文章编号:1673-1689(2007)04-0110-07

电子舌技术背景与研究进展

邓少平, 田师一

(浙江工商大学 浙江省食品安全与品质控制重点实验室, 浙江 杭州 310035)

摘要:介绍了电子舌的概念、基本结构及其发展历史,重点讨论了电子舌系统的技术背景。电子舌通常由三大部分组成,一是传感器阵列,包括 PVC 薄膜传感器阵列、Langmuir - Blodgett 修饰膜传感器阵列、硫属玻璃传感器阵列等;二是模式识别方法,如主成分分析法、人工神经网络法、偏最小二乘法、简单优劣判别分析法等;三是相关的专家自学习系统。还介绍了作者近年来研究实现的新型多频脉冲电子舌——智舌(Smartongue)系统,并对电子舌发展的整体方向和趋势作了展望,强调电子舌等智能感觉系统将成为分析科学及其它学科领域中一类具有广阔发展前景的思路与技术。

关键词:传感器阵列;模式识别;电子舌

中图分类号:TP 212.3

文献标识码:A

Progress and its Technique Background of the Electronic Tongue

DENG Shao-ping, TIAN Shi-yi

(Key Laboratory of Foodsafety & Quality Control, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China)

Abstract: In this paper, the conception and the structure of the electronic tongue together with recent achievements on its construction were reviewed. The electronic tongue mainly comprised three different parts. The first is the sensors array which was composed of three kinds of modified sensors based on PVC modified sensors, Langmuir Blodgett films, chalcogenide glass sensors and so on. Four pattern recognition methods, i. e., principal component analysis (PCA), artificial neural networks (ANN), partial least squares (PLS) and statistical isolinear multicategory analogy (SIMCA) constituted the second parts of the electronic tongue. The third part is the expert database. Moreover, a novel multifrequency large pulse voltammetry electronic tongue, so called "smartongue", developed by the authors' group recently was presented. Some view of the developed direction and trend of electronic tongue was proposed, and the author emphasized that the artificial intellectual sense system, i. e. electronic tongue, would be a novel thought and technique method with good prospect in the realm of analysis chemical and other science.

Key words: sensors array; pattern recognition; electronic tongue

收稿日期:2006-10-27.

基金项目:浙江省自然科学基金项目(Y305206);浙江省科技厅重点科技攻关项目(2006C23032);浙江省高校食品科学重中之重学科建设重点引导项目(ZZZ0504).

作者简介:邓少平(1951-),男,江西新干人,教授,博导,主要从事食品感官科学、味觉仿生学、人工细胞构建等研究. Email:sp Deng@zjgsu.edu.cn

科技发展至今,人类制造的机器在很多方面已经超越了人类自身的能力,但是对视觉、听觉、嗅觉、触觉和味觉 5 种生物感觉,目前所有的仪器还未能达到人类自身能力的水平,并且某些感觉机理在生物层面上至今尚未完全研究透彻。最近几十年,随着社会对无损、快速、智能检测技术的需求,以及 2004 年关于嗅觉方面诺贝尔医学奖的推动,感官仿生技术研究逐渐成为众多科学工作者追逐的热点课题。特别是对电子鼻以及电子舌系统的研究,更是激起了大量研究者的兴趣。电子鼻系统研究相对较早,至今已有较多研究成果,商品化、小型化的电子鼻也渐入市场。电子舌 (electronic tongue, ET) 是一种利用多传感阵列感测液体样品的特征响应信号,通过信号模式识别处理及专家系统学习识别,对样品进行定性或定量分析的一类新型分析测试技术设备。电子舌与电子鼻最大的区别在于前者测试对象为液体,后者为气体。由于电子舌起步比较晚,至今不过数 10 年的时间,研究尚不够成熟。当前在电子舌系统方面市场化最成功的是法国的 Alph M O S 公司,其生产的电子舌系统占有全世界 99% 以上的电子舌市场,在食品、医药、环境、化工等领域都有很好的应用。

