

电子鼻技术及其在烟草行业中的应用

朱先约, 宗永立, 李炎强, 谢剑平

中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州高新技术产业开发区枫杨街 2 号 450001

摘要: 电子鼻技术是一项非常复杂的技术, 涉及生物、材料、电子、机械、计算机、应用数学等多种学科和领域。综述了电子鼻的原理、类型, 并展望了其在烟草行业中的应用前景。

关键词: 电子鼻; 烟草; 应用

中图分类号: TS439

文献标识码: A

文章编号: 1004-5708(2008)03-0066-05

Electronic nose and its application in the tobacco industry

ZHU Xian-yue, ZONG Yong-li, LI Yan-qiang, XIE Jian-pin

Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China

Abstract: Electronic nose is a complex technique related to biology, materials, electronics, mechanism, computer, applied mathematics, and so on. The principles of electronic nose and types of electronic nose were reviewed and the prospects of its application in tobacco industry were discussed.

Key words: electronic nose; tobacco; application

生物嗅觉系统在日常生产和生活中发挥着非常重要的作用, 比如人们利用警犬识别犯罪嫌疑人在现场留下的气味来破案, 利用缉毒犬对毒品的高灵敏度寻找毒品、抓捕罪犯等等, 但是生物嗅觉系统在灵敏度、易中毒、易疲劳等方面都存在着缺陷, 因此人们试图发明一种可以模拟生物嗅觉系统的仪器, 即人工智能嗅觉系统, 利用它模仿生物嗅觉系统对不同气味进行辨别区分。人工智能嗅觉系统又称“气味指纹仪”, 俗称“电子鼻”。由于“电子鼻”这个名字通俗易懂、形象生动, 现在已经被广泛使用。

人们利用仪器对于气味进行分析已经有很长一段时间。早在 1961 年 Moncrieff 等就开始利用仪器进行气味分析, 开创了利用仪器进行气味分析之先河^[1]。1964 年, Wilkens 和 Hatman 等利用气体在电极上的氧化还原反应研制出第一台“电子鼻”。由于单个传感器的作用十分有限, 从而人们开展了气敏传感器阵列的

研究, 出现了真正意义上的“电子鼻”^[2]。但是一直没有明确提出“电子鼻”这个术语, 直到 1987 年欧洲化学传感器会议上才正式提出了“电子鼻”这个概念。目前公认电子鼻的定义是由 Gardner 提出的, 他认为电子鼻是一种由具备部分选择性的化学传感器阵列和适当的模式识别系统所组成的仪器, 能识别简单或复杂气味^[3]。1989 年北大西洋公约组织召开了关于化学传感器的高级专题研讨会, 对人工智能嗅觉系统的设计及其信息处理进行了讨论, 第一届电子鼻国际专题会议在 1990 年召开。从此, 针对电子鼻的性能、标准、设计和相关技术人们做了大量的研究^[4-8], 集成化的电子鼻也有了一定数量的报道^[9], 显示了电子鼻良好的发展前景。经过研究人员十几年不懈的努力, 电子鼻的研究取得了实质性的进展, 英法德美等国家科研人员已经成功地研制出了各种商品化的人工嗅觉系统。目前比较著名的电子鼻生产厂家有法国 Alpha-MOS 公司、德国 Airsense 公司、英国 Bloodhound 公司等。

1 电子鼻技术的基本原理

从仿生学角度来看, 电子鼻是人和动物鼻子的仿真产品。动物和人类的嗅觉系统对于各类气味有很高

作者简介: 朱先约, 在读硕士研究生, 主要从事烟草化学方向气味指纹分析研究工作。Tel: 0371-67672228,

E-mail: zhuxianyue@126.com

收稿日期: 2007-10-26

的灵敏度和辨别力,其原理示意图见图 1(b)。气味物质先到达初级嗅觉神经单元,感受到的信息经神经元的轴突传送到大脑皮质,最后大脑对于信号进行分析与识别,进而产生相应的判断。模拟图 1(b) 的结构,可研制出相应的人工智能嗅觉系统——电子鼻,如图 1(a) 所示,它由气体传感器阵列、相应的电路和 A/D 转换器以及计算机组成,气味或气体在传感器阵列上吸附,导致传感器的信号(通常是电阻)发生变化,信号经模数转换和运算后由计算机对信号进行处理,最终得出识别结果^[10]。

