

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.06.031

基于离子选择电极和单片机技术的电子舌设计与试验*

沈睿谦 王 俊

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310058)

摘要: 设计了一套基于离子选择电极和单片机技术的电子舌系统,并基于机器学习方法对饮用矿泉水及苹果汁进行了检测。使用离子选择电极组成传感器阵列,并通过单片机系统和串行 A/D 模块实现了高可靠性、低硬件成本的数据采集;在 Matlab 环境下实现了对实验数据的主成分分析、BP 和 PNN 神经网络以及 SVM 分析,探讨了神经网络的优化设计方式。实验结果表明,该电子舌系统能够准确识别饮用水类别,并具有良好的可扩展性及成本低廉等优点。

关键词: 电子舌 单片机 机器学习 神经网络

中图分类号: TP212.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)06-0183-06

Electronic Tongue Based on Ion-selective Electrode and MCU

Shen Ruiqian Wang Jun

(School of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Research was conducted to design an electronic tongue based on MCU and ion-selective electrodes, software based on machine learning technology. Ion-selective electrodes were used to compose a sensors-array. MCU and A/D chip were used to compose data acquisition system. In Matlab environment, principal component analysis (PCA), back propagation neural network (BPNN), probability neural network (PNN) and support vector machine (SVM) were used to achieve pattern recognition of four kinds of drinking water and five kinds of ciders. The results showed that this electronic tongue system displayed great application potential in drinking waters and ciders analysis and also had good expansibility.

Key words: Electronic tongue MCU Machine learning Neural network

引言

人工味觉系统——电子舌是一种模拟人类味觉检测液体的仪器。以前,味觉主要是靠品尝师的个人味觉识别能力来进行评判,容易受到个人因素和环境因素的干扰,且成本较高、适用环境有限制。电子舌配备了电子传感器阵列以及信号处理和模式识别系统对液体进行检验,它能够辨别出某些不同类型液体的差异,为药品、酒类、果汁、饮料检测和分级与评价提供了有力的技术支持^[1]。本文提出一种基于离子选择电极和 A/D 转换芯片,并采用 51 单片

机自行设计采集系统,利用 Visual C++ 和 Matlab 设计数据处理软件进行数据分析的电子舌系统,并以市售矿泉水和苹果汁为例,进行初步验证。

1 系统原理

电子舌系统由离子选择电极传感器阵列、信号调理模块、数据采集模块和数据分析模块 4 部分组成。离子选择电极传感器阵列由多个离子选择电极构成。信号调理模块采用高共模抑制比的运放设计转换电路,并抑制噪声。数据采集模块使用串行 A/D 芯片和 51 单片机进行设计,负责转换信号及

收稿日期:2012-05-09 修回日期:2012-08-10

* 国家自然科学基金资助项目(31071548,31201368)和“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAD29B02)

作者简介:沈睿谦,硕博连读生,主要从事电子舌以及 FPGA 硬件的开发应用研究,E-mail:pd08@zju.edu.cn

通讯作者:王俊,教授,博士生导师,主要从事农产品品质检测研究,E-mail:jwang@zju.edu.cn

系统通讯。数据分析模块采用 Visual C++ 6.0 和 Matlab 设计,对采集数据进行储存和分析并显示结果。图 1 为系统结构示意图。

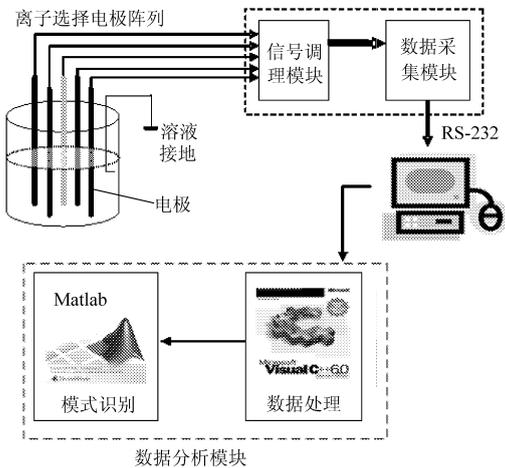


图 1 电子舌结构示意图

Fig. 1 Sketch of electronic tongue system

2 传感器电路

2.1 离子选择电极

离子选择电极是一种对某些特定的离子具有选择性的指示电极,主要结构包括 3 个部分:①敏感膜,将溶液中特定离子活度转换成膜电位(表 1)。②内参比电极,将膜电位引出到外部。③内参比溶液,含有与膜及内参比电极响应的溶液离子^[2]。

