

Метод подбора комбинаций оптических хемосенсорных материалов для идентификации парофазных экотоксикантов

Р. Д. Чувашов ✉

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

✉ chuva.rd.13@gmail.com

Аннотация

Введение. Загрязнение окружающей среды является важной проблемой для общественной и экологической безопасности. Для экспресс-контроля экотоксикантов в паровой фазе применяются кросс-реактивные оптические хемосенсорные материалы, комбинации которых позволяют идентифицировать обнаруженные вещества. Подбор комбинаций хемосенсоров, с помощью которых возможна наиболее надежная идентификация веществ, редко рассматривается исследователями; вместо этого часто используются все доступные хемосенсорные материалы, хотя меньшая по размеру комбинация может быть более надежной и информативной.

Цель работы. Предложить метод подбора комбинаций хемосенсорных материалов, позволяющий составить из набора доступных хемосенсорных материалов комбинацию, наиболее подходящую для идентификации установленной группы парофазных веществ.

Материалы и методы. Предложена метрика качества комбинации для задачи идентификации, численно описывающая степень ортогональности и близость распределений векторов отклика комбинации на воздействие веществ. На основе метрики сформулирован метод подбора комбинаций. Предложенный метод апробирован на примере подбора комбинации проницаемых флуоресцентных хемосенсорных материалов, выполняющей идентификацию насыщенных паров нитроароматических экотоксикантов и веществ-помех. Идентификация веществ по отклику комбинации материалов на воздействие паров веществ выполнена классификационными моделями на основе метода опорных векторов и метода главных компонент.

Результаты. Определена комбинация проницаемых флуоресцентных хемосенсорных материалов, наиболее надежная для решения задачи идентификации паров нитроароматических экотоксикантов и веществ-помех. Показана возможность скорой идентификации веществ в ходе воздействия на материалы. Показано, что метрика качества ниже для комбинации из всех доступных флуоресцентных хемосенсорных материалов в сравнении с меньшей по размеру комбинацией материалов, подобранной предложенным методом.

Заключение. Предложен подход к решению проблемы подбора оптимальной комбинации хемосенсорных материалов для решения задачи идентификации установленной группы веществ. Показано, что подбор комбинации материалов предлагаемым методом позволяет повысить надежность идентификации веществ и сократить количество разнородных хемосенсорных материалов в комбинации.

Ключевые слова: флуоресцентные хемосенсорные материалы, подбор комбинаций, идентификация, нитроароматические экотоксиканты

Для цитирования: Чувашов Р. Д. Метод подбора комбинаций оптических хемосенсорных материалов для идентификации парофазных экотоксикантов // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2024. Т. 27, № 4. С. 103–116. doi: 10.32603/1993-8985-2024-27-4-103-116

Источник финансирования. Исследование выполнено при финансовой поддержке РЦНИ (РФФИ) в рамках научного проекта № 20-37-90108.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность за ценные замечания и поддержку при подготовке рукописи д. х. н. Егору Владимировичу Вербицкому, к. т. н. доц. Анне Александровне Барановой, к. ф.-м. н. доц. Константину Олеговичу Хохлову.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 01.07.2024; принята к публикации после рецензирования 30.08.2024; опубликована онлайн 27.09.2024



Method for Selecting Combinations of Optical Chemosensory Materials for Identification of Vapor-Phase Ecotoxics

Roman D. Chuvashov ✉

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

✉ chuva.rd.13@gmail.com

Abstract

Introduction. Environmental pollution represents a serious threat to the public and ecological safety. Cross-reactive optical chemosensor materials and their combinations can be effectively used for timely identification of ecotoxics in the vapor phase. The selection of chemosensor combinations for a reliable identification of toxic substances has received insufficient research attention. As a rule, all available chemosensor materials are used, although a smaller combination may be more reliable and informative.

Aim. To propose a method for selecting from a set of available chemosensory materials the optimal combination most suitable for identification of the required group of vapor-phase substances.

Materials and methods. A metric for assessing the quality of a chemosensor material combination for identification of toxic substances is proposed. This metric numerically describes the degree of orthogonality and the proximity of distributions of response vectors of the combination to the exposure to analyzed substances. On the basis of the metric, a method for selecting optimal combinations is formulated. Classification models based on the support vector method and the principal components method are used to classify responses of the combination of materials. The proposed method is tested on the example of selecting combinations of permeable fluorescent materials for identification of saturated vapor-phase nitroaromatic ecotoxics and interfering substances.

Results. A combination of permeable fluorescent materials, sufficiently reliable for identification of vapor-phase nitroaromatic ecotoxics, was determined. The possibility of rapid identification of toxic substances during the prolonged exposure of materials to their vapors is presented. It is shown that the quality metric is lower for a combination of all available fluorescent materials compared to a smaller combination selected via the proposed method.

Conclusion. An approach to solving the problem of finding an optimal combination of chemosensory materials for identification of the specified group of substances is proposed. The proposed method increases the reliability of identification of toxic substances while reducing the number of chemosensory materials involved in the process.

Keywords: fluorescent chemosensory materials, selection of combinations, identification, nitroaromatic ecotoxics

For citation: Chuvashov R. D. Method for Selecting Combinations of Optical Chemosensory Materials for Identification of Vapor-Phase Ecotoxics. Journal of the Russian Universities. Radioelectronics. 2024, vol. 27, no. 4, pp. 103–116. doi: 10.32603/1993-8985-2024-27-4-103-116

Source of funding. The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20-37-90108.

Acknowledgements. The author expresses deep gratitude for the valuable comments and support during the preparation of the manuscript to Dr Sci. (Chem.) E. V. Verbitskiy, Cand. Sci. (Eng.) A. A. Baranova, Cand. Sci. (Phys.-Math.) K. O. Khokhlov.

Conflict of interest. The author declares no conflicts of interest.

Submitted 01.07.2024; accepted 30.08.2024; published online 27.09.2024

Введение. Проблема загрязнения окружающей среды является важной для общественной и экологической безопасности. Это делает необходимым контроль экотоксикантов – химических соединений и веществ, обладающих

токсическими свойствами. В частности, нитроароматические соединения, применяемые для промышленного производства полимеров и красителей, высокотоксичны и канцерогенны [1], а соединения с несколькими нитрогруппами

благодаря своим энергетическим свойствам широко применяются для изготовления взрывчатых составов [2, 3]. Неразрушающий контроль присутствия следов этих веществ, которые могут быть представлены в виде твердых частиц, компонентов растворов и паров в воздухе, необходим для экологического мониторинга и организации безопасности [4]. Недолговечность следов веществ из-за испарения, разбавления и деструкции требует оперативного анализа на месте [5]. Это делает актуальными методы и оборудование внелабораторного экспресс-контроля экотоксикантов, который может быть менее чувствительным в сравнении с прецизионными лабораторными методами, но лучше подходит для экспресс-мониторинга благодаря оперативности, практичности и простоте использования.

Одной из современных тенденций в разработке экспресс-методов детектирования экотоксикантов в паровой фазе является применение хемосенсорных материалов, которые при взаимодействии с определяемым веществом изменяют свои оптические или электрохимические свойства. В частности, флуоресцентный метод широко используется для обнаружения паров экотоксикантов и позволяет создавать портативные устройства экспресс-контроля [6–9]. Основа флуоресцентного метода – флуоресцентные хемосенсорные соединения, называемые "флуорофорами", которые изменяют параметры своей флуоресценции при контакте с молекулами других веществ. Наиболее часто применяется регистрация изменения интегральной интенсивности стационарной флуоресценции, а наиболее частым откликом на воздействие нитроароматических соединений является уменьшение интегральной интенсивности флуоресценции, так называемое тушение флуоресценции. Для практического применения флуоресцентных хемосенсоров на их основе формируют твердофазные флуоресцентные сенсорные материалы, что значительно упрощает конструкции устройств на основе метода.

