییر می‌کند. برای تغییرات بسیار جزئی در x ، تاثیر آن در y توسط مشتق کل از x محاسبه می‌شود: $\beta_1 + \beta_2 2x$. این حقیقت که تغییر در بازده بستگی به مقدار x دارد نکته‌ای است که رابطه بین این دو کمیت را غیر خطی می‌کند اگرچه که مدل برای پارامترهای تخمینی خطی باشد. به‌طور عمومی، می‌توانیم مقدار چشمداشتی y را به شکل چندجمله‌ای درجه n ام مدلسازی کنیم که مدل عمومی رگرسیون چند جمله‌ای را به شکل زیر می‌دهد:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \dots + \beta_n x^n + \varepsilon \quad ۳۵-۳$$

به‌سادگی می‌بینیم که این مدل‌ها از منظر تخمین زدن خطی هستند، از آنجایی که تابع رگرسیون بر حسب پارامترهای ناشناخته β_0 و β_1 و ... می‌باشد، بنابراین برای تحلیل کمترین مربعات، مشکلات رگرسیون چندجمله‌ای به‌طور کامل می‌تواند با استفاده از روش‌های رگرسیون چندگانه اصلاح شود. این امر توسط به‌فرض گرفتن x و x^2 و ... بعنوان متغیرهای مستقل مجزا در مدل رگرسیون چندگانه

انجام می‌شود.

۳-۷-۱- صورت ماتریسی و محاسبات تخمین‌ها

مدل رگرسیون چندجمله‌ای زیر

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \beta_2 x_i^2 + \dots + \beta_m x_i^m + \varepsilon_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad ۳۶-۳$$

می‌تواند به صورت ماتریسی بر حسب ماتریس X و یک بردار پاسخ \vec{y} و یک بردار پارامتر $\vec{\beta}$ و یک بردار $\vec{\varepsilon}$ برای خطاهای تصادفی ارائه شود. ردیف i ام از ماتریس X و \vec{y} می‌توانند حاوی مقادیر x و y برای نمونه اطلاعات i ام باشند. سپس مدل می‌تواند بر حسب معادلات خطی نوشته شود:

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 & \dots & x_1^m \\ 1 & x_2 & x_2^2 & \dots & x_2^m \\ 1 & x_3 & x_3^2 & \dots & x_3^m \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_n & x_n^2 & \dots & x_n^m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$$

که این صورت ماتریسی را می‌توانیم به شکل زیر بنویسیم:

$$\vec{y} = X\vec{\beta} + \vec{\varepsilon} \quad ۳۷-۳$$

بردار تخمینی برای ضرایب تخمینی چندجمله‌ای به شکل زیر می‌باشد:

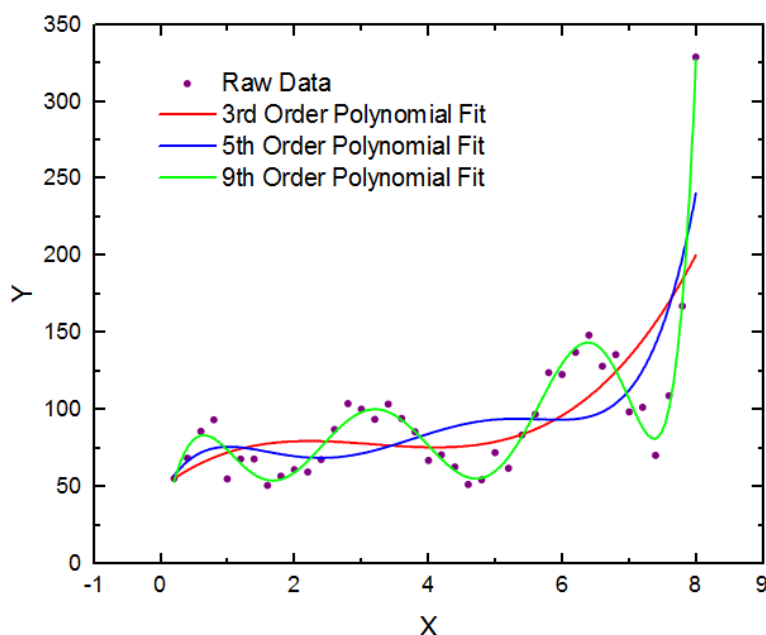
$$\hat{\vec{\beta}} = (X^T X)^{-1} X^T \vec{y} \quad ۳۸-۳$$

که دقیقاً مشابه بردار ضرایب تخمینی برای رگرسیون خطی است که البته طبق فرض صحیح می‌باشد، به این دلیل که صورت معادله ماتریسی برای این ضرایب دقیقاً به همان شکلی است که برای رگرسیون خطی بوده و پس از تخمین کمترین مربعات و بهینه سازی بردار ضرایب برای کمترین مقدار خطا همان معادله برای بردار ضرایب تخمینی حاصل می‌گردد.

۳-۸- انتخاب مدل رگرسیون مناسب

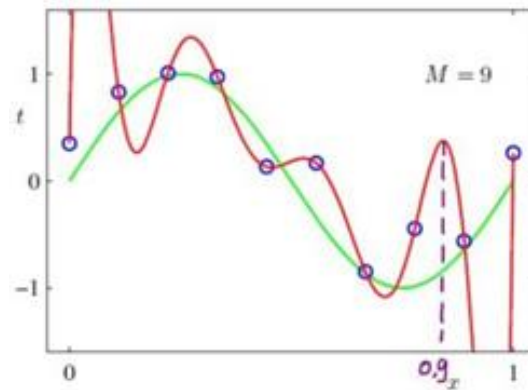
با استفاده از مرتبه‌های بالاتر توانایی فیت کردن اطلاعات پیچیده‌تر فراهم می‌شود مانند شکل

زیر:



شکل ۳-۳: توانایی فیت کردن منحنی برای مجموعه‌ای از نقاط: خطوط قرمز چندجمله‌ای درجه سوم، خطوط آبی درجه پنجم و سبز نهم

در شکل بالا دیده می‌شود که خطوط سبزرنگ با تابع چندجمله‌ای مرتبه ۹ توانایی بهتری برای فیت کردن نقاط در مقایسه با دیگر مرتبه‌های پایین‌تر دارد. اما مدل با مرتبه بالاتر تمایل بیشتری برای فرافیت کردن دارد. فرافیت به این معنی است که مدل ما برای تمرین اطلاعات بسیار مناسب می‌باشد و خطای کمی را حاصل می‌کند اما خطای بیشتری در مورد مبحث پیش بینی اطلاعات می‌دهد. بعنوان نمونه در شکل زیر این نکته به خوبی مشخص می‌باشد:



شکل ۳-۴ توانایی پیش‌بینی منحنی‌های فیت شده برای یک نقطه قرمز منحنی مرتبه چهارم و سبز مرتبه سوم

همانطور که از شکل مشخص است خطوط قرمز از مرتبه‌های بالاتری از رگرسیون نسبت به خطوط سبز استفاده می‌کنند و این موجب می‌شود که خطای کمتری در هنگام فیت شدن بدهد اما هنگامی که $x=0.9$ می‌باشد مدل رگرسیون با استفاده از خطوط قرمز خطای بیشتری را در مقایسه با خطوط سبز برای پیش‌بینی دارند. پس با استفاده از رگرسیون با مرتبه یا درجه پایین‌تر ما مدل عمومی‌تری خواهیم داشت که خطای کمتری در مورد امر پیش‌بینی حاصل می‌کند که به نوعی حاکی از عمومی‌تر بودن آن نسبت به مرتبه‌های بالاتر از رگرسیون چندجمله‌ای خواهد بود. البته این امر در مورد رگرسیون چندجمله‌ای و مقایسه آن با رگرسیون خطی ساده نیز صادق است و در مورد استفاده از مدل رگرسیون برتر برای کالیبراسیون و همچنین فرآیند انتقال کالیبراسیون در مورد آرایه‌های حسگری این امر در فصل بعد باید مورد بررسی دقیق‌تر قرار بگیرد.

فصل چهارم: بررسی و تفسیر نتایج

اکنون می‌خواهیم آنچه تاکنون مطرح کردیم را به شکل عملی‌تر و دقیق‌تر مورد بررسی قرار- دهیم، لذا نخست تئوری مبحث کالیبراسیون و انتقال کالیبراسیون را بررسی کرده و سپس آن را به آنچه پیش‌تر در فصل‌های گذشته اشاره کردیم ارتباط دهیم و پس از آن کاربرد آن را در یک آرایه‌ی حسگری مورد بررسی قرار داده و نتایج حاصل را مورد تحلیل و موشکافی دقیق‌تر قرار دهیم.

۴-۱- تئوری مبحث کالیبراسیون برای آرایه‌های حسگری

همانطور که پیش‌تر ذکر شد در مورد مبحث کالیبراسیون حسگرهای گازی و همچنین فرآیند انتقال کالیبراسیون از بحث رگرسیون استفاده می‌شود و در مورد استفاده از رگرسیون نیز از معادلات ماتریسی رگرسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد، لذا در اینجا با ماتریس‌ها سروکار داریم. در مورد بحث مدل‌سازی داده‌های کالیبراسیون سه نوع دیدگاه وجود دارد [۳۱]:

- استانداردسازی با استفاده از مدل کالیبراسیون کلاسیکی
- استاندارد سازی با استفاده از مدل کالیبراسیون معکوس
- استانداردسازی مستقیم

پیش از پرداختن به مباحث بالا اجازه دهید کمی بیشتر مباحث را تشریح کنیم. روش‌هایی که در مورد فرآیند انتقال کالیبراسیون مرسوم هستند بیشتر مورد استفاده در حسگرهای اپتیکی می- باشند، اما اخیراً از این روش‌ها در آرایه‌های حسگری جدید (شامل انواع حسگرها مانند حسگرهای اکسید فلزی تجاری) نیز استفاده شده است [۳]. فرض کنیم که ماتریس پاسخ حسگر (همان کمیتی که در اثر قرار گرفتن حسگر در معرض گاز تغییر می‌کند مانند مقاومت، ولتاژ و ...) که دارای ابعاد نمونه بر حسب نوع گاز است برای تمامی غلظت‌های تحت بررسی در دستگاه نخست، R_1 باشد. فرض می‌کنیم که همین ماتریس برای یک زیرمجموعه کوچکتر یعنی تعداد غلظت‌های کمتر یا همان تعداد نقاط کمتر در منحنی کالیبراسیون \bar{R}_1 باشد. حال فرض می‌کنیم که ماتریس پاسخ در مورد دستگاه دوم که یک آرایه حسگری یا یک حسگر منفرد است که دقیقاً مشابه با دستگاه

نخست می‌باشد یا می‌تواند همان دستگاه اول در دفعات بعدی اندازه‌گیری در زمان‌های متفاوت باشد ماتریس R_2 باشد و طبعا یک زیر مجموعه از پاسخ‌های آن نیز \bar{R}_2 می‌باشد. در مورد فرآیند استانداردسازی امید است که با اندازه‌گیری ماتریس R_1 یعنی مجموعه کامل در دستگاه اول که آن را دستگاه مرجع می‌نامیم و پس از تمرین مدل کالیبراسیون با استفاده از رگرسیون و با اندازه‌گیری یک زیر مجموعه کوچکتر در دستگاه دوم (\bar{R}_2)، بتوان کالیبراسیون را در مورد دستگاه ثانوی یا همان دستگاه اولیه در زمان‌های مختلف به‌منظور کاهش اثر دررفت حسگر، با دقت بالا انجام داد.

۴-۱-۱- استانداردسازی با روش کالیبراسیون معکوس^۱

فرض کنیم که بردار غلظت (ماتریس ستونی) برای یک مجموعه کامل از غلظت‌های که حسگر تحت آن مورد بررسی قرار می‌گیرد C باشد و طبعا یک زیر مجموعه کوچکتر از این بردار با تعداد غلظت‌های کمتر نیز \bar{C} باشد. حال می‌خواهیم این ماتریس غلظت را به ماتریس پاسخ R ربط دهیم و با استفاده از آن مدل رگرسیون را برای این ماتریس‌ها بسازیم. در اینجا فرض می‌کنیم که غلظت کمیت وابسته و پاسخ حسگر کمیت مستقل باشد لذا با استفاده از مدل رگرسیون که در آن ماتریس X مربوط به کمیت مستقل و بردار Y مربوط به کمیت وابسته و β ماتریس ضرایب بود و شکل آن برابر $Y = X\beta$ بود که برای این مدل خواهیم داشت $X=R$ و $b = \beta$ و $y=C$ پس:

$$c = Rb \quad 1-4$$

حال معادله بالا را برای دستگاه اول و دوم بازنویسی می‌کنیم:

$$c = R_1 b_1 \quad 2-4$$

$$c = R_2 b_2 = R_2 (b_1 + \Delta b) \quad 3-4$$

^۱ Inverse calibration

برای زیرمجموعه‌ی کوچکتری از غلظت‌ها و در نتیجه آن پاسخ‌ها خواهیم داشت:

$$\bar{c} = \bar{R}_1 \bar{b}_1 \quad 4-4$$

$$\bar{c} = \bar{R}_2 \bar{b}_2 = \bar{R}_2 (\bar{b}_1 + \Delta b) \quad 5-4$$

باید به این نکته دقت کنیم که برای یک زیر مجموعه کوچکتر از غلظت‌ها و در نتیجه پاسخ‌ها، ماتریس رگرسیون بدست آمده کوچکتر خواهد بود زیرا ما تعداد مشاهدات (نقاط) برای یک یا چند متغیر مستقل را اندازه می‌گیریم و در اصل تعداد متغیرها را کم نمی‌کنیم بلکه تعداد مشاهدات را کم می‌کنیم یعنی تعداد ستون‌های ماتریس R کم نمی‌شود بلکه تعداد سطرهای آن با انتخاب زیر مجموعه‌ی کوچکتری از غلظت‌ها کم می‌شود. لذا می‌توانیم نتیجه بگیریم که تعداد ضرایب در بردار ماتریس برای ماتریس ضرایب کمتر نمی‌شود، بنابراین می‌توانیم بگوییم که برای یک زیر مجموعه از اطلاعات هم خواهیم داشت: $\Delta b = b_2 - b_1 = \bar{b}_2 - \bar{b}_1$ ، بعلاوه باید به این نکته دقت کنیم که اکنون ما قصد بدست آوردن بردار ضرایب b را داریم و مقدار بهینه آن که کمترین خطا را در فیت کردن تخمین بزند (همانطور که در فصل قبل برای رگرسیون بردار ضرایب بهینه را برای کمترین مربعات خطا حساب کردیم $\hat{\beta} = (x^T x)^{-1} x^T y = x^+ y$ برابر است با :

$$\hat{b} = (R^T R)^{-1} R^T c = R^+ c \quad 6-4$$

حال با استفاده از رابطه Δb خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \hat{b}_2 &= \hat{b}_1 + \Delta b = \hat{b}_1 + (\bar{b}_2 - \bar{b}_1) \\ \Rightarrow R_1^+ c + (\bar{R}_2^+ \bar{c} - \bar{R}_1^+ \bar{c}) \end{aligned} \quad 7-4$$

همانطور که از رابطه بدست آمده مشخص است می‌توانیم با داشتن یک زیر مجموعه کوچک از غلظت‌ها و متناسب با آن پاسخ‌ها، بردار ضرایب را در دستگاه دوم تخمین بزنیم و با استفاده از آن غلظت‌های نمونه‌های گازی را در دستگاه دوم (یا دستگاه اول در زمان‌های ثانوی) پیش‌بینی

کنیم. البته که می‌توانیم برای تعداد بیشتری از نمونه‌های گازی (ترکیب چند نوع گاز) غلظت‌ها را به‌سادگی پیش‌بینی کنیم، فقط کافی است که ماتریس C را بجای بردار C بسازیم یعنی به تعداد نمونه‌های گازی اندازه‌گیری شده به تعداد ستون‌های ماتریس C افزوده می‌شود.