1 电子舌系统原理和结构

1.1 电子舌原理及数学框架

生物体感受味觉的机制在于依赖舌面不同位置的味蕾,感受不同的溶液化味觉物质的刺激信号,通过神经传输至大脑,最后大脑针对味细胞采集信号的整体特征进行处理分析,给出不同物质的分辨识别以及感官性质方面的信息。电子舌最初的设计思想就来自于生物感受味觉的机制(见图 1)。电子舌系统中的传感器阵列即相当于生物系统中的舌头,感受不同的化学物质,采集各种不同的信号信息输入电脑,电脑代替了生物系统中的大脑功能,通过软件进行分析处理,针对不同的物质进行区分辨识,最后给出各个物质的感官信息。传感器阵列中每个独立的传感器仿佛舌面上的味蕾一样,具有交互敏感作用,即一个独立的传感器并非只感受一种化学物质,而是感受一类群化学物质,并且在感受某类特定的化学物质的同时,还感受另一部分其它性质的化学物质。

从电子舌的技术实现而言,最初的设计模型来自于传统分析化学的多传感器多组分分析。这类特异性传感器阵列多组分分析可以用以下数学式进行表达:假设某溶液中含有 N 个组分,并且每个

图 1 电子舌系统原理图

Fig. 1 The principle of electronic tongue

组分的浓度分别为 $C_1, C_2, \dots, C_N$, 现在用由 M 个传感器组成的传感器阵列的电子舌系统对溶液进行测定, 并且每个组分都会在传感器得到响应, 以 $P_i (1 < i < M)$ 作为第 i 个传感器的信号强度。这样, M 个传感器组成阵列可以得到如下方程:

$$P_1 = A_{1,1} C_1 + A_{1,2} C_2 + \dots + A_{1,N} C_N$$

$$P_2 = A_{2,1} C_1 + A_{2,2} C_2 + \dots + A_{2,N} C_N$$

.....

$$P_M = A_{M,1} C_1 + A_{M,2} C_2 + \dots + A_{M,N} C_N \quad (1)$$

其中, 由于每个传感器都是特异性的, 即只对溶液中某个独立的组分起响应, 所以 $A_{i,j}$ 是第 i 个传感器响应强度信号和第 j 个组分浓度之间的比例常数^[2]。从方程(1)可知, 只要 $M \geq N$ 时, 方程可以通过矩阵运算求出溶液中每个组分的浓度。

电子舌系统在技术上与传统的多传感器多组分分析最大的不同就是, 把生物味觉系统中味蕾的交互敏感原理和传统的传感器阵列多组分分析结合在一起。即用选择性不是特别强、同时又具有一定交互敏感性的传感器, 来代替传统的选择性特别强的特异性传感器, 组成传感器阵列。这样, 方程(1)中的系数 $A_{i,j}$ 变成与溶液中第 j 个组分浓度相关的一个非线性函数。此时, 对方程(1)求解的时候, 就要求使用人工神经网络等非线性的模式识别方式, 首先对电子舌进行训练, 建立自学习专家数据库, 建立 $A_{i,j}$ 的标准形式, 然后再进行计算。

从以上介绍可以发现, 由于电子舌设计思想来自于传统分析化学的传感器阵列多组分分析, 在很长一段时间里, 大量研究者认为溶液中有 N 个组分, 必须由 N 个传感器组成的传感器阵列对溶液检测分析。随着电子舌技术的发展, 各种电化学方法的应用, 结果发现, 电子舌传感器阵列中传感器的数量是可以减少的, 只需在检测 P_i 信号的同时, 再掺入另一个激发信号 S 。例如, 用脉冲伏安法检测电流的同时, 掺入脉冲时间及脉冲时间间隔变化的信号; 采用阻抗谱法时, 检测溶液性质的同时提取频率的信息^[3]。根据提取的另一信号 S , 并且假设其参数变化为 $1 \sim K$, 这样可以重新对方程(1)修正, 针对某个特定的采集信号强度 P_i , 掺入不同强度的 S