Детектирование веществ оптическими хемосенсорами представляет собой распознавание молекул по их способности образовывать влияющие на фотофизические свойства хемосенсоров межмолекулярные связи [10]. В сравнении с пространством физических параметров

веществ пространство их химических свойств шире благодаря множеству способов формирования межмолекулярных связей между хемосенсором и веществами. Это создает кросс-реактивность отклика хемосенсоров, полностью исключить которую на практике невозможно. Кросс-реактивность хемосенсоров вызывает ложноположительные и ложноотрицательные ошибки детектирования экотоксикантов (α - и β -ошибки) при воздействии на сенсор так называемых веществ-помех – соединений, смешанных с экотоксикантом и вызывающих отклик хемосенсора.

Для повышения надежности и информативности экспресс-контроля применяют комбинации кросс-реактивных хемосенсоров. Обнаруженное вещество может быть идентифицировано по сходству вектора вызываемого им отклика комбинации с заранее известными векторами откликов на вещества. Идентификация веществ в чистом виде с помощью комбинаций хемосенсоров наиболее широко представлена в [10–13].

При этом проблема подбора оптимальной комбинации хемосенсоров в литературе часто не рассматривается; вместо этого исследователи используют комбинацию из всех доступных хемосенсоров и выделяют информативную часть отклика методами сокращения размерности данных с минимальной потерей информативности [14]. Наиболее часто для этого применяется метод главных компонент (МГК), проектирующий выборку векторов на пространство, образуемое главными компонентами – векторами, вдоль которых дисперсия выборки максимальна [14]. Хотя МГК практичен как метод сокращения размерности, его результат зависит от величины отклика, и малоинтенсивные, но информативные сигналы хемосенсоров могут быть проигнорированы на фоне сигналов большей величины других хемосенсоров [15, 16].

Как метрика расстояния между многомерным вектором и многомерной случайно распределенной величиной используется дистанция Махаланобиса. Преобразование МГК не учитывает распределения векторов отклика хемосенсоров, которые могут пересекаться или быть близки в преобразованном пространстве, что снижает точность и надежность идентификации.

Это указывает на неоптимальность широко используемого подхода к выделению информативной части отклика комбинаций хемосенсорных материалов МГК и показывает, что даже при использовании МГК для надежной идентификации необходим подбор комбинаций материалов.

Цель работы – предложить метод подбора комбинаций хемосенсорных материалов, позволяющий составить из набора доступных материалов комбинацию, с помощью которой возможна наиболее надежная идентификация установленной группы парофазных веществ. Апробация предлагаемого метода рассмотрена на примере идентификации нитроароматических экотоксикантов и модельных веществ-помех при помощи комбинации твердофазных проницаемых флуоресцентных материалов на основе флуоресцентных хемосенсорных соединений.

Материалы и методы. Нитроароматические соединения нитробензол (НБ), динитротолуол (ДНТ), тринитротолуол (ТНТ), а также использованные в качестве веществ-помех соединения были аналитически чистыми. В качестве модельных веществ-помех были использованы вода, этанол, ацетон, толуол, 25 %-й (w/w) водный раствор гидроксида аммония, фенол, дихлорбензол, аллиламин, диэтиламин.

Флуоресцентные хемосенсорные материалы, использованные для подбора комбинаций, были получены и исследованы в [16–18]. Все материалы принадлежат типу проницаемых флуоресцентных материалов и получены нане-

сением растворов флуоресцентных составов в тетрагидрофуране дозатором или электроспиннингом на лист вспененной меламинформальдегидной смолы, играющей роль проницаемой подложки. Список флуоресцентных материалов и методов их получения приведен в таблице; флуоресцентные соединения, использованные для получения материалов, были синтезированы по описанию в литературе.

Оценка динамики откликов материалов проводилась при помощи сенсорного элемента, газоанализатора и генератора насыщенных паров веществ [18]. Флуоресцентные материалы были нарезаны на фрагменты 4 × 4 мм и установлены в ячейки выполненного 3D-печатью картриджа сенсорного элемента (рис. 1). Газоанализатор (рис. 2 и 3) предназначен для регистрации интегральных интенсивностей флуоресценции каждого из хемосенсорных материалов на сенсорном элементе во время прокачки через них анализируемой газовой смеси. Сенсорный элемент устанавливали в газоанализатор как фильтр для прокачки анализируемой газовой смеси через хемосенсорные материалы. Центральная ячейка сенсорного элемента несквозная и предназначена для учета собственной флуоресценции МФ-подложки.

Для оценки сенсорных свойств флуоресцентных материалов пары аналита вводили в поток воздуха, поступающий в газоанализатор. Измерения проводили при 21.5 °С, окружающий воздух использовали в качестве чистого от паров аналитов; в ходе каждого измерения ис-

Использованные в работе флуоресцентные хемосенсорные материалы

Fluorescent chemosensory materials used in the study

Обозначение	Флуоресцентное соединение в основе состава	Состав наносимого раствора	Метод формирования	Источник
mF+PS	1,3,6,8-тетраakis[(триметилсилил)этинил]пирен	Соединение, полистирол	Нанесение дозатором	[17]
mF/Elsp		Соединение		
mF+PS/Elsp		Соединение, полистирол		
M1	Поли[стирол-со-4-(1-пиренил)стирол]	Соединение	Напыление электроспиннингом	[18]
M2	Поли[стирол-со-4-(2-нафтил)стирол]	Соединение		
M3	Поли[стирол-со-4-(4'-(N,N-дифениламино)фенил)стирол]	Соединение		
mF1/Elsp	9-[4-[5-(пиримидин-4-ил)тиофен-2-ил]фенил]-9Н-карбазол	Соединение		[16]
mF2/Elsp	9-этил-3-(4-(5-(пиримидин-4-ил)тиофен-2-ил)фенил)-9Н-карбазол	Соединение		
mF3/Elsp	4-(5-(4-(4-(дифениламино)фенил)пиримидин-5-ил)тиофен-2-ил)-N,N-дифениланилин	Соединение		

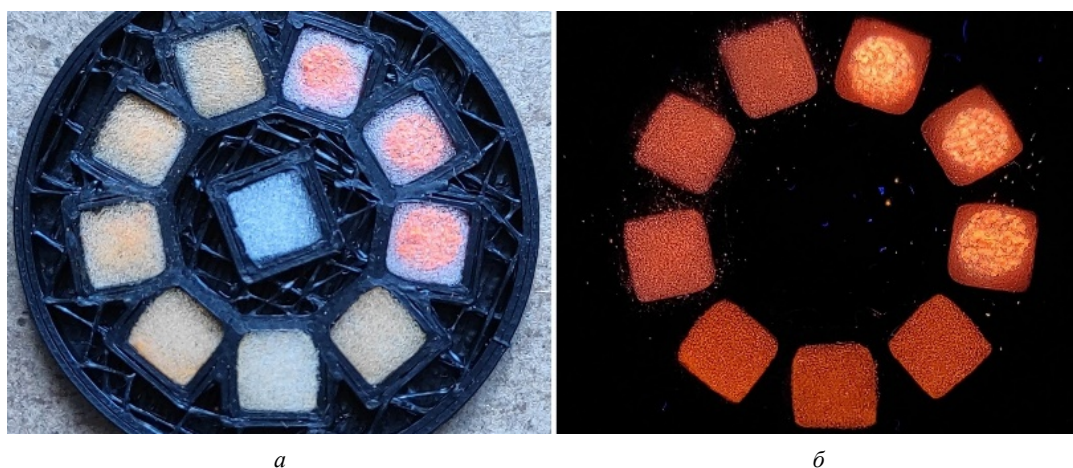


Рис. 1. Сенсорный элемент с флуоресцентными материалами: *a* – снятый при естественном освещении; *б* – под УФ-подсветкой [17]

Fig. 1. Sensor element with fluorescent materials: *a* – captured under natural light; *б* – under UV illumination [17]

