

Мультисенсорные системы типа электронный язык — новые возможности создания и применения химических сенсоров

Ю.Г.Власов, А.В.Легин, А.М.Рудницкая

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, факс (812)328–2835

Рассмотрены основные типы разработанных к настоящему времени мультисенсорных систем типа электронный язык, а также используемые в них чувствительные материалы и сенсоры. Обсуждены наиболее распространенные аналитические приложения систем типа электронный язык, в том числе для распознавания и классификации различных жидких сред, для количественного анализа, мониторинга промышленных процессов, а также для оценки вкуса пищевых продуктов.

Библиография — 84 ссылки.

Оглавление

I. Введение	141
II. Мультисенсорные системы	142
III. Некоторые аналитические приложения мультисенсорных систем типа электронный язык	146
IV. Заключение	148

I. Введение

Одна из задач при разработке новых методов анализа и аналитических приборов состоит в достижении как можно более высокой селективности к определяемому компоненту или компонентам. На основе этого принципа разработано большое число электрохимических (особенно потенциометрических) сенсоров, таких как ионоселективные электроды (ИСЭ), ионоселективные полевые транзисторы (ИСПТ) и др. Первые мультисенсорные системы, а также многие системы типа электронный язык, предложенные к настоящему времени, основаны на использовании ИСЭ или сенсоров, близких к ним по природе.^{1,2} Поэтому путь от отдельных сенсоров до электронного языка рассмотрен в настоящем обзоре на примере ИСЭ, хотя многие рассуждения справедливы и для других типов химических сенсоров.³

Первый потенциометрический химический сенсор — ионоселективный электрод с оксидной стеклянной мембраной — был предложен для определения активности ионов

водорода в водном растворе.⁴ В дальнейшем появилось большое число разнообразных мембранных материалов для ИСЭ: оксидные стекла, монокристаллы, спрессованные поликристаллические смеси неорганических активных компонентов, жидкие и пластифицированные органические полимерные композиции, содержащие ионообменники или нейтральные переносчики, халькогенидные стекла (для определения ионов тяжелых металлов). Мембранные материалы использовались как в объемных сенсорах, так и в многочисленных тонкопленочных электродах и микросенсорах. Исчерпывающее описание существующих ИСЭ и сенсоров других типов дано в соответствующих книгах и обзорах.^{4–9}

Сенсоры представляют собой привлекательный аналитический инструмент для анализа растворов благодаря короткому времени анализа, возможности миниатюризации аппаратуры и автоматизации анализа, а также простоте и невысокой стоимости. Применение ИСЭ для анализа растворов, как правило, ограничено случаями, когда концентрации мешающих ионов невысоки, а электродная функция описывается уравнением Нернста. Кроме того, использование ИСЭ для анализа реальных объектов нередко затруднено из-за недостаточной селективности к определяемому иону в присутствии других веществ.

Наибольший прогресс в области сенсорных материалов связан с синтезом новых органических веществ, используемых в качестве ионофоров в полимерных пластифицированных мембранах. Однако наиболее селективным и широко применяемым потенциометрическим сенсором по-прежнему остается стеклянный pH-электрод, так как использование сенсоров, основанных на других принципах детектирования, часто наталкивается на ту же проблему недостаточной селективности в многокомпонентных растворах, что мешает их аналитическому применению. Одним из возможных путей решения этой проблемы является разработка и использование мультисенсорных систем типа электронный язык.

Ю.Г.Власов. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой радиохимии и лабораторией химических сенсоров Химического факультета СПбГУ. Телефон: (812)328–9595, e-mail: vlasov@KL13930.spb.edu

А.В.Легин. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник отдела радиохимии НИИ Химии СПбГУ. Телефон: (812)328–2835, e-mail: andrew@KL13930.spb.edu

А.М.Рудницкая. Кандидат химических наук, научный сотрудник того же отдела. Телефон: (812)328–2835, e-mail: alice@KL13930.spb.edu

Область научных интересов авторов: химические сенсоры, мультисенсорные системы, ионный транспорт, методы распознавания образов и многомерных калибровок, электронный язык.

Дата поступления 25 марта 2005 г.

