

- (1980).
- [15] H. Oesterreicher, H. Bittner, *J. Less-Common Met.*, **73**, 339(1980).
- [16] K. Aoki, A. Yanagitani et al., *Mater. Sci. Eng.*, **97**, 35(1988).
- [17] V. Shitikov, G. Hilscher et al., *J. Less-Common Met.*, **102**, 29(1984).
- [18] H. Oesterreicher, H. Bittner, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 83(1978).
- [19] J. M. Park, J. Y. Lee, *J. Less-Common Met.*, **160**, 259(1990); **167**, 245(1991).
- [20] G. Triantafillidis, L. Pontonnier et al., *J. Less-Common Met.*, **172**, 183(1991).
- [21] H. Yayama, O. Ichinomiya et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L621(1983).
- [22] 吉川修弘等, 公開特許公報(A), 昭 6290850.
- [23] Y. Moriwaki, T. Gamo et al., *J. Less-Common Met.*, **174**, 1211(1991).
- [24] H. Miyamura, N. Kuriyama et al., *J. Less-Common Met.*, **174**, 1205(1991).
- [25] S. Venkatesan, M. Fetcenko et al., *Proc. Intersoc. Energy Convers Eng. Conf.*, **24** th(Vol3), 1659(1989).
- [26] M. A. Fetcenko, S. Venkatesan et al, *IBA Conference Seattle, Washington (1990)*.

智能嗅觉的发展和挑战

杨芑原 王小如 李权龙 杨成隆 王志勇 袁东星

(厦门大学化学系近代分析化学研究所, 361005)

智能嗅觉的发展经历了缓慢的, 曲折的成长过程。就其原因来看, 一方面是由于嗅觉传感器的发展速度远远落后于视觉传感器的发展^[1], 另一方面是由于对人类嗅觉在识别各类气体时的生物、物理和化学的机制不甚清楚。本文关注的主要是嗅觉传感器和嗅觉智能识别的发展。

现代科学技术和工业生产对智能嗅觉的需求日益增加。最明显的例子是人鼻和狗鼻的模拟。众所周知, 狗鼻子在识别痕迹量气味方面的能力使人类感到望尘莫及。人工狗鼻子在海关、公安和国家安全方面的作用不可低估。即使是普通的人工鼻子, 在许多危险和易泄毒生产科研环境中有着不可忽略的作用。另一个例子是在本世纪末可以看到的高科技产品—智能机器人, 必须具有类似人一样的嗅觉及识别体系。因此作为一种高科技研究, 人工智能嗅觉面临着极其严峻的挑战, 同时也具有广阔的发展前景。

一、嗅觉传感器

一般嗅觉包括人类鼻子所能区分的香, 臭, 酸气, 酒气等气味, 广义的还包括人类不能识别的无味气体如氧, CO₂ 等。嗅觉传感器的工艺

基础是气体传感器。但显而易见的是, 仅仅气体传感器还不能成为嗅觉传感器。

气体传感器在环境监测, 工农业生产, 医学等方面起着重要的作用。近些年它的发展较为迅速^[2], 但仍不能满足实际要求。这些传感器的选择性, 灵敏度, 重现性都较差。特别是单个传感器一般只能检测一种气体, 当其他气体存在时将严重干扰该气体的测定。同时在实际应用中也受到周围条件的限制, 比如温度, 湿度。气体传感器一个最大的问题是目前大部份产品都是单维的, 体积都较大, 因此, 以目前商售气体传感器为基本单元来构造嗅觉传感器, 实际上是很难行得通的。

嗅觉传感器不同于一般气体传感器的显著特点是它的通用性(选择性并不重要), 敏感性(检测灵敏度极高), 和多维性(几十个乃至上百万个传感器)以及携带性(体积小, 重量轻)。

