


第九讲 智能感官仿生学（上）




内容提要

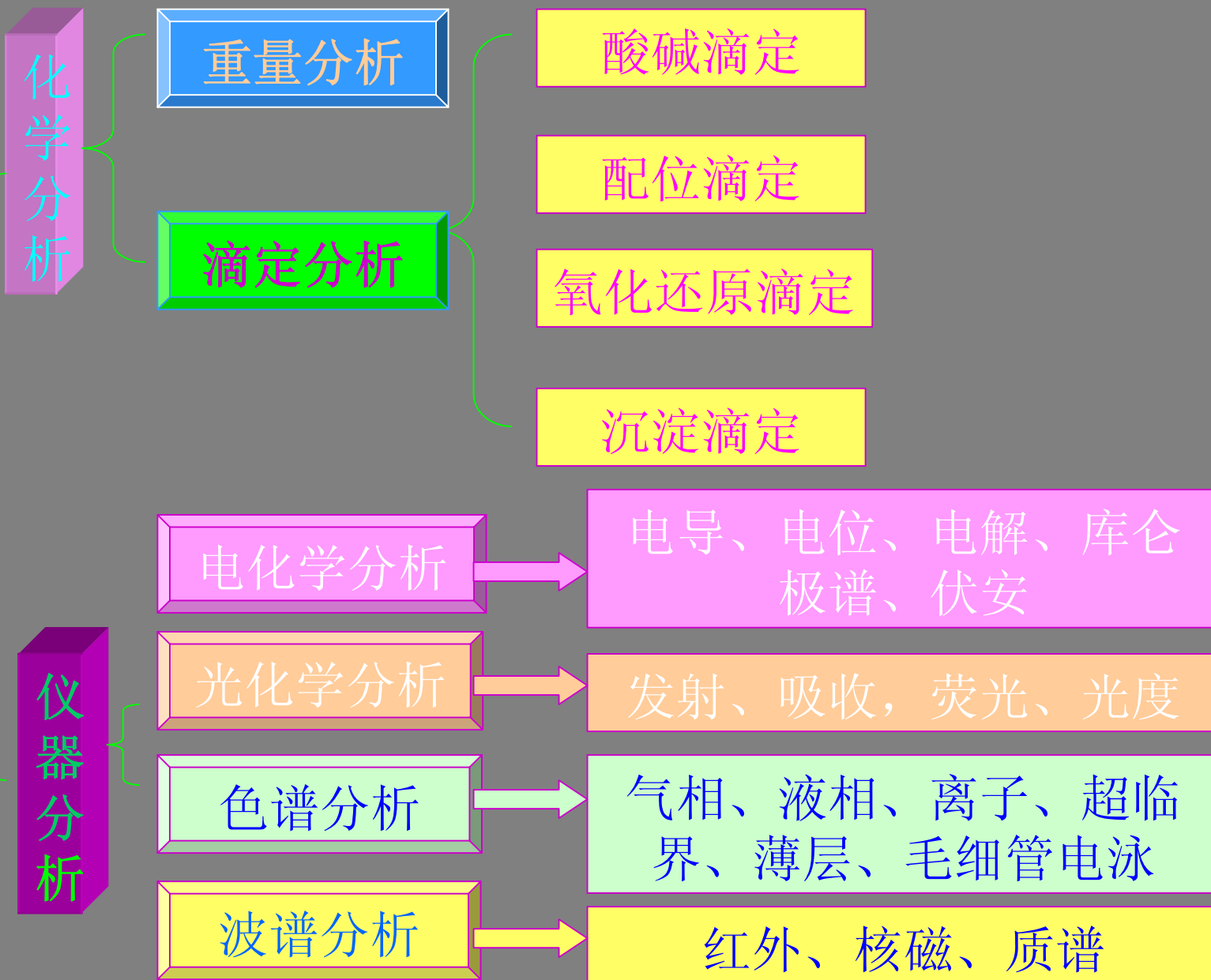
- 一、智能感官仿生原理
- 二、电子鼻
- 三、电子舌
- 四、多频脉冲电子舌
- 五、智能感官应用方法学

引子

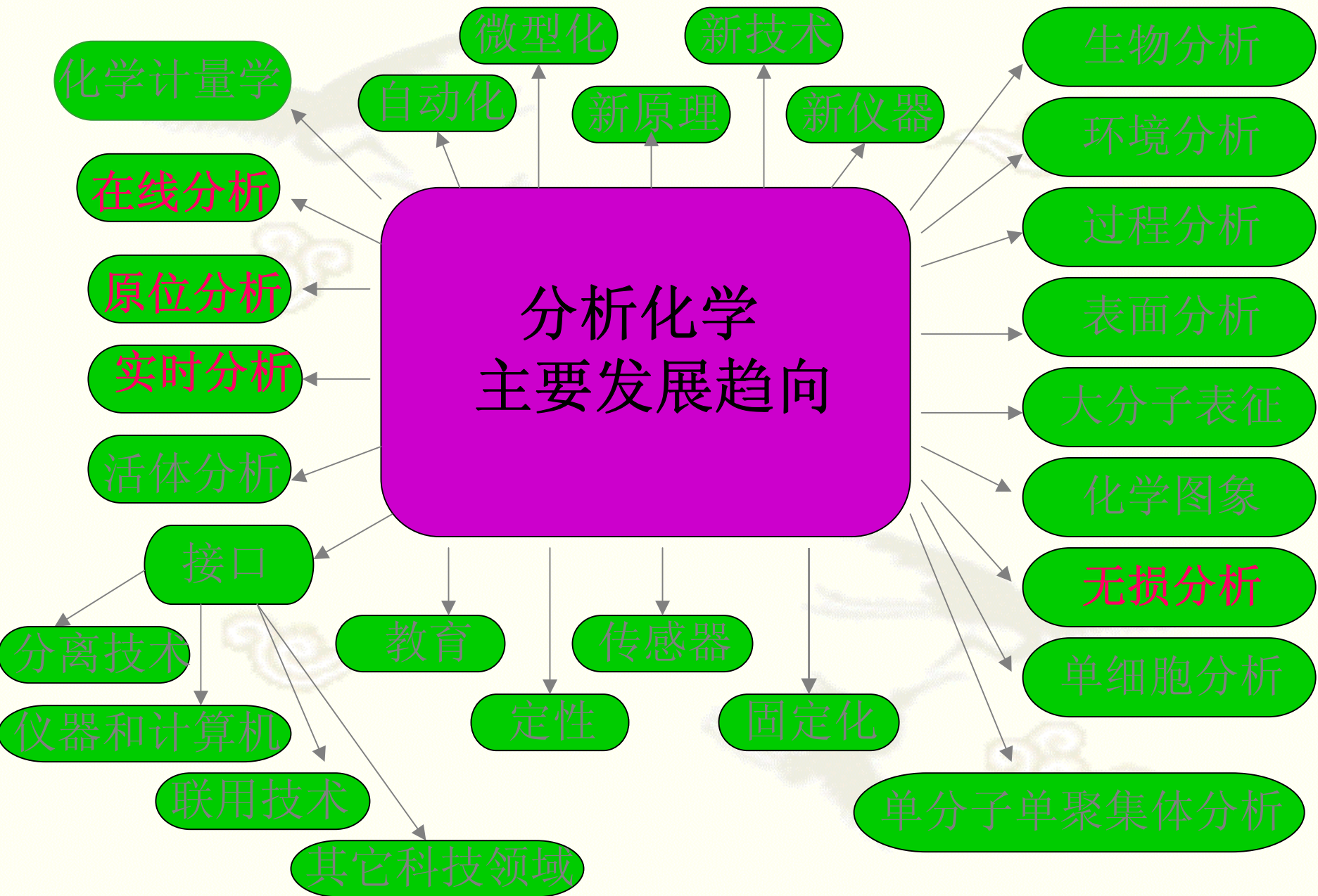


- 電子鼻嗅到了商機
 - 现代分析化学思想及困境
 - 仿生学思想及技术
- 

分析化学



分析化学 主要发展趋势



现代化学分析策略

分离分析

非分离分析

特异性分析
(单电极或)

非特异性分析
(多电极或)

修饰电极

非修饰电极

交互感应修饰电极

特定化学成份鉴别
(定性与定量)

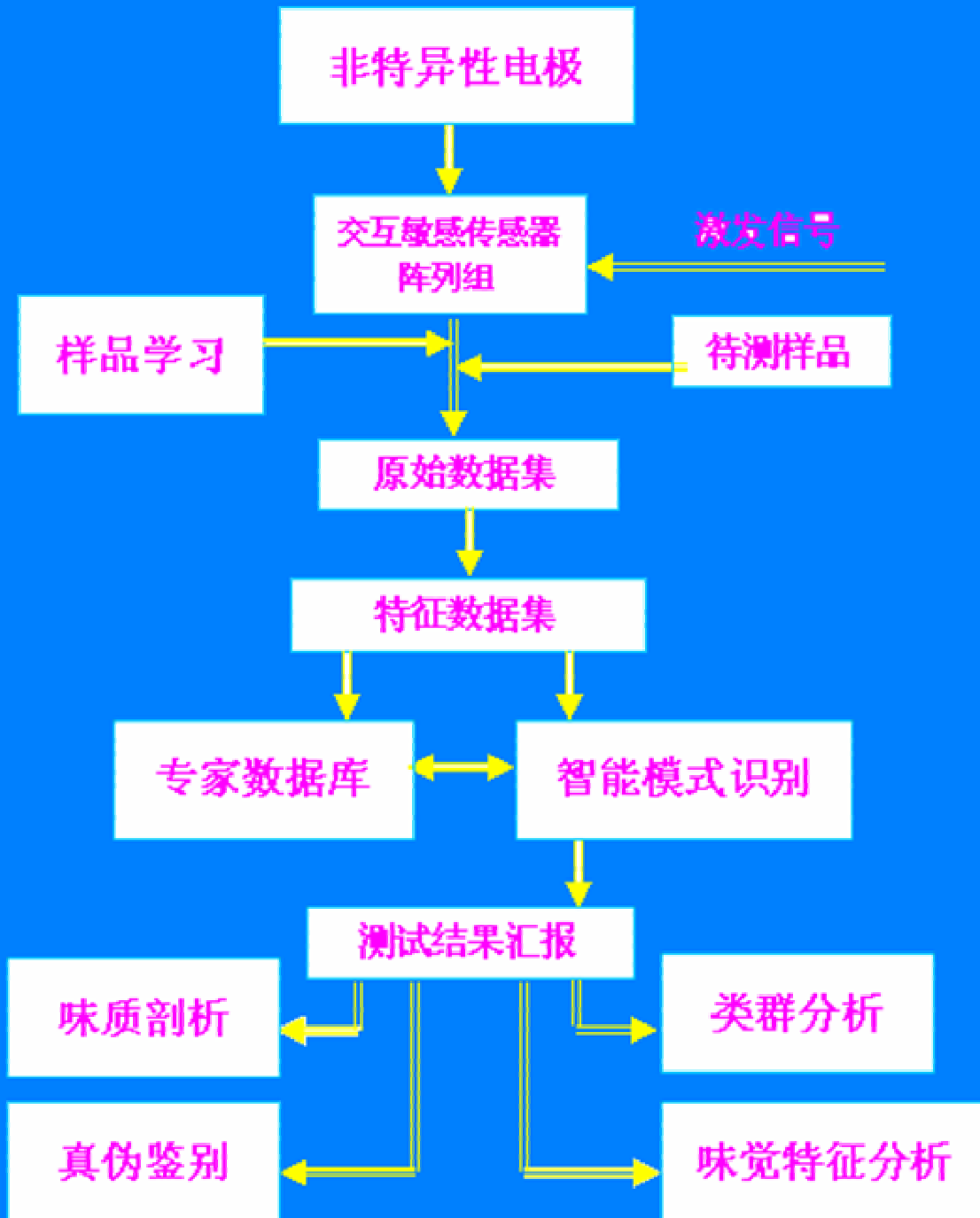
整体特征分析
(品种类群分析)

成份类群分析

The background features a traditional Chinese artistic style illustration. It includes a large phoenix (Fenghuo) in the upper left, another phoenix in the lower right, and several stylized, swirling clouds scattered throughout the scene. The overall color palette is a soft, pale yellow or cream.

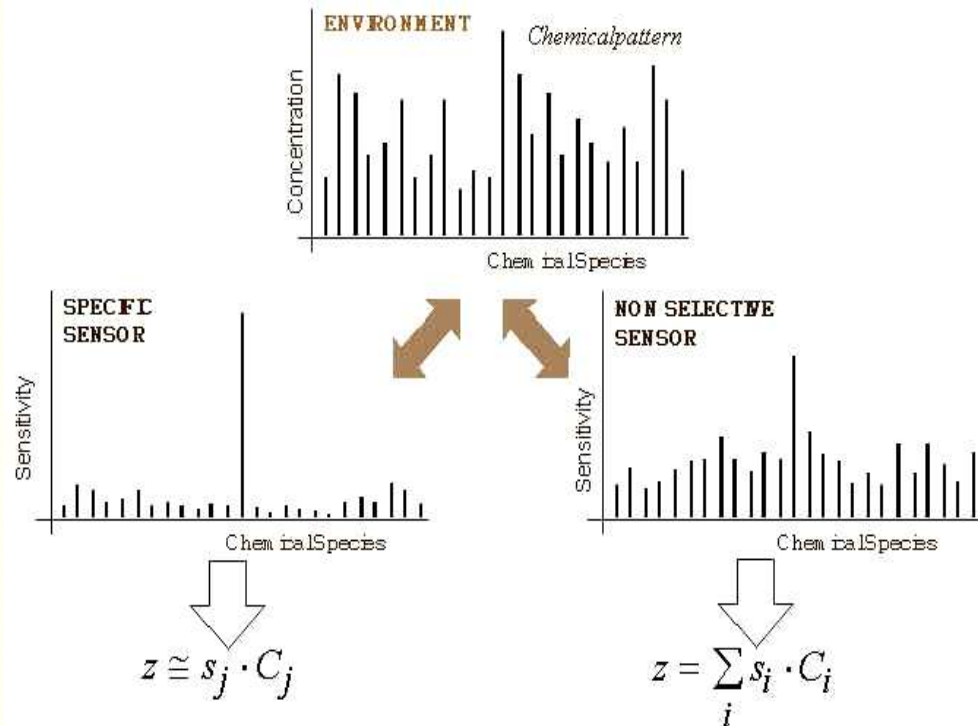
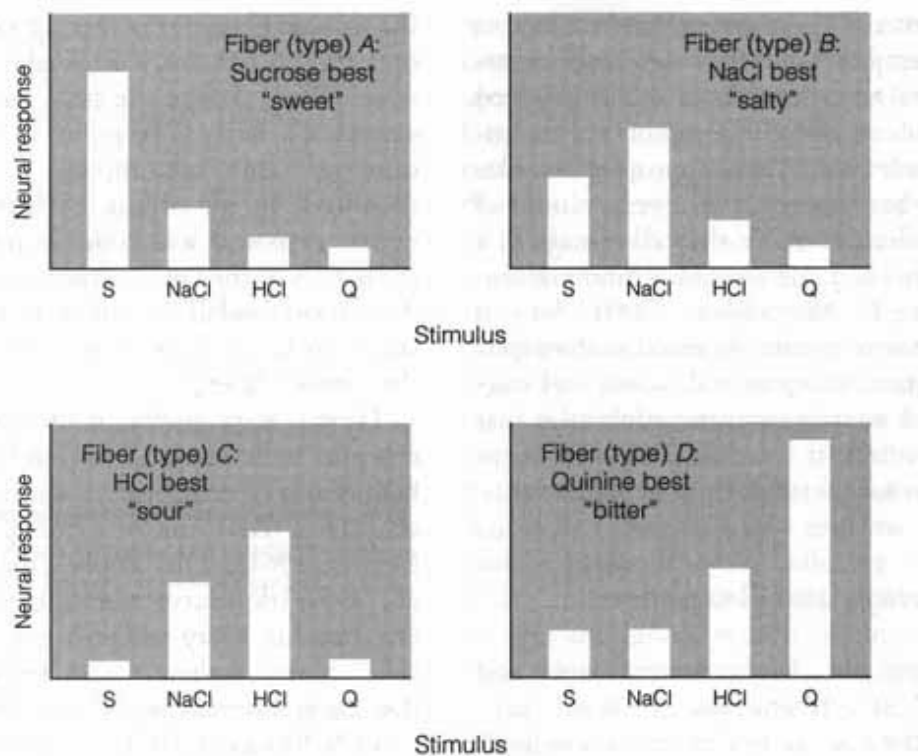
一、智能感官仿生原理