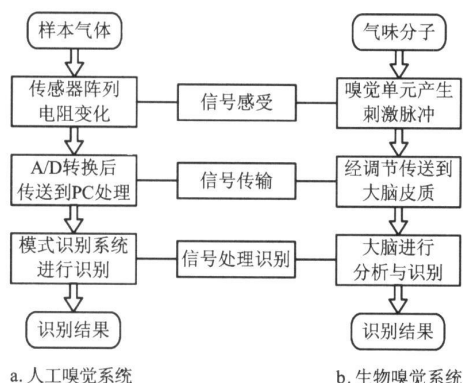


图 1 人工智能嗅觉系统与生物嗅觉系统的结构比较^[10]

2 电子鼻的构造及类型

2.1 电子鼻的构造

电子鼻通常由硬件系统和软件系统 2 部分组成,硬件系统包括传感器阵列、空气压缩机、气体净化器、自动进样器等,其中传感器阵列是电子鼻的心脏,是最重要的硬件组成,对电子鼻的检测效果起着关键的作用,也是电子鼻领域的研究热点。软件系统用于对硬件进行监测,包括数据预处理、统计分析等。不同类型的电子鼻在结构上稍有差别,图 2 给出了电子鼻的基本构造。

2.2 传感器的类型

目前已经发明出很多类型的传感器,不同类型传感器的机理与材料不尽相同,相同类型的传感器材料也有一定的差异,并且不断有人对于已有传感器阵列进行改良和修饰,发明出灵敏度更高、稳定性更好的传感器。目前较为成熟已经商品化的传感器主要有以下几种:金属氧化物半导体传感器、导电聚合物传感器、压电晶体传感器^[11]等。

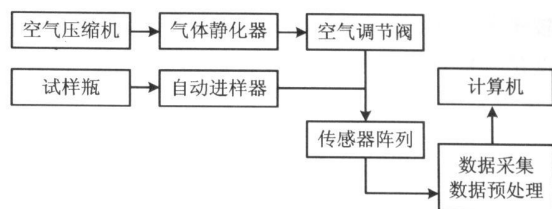


图 2 电子鼻的基本构造

2.2.1 金属氧化物半导体传感器(Metal Oxide Semiconductor, MOS)

金属氧化物半导体传感器通常由底座、金属氧化物膜和金属电极组成,底座一般以硅或陶瓷作为材料,电极通常以金、钯等贵金属作为材料。此类传感器中与挥发性有机物相接触的活性材料是金属氧化物膜,它通常是锡、锌、钨的氧化物,如 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 等。商业上出售的金属氧化物半导体传感器通常在底座表面涂上一层金属氧化物半导体膜。按照膜的厚度可以分为厚膜(10 ~ 300 μm)、薄膜(6 ~ 1000 nm) 2 种^[12-13]。薄膜具有较快的反应速度和较高的灵敏度,但是制作比较困难,所以商业上应用的传感器大多使用厚膜。

金属氧化物半导体传感器的基本原理如图 3 所示,空气中的氧气在金属氧化物膜表面发生吸附,平衡后传感器电阻值固定在一定的范围内,即基线电阻。当挥发性、半挥发性气体与金属氧化物膜接触后,气体分子在膜表面发生吸附,并与氧气发生反应,从而导致传感器的电阻发生变化。基于不同物质使传感器电阻值变化不同,通过统计方法对结果进行处理,从而区分不同物质。与其它类型传感器相比,金属氧化物半导体传感器是目前应用最为成熟和广泛的传感器,但也存在一些缺陷,如工作温度较高,硫化物以及弱酸容易使其中毒,基线容易漂移等。目前工艺上主要通过加入贵金属微粒使其具有更好的选择性和更高的灵敏度,已经取得了一定的进展。

2.2.2 导电聚合物传感器(Conducting Organic Polymer, CP)

导电聚合物传感器的基本原理与金属氧化物半导体传感器较为相似,它也是通过吸附气体从而导致传感器的电阻发生变化,根据电阻变化的差异对不同的气体进行区分。导电聚合物传感器的结构也与金属氧化物半导体传感器类似,不同之处在于导电聚合物传感器所使用的薄膜是导电聚合物膜,目前常采用的聚合物有聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩等。与金属氧化物半导体传感器相比,导电聚合物传感器对于极性化合物具