II. Мультисенсорные системы

1. Роль биологии и хемотретики в создании мультисенсорных систем

Две области знаний оказали наибольшее влияние на разработку мультисенсорных систем. С одной стороны, это новые достижения в биологии, а именно понимание устройства и функционирования органов чувств человека; с другой стороны, новые возможности и подходы в обработке многомерных данных, предложенные в рамках хемотретики.

Разработка химических мультисенсорных систем в значительной степени являлась попыткой имитировать строение и свойства биологических сенсорных систем, а именно органов обоняния и вкуса млекопитающих.¹⁰ Первоначально такой подход реализовывался в системах для анализа газов — электронных носках, а позднее аналогичные принципы использовали для создания анализаторов жидкостей — электронных языков. В процессе эволюции обоняние стало наиболее эффективной сенсорной системой благодаря высокой чувствительности (человек способен распознавать до 10 тысяч веществ в количестве до 40 молекул).¹⁰ Предел чувствительности человеческого носа к некоторым веществам составляет несколько миллиардных долей, а у животных может быть еще ниже. Такие возможности обоняния обусловлены сочетанием огромного числа рецепторов разных типов с невысокой селективностью и специфического способа обработки сигналов от массива рецепторов в периферической и центральной нервной системе. Чувство вкуса организовано аналогично обонянию, хотя количество рецепторов вкуса у человека значительно меньше.¹¹ Традиционно выделяют четыре основных вкуса: сладкий, соленый, кислый и горький. В последнее время часто используется еще одна (пятая) характеристика вкуса — юмами, которая определяется, в частности, такими веществами, как глутамат и изоцианат натрия.¹² Пять основных вкусов и их комбинации используют для описания и количественной оценки вкуса съедобных продуктов, привлекая дополнительно такие характеристики, как острота вкуса, текстура или фактура продукта, ощущение во рту, продолжительность вкуса и т.д.

Взаимосвязь между структурой (химическими свойствами) многих веществ и их вкусом в настоящее время изучена недостаточно, как и многие другие интересные эффекты, например взаимодействие между веществами с различными типами вкуса или повышение предела чувствительности (десенсибилизация) при синергическом действии веществ с разными типами вкуса.¹¹ Предел обнаружения вкуса обычно выше, чем запаха, за исключением алкалоидов (например, хинина). Однако дифференциальная чувствительность биологических сенсорных систем детектирования вкусов и запахов сравнима. Таким образом, механизмы функционирования чувства вкуса и обоняния аналогичны, хотя обоняние более развито в живой природе (например, у млекопитающих и человека).

Возможности биологических сенсорных систем, основанных на большом количестве неспецифичных рецепторов, привели к идее использовать принципы их построения в разработке искусственных сенсорных систем. Последние первоначально предназначались для анализа газов и распознавания запахов.

Разработка электронных носов — мультисенсорных систем для газового анализа — началась с работ^{13,14}; в дальнейшем свой вклад в решение проблемы внесли различные научные группы во всем мире.¹⁰ Типичный электронный нос состоит из набора (массива) неселективных сенсоров (чаще всего используют полупроводниковые сенсоры на основе оксида олова с различными добавками) и системы

обработки многомерных данных (например, на основе искусственных нейронных сетей). Электронные носы применяют для распознавания различных газовых смесей и(или) идентификации индивидуальных газов (например, при утечках химикатов).

Те же организационные принципы (массив сенсоров с невысокой селективностью и многомерные методы обработки данных) были использованы при разработке мультисенсорных систем для анализа жидкостей — электронных языков. Электронный язык, как и биологический орган, работает в разнообразных жидких средах. Однако чувствительность и пределы обнаружения искусственных «языков» могут намного превосходить параметры биологического прото-типа, поскольку материалы таких сенсоров способны значительно расширять аналитические возможности системы.

Общая характерная особенность электронных носов и языков — сочетание массива сенсоров с невысокой селективностью и обработки данных методами распознавания образов. Однако сенсорные материалы носов и языков практически не имеют между собой ничего общего, причем сенсоры для языков многочисленнее и разнообразнее. Это дает ряд преимуществ; например, электронные языки применяются не только для распознавания и идентификации веществ, но и для многокомпонентного количественного анализа. В отличие от биологического языка электронный язык может быть использован для измерений в любых средах, в том числе опасных или даже смертельных для живых существ.