人类嗅觉系统的气味传感器即嗅觉神经元细胞有 10 亿个之多, 这些传感器气味响应很广泛, 它们以一定方式排列, 被称为嗅觉单元矩阵。气味物质吸附到嗅觉器官的嗅觉细胞上, 会使膜电位发生变化, 嗅觉细胞的上皮呈现黄到褐的颜色。这些嗅觉传感器大约可分为 30 多种不同类型的嗅觉器, 它们对同一类气味的

气体有着不同的响应特性,某些类的嗅觉细胞对特定的气味有着极高的灵敏度。

这些传感器的输出被送入到嗅泡中。嗅泡是一种低级嗅觉识别系统,可以从大量的传感信息中提取有用的部份并具有简单的识别功能,因此嗅泡实际上是一个很有效的信号过滤器和识别器。从嗅泡出来的信息被传入大脑,并在那里进行高级的识别思维,以确定气味的种类和强度。

从上述讨论可知,实现智能嗅觉的第一步,是要模仿一个嗅觉系统,它具有多维阵列嗅觉传感器,对气味的感知通用性好,灵敏度高,且体积小重量轻。

有希望形成阵列传感器的气体传感器可举例如下:

1. 金属氧化物薄膜型气体传感器 金属氧化物(如 ZnO 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 C_6O 、 SnO_2 等)做成的半导体气敏元件^[9-11]在低浓度区域(3.0 ppm 以下)对可燃性气体和某些有毒气体具有较高灵敏度,制法、用法比较简单、价格便宜以及响应速度快,但它对气体选择性差,元件参数分散,而且必须加热,易中毒,近几年利用薄膜技术、超粒子薄膜技术^[7-8]制造的金属氧化物气体传感器具有灵敏度高(可达 ppb 级)、一致性好,小型化、易集成的优点,将超微粒子膜技术与集成技术相结合制作集成化超微粒子气体传感器,这种传感器与图形识别技术结合可研制冷化学电阻型人工鼻。

2. 压电晶体传感器 利用压电晶体及其表面声波随吸附物质变化检测气体的方法早在 70 年代就有报道,人们采用这种方法成功地检测空气中的污染气体 NH_3 、 NO_2 、 SO_2 、 SO_3 、 CO 以及 HCl 、 TNT ^[9-11]等,灵敏度达到 ppb 级。但这些报道通常都是用于检测单个气体,且受温度、湿度、流速等影响较严重。近年来国外曾报道采用压电晶体阵列,可用于检测 4 种混合气体^[12],但要实际应用还有很多方面要研究: 1) 气体范围要扩大, 2) 仪器要小型化, 3) 测试条件不能太苛刻。由于压电晶体传感器中所镀的敏感膜不同,检测气体就具有一定的选择性,

据此可在一片金属膜电极上,选择不同有机物敏感膜^[13]做成传感器阵列再采用化学计量学的方法来扩大传感器的应用范围。

3. 用 L-B 膜作为基质的传感器及其他镀膜技术传感器 L-B 技术是本世纪 30 年代由 Langmuir 和 Blodgett 提出,并建立的一种有机高分子单分子膜堆积技术,即在水气界面上将分子加以紧密排列,然后转移到固体载体上的技术。L-B 膜极薄(nm),用它作为传感膜的基质,加上识别系统,可研制出响应时间快,灵敏度高、气能优异的气敏传感器^[14-15]。可在常温下使用,并能与平面硅微电子技术兼容,易实现小型化、集成化,现在研究较多的是酞花菁及其金属络合物^[16]。利用它们在不同条件下对不同气体有不同气敏度这一特点做成传感器阵列,再采用图形识别技术来补偿各种酞花菁间的交叉敏感,从而可以对气体成分进行分析。

从长远发展的眼光来看,酶传感器,微生物传感器,免疫传感器等生物传感器也是较有希望的但从目前工艺水平来看,它们距离集成生物传感器的阶段还甚远。不管是普通镀膜方法或 LB 技术,有机和高分子材料,特别导体和半导体有机高分子的应用都起到了重要的化学修饰作用,可使嗅觉传感器出现新的转机。硅-乙二醇共聚物薄膜对麻醉性气体氟烷有很好的响应,氰苯丙基物 OV-225 对甲醇和甲苯却是非常灵敏的^[17]。

