

人工嗅觉与人工味觉

王平著

科学出版社

2000

内 容 简 介

本书介绍了我们近年来进行的有关人工嗅觉和人工味觉方面的研究成果及目前国际上在此领域的研究进展。全书共六章,分别论述了生物嗅觉和味觉的神经生理及仿真、人工嗅觉和味觉感受器的构造和研制、人工嗅觉和味觉的信息检测和模式识别、人工嗅觉和味觉图像传感器及其检测技术以及人工嗅觉和人工味觉在生物医学等领域中的应用。并从生物和工程相结合的角度,在国内首次较全面地介绍了人类五大感觉中目前研究比较贫乏的两大感觉——嗅觉和味觉的基本原理和工程实现,很多内容属于当今国际上的研究前沿。

本书适合于与人工嗅觉和人工味觉研究有关的生物医学工程、神经生理学、生物化学传感器、信息科学及人工智能的科学工作者,也适合对交叉学科感兴趣的大专院校的师生与科技工作者阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

人工嗅觉与人工味觉/王平著. -北京:科学出版社,2000.12

ISBN 7-03-008347-4

I. 人… II. 王… III. ①嗅觉模拟—研究 ②味觉—模拟—研究
IV. Q811.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 04256 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000年12月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2000年12月第一次印刷 印张:10

印数:1—1 300 字数:218 000

定价:20.00 元

前 言

1998年首次在中国召开的第七届国际化学传感器会议(The Seventh International Meeting on Chemical Sensors, IMCS-7, Beijing'98)上,在14个主题中,“电子鼻和电子舌”被单独列为一个主题,收到的论文达到46篇,占14个主题中的第二位,仅次于“气体传感器”类。在会议期间,特别为“电子鼻和电子舌”主题举行了分组讨论会。国际上著名的电子鼻和电子舌研究专家德国的W.Goepel教授、意大利的A.D'amico教授和俄罗斯的Y.G.Vlasov教授出席了本次会议。其中,W.Goepel教授和A.D'amico教授分别就电子鼻在全体会议和分组会议上作了精彩的特邀报告,Y.G.Vlasov教授就电子舌在分组会议上作了较全面的特邀报告。可见,电子鼻和电子舌的研究在国际上掀起了一个新的高潮,已成为国际上研究的一个热点。

目前,人们对视觉、听觉、触觉已经有了较多的了解,配备一定视觉、听觉、和触觉的机器人也已经进入了实用阶段,但人们对嗅觉和味觉的研究却相对贫乏。人类及动物的嗅觉和味觉器官是特殊的化学敏感器官,它对于物质各类气味和味道异乎寻常的敏感性引起了人们的极大兴趣。随着生命科学和人工智能研究的发展,科学家们在试图探索和模仿动物及人类的嗅觉和味觉功能。另一方面,人们的日常生活、工农业、环境保护、医疗、医药、军事等诸多领域对气体和液体成分检测有着越来越广泛的需求。如在日常生活领域:酒类及各种饮料的鉴别、鱼肉新鲜度、咖啡、油类、乳酪、烟草、茶叶、香水及化妆护肤品等的气味和味道质量检测;工农业领域:随着石油、化工及钢铁工业的发展,需要对大量出现的易燃、易爆和有毒有害气体进行有效的监测,农业种植塑料大棚内的环境气体监测等;医疗诊断领域:如胃肠疾病、呼吸道疾病以及糖尿病的呼吸气味检测和诊断,体液、尿液、汗液等的成分分析和疾病诊断;环保领域:如室内外环境舒适度、汽车尾气、工厂排污、工业废水、大气污染状况检测等;医药方面:药物的筛选、药物气味和味道的识别、药物的成分分析及药物设计等。

近十年来,生命科学研究的发展和市场应用的广泛需求,推动着生物学家、化学家对生物嗅觉和生物味觉的机理研究取得了快速的进展。在此基础上,一批工程技术学家研制出的集传感、信号采集、处理、分析和判断于一身的人工嗅觉——电子鼻和人工味觉——电子舌仪器在诸多领域获得了可喜的应用成果。

人工嗅觉与人工味觉的研究是一个多学科、跨学科的知识领域,它涉及神经生理学、生物化学、生物电子学、传感技术、电子学、信息技术以及计算机识别技术等极为广泛的学科领域,对于它的了解,远不是某一个专业学者所能胜任的,需要多学科的专家学者的通力合作才能有所成就。

本书概括地介绍了这一学科领域的主要进展和成就。全书共分为六章,第一章是有关人工嗅觉和人工味觉系统研究进展的概述;第二章是关于嗅觉和味觉的神经生理及其

模拟;第三章是关于人工嗅觉和味觉感受器的构造;第四章是关于人工嗅觉和味觉的模式识别;第五章介绍了电子鼻和电子舌的典型实际应用;第六章对该领域的最新发展和前景进行了展望。本书所阐述的内容新颖,很多内容属于当今国际上的研究前沿。人工嗅觉和人工味觉的研究对于加深对嗅觉和味觉信息的传递、加工和感知过程的认识,进行嗅觉和味觉的智能模拟以及相应地促进跨学科各领域的科技发展将起到促进作用。

本书的编写主要是为人工嗅觉和人工味觉的研究者提供一本综合性进展介绍的参考书,也为生物医学工程与各有关学科间的联系和发展应用起一定的桥梁作用。

本书的大多内容是多年来在国家自然科学基金、国家博士后科学基金和浙江省自然科学基金、浙江大学曹光彪高科技项目以及西安交通大学开放基金等项目的资助下,由我们课题组共同完成的。其中,浙江大学材料科学与工程系的王小祥副教授、浙江大学生物医学工程系的李蓉讲师分别完成了第一章、第二章和第六章的部分内容。此外,书中大多内容是作者与所指导的历届研究生,包括谈毅、王永强、胡文蕾、孔利萍、谢军、张钦涛、李冀、姚哲刚、胥媛、高旭升、胡洁以及部分本科生林琳、梁山等同志共同完成的。

此外,武汉同济医科大学的任恕教授、清华大学的冯冠平教授、中国科学院半导体研究所的孙安纳研究员审阅了本书的部分稿件,并提出了有益的意见和建议,科学出版社的周辉同志对本书的出版给予了大力的支持,在此一并表示由衷的谢意。

作者还要感谢国家自然科学基金委对出版本书给予的资金支持。

由于人工嗅觉与人工味觉的研究涉及的知识领域特别广泛,作者不可能对各个方面都处理得十分准确和恰当,加上作者的知识 and 经验所限,错误和不妥之处在所难免,再次诚恳地希望得到读者的批评和帮助。

王 平

1999年10月于浙江大学

目 录

前言

第一章 人工嗅觉和人工味觉系统概述	(1)
§ 1.1 前言	(1)
§ 1.2 生物嗅觉的研究进展	(2)
§ 1.3 生物味觉的研究进展	(3)
§ 1.4 人工嗅觉系统的研究进展	(4)
§ 1.4.1 人工嗅觉系统	(4)
§ 1.4.2 气体传感器的发展	(5)
§ 1.4.3 采样系统和信息处理	(6)
§ 1.5 人工味觉的研究进展	(6)
§ 1.5.1 人工味觉系统	(6)
§ 1.5.2 味敏材料的选取、性质、敏感机理及制备	(7)
§ 1.6 机理和数学模型	(8)
§ 1.6.1 晶界势垒模型	(8)
§ 1.6.2 表面电导模型	(9)
§ 1.6.3 氧离子陷阱势垒模型	(9)
§ 1.6.4 气味传感器数学模型	(9)
§ 1.6.5 味觉传感器机理模型	(10)
§ 1.6.6 味觉膜电势的振荡机理	(11)
§ 1.6.7 味觉膜电势的混沌振动	(12)
§ 1.7 模式识别技术	(14)
§ 1.7.1 统计识别方法	(15)
§ 1.7.2 人工神经网络模式识别	(16)
§ 1.8 电子鼻的发展	(17)
§ 1.8.1 模块化的电子鼻	(18)
§ 1.8.2 电子鼻的应用	(19)
§ 1.9 电子舌的发展	(20)
§ 1.10 嗅觉和味觉图像传感器的发展	(23)
第二章 嗅觉和味觉的神经生理及其模拟	(25)
§ 2.1 概述	(25)
§ 2.2 嗅觉神经生理的数学模型	(26)
§ 2.3 计算机模拟和仿真	(30)
§ 2.3.1 嗅觉系统机理模型参数优化	(30)

§ 2.3.2	嗅觉系统行为特性的研究	(32)
§ 2.4	生物味觉系统的混沌模型	(36)
§ 2.5	生物嗅觉的电生理实验	(38)
§ 2.6	生物味觉的电生理实验	(40)
第三章	人工嗅觉和味觉感受器的构造	(44)
§ 3.1	概述	(44)
§ 3.2	微结构硅嗅敏器件集成制造技术	(45)
§ 3.3	传感器特性	(46)
§ 3.3.1	初始过程响应	(46)
§ 3.3.2	氧分压对气敏传感器特性的影响	(46)
§ 3.4	影响气敏传感器性能的几种因素	(47)
§ 3.4.1	材料及成膜技术	(47)
§ 3.4.2	应用溶凝胶技术制备敏感膜	(48)
§ 3.4.3	工作状态及工作环境	(48)
§ 3.5	传感器优化结构设计	(49)
§ 3.5.1	集成传感器的制作	(50)
§ 3.5.2	仿真模型的建立与分析	(51)
§ 3.5.3	柔性阵列传感器设计思想	(57)
§ 3.6	多电极味觉感受器的研制	(67)
§ 3.6.1	味敏传感器阵列的设计及工作原理	(67)
§ 3.6.2	味敏材料的选取、性质、敏感机理及制备	(68)
第四章	人工嗅觉和味觉的模式识别	(74)
§ 4.1	人工神经网络的应用	(74)
§ 4.1.1	特征提取和选择	(74)
§ 4.1.2	常用的 ANN 算法	(75)
§ 4.2	柔性神经网络(FNN)构造及算法	(79)
§ 4.2.1	FNN 的分立算法	(80)
§ 4.2.2	FNN 的统一算法	(81)
§ 4.3	模糊识别方法	(85)
§ 4.3.1	网络结构与算法	(86)
§ 4.3.2	有关实验结果	(88)
§ 4.4	嗅觉和味觉的图像识别	(90)
§ 4.4.1	LAPS 原理概述	(90)
§ 4.4.2	LAPS 技术的应用	(91)
§ 4.4.3	LAPS 器件加工工艺	(93)
§ 4.4.4	嗅觉图像的检测	(95)
§ 4.4.5	味觉图像的检测	(97)

第五章 人工嗅觉和人工味觉的应用	(100)
§ 5.1 酒类及饮料的检测	(100)
§ 5.1.1 化学感觉和香味	(100)
§ 5.1.2 气味传感器的准备	(101)
§ 5.1.3 顶端气体空间取样	(102)
§ 5.1.4 识别结果	(102)
§ 5.2 用于食物分析的电子鼻	(103)
§ 5.2.1 电子鼻的设计	(103)
§ 5.2.2 鳕鱼和牛肉的分类和识别	(105)
§ 5.2.3 西红柿的检测	(106)
§ 5.2.4 红葡萄酒的检测	(107)
§ 5.3 医疗诊断中的应用	(108)
§ 5.3.1 人工嗅觉系统在呼吸诊断中的应用	(108)
§ 5.3.2 呼吸气体的图像检测	(111)
§ 5.4 药物分子识别中的应用	(112)
§ 5.5 基于多信息融合技术的智能系统	(113)
§ 5.5.1 呼吸测试系统的多信息融合	(113)
§ 5.5.2 多传感器信息融合技术	(115)
§ 5.5.3 智能品酒师检测系统	(126)
第六章 人工嗅觉和味觉的发展趋势	(131)
§ 6.1 生物嗅觉和味觉神经生理研究的发展趋势	(131)
§ 6.1.1 实验方法	(132)
§ 6.1.2 结果与讨论	(133)
§ 6.2 人工嗅觉和味觉图像传感器技术的新发展	(133)
§ 6.2.1 信号处理技术的新发展	(133)
§ 6.2.2 多光源图像检测技术的发展	(135)
§ 6.3 生物嗅觉生理模型在电子鼻系统中的应用	(137)
§ 6.4 电子鼻呼吸气体诊断的展望	(139)
§ 6.5 人工智能专家系统在嗅觉和味觉中的应用	(140)
参考文献	(143)

第一章 人工嗅觉和人工味觉系统概述

§ 1.1 前言

国际上最早的嗅觉和味觉学术交流会于1962年的瑞典的斯德哥尔摩开始的,此后,每三年举行一次该会议。1997年12月在美国的圣地亚哥召开了历史上最大规模的一次,即第12次国际嗅觉和味觉学术交流会(ISOT XII)。该次会议主要议题是:通过加强国际间多学科科学家之间的国际交流与合作,进一步发展对嗅觉和味觉化学感觉的认识;其次鼓励在嗅觉和味觉化学感觉方面的基础、临床和应用方面的研究。