信号,列方程如下:

$$\begin{aligned} P_1^{(1)} &= A_{1,1}^{(1)} C_1 + A_{1,2}^{(1)} C_2 + \dots + A_{1,N}^{(1)} C_N \\ P_1^{(2)} &= A_{2,1}^{(2)} C_1 + A_{2,2}^{(2)} C_2 + \dots + A_{2,N}^{(2)} C_N \\ &\dots\dots \\ P_1^{(K)} &= A_{K,1}^{(K)} C_1 + A_{K,2}^{(K)} C_2 + \dots + A_{K,N}^{(K)} C_N \end{aligned} \quad (2)$$

其中, $P_i^{(j)}$ 即为在信号 S 某个特定的参数下的传感器响应强度, $A_{i,j}^{(i)}$ 与 $A_{i,j}$ 一样,是关于溶液中各个组分浓度的非线性函数。同方程(1)一样,当 $A_{i,j}^{(i)}$ 确定为常数时,只要 $K \geq N$,方程可以通过矩阵运算求出溶液中每个组分的浓度。然后,再结合传感器阵列中传感器的数量,可列方程为:

$$\begin{aligned} P_1^{(1)} &= A_{1,1}^{(1)} C_1 + A_{1,2}^{(1)} C_2 + \dots + A_{1,N}^{(1)} C_N \\ &\dots\dots \\ P_1^{(K)} &= A_{K,1}^{(K)} C_1 + A_{K,2}^{(K)} C_2 + \dots + A_{K,N}^{(K)} C_N \\ P_2^{(1)} &= A_{1,1}^{(1)} C_1 + A_{1,2}^{(1)} C_2 + \dots + A_{1,N}^{(1)} C_N \\ &\dots\dots \\ P_2^{(K)} &= A_{K,1}^{(K)} C_1 + A_{K,2}^{(K)} C_2 + \dots + A_{K,N}^{(K)} C_N \\ &\dots\dots \\ P_M^{(K)} &= A_{K,1}^{(K)} C_1 + A_{K,2}^{(K)} C_2 + \dots + A_{K,N}^{(K)} C_N \end{aligned} \quad (3)$$

从方程组(3)可以发现,当 $A_{i,j}^{(i)}$ 确定为常数时,只要当 $M \cdot K \geq N$ 时,电子舌系统就能求出每个组分的确切浓度。同时,从方程组(3)的求解条件可以发现,随着 K 的不断增加,在 N 不变的情况下, M 可以相对地大大减小,这就为目前电子舌使用5或6个传感器,甚至一个独立的传感器组成传感器阵列,对各种液体类物质分析检测以及各组分浓度回归拟合,提供了数学理论依据。

1.2 电子舌系统结构特点

由电子舌的定义及原理可以将其结构分成3个主要部分^[1]: (1)交互感应传感器阵列; (2)自学习专家数据库; (3)智能模式识别系统。交互敏感传感器阵列相当于生物系统的舌头,自学习专家数据库仿佛生物体的记忆系统,模式识别系统如同生物体的大脑运算方式。

另一方面,从电子舌本身的原理及其与电子鼻的区别,还可以总结出以下几个主要特点: (1)电子舌由多通道传感器阵列构成; (2)测试对象为溶液化样品; (3)采集的信号为溶液特性的总体响应强度,而非某个特定组分浓度的响应信号; (4)从传感器阵列采集的原始信号,通过数学方法处理,能够区分不同被测对象的属性差异; (5)它所描述的特征与生物系统的味感觉不是同一概念。正是由于以上几个特点,电子舌作为一种新型的分析检测仪

器与传统的分析化学思想具有一定的差异性。即电子舌所检测的不是溶液中某个具体化合物浓度的强度信号,而是与几个组分浓度相关的总体强度信号;电子舌重点不是在于测出检测对象的化学组成及各个组分的浓度多少,以及检测限的高低,而是在于反映检测对象之间的整体特征差异性,并且能够进行辨识,或是在特定条件下求出内部组分浓度,提取出被测对象方面的某些属性信息。