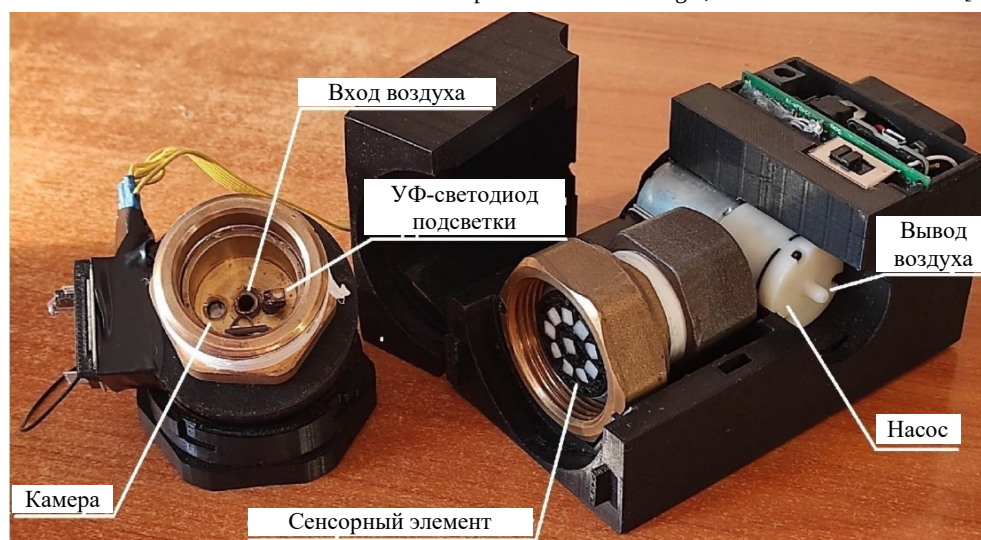


Рис. 2. Газоанализатор в детализированном виде [18]

Fig. 2. Detailed view of the gas analyzer [18]

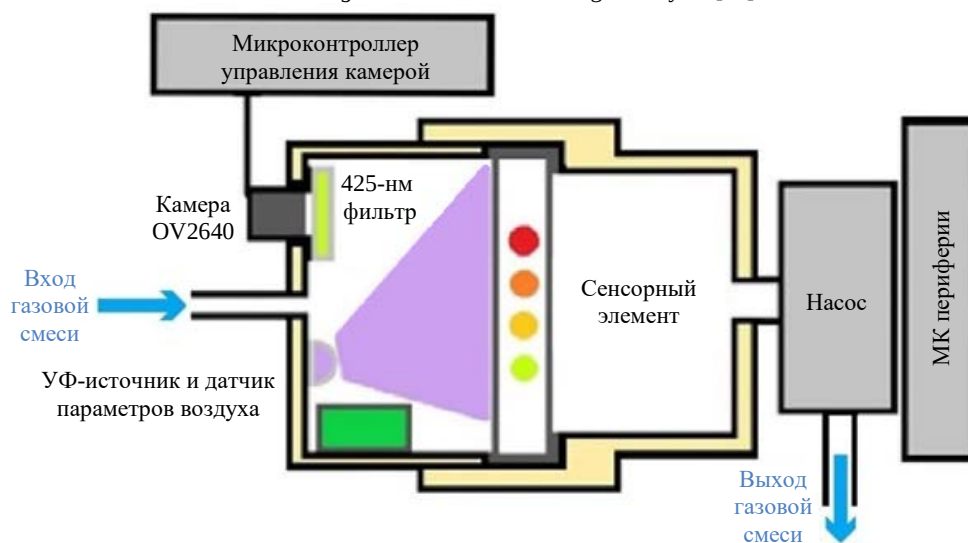


Рис. 3. Схематическое изображение газоанализатора [18]

Fig. 3. The schematic representation of the gas analyzer [18]

пользовали пар только от одного вещества. Пары в насыщенной или приближенной к насыщенной концентрациях получали по ранее описанному методу, включающему выдерживание анализта (1 г для твердых или 1 мл для жидких анализтов) в закрытой емкости в течение как минимум 24 ч [18]. Расчетные значения концентраций насыщенных паров веществ для температуры 21.5 °С и давления 730 мм рт. ст. составили: 287 ppm_v НБ, 273 ppb_v ДНТ, 5514 ppt_v ТНТ, 26354 ppm воды, 65887 ppm_v этанола, 271452 ppm_v ацетона, 32568 ppm_v толуола, 9155412 ppm_v аммиака, 1520 ppm_v дихлорбензола, 277637 ppm_v диэтиламина, 284009 ppm_v аллиламина, 338 ppm_v фенола [2, 3, 19–23].

Отклики флуоресцентных материалов на воздействие паров веществ. Отклик флуоресцентного материала $\Delta PL(t)$ на воздействие пара вещества был определен как

$$\Delta PL(t) = I_0(t) - I(t), \quad (1)$$

где t – момент времени от начала воздействия пара вещества на материал; $I_0(t)$ – предполагаемая для момента времени t исходная интенсивность флуоресценции в случае отсутствия воздействия (нулевой концентрации) пара вещества, о. е.; $I(t)$ – регистрируемая в момент времени t интенсивность флуоресценции материала под воздействием пара вещества, о. е.

Отклики флуоресцентных материалов на воздействие паровых веществ были зарегистрированы в ходе измерения согласно сценарию (рис. 4). Данный сценарий измерения

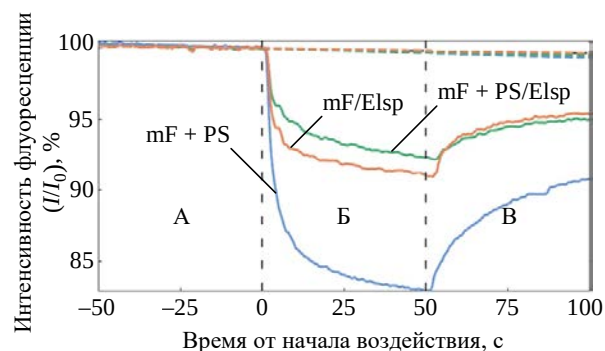


Рис. 4. Измерение по сценарию динамики флуоресценции материалов mF/Elsp, mF + PS, mF + PS/Elsp под воздействием насыщенного пара нитробензола [17]

Fig. 4. Scenario measurement of fluorescence dynamics of materials mF/Elsp, mF + PS, mF + PS/Elsp exposed to saturated nitrobenzene vapor [17]

включал интервал воздействия на материал пара вещества (интервал Б) 50 с, которому предшествует и за которым следует по интервалу такой же длительности воздействия на материал чистой от пара вещества газовой смесью. Дозэкспозиционный интервал показывает тренд изменения флуоресценции материала до воздействия пара вещества (интервал А). Послеэкспозиционный интервал показывает восстановление яркости флуоресценции при очистке материала под чистой от пара вещества газовой смесью (интервал В).

Величины $I_0(t)$ и $I(t)$ в (1) были определены для интервалов воздействия и восстановления (интервалы Б и В). За величину $I(t)$ взята регистрируемая интенсивность флуоресценции материала. Определение $I_0(t)$ было проведено расчетным образом по значениям интенсивности флуоресценции материала до воздействия пара вещества (интервал А). Для расчета значений $I_0(t)$ использована линейная аппроксимация значений интенсивности флуоресценции материала до момента начала воздействия пара анализта, экстраполяцией которой на интервалы воздействия и восстановления были получены оценки значений $I_0(t)$. Значения $I_0(t)$ и $I(t)$ были определены для каждого из фрагментов флуоресцентных материалов на сенсорном элементе. Расчет значений $I_0(t)$ призван исключить из отклика изменение интенсивности, обусловленное воздействием трудно исключаемых при измерении факторов: фотообесцвечивание материалов, параметры газовой смеси (содержание кислорода, влажность, температура).

Экспериментально полученные кривые значений $\Delta PL(t)$ флуоресцентных материалов, отражающие динамику отклика флуоресцентных материалов на воздействие насыщенного пара одного из веществ (по 3 кривых для каждой пары материал-вещество), были использованы для моделирования динамики отклика возможной комбинации материалов на то же воздействие.