Важно отметить, что несмотря на сходство организационных принципов нельзя проводить прямые параллели между возможностями искусственных и биологических систем и следует учитывать существенные различия в сенсорах электронных языков и носов, что приводит к различным подходам в разработке новых сенсоров и методике их применения. В настоящем обзоре рассмотрены работы, посвященные только мультисенсорным системам для анализа жидкостей — электронным языкам. Большинство таких систем разработано на основе потенциометрических сенсоров.

Как уже упоминалось выше, большинство ИСЭ (и большинство сенсоров, основанных на других принципах) обладают невысокой селективностью в многокомпонентных растворах. В случае ИСЭ влияние мешающих ионов на отклик электрода традиционно описывается уравнением Никольского (или аналогичными ему соотношениями):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + \sum_j K_{ij} (a_j)^{z_j/z_i} \right), \quad (1)$$

где E — разность потенциалов (эдс) электрохимической ячейки, состоящей из электрода сравнения и ИСЭ; E° — стандартный потенциал; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — постоянная Фарадея; z_i и z_j — заряды основного и мешающего ионов соответственно; a_i и a_j — активности основного и мешающего ионов соответственно; K_{ij} — коэффициент селективности ИСЭ к основному иону i в присутствии мешающего иона j .

Таким образом, отклик электрода с невысокой селективностью определяется соотношением концентраций основного и мешающего иона (или ионов). Если два члена в скобках в уравнении (1) сравнимы по величине, отклик электрода становится нелинейным. Нелинейная калибровочная кривая, если она воспроизводима, также может быть использована в аналитических целях, однако при этом для определения параметров уравнения (1) необходимо применять более одного электрода. Очевидно, что число электродов должно быть не меньше, чем число определяемых ионов. В рамках такого подхода было предложено использо-

вать для измерений наборы ИСЭ вместо отдельных сенсоров для преодоления недостаточной селективности ИСЭ в присутствии мешающих ионов. При этом предполагалось, что отклик каждого электрода в многокомпонентных растворах описывается уравнением Никольского. Решение системы таких уравнений позволяет определить некоторые параметры отклика электродов в многокомпонентных растворах, а именно: стандартный потенциал, коэффициенты селективности и(или) угловой коэффициент электродной функции сенсора. Указанные параметры могут в дальнейшем применяться для определения концентраций ионов в растворах неизвестного состава. Известно, что многие параметры отклика ИСЭ (например, предел обнаружения или коэффициент селективности) зависят от условий и методов их определения. Многочисленные попытки разработать стандартные методы определения к успеху не привели. Таким образом, преимуществом описанного выше подхода, кроме учета влияния мешающих ионов на отклик сенсоров, является также и то, что все параметры сенсоров определяются непосредственно в многокомпонентных растворах, близких по составу к анализируемому. Получаемые параметры отклика, хотя не являются универсальными, более адекватны по сравнению с теоретическими и позволяют повысить точность анализа. Для решения системы уравнений Никольского были предложены различные математические методы, в том числе разные варианты регрессий (мультилинейная, нелинейная, по дробным наименьшим квадратам) и искусственные нейронные сети.^{15–23}

Следующим шагом был отказ от использования уравнения Никольского и применение для обработки данных методов, не требующих априорной информации о виде функциональной зависимости между потенциалами сенсоров и активностями (концентрациями) определяемых веществ. Так сложилось новое направление использования химических сенсоров, в значительной степени не похожее на применения традиционных ионоселективных электродов и получившее название «электронный язык».

Электронный язык — это аналитическое устройство, включающее в себя массив (набор) химических сенсоров с относительно невысокой селективностью, обладающих чувствительностью к нескольким компонентам анализируемого раствора одновременно (перекрестной чувствительностью), и использующее соответствующий метод обработки многомерных данных от массива сенсоров (например, метод распознавания образов или многомерной калибровки). Такая система при воспроизводимом аналитическом поведении сенсоров и применении при необходимости адекватного метода калибровки (градуировки, обучения) способна к распознаванию (идентификации, классификации) разнообразных жидких сред и к многокомпонентному количественному анализу неорганических и органических компонентов в них.