2 电子舌系统构建的主要技术方式

电子舌系统构建的技术方式多种多样,可以从采用的电化学方法分类,也可以从其结构的3个主要部分来分类。从电子舌结构的3个部分出发,传感器阵列的研究主要集中在单个传感器的修饰方式,不同电活性物质的选择,以及不同类型的传感器如何组合优化成传感器阵列。同时,不同构建方式的传感器阵列,决定着后端不同电化学检测方法的选择;模式识别系统的研究主要集中在对各种人工神经网络分析法(Artificial Neural Networks, ANN),主成分分析法(Principal Component Analysis, PCA),偏最小二乘法(Partial Least Squares, PLS),简单优劣判别法(Statistical isolinear multi-category analogy, SIMCA)等方法的选择优化或是组合。专家自学习系统的研究,主要在于样品的选择范围以及数据库的建立。

2.1 传感器阵列的构建技术

电子舌系统的传感器阵列可以由不同类型材料的独立传感器组成。比较常用的传感器有:硫属玻璃传感器^[4-6]、PVC薄膜传感器^[7-9]、Langmuir-Blodgett修饰膜传感器^[10-12],以及非修饰贵金属电极传感器等^[13-15]。但是,作为传感器阵列中的独立传感器与传统的用于特异性分析的传感器有着本质的区别,必须满足以下几点要求^[16]: (1)每个独立的传感器需具有一定的交互敏感能力,即能同时对溶液中几种不同的组分有一定的响应; (2)传感器具有一定的选择性,即对不同的组分具有不同的响应能力; (3)传感器的各项参数以及响应信号必须稳定,而且具有重现性; (4)从在线以及实时检测方面考虑,传感器在不同的检测环境下需要有较长的使用寿命。

2.1.1 硫属玻璃传感器阵列 硫属玻璃薄膜传感器是一种固态离子选择性电极,在重金属离子的检测方面已经有30多年的应用历史^[17-18]。在电子舌传感器阵列中的应用,最初是由 Legin A 和 Vlasov Yu G 研究小组^[4-6,19-20]研究开发的。此课题小组

研究开发了 $\text{GeS-GeS}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ 、 Ge-Sb-Se-Ag 、 $\text{AgI-Sb}_2\text{S}_3$ 等多种硫属玻璃非特异性传感器,然后通过各种传感器对不同浓度的重金属离子以及 H^+ 溶液检测,根据电子舌传感器阵列组建原理^[6],选择灵敏度高、具有一定选择性但选择性不是特别强的传感器组成传感器阵列,同时构建电子舌系统。以硫属玻璃传感器为主的电子舌在各种环境的水质污染评价、食品区分辨识以及品质评定中有着很好的应用^[5-6]。而且正是由于 Legin A 和 Vlasov Yu G 研究小组的研究,使得硫属玻璃薄膜传感器成为构建电子舌传感器阵列的一个重要方面。

2.1.2 PVC 薄膜传感器阵列 以 PVC 薄膜传感器为基础的电子舌系统最早是由日本九州大学的 Toko K 研究小组^[7-8,21-22] 开发研究的,并且制造了世界上第一台电子舌系统。PVC 薄膜传感器(见图 2)其实是通过 Ag/AgCl 参比电极和开路电位,把修饰有各种活性物质的 PVC 薄膜与各种味觉物质之间的亲和作用强度转化成电位信号进行表征^[21]。此类电子舌一般由 5 或 6 个电极组成,分别感受不同类群的味物质,其最大的优点在于数据量比较少,能够方便地把检测结果与检测物质味觉特性直接对应,以雷达图的方式反映物质本身的感官性质特征。