该次会议的重要进展是在嗅觉和味觉方面的分子生物学和神经成像的研究。该次会议第一次报道了在人脑中嗅觉和味觉的功能神经图像。此外,许多研究是基于嗅觉和味觉的分子生物学的研究基础上,在探索嗅觉和味觉传感功能的感受器基因表达方面呈现出快速发展的趋势。从生理、分子生物学、生理物理、化学、动物行为、行为生物学、神经生理、正电子发射断层成像、功能磁共振成像以及功能神经成像等整个现代神经科学技术的各个方面来理解嗅觉和味觉化学感受器功能已成为当前生物嗅觉和味觉研究的主流。

目前有关嗅觉的理论已达30余种,但还未有一种理论与实际相符。趋于一致的观点是生物的嗅觉是对物质气味分子的识别过程。气味物质分子首先到达初级嗅觉神经元,初级嗅觉神经元是由感受器和嗅觉神经组成的双极神经元,对气味的响应有很高的灵敏度和交叉响应特性。感受到的信息经神经元的轴突到达嗅球。嗅球是由初级神经元会聚于此的二级神经元,具有对初级嗅觉神经元信息进行调节和抑制的作用,最后嗅觉信号经大脑产生相应的判断反应。实验表明,嗅觉神经产生的嗅电图的强度与气味物质浓度的对数成正比。

味觉识别的理论尚十分贫乏,目前只有定味基理论、助味基理论、物理吸附理论、生物酶理论、化学反应理论等。上述理论各有所长,其中有代表性的定味基理论和助味基理论是指味觉感受体与刺激物能形成不同的化学键结构,如质子键、盐键、氢键和范德瓦耳斯力的结构是分别产生酸、咸、甜和苦的定味基,其他与受体结合的键合结构通称为助味基。味觉可粗略分为酸、咸、苦、甜和鲜5种基本类型。在生物味觉系统中,味觉物质在细的微孔味觉细胞上被接受,并产生电信号,该信号在味觉神经上产生一系列电脉冲。这些电脉冲经生物神经网络送到大脑,再经大脑判断和识别产生不同的味感。

目前嗅觉和味觉感受器电势产生的机理尚不很清楚,部分原因是细胞太小,限制了在细胞水平上对感受器的分子过程研究。这种情况也使人们使用模型膜来澄清味觉感受器的物理化学机理,同时也为人工薄膜构成仿生的嗅觉和味觉敏感系统提供了可能。嗅觉和味觉同属于化学感觉,在生理结构上有着相关特征及联系,既有空间距离上的差别,在分子识别上也有分工,同时二者在感受过程上又有着相似的原理。明显的差别在

于感受器结构方面。

人类不仅靠自身的嗅觉和味觉系统来分辨食品的好坏、新鲜程度,来享受花香美酒,评定环境气体好坏,趋吉避凶,而且早就利用某些动物灵敏的嗅觉来完成特种任务。尽管人们已拥有多种先进分析仪器及检测手段来对环境物品进行评价和测定,但众所周知,在目前的科技水平下,嗅觉和味觉的感受在许多场合具有的判定类别或品质的特殊功能其他手段所无法替代的。如训练警犬进行痕迹气味的辨识追踪,训练老鼠识别毒品,训练猪寻找地下菌类等等。嗅觉和味觉对于物质各类气味和味道的这种异乎寻常的敏感性引起了人们的极大兴趣。随着生命科学和人工智能的研究,人们试图模仿动物及人类的嗅觉功能研制出人工嗅觉系统——电子鼻及人工味觉系统——电子舌的努力正在逐步走向现实。

§ 1.2 生物嗅觉的研究进展

生物嗅觉是由气味物质分子刺激嗅觉感受器引起的。如图 1-1 所示,气体分子进入鼻腔,通过嗅球下的嗅黏膜上皮。嗅细胞纤毛伸出嗅上皮表面,纤毛表面的 G 受体蛋白被认为是鼻化学感受器。从嗅上皮到大脑的嗅觉传导通路由小球层、僧帽层、颗粒细胞层组成。受体蛋白数目相对较少(约 100 个),使得受体细胞对各种气味具有交叉敏感性。鼻内约有 10^8 个嗅细胞,它们具有信号放大、产生第二信使的作用。第二信使控制离子通道产生的信号沿轴突从嗅神经传播到嗅球小球层细胞。这些信号经大约 10^5 个僧帽层细胞处理后,经过颗粒细胞层传入大脑。对于脑内嗅觉信息处理,人们建立过一些模型,但具体细节仍处于摸索阶段。单个嗅感受器细胞具有较低的敏感性和特异性,且平均存活时间仅 22 天,但后继的神经处理可将敏感性提高三个数量级,去除漂移,使鼻可准确区

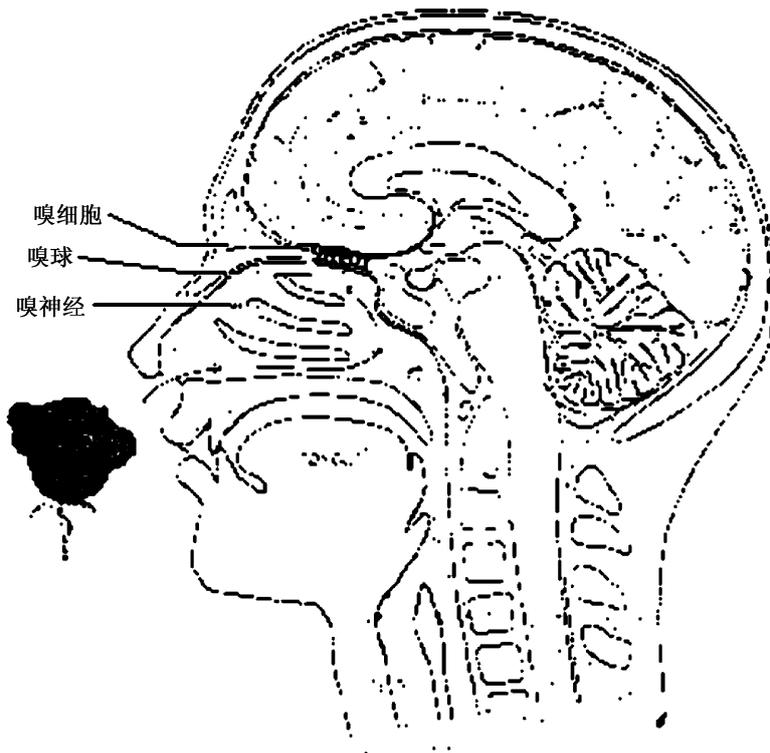


图 1-1 嗅觉传导通路示意图

分几千种气味。

嗅觉是生物对外部世界气味的感受。气味的感觉来自嗅觉神经元,而感受细胞则位于鼻腔上端的嗅觉上皮细胞内。气味可以是单一的也可以是复合的,单一的气味是由一种有气味的东西的分子形成的,而复合气味则是由许多种(有可能是成百种)不同的气味分子混合而成的。我们在这里所讲的单一气味本质上是人造的,而实际中自然产生的气味都是复合的。典型的发出气味的物质是由不亲水的有机分子构成的。已有研究者讨论过有气味的物质分子的物化属性与气味之间的联系。显而易见是分子的尺寸、形状和极性决定了气味的性质,但是对于这一点仍缺乏认识。目前,气味的类型是根据经验分类的,而大量的独特气味仍然不能被描述出来。

嗅觉系统具有较简单的皮层固有结构,其变换后的结构在大脑的其他部位经常出现。又由于嗅感受器有严格的分辨度,故嗅觉系统实际处理的问题比听觉和视觉简单得多。正是由于该系统的生理重要性和数学简单性,使得该系统成为探索感觉信息处理的理想工具。由于鼻腔复杂的结构及嗅区特殊的生理位置,给直接的嗅觉研究带来了不少困难,而实验的定性研究与模型的定量分析为嗅觉机理的研究提供了一种行之有效的方法。美国的 Freeman 教授经过几十年的努力建立起的嗅觉系统网络方程经过各位研究者的共同努力已渐趋完善,对人体嗅觉系统感觉信息处理的研究也由此而上了一个新的台阶,并提出了一系列的假设。另一方面,在气味识别方面将机理模型用于实际系统的构建,也取得了一定的效果。

§ 1.3 生物味觉的研究进展

人的舌面上约有 50 万个香蕉形的味细胞,每 40—60 个味细胞组成一个味蕾,味细胞顶端有微绒毛。味蕾是味觉的主要感受器,它主要分布在舌背表面及舌缘,口腔及咽部黏膜的表面也有散在的味蕾存在。儿童的味蕾较成人多,老年人因萎缩而减少。每一个味蕾由味觉细胞和支持细胞组成。味觉细胞顶端有微绒毛,称之为味毛,是由味蕾的表面孔伸出的味觉感受的关键部位。人的舌表面还有许多突起物,称之为乳头。乳头按其形状不同可分为四种,并且有各自的分布区域。舌表面不同区域对不同味刺激的敏感程度不一样,如图 1-2 所示。一般是舌尖部位对甜味比较敏感,舌两侧对酸味较敏感,而软腭和舌根部位对苦味较敏感。味觉的敏感程度往往会受食物或其他刺激及本身的温度影响。在 20—30℃之间,味觉的敏感度最高。另外,味觉的辨别能力也受血液化学成分的影响,如肾上腺皮质功能低下的人,血液中低 Na^+ ,喜食咸味食物。因此,味觉的功能不仅在于辨别不同的味道,且与营养物的摄取及机体内环境恒定的调节有关系。

味细胞顶端由微绒毛组成,味细胞其余表面全为扁平而不与外界通透的沟状细胞包裹,受体的微绒毛只有

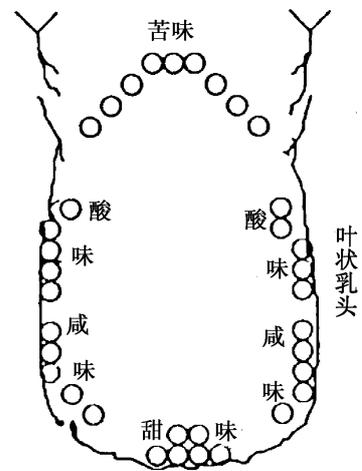


图 1-2 各种味道在舌上最敏感部位示意图

通过味蕾尖端的小孔道才能与口中唾液接触,所以味刺激物质必须有一定的水溶性才能随唾液流入味蕾小孔,吸附于受体膜表面上,产生感觉。

众多的味道是由四种基本的味觉组合而成的,就是甜、咸、酸和苦。国外的学者将基本的味觉定为酸、甜、苦、咸和鲜,近年来又引入了涩和辣味。不同物质的味道与它们的分子结构形式有关,通常 NaCl 能起典型的咸味;无机酸中的 H^+ 是引起酸感的关键因素,但有机酸的味道也与它们带负电的酸根有关;甜味的引起与葡萄糖的主体结构有关;而奎宁及一些有毒植物的生物碱的结构能引起典型的苦味。味刺激物质必须具有一定的水溶性,吸附于受体膜表面上,才能产生味感。不同味感的受体是不同的。味细胞膜的主要成分是脂质、蛋白质和无机离子,还有少量的糖和核酸,在模型膜上不同磷脂区各有不同的味觉感应。实验表明:酸、咸、苦味的受体都是脂质,但苦味受体有可能与蛋白质相关联,而甜味受体和鲜味受体只是蛋白质。

味觉的产生,刺激物无须进入细胞之内,主要的初始反应仅限于质子的中和(酸)、氢键交换(咸)、氢键的形成(甜)及疏水键的结合(苦)。味刺激物能否成功地进入受体穴位,受金属离子的控制。味感强度服从 Fechner 规律,持续地刺激也会出现生理的疲劳,一般认为味刺激使味细胞底部神经接头去极化,膜电势梯度降低,产生的动作电位从刺激到感受只需要 1.5—4.0 ms,其速度似乎已与神经传导的速度相似。国内曾广植等研究者通过有机结构理论提出了味细胞膜的板块振动生物膜模型。这一理论表明,刺激物与味觉受体之间形成不同的化学键分子,可以激起不同振动频率的低频声子,在味受体板块上引起振动产生相应的味感。但深入的认识还有待进一步的研究。

§ 1.4 人工嗅觉系统的研究进展

§ 1.4.1 人工嗅觉系统

典型的人工嗅觉系统(Artificial Olfactory System, AOS)是由传感器阵列模式识别系统及支持部件——微处理机和接口电路等构成的,如图 1-3 所示。阵列由多个具有不同选择性的气敏元件构成,各传感器响应经接口电路输入微处理机,进行预处理(滤波,变换等)和特征提取之后,通过模式识别实现气体组分分析。因应用目的不同,分析结果大致分为三种类型:一是混合和单一气体鉴别,二是根据气体浓度进行分类,三是定量组分分析。