表 1 离子选择电极指标

Tab. 1 Performance of ion-selective electrodes

电极型号	测量范围	溶液温度/°C	内阻/MΩ
pH 电极 (s1)	pH 值 0 ~ 14	5 ~ 60	≤250
pK 电极 (s2)	10 ⁻⁵ ~ 10 ⁻¹ mol/L	室温	≤50
pNa 电极 (s3)	10 ⁻⁶ ~ 10 ⁻¹ mol/L	20 ~ 40	≤100
pCa 电极 (s4)	10 ⁻⁵ ~ 10 ⁻¹ mol/L	5 ~ 45	≤100
参比电极 (s5)			≤50

2.2 电子舌传感器调理电路

由于电极信号的高内阻特性^[3],必须通过阻抗转换电路才能将信号送后级进行进一步的运算与处理,本文选用 TI 公司的高输入阻抗、高共模抑制比、低功耗轨到轨运放的 TLC2254 设计离子电极信号调理电路。图 2 为其中一路电极调理电路设计图。

电路前端第 1 级的 RC 低通滤波和电压跟随器,对于噪声进行隔离和过滤并转换信号阻抗。电压跟随器选用高输入阻抗、低偏置电流的运放 TLC2254 进行缓冲。第 2 级的差分放大电路对输入的工作电极信号以及参比电极信号进行运算和放大。由于工作电极和参比电极使用同样的缓冲隔离,阻抗变换后再送入第 2 级运放作差分放大,这时干扰信号就成为共模干扰,差分放大电路可以很好地克服共模干扰。之后第 3 级与第 4 级的同相放大电路可以对信号的幅值进行微调,并把信号送到输出端以便连接单片机的 A/D 模块。

设参比电极电位为 V_{ip} ,工作电极电位为 V_{in} ,第 2 级差分放大电路的输出为

$$V_{o1} = (V_{ip} - V_{in})A_1$$

式中 A_1 ——差分放大倍数

又因 3、4 级放大电路为线性电路,由此可以证明输出信号与工作电极和参比电极之差呈线性关系。用 s1 ~ s4 代表 4 路电极及调理电路输出信号。

3 A/D 模块与数据采集系统

A/D 模块使用 TI 公司串行 A/D 芯片 TLC2543 进行模拟/数字转换。该芯片采用 CMOS 工艺,拥有 12 位 ADC 串行输出,可编程 MSB/LSB 优先、断电/输出数据长度,11 路模拟输入通道,10 μs 转换时间,其串行 SPI 总线可以大大节省单片机的 I/O 口。