人工智能味觉识别系统的工作模式



1、交互感应原理

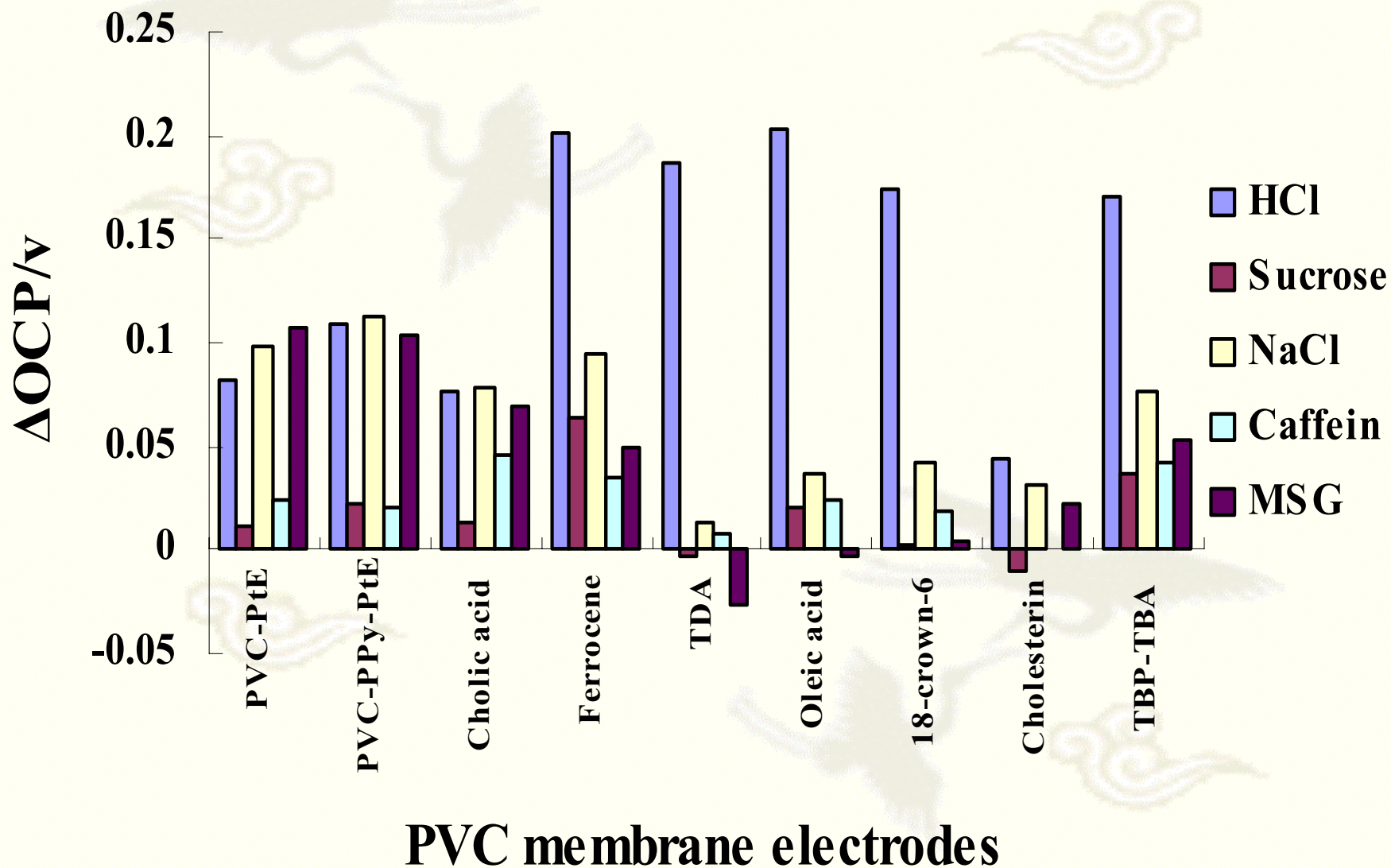
当由多个不同的非选择性传感器组成一个传感器阵列时，由于各个传感器对被测液中不同的组分均具有不同的感应度——而且是交互感应，这样不同的传感器就可以获得的一系列有差异的信号，特别是在对多个样品进行测试比较时，就可以通过化学计量学或模式识别分析将不同样品的相关信息整合，得到样品相似、差异等方面的细致描述，这就是人工智能味觉系统的核心原理和技术基础。



交互感应原理是一种仿生学原理，生物感觉的进化使得感觉器官具有极大的经济性和智能性，一个核心的问题是怎样利用少量类型的感受器件来感测丰富多彩的外部环境。

- 阵列中所使用的传感器材料一般应当满足如下要求：
- （1）一种传感材料对不同物质具有交互感应能力，至少对几种样品的信息能感受；
- （2）不同的传感材料对不同的物质具有不同程度的选择性；
- （3）传感器响应数值具备重现性；
- （4）传感器阵列在实际的分析中能适应不同的环境并具有良好的耐受性。

味觉电极阵列交互相应响应



2、指纹观念

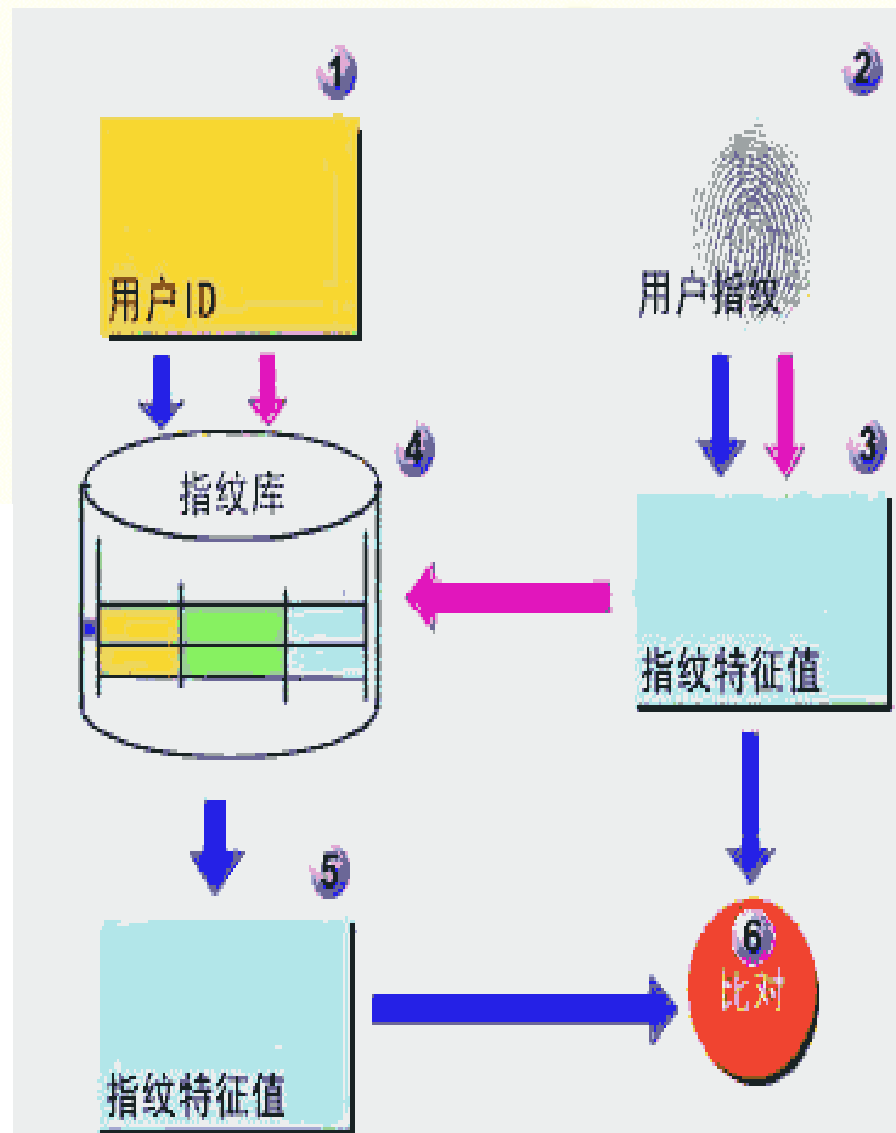
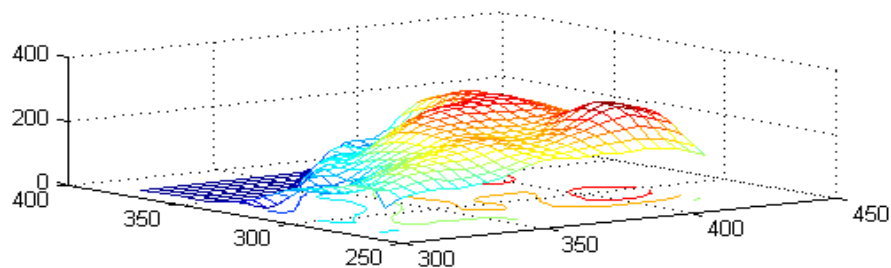
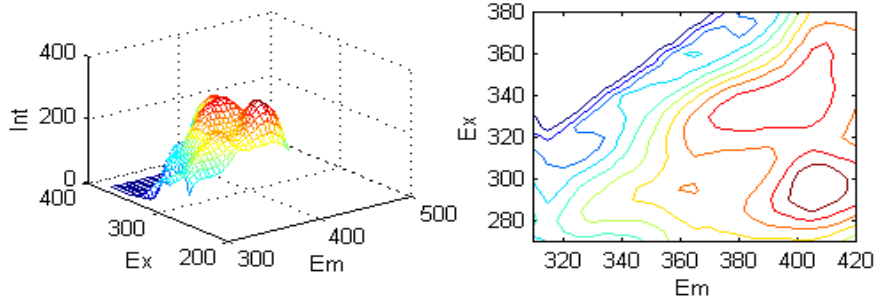
中药指纹

(红外光谱、气相、液相等)

原油指纹 (荧光谱)

一种科学思想，
不仅仅是一种技术！

Max Ex:295;Max Em:405;Max int:284;



3、交互感应电极芯片构建技术

类型	技术方法	原理	优点	缺点
	电位法	检测敏感薄膜上的电位变化	系统和数据简单	对非或弱电介质低响应
伏安法	伏安法	对应刺激电位的响应电流	信息量丰富	结构复杂, 有冗余信息
	阻抗谱法	低幅正弦波扰动	包含动力学和界面结构信息	检测时间长, 对味觉信息关联度低
	电流法	电流变化	系统简单	仅对电活性物质有响应
物理法	表面等离子共振	偏振角漂移	结构简单, 重现性好	表达物理特性
	石英晶体微量天平	频率变化	测量时间短	传感稳定性差
	表面声波	频率变化	系统简单	表达重量变化
	光吸收法	光效应	重现性好	表达部分物质

电极修饰材料及方法

种类	材料	特点	制备方法
1 贵金属及稀土金属	金、铱、钯、铂、铑、钌等	信号稳定	成型抛光
2 脂质/聚合物	磷脂、油酸等	部分特异性	溶解，溶剂蒸发
3 硫属化物玻璃薄膜	Cd-Ag-As-I-S ， Pb-Ag-As-I-S ， Tl-Ag-As-I-S etc.	性能稳定，具有低检测限	激光脉冲沉降
4 导电聚合物	聚吡咯、聚苯胺等	信号响应丰富	电化学方法
5 人工超分子	β -环糊精，酞菁，金属卟啉，三十二烷基甲基氯化铵，壳聚糖，聚硫化苯乙烯等	信号稳定，部分特异性	物理或化学凝聚
6 其它材料	碳糊、普鲁士兰等	良好载体	物理制备