图 2 多通道 PVC 薄膜传感器

Fig. 2 The Multi-channel of PVC sensors

2.1.3 Langmuir-Blodgett 修饰膜传感器阵列 巴西的 Riul A Jr 研究小组凭借其在 Langmuir-Blodgett 膜研究中积累的大量成果和经验^[23-25],成功地把 Langmuir-Blodgett 修饰膜传感器作为电子舌传感器阵列研究的一个新的方向。该研究小组利用其原有的研究基础,把硬脂酸、低聚聚苯胺、聚吡咯,以及聚吡咯参杂硬脂酸等物质,在金电极表面修饰成数 10 纳米厚的 Langmuir-Blodgett 薄膜。由于 Langmuir-Blodgett 修饰膜相当的薄,因此可以

利用电化学阻抗谱的方法很灵敏地检测各种薄膜传感器对酸、甜、苦、咸等味觉物质的相互作用信号。结果发现,此类电子舌对各类味群物质呈现出相当好的灵敏度,并且对各种矿泉水、饮料、红酒、咖啡等液体类食品,体现出很好的区分辨识效果^[10-11]。

2.1.4 非修饰贵金属电极传感器阵列 瑞典 Linköping 大学 Winquist F 研究小组研究开发了以 6 种具有交互敏感作用的贵金属裸电极(金、铍、钨、铂、铈、铈)构建的传感器阵列(见图 3),再配合极谱法中常用的常规大幅脉冲法采集全部电流响应值,然后通过数学建模提取有效的特征值,最后通过模式识别处理,构建了在食品品质监控、微生物发酵以及环境检测中应用的电子舌系统^[13-15,26]。这类电子舌系统最大的优点在于传感器无需修饰,传感器阵列非常容易构建,并且在稳定性,使用寿命等方面都大大优于修饰电极。但是,由于特殊的激发信号,造成采集的数据量相当巨大,从而给后端的模式识别造成一定的困难。因此,这类电子舌系统的研究重点集中在激发信号的改进,如何更好地提取特征值,以及配套的模式识别方式选择。

图 3 非修饰贵金属电极传感器阵列

Fig. 3 Non-modified noble metal electrodes sensors array

2.2 模式识别方式

2.2.1 主成分分析法(Principal Component Analysis, PCA) 主成分分析是一种古老的多元统计分析技术。Pearson 于 1901 年首次引入主成分分析的概念,Hotelling 在 20 世纪 30 年代对主成分分析作了发展。主成分的中心目的是将数据降维,以排除众多化学信息共存中互相重叠的信息。它是将原变量进行转换,使少数几个新变量是原变量的线性组合,同时这些变量要尽可能多地表征原变量的数据结构特征而不丢失信息。并且,新变量互不相关,即正交。假设矩阵 X 为原始采集数据,由 n 行(样品)和 P 列(特征值)构成,通过主成分分析,可以把矩阵 X 分解为:

$$X = TL';$$

T 为得分矩阵,由 n 行和 d 列(主成分数目)构成; L 为载荷矩阵,由 P 行 d 列构成, $T'T$ 的对角线元素即

为特征值。最后,可以根据得分矩阵 T 作图,给出样品之间的区分归类效果,根据载荷矩阵得到载荷图,找出样品之间真正的性质差异点^[27-28]。

2.2.2 人工神经网络分析法(Artificial Neural Networks, ANN) 人工神经网络的研究起始于20世纪40年代,但发展一直比较缓慢。20世纪80年代后,由于Hopfield的工作,大大地推动了人工神经网络的研究及应用。现在人工神经网络已经成为解决化学问题的一种重要化学计量学手段。人工神经网络的基本思路是基于人脑细胞(神经元)的工作原理来模拟人类思维方式,以建立模型来进行分类与预测。但是,人工神经网络方法只是简单地借用神经元来表示一个计算单元,图4为一个典型的误差反传算法的3层前传网络,从下往上分别称为输入层、隐蔽层和输出层。最底层为输入层,每个结点代表一个输入元素,通过权重系数和活性函数与隐蔽层中的结点相连接,然后隐蔽层中的隐结点通过权重系数和活性函数与输出层中的结点连接,最终输出结果^[28-30]。