数据采集系统以 STC89C52RC 为主控核心,与传统 51 单片机兼容,并支持 ISP 在线可编程功能,还可以扩展存储器接口。

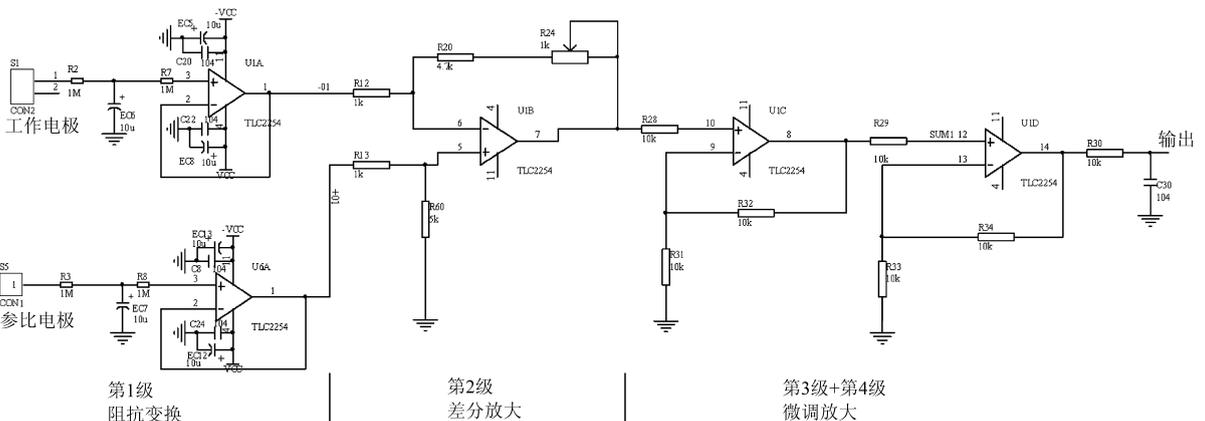


图 2 离子选择电极调理电路

Fig. 2 Ion-selective electrodes conditioning circuit

图 3 为 TLC2543 通过 SPI 总线与 51 单片机相连,把数字化后的模拟信号送入单片机。由于

STC89C52RC 硬件上没有 SPI 总线,采用软件在 STC89C52RC 中模拟 SPI 的方法。

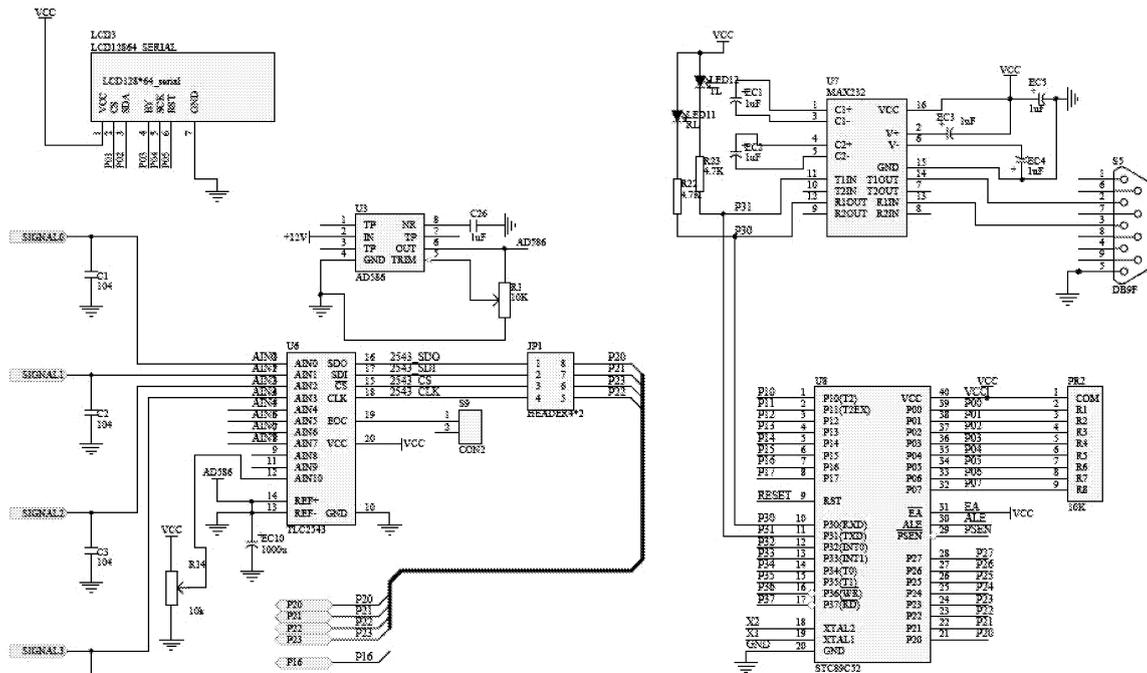


图 3 A/D 模块与数据采集系统示意图

Fig. 3 Sketch of A/D module and data acquire system

STC89C52RC 将数据打包后通过 MAX232 芯片将数据送至 PC 机的串口。单片机程序、A/D 模块驱动程序和 SPI 总线模拟程序均在 KEIL μ Vision3 软件下使用 C 语言编写。