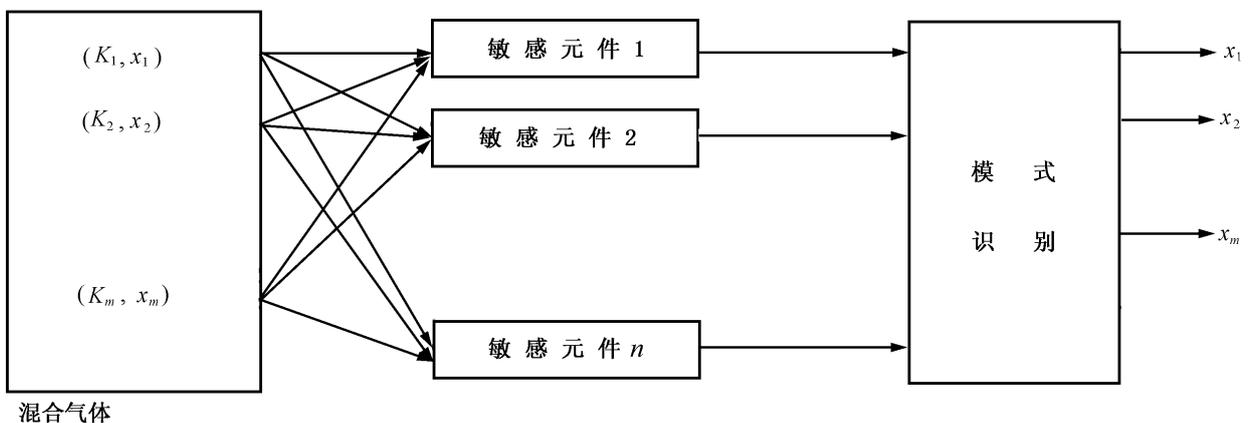


图 1-3 人工嗅觉系统结构图

气味传感器阵列技术和模式识别的基本思想是:首先通过定标建立气体浓度与各传感器响应的函数映射关系,在测定传感器响应后,即可通过逆映射,得到气体浓度值或气体种类。阵列技术利用了敏感元件对多种气体的交叉敏感性,实现混合气体分析。所谓交叉敏感性,是指敏感元件对多种敏感源有响应,但响应特性却不同,即典型的交叉敏感现象。不难发现,敏感元件在系统中的作用与生物嗅觉细胞极为相似。生物嗅觉系统虽具有百万计的嗅细胞,但只有少量细胞具有单一选择性,而多数对气味的选择是重叠的。

K_1, K_2, \dots, K_m 表示第 i 种气体, x_1, x_2, \dots, x_n 为各组 r 的浓度。敏感元件 $1, 2, \dots, n$ 构成传感器阵列多种类型不同敏感机理的气敏元件已被应用于 AOS。为了鉴别多种化学成分, AOS 所需的敏感元件须具有广泛的敏感性。这与只对特定气体敏感的“理想”或“特异”性气敏传感器恰恰相反。气味传感器阵列目前主要由金属氧化物、类脂膜压电体、声表波器件、有机高分子、光 FET、MOSFET、酞菁等多种类型组成。

§ 1.4.2 气体传感器的发展

1953年, Brattain 和 Bardeen 发现气体在半导体表面的吸附会引起半导体电阻的明显变化。60年代初,利用金属氧化物半导体研制出可燃性气体传感器,由烧结方法制备而成的氧化锡气体传感器自1968年在日本第一次进入市场。70年代初,开始利用半导体材料硅制作气敏传感器。80年代 Zaromb 和 Stetter 提出传感器阵列的思想,并出现了用半导体微加工技术研制的微型氧化物气体传感器,其中氧化锡等金属氧化物的制备应用了与微加工技术可相容的薄膜技术。阵列思想不仅被用于商业化的 SnO_2 气敏传感器阵列,而且也用于 MOS 型和压电型传感器,并且已有多种模式识别方法用于处理由阵列获得的多维数据。虽然材料和机理的研究已有 30 多年的历史,但仍有大量的工作集中在这个方面。

氧化物半导体气敏传感器是利用氧化物半导体材料作为气体敏感元件制成的一种传感装置;由于半导体材料的特殊性质,气体在半导体材料颗粒表面的吸附可导致材料载流子浓度发生相应变化,从而改变半导体元件的电导率。由氧化物半导体粉末制成的气敏元件具有很好的疏松性,有利于气体的吸附,因此响应速度和灵敏度都较好。除氧化物半导体材料外,某些非氧化物半导体材料如 MoS_2 、 LaF_3 等的电导率在一定条件下也能对气体的吸附有所响应,但由于半导体气敏传感器的理想工作温度通常高达几百摄氏度,因此高温化学性质不稳定的非氧化物半导体材料如 MoS_2 就很容易与空气中的氧发生化学反应而转化为相应的氧化物;而另一些非氧化物半导体材料如 LaF_3 的高温化学稳定性虽然比氧化物还好,但由于它们在高温下都有一定的挥发性,因此也不适合制作高温条件下使用的气敏传感器,所以一般只采用氧化物半导体材料制作气敏传感器。

最常用的氧化物气敏传感器材料是 N 型氧化物,如 SnO_2 、 ZnO 和 Fe_2O_3 。这是因为当 N 型半导体材料暴露在纯净空气中时,空气中的氧气在其表面产生吸附,因而具有很高的阻值,当它一旦接触到还原性气体,其阻值随即降低,因此测量还原性气体的灵敏度很高,重现性也很好。而 P 型氧化物除 NiO 外,所制成的气敏传感器工作稳定性都很差,灵敏度也不高。 SnO_2 材料的应用是最广泛的, Fe_2O_3 实际的应用也相当广泛,可以制成一系列检测还原性气体的传感器,但目前对其各种性质不是很清楚。 ZnO 材料的应用也较普

遍,但其高温稳定性不如 SnO_2 和 Fe_2O_3 。

氧化物半导体气敏传感器主要有三种基本构造形式:烧结型、薄膜型和厚膜型。对同一氧化物材料,其检测灵敏度和工作机理一般不随构造形式而改变,但传感器的工作稳定性、响应速度及制造成本却在很大程度上取决于其构造形式。

最近,意大利的 Rome Tor Vegata 大学开展了关于利用非金属卟啉和相关复合物的化学传感器的广泛研究。如非金属吡咯一般假想为四个吡咯环通过次甲基组形成一个螺旋。这个基本结构可以在结构中间复合一个金属原子以及在大螺旋周围连接一些外围分子组得以改进。非金属卟啉已经被介绍作为石英微平衡器的覆盖物,以此形成化学传感器。这样的传感器的主要特征是传感特性(选择性和灵敏度)依赖于中央金属原子的特性和外围的取代物。所以在合成过程中有一点变化就可能得到不同灵敏度和选择性的传感器。这种灵活性使这类合成物能适用于特定的电子鼻应用方面。

§ 1.4.3 采样系统和信息处理

由于传感器的输出信号是后继系统的输入,所以这个阶段信号的损失很难由信号处理方法来进行补偿,因此信号提取是不可忽视的。信号提取包括传感器响应参数的选择和数据的预处理,选择传感器响应参数对化学分析及神经网络都很重要,所以针对不同的传感器模型采用不同的预处理算法。采样系统连接着接口电路,它将传感器阵列输出的模拟信号进行变换、处理及转换成数字信号,数据获取和处理程序在计算机中进行。这些软件程序的功能有数据收集、存储、软件校准、显示响应、化学指纹法、预处理和局域网通信。数据获取软件结合的更高级的作用包括文件转换的功能,允许获取的数据能够按一个便捷的文件格式存取。

对传感器阵列的输出信号进行适当处理,以获得混合气体组分信息和浓度信息。AOS(同样,对于人工味觉系统 ATS)采用的识别方法主要包括统计模式识别(如线性分类、局部最小方差、主元素分析等)和人工神经网络模式识别。统计方法要求已知先验的响应特性解析式,而且常常须进行线性化处理。而目前嗅觉传感器的响应机理较为复杂,难以建立精确数学模型。对响应特性的近似及线性化处理带来相当程度的误差,因而限制了它的识别精度。人工神经网络则可以处理复杂的映射关系,且能抑制漂移和误差,故 80 年代以来得到广泛应用。

§ 1.5 人工味觉的研究进展

§ 1.5.1 人工味觉系统

味觉传感器的研究在国外的开展时间还不长。化学物质引起的感觉,比如味觉、嗅觉并不是化学物质本身固有的,而是化学物质与感觉器官反应出现的。比如说,味觉可看成由味觉物质与味蕾的感受膜的物理、化学反应引起的,因此味觉、嗅觉传感器的基本思想就包含了这些反应的人工再现。最近许多研究者都提出生物模拟味觉和味觉传感系统(Artificial Taste System, ATS)。根据对接触味觉物质溶液的一类脂/高聚物膜产生的电势的测量原理制成一多通道味觉传感器,该传感器部分再现了人体由味觉物质引起的味蕾

细胞感受器的膜电势的机理和与人的味觉感受方式相似的对味觉物质溶液的反应,但是该传感器具有好的仿真效果和更高的分辨率。将这种传感器应用商业食品的鉴别,比如咖啡、啤酒、日本米酒、牛奶,实验证明它能有效的辨别出各种食品,而且能定量的分析氨基酸,这些结果可以为人类感觉的表示提供一个客观的尺度。

目前某些传感器可实现对味觉的敏感,如 pH 计可用于酸度检测,导电计可用于咸度的检测,比重计或屈光度计可用于甜度的检测等。但这些传感器只能检测味觉物质的某些物理化学特性,并不能模拟实际的生物味觉敏感功能,测量的物理化学参数要受到外界非味觉物质的影响;这些特性也不能反映味觉物质之间的关系,如协同和抑制效应等;另外,数字式精确的测量值与人类对外界事物的符号化的模糊式描述,如对甜味的描述“有点甜”、“较甜”、“很甜”、“甜得发腻”等等,不能统一。于是就提出了多通道阵列味觉传感器加上模式识别算法的人工味觉系统,如日本的 K. Hayashi 等设计的多通道类脂膜味觉传感器。

日本九州大学的 K. Toko 等设计了能鉴别 12 种啤酒的多通道类脂膜味觉传感器,我们亦采用多通道的类脂膜味觉传感器对人的五种基本味道:酸、甜、苦、辣、咸进行了有效的识别。这些典型的多通道类脂膜味觉传感器阵列结构和实验装置如图 1-4 所示。

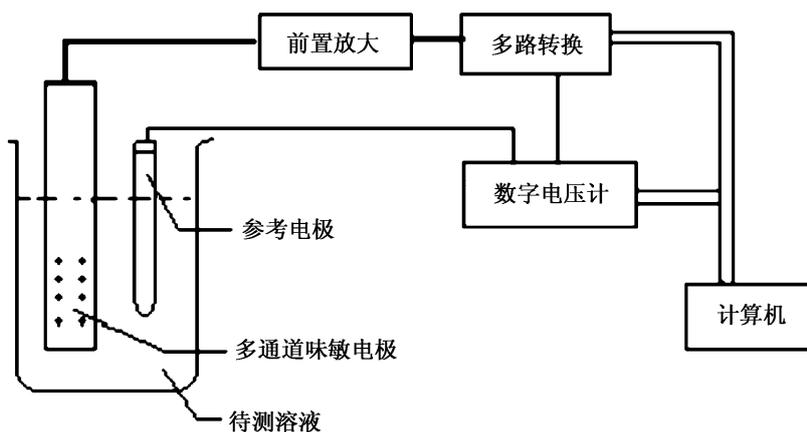


图 1-4 一种多通道人工味觉实验装置

在检测系统中采用多通道的类脂膜味觉传感器阵列。多通道类脂膜味觉传感器阵列采用的是敏感膜电极分析法对待测样品溶液实现检测的。敏感膜电极分析法具有以下主要特点:操作简便、快速,可在不破坏测试液体体系的情况下完成测定,也能在有色或混浊试样液中进行分析,适用于酒类检测系统;因为膜电极直接给出的是电位信号,较易实现连续测定与自动检测;膜电极直接响应的是物质活度或浓度。未来的发展是采用微型化膜电极,对实现微量分析将开辟新的前景,也为味敏传感器微型化、集成化提供了一定的基础。