Для отображения дисперсии $\Delta PL(t)$ материалов отклики каждого из материалов в комбинации были смоделированы как нормальные распределения, где средние значения равны усредненным экспериментально полученным ΔPL каждого из материалов и дисперсия равна

10 % от среднего значения. Ранее было показано, что относительная дисперсия ΔPL проницаемых материалов на основе мономолекулярных флуорофоров в матрицах полистирола составляет 7.8–13.3 % [24]. Динамика отклика была отражена набором многомерных подвыборок, включающих многомерные векторы отклика комбинации ΔPL к моментам времени $t \in \{10, 20, \dots, 100\}$ от начала воздействия пара вещества.

Идентификация откликов комбинаций на воздействие паров веществ. Информативны будут как полная идентификация обнаруженного пара с установлением вещества, так и частичная идентификация с установлением принадлежности вещества к некоторому классу соединений. При этом идентификация желательна еще до окончания измерения. Исходя из этого были сформулированы следующие задачи:

1. Задача I – предварительная идентификация принадлежности обнаруженного пара вещества к классу нитроароматических экотоксикантов (НБ, ДНТ, ТНТ) или веществ-помех (вода, этанол, ацетон, толуол, аммиак, фенол, дихлорбензол, аллиламин, диэтиламин).

2. Задача II – предварительная идентификация паров индивидуальных веществ, относящихся к нитроароматическим экотоксикантам или веществам-помехам.

Задача I рассмотрена напрямую как задача бинарной классификации. Задача II рассмотрена как набор бинарных задач типа "один против остальных". Предварительная идентификация была реализована как идентификация векторов отклика в моменты времени $t \in \{10, 20, \dots, 90, 100\}$, для чего была построена серия классификаторов, каждый из которых был обучен на подвыборке откликов комбинации в один из моментов времени t [25]. Идентификация аналита считалась состоявшейся при достижении классификатором точности классификации не менее 95 %. Точности классификаторов оценивались как точность классификации ими векторов, сгенерированных согласно многомерным нормальным распределениям, моделирующим отклики с дисперсией ΔPL ; сгенерированные для каждой оценки точности выборки включают по 1000 векторов отклика, пропорционально разделенных по классам.

Построение классификаторов, выполняющих идентификацию насыщенных паров ве-

ществ по многомерному вектору отклика комбинации, включало следующие преобразования:

1. Обучение модели сокращения размерности на основе МГК на многомерной выборке векторов отклика комбинации в $t = 50$ с.

2. Выбор момента времени t от начала измерения, в который выполняется идентификация.

3. Сокращение размерности многомерных векторов отклика комбинации на вещества в выбранный момент времени t до двухмерных моделью МГК.

4. Построение классификатора на полученной после сокращения размерности двухмерной выборке векторов отклика для решения одной из поставленных задач идентификации.

Для классификации векторов отклика были применены модели на основе метода опорных векторов (МОВ) с сетью радиальных базисных функций в качестве ядра. Классификатор на основе МОВ строит разделяющую границу в виде полосы максимальной ширины между классами векторов. Ширина разделяющей полосы – так называемый отступ – при равной регуляризации характеризует устойчивость классификатора на основе МОВ к искажениям в данных. При построении границы классификатором МОВ близким к ней опорным векторам придается больший вес, делая его устойчивым при обучении на выборках малого размера [14]. Параметры классификатора МОВ: параметр регуляризации $C = 1000$, радиальная базисная функция в качестве ядра; при обучении классификаторов была использована 5-кратная случайная кросс-валидация с оптимизацией классификатора по значению F_1 -меры.

Программный код для реализации идентификационных моделей, визуализации результатов и логики подбора комбинаций хемосенсорных материалов выполнен на Python с применением библиотек Pandas, Numpy, Scikit-learn, Scipy, Matplotlib.

Метрика качества комбинации. Для оценки надежности идентификации вектора отклика комбинацией материалов была предложена метрика качества $I(G, A)$, которая определена с использованием дистанции Махаланобиса:

$$d_M(\text{distr}(\mu, \Sigma), x) = \sqrt{(x - \mu)^T \Sigma^{-1} (x - \mu)},$$

где $d_M(\text{distr}(\mu, \Sigma), x)$ – дистанция Махаланобиса между точкой многомерного вектора x и центроидой многомерного распределения случайной величины; $\text{distr}(\mu, \Sigma)$ – многомерное распределение случайной величины с центроидой в точке μ и матрицей вариации-ковариации распределения Σ .

Для одномерных случайно распределенных величин широко применяется определение предела обнаружения как величины воздействия, при которой согласно градуировочной кривой сигнал равен 3 std. откл. (3σ) распределения значений сигнала в отсутствие воздействия; интервал 3σ соответствует доверительной вероятности 99.73 %. В двухмерном пространстве, получаемом после сокращения размерности выборки, доверительные интервалы (области) распределений векторов отклика и пределы обнаружения были изображены как эллипсы, точки которых удалены от центроида на дистанцию Махаланобиса, равную значению кумулятивного распределения χ^2 для $p = 0.0027$ и $df = 2$ [26]:

$$d_{M, \text{ПО}} = \sqrt{\chi^2(p = 0.0027, df = 2)} = \sqrt{11.829} = 3.439,$$

где $d_{M, \text{ПО}}$ – дистанция Махаланобиса от центроида до границы эллипса доверительной области.

Условием точной идентификации является разделение в пространстве преобразованных МГК векторов отклика; эллипсы доверительных интервалов распределений векторов откликов не должны пересекаться, а наличие разделяющей полосы между эллипсами повысит устойчивость идентификации. Также наиболее точная идентификация векторов отклика возможна в случае их ортогональности. Таким образом, необходима комбинация, для которой d_M между центроидами распределений векторов откликов велика, а сумма модулей скалярных произведений между векторами откликов мала. Идентификация веществ, вызывающих обратимое изменение сигнала хемосенсоров, будет затруднительна после окончания воздействия из-за близости их векторов отклика к вектору отклика на нулевое воздействие. Поэтому можно рассмотреть при подборе комбинации только отклики в $t = 50$ с

как наибольшие по абсолютной величине. Исходя из этого метрика качества комбинации $I(G, A)$ была определена как

$$I(G, A) = -d_{\parallel}(G, A) - n_A \frac{d_{M, \text{ПО}}}{d_{\uparrow}(G, A)}; \quad (2)$$

$$d_{\parallel}(G, A) = \sum_{a_j \in A} \sum_{a_i \in A} \left(\frac{a_i' a_j'}{\|a_i'\| \|a_j'\|} \right);$$

$$d_{\uparrow}(G, A) = \min \left\{ d_M(\text{distr}(a_i', \Sigma_i'), a_j') \right\},$$

где $I(G, A)$ – метрика качества комбинации хемосенсорных материалов G для решения задачи идентификации множества векторов отклика $A = \{a_i, \dots, a_{n_A}\}$; n_A – количество уникальных веществ, векторы отклика хемосенсорных материалов на которые включены во множество A ; $a_i = (a_{i,1}, \dots, a_{i,|G|})$ – центроид распределения многомерных векторов, моделирующих отклики комбинации G на i -е вещество в $t = 50$ с; a' – вектор a после сокращения его размерности до двухмерного моделью МГК; $\|a'\|$ – L_2 -норма вектора a' ; Σ_i' и a_i' – матрица вариации-ковариации и центроид распределения двухмерных векторов, полученных сокращением размерности моделью МГК распределения многомерных векторов отклика комбинации с центроидой в a_i ; $d_{\uparrow}(G, A)$ – наименьшая дистанция Махаланобиса между распределением векторов отклика на i -е вещество с центроидой a_i' и центроидами распределений векторов отклика на другие вещества по всем веществам из множества A .