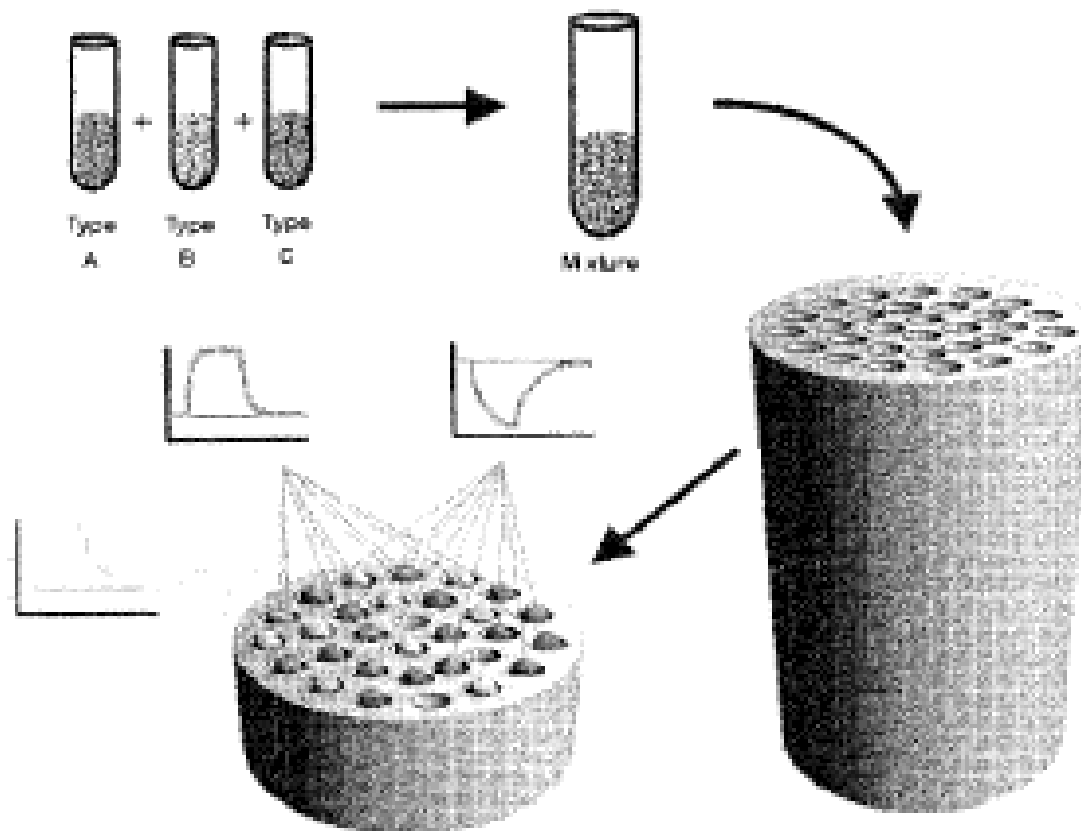


Figure 15. Schematic depiction of the self-encoded bead arrays concept. A mixture of sensor beads is prepared by combining aliquots from three stock solutions, each containing a different type of polymer/dye sensor suspended in a Nanopure water/0.01% Tween solution. A drop of the final mixture is then placed onto the distal tip of an etched imaging fiber. After they have settled in random locations throughout the well array, the beads are identified and categorized by their characteristic responses to a test vapor pulse, without the need for any additional encoding schemes. Reprinted from ref 154. Copyright 1999 American Chemical Society.

4、交互感应数据分析:

仿生智能识别

多元变量统计分析

化学计量学

相似度分析

模式识别

聚类分析

主成份分析



智能系统的特征

定义：具有人类智能的系统称为智能系统，不管实现智能的途径，是一种高层次仿生技术。

智能本质上是一种数学！

- 智能系统的特征（具有下列特征之一的系统就称为智能系统）
 - 1) 多信息感知与融合
 - 2) 联想记忆
 - 3) 自治性——自相似、自学习、自适应、自组织、自维护
 - 4) 知识表达、获取、存储和处理（主要的是识别、推理与决策）
 - 5) 容错

(1) 相似性计算方法

一个指纹:

$$\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_n]$$

指纹矩阵:

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \mathbf{L} & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \mathbf{L} & x_{2n} \\ \mathbf{M} & & & \mathbf{M} \\ x_{m1} & x_{m2} & \mathbf{L} & x_{mn} \end{bmatrix}$$

相似性计算方法

夹角余弦法

$$C_{xy} = \frac{(x, y)}{\|x\| \|y\|}$$

相关系数法

$$R_{xy} = \frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})(y_k - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2 \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2}}$$

向量夹角法

- 目前根据整体谱图进行质量控制的数据处理方法主要有模式识别与人工神经网络的方法，它们给出的答案是一种分类及定性的信息，不直接定量比较两张指纹图谱间的相似度。但在很多情况下我们需要利用这种相似度的计算提供定量的评价信息，为中药质量控制提供依据。
- 基于这种情况我们提出了一种定量直接比较两张指纹谱相似度的新方法：**向量夹角法**

向量夹角法的基本原理

- n 个数值组成的行 $(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ 称为 n 维向量简记为大写字母 X
- 定义 $|X| = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_n^2}$ 为向量 X 的模
而 $X \bullet Y = x_1 y_1 + x_2 y_2 + \dots + x_n y_n$ 是向量 X 与 Y 的内积
- 向量 X 及 Y 的向量夹角余弦按照下式计算

$$\cos \theta = \frac{X \bullet Y}{|X| \times |Y|}$$

- 向量夹角余弦约接近1说明两向量相似度越高

向量夹角法的基本原理

- 每个色谱指纹图谱都可以看作一组对应保留时间下的峰高(或峰面积)的数值，可以把这组数值看作多维空间中的向量
- 两个指纹图谱间相似性的问题转化为多维空间的两个向量的相似性问题，利用上式能够定量表征指纹图谱间的相似性

向量夹角法计算相似度的基本步骤

- 一 在统一的样品处理与分析测试条件下获得色谱指纹图谱；
- 二 进行谱图积分获得保留时间、峰高等信息
- 三 根据分析时的基线噪声水平，将信噪比 <5 的色谱峰除去不作考虑；
- 四 用计算机自动进行两个指纹图谱之间的峰匹配，并利用上式计算相似度

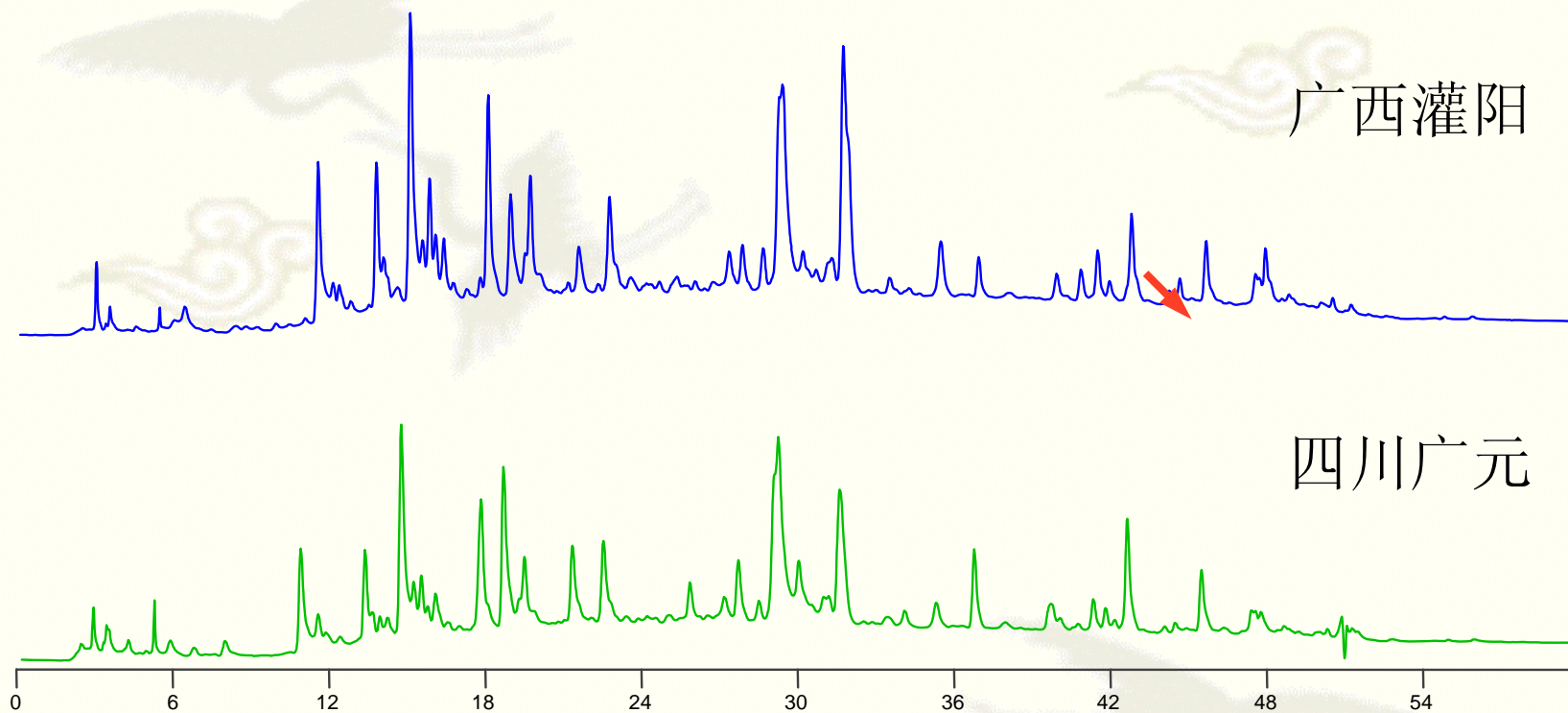
实例:不同吴茱萸样品相似度比较

表1 相似度计算结果

Table: Resultsimilarity of Chromatogram

No.	Origin (产地与炮制方法)	Similarity
1	Shanglin , GuangXi 广西上林汤洗	42.30%
2	Huaihua, HuNa 湖南怀化	78.60%
3	Xinhuang, HuNa 湖南新晃甘草炮制	84.90%
4	Guanyang , GuangXi 广西灌阳县	85.20%
5	Guangyuan, SiChua 四川广元	85.20%
6	Baise , GuangXi 广西百色	85.80%
7	Wenshizhen, GuangXi 广西文市镇	87.50%
8	Guanyang, GuangXi 广西灌阳茶用	87.90%
9	Shanglin , GuangXi 广西上林甘草炮制	89.70%
10	Lingyun, GuangXi 广西凌云仰村	92.10%
11	Zuni, GuiZhou 贵州遵义	100%

实例:不同吴茱萸样品相似度比较



如果只考虑信噪比>30的大色谱峰相似度=95%

如果考虑信噪比>5的所有色谱峰相似度=86%

计算机自动峰匹配比人工比较更能反应指纹谱的细微差别

表 3 三地区向量余弦系数与相关系数

对比地区	向量余弦系数	相关系数
四川, 广东	0.977	0.969
四川, 江西	0.888	0.840
广东, 江西	0.874	0.825

(2) 模式识别

- 传感器阵列输出的信号经专用软件采集、加工、处理后，利用多元数据统计分析方法、神经网络方法和模糊方法将多维响应信号转换为感官评定指标值或组成成分的浓度值，得到被测气味定性分析结果的智能解释器。
- 早期的电子鼻多用主成分分析、多元线性拟合、模板匹配、聚类等数据处理方法。

(2) 模式识别——人工神经网络

- 由于气体传感器的响应与被测气体体积分数之间的关系一般是非线性的，现在的电子鼻系统多用神经网络方法和偏最小二乘法。近些年发展起来的人工神经网络 (artificial neural network) 由于具有很强的非线性处理能力及模式识别能力而得到了广泛的应用。神经网络通过学习自动掌握隐藏在传感器响应和气味类型与强度之间的、难以用明确的模型数学表示的对应关系。
- 许多统计技术和ANNs是互为补充的，所以常常与ANNs联合使用，以得到一组比用单个技术得到的数据更加全面的分类和聚类。这类统计学或化学计量学方法包括主分量分析，部分最小平方法，辨别分析法，辨别因子分析法，和聚类分析法等。

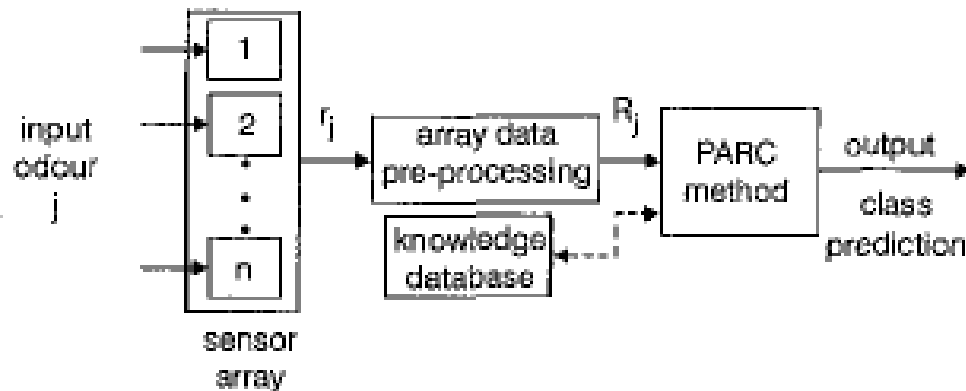
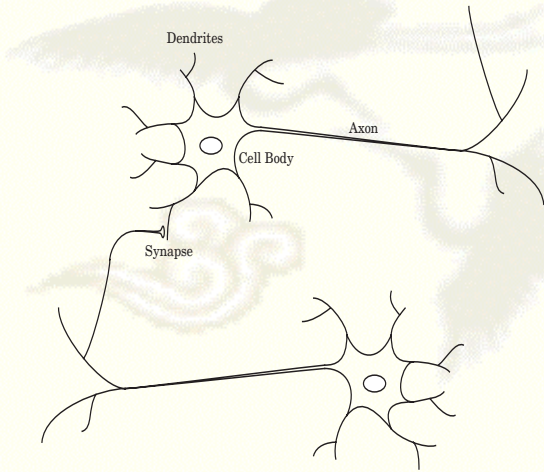


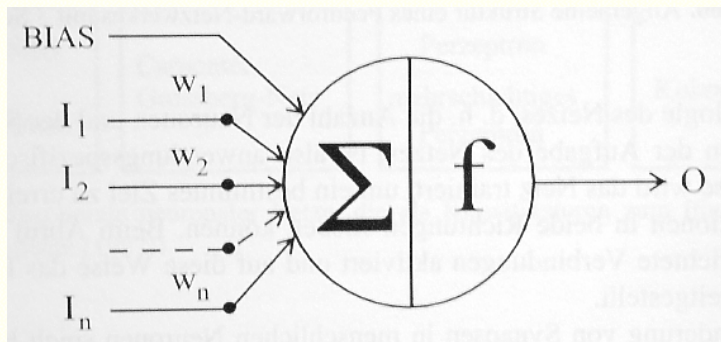
Fig. 1 Basic structure of a data processing system for an electronic nose

人工神经网络



- The brain uses massively parallel computation
 - » 10^{11} neurons in the brain
 - » 10^4 connections per neuron