§ 1.5.2 味敏材料的选取、性质、敏感机理及制备

根据味敏材料研究的现状及特点和系统目标要求,常用的各种类脂膜材料见表 1-1。

表 1-1 常用的类脂膜材料

dioctyl phosphate (DOP)	二辛基磷酸盐
cholesterol	胆固醇
oleic acid	油酸
decyl alcohol	癸基乙醇
trioctyl methyl ammonium chloride (TOMA)	三辛基甲基氯化铵
oleyl amine	油烯酸
diatearyl dimethyl ammonium bromide	二磺胺二甲基溴化铵
trimethyl stearyl ammonium chloride	三甲基磺胺氯化铵
DOP:TOMA=9:1	按 9:1 配 DOP 和 TOMA
DOP:TOMA=5:5	按 5:5 配 DOP 和 TOMA
DOP:TOMA=3:7	按 3:7 配 DOP 和 TOMA

油酸的基本性质:油酸的分子式为 $C_{18}H_{34}O_2$, 分子量为 282.45, 结构式为 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$, 即油酸由 18 个碳原子组成, 在 9、10 位之间有一个不饱和和双键的脂肪酸, 不饱和脂肪酸的双键极易被强氧化剂, 如 H_2O_2 、超氧化物阴离子自由基 (O_2^-) 或羟自由基 ($OH\cdot$) 所氧化。胆固醇亦为不饱和醇, 易被氧化。当油酸和胆固醇作为电活性物质被固定在聚合物上时, 由于与待测溶液发生氧化还原反应导致膜液相中不同电荷的聚集, 失去电中性而产生道南电位。

目前的研究结果很清楚的表明苦味物质能使磷脂的膜的阻抗增加。苦味物质比如奎宁、马钱子碱或尼古丁是强抗水的, 它们进入膜的烃基链层, 因此膜上的小孔都被这些分子占据了。另一方面, 我们知道, 碱土金属离子, 如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 受磷脂分子束缚使类脂膜呈压缩状态, 含碱土金属离子的苦味物质在膜和分子间的窄槽内压缩类脂分子。苦味物质和类脂分子的头组之间的离子交换对增加膜阻抗起了重要作用, 这是因为所有引起相关的很大响应的苦味物质都是强电解质。具有不同分子特性的苦味物质都可以引起膜阻抗增加, 因此我们假设等离子体膜的类脂双层阻抗的增加可能发生在生理系统苦味感觉产生的过程中。

§ 1.6 机理和数学模型

在众多的 N 型氧化物材料中, 最受重用的是化学性质相对稳定的 SnO_2 , 这类传感器应用较广泛, 但其气敏机理尚未完全清楚, 目前有以下几种机理模型。

§ 1.6.1 晶界势垒模型

基于半导体材料是由许多晶粒组成的多晶体, 在晶粒接触的界面处存在着势垒。当晶粒边界处吸附氧化性气体(如空气中的氧气), 这些吸附态的氧从晶粒表面俘获电子, 增加表面电子势垒, 从而增大了气敏材料的电阻率。当环境中存在还原性气体(如 CO 或

H₂)时,则与吸附的氧发生反应同时释放出电子,降低了晶粒界面的势垒高度,从而使气敏材料的电阻率降低。该模型能较好的解释气敏传感器在还原性气体中电阻率下降的规律。

§ 1.6.2 表面电导模型

非化学当量的 SnO_{2-x} 是一种 N 型金属氧化物的半导体材料。由于 SnO_{2-x} 晶格中氧缺陷,在导带底边缘存在大量的施主能级。当半导体表面吸附外来原子后,由于不同物质接受电子的能级不同,引起电子从外来原子向半导体表面或从半导体表面向外来原子的迁移,由此引起能带弯曲,使功函数和电导率发生变化。当半导体表面吸附氧化性气体时,气体从半导体表面吸收电子成为负离子,使表面能带向上弯曲,降低了表面电子浓度,使气敏材料的电阻率增加。当半导体表面吸附还原性气体时,气体向半导体表面注入电子,降低了表面能带的弯曲,表面电子浓度增大,因而气敏材料的电阻率降低。该模型能解释气敏传感器在氧化性气体和还原性气体中电阻率变化的规律。

§ 1.6.3 氧离子陷阱势垒模型

气敏材料 SnO₂ 是一种多晶材料,许多小晶粒在晶粒连接处形成许多晶粒间界,正是这些晶粒间界的性质决定着多晶材料的导电性质。氧离子陷阱势垒模型认为在 SnO₂ 多晶晶粒的交界面处存在着大量的悬挂键及失配位错,这些悬挂键和失配位错可看作氧原子的吸附中心。在高温下这些氧原子从 SnO₂ 中俘获电子而带负电荷,形成电子势垒,相应的在晶粒中出现电子耗尽现象。晶粒表面由于失去电子而带正电荷, O⁻ 为吸附在晶粒表面的氧离子。当还原性气体分子出现时,它们与吸附态的氧离子发生反应,其反应生成物以气态方式被挥发,同时将氧所带的负电荷释放回 SnO₂ 晶粒中。这样既增加了 SnO₂ 材料中的导电电子,又减弱了晶粒间界处氧离子造成的电子运动势垒,提高了载流子的迁移率,使 SnO₂ 材料的电导率明显增加。此模型解释了 SnO₂ 气敏传感器在还原性气体中电阻率变化的规律,同时也能解释其特性与温度、氧分压的关系以及催化剂的作用。

§ 1.6.4 气味传感器数学模型

一般地,气敏阵列由 n 个元件组成,输出信号 y_i 构成 n 维传感器空间。假定任一成分对传感器信号的贡献与该成分浓度呈指数关系,且与其他气体浓度无关。事实上(建立嗅觉和味觉传感器的精确模型是困难的),即

$$y_i = a_0 + a_{i1} x_1^k + \cdots + a_{im} x_m^k \quad i \in [1, n] \quad (1-1)$$

其中, a_{i1}, \cdots, a_{im} 是对各成分的退化系数。 a_{i0} 是传感器在空气中的输出。传感器阵列的总体响应可写成如下矩阵形式:

$$N_n = \frac{\prod_{i=1}^n FSD(y_i)}{V_n} \quad (1-2)$$

对于具有高度选择性的气敏传感器阵列,系数矩阵 A 可简化为对角矩阵,则当 $m < n$,方程有惟一解。即该系统可以准确地进行成分分析,但要求混合气体成分不超过 n 种。实际上,矩阵 A 往往是不可对角化的,即存在非零的非对角元(可通过元件的选取达到)。此时,系统可以监测更多种气体,但精度将降低。实际的传感器特性,由于受温度等环境因素影响而发生变化,这些变化反映在退化系数 $a_{ij} (j=1 \cdots m)$ 上。另外,传感器的老化会引起系统漂移,使基线参数 a_{i0} 变化。若这些参数呈随机分布,每个响应矢量将成为传感器信号空间的超椭球,即系统可区分的响应矢量数。

其中, $FSD(y_i)$ 是输出 y_i 的满量程, V_n 是误差超椭球的体积。上述分析表明,系统的识别精度和容量受到元件特性的制约。因此,AOS 识别能力根本上取决于元件的选取。

§ 1.6.5 味觉传感器机理模型

类脂膜味觉传感器是一种中性载体液膜电极,其敏感膜是将作为电活性物的物质(均为有机试剂)溶于有机溶剂,分布到作为支撑体的多孔材料(纤维素、醋酸纤维或 PVC 等)中做成的,这种膜具有良好的选择性。检测时,将敏感膜电极(敷上类脂膜的 Ag 电极)与外参比电极(Ag/AgCl 电极或甘汞电极)组成电池,测量电池的电动势。如图 1-5 所示膜电位是由 Ag 电极与类脂膜两相间的氧化还原反应电位和类脂膜与被测溶液两相间的道南电位形成的。

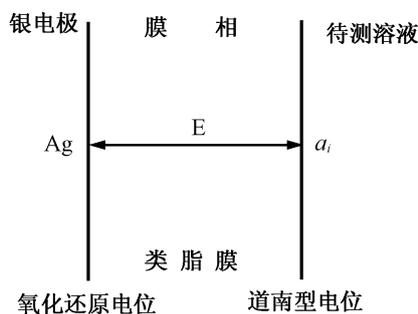


图 1-5 类脂膜电位示意图

由于聚合类脂膜对水的渗透性很小,膜的阻抗很大,超过 $20M\Omega$,因而被测溶液对氧化还原电位的影响很小,Ag 的不稳定性和变化可以忽略不记,所以膜电位的变化主要是道南电位的变化。

道南电位是一种特殊条件下的扩散电位。当含有某种电活性物质的膜放入待测溶液中时,由于膜相和液相中存在活度梯度将发生扩散,如果扩散物质带电荷,最终导致膜相和液相中因不同电荷的聚集而失去电中性,产生电位差。因而膜电位的公式为

$$E = K \pm \frac{RT}{ZF} \ln a_i \quad (1-3)$$

a_i 在这里代表膜外溶液的待测物质 i 的活度, K 为常数,在这种情况下,主要为膜内外表面状况不完全相同而产生的不对称电位。 R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数, Z 为反应的电子转移数。待测物如果是阳离子,符号为+,反之为一。

活度与浓度存在如下关系:

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (1-4)$$

γ_i 为待测物的活度系数。它们为线性关系,不同物质的敏感响应具有叠加效应,所以选用不同敏感膜,通过检测膜电位的方法获得信息的味敏传感器单元符合阵列设计的要求。

§ 1.6.6 味觉膜电势的振荡机理

日本学者研究了作为味觉敏感膜的一类脂材料,因类脂材料 Lipid 具有两性,即亲水性和疏水性,因此在味觉物质作用下具有振荡的特性。如二油基磷酸脂(DOPH)膜是由注入 DOPH 类脂分子的细胞滤过器组成的,DOPH 膜放置在 KCl 水溶液中,膜放在两个池中间,有两对 AgCl 电极,一对用来测量膜电势,另一对是用来提供电流作电刺激的,两个池的边缘上有孔,这样,膜就暴露在两边的溶液中,两个池内均含有 KCl 溶液,一个池内的浓度低于引起类脂分子构象相变(高浓度时是多分子层,低浓度时是油滴状)的阈值浓度,另一个池内高于阈值浓度。这样做成的池可以使膜两端存在压力差来稳定振动(见图 1-6)。

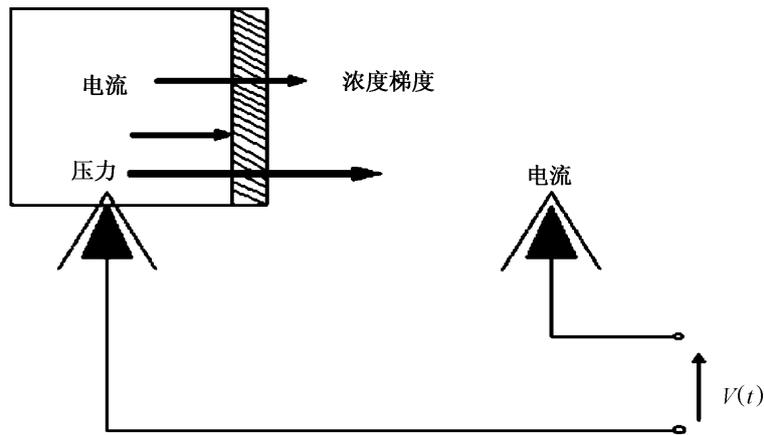


图 1-6 DOPH 膜在存在浓度梯度、电流、压力等非平衡状态时的膜电势,用 $V(t)$ 表示

DOPH 膜上通直流电流时,DOPH 膜电势成自保持振荡。图 1-7 所示的膜电势振荡的波形图的一个最主要特征是一系列有尖峰的序列。当 DOPH 阵列结构改变引起高浓度池与低浓度池间进行快速离子交换时,波形图上就出现了一个尖峰。频率随直流电流强度的增加而增加,这是因为电流强度增加加快了膜两侧离子交换的速度。