۴-۱-۲- استانداردسازی با استفاده از مدل کالیبراسیون کلاسیکی^۱

این مدل از نظر اصول مشابه مدل قبل می‌باشد با این تفاوت که کمیت مستقل باید غلظت ماتریس یا همان C باشد ($x=C$) و کمیت وابسته پاسخ حسگر یا R باشد ($y=R$) و برای بردار تخمینی ضرایب برای این با حالت کالیبراسیون معکوس اشتباه گرفته نشود k را در نظر می‌گیریم

$$(k = \beta)$$

$$R_1 = CK_1 \quad , \quad ۸-۴$$

$$R_2 = CK_2 = C(K_1 + \Delta K) \quad ۹-۴$$

و برای زیر مجموعه کوچکتری از غلظت‌ها نیز خواهیم داشت:

$$\bar{R}_1 = \bar{C}K_1 \quad , \quad ۱۰-۴$$

$$\bar{R}_2 = \bar{C}K_2 = \bar{C}(K_1 + \Delta K) \quad ۱۱-۴$$

دلیل اینکه بردار ضرایب برای زیر مجموعه‌ی کوچکتری از غلظت‌ها تغییر نکرده را در حالت کالیبراسیون معکوس نیز توضیح دادیم و همچنین برای مقدار بهینه ضرایب تخمینی نیز مانند حالت قبل عمل می‌کنیم، پس خواهیم داشت:

$$K = (C^T C)^{-1} C^T R = C^+ R \quad ۱۲-۴$$

^۱ Classical calibration model

سپس خواهیم داشت:

$$\Delta K = K_2 - K_1 = \bar{C}^+(\bar{R}_2 - \bar{R}_1) \quad ۱۳-۴$$

خب حال برای معادله‌ی ۹-۴ و با استفاده از معادله ۱۳-۴ خواهیم داشت:

$$R_2 = C(K_1 + \Delta K) = R_1 + C\Delta K$$

$$\Rightarrow \hat{R}_2 = R_1 + C\bar{C}^+(\bar{R}_2 - \bar{R}_1) \quad ۱۴-۴$$

با استفاده از این معادله می‌توان پاسخ را برای مجموعه کاملی از غلظت‌ها با اندازه‌گیری تعداد غلظت‌های کمتری تخمین زد. کفایت فقط با استفاده از این مقدار تخمین و معادله ۱۲-۴ مقدار ضرب K_2 را تخمین زده و سپس برای یک غلظت ناشناخته با استفاده از K و R تخمینی غلظت ناشناخته گاز ورودی را پیش‌بینی کرد.

۴-۱-۳- استانداردسازی مستقیم^۱

دو روش بالا مدل کالیبراسیون را اصلاح می‌کنند به نحوی که توانایی اعمال بر آرایه‌ی حسگری ثانویه را داشته باشد. اما یک دیدگاه دیگر به نام استاندارد سازی مستقیم وجود دارد [۳] که مقادیر بدست آمده در آرایه‌ی ثانویه را به نحوی اصلاح می‌کند که بر آرایه (دستگاه) اول قابل‌اعمال باشد در حالی که مدل کالیبراسیون بدون تغییر باقی‌بماند. اگر خواهیم این مسئله را به زبان ریاضی بیان کنیم باید بگوییم که می‌خواهیم با استفاده از یک ماتریس نگاشت بردار پاسخ بدست آمده از یک زیرمجموعه از اطلاعات در حسگر دوم را به فضای بردار حسگر اول نگاشت دهیم پس خواهیم داشت:

$$\bar{R}_1 = \bar{R}_2 F \quad ۱۵-۴$$

که در رابطه‌ی بالا F ماتریس نگاشت می‌باشد. باید توجه شود که برای بردار دستگاه اول R_1 باید به

^۱ Direct standardization

تعداد نقاط انتخابی در دستگاه ثانوی نقطه انتخاب کنیم (یعنی هر دو ماتریس $(n \times 1)$ باشند).

از این رو ماتریس نگاشت برابر خواهد بود با:

$$F = \bar{R}_2^+ \bar{R}_1 \quad ۱۶-۴$$

حال برای یک بردار پاسخ برای یک غلظت ناشناخته در دستگاه دوم $(r_{2,un})$ به بردار پاسخ فضای اول نگاشت داده می‌شود:

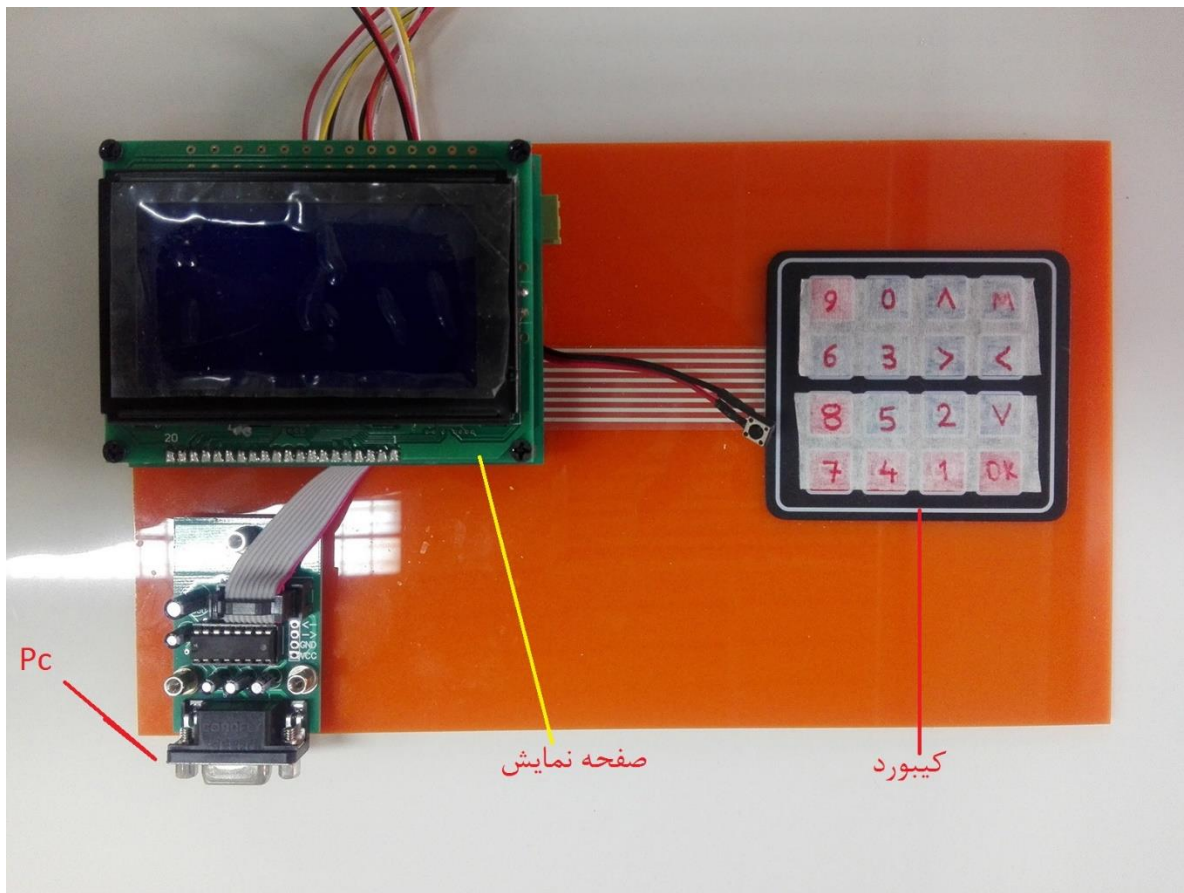
$$r_{1,un} = r_{2,un} F \quad ۱۷-۴$$

سپس می‌توان با استفاده از این بردار پاسخ و بردار ضریب تخمین زده شده در حسگر (آرایه) اول (می‌تواند از هر کدام از هر دو مدل‌های کالیبراسیون کلاسیک یا معکوس تخمین زده شود) غلظت نامعلوم گاز را تخمین زد. توجه شود که محاسبه‌ی ماتریس نگاشت F می‌تواند به‌سادگی با استفاده از تجزیه مقدار تکینه تخمین زده شود. این مدل‌ها همگی هم برای استفاده از تخمین رگرسیون خطی و هم رگرسیون چندجمله‌ای قابل استفاده هستند. حال می‌خواهیم دقت تخمینی هر کدام از مدل‌ها را برای دو آرایه‌ی حسگری درمبحث انتقال کالیبراسیون چه در یک حسگر در زمان‌های مختلف و چه بین دو حسگر مورد بررسی قرار دهیم.

۴-۲-آرایه‌ی حسگری

دو آرایه‌ی حسگری مشابه توسط شرکت نانو شات^۱ طراحی و ساخته شد. هر دو دستگاه از نظر طراحی و ساختار مدار مشابه یکدیگر هستند و هر دستگاه دارای سه پورت برای اتصال سه حسگر می‌باشد. برای این منظور سه حسگر تجاری TGS 2620 و TGS 822 و TGS 2611 انتخاب شدند که بهترین پاسخ آن‌ها برای 2620 به اتانول و 822 استون و 2611 به گاز متان می‌باشد. پس از اتصال حسگرها به دستگاه و راه اندازی آرایه‌ها نوبت به اندازه گیری پاسخ‌ها رسید.

^۱ Nanosatco.com



شکل ۴-۱: نمایی از مدار آرایه‌ی حسگری که دارای یک کیبورد برای کنترل و یک صفحه نمایش برای نمایش مقادیر پاسخ حسگرها و یک درگاه جهت اتصال به کامپیوتر (PC) برای انتقال مقادیر می‌باشد. همچنین برد درستگاه در زیر صفحه نمایش قرار دارد.

۴-۲-۱- طراحی یک آرایه‌ی حسگری

یک آرایه‌ی حسگری اصولاً هیچگاه بعنوان یک ابزار تحلیل مستقل عمل نمی‌کند. این امر یکی از مولفه‌های ضروری برای یک دکتور^۱، آنالایزر^۲ یا یک سیستم اتوماتیک برای اندازه‌گیری و تحلیل پیوسته در طول زمان می‌باشد. به همین دلیل یک آرایه‌ی حسگری باید با دیگر تجهیزات یک سیستم تحلیلی همکاری کند که معمولاً کارهای زیر توسط این تجهیزات کمکی انجام می‌شود:

۱. نمونه‌برداری

۲. انتقال و بررسی نمونه

^۱ Gas detector

^۲ Gas analyzer

۳. پردازش سیگنال

۴. تحلیل اطلاعات

۵. گزارش و تصویرسازی و نمودارسازی نتایج اندازه‌گیری شده

۶. کنترل اتوماتیک تمام سیستم

۷. کالیبراسیون

ساخت آرایه‌ی حسگری به طور خاص اصولاً بیشتر به چهار عامل اول بستگی دارد، بنابراین مسائل زیر برای طراحی آرایه دارای اهمیت زیادی هستند:

- روش نمونه برداری، پیش اصلاح و تجهیزات انتقال گاز هدف
- اندازه‌گیری مشخصه‌های یک آرایه‌ی حسگری
- پارامترهای کاری
- حالت کار دستگاه
- پردازش سیگنال
- تحلیل اطلاعات

بعلاوه، قابلیت استفاده، سرویس‌دهی و قیمت آرایه‌ی حسگری باید در مرحله‌ی طراحی آرایه در نظر گرفته شوند. بهبود در هر کدام از این محدوده‌ها منجر به بهبود قابل توجهی در عملکرد تجهیزات تحلیلی خواهد شد.

۴-۲-۱-۱- روش نمونه‌برداری، پیش بهبود دهی و تجهیزات انتقال گاز

یک آرایه‌ی حسگری ممکن است در جهت نمونه‌برداری دینامیک^۱ (فعال) یا انفعالی^۲ (پخش-شونده یا استاتیک) تنظیم شود [۳۲]. در حالت نخست، نمونه به شکل مکانیکی به درون آرایه‌ی حسگری کشیده شود، جایی که در آن تحلیل شده و پس از آن در هوای محیط یا تهویه تخلیه می

^۱ Dynamic or active sampling

^۲ Static or passive or diffusion sampling

شود. این نوع از نمونه برداری توسط یک سیستم پنوماتیک مناسب انجام می شود. این سیستم شامل یک پراب نمونه و سیستم انتقال می باشد که بمنظور انتقال گاز از منبع به آرایه ی حسگری طراحی شده است. به طور معمول، سیستم انتقال شامل خط انتقال گاز، دریچه ها و یک فلومتر الکترونیکی (کنترل کننده ی مقدار جریان گاز) و یک پمپ به منظور انتقال گاز می باشد. در برخی مواقع نیاز است تا از پمپ های ضد انفجار و کاملا ایمن استفاده شود. سیستم نمونه برداری باید بگونه ای طراحی شود که بطور مداوم نمونه ی تازه از گاز هدف را وارد کند. به منظور اطمینان از عدم تغییر حالت نمونه:

- تجهیزات نمونه برداری و خطوط گاز باید از مواد ساکن^۱ استفاده شود (در شیمی به دسته ای از مواد ساکن گفته می شود که از نظر شیمیایی واکنش پذیر نیستند). مانند پلی-تترافلورواتیلن^۲ (PTFE)، شیشه، یا استیل ضد زنگ و ...

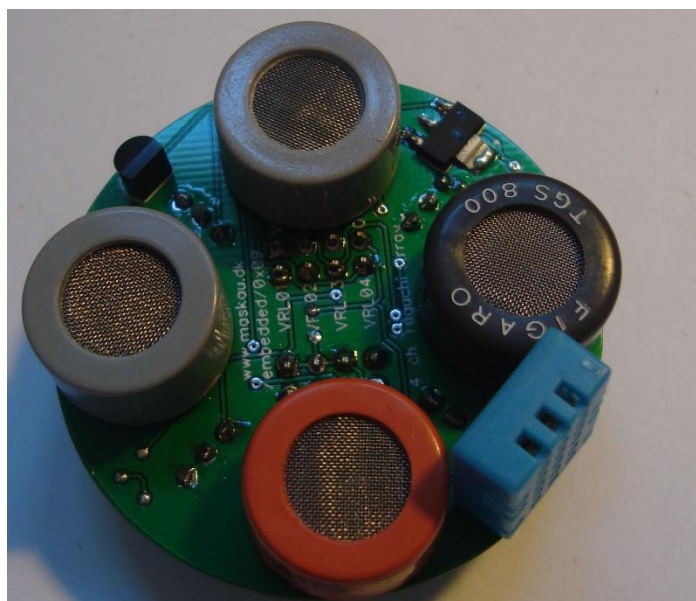
- خطوط انتقال گاز باید کوتاه باشند

- ذرات مواد و رطوبت نباید در محل نمونه برداری جمع شوند

پراب نمونه و خطوط انتقال گاز باید در بین هر بار کار با سیستم تمیز شوند تا هرگونه آلودگی از سیستم رفع شود که معمولا جریانی از هوای خالص در این حالت برای انجام اینکار استفاده می شود. بنابراین، آرایه ی حسگری باید با منبعی از هوای خالص متصل شود. در نمونه برداری دینامیک نمونه میتواند به طور مستقیم از هوای اطراف یا از یک سیستم صنعتی گرفته شود و همچنین از نمونه بردار هوای آزاد یا یک حباب ساز گاز یا یک پیش متراکم کننده نیز می توان بمنظور نمونه برداری استفاده کرد.