图3.脑细胞神经元



input—Mathematical
Functions—output

图4.人工神经网络神经元

- 人工神经网络法是接近人类大脑思维方法的一种算法，它通过大量简单的处理单元即神经元广泛地互为连接而形成复杂的网络系统，可以通过训练学习外部环境。

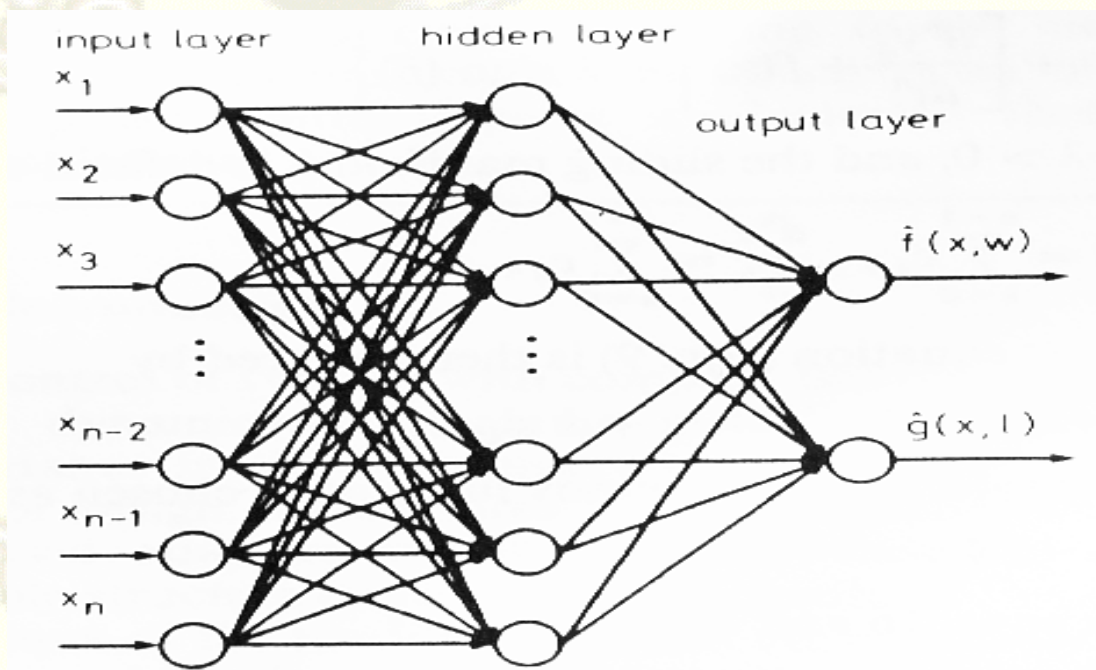
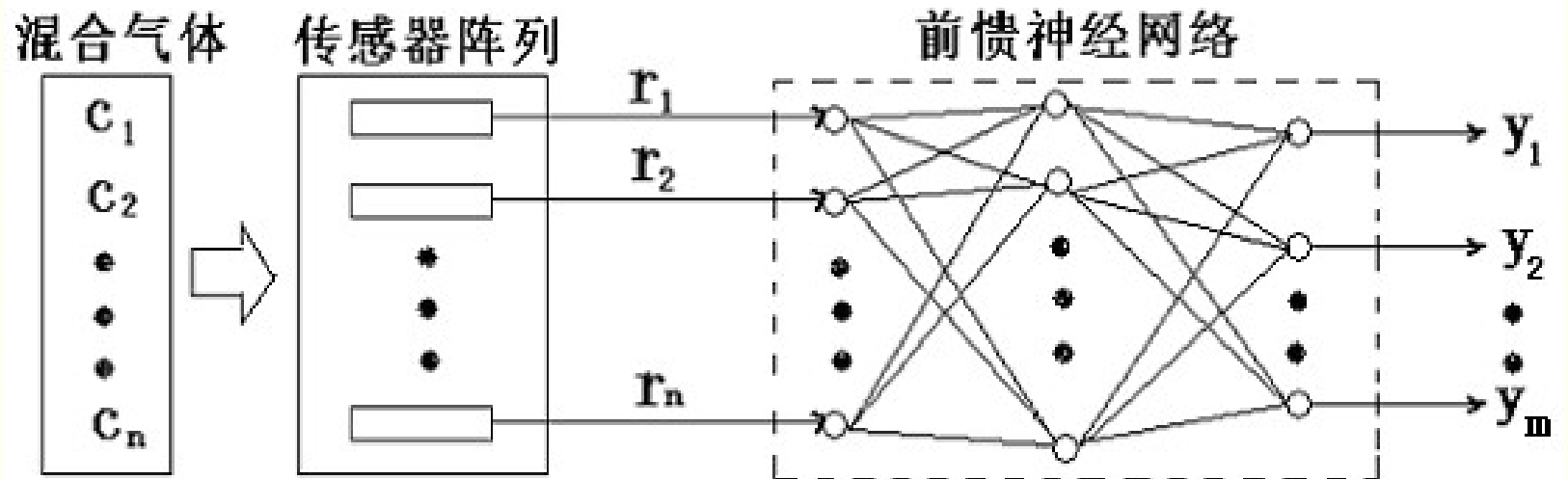


图5.多层神经网络

气体定量分析

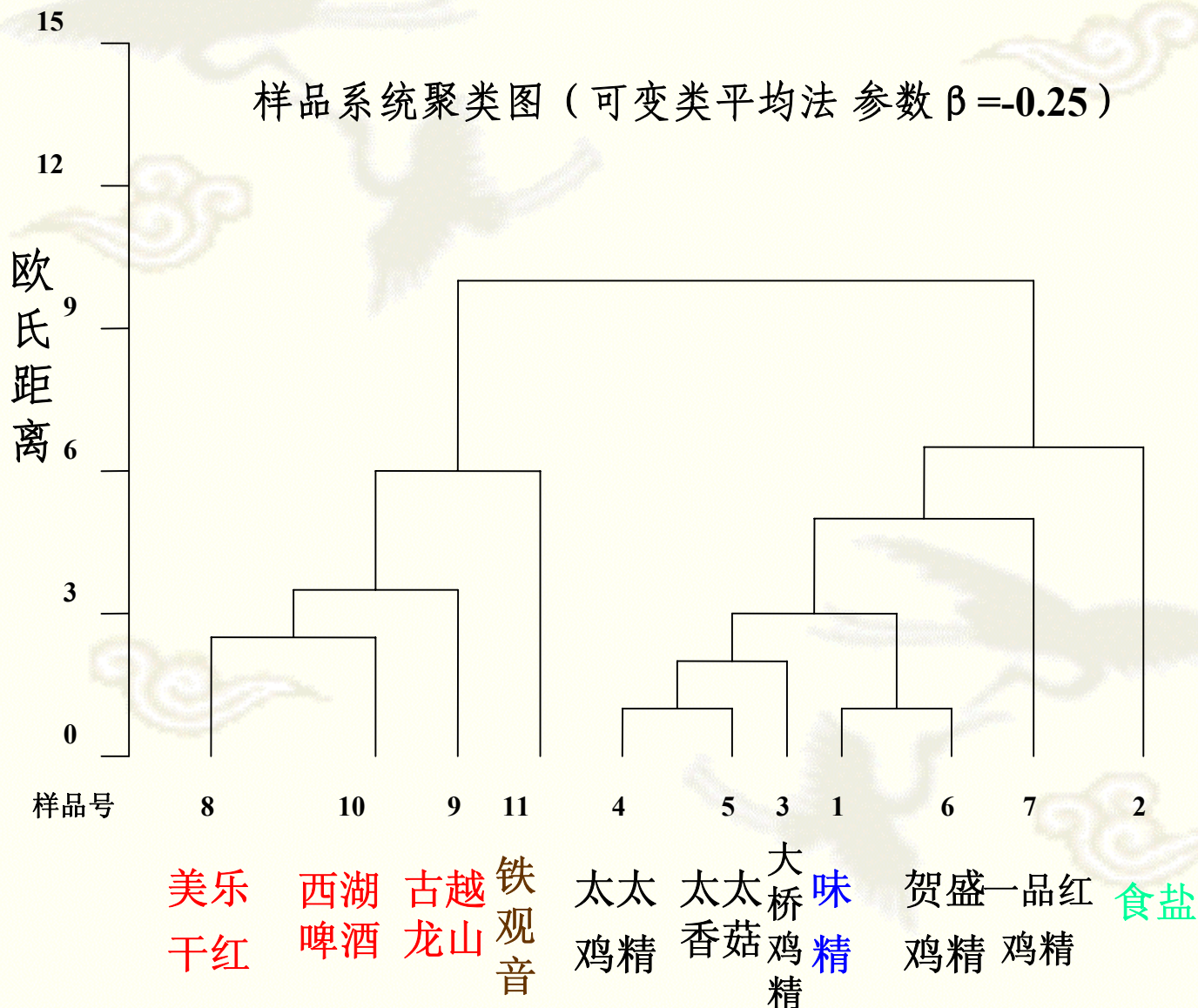


混合气体定量分析理论模型

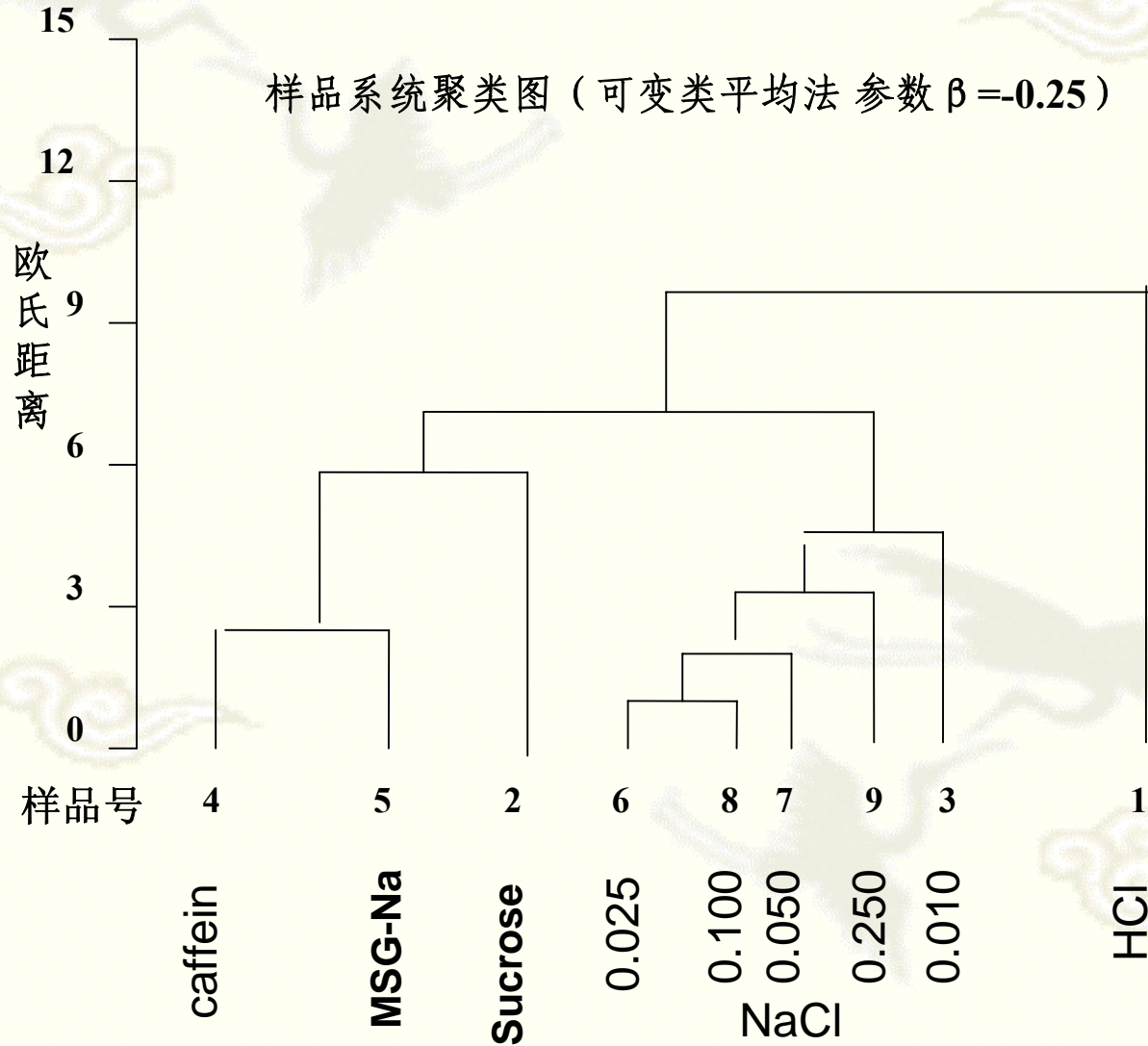
- 设混合气体中共有 m 种成分，浓度分别为 C_1, C_2, \dots, C_m ，气体传感器阵列的维数为 n ，则其响应模式为 $R=F(C)$ 。前馈神经网络承担模式识别任务，它接受气体传感器阵列的输出模式，经过运算处理，决策出被测介质中各成分的浓度。设神经网络的映射关系为 $Y=H(R)$ 。显然，要使 $Y=C$ ，必使 $H=F^{-1}$ 。系统的测量精度取决于神经网络的映射能力。