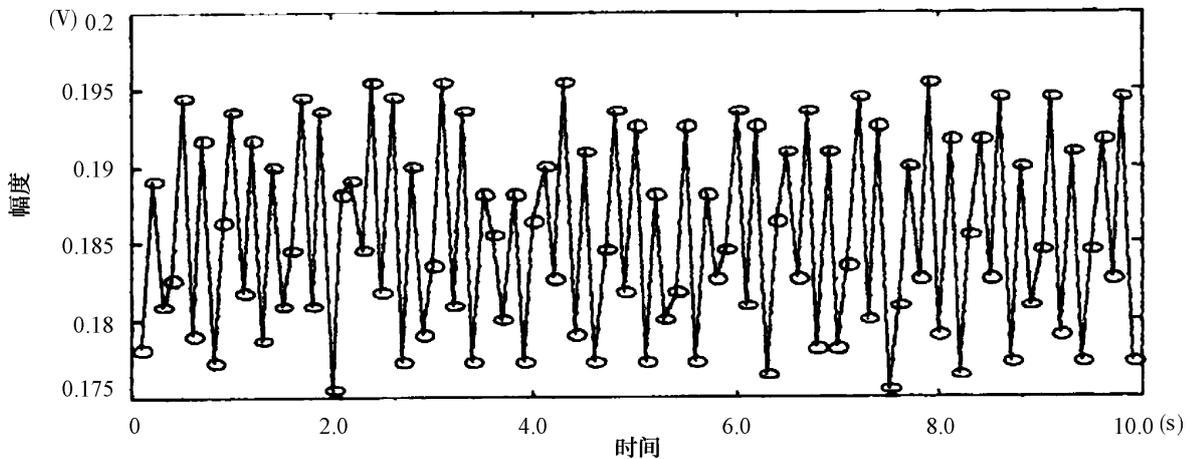


图 1-7 膜电势振荡的波形图

图 1-8 所示为振荡的机理,膜左侧溶液的浓度高,而膜右侧的浓度低。离子浓度增加到超过阈值时,跨膜电阻迅速减少。也就是说,当类脂分子呈油滴状排列时,膜的离子渗透率低,当呈多分子层排列时,渗透率高,膜的工作就好比离子交换的敏感门,因此,若膜放置在前面提到过的非平衡状态,则其结构就会在两个状态间反复变化。

离子从左侧扩散使类脂变为多分子层状态,膜上孔中的多分子层状态扩大到整个区域,然后膜阻抗迅速减小,这导致膜右侧与外侧的离子交换。由于与外侧的交换速度大于从左侧的扩散速度,所以,右侧附近的类脂分子排列又呈油滴状,振动就这样发生了。

§ 1.6.7 味觉膜电势的混沌振动

混沌力学与信息处理的关系是目前研究者最感兴趣的有关动力学问题之一,通过对混沌的研究阐明系统的性质是可能的,如系统的原始特征可能在混沌吸引子的结构中表现出来。日本学者在此方面也进行了探索。通过在人工类脂膜系统中,应用混沌振荡原理来制作新型的味觉传感器。

在图 1-8 中,当用周期性电刺激取代直流电流刺激时,膜的振动呈现不同的形式,振动状态可分为同步状态、准周期状态和混沌状态。通过检测尖峰的间隔 t_n 的规律性可以反映 DOPH 膜非周期振动的不规则性和混沌特性。图 1-9 为准周期振动的情况,可以看出, θ_n 回归图很明显的表现出一维空间,并且它的曲线没有局部最大值(或最小值),见图 1-9(d)。图 1-10 给出了膜电势混沌振动的情形,图 1-9(c)、1-10(c)所示为奇异吸引子的变化示意图。 θ_n 回归曲线上有局部最小值,同时计算 Liapunov 指数 λ 大于零,因此证实

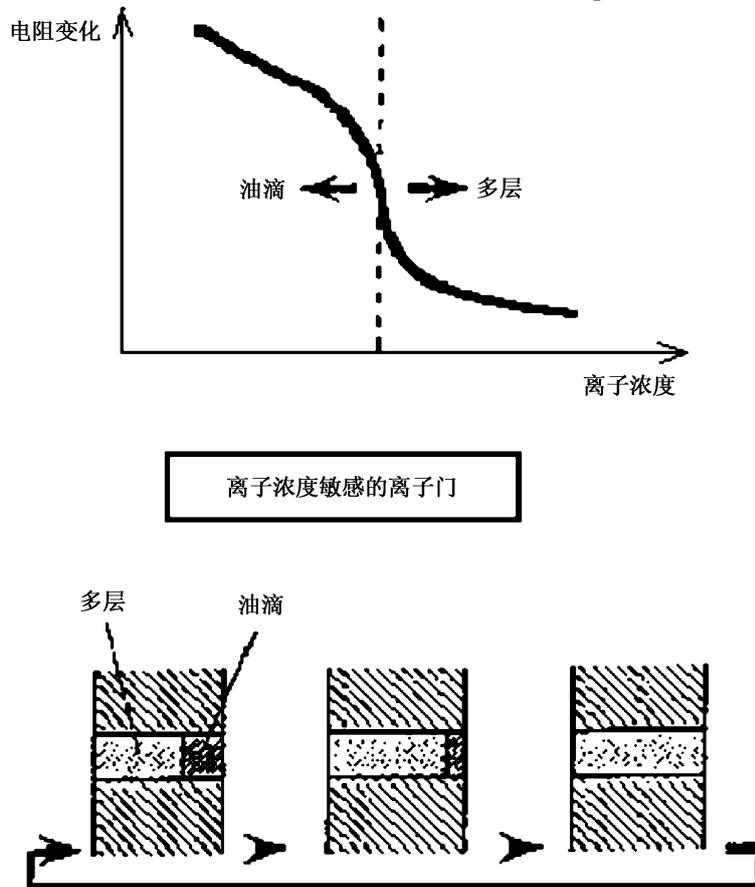


图 1-8 振荡的机理示意图

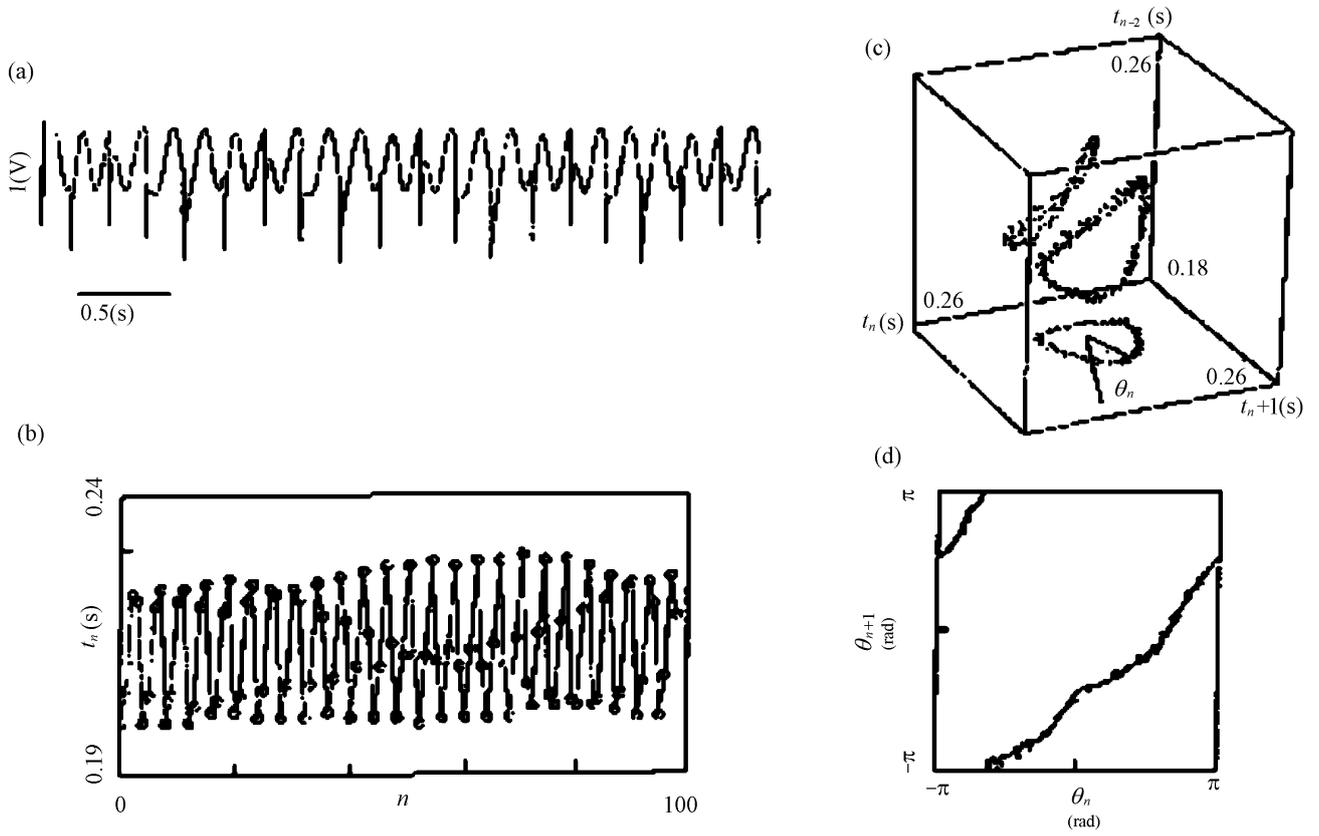


图 1-9 准周期振荡的机理示意图

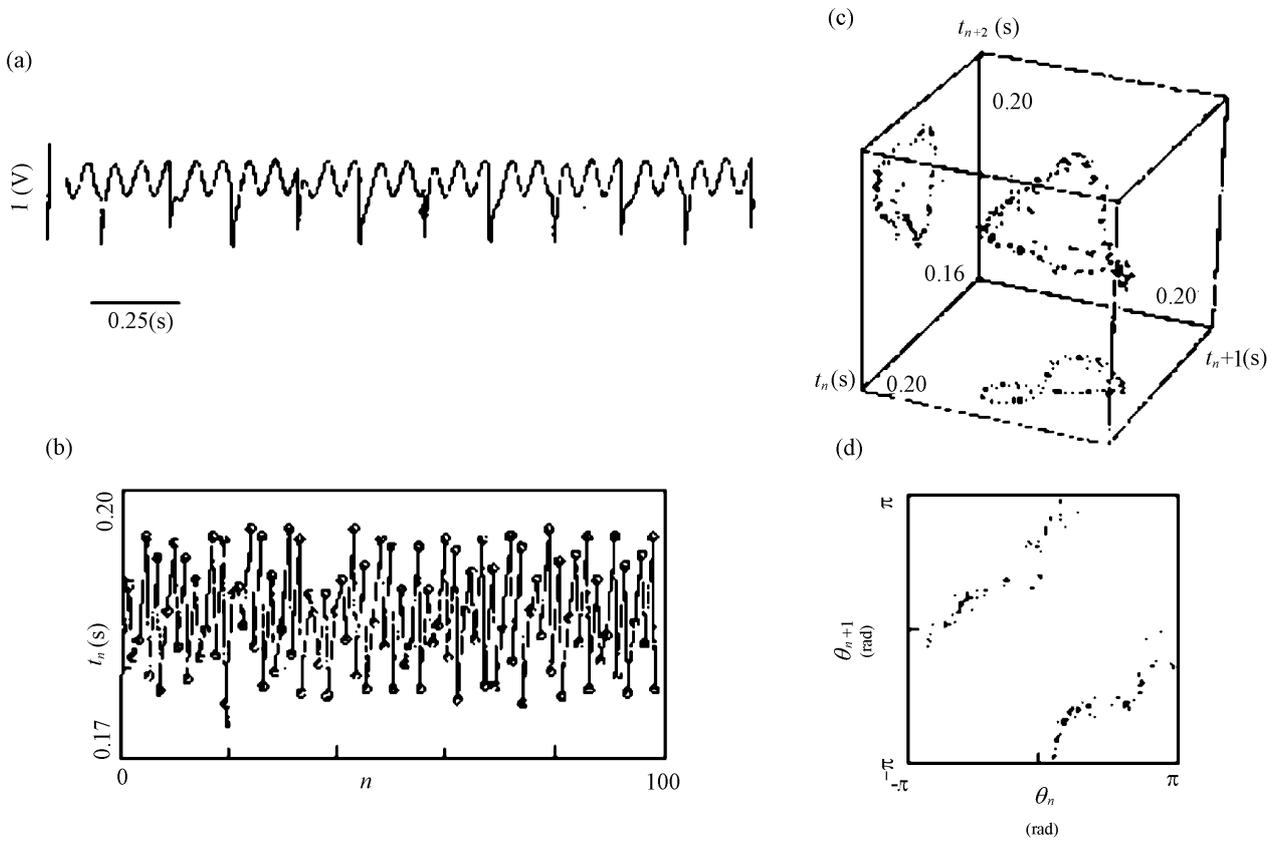


图 1-10 混沌振荡的机理示意图

了通过检测尖峰的间隔 t_n 的规律性可以很好地反映 DOPH 膜混沌特性。

基于上述原理,我们可以用不同的物质代表基本味觉,如咸味、酸味、甜味、苦味来研究混沌状态的变化,可以观测到应用味觉物质后,吸引子发生偏移和变形失真,每一种物质都引起吸引子不同的变化。以上这些表明,基于对吸引子状态变化的辨识构造味觉传感器是可能的。图 1-10 所示的是应用苦味物质引起的吸引子变化的例子,可以看出吸引子绕着图中的轴旋转并逐渐收缩,将吸引子作为接收味觉物质的结果的系统可以被认为是一种新型的化学视觉转换器。