在电极上现场镀高分子导电膜已有了许多报道,如镀苯胺测 H_2N ^[18],镀聚吡啶测酒气^[19],镀金属酞花菁测 NO_2 ^[20]。酞花菁及其金属络合物特别适合于镀膜或 LB 方法^[20]。卟啉也很适合于 LB 膜技术,其膜的电导对气味可有 3 个数量级的变化^[21]。镀四异丙苯基苯氧基酞菁衍生物和十八烷醇混合膜可用于测碘化物气体。有人用镀双十八烷基二甲基铵聚苯乙烯的方法来实现对臭味和香味的识别,其功能类似于嗅泡^[22]。还有用镀聚乙烯顺丁烯二酸(马来酸)或镀氟化物的高分子(FPOL),或镀聚 3-氯-1,2-环氧丙烷^[23]的方法来实现嗅觉。

二、多维气味传感器及其计算机识别模式

多维气味传感器与单个气体传感器在特性上有着质的区别。单个传感器对气味的响应可以用强度来衡量,而当多维传感器暴露在气味中时,除了各个传感器有的响应之外,在多维传感器组成的响应空间中会形成响应模式,这种模式经过一定数学处理后,可以用图形来表示^[22,24],如条形,星状,线性分类,树状图案等。根据图案的特性,可以识别气味的类型。对这种模式的识别以及图案的表示,实际上是多维气味传感器的计算机图形模式识别过程^[25],这种计算机识别技术在混合气味存在时对鉴别其中每个成份的存在与否特别有效。目前常用的识别方法^[25]有相关方法,最小二乘法,聚类方法,主成份分析,偏最小二乘法等。

计算机嗅觉识别值得一提的是计算机模拟神经网络^[26]。上述的各种识别方法没有一种是模仿人类嗅觉识别系统的,模拟神经网络有能力通过训练学习外部环境。训练是指调查体系对一系列已知的输入作出正确的反应,学习是指人工神经网络在解决有关的一些问题能得到正确的答案。人工神经网络的其本过程单元是节点,它们与生物体系中的神经元非常相似。

每一个节点有许多带有权重的输入,这些输入可以是外部触发的信号,或者是从别的节点过来的信号。输入部分与生物神经元中的树突非常类似,而权重表示树突连接的强度。在方向符号中这些强度可以是正负,取决于体系对这些信号是吸收还是排斥。这些权重了的信号被加合,形成了一个线性的或非线性的传递函数信号。

由众多这些节点组成的网络是一种称为正向网络,包括输入层,隐蔽层,和输出层。输入层连接的实际上是一系列气敏单元。输入层的节点将权重后的信号传入隐蔽层。在输入层节点和隐蔽层节点之间的连接强度由权重决定,隐蔽层每个节点的权重是带有方向的矢量,这

些权重的大小可以在学习过程加以调整。每一层还具有一个输入偏流节点以调整数据中任何非零的偏量隐蔽层的节点输出实际上是该节点的带权重的输入信号的加合。

在学习过程中,输入信号模式以及相应的输出信号通过不断调整权重而被网络识别。识别后的误差用反传递的方法送回网络以决定调整权重的过程。当实际输出的结果与期望输出的结果相差无几时,训练过程停止。

三、智能嗅觉识别

无论是目前工业水平和实验室水平的多维嗅觉传感器,还是先进的人工神经网络系统,距离实际的智能嗅觉识别还相差甚远。

究竟如何向智能嗅觉识别的方向迈进呢?下面给出主要几个方面的发展方向。

1. 集成化多维传感器 必须研制集成度较高的多维传感器平面阵列,嗅元应高达 100×100 以上,类似象 CCD 视觉传感器一样^[27]。虽然 10^4 个传感器距离人鼻 10^9 个嗅觉细胞还差很远,但至少可以在阵列数目上有量的突破。从前面的讨论可知,在半导体传感器阵列施加镀膜技术可能是今后发展的重要方向之一。