^۱ Inert materials

^۲ polytetrafluoroethylene



شکل ۴-۲: نمونه‌ای از آرایه‌های حسگری با چهار حسگر بر روی آن

نمونه‌برداری استاتیک (پخشی) توسط اجازه‌دادن به انتشار ملکول‌های گاز تا زمانی که به سطح حسگر برسند انجام می‌شود. قانون اول فیک^۱ حرکت یک گاز را توصیف می‌کند. براساس این قانون در هنگامی که ثابت پخش (انتشار) با یک الگوی مشخص با تغییر دما و فشار تغییر می‌کند، ضروری است تا این پارامترها را در طراحی آرایه‌های حسگری به حساب آوریم. در این نوع از نمونه‌برداری لازم است آرایه‌ی حسگری در یک محفظه‌ی ضد انفجار محفوظ شود و سیگنال‌ها به پنل کنترل-کننده بازگردانده شوند. این محفظه به‌عنوان "سر حسگر" شناخته می‌شود و شکل و ساختار آن مشخصه‌های اندازه‌گیری در آرایه‌ی حسگری را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در نمونه‌برداری استاتیک احتیاج به سیستم انتقال نمی‌باشد که این امر در مورد برخی از کاربردهای خاص یک مزیت به شمار می‌رود، بعنوان مثال در این حالت به پمپ برای حرکت دادن نمونه نیازی نمی‌باشد که باعث می‌شود تجهیزات کاملا ساکت و بدون صدا باشد. نمونه‌برداری استاتیک به‌جای کشیدن هوا نیاز به حرکت هوا دارد. بنابراین زمان پاسخ آرایه معمولاً در این حالت معمولاً آرام‌تر می‌باشد. هنگامی که از پخش برای نمونه‌برداری استفاده می‌شود کالیبراسیون حسگرهای گازی فرآیندی بسیار پیچیده می‌

^۱ Fick's first law : قانون اول فیک جریان نفوذ را تحت شرایط ثابت به غلظت مرتبط می‌سازد. فرض بر این است که جریان از یک ناحیه با غلظت بیشتر همراه با یک شیب غلظت متناسب (مشتقات فضایی) به یک ناحیه با غلظت کمتر حرکت می‌کند یا به عبارت ساده‌تر یک حلال در میان شیب غلظت از یک ناحیه با غلظت زیاد به طرف یک ناحیه با غلظت کم حرکت می‌کند.

شود. برای اینکار معمولا به تجهیزات جانبی خاصی جهت تبدیل حالت کار انفعالی به انتشاری برای اهداف کالیبراسیون نیاز است که ما در این پایان‌نامه نمونه‌ای از این تجهیزات را طراحی و ساختیم که در ادامه به شکل مفصل در مورد آن توضیح می‌دهیم. علاوه بر این، وجود همبستگی مشخصی بین نتایج کالیبراسیون از طریق دینامیک و کالیبراسیون تحت حالت انفعالی در اکثر اوقات مورد بررسی قرار نگرفته است. علاوه بر این تمام حسگرهای گازی فشار جزئی^۱ گاز را اندازه می‌گیرند و فعالیت نمونه موجب می‌شود حسگر کمی در فشار بالاتری قرار گیرد، در حالی که در حالت انفعالی حسگر در فشار محیطی کار خواهد کرد. بنابراین میزان خروجی حساسیت اندازه‌گیری شده توسط حسگرها در حالت دینامیک معمولا از حالت پخشی بیشتر می‌باشد. این امر می‌تواند در مورد گازهای سمی که در غلظت‌های پایین خطرناک باشند مهم باشد. در بسیاری از موارد نمونه تا قبل از رسیدن به سطح حسگر نیازمند پیش-اصلاح^۲ است. بعنوان نمونه، فیلتر کردن و حذف رطوبت یا اصلاح شیمیایی ممکن است مورد نیاز باشد. انواع اصلاح‌ها برای یک سیستم انتقال توسط استتر و همکاران [۳۳] مورد بررسی قرار گرفته است. بعنوان مثال سیستم باید توسط فیلترهای ملکولی (مثل فیلتر زغالی) یا رشته‌های داغ^۳ مجهز شود. اگر هوا بعنوان گاز حامل (گازی که قرار است نمونه مدنظر با آن مخلوط شده و به حسگر برسد) استفاده شود فیلمان بعنوان کاتالیزور اکسیدگر مورد استفاده قرار می‌گیرد که در این حالت ترکیب فرار در گازهای بی اثر مخلوط هستند (بدون اکسیژن). یک فیلمان متغیر با زمان نیز می‌تواند جالب توجه باشد زیرا به ما انتخاب‌های بیشتری برای استفاده از زمان می‌دهد. همانطور که قبلا ذکر شد حسگرها انتخاب‌گری کمی را در کاربردهای تحلیلی روزمره از خود نشان می‌دهند. کروماتوگرافی ستونی^۴ می‌تواند برای جداسازی اجزای یک ترکیب پیچیده بر اساس وزن ملکولی و خواص فیزیکی دیگر آن‌ها پیش از

^۱ Partial pressure

^۲ Pre treatment

^۳ heated filament

^۴ Chromatographic columns

تحلیل مورد استفاده قرار گیرد. یک آرایه‌ی حسگری همچنين می‌تواند به یک واحد غشایی متصل شود که این ماده معمولاً برای جداسازی و خالص‌سازی و غنی‌سازی شیمیایی نمونه مورد استفاده قرار می‌گیرد. نفیون^۱ نیز برای انجام چنین کاری یک ماده مناسب می‌باشد. این ماده یک فلوروپلیمر با توانایی تبادل یونی می‌باشد. این ماده به گروهی از الکترولیت‌های جامد پلیمری متعلق می‌باشد. نفیون دارای نواحی آبدوست و آبگریز زیادی در ساختار پلیمری خود می‌باشد، در نتیجه‌ی این خواص نفیون دارای جذب آب بالایی می‌باشد که می‌تواند بعنوان غشای خشک کننده از آن استفاده شود، علاوه بر این نفیون توانایی حذف ترکیبات دیگری را از جریان نمونه دارا می‌باشد مانند الکل‌های فرار (متانول، اتانول)، استون و بسیاری از حلال‌های قطبی دیگر. این ماده یک جدا کننده‌ی مناسب می‌باشد و تفکیک نمونه با یک الگوی قابل پیش بینی و قابل تکرار پیش از تحلیل توسط آرایه‌ی حسگری را به‌خوبی انجام می‌دهد. بنابراین نفیون توانایی غنی سازی و تهی سازی جریان گاز را با هر تعداد از آنالیت‌ها دارد که ناشی از توانایی جذب و نفوذ پذیری بالای آن می‌باشد.

۴-۲-۱-۲- اندازه‌گیری مشخصه‌های آرایه‌های حسگری گازی

معمولاً پاسخ حسگرهای منفرد به‌خصوص حسگرهای تجاری به مواد و ترکیبات مختلف اندکی متفاوت می‌باشد. بنابراین روش‌های مختلفی باید برای بدست آوردن نتایج رضایت بخش از آرایه‌های حسگری مورد استفاده قرار گیرد. این روش‌ها بر اساس:

- ابعاد و ترکیب آرایه‌ی حسگری
 - ساخت قطعه
 - خواص هر کدام از حسگرها به شکل جداگانه
- می‌باشد.

^۱ nafion

۴-۲-۱-۳- ابعاد و ترکیب آرایه‌های حسگری

ابعاد آرایه‌های حسگری توسط تعداد حسگرها تعریف می‌شود. این عامل بشدت اندازه‌گیری مشخصه‌های آرایه‌های حسگری را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۳۴]. تعداد زیادی از حسگرها در برخی مواقع توانایی تفکیک آرایه‌ی حسگری را تحت تاثیر قرار می‌دهند. به هر حال تلاش برای کالیبراسیون صحیح و زمان صرف شده برای پردازش اطلاعات باید در این حالت در نظر گرفته شوند. بعلاوه آرایه‌های چند بعدی ممکن است شامل حسگرهایی باشند که به گازه‌های هدف حساس نیستند و در فرآیند شناسایی همکاری نمی‌کنند. حسگرهای بدون پاسخ به زیر مجموعه‌ای از گازه‌های هدف باعث افزایش نویز در پاسخ حسگر شده و توانایی انجام مقایسه‌های تحلیلی را کاهش می‌دهند. در کنار حسگرهای غیرضروری، یک آرایه ممکن است شامل عناصر حسگری‌ای باشد که دارای حساسیت مشابهی به ترکیبات مورد آزمون قرار گرفته داشته باشند. حسگرهای اضافی‌ای که دقیقاً مشابه باشند می‌توانند منجر به بهبود حساسیت شوند. حسگرهای اضافی به طور کامل نسبت سیگنال به نویز^۱ را افزایش می‌دهند و محدودیت شناسایی غلظت‌های پایین^۲ (LDL) را بهبود می‌دهند. به هر حال این قطعات اطلاعات زائدی را تولید می‌کنند که برای فرآیند تفکیک مفید نمی‌باشد. حذف حسگرهای اضافی البته مزایایی را نیز دارد مانند سطح دریافت به نویزی^۳ که توسط این قطعات تولید می‌شود می‌تواند به شکل زیادی کاهش یابد. به هر حال توصیف پاسخ یک آرایه‌ی حسگری با ابعاد کمتر آسان‌تر می‌باشد. بنابراین طبقه بندی کننده‌های ساده‌تر (با تعداد ابعاد کمتری کار می‌کنند) می‌توانند در پردازش سیگنال مورد اعمال قرار گیرند و بنابراین اطلاعات با کیفیت‌تری بدست آید. بنابراین آرایه‌ها با تعداد کمتری از عناصر حسگری اما با پارامترهای پاسخ بیشتر در عمل ترجیح داده می‌شود. با حذف حسگرهای غیر مهم قیمت و زمان جمع آوری و تحلیل اطلاعات نیز به شکل قابل توجهی کاهش می‌یابد. این امر در بسیاری از کاربردها ضروری

^۱ signal-to-noise ratio (SNR)

^۲ low detection limit

^۳ drift/noise

است، البته محدوده‌ی کاربرد آرایه‌های حسگری با تعداد کمتری از حسگرها محدودتر می‌باشد. ضروری است که انتخاب حسگرها فقط از منظر ابعاد آرایه‌های حسگری نباشد. آرایه‌ها می‌تواند شامل حسگرهایی از گروه‌های مختلف باشد که خواص مختلفی را دارند. بنابراین آرایه‌های حسگری به دو گروه تقسیم می‌شوند [۳۵]:

۱. همگن

۲. ناهمگن

بعنوان نمونه نخستین بینی الکترونیکی^۱ گزارش شده بر اساس آرایه‌ی ناهمگنی از حسگرهای احتراقی و الکتروشیمیایی بود. استتر^۲ [۳۳] گزارش کرد که حسگرها با پاسخ شیمیایی مستقل بسیار با ارزش هستند زیرا باعث می‌شوند تا آرایه هوشمندتر شود و گونه‌های متفاوت بیشتری را تفکیک کند. در مقایسه با حسگرها از یک رده‌ی مشابه با تفاوت اندکی در فرمول یا ساختار آن‌ها، حسگرها از گروه‌های مختلف عموماً پاسخ‌های شیمیایی متفاوت و مستقلی را فراهم می‌کنند. آرایه‌هایی که اصول شیمیایی حسگرهای آن‌ها متفاوت است، نسبت به آرایه‌هایی با همان تعداد حسگر اما از یک گروه مشابه، اطلاعات موثرتری را فراهم می‌سازند. همیشه یک ترکیب آرایه‌ی بهینه برای هر مجموعه از آنالیت‌ها در تشخیص کیفی ترکیبات گازها وجود دارد. دو دیدگاه برای طراحی آرایه‌های حسگری وجود دارد. نخستین دیدگاه عموماً بر ابزارهای تجاری اعمال می‌شود بعنوان نمونه در بینی‌های الکترونیکی نخستین استراتژی بر این اساس است که آرایه‌های حسگری باید به تعداد محدودی از گونه‌های شیمیایی اختصاص یابد که بعنوان مثال توسط غذا یا کالاهای دیگر، ارگانسیم‌های انسانی و ابزارها و قطعات کشاورزی یا صنعتی، منتشر می‌شود. برای حصول این هدف مجموعه‌ای از حسگرهای گازی مشابه انتخاب می‌شوند. فرآیند انتخاب حسگرها مربوط به کاربردهای خاص می‌شود و اینکار باید در مرحله‌ی طراحی حسگر صورت پذیرد. انتخاب تعداد

^۱ Electronic nose

^۲ Stetter

غیرکافی از حسگرها می‌تواند عامل بالقوه‌ای در کمبود اطلاعات بدست آمده از آرایه باشد. بنابراین فرآیند بهینه سازی باید در اینکار اعمال شود. تلاش‌های قابل توجهی در این بخش از طراحی بینی-های الکترونیکی انجام شده است. به هر حال محدوده کاربرد آرایه‌های حسگری که به این روش تولید می‌شوند نسبتاً محدود است. دیدگاه دیگر، آرایه‌های حسگری را در محدوده‌ی کاربرد عمومی-تری در نظر می‌گیرد. این قطعات نیازمند طیف وسیعی از عناصر حسگری می‌شوند بنابراین تعداد زیادی از گازها باید توسط یک سیستم تحلیلی اندازه‌گیری شوند. در نتیجه‌ی پیشرفت روزافزون، ساخت آرایه‌های نسبتاً ارزان قیمت حسگری که شامل تعداد زیادی از عناصر حسگری هستند ممکن شده‌است. البته که مشکل انتخاب حسگر در این استراتژی همچنان وجود دارد. به هر حال این مشکل از طریق راه دیگری حل شده است. انتخاب حسگرها تنها بر اساس یک کاربرد خاص که در ذهن در نظر داریم نمی‌تواند صورت گیرد، بلکه آن‌ها باید محدوده زیادی از مواد را تا حد امکان با یک الگوی نسبتاً انتخاب‌گر پوشش دهند.

۴-۳- اندازه‌گیری

برای اندازه‌گیری پاسخ حسگرها از اندازه‌گیری پاسخ حسگرها در حالت استاتیک یا ایستا استفاده شد. همانطور که پیش‌تر صحبت کردیم در اندازه‌گیری در حالت استاتیک بیشتر ترمودینامیک میان گاز و حسگر در پاسخ حسگرها تاثیر گذار است. اما برای این اندازه‌گیری یک محفظه سیلندر مانند مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۴-۲) که شامل یک بوش (محفظه لیوانی شکل) و یک پیستون می‌باشد که حسگرها بر روی پیستون سوار شده و وارد محفظه بوش (سیلندر) می‌شوند و با قرار دادن رینگ در کنار پیستون محفظه کاملاً هوابندی می‌شود. سپس در انتهای بوش دو ورودی که یکی برای ورود گاز و دیگری برای اتصال می‌باشند، به فشارسنج یا مانومتر تعبیه شد. برای انجام فرآیند کالیبراسیون باید فرآیند کالیبراسیون در محلی انجام شود که حسگر قرار است در آن کار کند زیرا حسگر قرار است در هوای همان محیط غلظت گاز مدنظر را اندازه‌بگیرد که

در محیط‌های مختلف رطوبت و پارامترهای غلظت گازهای مختلف در هوا متفاوت است. این سیلندر که به سادگی قابل حمل^۱ بوده برای کالیبراسیون حسگر در محل مناسب می‌باشد. کفایت هر بار سیلندر تا انتها پایین آورده شود و هوای درون که مربوط به اندازه‌گیری قبلی است تخلیه شود سپس با بالا آوردن پیستون هوای محیط مکیده شود. چالش مهمتر در مورد این مساله ساخت غلظت‌های معلوم گاز در حالت استاتیک می‌باشد که به بررسی اجمالی روش پیشنهادی برای ساخت غلظت گاز در حالت استاتیک می‌پردازیم.