§ 1.7 模式识别技术

适当的模式识别过程包括三个阶段。第一阶段,物理世界被描述成参数的连续集,这些参数在维数上是无限大的。传感器用 R 标量变量描述现实世界。这变量决定了模式或传感器的空间维数。其次, R 的维数通常是较高的,所以应该在保持对目标分辨力的前提下降低维数。这样就形成了一个低维数的特征空间。最后,分级就是在 K 级中选择一个。因此,模式识别问题可以看作从模式空间(即特征空间)向分类空间转换的问题。根据这种描述,传感器组对某一种气味的响应就可以被描述为 R 维模式空间的一个通道,如图 1-11 所示,在一个三维的模式空间(X_1, X_2, X_3)中。响应参数通常定义了始点和终点,例如在传感器响应的变化中。始点表示传感器刚好接触气味的响应值,终点表示传感器的响应值都处于稳定状态。在这个例子里,忽略了跟随通道及其传输速度。图 1-11 中的虚线表示用欧氏空间几何的距离方法绘制的模式空间,它成线性而且是最简单方法。

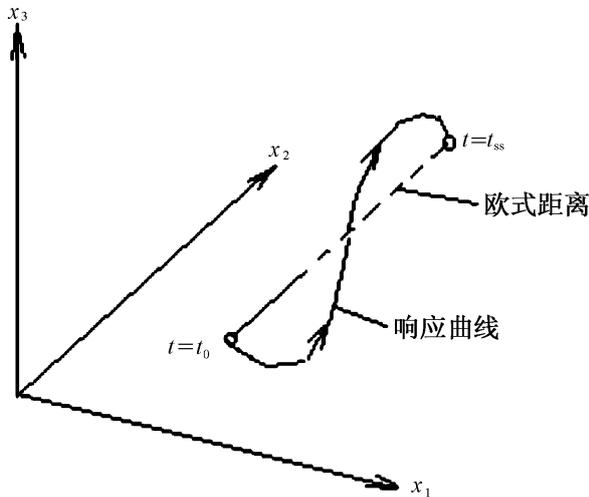


图 1-11 在 R 维模式或传感器空间中气味信号的表达

适当的模式识别过程包括三个阶段。第一阶段,物理世界被描述成参数的连续集,这些参数在维数上是无限大的。传感器用 R 标量变量描述现实世界。这变量决定了模式或传感器的空间维数。其次, R 的维数通常是较高的,所以应该在保持对目标分辨力的前提下降低维数。这样就形成了一个低维数的特征空间。最后,分级就是在 K 级中选择一个。因此,模式识别问题可以看作从模式空间(即特征空间)向分类空间转换的问题。根据这种描述,传感器组对某一种气味的响应就可以被描述为 R 维模式空间的一个通道,如图 1-11 所示,在一个三维的模式空间(X_1, X_2, X_3)中。响应参数通常定义了始点和终点,例如在传感器响应的变化中。始点表示传感器刚好接触气味的响应值,终点表示传感器的响应值都处于稳定状态。在

这个例子里,忽略了跟随通道及其传输速度。图 1-11 中的虚线表示用欧氏空间几何的距离方法绘制的模式空间,它成线性而且是最简单方法。

一般来说,模式空间中的一点是传感器响应的列向量。 $\mathbf{X} = (x_1, x_2, \dots, x_r, \dots, x_R)^T$ 为了减小温度的影响对响应矢量 \mathbf{X} 进行预处理:

$$x'_r = \frac{\max_{0 \leq t \leq t_{ss}} \{x_r\} - \min_{0 \leq t \leq t_{ss}} \{x_r\}}{\min_{0 \leq t \leq t_{ss}} \{x_r\}} \quad (1-5)$$

预处理后的数值 x'_r 在每一个传感器的响应中都认为是微小的变化。 $x'_r = (a_x, 0 \leq t \leq t_{ss})$, 式中 t 表示时间, t_{ss} 表示值到达稳定状态的时刻。在分析传感器数据中使用了许多距离量制,包括差值(响应与刺激差值)、相关性(空气中传感器阻抗与气味中阻抗的比值)模式等。将这种距离量制分成穿过全部通道的标量形式,我们可以这样定义 N ,

$$N_r = x_r / \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_r^2} \quad (1-6)$$

在矢量的描述中,响应矢量被绘制在一个 R 维的中心点、单位半径的超球面的 $R-1$ 维表面上。我们可以定义 Z_r 作为标准化的一般变量,其均值为 0,方差为 1,

$$Z_r = (N_r^{test} - \mu_r) / \sigma_r \quad (1-7)$$

式中 N_r^{test} 表示测试中我们所未知的标准化的气味成分。假定响应标量是正交分布并且是独立的。符号 μ_r 代表均值, σ_r 代表调节过的传感器 r 采集的每个参考式样(传感器响应的有条件的等级数据库的一部分)的 M 个样品的样品标准偏差。系数的分布可表示为 χ^2 分布。我们可以通过用计算后的值排列气味模式以了解各等级,并根据标准的统计表指定一个置信度。

化学指纹法或模板法应用到电子鼻电子舌的模式识别中。该方法分为两个部分。第一部分是指导模板获得信号和分配等级过程,第二部分是计算或对未知测试样本预分类的模板。数据获取处理模板应能执行全部数据,能作为分类条件数据库的一部分。首先,使用均值滤波器提高传感器响应的连续性。接下来,用统计特性提取器通过公式(1-5)、(1-6)对所有传感器计算 x'_r 或 N_r 的各分量值。这些参考值都存在一个模板文件中并赋予了一个已知的级别。通过定义模板等级建立等级数据库。最后,未知等级的气味也被取样并且赋予了一个在先前建立的分类条件数据库中已知的等级。

R 维空间中的模式矢量也能采用标准的聚类分析技术。首先,点间的距离能用欧氏空间几何计算。其次,计算它们的相似性并按相似系数排列级别。最后,点可以采用简单的依据它们的相关系数的规则连接起来。单一的连接采用最短距离法而完全的连接采用最近临近法。

§ 1.7.1 统计识别方法

1990年 Horner 和 Hierold 提出用局部模型气体分析法(PMB)进行气体识别。首先对被测气体进行定性分类识别采用相应的局部模型定量分析。设对浓度为 x_j 的第 j 种气体,第 i 传感器为:

$$y_{ij} = (1 + B_{ij}x_j)^{C_{ij}} \quad i = 1 - n, j = 1 - m \quad (1-8)$$

其中, B_{ij} 、 C_{ij} 为常数, n 为传感器数目, m 为气体成分种类。对 B_j 取近似,使 B_j 各元件在同一气体下为相同值,得

$$y_{ij} \approx (1 + B'_i x_j)^{C'_{ij}} \quad (1-9)$$

作归一化处理,得到与气体浓度无关的特征矢量 P_j , 其各分量

$$P_{ij} = \frac{\lg y_{ij}}{\sum_{i=1}^n \lg y_{ij}} = \frac{C'_{ij}}{\sum_{i=1}^n C'_{ij}} \quad (1-10)$$

对于由两种气体组成的混合气体,其特征矢量 P 介于 P_1 和 P_2 之间。根据两气体组分比

例不同, P 构成 n 维空间中的一条曲线。由此可以通过判定 P 在曲线上的位置, 求两种混合气体的比例。

采用类似方法进行混合气体识别的还有德国的 Gopel、瑞典的 Sundgren 等。Gopel 采用加入不同催化元素的气敏传感阵列, 对混合气体进行分析。Sundgren 采用 Pd 和 Pt 作催化材料的 MOSFET 元件构成六单元阵列, 对由 H_2 、 NH_3 、 CH_4 、 C_2H_5OH 组成的四组分进行分析, 检测出 H_2 浓度值。其他统计识别方法还有主元素分析、判别函数分析、模板匹配等。

§ 1.7.2 人工神经网络模式识别

日本的 Nakmoto 采用石英谐振气敏元件与人工神经网络识别技术结合构成 AOS, 用于识别酒类饮料、香水和风味。神经网络为典型的三层 BP 网。6 个传感器的输出信号被送入输入层, 输出层由 11 个神经元组成, 分别对应 11 种被识别气体。隐含层数目越多识别率越高, 但训练时间越长。他们采用 6 个隐含单元得到识别率为 81%, 用 8 个单元时识别率为 88%。Sundgren 采用一类似的 3 层神经网络对 H_2 、 NH_3 、 C_2H_4 、 C_2H_5OH 混合气体中 NH_3 、 H_2 的进行组分分析。气敏阵列由 6 个不同掺杂的 MOSFET 组成。隐含层和输出层单元数均为 4。经过 1000 次训练, 得到的气体分析精度较统计方法高。

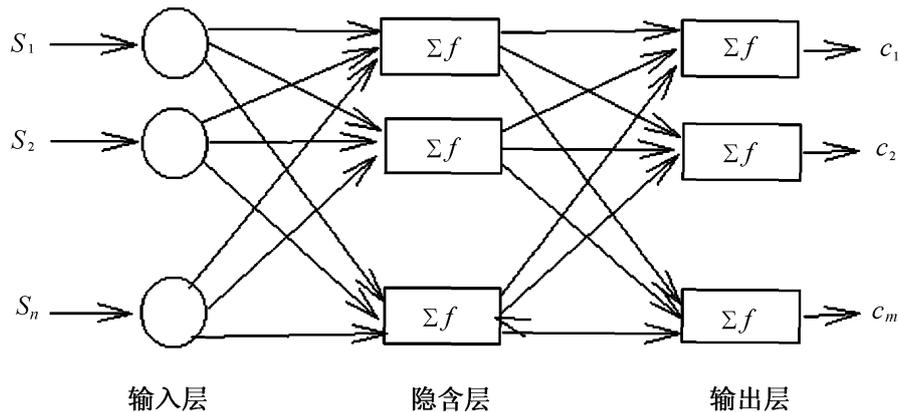


图 1-12 神经网络结构

通常 S_1, S_2, \dots, S_n 表示传感器信号, O_1, O_2, \dots, O_m 表示气体浓度。输入层等价于嗅细胞, 隐含层等价于集结点, 输出层等价于僧帽层细胞。

上文所述方法中, 输入量都是传感器阵列的稳态响应。有时需对气体浓度进行连续在线测量, 而采样频率比较高时, 传感器输出尚未达到稳定或没有足够的时间校准。此时须利用暂态响应进行分析。

德国 M. Scheizer Berberich 等对动态识别进行了实验研究。他们采用六只不同高分子材料涂敷的石英谐振器构成传感阵列。识别对象是辛烷和甲苯的混合气体。他们采用三种不同结构的神经网络(如图 1-13), 一种是前传网, 无隐含层, Elman 网的反馈单元与隐含层一对一连接, 实现局部记忆。Jordan 网的反馈环节是自反馈, 可提供前一时刻的信息。网络输入单元存贮不同时刻的传感器响应, 隐含层进行非线性变换, 输出层进行线性变换。训练过程采用 BP 算法。实验中, 辛烷和甲苯浓度都是随机的, 每两分钟变化一