Метод подбора комбинации. Подбор комбинации основан на максимизации метрики $I(G, A)$ в (2) путем включения в комбинацию одного из незадействованных хемосенсорных материалов, который наиболее увеличивает значение метрики. Подбор начат с выбора начальной комбинации из двух материалов с наибольшим значением метрики среди вариантов. Комбинация материалов, добавление материалов к которой не увеличивает ее $I(G, A)$, принималась как оптимальная.

Результаты. Предложенный метод был апробирован на примере подбора комбинации проникаемых флуоресцентных хемосенсорных материалов для идентификации паров нитроароматических экотоксикантов и веществ-помех. Среди сочетаний двух флуоресцентных материалов комбинация {mF/Elsp, mF2/Elsp} показала наибольшее качество и была взята в качестве начальной. Далее улучшение качества комбинации наблюдалось при включении в нее материала mF1/Elsp, после чего добавление любого другого материала в комбинацию не вело к увеличению метрики качества (рис. 5). Комбинация $G_1 = \{mF/Elsp, mF1/Elsp, mF2/Elsp\}$ была принята как наилучшая. Распределения векторов отклика на воздействие паров аналитов для комбинации материалов G_1 для ряда моментов времени t приведены



Рис. 5. Зависимость метрики качества комбинации $I(G, A)$ от размера комбинации

Fig. 5. Dependence of the metric of combination quality $I(G, A)$ on the combination size

на рис. 6, траектории центроидов распределений векторов отклика комбинации представлены на рис. 7. После сокращения размерности до двухмерной многомерная выборка векторов отклика сохраняет 98.4 % исходной дисперсии. Доверительные области распределений откликов на

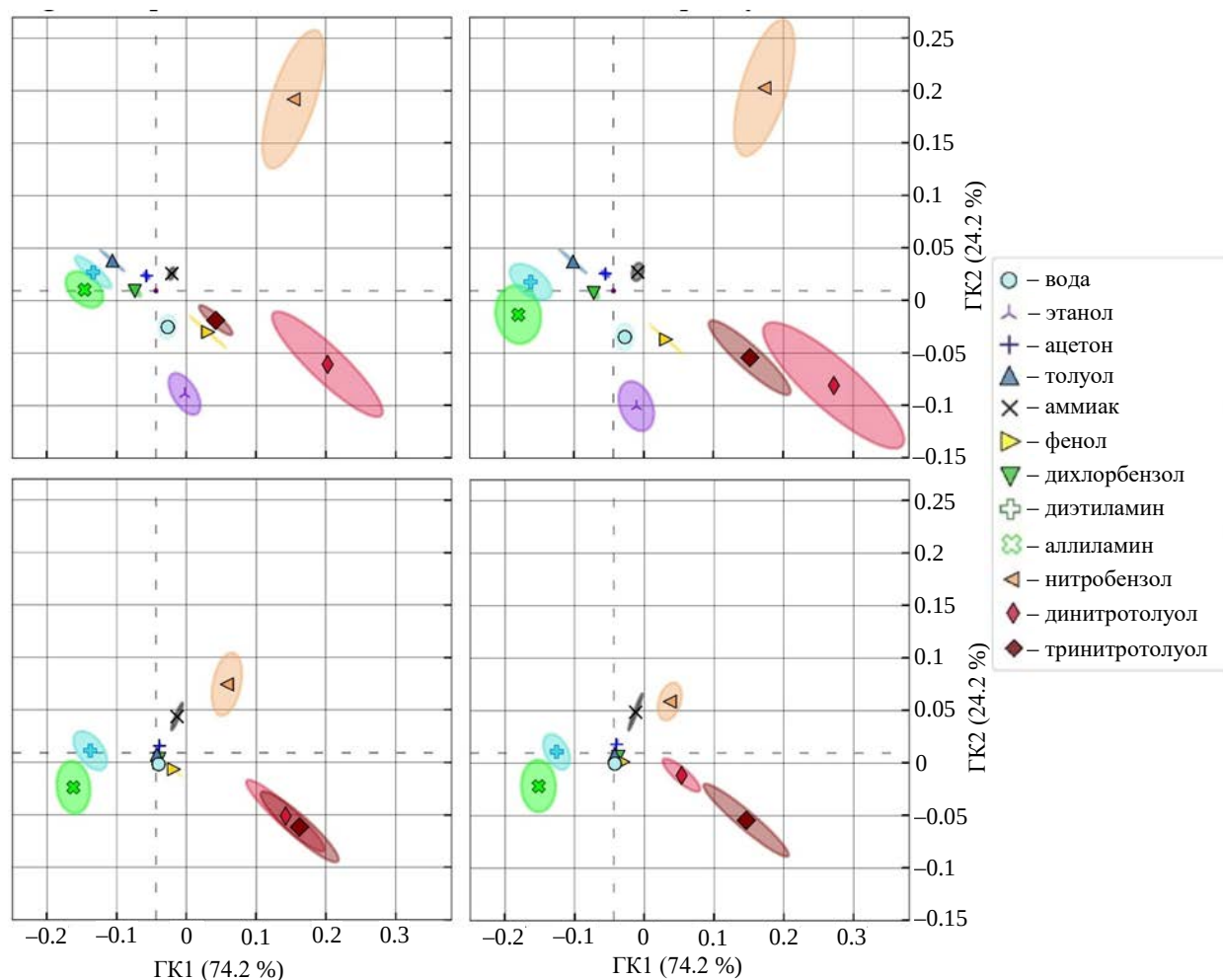


Рис. 6. Смоделированные распределения векторов отклика комбинации G_1 на воздействие насыщенных паров аналитов в пространстве сокращенной размерности в $t = 20$ с (сверху слева), $t = 50$ с (сверху справа), $t = 70$ с (снизу слева), $t = 100$ с (снизу справа) от начала воздействия (штриховыми линиями отмечена точка отклика на нулевое воздействие)

Fig. 6. Modeled distributions of response vectors of combination G_1 to saturated vapors of substances in the reduced dimensionality space at $t = 20$ s (top left), $t = 50$ s (top right), $t = 70$ s (bottom left), $t = 100$ s (bottom right) after the onset of vapor exposure (dashed lines indicate the vector of combination response to zero vapor exposure)

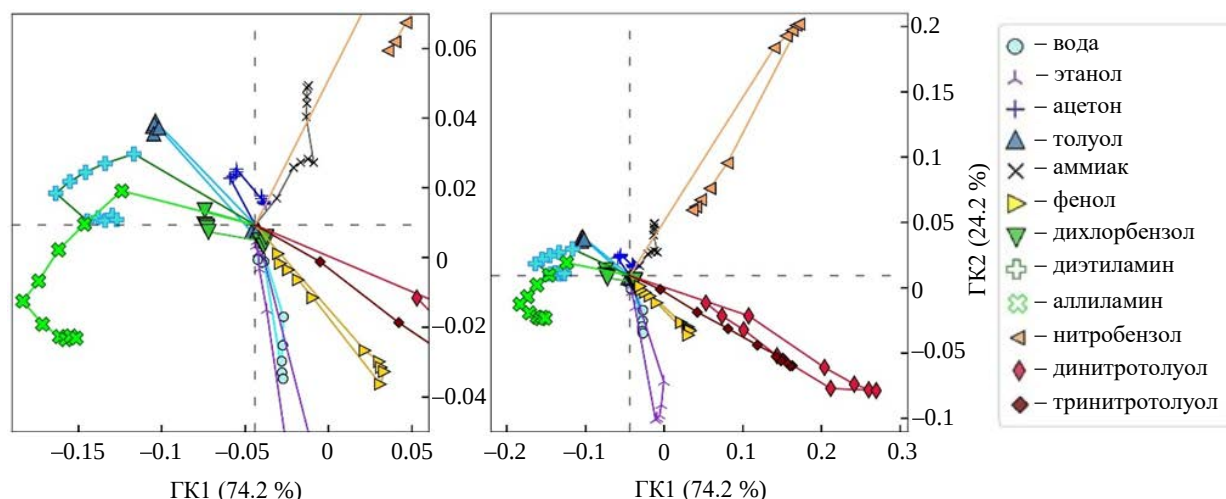


Рис. 7. Траектории во времени центроидов смоделированных распределений векторов отклика на насыщенные пары аналитов для комбинации G_1 в пространстве сокращенной размерности (наименьший масштаб слева)