2. 鼻结构嗅觉传感器体系 从鼻的结构可知,气味气体必须动态地流经鼻道才能被嗅觉感官检测。换句话说,嗅觉感官接收到的是动态平衡下的气体分子。当我们在闻气味时,若不吸气,尽管气味已渗入到鼻孔中,我们对气体的感觉仍然比较迟钝。而当我们的鼻子处于不断的吸气呼气过程时,我们对气味的感知要敏感得多。由此我们可以推测,鼻子对脉冲形的信号识别能力较强。

因此,可以推测筒状结构的传感器阵列的效果将最好,吸入气体有效接触面积最大,气味稀释的程度将较小。被检测气体的流动^[28]以及清洁气体的清洗,也是必不可少的。除了可以区分背景信号与气味分子的脉冲刺激外,还可防止传感器的中毒。

3. 电子模拟嗅觉鼻 计算机处理的是数字信号,而嗅味脉冲通常是电信号,数字信号处理

上要比电子信号的传递慢得多,因此,任何智能过程都必须通过类似大脑思维的传统做法在实际上受到了很大的挑战。低级动物的大脑并不发达,但其嗅觉系统却比人类的识别能力强得多^[28]。

我们把不通过大脑思维的智能称为初级智能。这种智能嗅觉完全可以用电子模拟来实现,这种初级智能犹如象嗅泡那样的嗅觉过滤器或模糊识别器,它仅能分辨气味的类型而不在乎气味的确实组成,它对刺激气味强度的反应也犹如人耳对声音和人鼻对气味的响应是以分贝为单位,或者说响应与刺激强度的对数成正比。这样的嗅觉系统被称为电鼻^[29,30]。

电鼻子用处将相当广泛。一般所检测的混合气体中气味的类型不会太多。所以,当嗅觉传感器类型足够多时,电鼻子可以迅速地给出可能存在的气味及其强度。

4. 智能嗅觉识别 图 1 给出了解决计算机智能嗅觉识别问题的方框图。

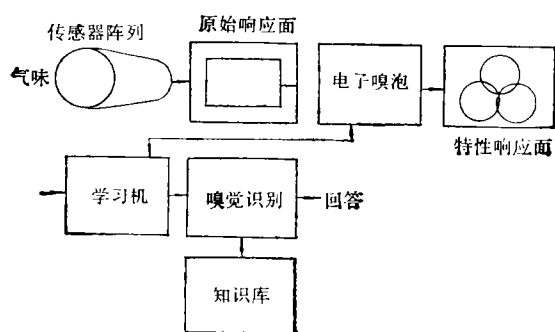


图 1 智能嗅觉识别方框图

由嗅觉传感器阵列对气味得到的响应是一个原始的嗅觉响应面,若把响应面放在二维平面上,就得到类似视觉阵列所对应的视象。这里,二维平面上的嗅觉响应面被称为原始嗅象。原始嗅象经过电子嗅觉模拟处理,形成了特性嗅觉响应面,或称特性嗅象。对所有这些特性嗅象的智能识别和组合识别,要比对原始嗅觉的识别容易得多。

理想的智能识别嗅觉应该是单芯片结构^[31],将图 1 中所包括的传感器阵列,信号电子处理, A/D 转换器和微处理器等单元集成在

同一芯片上,对嗅觉的智能识别软件也可被集成在芯片中,由微处理器控制运算,同样气味的数据库也可被硬件化、集成化。对嗅觉模式识别可采用反馈和逆向训练的办法。根据嗅觉知识库提供的气味模式,可得到特性嗅象,再与实际得到的相同气味的特性嗅象作比较,从而可调整电子嗅觉系统和人工智能识别系统。