图4 人工神经网络示意图

Fig. 4 The diagram of artificial neural networks

2.2.3 偏最小二乘法(Partial Least Squares, PLS) 偏最小二乘法是近年来发展起来的一种新的多元统计分析方法,现已成功地应用于分析化学。在PLS方法中用的是替潜变量,其数学基础是主成分分析。PLS替潜变量的个数一般少于原自变量的个数,特别适用于自变量的个数多于试样个数的情况,因此受到众多电子舌系统研究者的青睐。在PCA中,只对自变量 X 矩阵做了分解,消除了其中的无用信息,并且这种分解是独立于因变量矩阵 Y 进行的。在PLS分析中,把因变量矩阵 Y 也进行了和自变量矩阵 X 一样的分解^[27-30]。

$$X = TP' + E;$$

$$Y = UQ' + F;$$

T 和 U 分别为矩阵 X 和 Y 的得分矩阵, P 和 Q 分别为矩阵 X 和 Y 的载荷矩阵, E 和 F 为矩阵 X 和 Y 的残差矩阵。将 T 和 U 作线性回归,若 B 为系数矩阵,则有:

$$U = TB;$$

$$B = (T'T)^{-1}T'U;$$

在预测时,由未知样本的矩阵 X_{in} 和校正得到:

$$Y_{in} = T_{in}BQ$$

2.2.4 简单优劣判别法(Statistical isolinear multcategory analogy, SIMCA) SIMCA于1976年由瑞典学者Wold所提出,很快受到普遍重视,并在化学中得到广泛的应用。SIMCA是一种建立在主成分分析基础上的模式识别方法,其基本思路是先利用主成分分析的显示结果得到一个样本分类基本印象,然后分别对各类样本建立相应的类模型,继而用这些类模型来对未知类进行判别分析,以确定其属于哪一类,或不属于哪一类。其实, SIMCA是在循环地使用主成分分析方法,先是对整个样本进行主成分分类,然后建立各类样本的主成分模型,来检验未知样本属于哪个类^[27-29]。

3 两类新型的电子舌系统

3.1 多频脉冲电子舌系统

多频脉冲电子舌系统是作者所在课题组开发的一种基于非修饰贵金属电极传感器阵列的电子舌系统,这类电子舌系统是在Winqvist F课题组研究的电子舌系统的基础上^[13-15],对其激发电势信号进行了扩充和改进。图5(a)为Winqvist F课题组电子舌所使用的常规大幅脉冲激发电势,图5(b)为多频脉冲电子舌采用的电势激发信号。在常规大幅脉冲电势的基础上,扩充了频率的变化。假设常规大幅脉冲电势脉冲时间间隔为1s,那么相当于多频脉冲伏安法中一段1Hz的频率。多频脉冲伏安法把几个不同脉冲时间间隔的常规大幅脉冲电势作为不同的频率段组合在一起,作为脉冲电势激发信号。结果显示,随着频率的增高,即脉冲时间间隔减小到一定程度,由于同一个频段内前后两个脉冲电势之间的交互作用,使得激发信号偏离原始的常规大幅脉冲伏安法,向小幅脉冲伏安法和阶梯脉冲伏安法靠近,使得不同电极在不同的频率下对被测溶液样品呈现出不同的区分效果。多频脉冲电子舌不但继承了原来Winqvist F电子舌系统结构简单、传感器制作简便、数据结果重现性好等特点,同时还大大扩充了检测信息量,为模式识别系统提供更多的有效数据信息。