该系统目前暂时只使用了 1 个 A/D 模块,最大同时采集能力可达 8 路通道(电极)。系统设计时同时还预留了空间,可为将来扩展更多 A/D 模块作准备。

4 上位机软件

上位机使用一台配备有串口的计算机,预装 Windows XP 操作系统,上位机软件开发工具为 Visual C++。上位机软件的主要功能包括:与单片机进行通讯,得到各个电极采集的数据;以数字、图形等方式显示数据采集的状态,并将数据储存为文本文件;调用 Matlab 处理数据,进行数据分析和模式识别。

上位机与单片机通讯,主要使用 Visual C++ 的 MSComm 控件,MSComm 控件使用比较方便,可以大量节省程序员的时间。上位机软件结构框图如图 4 所示。

5 实验与数据处理

5.1 样品及实验方法

实验样品为 2 种(表 2)。①矿泉水实验:从当

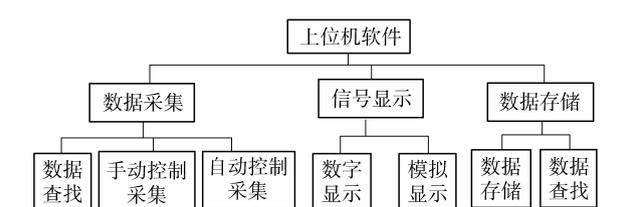


图 4 上位机软件结构框图

Fig. 4 Software structure diagram

地超市购买的多种品牌矿泉水,编号 w1 ~ w4, 每种样品分为 28 个样本进行采样,每次在 250 mL 的烧杯内加入 100 mL 样品,将固定在一起的离子选择电极浸没至 50 mL 位置,每次采样后使用去离子水清洗校正电极,采样信号均为经过放大后的电极电压信号。②苹果汁实验:在超市购买 5 种品牌的天然苹果汁,编号为 a1 ~ a5,外观无肉眼可见杂质、无絮状物、口感纯正、无异味。首先将各品牌苹果汁统一用去离子水体积比 1:4 稀释,然后将稀释后的同种品牌果汁均分到 20 个烧杯内,每个烧杯 100 mL 果汁。5 种果汁均如此处理,共 5 × 20 组,进行实验。

5.2 数据分析方法

使用 Matlab 的 M 语言编写脚本程序,并借助机器学习的方法^[4],实现对实验数据的主成分分析(PCA)、BP(BPNN)神经网络分析和概率神经网络(PNN)分析。

表2 实验样品

Tab.2 Samples of experiment

样品名称	样品编号
矿泉水	依云天然矿泉水 w1 watsons 饮用矿泉水 w2 德国洛赫巴赫天然矿泉水 w3 Lind 意大利领地矿泉水 w4
苹果汁	美国 Martinellis 天然苹果汁 a1 荷兰 Covelt 纯苹果汁 a2 德国 HiPP 纯苹果汁 a3 奥地利 PFANNER 无糖苹果汁 a4 西班牙 Juver Pure 苹果汁 a5

主成分分析是一种分析、简化数据集的技术^[5]。主成分分析经常用减少数据集的维数,同时保持数据集的对方差贡献最大的特征。BP神经网络是一种按误差反向传播算法训练的前向网络,是目前应用最广泛的神经网络模型之一^[6]。PNN神经网络是一种由径向基函数网络发展而来的前馈型神经网络^[7],其理论依据主要是贝叶斯决策理论,所以比较适合于模式分类。

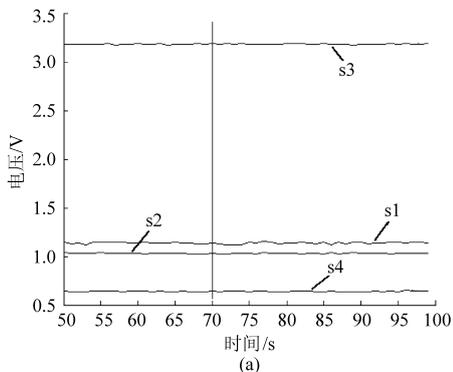
支持向量机^[8](Support vector machine, SVM)是一种基于机器学习理论的模式识别及统计回归方法,也是一种监督式学习的方法,广泛地应用于统计分类以及回归分析中。