شکل ۳-۴: نمایی کامل از مخفظه‌ی اندازه‌گیری غلظت گاز

۴-۳-۱- ساخت غلظت

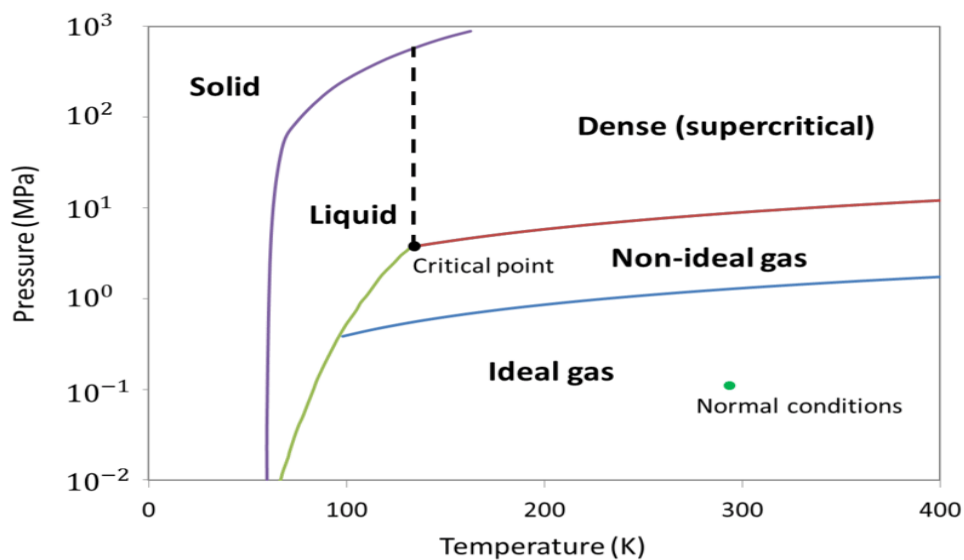
هر مول از یک ماده برابر با عدد آووگادرو تعداد ذره از آن ماده می‌باشد [۳۶]، برای ساخت غلظت‌های مختلف از ترکیب دو نوع گاز مختلف بر حسب یک در میلیون^۲ (ppm) که منظور از آن حضور یک ملکول از یک گاز در میان یک میلیون ملکول از گاز دیگر است (بعنوان نمونه 500 ppm از گاز متان در هوا یعنی به ازای هر یک میلیون ذره یا ملکول یا اتم در هوا 500 ملکول گاز متان در یک حجم معین از هوا وجود دارد) کفایت نسبت‌های مول‌های موجود از آن دو گاز را در هوا

^۱ portable

^۲ Part per milion

محاسبه کنیم. مثلاً برای ۱۰۰۰ ppm از متان در هوا باید به ازای هر مول هوا ۰,۰۰۱ مول گاز متان وجود داشته باشد. حال ممکن است این سوال پیش بیاید که چگونه تعداد مول‌های یک گاز را تعیین کنیم. برای تعیین تعداد مول‌های یک گاز باید پارامترهای مختلفی از آن را بدانیم مانند دما و فشار و نوع گاز را تا بتوانیم در یک حجم معین مقدار مول آن گاز را اندازه‌گیری کنیم. گازها تحت شرایط و فشارها و دماهای مختلف از معادلات گازی مختلفی (مانند معادله گاز ایده‌آل یا واندروالس و...) تبعیت می‌کنند که این پارامترها و ترمودینامیک مساله تعیین می‌کند که گاز در چه فازی می‌باشد. پس برای تشخیص اینکه استفاده از چه معادله‌ای برای تعیین فاز گاز مناسب‌تر می‌باشد، می‌توان از منحنی فاز [۳۷] گازها استفاده کرد. برای هوا می‌توان نخست با استفاده از سیلندر مورد نظر گاز را وارد آن کرده و سپس با توجه به منحنی فاز آن [۳۸]، از روی دما و فشار و با توجه به مقدار دما و فشار معادله‌ی گاز مناسب آن را از روی منحنی فاز گاز مدنظر پیدا می‌کرد. از آنجایی که اندازه‌گیری مقدار مول یک گاز از روی منحنی فاز آسان‌تر می‌باشد به‌سادگی و با استفاده از پیستون می‌توان فشار گازی را به‌حدی رساند که به شرایط نرمال نزدیک‌تر شود و مقدار فشار هم از روی منحنی فاز قابل خواندن است و حجم پیستون و دما هم به‌سادگی قابل اندازه‌گیری هستند. بعنوان نمونه در مورد این تحقیق نخست گاز را وارد سیلندر کردیم و فشار در نزدیکی فشار اتمسفر بود سپس ارتفاع پیستون را به گونه‌ای تنظیم کردیم که فشار برابر با ۱ اتمسفر باشد و دمای درون محفظه نیز ۲۰ درجه سانتیگراد بود حال از روی منحنی فاز هوا (شکل ۴-۳) [۳۹] و با توجه با اینکه که از روی شکل مشخص است شرایط استاندارد از قانون گاز ایده‌آل طبیعت می‌کنند لذا می‌توانیم قانون گاز کامل را برای آن بنویسیم. پس برای حساب کردن تعداد مول‌های هوا در سیلندر خواهیم داشت:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{101325 \times 750}{8.314 \times 293 \times 10^6} = 3.2 \times 10^{-2} \text{ mol}_{air}$$



شکل ۴-۴: منحنی فاز هوا

حال کفایت برای ساختن غلظت‌های مختلف از گازها آن‌ها را با نسبت‌های مولی مختلف وارد سیلندر کنیم. از آنجایی که محدوده‌ی کاری تمامی حسگرهای انتخاب شده از ۵۰ تا ۵۰۰۰ قسمت در میلیون می‌باشد تصمیم گرفتیم که برای هر کدام از حسگرها غلظت‌های ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰، ۴۰۰۰ و ۵۰۰۰ قسمت در میلیون را برای هر سه حسگر و هر سه نوع گاز انتخاب کنیم. در مورد گازهای هدف باید از کپسول‌های حاوی گاز کالیبراسیون استفاده کنیم که به دلیل گرانیقیمت بودن این کپسول‌ها و عدم دسترسی در مورد گازهای اتانول و استون تصمیم گرفته شد که از حالت مایع آن‌ها استفاده شود به این نحو که مول مورد نیاز (نسبت به مول هوا) آن‌ها از طریق رابطه‌ی جرم مولی به جرم تبدیل شده و جرم مورد نظر از طریق رابطه چگالی تبدیل به حجم شد. از آنجایی که حجم‌های حاصل شده برای غلظت‌های مدنظر در حد میکرولیتر بود از یک میکروپیپت برای برداشتن مایعات مورد نظر استفاده شد. بعنوان نمونه برای ساخت ۱۰۰۰ ppm اتانول در هوا داریم:

$$\frac{n_{air}}{n_{eth}} = 1000 \Rightarrow n_{eth} = \frac{n_{air}}{1000} = \frac{3.2 \times 10^{-2}}{1000} = 3.2 \times 10^{-5} mol$$

$$n_{eth} = \frac{m(g)}{M_{W_{eth}}} \Rightarrow m_{eth} = 3.2 \times 10^{-5} mol \times 46.71 g \cdot mol^{-1} = 1.5 \times 10^{-3} g_{eth}$$

$$v_{eth} = \frac{m_{eth}}{\rho_{eth}} = \frac{1.5 \times 10^{-3}}{0.789} = 1.8 \mu L$$

حال این حجم را توسط میکروپیپت برداشته و از طریق دریچه وارد سیلندر می‌کنیم. سپس به اندازه‌ی دمای تبخیر مایع (بعنوان نمونه برای اتانول ۷۸ درجه سلسیوس) حرارت می‌دهیم تا اتانول بخار شود. سپس اندازه‌گیری‌ها را انجام می‌دهیم. برای استون نیز به همین شکل عمل می‌کنیم. پس از اینکه غلظت مورد نظر ساخته‌شد آرایه حسگری را روشن کرده و بمدت ۲۰ دقیقه آن را در معرض هوای داخلی سیلندر قرار داده و اجازه می‌دهیم تا به ثبات برسد و هیت‌های حسگرها گرم شوند. سپس گاز مدنظر را وارد کرده و اجازه می‌دهیم تا حسگر به گاز مورد نظر پاسخ دهد. پاسخ‌ها در این حالت سریع بوده و نمایشگر برای هرکدام از حسگرها به یک عدد ثابت می‌رسد (ولتاژ پاسخ حسگر). این عدد را بعنوان پاسخ نهایی حسگر در غلظت مورد نظر یادداشت می‌کنیم. سپس گازها را تخلیه کرده و به حسگرها اجازه می‌دهیم تا ریکاوری کرده و به مقدار اولیه‌ی موجود در محیط رسیدند. برای غلظت‌های دیگر نیز به همین شکل عمل می‌کنیم. مقادیر مورد نیاز از هر ماده برای ساخت غلظت مورد نظر آن در جدول ۴-۱ نمایش داده‌شده است

جدول ۴-۱: مقادیر حجم مورد نیاز برای ساخت غلظت‌های معین گازی آن در هوا

غلظت (ppm)	حجم مورد نیاز از هر ماده μL	
	اتانول	استون
۱۰۰۰	۱,۸	۲,۴
۲۰۰۰	۳,۷	۴,۷
۳۰۰۰	۵,۶	۷,۱
۴۰۰۰	۷,۵	۹,۵
۵۰۰۰	۹,۵	۱۱,۹

تمامی غلظت‌های بالا برای هر سه حسگر موجود در آرایه‌ی حسگری و در یک حسگر در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شدند و مقادیر ولتاژ خروجی جهت استفاده در مدل رگرسیون و بررسی توانایی و دقت مدل‌ها درمبحث انتقال کالیبراسیون بین دو دستگاه با حسگرهای مشابه و

یک حسگر در زمان‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۴- حسگر اتانول

نخست پاسخ‌های آرایه برای حسگر اتانول برای پنج غلظت مختلف در دستگاه اول اندازه‌گیری شد (جدول ۲-۴) سپس و در همان روز در شرایط محیطی مشابه پاسخ‌ها در تمامی غلظت‌ها برای حسگر اتانول در دستگاه دوم نیز اندازه‌گیری شد و پس از یک هفته پاسخ‌ها مجدداً برای حسگر در آرایه اول نیز محاسبه شدند و مقادیر بدست آمده در جدول زیر یادداشت شدند.

جدول ۲-۴: پاسخ حسگر اتانول برای غلظت‌های مختلف در بین دو آرایه و بین یک حسگر در زمان‌های مختلف

غلظت (ppm)	پاسخ آرایه اول روز اول (ولت)	پاسخ آرایه اول روز هفتم (ولت)	پاسخ آرایه دوم (ولت)
۱۰۰۰	۱,۶	۱,۷۶	۱,۰۲
۲۰۰۰	۱,۹۱	۱,۸۷	۱,۵۰
۳۰۰۰	۲,۳۳	۲,۱۴	۱,۶۲
۴۰۰۰	۲,۴	۲,۳	۱,۸
۵۰۰۰	۲,۶	۲,۶	۱,۹۶

حال پاسخ‌های دستگاه اول را بعنوان مرجع انتخاب می‌کنیم و مدل رگرسیون را از روی آن می‌سازیم. سپس برای زیر مجموعه‌ای از پاسخ‌ها در دستگاه دوم و دستگاه اول در زمان‌های مختلف ۳ غلظت را انتخاب می‌کنیم. نخست انتقال کالیبراسیون برای یک حسگر بین دو زمان مختلف را بررسی می‌کنیم:

۴-۴-۱- مدل کالیبراسیون کلاسیک

با توجه به مقادیر جدول ۲-۴ و رابطه ۴-۱۴ خواهیم داشت:

$$\hat{R}_2 = R_1 + CC^+(\bar{R}_2 - \bar{R}_1) \Rightarrow$$

$$R_1 = \begin{bmatrix} 1.60 \\ 1.91 \\ 2.33 \\ 2.40 \\ 2.62 \end{bmatrix}, \quad C = \begin{bmatrix} 1000 \\ 2000 \\ 3000 \\ 4000 \\ 5000 \end{bmatrix}, \quad \bar{C}^+ = 10^{-3}[0.071 \quad 0.14 \quad 0.214]$$

$$\bar{R}_{2,tc} = \begin{bmatrix} 1.76 \\ 1.87 \\ 2.14 \end{bmatrix}, \quad \bar{R}_1 = \begin{bmatrix} 1.60 \\ 1.91 \\ 2.33 \end{bmatrix}$$

برای محاسبه زیر مجموعه‌ای از پاسخ‌ها در دستگاه دوم $\bar{R}_{2,tc}$ پاسخ‌ها برای سه غلظت نخست (۱۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ ppm) انتخاب شدند. حال پس از محاسبه برای \hat{R}_2 تخمینی خواهیم داشت:

$$\hat{R}_{2,tc} = \begin{bmatrix} 1.56 \\ 1.84 \\ 2.22 \\ 2.26 \\ 2.45 \end{bmatrix}$$

حال باید ضریب مورد نظر K_2 را با استفاده از رابطه ۴-۱۲ محاسبه کنیم:

$$K_{2,tc} = C^+ \hat{R}_{2,tc} = 0.6$$

پس از محاسبه K_2 می‌خواهیم دقت این ضریب تخمینی را در مورد تشخیص غلظت‌های ناشناخته محاسبه کنیم و برای این کار از پاسخ‌های غلظت‌های مربوط به ۴۰۰۰ و ۵۰۰۰ در حسگر دوم استفاده می‌کنیم تا مقدار غلظت تخمین زده شده توسط این مدل را مورد بررسی قرار دهیم. لذا برای غلظت تخمینی خواهیم داشت:

$$C_{est} = K_2^+ R_{un,tc} = 1653 \times \begin{bmatrix} 2.37 \\ 2.62 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3919 \\ 4332 \end{bmatrix}$$

حال درصد خطا را برای هر کدام از غلظت‌های تخمینی بدست می‌آوریم و همانطور که می‌دانیم مقادیر واقعی به ترتیب ۴۰۰۰ و ۵۰۰۰ قسمت در میلیون بوده‌اند پس

$$\% \text{ Error} = \frac{C_{real} - C_{est}}{C_{real}} \times 100 \Rightarrow$$

$$\%Error \text{ for } 4000 \text{ ppm} = \frac{4000 - 3919}{4000} \times 100 = 2\%$$

$$\%Error \text{ for } 5000 \text{ ppm} = \frac{5000 - 4332}{5000} = 13.36\%$$

همانطور که ملاحظه می‌کنیم دقت در مقدار تخمینی با افزایش غلظت گاز تحت تخمین افزایش می‌یابد که این نتیجه با آنچه فونولوسا و همکاران [۳] در مورد فرآیند انتقال کالیبراسیون برای یک آرایه‌ی حسگری ارائه کردند تطابق دارد.