Fig. 7. Trajectories in time of centroids of modeled distributions of response vectors of combination G_1 to saturated vapors of analytes in the reduced dimensionality space (the smallest scale on the left)

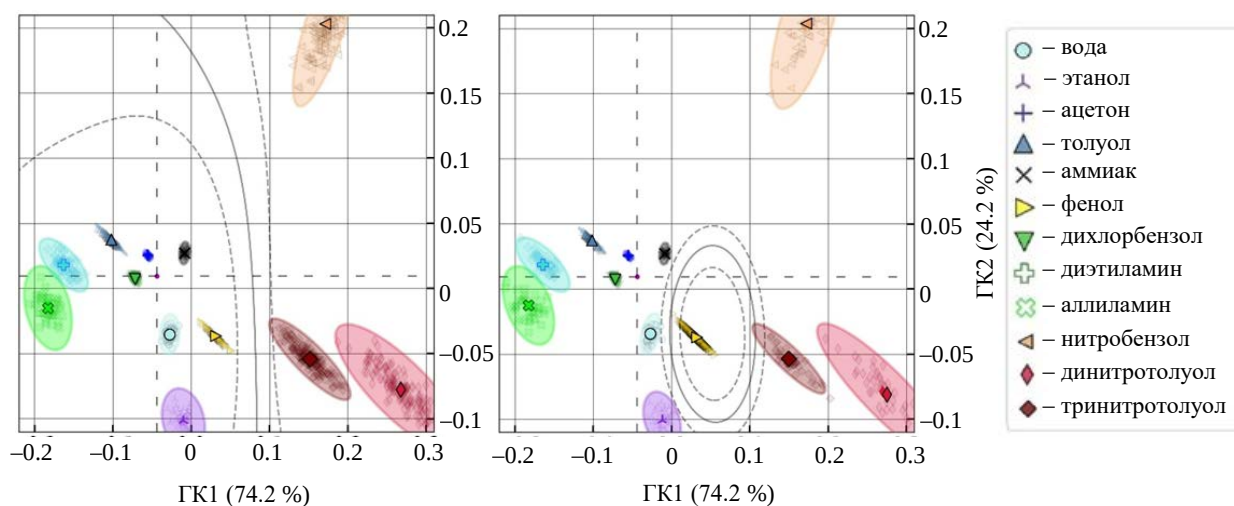


Рис. 8. Смоделированные распределения векторов отклика комбинации G_1 в $t = 50$ с и границы классификаторов МОВ (сплошные кривые) при идентификации нитроароматических экотоксикантов как класса (слева) и фенола как индивидуального вещества (справа); штриховыми кривыми отмечены уровни ± 0.5 решающей функции классификатора

Fig. 8. Modeled distributions of response vectors of combination G_1 at $t = 50$ s and decision boundaries of SVM classifiers identifying nitroaromatic ecotoxins as a class (left) and phenol as an individual substance (right); dashed curves indicate ± 0.5 levels of the decision function

воздействие веществ в $t = 50$ с частично пересекаются только для диэтиламина и аллиламина; в остальных случаях границы достоверных областей распределений векторов отклика разделены с отступом.

Смоделированная выборка откликов комбинации флуоресцентных материалов G_1 была использована для построения классификаторов МОВ. Примеры границ классификаторов МОВ, выполняющих идентификацию нитросодержащих экотоксикантов как класса (задача I) и идентификацию индивидуальных аналитов (задача II) пред-

ставлены на рис. 8. На рис. 9 представлены точности классификации насыщенных паров аналитов с помощью комбинации флуоресцентных материалов к моментам времени $t \in \{10, 20, \dots, 90, 100\}$.

Предварительная идентификация нитроароматических экотоксикантов как класса возможна спустя 10 с измерения (наименьший рассмотренный интервал), а отклики комбинации в моменты времени $t \in \{10, 20, 30\}$ позволяют идентифицировать все рассмотренные аналиты по отдельности. После окончания воздействия на материалы

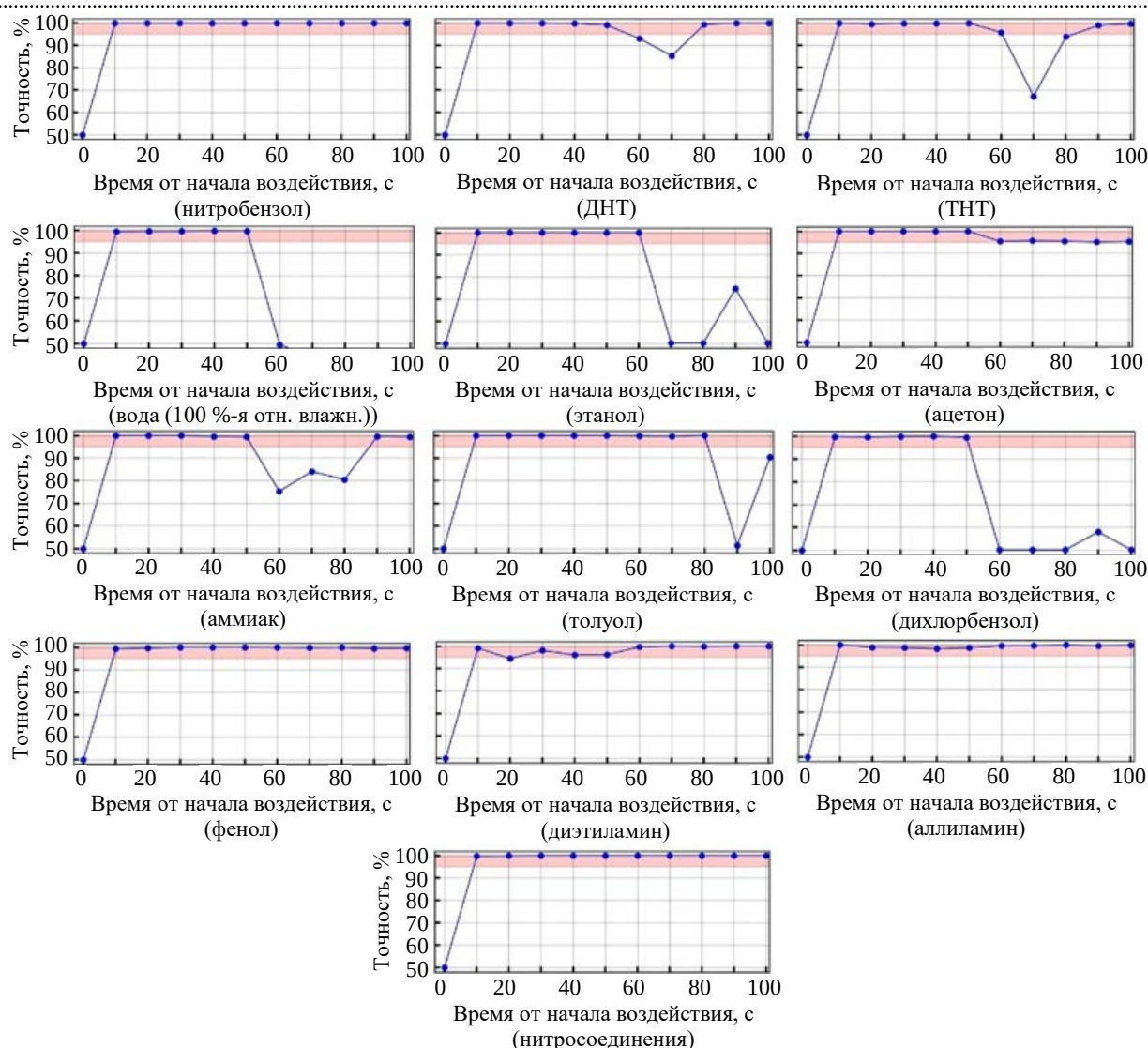


Рис. 9. Оценка точности идентификации насыщенных паров нитроароматических экотоксикантов как класса (снизу) и индивидуальных веществ (сверху) при помощи комбинации материалов G_1

Fig. 9. Evaluation of the classification accuracy of nitroaromatic ecotoxics as a class (bottom) and of individual substances (top) using a combination of materials G_1

в $t = 50$ с идентификация производящих обратимый отклик веществ затруднительна или невозможна из-за близости классифицируемых векторов к точке отклика на нулевое воздействие. Пары веществ, воздействие которых обладает ограниченной обратимостью, идентифицируются в том числе после окончания интервала воздействия на комбинацию.