6 实验与数据处理结果

6.1 矿泉水

6.1.1 采集样品数据

以图 5a 传感器阵列对 w2 号矿泉水的响应曲线



线为例,曲线从上到下依次为 s3、s1、s2、s4 电极的响应曲线。一般来说,s1 ~ s4 电极的响应速度快,很快可以稳定。依据经验,选择 70 s 时传感器阵列的响应值作为数据分析的主要依据。

w1 ~ w4 号样品各取 28 个样本进行采样,一共有 $4 \times 28 = 112$ 个样本,每个样本采集 4 个特征值,即电极调理电路的 4 路输出信号 s1 ~ s4,分别代表了 pH、pK、pNa、pCa 4 个电极与参比电极之差值经过放大后的输出信号幅值,这 4 路输出信号代表了矿泉水中不同离子浓度对电极电位的影响。这些数据构成了一个 112×4 的 double 型矩阵。每种矿泉水 28 个样本点,每个样本点为四维矢量。

图 5b 为 4 个不同的电极对不同矿泉水随机选择的某个样本点(w1、w2、w3、w4 矿泉水的第 7 个样本点)的电极信号图。由图可知,各个电极对不同的矿泉水产生的信号差异较大,因此有可能利用模式识别技术区分 4 种矿泉水。

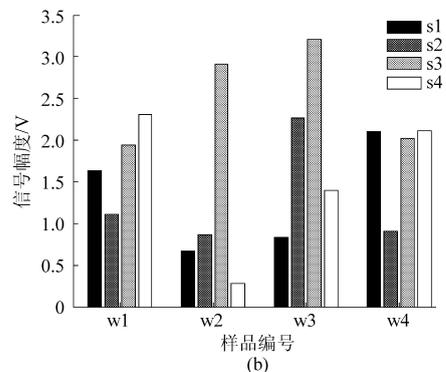


图5 4个电极信号对矿泉水的响应曲线

Fig.5 Response curves of four electrode signals to mineral waters

(a) 4个电极对 w2 号矿泉水的响应曲线 (b) 4个电极对不同种类矿泉水的典型响应值

6.1.2 主成分分析

图 6 为 4 种样品数据主成分分析图,图中 1~4 数字标号代表 4 种不同样品的各个样本点。由图 6 可以看出, w1 和 w4 在第 1 主成分和第 2 主成分上的投影有重叠,而 w3 与 w2 在第 1 主成分上投影有重叠,在第 2 主成分上的投影没有重叠(类间距离较明显)。由于 w1 和 w4 有重叠,无法用线性函数区分。

计算出样本数据的协方差矩阵,并求出其特征值和特征向量,即可以计算出第 1 至第 4 主成分的贡献度分别为 68.92%、21.91%、6.61%、2.55%。

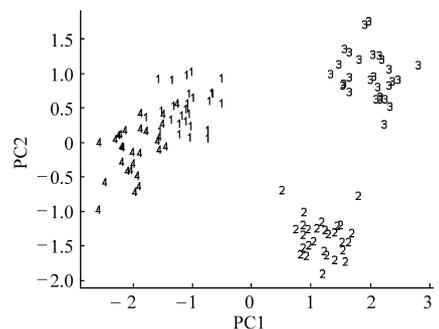


图6 4种不同样品数据的主成分分析

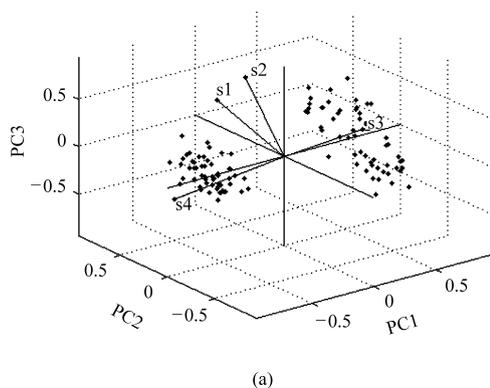
Fig.6 Principal component analysis (PCA) plots of four waters samples