(3) 聚类分析

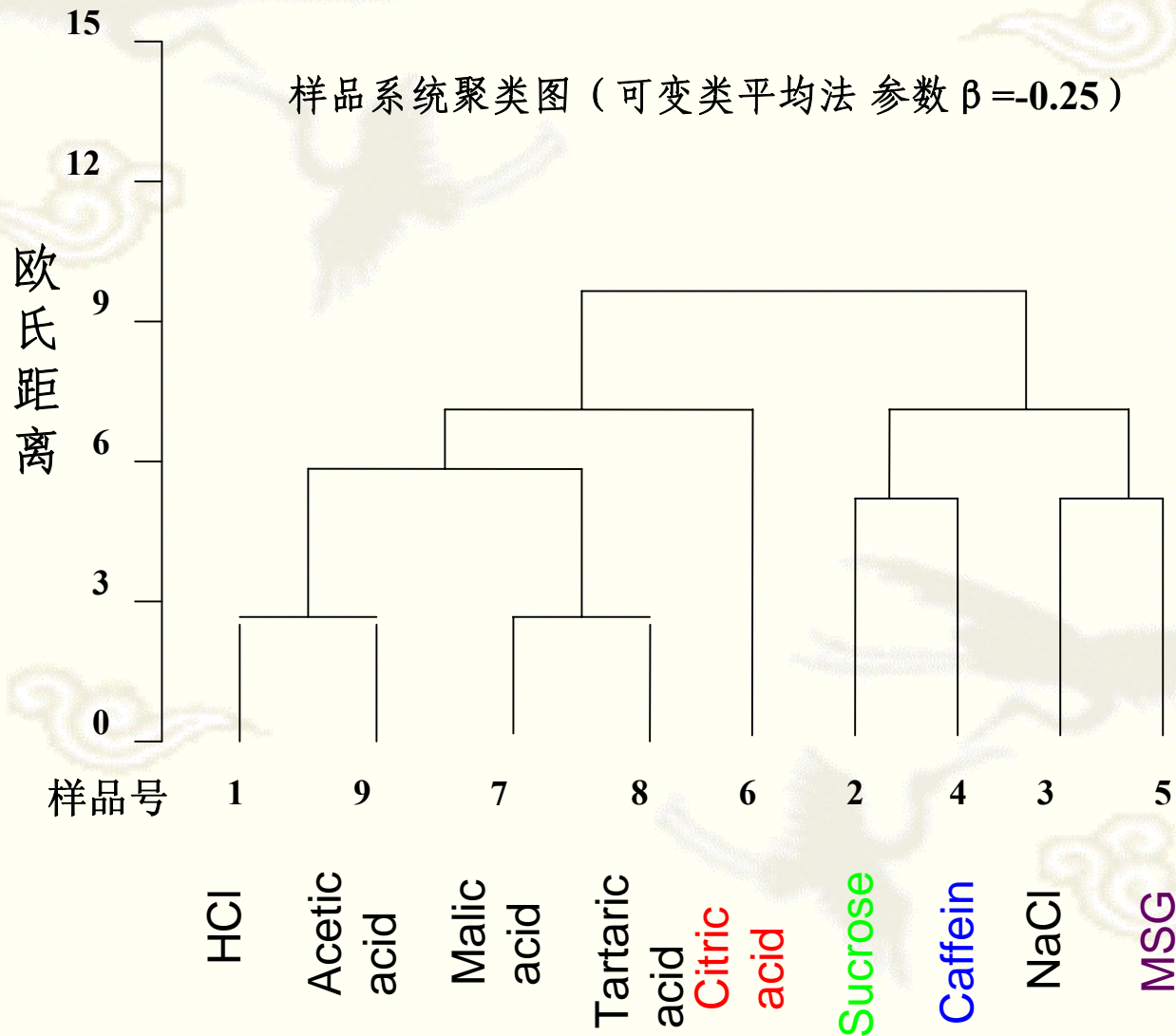
样品系统聚类图—对鲜味味群的区分



样品系统聚类图— 对食盐的浓度梯度实验



样品系统聚类图— 对味群和果酸的实验



(4) 主成分分析

主成分分析的基本思想

1. 多指标问题的麻烦一是**指标多**,二是**多指标间的相关性**.这样它们所提供的整体信息就会发生重叠,不易得出简明的规律。
2. 主成分分析是研究如何将多指标问题化为较少的**综合指标**问题.
3. 多变量之间存在相关性,主成分分析就是通过原始变量**相关矩阵**或**协方差矩阵**内部结构关系的研究,利用原始变量的线性组合形成几个综合指标(主成分),从而起到降维和简化问题的作用。

主成分与原始变量之间的基本关系

1. 每一个主成分都是原始变量的线性组合。
2. 主成分的数目大大少于原始变量的数目。
3. 主成分保留了原始变量绝大多数信息。
4. 各主成分之间互不相关(信息不重叠)。

主成分分析的基本理论

$\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_p)'$ 线性变换形成新的综合变量（即主成分） \mathbf{F}

$$\begin{cases} F_1 = u_{11}X_1 + u_{12}X_2 + \dots + u_{1p}X_p \\ F_2 = u_{21}X_1 + u_{22}X_2 + \dots + u_{2p}X_p \\ \dots\dots\dots \\ F_p = u_{p1}X_1 + u_{p2}X_2 + \dots + u_{pp}X_p \end{cases}$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{U}\mathbf{X}$$

主成分的求解

经过一系列的数学上的矩阵的转换之后,求解主成分的问题,即求解转换矩阵U,就变成了求解**特征根**和**特征向量**的问题了

主成分的求解

求解主成分的过程就是求满足三个原则的原始变量 X_1, X_2, \dots, X_p 的线性组合的过程，就是求出转换矩阵 U 的过程。

1. $U_i' U_i = 1$

2. F_1 与 F_2 互不相关

3. F_1, F_2, \dots, F_p 的方差是按从大到小排列， F_1 最大，为第一主成分。

主成分的求解

- 1.对原始变量 $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_p)'$ 而言,协方差矩阵或相关矩阵正是对各变量离散程度与变量之间的相关程度的信息的反映。
- 2.为了保留原始变量尽可能多的信息,就是在求主成分时的方差和尽可能接近原始变量方差的总和。
- 3.因此,求解主成分时,总是从原始变量的协方差矩阵或相关矩阵的结构分析入手。

● 协方差

定义 称 $E([X - E(X)][Y - E(Y)])$

为 X, Y 的协方差. 记为

$$\text{cov}(X, Y) = E([X - E(X)][Y - E(Y)])$$

称
$$\begin{pmatrix} D(X) & \text{cov}(X, Y) \\ \text{cov}(X, Y) & D(Y) \end{pmatrix}$$

为 (X, Y) 的协方差矩阵

逻辑框图

选择初始变量

度量或取值范围相同？

否

是

分析协方差矩阵

分析相关矩阵

特征值

标准正交特征向量

是

是否有接近零的情况

其他处理

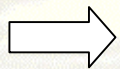
否

主成分

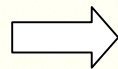
对主成分进行分析

深入研究

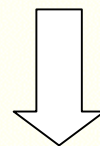
原始数据



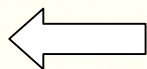
标准方差



相关矩阵

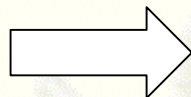


特征值, 方差贡献率
累计方差贡献率

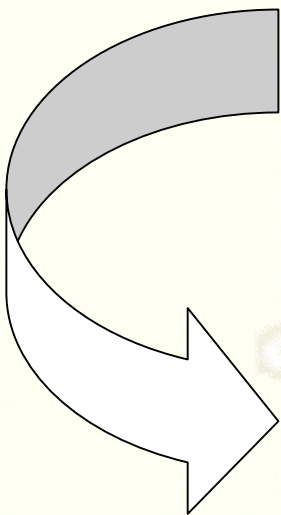


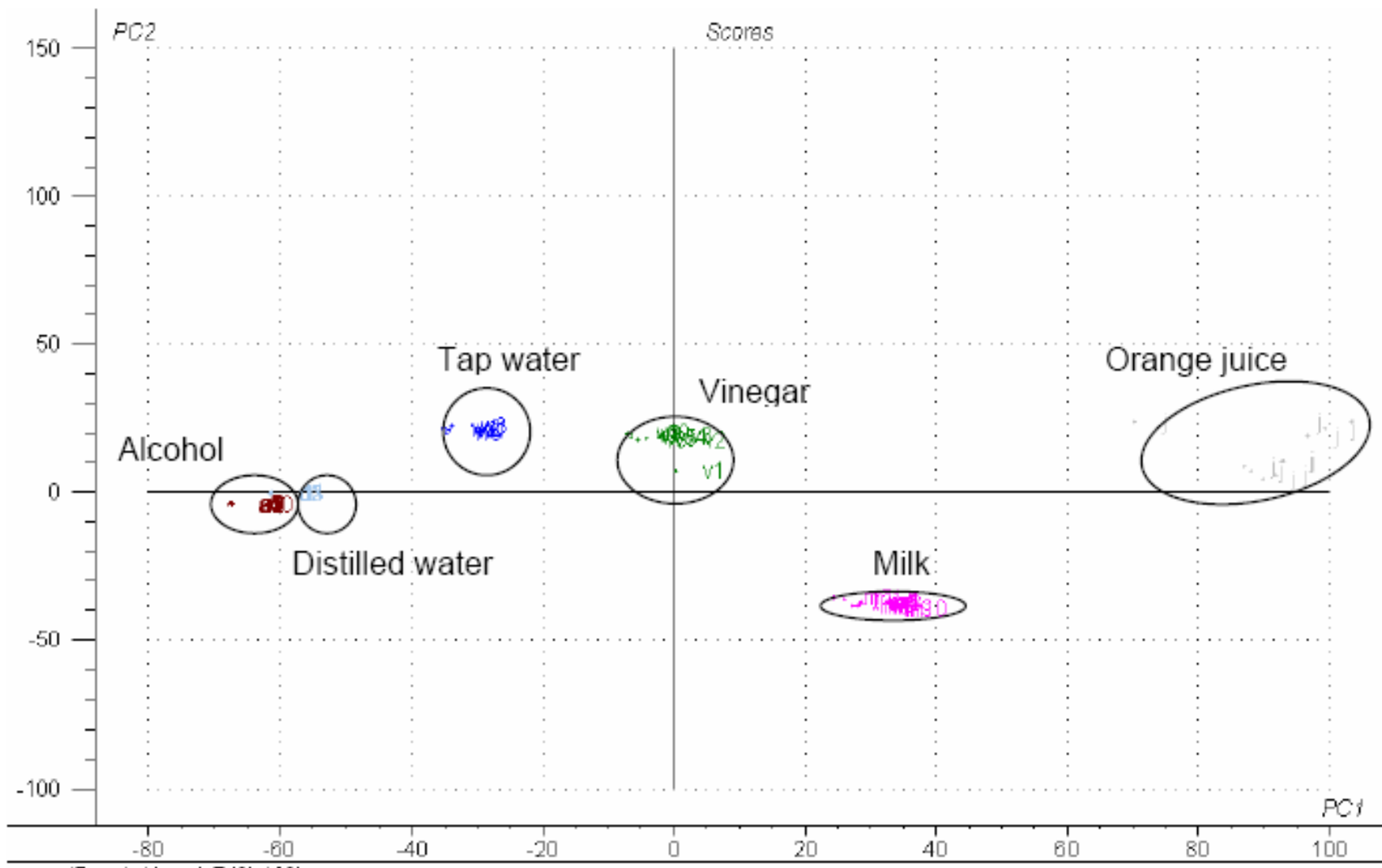
因子载荷

作图



分析





normalResult, X-expt: 74%, 10%

图 三产地川芎各10个色谱图的叠加

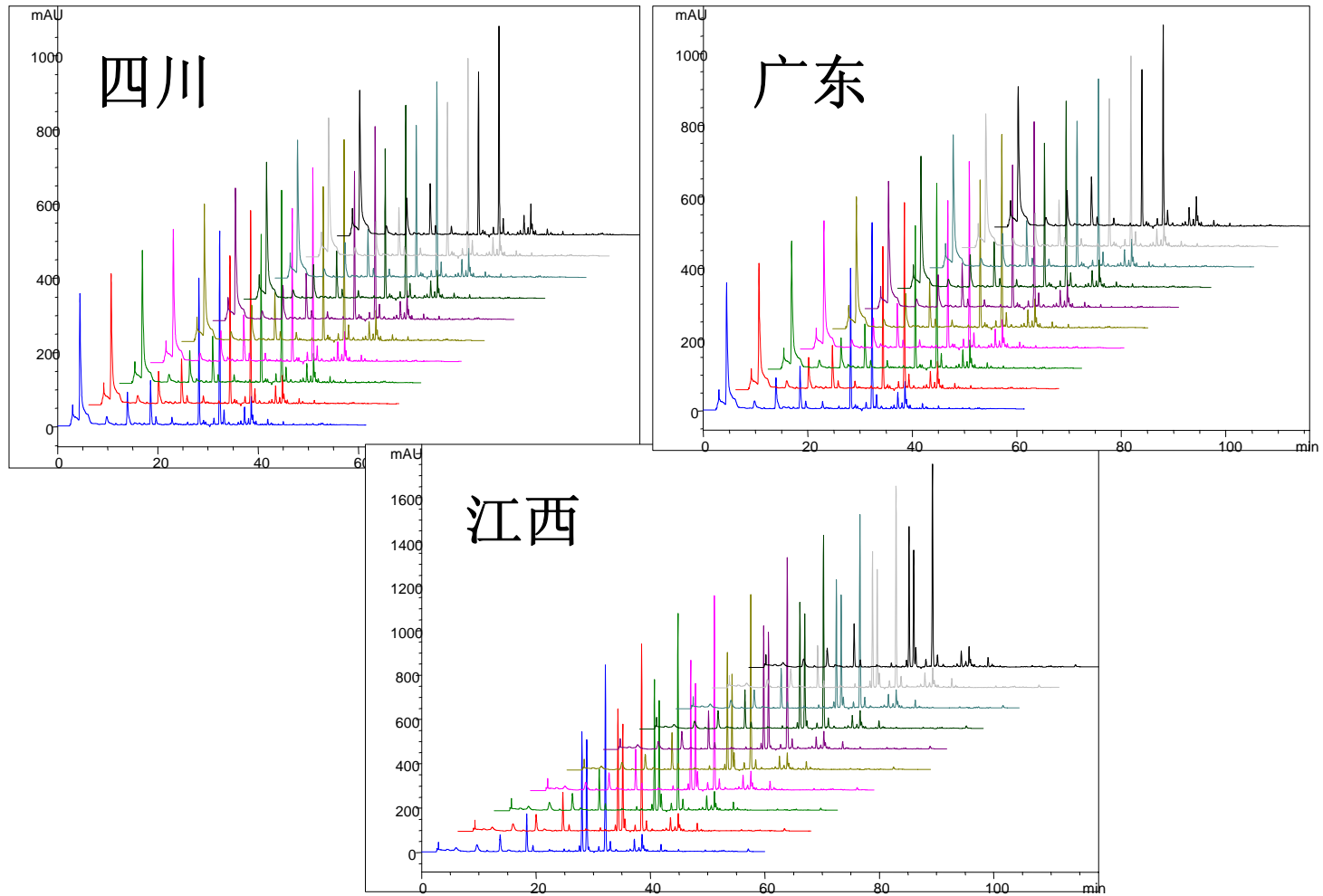
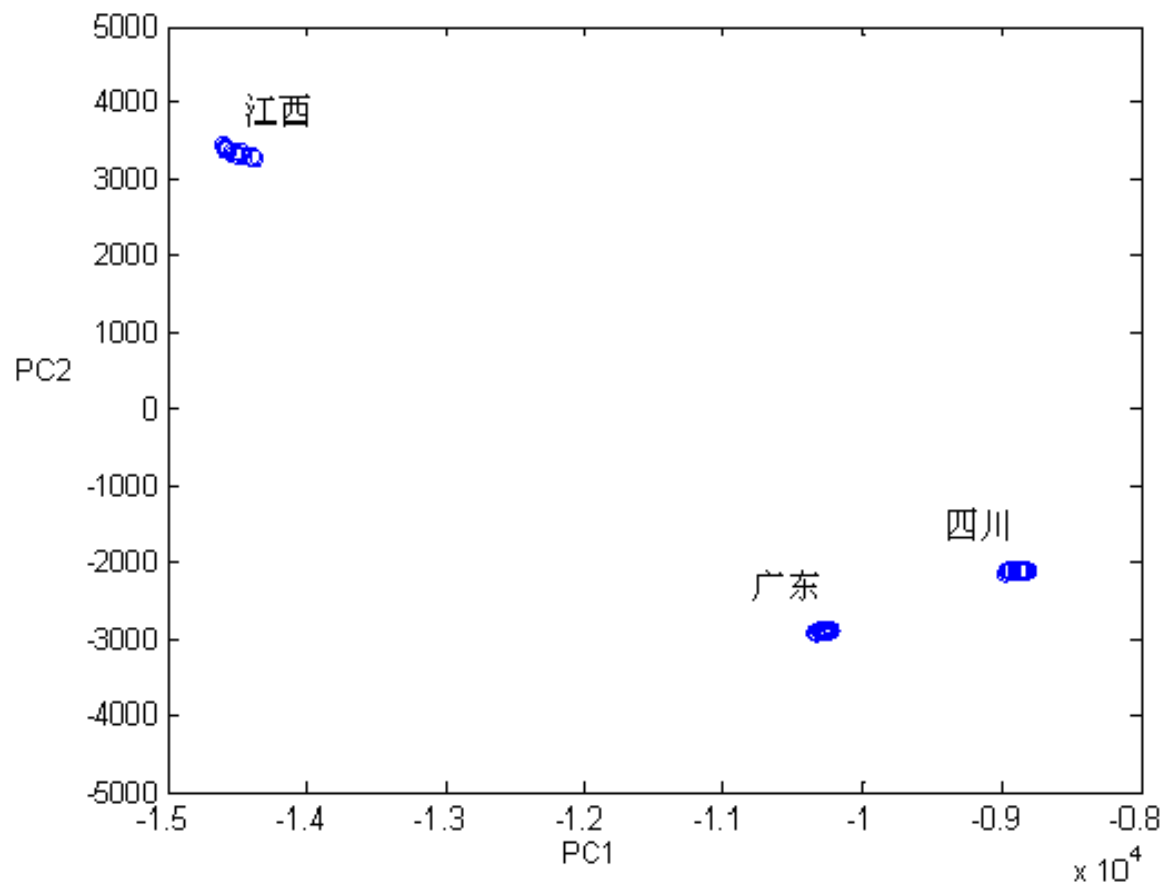