有较高的灵敏度, 并且操作温度较低($< 50\text{ }^{\circ}\text{C}$), 它的缺点是气敏材料电聚合过程较为困难, 并且其对于湿

度较为敏感, 甚至会干扰正常响应, 使用寿命也较短, 一般只有 9~18 个月。

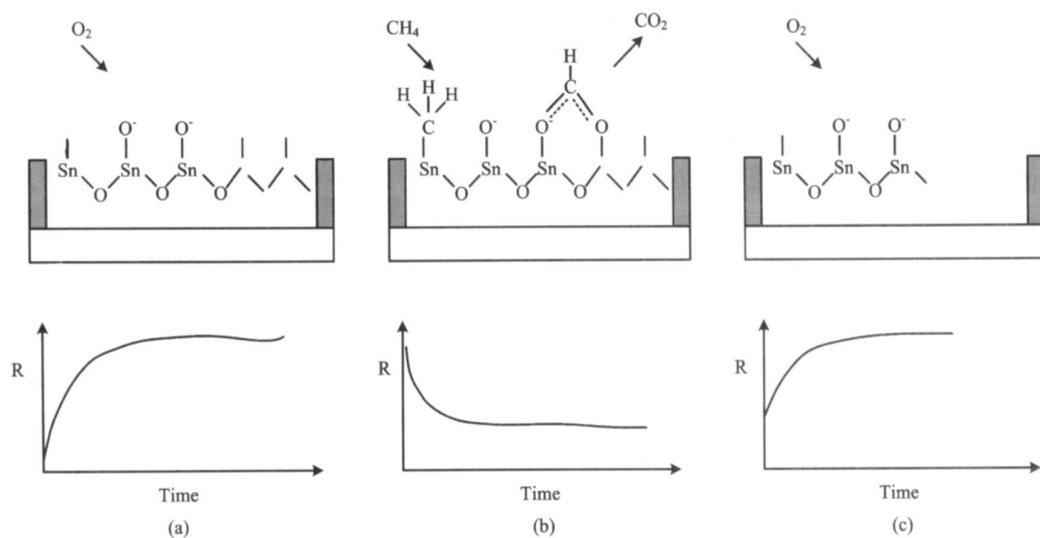


图 3 金属氧化物半导体传感器原理示意图^[14]

(a) 在一定温度和空气情况下, 传感器的电阻值保持恒定。(b) 挥发性气体与传感器上吸附的氧气发生反应, 导致电阻发生变化。(c) 传感器经载气洗脱后初始化, 等待下次进样。

2.2.3 压电晶体传感器(Piezoelectric Crystal, PC)

压电晶体传感器的基本特点是传感器的响应形式体现为传感器基片振动频率的变化。它通常由压电晶体或谐振盘、金属电极和气敏薄膜组成, 通常在气敏薄膜中添加小颗粒的铌酸锂(LiNbO_3)、钽酸锂(LiTaO_3)等物质用以增强气体分子的吸附强度。该类型传感器的基本原理是在外加电场的情况下, 基片(压电晶体或谐振盘)在一定的频率范围内振动, 即处于基线状态, 当被测气体进入传感器时, 气体分子在气敏薄膜表面发生吸附, 使基片质量发生变化, 由于质量负荷效应而使基片振动频率发生变化, 通过测量这些频率变化, 从而实现被测气体的辨别分析。

目前较常用的压电晶体传感器主要有声表面波型和石英谐振型 2 种, 石英谐振型传感器其振动频率一般为 $10\text{ Hz} \sim 30\text{ MHz}$, 而声表面波型传感器的振动频率相对较高达到 $100\text{ MHz} \sim 1\text{ GHz}$ 。压电晶体传感器的优点是对特定分子的选择性好, 结构简单, 可在常温下使用, 可以补充其他气敏传感器的不足。缺点是表面镀膜难以控制, 难以成批量生产, 并且灵敏度较低。

目前, 大部分传感器存在价格较高、制作工艺复杂、传感器的基线容易漂移、使用寿命较短等缺点, 正是这些缺点限制了电子鼻的广泛使用。现代工艺为传感器技术飞速发展提供了强有力的支持, 基于光纤维、双金属材料等新一代传感器将具有更广阔的应用空间, 近几

年来出现的质谱型电子鼻^[23] 也已经被广泛关注。

3 应用

电子鼻方法与传统化学分析方法(如色谱法、毛细管电泳法等)不同, 它得到的不是被测样品中某种或某几种成分的定性或定量结果, 而是样品中挥发性成分的整体信息, 也称“指纹”信息, 并且传统化学分析方法样品前处理费时费力, 容易引入杂质或者造成误差, 不适应快速分析的需要。与此相对, 电子鼻方法操作简便、样品前处理简单、测定速度快, 适用范围广, 能测定气体、液体及固体等多种形态的样品。目前将电子鼻成功应用于环境监测^[15-16]、医药^[17-18]、食品^[19-21]、自动报警装置^[28-31] 已有不少报道, 显示出其广阔的应用前景。