图 7a 为每个电极的信号值(即 $s_1 \sim s_4$)对各个主成分的贡献的三维视图,图中点代表 112 个样本在前 3 个主成分空间中的坐标。

图 7b 为图 7a 的 $X - Y$ 视角图。由图可知, s_3 对第 1 主成分贡献最大, s_2 对第 2 主成分贡献最大。

6.1.3 BP 神经网络分析结果

基于 BP 神经网络的电子舌信号分类算法建模,流程可分为 BP 神经网络构建、训练和预测 3 部分。



本文构建一个 4 层神经网络结构 4-4-4-4, 即输入层有 4 个节点, 隐含层 1 有 4 个节点, 隐含层 2 有 4 个节点, 输出层有 4 个节点。隐含层使用默认的 tansig 函数。

一共有 112 个样品, 使用 Hold-Out Cross Validation 方法抽取 60 个样本作为训练集, 剩下的 52 个样本作为测试集, 其余神经网络也按照此种分类。程序测试正确率为 96.2%, 52 个样本预测准确 50 个。

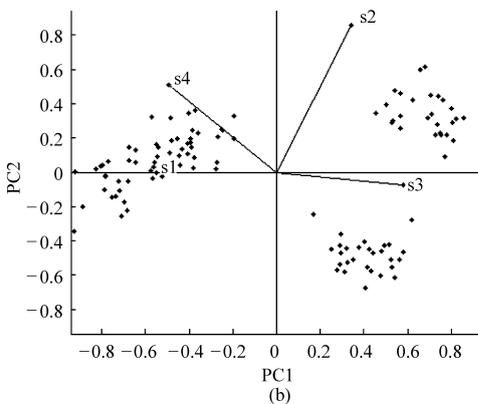


图 7 各电极信号对各主成分贡献度

Fig. 7 Loading plot of all sensors

(a) 各电极信号值对各主成分贡献度 (b) 各电极信号对各主成分贡献度($X - Y$ 轴视角)

6.1.4 PNN 神经网络分析

PNN 网络结构简单, 其设计过程也相对容易, 使用一维搜索方式找到 PNN 网络的函数最优扩展参数 spread, 可以大幅度提升网络预测的正确率。测试正确率为 98.1%, 52 个样本预测准确 51 个。

6.2 苹果汁

图 8 为 4 个不同电极对每种苹果汁随机选择的某个样本点 ($a_1 \sim a_5$ 号果汁的第 4 个样本点) 的电极信号图。同样可以发现各个电极对不同的果汁产生的信号差异较大, 因此有可能利用模式识别技术区分不同的苹果汁。

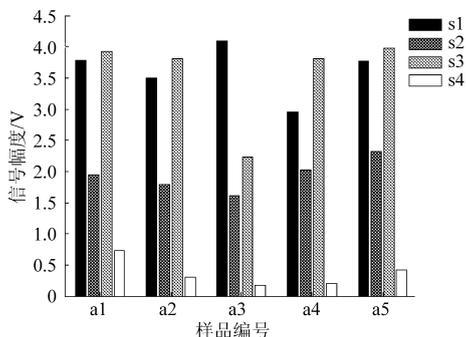


图 8 4 路电极对不同类苹果汁的典型响应值

Fig. 8 Patterns of four sensor differential signals for different juice samples

图 9 为 5 种不同果汁的区分图。由果汁主成分分析图中可以看到, a_2 、 a_3 、 a_5 果汁在主成分分析图

上有一定程度的重叠, 难以用线性方式进行区分, 这可能是传感器对果汁内的成分不够敏感, 区分比较依赖于果汁内含有的矿物质成分。由于果汁的数据在 BP 神经网络中区分度不好, 使用 Lib-SVM 构建一个 c-svc 模型, 并使用径向基函数作为支持向量机的核函数, 并通过网格搜索方式找到核函数参数的最优值(即确定最优的惩罚参数 c 和核函数参数 g , 保证 SVM 判别的最大正确率), 对果汁数据进行分类^[9-10]。

SVM 使用 60 个样本进行训练, 40 个样本进行预测, 从程序输出的参数选择结果看出, 使用 Lib-SVM 进行模式识别, 可以将难以线性划分的样本区分开, 本例中正确率达到了 95%, 即 40 个样本成功预测了 38 个。这表明, 使用 SVM 模式识别, 可以将很难线性区分的数据进行正确的分类。