图 三个产地的川芎的PCA投影图



智能感官系统

广义

电子鼻：对气体监测

电子舌：对液体监测

无交互感应芯片

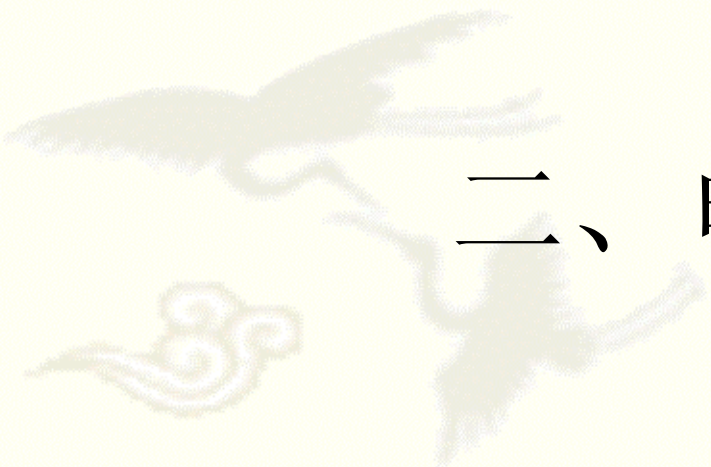
狭义

电子鼻：对气体监测

电子舌：对液体监测

有交互感应芯片

二、电子鼻



什么是电子鼻？

- 电子鼻是利用气体传感器阵列的响应图案来识别气味的电子系统，它可以在几小时、几天甚至数月的时间内连续地、实时地监测特定位置的气味状况。
- 电子鼻主要由气味取样操作器、气体传感器阵列和信号处理系统三种功能器件组成。
- 电子鼻识别的主要机理是在阵列中的每个传感器对被测气体都有不同的灵敏度，例如，一号气体可在某个传感器上产生高响应，而对其他传感器则是低响应；同样，二号气体产生高响应的传感器对一号气体则不敏感，归根结底，整个传感器阵列对不同气体的响应图案是不同的，正是这种区别，才使系统能根据传感器的响应图案来识别气体。

电子鼻是由多个性能彼此重叠的气敏传感器和适当的模式分类方法组成的具有识别单一和复杂气味能力的装置。

电子鼻技术的基本原理

电子鼻的工作可简单归纳为：传感器阵列—信号预处理—神经网络和各种算法—计算机识别(气体定性定量分析)。从功能上讲，气体传感器阵列相当于生物嗅觉系统中的大量嗅感受器细胞，神经网络和计算机识别相当于生物的大脑，其余部分则相当于嗅神经信号传递系统。

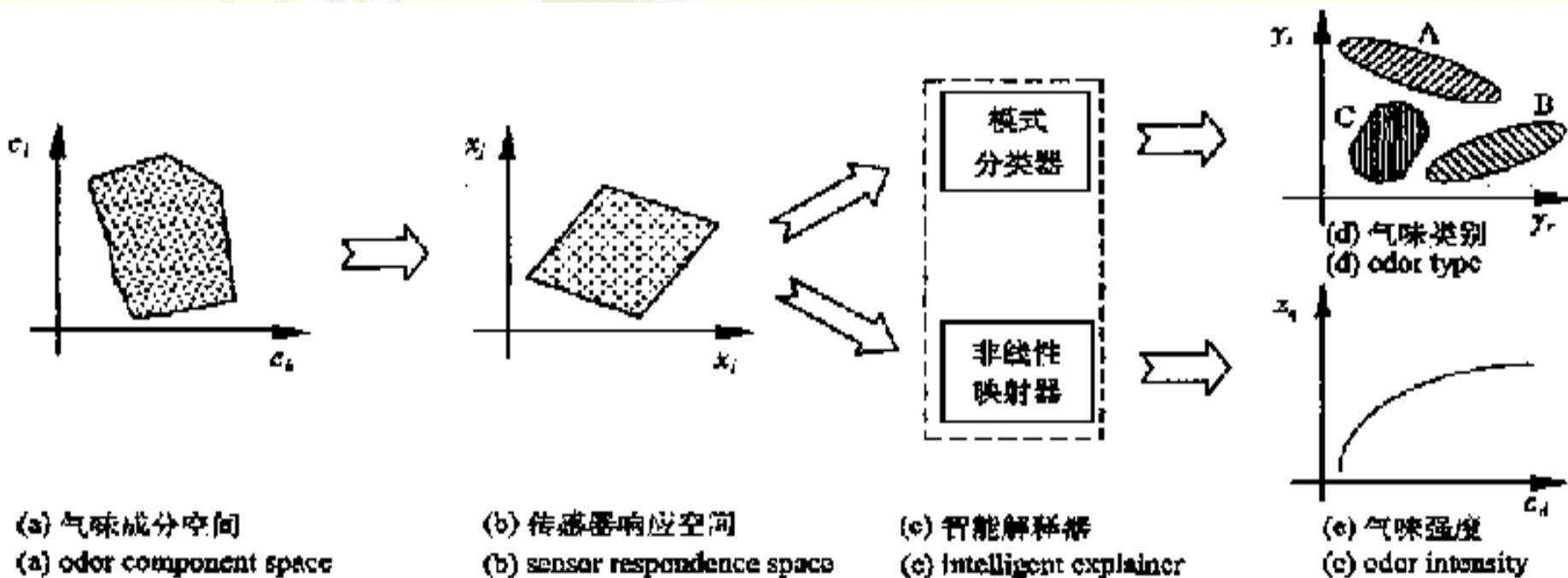
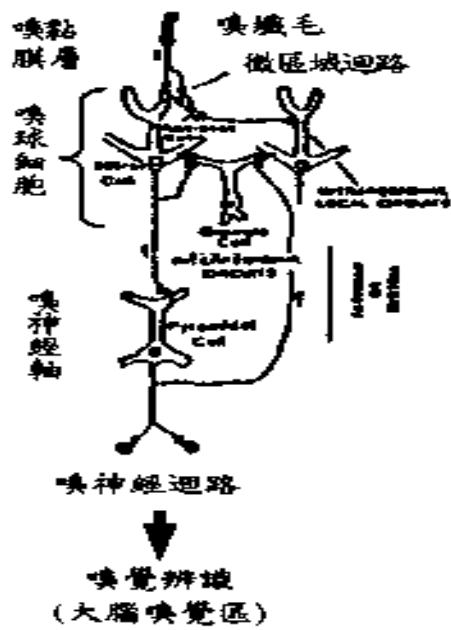
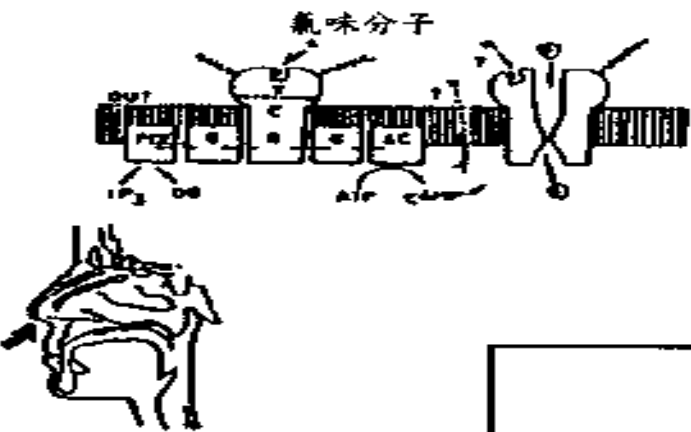


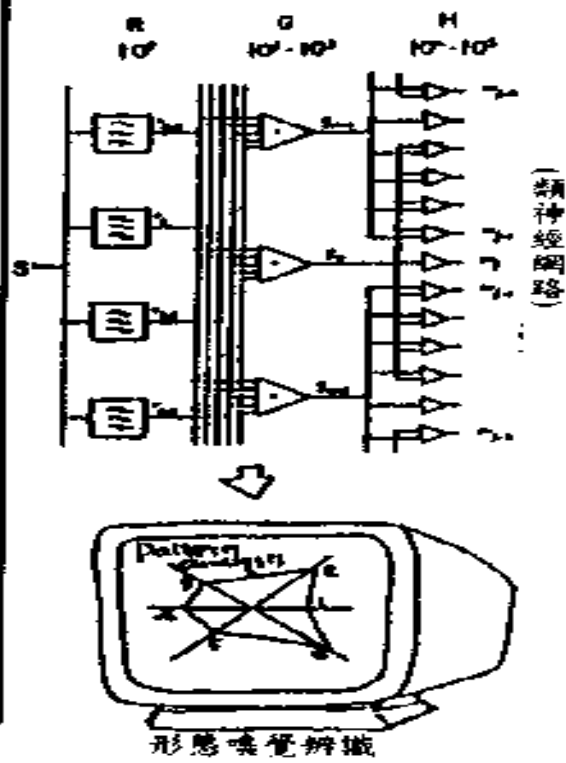
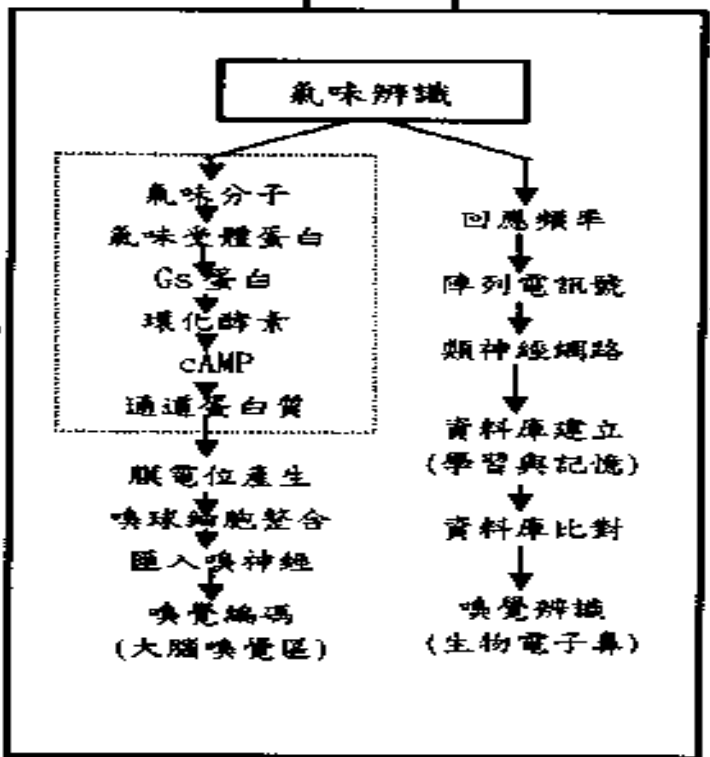
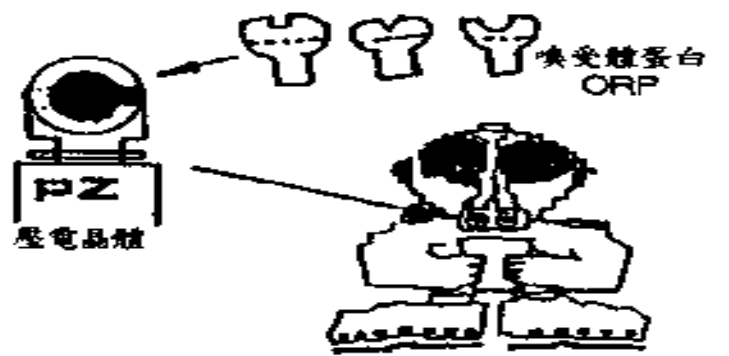
图 2 电子鼻对气味的分析过程

Fig 2 Analytic process of an electronic nose to odors

人類鼻子(Human nose)



生物電子鼻(Bioelectronic nose)



圖四：與人類嗅反應機轉類似的生物電子鼻模式系統。

- 作传感器的材料必须具备两个基本条件:

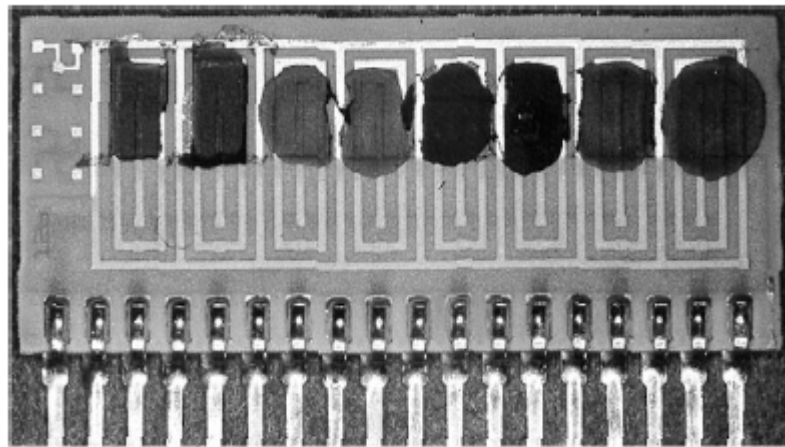
- 1) 对不同的气味均有响应,即通用性要强,要求对成千上万种不同的臭味能在分子水平上作出鉴别。

- 2) 与臭味分子的相互作用或反应必须是快速、可逆的,不产生任何“记忆效应”。

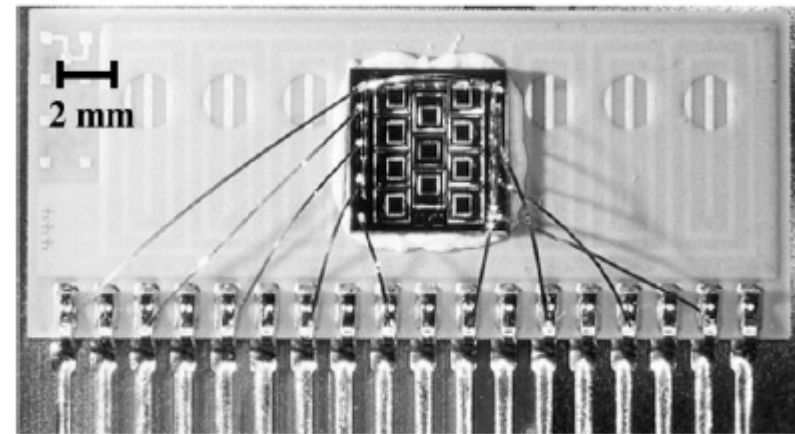
金属氧化物型传感器已被普遍应用在电子鼻中。最常见的材料有锡、锌、钛、钨和铈的氧化物,并掺入像铂和钯等贵金属催化剂。

酞菁类聚合物是有机半导体敏感材料的代表,它们所具有的环状结构使得吸附气体分子与有机半导体之间产生电子授受关系。不同的酞菁聚合物可选择如真空升华技术、LB膜技术、旋涂技术和自组织膜技术等制膜技术在检测器件上制得薄膜型气敏元件,并可制得传感器阵列,使其与计算机模式识别技术结合使用。

聚吡咯、蒽、二萘嵌苯、 β -胡萝卜素等近年来也被用作有机半导体气敏材料受到人们关注。



(a)



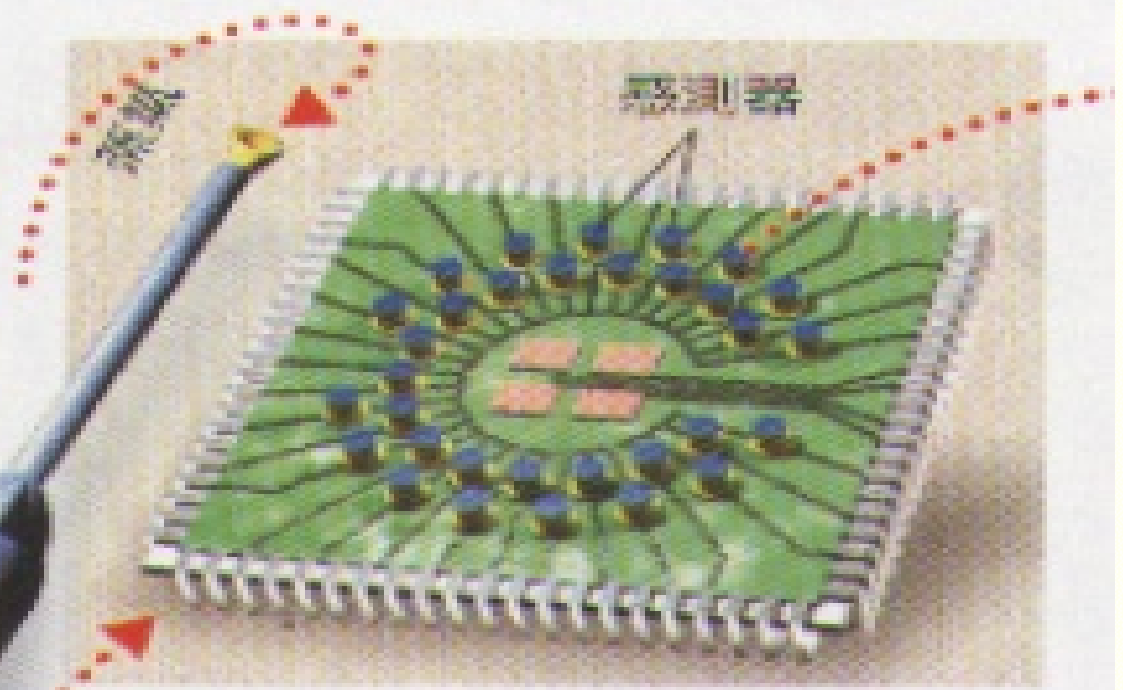
(b)

Fig. 6. Photographs of gas sensors with polymer-carbon black films deposited: (a) on a custom built low-temperature co-fired ceramic substrate and (b) on a micromachined chip attached to the ceramic substrate.

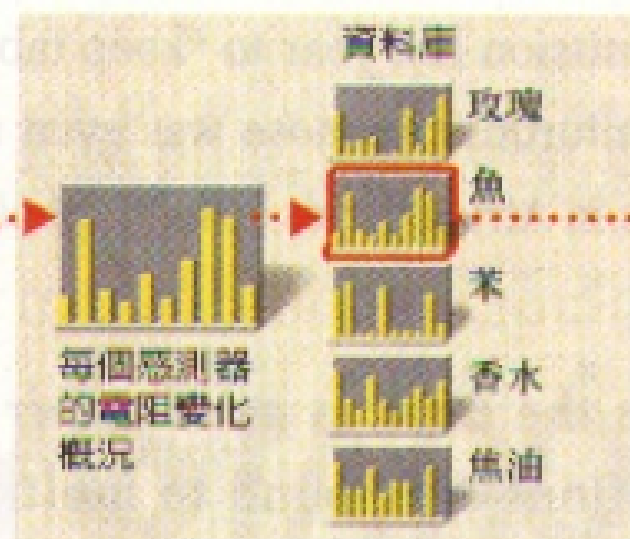
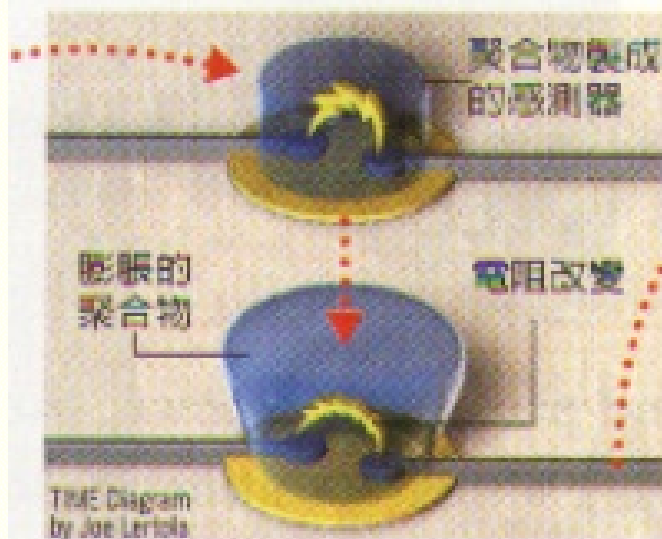
2001 美国《Micromachined polymer-based chemical gas sensor array》

电子鼻原理示意图

電子鼻怎麼聞東西



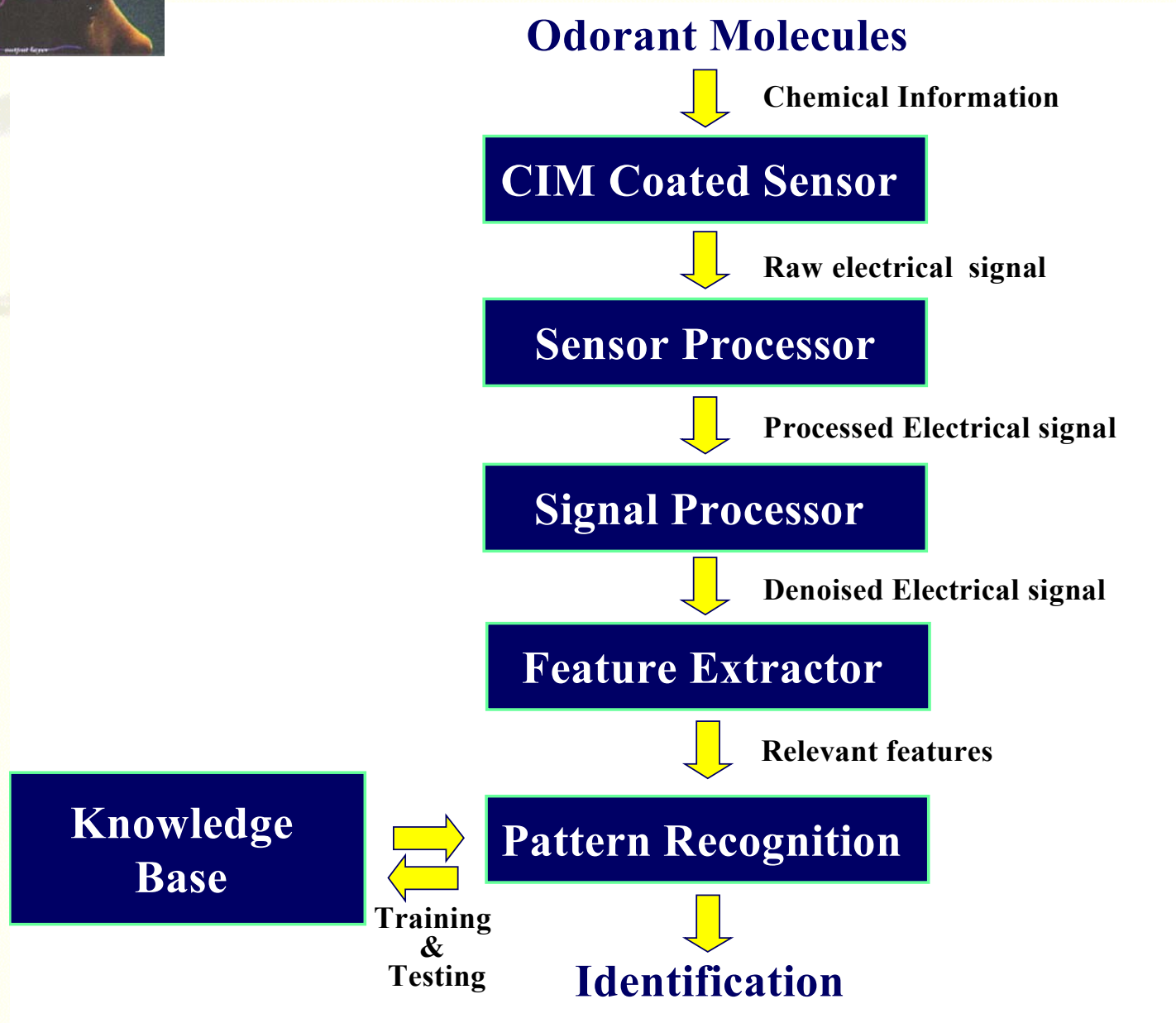
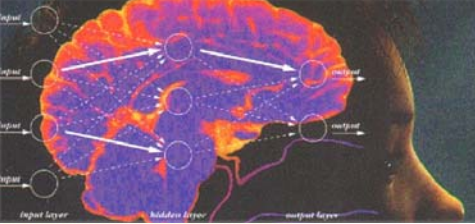
- 1** 有味道的蒸氣經由一個天線狀的探測器進入。把氣味的化學成分導入一個含有三十二枚感測器的電路板