多频脉冲电子舌——智舌系统的模型机已在若干品牌企业的产品质量管理中得到应用(见图6),正处于产业化、商品化的前期。

图 5 两种大幅脉冲伏安法

Fig. 5 Two kinds of large amplitude pulse voltammetry

图 6 智舌系统在干红葡萄酒辨识中的应用

Fig. 6 The application in the discrimination of dry wine by smarttongue

3.2 基于 PVC 薄膜全固态传感器阵列电子舌系统

基于 PVC 薄膜全固态传感器阵列电子舌系统最初的设计思想来自于日本九州大学的 Toko K 课题研究小组,即设计针对酸、甜、苦、咸、鲜 5 种味觉具有不同响应的 PVC 薄膜传感器,组成传感器阵列。但这种电子舌系统较 Toko K 的传感器又有新的改进。由图 2 可以清楚地看到,Toko K 研究的 PVC 传感器阵列是以 Ag/AgCl 参比电极为基底的,薄膜内盛有 100 mmol/L 的 KCl 溶液,这种设计使得传感器的寿命以及坚固程度受到了一定的限制。作者设计的 PVC 薄膜全固态传感器(见图 6)是以铂电极代替了 Ag/AgCl 参比电极作为基底材料,先在铂电极上修饰一层聚吡咯薄膜,然后再在聚吡咯薄膜上修饰 PVC 薄膜和活性物质,由于整个传感器全部由固态物质组成,相比原先的参比电

极为基底的传感器,制作方法更加简单,使用寿命更长,以及电极牢固性更可靠。

4 展望

近年来食品质量安全问题非常突出,严重地影响、制约着食品工业、农业生产及社会安全,成为全社会关注的焦点。食品质量安全快速无损智能检测技术是目前食品领域最迫切的科学技术问题。以多传感器为基础的电子舌仪器,由于对样品无需前处理,并且能够实现现场、快速、实时检测,特别适合于食品品质快速检测方面的应用,将会逐渐成为定性定量分析仪器的一个新的发展方向。并且,电子舌属于一个非常年轻的研究领域,在许多方面还存在巨大的发展潜力。例如,对于修饰电极而言,可以利用分子印记或是化学合成的方法,对于 5 种味觉(酸、甜、苦、咸、鲜)分别构建人工味觉受体,修饰在电极表面,构建 5 个电势型传感器组成的分别感受 5 种味觉的真正意义上的传感器阵列,从而能精确、方便地给出各种食品的感官性质以及味觉指纹图谱。又如,目前研究的大量电子舌一般需要 10 多个甚至 20 个传感器组成阵列,最少的也需要 5 或 6 个传感器组成的阵列,使得仪器结构复杂、体积相对比较庞大。但在理论上,从激发信号的角度改进,可以把传感器阵列的数量减少至单个独立的传感器,来完成整个电子舌系统的构建^[3]。随着研究的进一步深入,电子舌将会向小型化以及便携式方向发展,研究开发出便携式、掌上型的电子舌系统。

参考文献 (References):

[1] 黄贇辉, 邓少平. 人工智能味觉系统:概念、结构与方法 [J]. 化学进展, 2006, 18(4): 494-500.