次。1150 次训练后,均方误差达到最小,训练结束。然后进行识别,结果表明,利用暂态响应可以加快分析速度,气体动态分析是可行的。

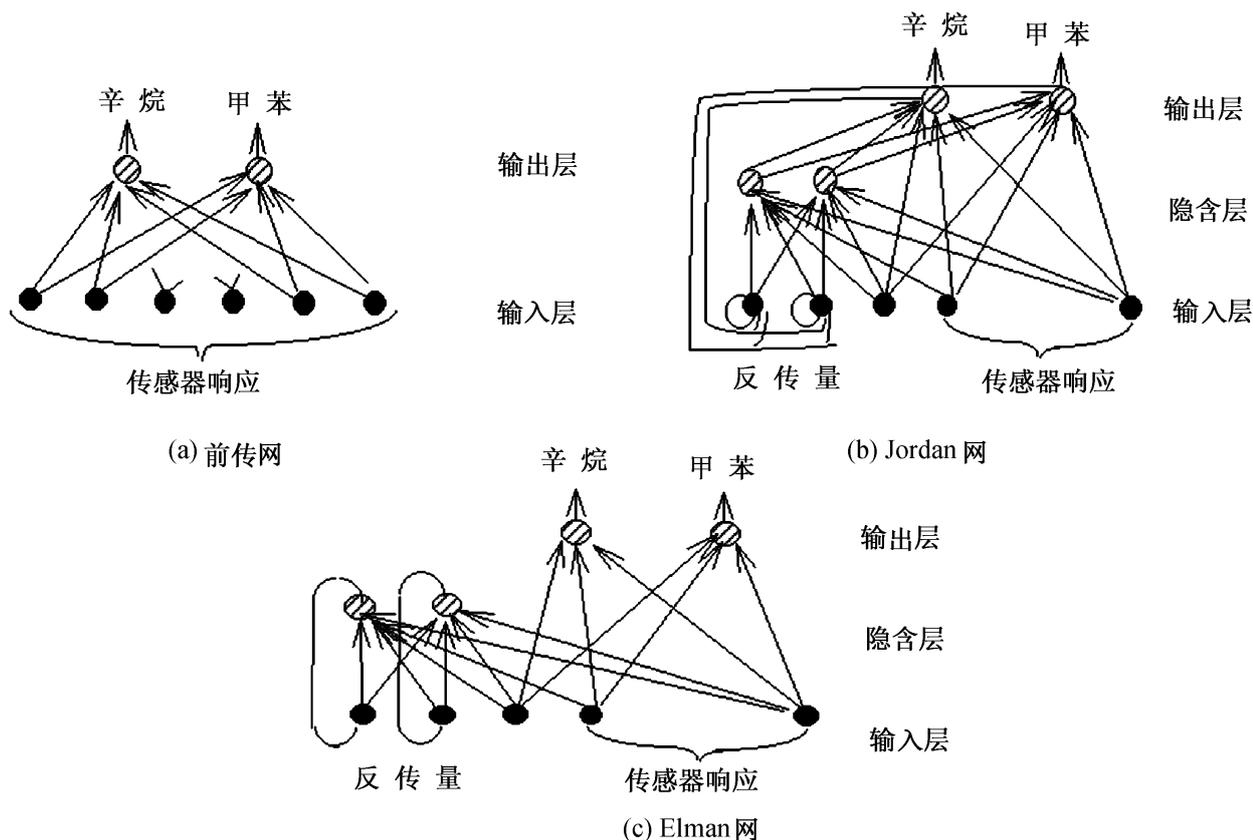


图 1-13 前传网、Jordan 网、Elman 网结构

§ 1.8 电子鼻的发展

在 20 世纪 80 年代初期,Zaromb 和 Stetter 首先探讨了应用传感器阵列的理论基础,并将阵列传感器用于检测易燃、有毒气体;同时期 Persaud 和 Dodd 将其用于气体识别。随后传感器阵列的应用推广到各种类型的传感器,如声表面波传感器 SAW、金属氧化物半导体传感器、离子选择电极以及 MOSFET 等。为了完成对复杂样本的数据分析,以便将复杂的信号转变为有用的信息,发展了参数模型技术如多元线性回归 MLR、主成分回归 PCR、局部最小平方回归 PLS1 及非线性回归 PPLS2 等。除了 PPLS2 外,其他的方法均假设传感器的响应为线性;人工神经网络可用于非线性校正。此后,利用薄膜技术和微加工技术集成基于硅的微气敏传感器引起重视,因为它满足了气敏传感器的许多需要,如较高的灵敏度,较好的选择性,响应时间短,具有长期的稳定性和低功率消耗,另外由于自动化的批量生产,还具有体积小,可较精确地控制温度,低成本,易于实现等优点。气敏传感器阵列的实现可采用如下几种方法:(1) 采用不同工作机理的传感器,如金属氧化物烧结型气体传感器,金属氧化物薄膜型气体传感器,具有 Pd-Si 隧道 MIS 结构的开关传感器和催化金属栅与 MOSFET 相结合的气体传感器等。(2) 采用各种不同的敏感材料制作传感器。目前用于制作气体传感器的敏感材料很多,如对 CO、CH₄、C₃H₈ 和 CH₃COOH 敏感的 SnO₂ 材料,对氢气、乙烷、异丁烷的城市煤气和对主要成分为甲烷的天然气以及主要成分

为丙烷的液化石油气敏感的 Fe_2O_3 材料,还有在 MOSFET 气体传感器中用于制作不同催化金属栅或多重栅的 Pd、Pt、Ni、Co、 SnO_2 等材料。(3) 通过控制材料的微细结构,选择新的催化添加剂及改变器件的几何尺寸,来获得具有不同性能的气体传感器。

§ 1.8.1 模块化的电子鼻

德国 Turbingen 大学 Goepel 教授领导的研究小组研制的的电子鼻系统——MOSESII,如图 1-14 所示。它的核心部分是数字化的总线系统,它将单独的传感器模块和一个中央处理器连接起来。因为使用了携带微处理器的模块,可以使用任何一种转换原则(混合系统),典型的与被测物质相对应的独立传感器一般是八个。传感器测量的参数通过标准的数字化总线系统传输协议传送,因此全部的模块的类型都是可互换的。这种特点易于对于新的应用采用新的技术。这个系统能用同样的传感器与正在发展的其他有用技术结合,因此可以作为基准工具。



图 1-14 模块式电子鼻的结构图

采用的化学和生化传感器应用范围宽阔,它们都具有分子级的灵敏度。为了实现区分不同的分析元素,气体传感器连接起来形成一组序列。这一组序列的性能决定于传感元件的优化结合。这些传感器属性能达到更好的正交性,因此具有较高的辨别性能。另外,传感器和换能器元件选择的标准是可选的,它应该是充分灵敏的和长期可靠的,应该能确保对于大多数的应用至少在数月中有效。为了克服每一个独立的转换规则的限制,将几个这样规则组合起来。每一个转换规则都有其特殊要求,例如操作条件,电学驱动和信号测量方法等方面,因此将不同的转换规则结合起来可以提高系统结构性能。但是,也应考虑不同传感器之间的干扰,例如具有接触表面的热传感器可能在分析气体混

合物的组成时引入干扰。

为了能在将来用新的转换规则扩充整个系统,选择的接口能以标准的形式和传感器交换具体的控制和测量信号。为了实现这一点使用了双向的可编址的数字化总线系统和智能模块,每一个模块都装有一个专用的微处理器和(或者)数字信号处理器(DSP),以实现模块的控制,实现每一个具有特殊设计电路的传感器的测量。数字化总线系统连接的模块都通过标准化的参数和信号传输来控制。模块携带的微处理器通过数字化总线获得命令。这样可以使泵、阀门、滤波器、催化剂或者是一般的 I/O 设计具体的模块,以此增强分析能力和连接控制外围设备的能力。所分析的气体按照一系列的流动安排从一个模块到另一个模块直到被引导通过整个系统。输入模块的使用是为了控制流速。对获得的信息的处理需经历三个阶段。模块携带的微控制器或 DSP 一般用于数据的预处理,例如降低噪声。控制器用来控制定时器和从模块收集数据。通常是用过程命令语言描述测量任务。测量任务包括向模块发送参数,开始传感器的测量和向外围计算机传输结果。

已完成了三个有用的模块。(1)输入模块:输入模块由一个气泵,一个流量控制器,一个温度湿度传感器和一组用来选择气体样本的阀门组成;(2)石英模块元件:在 QMB (石英微平衡)模块测量的容器中有八块敏感石英晶体,它们都涂有由聚硅氧烷等合成的不同的化合物。这些石英晶体随着吸收的分子量的增加而改变基本频率。沉积在石英表面的聚合物分子的分配系数决定了石英分子吸收性,而且同所分析的气体元素浓度有关;(3)金属氧化物模块:金属氧化物模块由八个来自几个商业化的不同的氧化物传感器组成,与 QMB 传感器比较而言,所分析气体分子与传感器之间的相互作用更加复杂;(4)更高层次的模块:更高级的模块包括测热的和电化学的传感器组当前正在发展。

§ 1.8.2 电子鼻的应用

英国 Warwick 大学的 Gardner 教授和 Philip 教授合作研制电子鼻仪器并用于测量啤酒的香味检测。研究表明啤酒的味道和气味决定了啤酒的香味,这些香味大约是由 700 种挥发或不挥发的化合物产生的。传统上,测量啤酒的香味是采用一组常规的分析方法(例如,气相色谱法)和器官感觉的方法。这些方法不仅昂贵、费时,而且由于敏感度低使得大量的信息结果不准确。采用电子鼻的仪器测量啤酒的气味能够取代现有的分析方法。这个设备由 12 个聚合体传感器组成,每一个传感器响应电阻都对啤酒的前缘空间的某一局部特性灵敏。来自传感器组的信号经过接口电路,由一个化学的或神经系统的分类器处理,最后使用多变量统计法得出结果。这种电子鼻设备能区分不同品牌的啤酒,更重要的是能区分合格的和腐败的啤酒。

意大利的 Rome Tor Vergata 大学的 D'amico 教授的研究小组研制的电子鼻采用了大量的敷有改进后的非金属卟啉和相关的化合物的石英微平衡器(QMB)。他们的实验型电子鼻已经应用于区分鱼的新鲜度等食品分析中。具有吡喃和吡喃的有机酸和羰基化合物是糖的分裂产物,而乙醛和硫化物是氨基酸降解的产物。例如,同鱼的新鲜相关的长链的羰基(例如,myristaldehyde)和乙醇(例如,1-辛醇)和新鲜鱼的气味是相联系的。相反的,短链的醇和羰基,硫化物和氮化物数量随时间的增长对应于坏鱼的有特点的气

味。另一个例子,和西红柿的质量相关的挥发性酸性,联乙酰、醋酸基甲基甲醇和乙醇是通过微有机体分裂作用形成的糖碎片的产物。灵敏度的不同不仅是由于分子传感装置内部固有的选择性而且也因为传感器都基本是质量传感器和限制在传感器表面的分子质量的不同。

对于西红柿浆,电子鼻的传感器对由浆本身产生的醋酸的灵敏度已被检验,并且和人工的定期检测进行了比较。采用自组织映像(SOM)人工神经网络识别方法,SOM提供了一种二维的数据描述法。这种描述非常接近一种曲线分析的原理,如图1-15所示。传感器空间被描述在一个二维的神经元点阵上,每一个神经元都对应于一个定义明确的传感器空间的部分。这种图是布局的保存,意味着在传感器空间上相邻的区域被映像为SOM点阵上相邻的区域。为了得到正确的分类,至少要求属于同一类的数据点在特征空间中应有接近的区域。图中表示了一个 10×10 的输出神经元组成的点阵区域。通过对两种西红柿浆B和C类,每一类又分为4个等级0B—3B和0C—3C。确定西红柿浆的7种参数包括颜色、一些化合物以及西红柿的总体质量。他们用电子鼻和7名经过训练后的品尝者对上述西红柿浆进行对比识别。结果表明,电子鼻和品尝者在定性识别方面具有类似性,但电子鼻给出了更加好的分类结果,而品尝者的判别在0B、1B和2C之间出现了混淆。

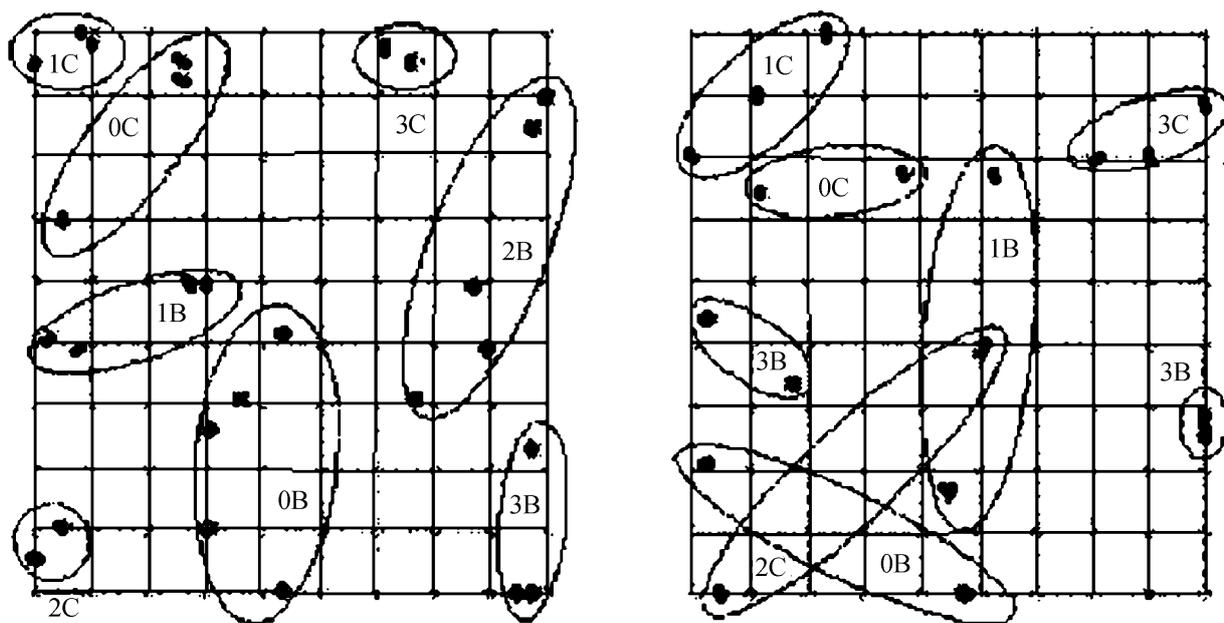


图 1-15 电子鼻(左)与人(右)品尝食物的对比结果

通过测试电子鼻和人工品尝的灵敏度表明,一个品尝者的技能表现出大约 90×10^{-6} 的有限的分辨率,在这种分辨率下和西红柿混合在一起的醋酸(西红柿腐烂所产生的主要化合物)很难分辨出来,而电子鼻的分辨率相对于人工品尝的分辨率比较被认为在 $(50-100) \times 10^{-6}$ 的范围中,因此可以更好地将新鲜西红柿和腐烂的西红柿区分开来。