Закключение. Предложен подход к решению проблемы подбора комбинаций хемосенсорных материалов для идентификации установленной группы веществ. Предложена метрика качества комбинации материалов, численно описывающая надежность классификации по степени ортогональности векторов отклика и близости распре-

делений векторов отклика комбинации на воздействие веществ. Показано, что метрика качества ниже для комбинации из всех доступных хемосенсорных материалов в сравнении с меньшей по размеру комбинацией, подобранной предложенным методом. Определена комбинация проникаемых флуоресцентных материалов, с помощью которой возможна наиболее надежная идентификация нитроароматических веществ и веществ-помех как классов, а также составляющих эти классы индивидуальных веществ. Подбором комбинации хемосенсоров предлагаемым методом можно повысить надежность идентификации веществ и сократить количество применяемых хемосенсорных материалов.

Список литературы

1. Harbison R. D., Bourgeois M. M., Johnson G. T. Hamilton and Hardy's Industrial Toxicology. 6th ed. Hoboken: Wiley, 2015. 1376 p. doi: 10.1002/9781118834015
2. The vapor pressures of explosives / R. G. Ewing, M. J. Waltman, D. A. Atkinson, J. W. Grate, P. J. Hotchkiss // Trends in Analytical Chemistry. 2013. Vol. 42. P. 35–48. doi: 10.1016/j.trac.2012.09.010
3. Östmark H., Wallin S., Ang H. G. Vapor pressure of explosives: a critical review // Propell. Explos. Pyrot. 2012. Vol. 37. P. 12–23. doi: 10.1002/prep.201100083
4. Chemical sniffing instrumentation for security applications / S. Giannoukos, B. Brkić, S. Taylor, A. Marshall, G. F. Verbeck // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, iss. 14. P. 8146–8172. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00065
5. Daeid N. N., Yu H. A., Beardah M. S. Investigating TNT loss between sample collection and analysis // Science & Justice. 2016. Vol. 57, iss. 2. P. 95–100. doi: 10.1016/j.scijus.2016.10.007
6. Design of fluorescent sensors based on azaheterocyclic push-pull systems towards nitroaromatic explosives and related compounds: A review / E. V. Verbitskiy, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin // Dyes Pigm. 2020. Vol. 180. P. 108414. doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108414
7. Хемосенсоры для обнаружения нитроароматических (взрывчатых) веществ / Г. В. Зырянов, Д. С. Копчук, И. С. Ковалев, Э. В. Носова, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин // Успехи химии. 2014. Т. 83, № 9. С. 783–819. doi: 10.1070/RC2014v083n09ABEH00446
8. Fido X4. URL: <https://archive.fo/aC1Oy> (дата обращения: 04.04.2024)
9. Askim J. R., Suslick K. S. Hand-held reader for colorimetric sensor arrays // Anal. Chem. 2015. Vol. 87, iss. 15. P. 7810–7816. doi: 10.1021/acs.analchem.5b01499
10. Li Z., Suslick K. S. The optoelectronic nose // Acc. Chem. Res. 2021. Vol. 54. P. 950–960. doi: 10.1021/acs.accounts.0c00671
11. Non-contact identification and differentiation of illicit drugs using fluorescent films / K. Liu, C. Shang, Z. Wang, R. Miao, K. Liu, T. Liu, Y. Fang // Nature Communications. 2018. Vol. 9. Art. num. 1695. doi: 10.1038/s41467-018-04119-6
12. Li Z., Askim J. R., Suslick K. S. The optoelectronic nose: colorimetric and fluorometric sensor arrays // Chem. Rev. 2019. Vol. 119, iss. 1. P. 231–292. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00226
13. A digitally printed optoelectronic nose for the selective trace detection of nitroaromatic explosive vapours using fluorescence quenching / N. Bolse, R. Eckstein, M. Schend, A. Habermehl, C. Eschenbaum, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer // Flex. Print. Electron. 2017. Vol. 2. P. 024001. doi: 10.1088/2058-8585/aa6601
14. Hastie T., Tibshirani R., Friedman J. The elements of statistical learning. 2nd ed. New York: Springer New York, 2009. 745 p. doi: 10.1007/978-0-387-84858-7
15. Jolliffe I. T., Cadima J. Principal component analysis: a review and recent developments // Phil. Trans. R. Soc. A. 2016. Vol. 374. P. 20150202. doi: 10.1098/rsta.2015.0202
16. Комбинации люминесцентных материалов для однозначной идентификации паров нитросоединений / Р. Д. Чувашов, А. А. Баранова, К. О. Хохлов, Ю. А. Квашин, Е. В. Вербицкий // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 4. С. 5–16. doi: 10.17223/7783494/4/1
17. Trimethylsilylethynyl-Substituted Pyrene Doped Materials as Improved Fluorescent Sensors towards Nitroaromatic Explosives and Related Compounds / R. D. Chuvashov, E. F. Zhilina, K. I. Lugovik, A. A. Baranova, K. O. Khokhlov et al. // Chemosensors. 2023. Vol. 11, iss. 3. P. 167. doi: 10.3390/chemosensors11030167
18. Random copolymers of styrene with pendant fluorophore moieties: synthesis and applications as fluorescence sensors for nitroaromatics / M. Zen Eddin, E. F. Zhilina, R. D. Chuvashov, A. I. Dubovik, A. V. Mekhave, K. A. Chistyakov, A. A. Baranova, K. O. Khokhlov, G. L. Rusinov, E. V. Verbitskiy, V. N. Charushin // Molecules. 2022. Vol. 27, № 20. P. 6957. doi: 10.3390/molecules27206957
19. Lynch E. J., Wilke C. R. Vapor Pressure of Nitrobenzene at Low Temperatures // J. Chem. Eng. Data. 1960. Vol. 5, iss. 3. P. 300. doi: 10.1021/je60007a018
20. Vapor Pressure of Chemicals. Subvolume B: Vapor Pressure and Antoine Constants for Oxygen Containing Organic Compounds / J. Dykx, J. Svoboda, R. C. Wilhoit, M. Frenkel, K. R. Hall. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 327 p.
21. Toluene. NIST Chemistry WebBook. URL: <https://archive.fo/luQNT> (дата обращения: 04.04.2024)
22. Ammonia. NIST Chemistry WebBook. URL: <https://archive.fo/QbeZz> (дата обращения: 04.04.2024)
23. Dichlorobenzene. NIST Chemistry WebBook. URL: <https://archive.fo/T29XZ> (дата обращения: 04.04.2024)
24. Флуоресцентное определение паров нитробензола с использованием допированного флуорофорами полистирола / Р. Д. Чувашов, Д. В. Беляев, К. О. Хохлов, А. А. Баранова, М. Зен Еддин, И. И. Мильман, Е. В. Вербицкий // Аналитика и контроль. 2022. Т. 26, № 4. С. 284–297. doi: 10.15826/analitika.2022.26.4.005
25. Gupta A., Biswas B., Dutta T. Approaches and Applications of Early Classification of Time Series: A Review // IEEE Transactions on Artificial Intelligence. 2020. Vol. 1, iss. 1. P. 47–61. doi: 10.1109/TAI.2020.3027279
26. Brereton R. G. The Chi squared and multinormal distributions // J. Chemometrics. 2014. Vol. 29. P. 9–12. doi: 10.1002/cem.2680

Информация об авторе

Чувашов Роман Дмитриевич – магистр по направлению "Биотехнические системы и технологии" (2018), инженер-исследователь кафедры экспериментальной физики Физико-технологического института

Уральского федерального университета. Автор 16 научных работ. Сфера научных интересов – флуоресцентные материалы; экспресс-контроль веществ и природной среды.