حال همین فرآیند را برای فرآیند انتقال کالیبراسیون میان دو حسگر مشابه اتانول در بین دو آرایه‌ی حسگری اعمال می‌کنیم با توجه به جدول ۲-۴ خواهیم داشت:

$$\hat{R}_2 = R_1 + C\bar{C}^+(\bar{R}_2 - \bar{R}_1) \Rightarrow$$

$$R_1 = \begin{bmatrix} 1.60 \\ 1.91 \\ 2.33 \\ 2.40 \\ 2.62 \end{bmatrix}, \quad C = \begin{bmatrix} 1000 \\ 2000 \\ 3000 \\ 4000 \\ 5000 \end{bmatrix}, \quad \bar{C}^+ = 10^{-3}[0.071 \quad 0.14 \quad 0.214]$$

$$\bar{R}_{2,ac} = \begin{bmatrix} 1.02 \\ 1.50 \\ 1.62 \end{bmatrix}, \quad \bar{R}_1 = \begin{bmatrix} 1.60 \\ 1.91 \\ 2.33 \end{bmatrix}$$

حال برای مقدار تخمینی $\hat{R}_{2,ac}$ خواهیم داشت:

$$\hat{R}_{2,ac} = \begin{bmatrix} 1.34 \\ 1.40 \\ 1.57 \\ 1.39 \\ 1.35 \end{bmatrix}$$

حال مطابق حالت قبل برای تخمین $K_{2,ac}$ خواهیم داشت:

$$K_{2,ac} = C^+\hat{R}_{2,ac} = 3.86 \times 10^{-4}$$

مانند حالت قبل از پاسخ‌های غلظت‌های مربوط به ۴۰۰۰ و ۵۰۰۰ ppm استفاده می‌کنیم تا مقدار غلظت تخمین زده شده توسط این مدل‌ها مشخص شود. لذا برای غلظت تخمینی خواهیم داشت:

$$C_{est} = K_2^+ R_{un,ac} = 2589 \times \begin{bmatrix} 1.80 \\ 1.96 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4660 \\ 5074 \end{bmatrix}$$

حال خطای تخمین‌ها را محاسبه می‌کنیم:

$$\%Error \text{ for } 4000 \text{ ppm} = \frac{4660 - 4000}{4000} \times 100 = 16\%$$

$$\%Error \text{ for } 5000 \text{ ppm} = \frac{5074 - 5000}{5000} = 1\%$$

در مورد فرآیند انتقال کالیبراسیون با استفاده از مدل کالیبراسیون کلاسیک میان حسگر اتانول در دو آرایه‌ی حسگری همانطور که مشخص است خطای غلظت تخمین زده شده برای غلظت‌های بالاتر کمتر می‌باشد.

۴-۴-۲-مدل کالیبراسیون معکوس

اکنون دقت کالیبراسیون معکوس را در مورد تخمین غلظت‌های ناشناخته بررسی می‌کنیم. حالت نخست مربوط به یک حسگر در دو زمان مختلف می‌باشد و در حالت دوم نیز انتقال کالیبراسیون را در مورد انتقال کالیبراسیون بین دو حسگر اتانول در دو آرایه مجزا بررسی مورد ارزیابی قرار می‌دهیم. پس برای ضریب تخمینی \hat{b}_2 با توجه به رابطه ۴-۷ و جدول ۴-۲ خواهیم داشت:

$$\hat{b}_2 = R_1^+ c + (\bar{R}_2^+ \bar{c} - \bar{R}_1^+ \bar{c})$$

که برای معادله بالا خواهیم داشت:

$$R_1 = \begin{bmatrix} 1.60 \\ 1.91 \\ 2.33 \\ 2.40 \\ 2.62 \end{bmatrix} \Rightarrow R_1^+ = [0.06 \quad 0.07 \quad 0.09 \quad 0.09 \quad 0.10]$$

$$C = \begin{bmatrix} 1000 \\ 2000 \\ 3000 \\ 4000 \\ 5000 \end{bmatrix} \Rightarrow \bar{C} = \begin{bmatrix} 1000 \\ 2000 \\ 3000 \end{bmatrix} \quad \bar{R}_2 = \begin{bmatrix} 1.76 \\ 1.87 \\ 2.14 \end{bmatrix}, \quad \bar{R}_1 = \begin{bmatrix} 1.60 \\ 1.91 \\ 2.33 \end{bmatrix}$$

$$\bar{R}_2^+ = [0.15 \quad 0.16 \quad 0.19], \quad \bar{R}_1^+ = [0.13 \quad 0.16 \quad 0.20]$$

حال برای مقدار تخمینی برای $\hat{b}_{2,ti}$ داریم:

$$\hat{b}_{2,ti} = 1447$$

پس از محاسبه \hat{b}_2 می‌خواهیم دقت این ضریب تخمینی را در مورد تشخیص غلظت‌های ناشناخته محاسبه کنیم و برای این کار از پاسخ‌های غلظت‌های مربوط به 4000 ppm و 5000 در همین حسگر در زمان‌های مختلف استفاده می‌کنیم. لذا برای غلظت تخمینی خواهیم داشت:

$$c = r_{2,un} b_2 \Rightarrow \begin{bmatrix} 2.37 \\ 2.62 \end{bmatrix} \times 1447 = \begin{bmatrix} 3430 \\ 3792 \end{bmatrix}$$

و حال برای خطای تخمینی خواهیم داشت:

$$\%Error \text{ for } 4000 \text{ ppm} = \frac{4000 - 3430}{4000} \times 100 = 14\%$$

$$\%Error \text{ for } 5000 \text{ ppm} = \frac{5000 - 4332}{5000} = 24.1\%$$

همانطور که ملاحظه می‌کنیم با افزایش غلظت گاز خطای مدل تقریبی برای حسگر افزایش می‌یابد همچنین خطای این مدل نسبت به مدل کلاسیکی برای انتقال کالیبراسیون در مورد یک حسگر اتانول در زمان‌های مختلف بیشتر می‌باشد. اکنون همین فرآیند را برای انتقال کالیبراسیون بین دو حسگر اتانول در دو آرایه‌ی جدا از یکدیگر تکرار می‌کنیم:

$$R_1 = \begin{bmatrix} 1.60 \\ 1.91 \\ 2.33 \\ 2.40 \\ 2.62 \end{bmatrix} \Rightarrow R_1^+ = [0.06 \quad 0.07 \quad 0.09 \quad 0.09 \quad 0.10]$$

$$C = \begin{bmatrix} 1000 \\ 2000 \\ 3000 \\ 4000 \\ 5000 \end{bmatrix} \Rightarrow \bar{C} = \begin{bmatrix} 1000 \\ 2000 \\ 3000 \end{bmatrix} \quad \bar{R}_2 = \begin{bmatrix} 1.02 \\ 1.50 \\ 1.62 \end{bmatrix}, \quad \bar{R}_1 = \begin{bmatrix} 1.60 \\ 1.91 \\ 2.33 \end{bmatrix}$$

$$\bar{R}_2^+ = [0.17 \quad 0.25 \quad 0.27], \quad \bar{R}_1^+ = [0.13 \quad 0.16 \quad 0.20]$$

حال برای مقدار تخمینی \hat{b}_2 خواهیم داشت:

$$\hat{b}_{2,ti} = 1879$$

پس از محاسبه \hat{b}_2 می خواهیم دقت این ضریب تخمینی را در مورد تشخیص غلظت‌های ناشناخته محاسبه کنیم و برای این کار از پاسخ‌های غلظت‌های مربوط به 4000 و 5000 ppm در حسگر دوم استفاده می‌کنیم تا از آن برای تخمین غلظت‌های ناشناخته استفاده کنیم، لذا برای غلظت تخمینی خواهیم داشت:

$$c = R_2 b_2 \Rightarrow \begin{bmatrix} 1.80 \\ 1.96 \end{bmatrix} \times 1882 = \begin{bmatrix} 3382 \\ 3682 \end{bmatrix}$$

و حال برای خطای تخمینی خواهیم داشت:

$$\%Error \text{ for } 4000 \text{ ppm} = \frac{4000 - 3382}{4000} \times 100 = 15\%$$

$$\%Error \text{ for } 5000 \text{ ppm} = \frac{5000 - 3682}{5000} = 26.3\%$$

بر عکس حالت انتقال کالیبراسیون کلاسیک در مقدار تخمینی با استفاده از کالیبراسیون معکوس با افزایش غلظت گاز خطای مقدار تخمینی افزایش می‌یابد.

۴-۴-۳- استانداردسازی مستقیم

در استاندارد سازی مستقیم باید دقت شود که ماتریس نگاشت F فقط می‌تواند برای انتقال پاسخ حسگر در یک غلظت ناشناخته در حسگر دوم (همان حسگر اول در زمان‌های مختلف یا حسگر مشابه در آرایه‌ی دوم) مورد استفاده قرار گیرد. سپس این پاسخ نگاشت داده شده $(r_{2,un})$ باید برای تخمین مقدار غلظت ناشناخته بر مدل‌های کالیبراسیون کلاسیک و معکوس اعمال گردد. با توجه به این نکته اکنون برای ماتریس تخمینی F در حسگر اتانول، برای انتقال کالیبراسیون بین پاسخ‌های یک حسگر در دو زمان مختلف (با توجه به رابطه ۴-۱۶) خواهیم داشت:

$$F = \bar{R}_2^+ \bar{R}_1 \Rightarrow \begin{bmatrix} 1.76 \\ 1.87 \\ 2.14 \end{bmatrix}^+ \begin{bmatrix} 1.6 \\ 1.91 \\ 2.33 \end{bmatrix} = 1.01$$

حال برای پاسخ‌های غلظت‌های ناشناخته (که البته ما می‌دانیم که این پاسخ‌ها مربوط به غلظت‌های ۴۰۰۰ و ۵۰۰۰ قسمت در میلیون می‌باشد که می‌خواهیم از این غلظت‌های معین برای تخمین خطای مدل انتقال کالیبراسیون استفاده کنیم) از این ماتریس نگاشت و رابطه ۴-۱۷ استفاده می‌کنیم:

$$r_{1,un} = r_{2,un} F = \begin{bmatrix} 2.37 \\ 2.62 \end{bmatrix} \times 1.01 = \begin{bmatrix} 2.39 \\ 2.64 \end{bmatrix}$$

حال برای تخمین غلظت این مقدار را به مدل کلاسیکی اعمال می‌کنیم:

$$R_1 = CK_1 \Rightarrow K_1 = C^+ R_1 \Rightarrow 10^{-3} [0.071 \quad 0.14 \quad 0.214] \begin{bmatrix} 1.60 \\ 1.91 \\ 2.33 \\ 2.40 \\ 2.62 \end{bmatrix} \Rightarrow 6.38 \times 10^{-4}$$

یک نکته بسیار مهم که باید به آن توجه شود اینست که چون پاسخ غلظت ناشناخته از حسگر دوم (در اینجا حسگر اول در زمانی متفاوت) توسط ماتریس F به فضای برداری پاسخ حسگر اول

منتقل شده است لذا ما باید نخست K_1 را در پاسخ حسگر اول تخمین بزنیم سپس از پاسخ نگاشت داده شده $(r_{1,un})$ بجای R_1 در معادله ۴-۱۲ برای تخمین غلظت ناشناخته استفاده کنیم پس:

$$C_{est} = K_1^+ r_{1,un} = 1566 \times \begin{bmatrix} 2.39 \\ 2.64 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3743 \\ 4135 \end{bmatrix}$$

که مقادیر بالای بدست آمده مربوط به غلظت‌های ۴۰۰۰ و ۵۰۰۰ قسمت در میلیون می‌باشند. لذا خطای مقدار تخمین زده شده به ترتیب برای این دو غلظت برابر با ۶ و ۱۷ درصد می‌باشد. پس از تکرار همین فرآیند برای انتقال کالیبراسیون بین دو حسگر مشابه در دو آرایه خطاهای غلظت تخمینی برابر ۱ و ۱۴ درصد می‌باشد. حال می‌خواهیم از همین فرآیند برای انتقال کالیبراسیون استفاده از فرآیند کالیبراسیون معکوس استفاده کنیم که در حالت نخست برای انتقال کالیبراسیون در یک حسگر در دو زمان مختلف استفاده می‌کنیم. در این حالت از همان معادله ۴-۱۷ که برای تخمین $r_{1,un}$ در یک حسگر در دو زمان مختلف استفاده شده بود استفاده می‌کنیم. برای حالت کالیبراسیون معکوس و با استفاده از رابطه ۴-۴ نیز داریم:

$$c = R_1 b_1 \Rightarrow b_1 = R_1^+ c = \begin{bmatrix} 1.6 \\ 1.91 \\ 2.33 \\ 2.40 \\ 2.62 \end{bmatrix}^+ \times \begin{bmatrix} 1000 \\ 2000 \\ 3000 \\ 4000 \\ 5000 \end{bmatrix} = 1447$$

بدلیل اینکه از ماتریس F برای نگاشت پاسخ غلظت‌های ناشناخته به فضای برداری پاسخ حسگر اول استفاده شده است لذا می‌توان از مقدار تخمینی b_1 در تخمین غلظت‌ها استفاده کرد. اکنون می‌توانیم با جایگذاری $r_{1,un}$ بجای R_1 برای تخمین مقدار غلظت‌ها استفاده کنیم:

$$c_{1,est} = r_{1,un} b_{1,est} = \begin{bmatrix} 2.39 \\ 2.64 \end{bmatrix} \times 1447 = \begin{bmatrix} 3458 \\ 3820 \end{bmatrix}$$

مقادیر تخمینی بالا مربوط به غلظت‌های ۴۰۰۰ و ۵۰۰۰ قسمت است که به ترتیب دارای خطاهایی برابر با ۱۳ و ۲۳ درصد می‌باشند. پس از تکرار همین فرآیند برای انتقال کالیبراسیون

میان دو حسگر در دو آرایه حسگری متفاوت خطاهای تخمینی برابر با ۸ و ۲۰ درصد می‌باشد.