§ 1.9 电子舌的发展

本世纪发展起来的测量味道化学传感器的发展是离子选择性电极选择性发展的历

史。然而,仅有几种类型的化学传感器可以成为选择性的传感器。在最近 10 年中,出现了一个新的概念,即应用一个非选择性的味觉传感器阵列和根据模式识别的特殊的数字信号处理方法(人工神经网络、主元分析 PCA、模糊逻辑等)。这个作为模拟人和生物概念的电子舌在 1994 年由俄罗斯的 Yu. G. Vlasov 教授等人提出,并列入了俄罗斯和意大利的国际合作项目。

如图 1-16 所示,他们最新采用的电子舌是与意大利的 D'amico 教授研究小组研制的电子鼻复合的新型分析仪器。该测量探头的顶端是由多种味觉电极组成的电子舌,而在底端是由多种气味传感器组成的电子鼻。此外,其具有特色的是,电子舌与电子鼻皆采用非金属卟啉和相关的化合物作为敏感材料。该分析仪器被用于分析尿液,其中电子舌是采用接触被测液测量方式,而电子鼻是检测被测尿液的气味。二者分别反映了尿液的不同化学信息,并在探索将该仪器应用于临床诊断肾病。

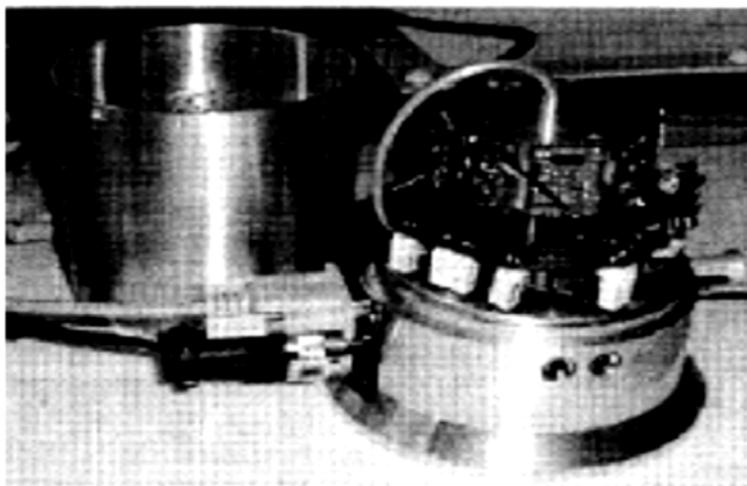


图 1-16 电子舌与电子鼻复合仪器结构图

此外,在 Vlasov 的电子舌中,味觉传感器阵列还大量采用硫属化合物玻璃材料。其特点是传感器信号稳定(在测量时为 1mV,一天内 2—5mV),从中可产生对每一种被测饮料确定的参数。传感器阵列的选择是根据预先的方法来选择使每个传感器单元具有交叉灵敏度。因此,这种电子舌对于多成分的溶液,如重金属溶液、生物溶液以及食品等,不仅可以定性分析也可以定量分析。图 1-17 给出了用他们的电子舌识别多种液体饮料:啤酒、咖啡、茶、果汁、矿泉水和软饮料的检测和识别结果。类似电子鼻采用主元分析 PCA 模式识别方法,对阵列味觉传感器的输出响应进行了处理和识别,从结果中可以看出,几种被测饮料都被电子舌相当明确地识别了出来。

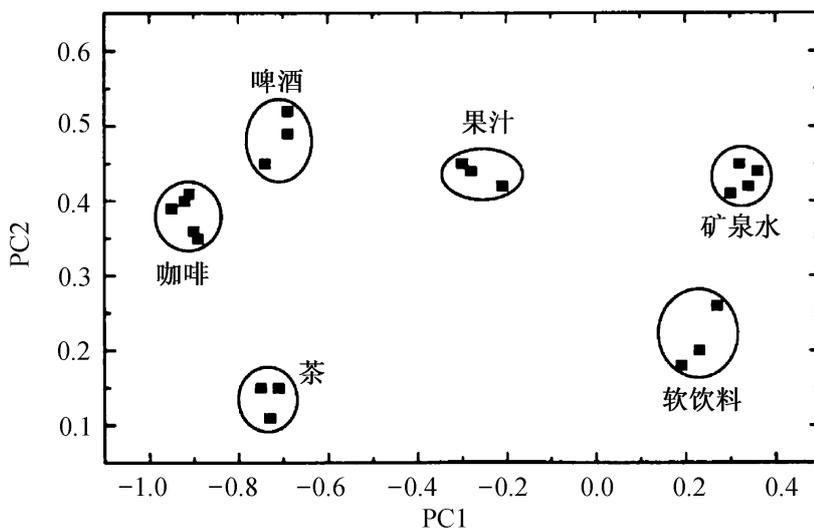


图 1-17 电子舌识别多种饮料在特征空间的聚类识别结果

此外,日本的 Kiyoshi Toko 等人采用类脂制备的 PVC 膜研制味觉传感器阵列,如图 1-18所示。其中,采用了 8 个味觉电极,上面成类脂敏感膜,缓冲液用 KCl 溶液,且内部电极与外部被测液通过透离子孔联系,上部用 Ag/AgCl 标准电极。整个传感器阵列是密封的。

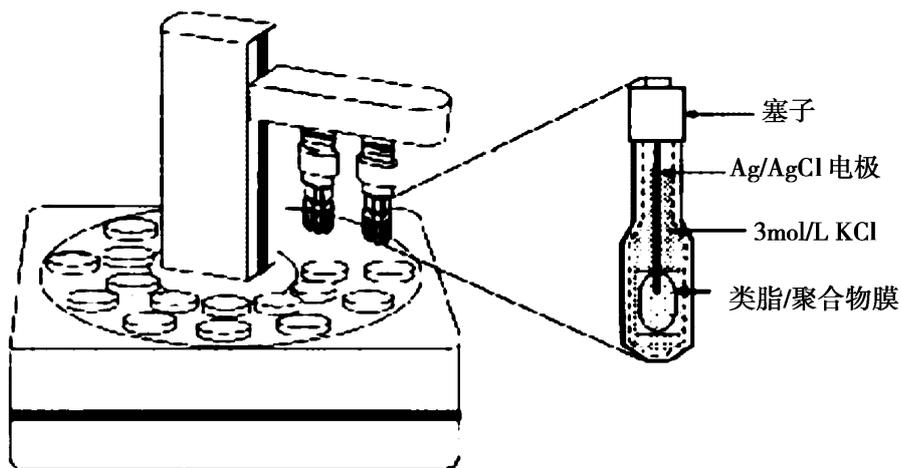


图 1-18 日本的 Kiyoshi Toko 等人研制的电子舌的结构图

图 1-19 给出了用此电子舌和 PCA 识别方法检测 41 种矿泉水的识别结果。此外,除应用类脂膜的静态响应的多通道味觉传感器外,Kiyoshi Toko 等人通过非线性动力学,如用混沌控制来构造味觉传感与辨识系统。当膜电势的振动呈混沌状态时,希望系统能够对其内部参数的轻微变化敏感,这是因为参数的灵敏度是混沌的最主要特征之一。

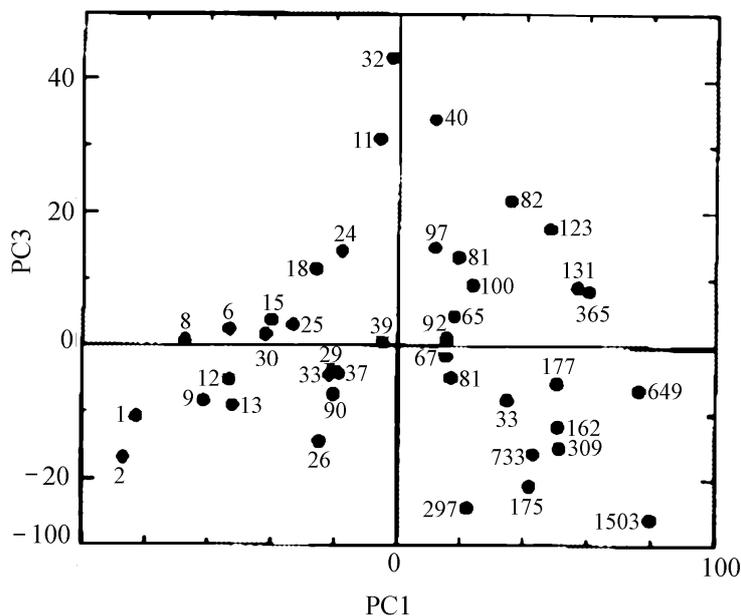


图 1-19 用电子舌和 PCA 识别方法检测 41 种矿泉水的识别结果

在相图中混沌描述相关动力学复杂的分支结构,这样就很难在混沌升高时确定参数的值,也就是说,在很微小的干扰下(参数值的微小变化),混沌状态很容易转变成其他状态,或者加入味觉物质使参数改变,即使是一点改变,吸引子都会发生很大的变化。高灵敏度对于一个传感系统来说是一个很大的优点,但同时,它也是一个很大的缺点,因为很难保持相同的混沌状态,因此要达到以上目的,必须要有一足够的反馈系统。

图 1-20 是此味觉传感系统的简图,它具有很高的灵敏度,实际上,到目前为止的实验都没在膜保持同一状态的情况下进行的。目前的系统能够在没有控制的条件下保持混沌状态很长一段时间。反馈控制系统是用来监视控制非线性动力的,它将使成为一种具有高灵敏度的新型味觉传感辨识系统成为可能。此外,监控吸引子可能会得到用常规方法,比如测量静息膜电位,得不到的未知的某一性质,同样在相应的嗅觉系统中应用的混沌对通常的味觉传感器也是有效的。

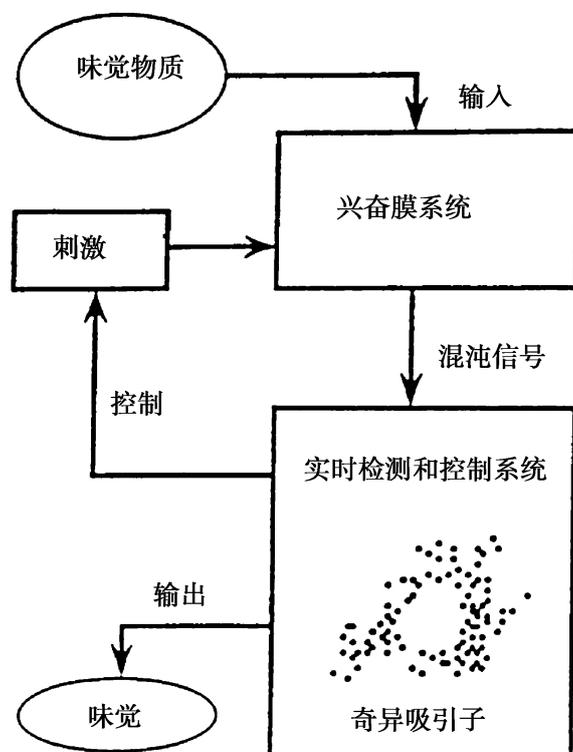


图 1-20 应用混沌特性识别被测味道的电子舌

§ 1.10 嗅觉和味觉图像传感器的发展

嗅觉和味觉传感器的发展目前已从分立器件、传感器阵列发展到了二维和三维图像传感器阶段。最终目的是要模拟生物嗅觉和味觉产生嗅电图和味电图。20 世纪 80 年代末,一种光寻址电位传感器(Light Addressable Potentiometric Sensors, LAPS)由美国分子器件公司发明,并迅速应用到了生物化学传感器领域。LAPS 的基本原理是半导体的内光电效应,即当半导体受到一定波长的光照射时,半导体吸收光子,发生禁带到导带的跃迁也就产生了电子空穴对。在一般情况下,电子空穴对很快地复合,在外电路中测不到电流。如果,在 LAPS 外加反向偏置电压时,半导体中产生耗尽层,这时靠近耗尽层的电子空穴对就被耗尽层拉开。当光固定光强时,就会产生光电压。

LAPS 技术的发展过程中借鉴了许多技术的优点,可以说是硅技术发展的必然结果。LAPS 与 ISFET(离子敏场效应传感器)十分相似,LAPS 是将膜对离子的响应作为偏压考虑它对耗尽层的影响,而 ISFET 是将这种电压作为栅极的电压来测量,实际上也是影响沟道