7 结束语

构建了一个基于单片机系统的电子舌系统, 由离子选择电极传感器阵列, 信号调理模块, 数据采集模块, 数据分析模块 4 部分组成。离子选择电极传感器阵列采集信号后, 其微弱信号经由调理模块滤波放大, 然后使用 12 位串行 A/D 芯片 TLC2543 搭建的 A/D 模块进行模数转换, 并由 51 单片机完成数据采集后将数据发给上位机。上位机使用 VC 及

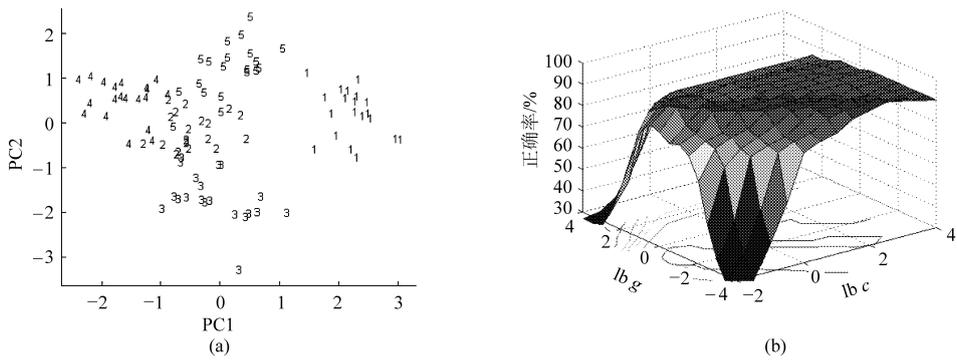


图9 5种不同果汁的区分图

Fig.9 Classification of five kinds of juice

(a) 5种不同果汁的主成分分析 (b) SVM分类正确率结果

Matlab 软件,利用 PCA、BP、PNN、SVM 等算法对数据进行模式识别。当采用 BP 神经网络和 PNN 神经网络模式识别方法,该系统对不同种类的矿泉水区

分度较好,对苹果汁识别能力欠佳,采用 SVM 方法,该系统对苹果汁的识别能力大大增强。初步验证了本套系统的有效性。

参 考 文 献

- 1 王俊,胡桂仙,于勇. 电子鼻与电子舌在食品检测中的应用研究进展[J]. 农业工程学报,2004,20(2):292~295.
Wang Jun, Hu Guixian, Yu Yong. Research and application of electronic nose and electronic tongue in food inspection[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering,2004,20(2):292~295. (in Chinese)
- 2 马钰华. 金属离子选择性电极的研究及应用[D]. 重庆:西南大学,2010.
Ma Yuhua. Studies and application of metal ion-selective electrodes[D]. Chongqing: Xinan University, 2010. (in Chinese)
- 3 姜叔平. 离子电极分析仪中的高阻抗转换电路[J]. 中国医疗器械杂志,1997(3):146~149.
Jiang Shuping. The high impedance amplifier in ion-selective electrode analyzer[J]. Chinese Journal of Medical Instrumentation, 1997(3):146~149. (in Chinese)
- 4 Mitchell T. Machine learning[M]. New York: McGraw Hill, 1997.
- 5 Pearson K. On lines and planes of closest fit to systems of points in space[J]. Philosophical Magazine, 1911,2(6):559~572.
- 6 Rumelhart D E, Hinton G E, Williams R J. Learning internal representations by error propagation [M]. Cambridge, MA: MIT Press,1986.
- 7 Donald F S. Probabilistic neural networks [J]. Neural Networks, 1990,3(1):109~118.
- 8 Vapnik V N. The nature of statistical learning theory [M]. 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 1999.
- 9 Chang Chihchung, Lin Chihjen. LIBSVM a library for support vector machines[J]. ACM Transactions on Intelligent Systems and Technology (TIST), 2011,2(3):1~27.
- 10 李盼池,许少华. 支持向量机在模式识别中的核函数特性分析[J]. 计算机工程与设计,2005(2):302~304.
Li Panchi, Xu Shaohua. Support vector machine and kernel function characteristic analysis in pattern recognition[J]. Computer Engineering and Design, 2005(2):302~304. (in Chinese)