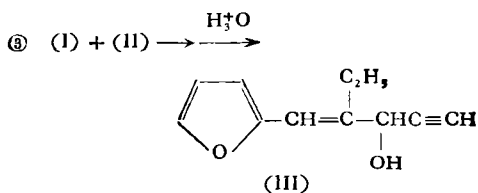
四、小 结

总而言之,智能嗅觉识别目前仍然为实验室范围的前沿研究课题,还有待于各方面基础研究的应用研究的发展。但多维嗅觉传感器的模式识别和电鼻,则很可能在近期内付诸于应用。至少商品电鼻子在本世纪末将会有广泛的市场。根据这一发展趋势,我国科研人员及厂家应密切关注和合作研制出具有特色的电鼻子和智能嗅觉。

参 考 文 献

- [1] Persaud, K. C., *Trends in Anal. Chem.*, **11**, 61 (1992).
- [2] Alder, J.F., *Anal. Proceed.*, **28**, 325 (1991).
- [3] Egashira, M., Shimizu, Y., Takao, Y., *Sens. Actuators, B*, **B1**, 108 (1990).
- [4] Shimizu, K., Wakabayashi, K., Shirae, K., *Chem. Sens.*, **7**, (Suppl. A), 113 (1991).
- [5] Sberveglieri, G., Groppelli, S., Nelli, P., Camanzi A., *Sens. Actuators*, **B3**, 183 (1991).
- [6] 娄向东,沈荷生,沈瑜生, *传感器技术*, (3), 1 (1991).
- [7] 易惠中, *传感器技术*, N(1), 1 (1992).
- [8] Ballarin, B., Brumlik, C. J., Lawson, D. R. et al., *Anal. Chem.*, **64**, 2647 (1992).
- [9] Ho, M.H., Guilbault, G.G., and Rietz, B., *Anal. Chem.*, **52**, 1489 (1980).
- [10] Lai, C.S.I., Moody, G.J., Thomas, J.D.R., *Analyst*, **111**, 511 (1986).
- [11] Hlavay, T., and Guilbault, G. G., *Anal. Chem.*, **49**, 1890 (1977).
- [12] Ballantin, D.S., Wohltjen, H., *Anal. Chem.*, **61**, 704A (1989).
- [13] Elmosalamy, M.A.F., Harris, N.K., moody, G. J. et al., *Anal. Proceed.*, **28**, 326 (1991).
- [14] Anzai, I., Osa, T., *Selective Electrode Rev.*, **12**, 3 (1990).
- [15] 卢崇考,关桂芳,周明军等, *传感器技术*(4), 1 (1992).
- [16] 秦树基, *传感器技术* (2), 6 (1992).
- [17] Nylander, C., Liedberg, B., Lind, T., *Sensors and Actuators*, **3**, 79 (1982/83).

(下转第 34 页)



仪 器

FT-80A 型傅里叶核磁共振波谱仪, 日本岛津 IR-408 型, Carlo Erba 1106 型元素分析仪, 上海产 WZS-I 型折光仪和北京青云仪器厂的 LBC-1 型离心薄层层析仪。

α -乙基-2-呋喃丙烯醛(I)的合成

500ml 磨口圆底烧瓶中加入 400ml 稀氢氧化钠, 100ml 乙醇, 37g 糠醛和 27.6g 正丁醛。瓶上装一液封搅拌器。室温下搅拌 5hr。向反应物中加入 50g 氯化钠, 用乙醚提取。无水硫酸镁干燥, 水浴上蒸去乙醚, 将残留物减压蒸馏。先蒸出原料糠醛(沸点 80°C/8KPa), 后蒸出浅黄色油状缩合产物 (I)。该产物沸点为 102°C/8KPa, n_D^{20} 1.5732。产量 45g, 产率 79%。