在烟草行业中, 卷烟品质的评定主要通过专家的感官来进行, 这类工作通常由训练有素、经验丰富的专家进行, 但是培养 1 名专职评烟师投入费用大、周期长, 另外人工鉴别带有一定的主观因素, 结果可能会出现误差。因此, 需要寻求可靠实用的实验方法对其进行辅助。随着电子鼻技术在挥发性气体检测与判别中得到越来越广泛的应用, 自然提出了应用电子鼻进行卷烟检验与识别的要求。在烟草方面, 邹小波等^[32] 利用吸烟机收集烟气, 以烟气来区分各种卷烟及其等级。黄骏雄等^[33] 以卷烟的挥发性气体作为分析对象, 利用电子鼻对于卷烟进行了区分, 共采用了 32 个传感器单

元构成传感器阵列。黄祖刚等^[34]用4单元金属氧化物半导体传感器阵列构成的电子鼻系统,采用特征提取从而使运算复杂度减小之后使用模式识别方法实现了3种卷烟的鉴别,并通过一系列比较实验研究了特征提取方法、气室、卷烟样品温度以及载气流速等对识别结果的影响。殷勇等^[35]利用气敏传感器阵列结合神经网络技术,对卷烟香气质量进行了评价。卷烟评吸专家和传感器阵列分别对已知品牌的卷烟样品进行评吸和测试,用传感器阵列的测试结果作为训练样本的输入模式,用专家的评吸结果作为输入样本的期望模式,建立神经网络的训练集和测试集,实验得出训练集样本的回报正确率为100%,测试集样本的正确测试率为90%。毛友安等^[36]通过电子鼻和化学计量学相结合的方法,建立了烟叶挥发性组分的人工智能评价模型,可以区分不同产地同一等级的烤烟型烟叶。LEE等^[37]利用电子鼻成功的对成熟、非成熟、烘干成熟、烘干非成熟的白肋烟以及这4种的混合烟叶进行了区分。Luo等^[38]分别采用人工神经网络和系统自带的模式识别方法对于4种品牌的卷烟进行了区分,并且对于区分结果进行了比较,发现人工神经网络方法区分效果更好。Veitenhansl等^[39]以卷烟烟气作为分析对象,成功地区分了5种品牌的卷烟。在烟用香精方面,黄勇强等^[40]采用厚膜金属氧化锡传感器,设计了一套用于香精测试的电子鼻装置,能快速准确的区分3种在卷烟加香中被广泛使用香精。Hodgins等^[41]利用电子鼻对13种香味物质进行了分析,发现电子鼻不仅可以探测到相似香味物质之间的细小差别,而且可以区分不同价格的香味物质。

目前,在烟草行业中电子鼻的应用研究相对较少,但利用电子鼻进行真假烟鉴别、卷烟质量控制等方面具有广阔的应用前景。随着技术的不断成熟和完善,电子鼻在烟草行业中必将拥有广泛的应用空间。

4 结语

与传统化学分析方法相比,电子鼻方法具有很多优势,如样品前处理简单、分析速度快、准确性高、重复性好等。但是电子鼻技术是一项复杂技术,涉及生物、材料、传感器、应用数学等多种学科,还存在着许多亟待解决的问题。因此,仍需进行深入细致的研究,今后电子鼻的发展方向主要有:

(1) 人类及哺乳动物的嗅觉机理、嗅觉的行为特征等尚需进一步研究,为人工模拟生物嗅觉系统奠定较为完善的理论基础。

(2) 气敏传感器的敏感性、稳定性等特性需要改进,通过纳米材料技术、掺杂贵金属和稀土元素有望解决这个问题。

(3) 模式识别在电子鼻测量中扮演着重要的角色,目前电子鼻算法选择缺乏统一的指导原则和评价标准,算法的选用往往借助于经验。因此需要系统研究模式识别算法在电子鼻数据处理中的特点和适用性,从而建立评价不同算法的原则和方法,确立选择模式识别算法的指导性原则。