۴-۴-۴- بهبود استانداردسازی مستقیم

در استانداردسازی مستقیم از پاسخ‌های زیر مجموعه (\bar{R}_1, \bar{R}_1) استفاده می‌کردیم. حال ما می‌خواهیم در یک روش پیشنهادی جدید از پاسخ‌های تخمین زده شده در حسگر دوم \hat{R}_2 و پاسخ حسگر اول برای یک مجموعه‌ی کامل R_1 استفاده کنیم. پس ماتریس نگاشت F با استفاده از این دو ماتریس ساخته می‌شود. پس برای ماتریس نگاشت خواهیم داشت:

$$F = \hat{R}_2^+ R_1$$

مجموعه‌ی F ساخته شده از این دو ماتریس بدلیل استفاده از ماتریس‌های پاسخ در تمامی محدوده‌های غلظت دارای دقت بالاتری برای نگاشت پاسخ‌های ناشناخته از حسگر دوم به حسگر اول خواهد می‌باشد. اکنون می‌خواهیم این ماتریس را برای پاسخ‌های یک حسگر در دو زمان متفاوت (F_{dtc}) و حسگر مشابه در دو آرایه متفاوت (F_{dac}) که با استفاده از مدل کالیبراسیون کلاسیکی تخمین زده شده‌اند را حساب کنیم:

$$F_{dtc} = \hat{R}_{2tc}^+ R_1 = \begin{bmatrix} 1.56 \\ 1.84 \\ 2.22 \\ 2.26 \\ 2.45 \end{bmatrix}^+ \times \begin{bmatrix} 1.60 \\ 1.91 \\ 2.33 \\ 2.40 \\ 2.62 \end{bmatrix} = 1.05$$

$$F_{dac} = \hat{R}_{2ac}^+ R_1 = \begin{bmatrix} 1.34 \\ 1.40 \\ 1.57 \\ 1.39 \\ 1.35 \end{bmatrix}^+ \times \begin{bmatrix} 1.60 \\ 1.91 \\ 2.33 \\ 2.40 \\ 2.62 \end{bmatrix} = 1.53$$

پس از بدست آوردن این مقادیر از آن‌ها در جهت نگاشت پاسخ غلظت‌های ناشناخته از فضای برداری پاسخ حسگر دوم به فضای برداری پاسخ حسگر اول استفاده می‌کنیم:

$$r_{1,un,tc} = r_{2,un,t} F_{tc} = \begin{bmatrix} 2.37 \\ 2.62 \end{bmatrix} \times 1.05 = \begin{bmatrix} 2.48 \\ 2.75 \end{bmatrix}$$

$$r_{1,un,ac} = r_{2,un,a}F_{ac} = \begin{bmatrix} 1.80 \\ 1.96 \end{bmatrix} \times 1.53 = \begin{bmatrix} 2.75 \\ 2.99 \end{bmatrix}$$

اکنون مانند استانداردسازی مستقیم برای حالت کالیبراسیون کلاسیک عمل می‌کنیم و مقدار تخمینی K_1 در حسگر اول که از معادله ۴-۱۰ بدست آمد را در معادله ۴-۱۰ قرار داده و بجای R_1 از $r_{1,un,ac}$ و $r_{1,un,tc}$ برای حالت تخمین غلظت‌ها استفاده می‌کنیم:

$$C_{estt} = K_1^+ r_{1,un,tc} = 1566 \times \begin{bmatrix} 2.48 \\ 2.75 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3883 \\ 4306 \end{bmatrix}$$

$$C_{esta} = K_1^+ r_{1,un,ac} = 1566 \times \begin{bmatrix} 2.75 \\ 2.99 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4306 \\ 4682 \end{bmatrix}$$

که غلظت‌های پیش‌بینی شده‌ی بالا مربوط به ۴۰۰۰ و ۵۰۰۰ قسمت در میلیون می‌باشند و خطاهای تخمینی برای این غلظت‌ها در انتقال بین یک حسگر در زمان‌های مختلف به ترتیب ۲ و ۱۳ درصد و برای انتقال کالیبراسیون بین دو حسگر مشابه در دو آرایه‌ی متفاوت ۷ و ۶ درصد می‌باشد. اکنون می‌خواهیم ماتریس F را برای حالتی که مجموعه پاسخ‌های کامل تخمینی در حسگر دوم \hat{R}_2 توسط روش کالیبراسیون معکوس تخمین زده می‌شوند را محاسبه کنیم. همانطور که از رابطه‌ی ۴-۵ برای کالیبراسیون معکوس پیداست این روش برای تخمین ماتریس ضریب رگرسیون \hat{b}_2 مورد استفاده قرار می‌گیرد و برای تخمین مقدار پاسخ در حسگر دوم می‌توان ضریب تخمینی را در رابطه‌ی ۴-۵ جایگذاری کرد. مقادیر تخمینی برای \hat{b}_2 از رابطه ۴-۵ محاسبه شده‌اند که به ترتیب مربوط به مقادیر پاسخ حسگر در دو زمان متفاوت (اندیس ti) و در دو حسگر در دو آرایه‌ی متفاوت (اندیس ai) می‌باشند. اکنون برای پاسخ‌های تخمینی با استفاده از این مقادیر خواهیم داشت:

$$c = R_2 \hat{b}_2 \Rightarrow R_2 = c \hat{b}_2^+$$

اکنون برای پاسخ‌ها خواهیم داشت:

$$R_{2,ti} = c\hat{b}_{2,t}^+ = \begin{bmatrix} 1000 \\ 2000 \\ 3000 \\ 4000 \\ 5000 \end{bmatrix} \times [1447]^+ = \begin{bmatrix} 0.69 \\ 1.38 \\ 2.07 \\ 2.76 \\ 3.45 \end{bmatrix}$$

$$R_{2,ai} = c\hat{b}_{2,ai}^+ = \begin{bmatrix} 1000 \\ 2000 \\ 3000 \\ 4000 \\ 5000 \end{bmatrix} \times [1882]^+ = \begin{bmatrix} 0.53 \\ 1.06 \\ 1.59 \\ 2.12 \\ 2.65 \end{bmatrix}$$

و برای مقادیر ماتریس F تخمینی برای مقادیر بالا خواهیم داشت:

$$F_{ti} = R_{2,ti}^+ R_1 = 0.92$$

$$F_{ai} = R_{2,ai}^+ R_1 = 1.20$$

از این ماتریس‌ها برای نگاشت پاسخ‌های غلظت‌های ناشناخته به فضای حسگر اول و از آن برای تخمین غلظت و بررسی دقت این روش استفاده می‌کنیم:

$$r_{1,un,ti} = r_{2,un,t} F_{ti} = \begin{bmatrix} 2.37 \\ 2.62 \end{bmatrix} \times 0.92 = \begin{bmatrix} 2.18 \\ 2.41 \end{bmatrix}$$

$$r_{1,un,ai} = r_{2,un,a} F_{ai} = \begin{bmatrix} 1.80 \\ 1.98 \end{bmatrix} \times 1.20 = \begin{bmatrix} 2.16 \\ 2.30 \end{bmatrix}$$

حال این مقادیر را که به فضای حسگر اول نگاشت داده شده‌اند در معادله‌ی ۴-۴ قرار می‌دهیم و از مقدار b_1 تخمین زده شده از معادله‌ی ۴-۴ استفاده می‌کنیم:

$$C_{est} = r_{1,un,ti} \times b_1 = \begin{bmatrix} 2.18 \\ 2.41 \end{bmatrix} \times 1447 = \begin{bmatrix} 3154 \\ 3480 \end{bmatrix}$$

$$C_{est} = r_{1,un,ai} \times b_1 = \begin{bmatrix} 2.16 \\ 2.30 \end{bmatrix} \times 1447 = \begin{bmatrix} 3125 \\ 3328 \end{bmatrix}$$

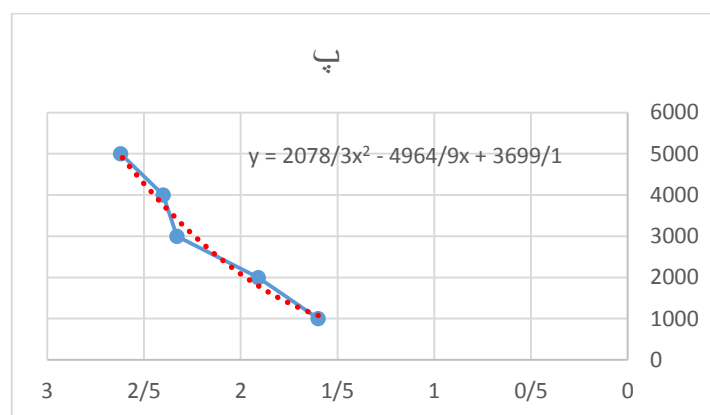
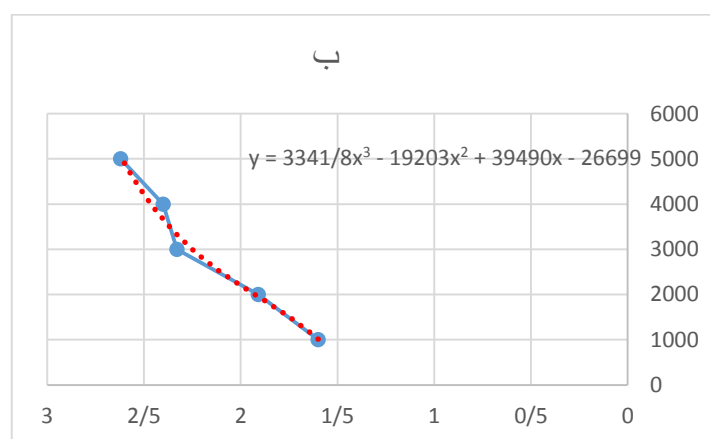
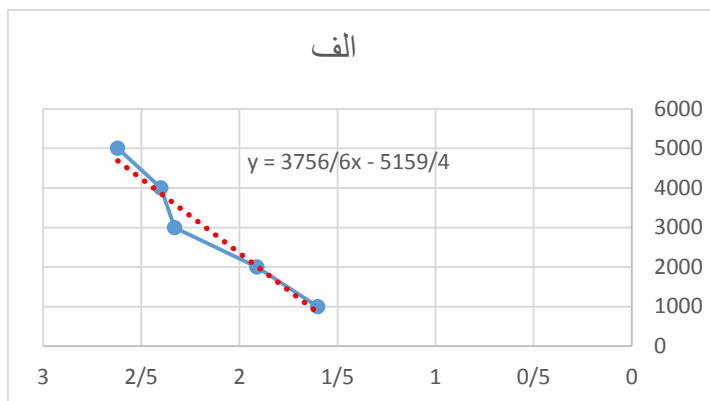
که غلظت‌های پیش‌بینی شده‌ی بالا مربوط به ۴۰۰۰ و ۵۰۰۰ قسمت در میلیون می‌باشند و خطاهای تخمینی برای این غلظت‌ها در انتقال بین یک حسگر در زمان‌های مختلف به ترتیب ۲۱ و ۳۰ درصد و برای انتقال کالیبراسیون بین دو حسگر مشابه در دو آرایه‌ی متفاوت ۲۱ و ۳۳ درصد

می‌باشد.

۴-۴-۵- انتقال کالیبراسیون با استفاده از رگرسیون چندجمله‌ای

اکنون می‌خواهیم تشریح کنیم که چرا می‌خواهیم از رگرسیون چندجمله‌ای برای فرآیند انتقال کالیبراسیون استفاده کنیم. در این مورد سعی کردیم نخست با استفاده از نرم افزار اکسل^۱ برای انواع روش‌های رگرسیون، منحنی مناسب را به منحنی پاسخ برای حسگر اول یا همان مرجع فیت کنیم. منحنی‌های فیت شده با استفاده از انواع رگرسیون‌ها در شکل ۴-۴ نشان داده شده‌است.

^۱ Excel



شکل ۴-۵: منحنی‌های فیت شده با استفاده از: الف) رگرسیون خطی ب) رگرسیون چند جمله‌ای درجه سه پ) رگرسیون چند جمله‌ای درجه دو. منحنی آبی رنگ منحنی پاسخ حسگر و منحنی قرمز منحنی فیت شده با آن می‌باشد.

همانطور که از شکل ۴-۴ مشخص است منحنی‌های فیت شده برای چندجمله‌ای درجه سوم (تمامی درجه‌های مختلف چند جمله‌ای مورد بررسی قرار گرفتند که بهترین تطابق مربوط به چندجمله‌ای درجه سوم بود) برای غلظت‌های فیت شده‌ی بالای ۲۰۰۰ قسمت در میلیون دارای تطابق بهتری با

منحنی کالیبراسیون حسگر می‌باشد. به همین دلیل تصمیم گرفتیم تا فرآیند انتقال کالیبراسیون را با استفاده از رگرسیون چند جمله‌ای درجه دوم و سوم انجام دهیم تا دقت این نوع از رگرسیون را در مورد پیش‌بینی غلظت‌های بالای ناشناخته که در اکثر مدل‌های کالیبراسیون قبلی و همچنین کارهای فونولوسا و همکاران (۲۰) دارای خطای زیادی در پیش‌بینی غلظت‌های بالا بودند مورد بررسی قرار دهیم. مقادیر خطای پیش‌بینی شده را جهت مقایسه با خطای مقادیری که از رگرسیون خطی بدست آوردیم در جدول ۳-۴ قرار دادیم.

جدول ۳-۴: کلیه خطاهای پیش‌بینی تخمین زده شده برای حسگر اتانول توسط روش‌های مختلف انتقال

روش انتقال کالیبراسیون	یک حسگر در دو زمان	دو حسگر
کلاسیک	۲۰۱۳	۱۶۰۱
معکوس	۱۴۰۲۴	۱۵۰۲۶
استانداردسازی کلاسیک	۶۰۱۷	۱۴۰۱
استانداردسازی معکوس	۱۳۰۲۳	۸۰۲۰
اصلاح شده کلاسیک	۲۰۱۳	* ۷۰۶
اصلاح شده معکوس	۲۱۰۳۰	۲۱۰۳۳
چندجمله‌ای کلاسیک	* ۲۰	۳۱۰۱۸
چندجمله‌ای معکوس	۲۳۰۴۰	۸۰۱۳

همین‌طور که از جدول ۳-۴ پیداست برای انتقال کالیبراسیون برای یک حسگر اتانول در دو زمان مختلف کمترین خطای پیش‌بینی مربوط به استفاده از روش رگرسیون چندجمله‌ای کلاسیک و در مورد انتقال کالیبراسیون میان دو حسگر اتانول مشابه در دو آرایه‌ی مختلف کمترین خطا مربوط به روش اصلاح شده‌ی کلاسیک می‌شود که هر دو در جدول با نماد (*) مشخص شده‌اند و این امر حاکی از آن است که روش‌های ابداعی و پیشنهادی ما یعنی استفاده از ماتریس نگاشت (F) اصلاح

شده و رگرسیون چندجمله‌ای موجب بهبود بسیار زیادی در تخمین خطا در غلظت‌های بالا نسبت به روش‌های مرسوم در انتقال کالیبراسیون شده است.

۴-۵- حسگر استون

برای محاسبات مقادیر انتقال کالیبراسیون در مورد حسگر استون نیز مانند حسگر اتانول عمل می‌کنیم. و در اینجا فقط مقادیر خطاهای بدست آمده در مورد حسگر استون را در جدول ۴-۴ آوردیم.

جدول ۴-۴: کلیه خطاهای پیش بینی تخمین زده شده برای حسگر استون توسط روش‌های مختلف انتقال

روش انتقال کالیبراسیون	دو حسگر
اصلاح شده کلاسیک	۱۰۱۵
کلاسیک	۱۰۱۵
چند جمله‌ای معکوس	۰ و ۱۰
چند جمله‌ای کلاسیک	۰ و ۹

در مورد یک حسگر استون در دو زمان مختلف با استفاده از چندجمله‌ای کلاسیک مقادیر انتقال کالیبراسیون بدون خطا (کمتر از نیم درصد) بدست آمدند و لذا از آوردن مقادیر آن‌ها در جدول خودداری کردیم. اما در مورد انتقال کالیبراسیون میان دو حسگر استون در دو آرایه‌ی متفاوت روش انتقال کالیبراسیون با استفاده از رگرسیون چندجمله‌ای و به روش کلاسیک دارای کمترین خطا در انتقال کالیبراسیون در غلظت‌های ۴۰۰۰ و ۵۰۰۰ قسمت در میلیون می‌باشد. لذا این امر نشان می‌دهد که روش پیشنهادی ما در مورد استفاده از رگرسیون چندجمله‌ای یا اصلاح استانداردسازی و کاربرد آن‌ها در مدل‌های کلاسیک و معکوس دارای کمترین خطا در مورد مبحث انتقال کالیبراسیون می‌باشد. اما در مورد انتقال کالیبراسیون گاز متان و خود گاز متان و روش‌های حسگری آن که اصل و بنای این پایان نامه بر مبنای این گاز می‌باشد در فصل آینده به صورت

مفصل بحث خواهیم کرد.