IR (液膜, cm^{-1}): 3123, 1021, 1628, 885, 751(呋喃环); 2715, 1678 (醛基); 2970—2817, 1473, 1385(烷基)。对照标准图 Prism 结果一致。

2-乙基-1-(α -呋喃基)-1-戊烯-4-炔-3-醇(III)的合成

在配有气体入口管和机械搅拌器的 1 升三

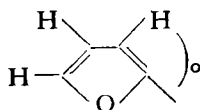
口烧瓶内, 放置 500ml 液氨, 并通入乙炔, 分批加入 2.3g 金属锂, 后滴加 38g 化合物 (I)。放置 20hr 以便挥发 NH_3 。加入约 300ml 冰和水分解固体残留物, 然后用 70ml 50% 硫酸酸化。甲苯萃取, 饱和氯化钠水洗至中性, 无水硫酸镁干燥, 过滤蒸去乙醚, 减压蒸馏得到 106°C/1.2KPa, 浅黄透明产品, 产率 56%。

经离心薄层精制样品, 测得 n_D^{20} 1.5831。结构鉴定结果如下:

元素分析 (按 $C_{11}H_{12}O_2$): 计算值(%); C 74.98, H 6.86。实测值(%); C 74.70, H 6.71。

IR (液膜 cm^{-1}): 3600—3300 (羟基, 散宽峰); 3123, 1628, 1021, 725(呋喃环); 3303, 2100 (炔基); 2925—2853, 1470, 1370(烷基)。

1H NMR (溶剂 $CDCl_3$, 内标 TMS) δ_H (ppm): 1.13(3H, t, $J = 7Hz$, $-CH_3$), 2.4 (2H, m, $-CH_2-$) 与 $-C\equiv CH$ 峰相重叠, 2.5(1H, d, $J = 2Hz$, $-C\equiv CH$), 4.85(1H, s, br, $-OH$), 6.26(1H, m, >C=C<), 6.4—7.5 (3H, m,



参 考 文 献

[1] Earth Chemical Co, Ltd., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 90,004(1981).
 [2] Earth Chemical Co, Ltd., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 92,803(1981).

(上接第 19 页)

[18] Janata, J., and Langmaier, J., *Anal. Proceed.*, **28**, 372(1991).
 [19] Josowicz, M., and Janata, J., *Anal. Chem.*, **58**, 514 (1986).
 [20] Baker, S., Roberts, G. G., Petty, M. C., *Proc. IEE Part*, **1**, 132, 260(1983).
 [21] Leeve, R., Rangarajan, S.K., Seelig, P. F., *Biophys. J.*, **25**, 295(1990).
 [22] Okabata, Y., Shimizu, O., *Langmuir*, **3**, 1171 (1987).
 [23] Katritzky, A. R., and Offerman, R. J., *Anal. Chem.*, **21**, A83(1989); 《敏感元器件及材料》, 吴光惠编著, 北京, 电子工业出版社, 1992。
 [24] Haswell, S.J., Walmsley, A.D., *Anal. Proceed.*, **28**, 115(1991).
 [25] 俞汝勤, 《化学计量学导论》, 长沙, 湖南教育出版社, 1991。
 [26] Long, J. R., Gregorion, V. G., Gemperline, P. J., *Anal. Chem.*, **62**, 1791(1990).
 [27] Bilhorn, R.B., Epperson, P.M., Sweedler, J. V. et al., *Appl. Spectrosc.*, **41**, 1125(1987).
 [28] Hony Bourne, C. L., O'Donnell, J., *Anal. Proceed.*, **28**, 333(1991).
 [29] Persaud, K.C., *Anal. Proceed.*, **28**, 339(1991).
 [30] Bartlett, P.N., Dodd, G. H., Gardner, J. W. et al., *Anal. Proceed.*, **28**, 343(1991).
 [31] 张福来编著, 《传感器电子学》, 北京, 国防工业出版社, 1992。