参考文献

- [1] Moncrieff R. An instrument for measuring and classifying odours [J]. Appl Physio, 1961, 16: 742
- [2] Persaud K, Dodd G. Analysis of discrimination mechanisms of the mammalian olfactory system using a model nose [J]. Nautre, 1982, 299: 352-355.
- [3] Gardner J, Bartlett P. A brief history of electronic noses [J]. Sens Actuators B, 1994, 18-19: 211-220.
- [4] Julian W, Gardner P, Bartlett N. Performance definition and standardization of electronic noses [J]. Sens Actuators B, 1996, 33: 60-67.
- [5] Natale C, Davide F, Amico A. Pattern recognition in gas sensing: well-stated techniques and advances [J]. Sens Actuators B, 1995, 23: 111-118.
- [6] Davide F, Amico A. Pattern recognition from sensor arrays: Theoretical considerations [J]. Sens Actuators A, 1992, 32: 507-518.
- [7] Davide F, Natale C. Resolution of sensor array: Noise considerations and design implications [J]. Sens Actuators A, 1993, 37-38: 296-300.
- [8] Natale C, Amico A, Davide M. Redundancy in sensor arrays [J]. Sens Actuators A, 1993, 37-38: 612-617.
- [9] Davide F, Natale C. Sensors array figures of merit: definitions and properties [J]. Sens Actuators B, 1993, 13-14: 327-332.
- [10] 黄祖刚. 电子鼻在卷烟鉴别和酒气检测中的应用[D]. 中国优秀硕士学位论文全文数据库, 2003: 1-56.
- [11] Schaller E, Bosset J. Electronic noses and their application to food [J]. Lebensm Wiss u Technol, 1998, 31: 305-316.
- [12] Mosley P. New trends and future prospects of thick and thin film gas sensors [J]. Sens Actuators B, 1991, 3: 167-174.
- [13] Mexiner H, Gerblinger J, Lampe U. Thin-film gas sensors based on semiconducting metal oxides [J]. Sens Actuators B, 1995, 23: 119-125.
- [14] Ampuero S, Bosset J. The electronic nose applied to dairy products: a review [J]. Sens. Actuators B, 2003, 94: 1-12.
- [15] Baby R, Cabezas M. Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination [J]. Sens Actuators B, 2000, 69: 214-218.
- [16] Nicolas J, Romain A, Ledent C. The electronic nose as a warning device of the odour emergence in a compost hall [J]. Sens Actuators B, 2006, 116: 95-99.
- [17] Gardner J, Shin H, Evor L. An electronic nose system to diagnose illness [J]. Sens. actuators B, 2000, 70: 19-24.
- [18] 李东云, 梁建平, 陆秋天. 电子鼻咽喉镜在阻塞性睡眠呼吸暂停综合征上呼吸道狭窄定位诊断中的应用[J]. 中国