فصل پنجم: بررسی نتایج کالیبراسیون برای حسگری

گاز متان

۵-۱- معرفی و اهمیت حسگری گاز متان

متان نوعی از گازهای انفجاری^۱ می‌باشد که به شکل وسیعی در اماکن صنعتی و خانگی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این گاز عنصر اصلی تشکیل دهنده‌ی گاز طبیعی است که بعنوان سوخت نیز در صنایع و مصارف خانگی و وسایل نقلیه مورد استفاده قرار می‌گیرد. این گاز همچنین از دیوارهای معادن ذغال سنگ آزاد می‌شود و در صورت عدم اندازه‌گیری غلظت آن می‌تواند انباشته شده و موجب انفجارهای خطرناکی شود. متان بطور طبیعی گازی بسیار فرار است و بدلیل اشتعال پذیری بالای آن می‌تواند موجب انفجار شود. محدودیت انفجاری آن در محدوده‌ی پایین انفجاری (LEL) حدود ۴/۹ درصد و در محدوده‌ی بالای انفجاری (UEL) ۱۵/۴ درصد می‌باشد. [۴۰]. بنابراین تعیین غلظت گاز متان در محیط‌هایی مانند محیط معدن برای پیشگیری از انفجار و وقوع حادثه بسیار مهم می‌باشد.

۵-۲- روش‌های حسگری گاز متان

حسگرهای گاز قابل حمل برای محلیابی نشت گاز متان برای بسیاری از کاربردها در مکان‌های مختلف و بخصوص مکان‌هایی مانند معادن بسیار مهم می‌باشند، اما برای استفاده در سطح وسیع و در دسترس بودن باید بسیار ارزان قیمت باشند. یکی از روش‌های مورد استفاده در مورد حسگری گاز متان با استفاده از حسگرهای کاتالیستی می‌باشد [۴۱]، که این روش صرفاً مختص گاز متان نمی‌باشد، زیرا هر گازی که انفجار آن توسط پلیستور^۲ کاتالیز می‌شود توسط این نوع از حسگرها شناسایی می‌شود. بعلاوه حسگرهای کاتالیستی در محیط‌هایی با سطح اکسیژن پایین بخوبی عمل نمی‌کنند و در شرایط نامتعارف نیز می‌توانند مسموم شوند. همچنین چنین ابزارهایی نیاز به بررسی و تنظیم مداوم دارند. لذا این دلایل موجب شد تا علاقه‌ی زیادی به توسعه‌ی آرایه‌ها بر مبنای

^۱ explosive

^۲ pellistor

حسگرهای اپتیکی بوجود آمده است [۴۲]

۵-۲-۱- روش اپتیکی حسگری گاز متان

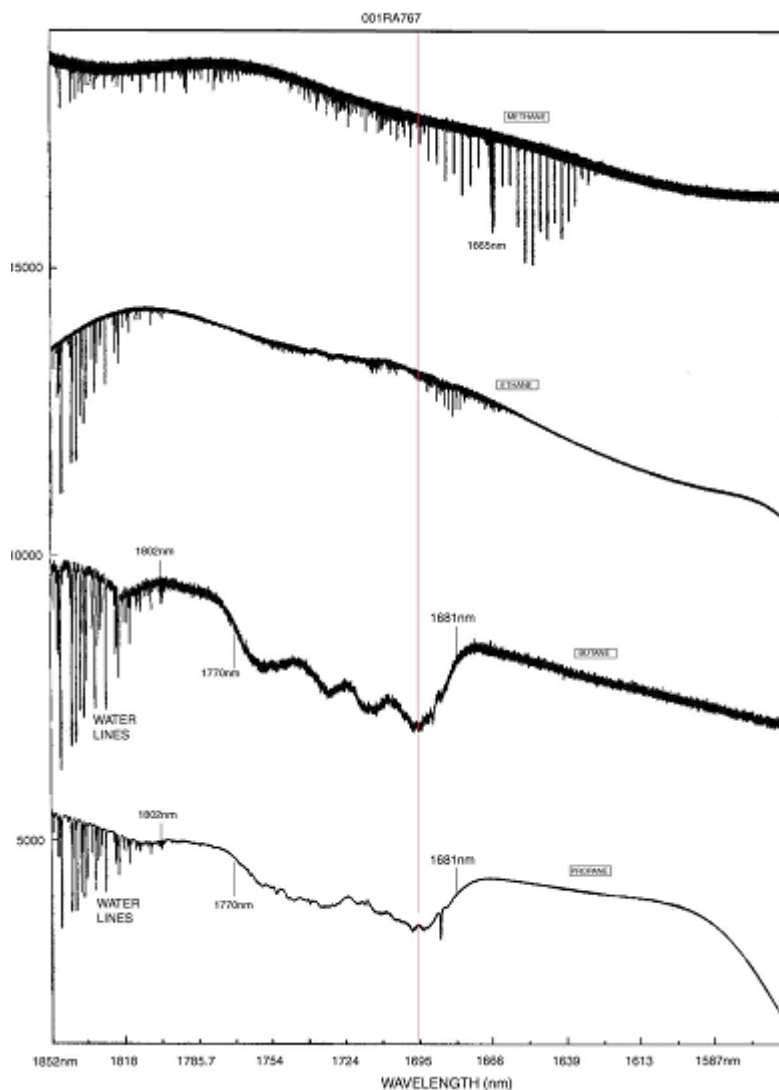
حسگرهای گازی اپتیکی برمبنای منابع نیم‌رسانایشان مزایای بالقوه‌ای مانند: شناسایی گازی بخصوص با انتخاب طول موج‌های مناسب، توانایی کارکرد در مقادیر اندک اکسیژن موجود در هوا و قیمت نسبتاً مناسب را دارند. همچنین برای کارکردن کاملاً ایمن نیز هستند. بدلیل اینکه مبنای حسگری گاز در آن‌ها بر اساس فرآیندهای فیزیکی می‌باشد و واکنش‌های شیمیایی در آن‌ها نقشی ندارند، مسمومیت این نوع از حسگرها در اثر وجود گازهای تداخل‌کننده مانند اکسیژن مطرح نمی‌باشد. تنها نکته‌ای که باید در هنگام کار با آن‌ها مورد توجه قرار بگیرد این است که لنزها باید از گرد و غبار و آلودگی محافظت شوند. اما در مورد گازهای هیدروکربنی مانند متان بالاترین میزان جذب اپتیکی در ناحیه میانی طیف فرورسرخ^۱ که طیف آن در حدود ۳/۳ میکرومتر می‌باشد، اتفاق می‌افتد [۴۳]. اما استفاده از منابع با پهنای باند وسیع^۲ در محدوده‌ی میانی فرورسرخ برای شناسایی گاز متان دارای محدودیت‌هایی از نظر قیمت و هزینه می‌باشد. بعنوان نمونه تعدادی از هیدروکربن-ها دارای نوارها یا خطوط جذب در محدوده‌ی طیفی مشابهی می‌باشند، بنابراین یک سیستم بر اساس طیف میانی فرورسرخ اغلب به هیدروکربن‌های دیگر پاسخ می‌دهد، لذا انتخاب‌گری مناسبی را صرفاً برای گاز متان ندارد. همچنین حسگرهای طیف میانی فرورسرخ اغلب نسبتاً گران هستند و برای بدست آوردن نسبت سیگنال به نویز مناسب نیازمند خنک‌سازی هستند که باعث افزایش توان مصرفی آن‌ها می‌شود که این امر در مورد ابزار قابل‌حمل بعنوان یکی از معایب آن‌ها بشمار می‌آید. یکی از راه‌های غلبه بر این مشکل طراحی حسگری است که توانایی جذب در محدوده‌ی خطوط نزدیک طیف فرورسرخ^۳ که برای گاز متان در حدود ۱۶۶۵ نانومتر می‌باشد [۴۳] را داشته باشد. در این ناحیه‌ی طیفی، LED های ارزان‌قیمت و دتکتورها به طور وسیعی در دسترس هستند و

^۱ Mid-IR region

^۲ Broadband source

^۳ Near-IR region

دکتورها با نویز کمی در دمای اتاق عمل می‌کنند. در بسیاری از موارد استفاده از منابع لیزری بجای LED ها، مورد ترجیح می‌باشد، اما استفاده از آنها برای حسگرهای قابل حمل از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد.



شکل ۵-۱: نوارهای جذبی اندازه‌گیری شده و خطوط طیف‌ها برای چند گاز هیدروکربن [۴۳]

در مورد استفاده از حسگرهای اپتیکی برای حسگری گاز متان در کشور ما بدلیل محدودیت در تامین دکتورها و گسیلنده‌ها، امکان استفاده از این ابزارها در حسگرهای اپتیکی طیف نزدیک فروسرخ تا حدودی دشوار است. لذا تصمیم گرفته شد تا از روشی جایگزین برای حسگری گاز متان استفاده شود که بهترین روش در مورد انجام این کار استفاده از آرایه‌های حسگری قابل حمل بر

مبنای حسگرهای نیم‌رسانا (اکسید فلزی) بمنظور شناسایی گاز متان می‌باشد.

۵-۲-۲- حسگری گاز متان با استفاده از حسگرهای نیم‌رسانا

حسگر تجاری‌ای که در این پایان‌نامه برای حسگری گاز متان از آن استفاده کردیم (TGS 2620) بر اساس تکنولوژی لایه‌های ضخیم کار می‌کند. پاسخ یک حسگر نیم‌رسانا بر اساس تغییر مقدار کمی اکسیژن جذب سطحی شیمیایی شده در سطح یک لایه‌ی حساس به‌گاز و در حضور یک گاز تحت بررسی (در اینجا متان) بدست می‌آید. اکسیداسیون کاتالیستی ناهمگون گازهای تحت بررسی در سطح صورت می‌گیرد و موجب کاهش اکسیژن جذب شیمیایی شده می‌شود. این تغییر در سطح لایه‌ی نیم‌رسانا موجب می‌شود تا تعداد حامل‌های بار در نوار ظرفیت نیم‌رسانا افزایش یابد که همین نکته موجب کاهش مقاومت الکتریکی می‌شود. بنابراین همانطور که پیش‌تر بدان اشاره شد، برای حصول جذب سطحی شیمیایی با آهنگ یکنواخت در سطح نیم‌رسانا، تصمیم گرفته شد که یک سیستم برای اندازه‌گیری استاندارد در حالت استاتیک طراحی شود. زیرا اندازه‌گیری در حالت دینامیک باعث تغییر آهنگ جذب سطحی در سطح نیم‌رسانا شده و موجب پاسخ‌های غیر یکنواخت‌تر برای حسگر می‌شود. اما در حالت استاتیک پاسخ‌های حسگر بسیار یکنواخت‌تر و بدون تغییر می‌باشند که البته این پاسخ بستگی به ترمودینامیک گاز تحت بررسی دارد. این امر در این تحقیق بخوبی و به‌شکل تجربی نیز بررسی شد و تمامی شواهد صحت این نکته را مورد تایید قرار دادند. تاکنون به ضرورت استفاده از حسگرهای نیم‌رسانا در آرایه‌های حسگری پی بردیم، اما این سوال پیش می‌آید که جایگاه فناوری نانو در بهبود اندازه‌گیری پاسخ‌های حسگرهای در کجا می‌باشد؟

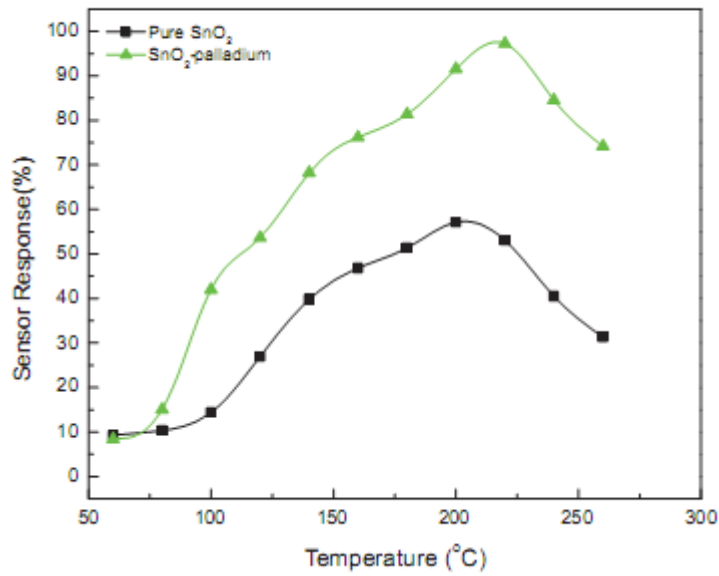
۵-۳- حسگرهای نانوساختار برای حسگری گاز متان

برای اینکه ضرورت استفاده از فناوری نانو در مورد حسگرهای نیم‌رسانا بهتر درک شود توانایی این فناوری در بهبود عملکرد حسگر تجاری گاز متان که بر مبنای اکسید قلع می‌باشد، مورد بررسی

قرار گرفت. مشکلات زیادی در مورد اکسید قلع و انتخاب‌گری آن نسبت به گازهای مختلف وجود دارد. به هر حال روش‌های مختلف برای بهبود پاسخ و انتخاب‌گری حسگر اکسید قلع برای حسگری گاز متان وجود دارد. پاسخ‌های مناسب فقط در دماهای بالا بدست می‌آید اما در مورد کار در شرایط واقعی کار کردن حسگر تحت ترکیبات گازی‌ای که که دارای گونه‌های انفجاری مانند متان هستند در دماهای بالا می‌تواند منجر به بروز انفجار شود. بنابراین ضروری بنظر می‌رسد که حسگرهای نیم‌رسانا بگونه‌ای ساخته شوند که توانایی کار در دمای محیطی را با پاسخ و انتخاب‌گری مناسب داشته باشند. تحقیقات بسیاری در این زمینه برای بهبود پاسخ و انتخاب‌گری و همچنین کاهش دمای کار این نوع از حسگرها انجام شده است. بعنوان نمونه در یک تحقیق هاریداس و همکاران^۱ [۴۴] توانستند با طراحی لایه‌های نازک نانوساختار در حدود ۹۰ نانومتر و افزودن کاتالیزورهای پالادیوم نانوساختار با ابعاد ۲ تا ۲۰ نانومتر پاسخ حسگر نیم‌رسانای اکسید قلع را برای گاز متان به شکل قابل توجهی بهبود دهند. این بهبود در پاسخ این حسگر باعث شد تا حسگر در دمای پایین‌تر پاسخ بهتری را نسبت به گاز هدف داشته باشد (شکل ۵-۲). در تحقیق دیگر فدورنکو و همکاران^۲ [۴۵] نیز با دوپ کردن نانوذرات SnO₂ با ذرات پالادیوم توانستند پاسخ آن‌ها را به شکل قابل توجهی بهبود دهند.

^۱ haridas

^۲ fedorenko



شکل ۵-۲: پاسخ‌های حسگر در دو حالت اکسید قلع دوپ نشده (سیاه رنگ) و دوپ شده با نانو ذرات پالادیوم (سبز رنگ) در دماهای مختلف

۵-۴- انتقال کالیبراسیون برای گاز متان

مقادیر خطاهای بدست آمده در پیش‌بینی غلظت گاز متان در غلظت‌های ۴۰۰۰ و ۵۰۰۰

قسمت در میلیون در جدول ۵-۱ نشان داده شده‌اند.