Адрес: Уральский федеральный университет, ул. Мира, д. 21, Екатеринбург, 620002, Россия

E-mail: chuva.rd.13@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-7433-3110>

References

1. Harbison R. D., Bourgeois M. M., Johnson G. T. Hamilton and Hardy's Industrial Toxicology. 6th ed. Hoboken, Wiley, 2015, 1376 p. doi: 10.1002/9781118834015
2. Ewing R. G., Waltman M. J., Atkinson D. A., Grate J. W., Hotchkiss P. J. The Vapor Pressures of Explosives. Trends in Analytical Chemistry. 2013, vol. 42, pp. 35–48. doi: 10.1016/j.trac.2012.09.010
3. Östmark H., Wallin S., Ang H. G. Vapor Pressure of Explosives: A Critical Review. Propell. Explos. Pyrot. 2012, vol. 37, pp. 12–23. doi: 10.1002/prep.201100083
4. Giannoukos S., Brkić B., Taylor S., Marshall A., Verbeck G. F. Chemical Sniffing Instrumentation for Security Applications. Chem. Rev. 2016, vol. 116, iss. 14, pp. 8146–8172. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00065
5. Daeid N. N., Yu H. A., Beardah M. S. Investigating TNT Loss Between Sample Collection and Analysis. Science & Justice. 2016, vol. 57, iss. 2, pp. 95–100. doi: 10.1016/j.scijus.2016.10.007
6. Verbitskiy E. V., Rusinov G. L., Chupakhin O. N., Charushin V. N. Design of Fluorescent Sensors Based on Azaheterocyclic Push-Pull Systems Towards Nitroaromatic Explosives and Related Compounds: A Review. Dyes Pigm. 2020, vol. 180, p. 108414. doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108414
7. Zyryanov G. V., Kopchuk D. S., Kovalev I. S., Rusinov V. L., Chupakhin O. N. Chemosensors for Detection of Nitroaromatic Compounds (Explosives). Russian Chemical Reviews. 2014, vol. 83, iss. 9, pp. 783–819. doi: 10.1070/RC2014v083n09ABEH00446 (In Russ.)
8. Fido X4. Available at: <https://archive.fo/aC1Oy> (accessed: 04.04.2024)
9. Askim J. R., Suslick K. S. Hand-Held Reader for Colorimetric Sensor Arrays. Anal. Chem. 2015, vol. 87, iss. 15, pp. 7810–7816. doi: 10.1021/acs.analchem.5b01499
10. Li Z., Suslick K. S. The Optoelectronic Nose. Acc. Chem. Res. 2021, vol. 54, pp. 950–960. doi: 10.1021/acs.accounts.0c00671
11. Liu K., Shang C., Wang Z., Miao R., Liu K., Liu T., Fang Y. Non-Contact Identification and Differentiation of Illicit Drugs Using Fluorescent Films. Nature Communications. 2018, vol. 9, art. num. 1695. doi: 10.1038/s41467-018-04119-6
12. Li Z., Askim J. R., Suslick K. S. The Optoelectronic Nose: Colorimetric and Fluorometric Sensor Arrays. Chem. Rev. 2019, vol. 119, iss. 1, pp. 231–292. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00226
13. Bolse N., Eckstein R., Schend M., Habermehl A., Eschenbaum C., Hernandez-Sosa G., Lemmer U. A Digitally Printed Optoelectronic Nose for the Selective Trace Detection of Nitroaromatic Explosive Vapours Using Fluorescence Quenching. Flex. Print. Electron. 2017, vol. 2, p. 024001. doi: 10.1088/2058-8585/aa6601
14. Hastie T., Tibshirani R., Friedman J. The Elements of Statistical Learning. 2nd ed. New York, Springer New York, 2009, 745 p. doi: 10.1007/978-0-387-84858-7
15. Jolliffe I. T., Cadima J. Principal component analysis: a review and recent developments. Phil. Trans. R. Soc. A. 2016, vol. 374, p. 20150202. doi: 10.1098/rsta.2015.0202
16. Chuvashov R. D., Baranova A. A., Khokhlov K. O., Kvashnin Y. A., Verbitskiy E. V. Combinations of Luminescent Materials for Unambiguous Identification of Nitrocompound Vapors. Life Safety. Security Technologies. 2023, vol. 4, pp. 5–16. doi: 10.17223/7783494/4/1 (In Russ.)
17. Chuvashov R. D., Zhilina E. F., Lugovik K. I., Baranova A. A., Khokhlov K. O., et al. Trimethylsilyl-ethynyl-Substituted Pyrene Doped Materials as Improved Fluorescent Sensors towards Nitroaromatic Explosives and Related Compounds. Chemosensors. 2023, vol. 11, iss. 3, p. 167. doi: 10.3390/chemosensors11030167
18. Zen Eddin M., Zhilina E. F., Chuvashov R. D., Dubovik A. I., Mekhave A. V., Chistyakov K. A., Baranova A. A., Khokhlov K. O., Rusinov G. L., Verbitskiy E. V., Charushin V. N. Random Copolymers of Styrene with Pendant Fluorophore Moieties: Synthesis and Applications as Fluorescence Sensors for Nitroaromatics. Molecules. 2022, vol. 27, no. 20, p. 6957. doi: 10.3390/molecules27206957
19. Lynch E. J., Wilke C. R. Vapor Pressure of Nitrobenzene at Low Temperatures. J. Chem. Eng. Data. 1960, vol. 5, iss. 3, p. 300. doi: 10.1021/je60007a018
20. Dykyj J., Svoboda J., Wilhoit R. C., Frenkel M., Hall K. R. Vapor Pressure of Chemicals. Subvolume B: Vapor Pressure and Antoine Constants for Oxygen Containing Organic Compounds. Berlin, Springer-Verlag, 2000, 327 p.
21. Toluene. NIST Chemistry WebBook. Available at: <https://archive.fo/luQNt> (accessed: 04.04.2024)
22. Ammonia. NIST Chemistry WebBook. Available at: <https://archive.fo/QbeZz> (accessed: 04.04.2024)
23. Dichlorobenzene. NIST Chemistry WebBook. Available at: <https://archive.fo/T29XZ> (accessed: 04.04.2024)
24. Chuvashov R. D., Belyaev D. V., Khokhlov K. O., Baranova A. A., Eddin M. Z., Milman I. I., Verbitskiy E. V. Fluorescent detection of nitrobenzene vapors via fluorophore-doped polystyrene materials. Analytics and Control. 2022, vol. 26, no. 4, pp. 284–297. doi: 10.15826/analitika.2022.26.4.005 (In Russ.)
25. Gupta A., Biswas B., Dutta T. Approaches and Applications of Early Classification of Time Series: A

Review. IEEE Transactions on Artificial Intelligence. 2020, vol. 1, iss. 1, pp. 47–61. doi: 10.1109/TAI.2020.3027279

26. Brereton R. G. The Chi Squared and Multinormal Distributions. J. Chemometrics. 2014, vol. 29, pp. 9–12. doi: 10.1002/cem.2680

Information about the author

Roman D. Chuvashov, Master in Biotechnical systems and technologies (2018), Research Engineer of Ural Federal University. The author of 16 scientific publications. Area of expertise: fluorescent materials; express-control of substances and environment.

Address: Ural Federal University, 21, Mira St., Ekaterinburg 620002, Russia

E-mail: chuva.rd.13@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-7433-3110>