- HUANG Gan-hui, DENG Shao-ping. The Conception, Structure and Techniques on the Artificial Intelligent Taste System [J]. *Progress in Chemistry*, 2006, 18(4): 494-500. (in Chinese)
- [2] 董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [3] Kish L B, Vajtai R, Granqvist C G. Extracting information from noise spectra of chemical sensors: single sensor electronic noses and tongues[J]. *Sensors and Actuators B*, 2000, 71: 55-59.
- [4] Vlasov Yu G, Legin A, Rudnitskaya A M, et al. 《Electronic tongue》— new analytical tool for liquid analysis on the basis of non-specific sensors and methods of pattern recognition[J]. *Sensors and Actuators B*, 2000, 65: 235-236.
- [5] Rudnitskaya A, Ehlert A, Legin A, et al. Multisensor system on the basis of an array of non-specific chemical sensors and artificial neural networks for determination of inorganic pollutants in a model groundwater[J]. *Talanta*, 2001, 55: 425.
- [6] Legin A, Rudnitskaya A, Seleznev B, et al. Electronic tongue for quality assessment of ethanol, vodka and cau-de-vie[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 534: 129-135.
- [7] Iiyama S, Ezaki S, Toko K, et al. Study of astringency and pungency with multichannel taste sensor made of lipid membranes[J]. *Sensors and Actuators B*, 1995, 24: 75-79.
- [8] Toko T. Electronic tongue[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 1998, 13: 701-709.
- [9] Gallardo J, Alegret S, Valle M D. Application of a potentiometric electronic tongue as a classification tool in food analysis [J]. *Talanta*, 2005, 66: 1303-1309.
- [10] Riul Jr A, Gallardo S A M, Mello S V, et al. An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 132: 109-116.
- [11] Riul Jr A, Sousa H C, Malmegrim R R, et al. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks[J]. *Sensors and Actuators B*, 2004, 98: 77-82.
- [12] Casilli S, Luca M D, Apetrei C, et al. Langmuir - Blodgett and Langmuir - Schaefer films of homoleptic and heteroleptic phthalocyanine complexes as voltammetric sensors; Applications to the study of antioxidants[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 246: 304-312.
- [13] Winquist F, Wide P, Lundström I. An electronic tongue based on voltammetry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 357: 21.
- [14] Ivarsson P, Holmin S, Höjer N E, et al. Discrimination of tea by means of a voltammetric electronic tongue and different applied waveforms[J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, 76: 449-454.
- [15] Söderström C, Winquist F, Krantz-Rülcker C. Recognition of six microbial species with an electronic tongue[J]. *Sensors and Actuators B*, 2003, 89: 248-255.
- [16] Legin A, Vlasov Yu G, Rudnitskaya A M, et al. Cross-sensitivity of chalcogenide glass sensors in solutions of heavy metal ions[J]. *Sensors and Actuators B*, 1996, 34: 456-461.
- [17] Baker C T, Trachtenberg I. Ion-selective electrochemical sensor- Fe^{3+} , Cu^{2+} [J]. *Electrochem Soc*, 1971, 118: 571-576.
- [18] Vlasov Yu G, Bychkov E A. Ion-selective chalcogenide glass electrodes[J]. *Ion-Selective Electrode Rev*, 1987, 9: 85-93.
- [19] Legin A, Bychkov E A, Seleznev B L, et al. Development and analytical evaluation of a multisensor system for water quality monitoring[J]. *Sensors and Actuators B*, 1995, 26: 377-379.
- [20] Legin A, Vlasov Yu G, Rudnitskaya A M, et al. Cross-sensitivity of chalcogenide glass sensors in solutions of heavy metal ions[J]. *Sensors and Actuators B*, 1996, 34: 456-461.
- [21] Hayashi K, Toko K, Yamanaka M, et al. Electric characteristics of lipid-modified monolayer membranes for taste sensors [J]. *Sensors and Actuators B*, 1995, 23: 55-61.
- [22] Habara M, Ikezaki H, Toko K. Study of sweet taste evaluation using taste sensor with lipid/polymer membranes[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2004, 19: 1559-1563.
- [23] Constantino C J L, Dhanabalan A, Riul Jr A, et al. Surface Potentials of Polyaniline LB Films[J]. *Synthetic Metals*, 1999, 101: 688-689.
- [24] Riul Jr A, Taylor D M, Mills C A, et al. Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) films of 4-dicyanomethylene, 4Hcyclopenta[2,1-b,3,4-b₀]dithiophene[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 366: 249-254.
- [25] Antunes P A, Santana C M, Aroca R F, et al. The use of Langmuir - Blodgett films of a perylene derivative and polypyrrole in the detection of trace levels of Cu^{2+} ions[J]. *Synthetic Metals*, 2005, 148: 21-24.
- [26] Winquist F, Bjorklund R, Krantz-Rülcker C, et al. An electronic tongue in the dairy industry[J]. *Sensors and Actuators B*, 2005, 111: 299-304.
- [27] 史永刚, 冯新泸, 李子存. 化学计量学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.
- [28] 梁逸曾, 俞汝勤. 化学计量学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [29] 许禄, 邵学广. 化学计量学方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [30] 何晓群. 多元统计分析[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2004.

(责任编辑: 秦和平)