جدول ۵-۱: کلیه خطاهای غلظت تخمین زده شده برای حسگر متان توسط روش‌های مختلف انتقال

روش انتقال کالیبراسیون	یک حسگر در دو زمان
چند جمله‌ای کلاسیک	۲ و ۱۴
چند جمله‌ای معکوس	۱۵ و ۱۰
اصلاح شده کلاسیک	۴ و ۲۵
کلاسیک	۴ و ۲۵
استانداردسازی کلاسیک	۴ و ۲۵
معکوس	۱۵ و ۲۸
استاندارد سازی معکوس	۱۴ و ۲۸
اصلاح استانداردسازی معکوس	۱۳ و ۲۷

همانطور که از جدول ۵-۱ مشخص است کمترین خطای بدست آمده از انتقال کالیبراسیون گاز متان مربوط به استفاده از رگرسیون چندجمله‌ای برای روش انتقال کالیبراسیون کلاسیک می‌باشد.

۵-۵- انتقال کالیبراسیون برای ترکیب دو گاز متان و اتانول

تاکنون تمامی روش‌های انتقال کالیبراسیون برای پیش بینی مقدار کمی یکی از گازهای اتانول یا استون یا متان به شکل منفرد مورد استفاده قرار گرفته است. اما اکنون دقت انتقال کالیبراسیون در مورد تخمین غلظت‌ها در حضور همزمان دو گاز متان و اتانول به شکل ترکیبی در هوا مورد بررسی قرار گرفت. میانگین خطای مدل‌های انتقال کالیبراسیون برای پیش‌بینی غلظت‌های بین ۳۰۰۰ تا ۵۰۰۰ قسمت در میلیون در حضور همزمان دو گاز متان و اتانول در جدول ۵-۲ نشان داده شده است. همانطور که از جدول ۵-۲ مشخص است روش‌های پیشنهادی در این پایان نامه یعنی استفاده از روش انتقال کالیبراسیون چندجمله‌ای و اصلاح استانداردسازی

مستقیم دارای کمترین خطا در پیش بینی غلظت‌های ناشناخته برای ترکیب دو گاز متان و اتانول می‌باشند. این امر به این معنی است که استفاده از آرایه حسگری راه مناسبی برای بهبود انتخاب-گری حسگرهای اکسیدفلزی گاز متان بمنظور تشخیص دقیق غلظت این گاز می‌باشد.

جدول ۵-۲: میانگین درصد خطای تخمین غلظت‌ها توسط روش‌های مختلف انتقال کالیبراسیون برای حضور همزمان اتانول و متان برای دو حسگر در زمان‌های مختلف

روش انتقال کالیبراسیون	میانگین دقت پیش بینی غلظت در حضور همزمان متان و اتانول
معکوس	۲۳/۵
کلاسیک	۱۴/۵
استانداردسازی معکوس	۱۶/۵
استانداردسازی کلاسیک	۱۵/۵
اصلاح‌شده معکوس	۲۶/۵
اصلاح‌شده کلاسیک	۱۰/۵
چندجمله‌ای معکوس	۷/۵
چندجمله‌ای کلاسیک	۲۵/۵

۵-۶- نتیجه گیری و پیشنهادات

برای حسگری گاز متان بدلیل مشکلات در تهیهی دتکتورها و گسیلنده‌ها با استفاده از روش اپتیکی یک روش جایگزین و ارزان قیمت به نام استفاده از آرایه‌های حسگری اکسید فلزی پیشنهاد می‌شود. استفاده از آرایه‌های حسگری اکسیدفلزی در مورد تشخیص مقدار دقیق کمی و کیفی گاز متان، به دلیل فراهم کردن انتخاب گری مناسب، قابل اطمینان و موثر است. به این نحو که برای حسگری این گاز کافیسیت حسگر تحت گازهای مختلف قرار گیرد و لیستی از گازهایی که حسگر متان به آن‌ها پاسخ می‌دهند تهیه شود.

در این پایان نامه حسگر تجاری مورد استفاده (TGS 2620) علاوه بر متان دارای پاسخ به اتانول و استون نیز می‌باشد، لذا از یک آرایه شامل حسگرهای اتانول و استون و متان استفاده شد تا هنگام حضور این گازها حسگر دچار تشخیص اشتباه نگردد. اما اهمیت فناوری نانو برای حسگرها در اینجا روشن می‌شود که این فناوری دارای توانایی مناسبی جهت بهبود انتخاب گری و پاسخ حسگر به گاز متان را داراست. بنابراین استفاده از این فناوری در ساخت یک آرایه‌ی حسگری موجب کاهش ابعاد آرایه حسگری و در نتیجه بهبود عملکرد آرایه در انتخاب گری گاز متان و متعاقباً تقلیل هزینه‌های تولید آرایه‌ی حسگری، می‌شود. حال که ضرورت استفاده از آرایه برای تشخیص کمی و کیفی گاز متان مشخص شد بحث تعیین دقیق غلظت گاز متان نیز مورد تحقیق قرار گرفت. برای تعیین دقیق غلظت گاز متان انجام کالیبراسیون برای تمامی حسگرها در آرایه‌ی حسگری تحت بررسی امری ضروری می‌باشد. برای تولید در مقیاس صنعتی آرایه‌های حسگری، کالیبراسیون بسیار هزینه و زمان بر می‌باشد و کالیبراسیون تا حد ممکن باید در محیطی‌ای که آرایه در آن کار خواهد کرد، انجام شود. بمنظور حل مشکل شبیه سازی شرایط محیطی، محفظه‌ای سیلندر مانند که کوچک و قابل حمل بوده و دارای توانایی مکش هوای محیط و کارکرد تحت شرایط مختلف را در حالت استاتیک داراست، طراحی و ساخته شد. برای تشخیص غلظت دقیق گاز متان و همچنین کاهش هزینه‌های کالیبراسیون آرایه‌ی حسگری نیز انواع روش‌های انتقال کالیبراسیون مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. در نهایت دو روش جدید یعنی استفاده از رگرسیون چندجمله‌ای و اصلاح استانداردسازی مستقیم بعنوان بهترین روش‌ها در تشخیص کمی و کیفی گاز متان و همچنین صرفه‌جویی در هزینه‌های تولید آرایه‌های حسگری برای تشخیص گاز متان، انتخاب شدند. لذا استفاده از این روش‌ها برای تخمین مقدار کمی و کیفی ترکیبات گازی با استفاده از آرایه‌های حسگری پیشنهاد می‌شود.

مراجع

- [1] T. Fearn, "Standardisation and calibration transfer for near infrared instruments: a review," *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, vol. 9, no. 4, pp. 229-244, 2001.
- [2] M. Khaydukova, C. Medina-Plaza, M. L. Rodriguez-Mendez, V. Panchuk, D. Kirsanov, and A. Legin, "Multivariate calibration transfer between two different types of multisensor systems," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 246, pp. 994-1000, 2017.
- [3] J. Fonollosa, L. Fernández, A. Gutiérrez-Gálvez, R. Huerta, and S. Marco, "Calibration transfer and drift counteraction in chemical sensor arrays using Direct Standardization," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 236, pp. 1044-1053, 2016.
- [4] S. Garrigues, T. Talou, and D. Nesa, "Comparative study between gas sensors arrays device, sensory evaluation and GC/MS analysis for QC in automotive industry," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 103, no. 1-2, pp. 55-68, 2004.
- [5] A. Berna, "Metal oxide sensors for electronic noses and their application to food analysis," *Sensors*, vol. 10, no. 4, pp. 3882-3910, 2010.
- [6] H. G. Byun, K. C. Persaud, and A. M. Pisanelli, "Wound-State Monitoring for Burn Patients Using E-Nose/SPME System," *ETRI Journal*, vol. 32, no. 3, pp. 440-446, 2010.
- [7] S. Zampolli *et al.*, "An electronic nose based on solid state sensor arrays for low-cost indoor air quality monitoring applications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 101, no. 1-2, pp. 39-46, 2004.
- [8] W. Bourgeois, A.-C. Romain, J. Nicolas, and R. M. Stuetz, "The use of sensor arrays for environmental monitoring: interests and limitations," *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 5, no. 6, pp. 852-860, 2003.
- [9] K. Persaud and G. Dodd, "Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose," *Nature*, vol. 299, no. 5881, p. 352, 1982.
- [10] G. Faglia, E. Comini, A. Cristalli, G. Sberveglieri, and L. Dori, "Very low power consumption micromachined CO sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 55, no. 2-3, pp. 140-146, 1999.
- [11] A. Vergara, E. Martinelli, E. Llobet, F. Giannini, A. D'Amico, and C. Di Natale, "An alternative global feature extraction of temperature modulated micro-hotplate gas sensors array using an energy vector approach," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 124, no. 2, pp. 352-359, 2007.
- [12] M. H. Amrani, P. A. Payne, and K. C. Persaud, "Multi-frequency measurements of organic conducting polymers for sensing of gases and vapours," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 33, no. 1-3, pp. 137-141, 1996.

- [13] G. Gouws and D. Gouws, "Analyte identification using concentration modulation and wavelet analysis of QCM sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 91, no. 1-3, pp. 326-332, 2003.
- [14] R. Gutierrez-Osuna, A. Gutierrez-Galvez, and N. Powar, "Transient response analysis for temperature-modulated chemoresistors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 93, no. 1-3, pp. 57-66, 2003.
- [15] E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, J. E. Sueiras, and X. Correig, "Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 41, no. 1-3, pp. 13-21, 1997.
- [16] N. El Barbri *et al.*, "Selectivity enhancement in multisensor systems using flow modulation techniques," *Sensors*, vol. 8, no. 11, pp. 7369-7379, 2008.
- [17] P. R. Halmos, *Finite-dimensional vector spaces*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [18] R. A. Horn, R. A. Horn, and C. R. Johnson, *Matrix analysis*. Cambridge university press, 1990.
- [19] I. N. Herstein, *Topics in algebra*. John Wiley & Sons, 2006.
- [20] E. D. Nering, "Linear algebra and matrix theory," 1970.
- [21] L. Richard and J. Burden, "Douglas faires, numerical analysis," ed: PWS Publishing Co., Boston, MA, 1988.
- [22] D. A. Freedman, *Statistical models: theory and practice*. cambridge university press, 2009.
- [23] A. C. Rencher, *Methods of multivariate analysis*. John Wiley & Sons, 2003.
- [24] M. Sahidullah and T. Kinnunen, "Local spectral variability features for speaker verification," *Digital Signal Processing*, vol. 50, pp. 1-11, 2016.
- [25] O. Alter, P. O. Brown, and D. Botstein, "Singular value decomposition for genome-wide expression data processing and modeling," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 97, no. 18, pp. 10101-10110, 2000. 6
- [26] A. Van den Bos, *Parameter estimation for scientists and engineers*. John Wiley & Sons, 2007.
- [27] M. Hazewinkel, *Encyclopaedia of Mathematics: Volume 6: Subject Index— Author Index*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [28] P. Shaw *et al.*, "Intellectual ability and cortical development in children and adolescents," *Nature*, vol. 440, no. 7084, p. 676, 2006.
- [29] P. A. Barker *et al.*, "A 14,000-year oxygen isotope record from diatom silica in two alpine lakes on Mt. Kenya," *Science*, vol. 292, no. 5525, pp. 2307-2310, 2001.
- [30] S. Greenland, "Dose-response and trend analysis in epidemiology: alternatives to categorical analysis," *Epidemiology*, pp. 356-365, 1995.
- [31] Y. Wang, D. J. Veltkamp, and B. R. Kowalski, "Multivariate instrument standardization," *Analytical chemistry*, vol. 63, no. 23, pp. 2750-2756, 1991.
- [32] A. Kumar and I. Viden, "Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air," *Environmental monitoring and assessment*, vol. 131, no. 1-3, pp. 321-301, 2007.
- [33] J. R. Stetter, S. Strathmann, C. McEntegart, M. Decastro, and W. R. Penrose,

- "New sensor arrays and sampling systems for a modular electronic nose," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 69, no. 3, pp. 410-419, 2000.
- [34] J. Gardner, P. Boilot, and E. Hines, "Enhancing electronic nose performance by sensor selection using a new integer-based genetic algorithm approach," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 106, no. 1, pp. 114-121, 2005.
- [35] A. A. Tomchenko, G. P. Harmer, B. T. Marquis, and J. W. Allen, "Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 93, no. 1-3, pp. 126-134, 2003.
- [36] B. N. Taylor, P. J. Mohr, and M. Douma, "The NIST Reference on constants, units, and uncertainty," *available online from: .physics.nist.gov/cuu/index*, 2007.
- [37] B. Predel, M. Hoch, and M. J. Pool, *Phase diagrams and heterogeneous equilibria: a practical introduction*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [38] C. P. Paolini and S. Bhattacharjee, "IGE Model: An Extension of the Ideal Gas Model to Include Chemical Composition as Part of the Equilibrium State," *Journal of Thermodynamics*, vol. 2012, 2012.
- [39] H. Hernandez, "Clausius' molecular sphere of action in crowded systems: Non-ideal gas behavior".
- [40] G. De Smedt, F. De Corte, R. Notele, and J. Berghmans, "Comparison of two standard test methods for determining explosion limits of gases at atmospheric conditions," *Journal of hazardous materials*, vol. 70, no. 3, pp. 105-113, 1999.
- [41] H. Debeda, L. Dulau, P. Dondon, F. Menil, C. Lucat, and P. Massok, "Development of a reliable methane detector," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 44, no. 1-3, pp. 248-256, 1997.
- [42] P. T. Moseley, J. O. Norris, and D. E. Williams, *Techniques and mechanisms in gas sensing*. Adam Hilger, 1991.
- [43] C. Massie, G. Stewart, G. McGregor, and J. R. Gilchrist, "Design of a portable optical sensor for methane gas detection," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 113, no. 2, pp. 836-830, 2006.
- [44] D. Haridas and V. Gupta, "Enhanced response of SnO₂ based thin film sensors towards methane gas due to the collective efforts of catalytic activity and photo-activation phenomenon," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 73, no. 1, p. 012025: IOP Publishing.
- [45] G. Fedorenko, L. Oleksenko, N. Maksymovych, G. Skolyar, and O. Ripko, "Semiconductor gas sensors based on Pd/SnO₂ nanomaterials for methane detection in air," *Nanoscale research letters*, vol. 12, no. 1, p. 329, 2017.

Abstract

Detecting the Methane and determination of its concentration is a key problem in many industries and applications. Different methods used for detecting Methane and one of this methods that used widely in industry is optical method. Due to limitation in providing of infrared detectors for manufacturing optical gas sensors, we decide to use semiconductor sensor arrays as alternative method. One of the main obstacles on mass production of semiconductor sensor arrays ,specially in detecting Methane and determining its concentration, is the calibration of the sensors. Calibration is a expensive and complex process for sensor arrays and instruments that using for such a exact process, should be traced to “National Standards”. In this thesis, we design and build a configuration that can traced to national standards. Then for detecting methane and subtle estimation of its concentration a method has been used that called “Calibration Transfer”. We build and used two new methods for calibration transfer that includes polynomial regression and direct standardization modification. Then a comparison has been done between current methods and proposed methods and results showed that new proposed methods has the least error in unknown concentration estimation for detecting the methane’s concentration.

Keywords: Calibration, Sensor Arrays, Metal Oxide gas sensors, Calibration Transfer, Regression, Linear Regression, Polynomial Regression



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics and Nuclear Engineering
M.Sc. Thesis in Nano Physics

**Investigating the calibration process of gas analyzing
systems for sensing the Methane**

By: Mohammad Ahmady

Supervisor:
Dr.Hamid Haratizadeh

July 2018