- 内镜杂志, 2005(9): 918-921.
- [19] Saevels S, Lammertyn J, Berna Z. An electronic nose and a mass spectrometry-based electronic nose for assessing apple quality during shelf life [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2004, 31: 9-19.
- [20] Taurino A, Monaco D, Capone S. Analysis of dry salami by means of an electronic nose and correlation with microbiological methods [J]. *Sens Actuators B*, 2003, 95: 123-131.
- [21] Jannie S, Martens M, Turkki P. Application of an electronic nose system for prediction of sensory quality changes of a meat product (pizza topping) during storage [J]. *LWT*, 2007, 40: 1095-1101.
- [22] YU H C, WANG J. Discrimination of Longjing green-tea grade by electronic nose [J]. *Sens Actuators B*, 2007, 122: 134-140.
- [23] Bhattacharyya N, Sohan S, Bipan T. Monitoring of black tea fermentation process using electronic nose [J]. *J Food Eng*, 2007, 80: 1146-1156.
- [24] Dutta R, Hines E, Gardner J. Tea quality prediction using a tin oxide-based electronic nose: an artificial intelligence approach [J]. *Sens Actuators B*, 2003, 94: 228-237.
- [25] Funazaki N, Hemmi A, Satoshi I. Application of semiconductor gas sensor to quality control of meat freshness in food industry [J]. *Sens Actuators B*, 1995, 24-25: 797-800.
- [26] Buratti S, Benedetti S, Scampicchio M. Characterization and classification of Italian Barbera wines by using an electronic nose and amperometric electronic nose [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 525: 133-139.
- [27] HAI Z, WANG J. Detection of adulteration in camellia seed oil and sesame oil using an electronic nose [J]. *Sens Actuators B*, 2006, 108: 116-124.
- [28] Emmanuel S, Anna M, Persaud C. Development of an electronic nose for fire detection [J]. *Sens Actuators B*, 2006, 116: 55-61.
- [29] Jehuda Y. Detection of explosives by electronic nose [J]. *Anal Chem*, 2003, 3: 100-107.
- [30] Paulsson N, Elisabeth L, Fredrik W. Extraction and selection of parameters for evaluation of breath alcohol measurement with an electronic nose [J]. *Sens Actuators A*, 2000, 84: 187-197.
- [31] Sobanski T, Szczurek A, Nitsch K. Electronic nose applied to automotive fuel qualification [J]. *Sens Actuators B*, 2006, 116: 207-212.
- [32] 邹小波, 方如明, 蔡健荣. 人工嗅觉系统及其在卷烟烟气中的研究 [J]. *江苏理工大学学报*, 2000(3): 1-4.
- [33] 黄骏雄, 蒋弘江, 阎哲. 应用电子鼻检测香烟质量的研究 [J]. *化学通报*, 2000(1): 51-54.
- [34] 黄祖刚, 李建平, 何秀丽, 等. 用电子鼻鉴别卷烟的方法 [J]. *传感器技术*, 2004, 23(6): 62-65.
- [35] 殷勇, 吴守一. 用基于神经网络的电子鼻评定卷烟香气质量 [J]. *仪器仪表学报*, 2003, 24(1): 86-88.
- [36] 毛友安, 刘巍, 黄建国, 等. 用电子鼻技术评价烟叶挥发性组分的研究 [J]. *化学传感器*, 2006, 26(2): 23-28.
- [37] Lee W, Lee S, Shon H. Discrimination of Korean tobacco aroma and taste using the electronic nose/ tongue and their feasibility in tobacco sensory evaluation [C]. 2004 CORESTA, PT-POST9: 1-8.
- [38] LUO D H, Gholam H, John R. Application of ANN with extracted parameters from an electronic nose in cigarette brand identification [J]. *Sens Actuators B*, 2004, 99: 253-257.
- [39] Veitenhansl P, Bischoff R. Sensor array based measurement technique for fast-responding cigarette smoke analysis [J]. *Sens. Actuators B*, 2005, 107: 479-489.
- [40] 黄勇强, 邹小波, 赵杰文. 电子鼻在香精识别中的应用研究 [J]. *食品工业科技*, 2005(12): 85-88.
- [41] Hodgins D, Conover D. Evaluating the Electronic Nose [J]. *Perfumer & Flavorist*, 1995, 20: 1-8.

《中国烟草科学》2008 年第 4 期目次

- 生理生化 ·
- 烤烟品种 K326 和云烟 87 对镉胁迫的生理响应及抗性差异
..... 刘义新, 陶 涌, 孟丽华, 等 1
- 不同产区烤烟中主要生物碱含量和组成比例分析 廉芸芸, 王允白, 邱 军, 等 6
- 测试分析 ·
- 近红外检测把烟叶片化学成分技术研究 董小卫, 马 强, 厉昌坤, 等 10
- 近红外光谱法快速测定烤烟漂浮育苗基质中的有机质和水分
..... 吴玉萍, 杨宇虹, 晋 艳, 等 15
- 栽培技术 ·
- 不同尺度下中低山区植烟土壤氯素空间变异性研究 王 勇, 李廷轩, 邢小军, 等 18
- 我国部分替代进口烟叶种植区域可行性分析 黄国友, 刁朝强, 陈 雪, 等 25
- 烤烟烟田微气候变化研究 杨龙祥, 陈荣平 30
- 三种烤烟育苗方式的成苗素质及育苗成本的研究 李永刚, 王玉帅, 许清孝, 等 35
- 氮肥施用与烤烟氮素营养关系研究 李文卿, 陈顺辉, 曾文龙, 等 38
- 工业利用 ·
- 卷烟物理指标与吸阻统计关系研究 孙东亮, 王坤明, 魏凤美, 等 42
- 变黄温湿度与烟叶焦油量和香吃味关系的研究 艾复清, 刘 垦 46
- 实用技术 ·
- 烤烟散叶分级收购技术探讨 王兆群, 孙志礼, 王曰生 51
- 专 论 ·
- 我国密集烤房研究应用现状及发展方向探讨 徐秀红, 孙福山, 王 永, 等 54
- 重金属对烤烟的影响及其治理技术与策略 苏贤坤, 庄文贤, 李继新, 等 57