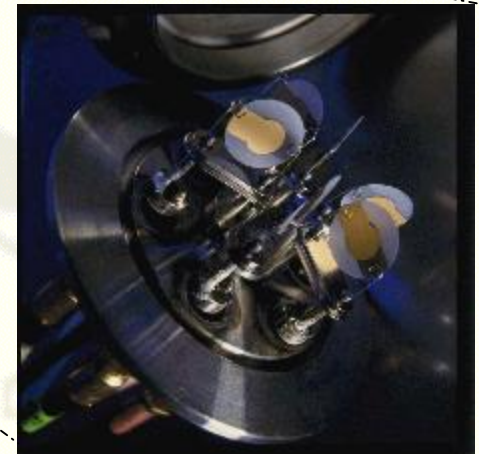
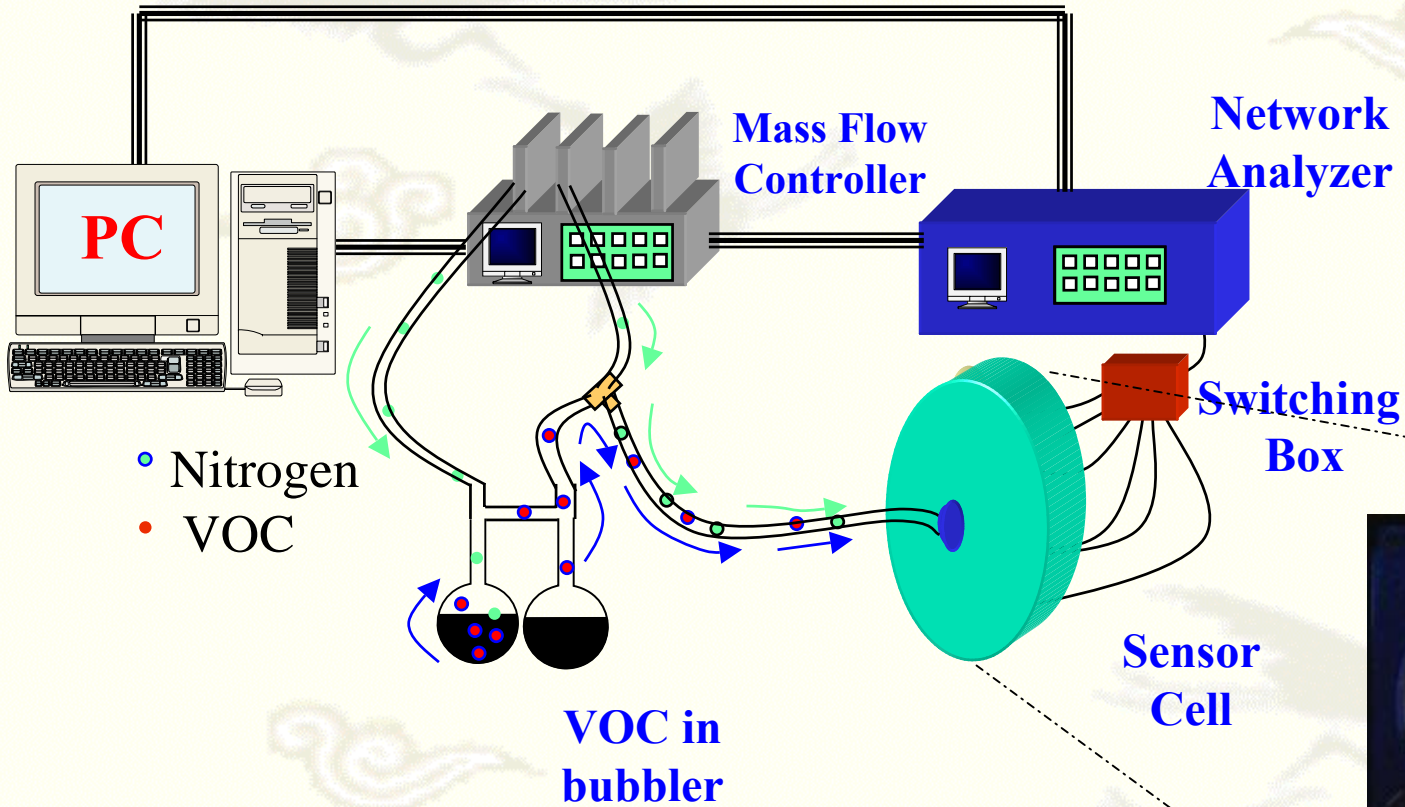
2 感測器由聚合物製成，這些聚合物接觸到蒸氣會膨脹，因而增加電阻。每一枚感測器會對氣味的一種特性產生反應

3 將電阻模式和資料庫中儲存的電阻概況加以比對，以辨別出是哪一種氣味。理論上，這項裝置可以經由訓練來辨別出幾十億種氣味

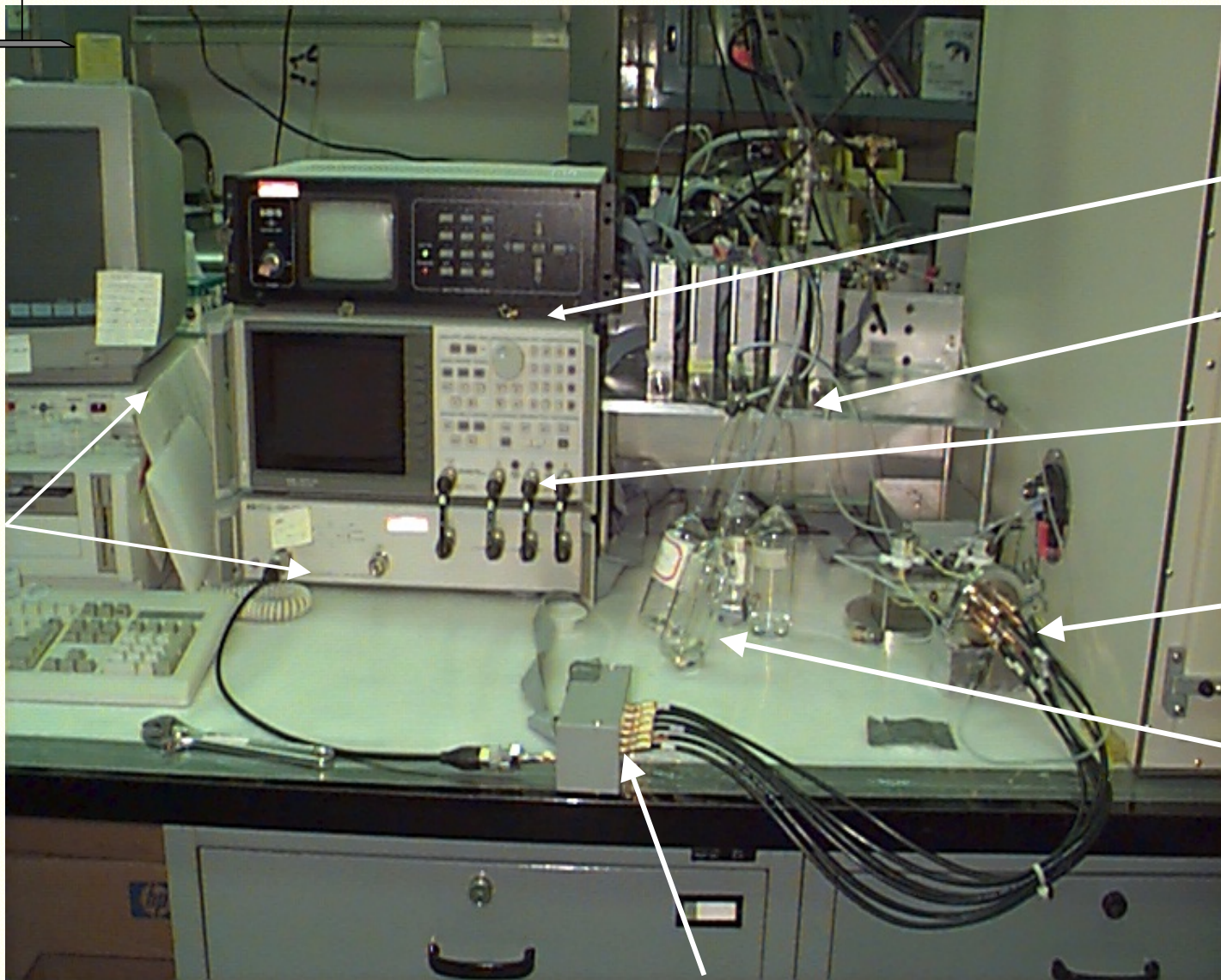
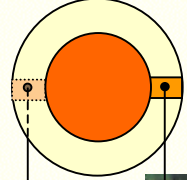
Electronic Nose Systems



Experimental Setup



EXPERIMENTAL SETUP



Post-It
notes

Mass Flow
Controller

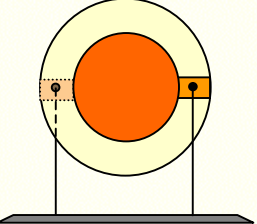
Mass Flow
Meter

Network
Analyzer

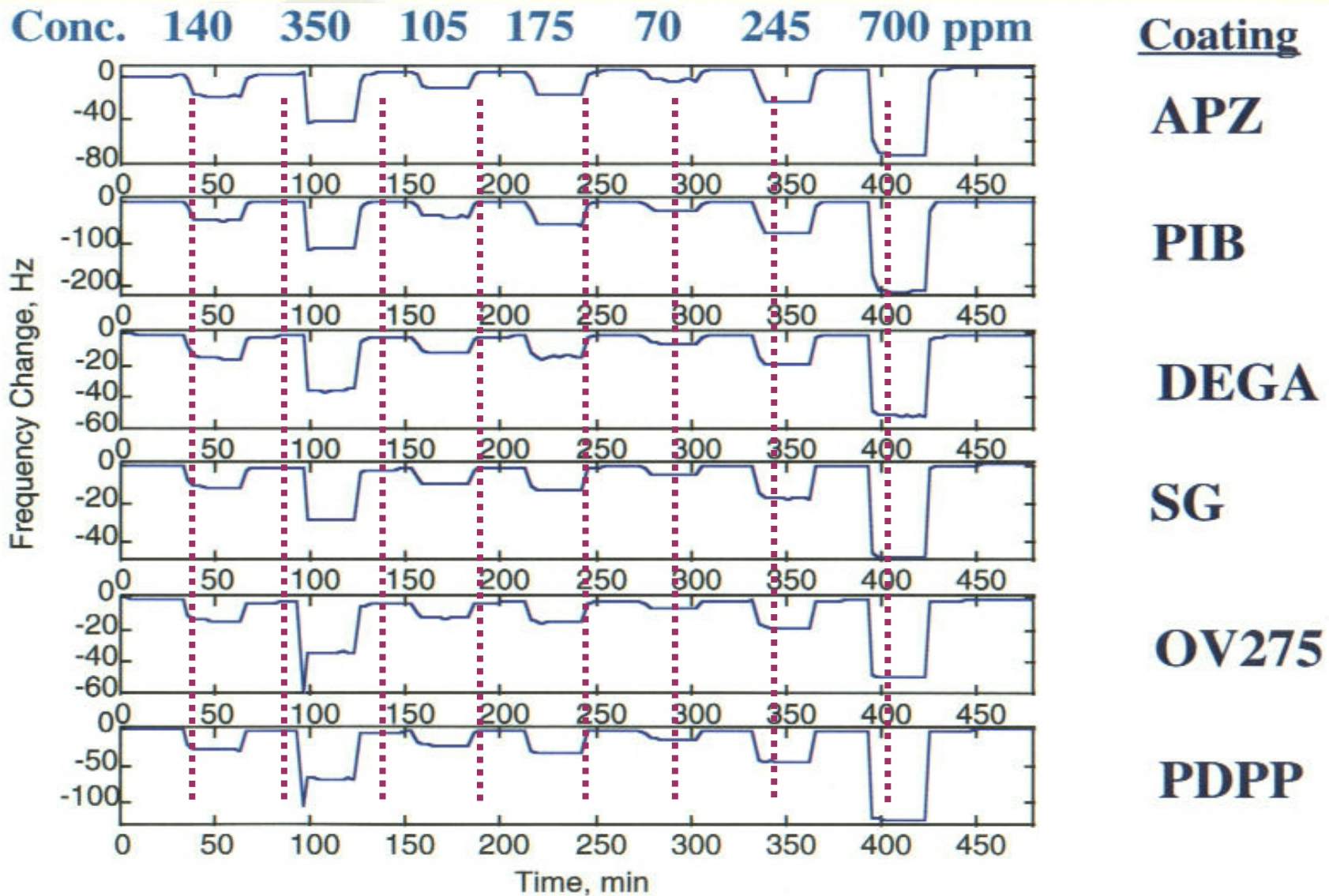
Sensor
Cell

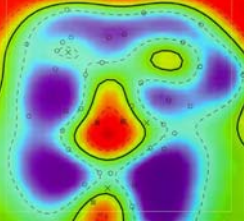
Gas
Bubbler

Switching
Box

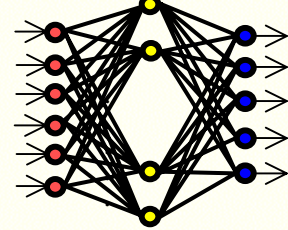


How Does Odor Signal look Like?





Identification of VOCs



Raw Sensor Readings (6-D)

Preprocessing

Filtering, Normalization,
De-trending, etc.

Increasing Pattern
Separability

Fuzzy nose (FNOSE),
Feature range stretching, or
Nonlinear cluster transformation

Neural Network
Training

Multilayer perceptron
LEARN++ (for incremental learning)

Neural Network
Validation

Classification

VOC Identification

商品化的电子鼻

表 1 一些商品化的电子鼻

Tab.1 Some commercial electronic noses

名称	传感器阵列类型	传感器 个数	主要应用对象	生产厂商 与国别	参考 文献
便携式气味监测仪	金属氧化物半导体	6·8	一般可燃性气体	美国	[1]
智能鼻 Fox2000	金属氧化物半导体	12	一般可燃性气体	Alpha 公司, 法国	[1]
模块式传感器系统 MOSES II	导电聚合物, 金属氧化物半导体, 石英晶振	24	橄榄油, 有机气体, 塑料, 咖啡	Tubingen 大学, 德国	[3,6]
气味警犬 BH114	导电聚合物, 金属氧化物半导体	16	一般可燃性气体	Leeds 大学, 英国	[11]
香味扫描仪 Aromascan	导电聚合物	32	食品, 化妆品, 包装材料, 环保	路易发展公司, 英国	[1]

表 2 商业化的电子鼻^[31]

Tab.2 Commercialized electronic nose

公司名称	所在国家	所用传感器类型	所用传感器数目
AirSense	德国	MOS	10
Alpha MOS	法国	MOS/ CP/ QCM	达到 24
AromaScan	英国	CP	32
Bloodhound Sensor	英国	CP	14
HKR SensorSysteme	德国	QCM	6
Lennartz electronic	德国	MOS/ QCM	达到 40
Neotonics	美国, 英国	CP	12
Nordic Sensor Technologies	瑞士	MOSPET/ MOS/ IR/ QCM	达到 15
RST Rostock	德国	QCM/ MOS/ SAW	达到 6

注: MOS 为金属氧化物传感器; CP 为导电聚合物传感器; QCM 为石英晶体谐振传感器; IR 为红外线光电传感器; SAW 为声表面波传感器; MOSPET 为金属氧化物半导体场效应管传感器。

電子鼻的應用範圍

- 在經過適當的訓練後，電子鼻可以辨識出各種稻米，以及稻米的產地。
- 疾病的偵測——Osmetech的電子鼻能嗅出尿道感染的七種病菌中的六種。
- 食品的品质監測——電子鼻能嗅出食物是否已變質或腐壞。
- 動植物習性的研究——電子鼻可以分辨出不同種類的非洲野貓的味道變化。

- 电子鼻具有便携及实时、在线、原位分析等特点,可用于气味鉴别、复杂环境下气体浓度鉴别和可燃气体、有机挥发物或有毒气体的鉴别,具有广泛的应用前景。
- 电子鼻技术的长处在于对气体进行定性分析。近20年来,电子鼻研究取得了长足进展。尽管受敏感膜材料、制造工艺、数据处理方法等方面的限制,电子鼻的检测与识别范围与人们的期望还存在距离,但是,将之应用于食品、化妆品、香料香精等轻工业品香气质量评定的时机已经成熟了。