2. Требования к сенсорам для систем типа электронный язык

Очевидно, что наиболее важной частью электронного языка является массив сенсоров. Наибольший интерес для использования в таких системах представляют сенсоры с относительно низкой селективностью или перекрестно-чувствительные, а не высокоселективные.^{18–20} Обязательным требованием является воспроизводимость характеристик. Таким образом, для электронного языка требуются сенсоры с воспроизводимыми аналитическими характеристиками и высокой перекрестной чувствительностью. Хотя термин «перекрестная чувствительность» является общепринятым для описания свойств сенсоров в литературе, посвященной мультисенсорным системам, его однозначного определения до настоящего времени не предложено. Существует целый

ряд терминов, описывающих то же самое явление, что и перекрестная чувствительность, и используемых как синонимы (например, неселективность, перекрестная реактивность, низкая селективность, частичная специфичность и даже глобальная селективность). Мы будем использовать термин «перекрестная чувствительность».

В настоящее время отсутствует общепринятый метод оценки перекрестной чувствительности. Использование для этих целей коэффициента селективности (уравнение (1)) или величины, обратной ему, представляется неудачным, так как коэффициент селективности не содержит информации собственно о чувствительности, а его величина сильно зависит от метода определения (стандартного метода не существует). При определении коэффициента селективности предполагается, что отклик сенсора и к основному, и к мешающему иону соответствует теоретически рассчитанному, что выполняется достаточно редко. Кроме того, коэффициент селективности, по определению, является величиной, характеризующей бинарную систему (состоящую из одного основного и одного мешающего иона), и в случае сложного раствора, когда имеется несколько мешающих ионов и вопрос об основном ионе часто неочевиден, его значение далеко от реальности.

Авторами данного обзора был предложен²⁴ эмпирический метод оценки перекрестной чувствительности. Для этого используются три параметра: средний наклон, фактор воспроизводимости и фактор неселективности, описывающие чувствительность и воспроизводимость отклика сенсора, а также его селективность по отношению к изучаемым ионам. Первоначально эти параметры были определены для сенсоров с халькогенидными стеклянными мембранами по отношению к группе катионов переходных металлов.²⁴ Затем предложенный подход был применен для оценки перекрестной чувствительности других сенсорных материалов (например, полимерных) к другим группам ионов.²⁵

Для расчета указанных выше параметров используются экспериментальные данные, полученные при калибровочных измерениях в растворах выбранного набора веществ (ионов) с помощью заранее определенных сенсорных материалов, перекрестная чувствительность которых будет изучаться. Даже самые «неселективные» сенсорные материалы будут обладать чувствительностью только к определенной группе веществ, а не ко всем ионам в растворе.

Первый и наиболее важный параметр перекрестной чувствительности — средний наклон (S) — определяется в индивидуальных растворах выбранного набора веществ как

$$S = \frac{1}{n} \sum_i S_i,$$

где S_i — угловой коэффициент электродной функции сенсора в калибровочных растворах, содержащих индивидуальные вещества, перекрестная чувствительность к которым изучается; n — число изучаемых веществ. Таким образом, данный параметр представляет собой усредненную чувствительность сенсорного материала к определенной группе веществ (ионов).

Второй параметр — фактор стабильности (K) — является усредненным по всем изучаемым веществам соотношением сигнал : шум для сенсорного материала:

$$K = \frac{1}{n} \sum_i K_i = \frac{1}{n} \sum_i \frac{S_i}{s_i^2},$$

где S_i — коэффициент электродной функции сенсора в растворах выбранных веществ, s_i — стандартное отклонение коэффициента электродной функции сенсора в растворах выбранных веществ. Очевидно, что стандартное отклонение

рассчитывается по параллельным измерениям и характеризует воспроизводимость электродных характеристик сенсорного материала в изучаемых растворах.

Третий параметр — фактор неселективности (F) — характеризует равномерность распределения чувствительности сенсорного материала к выбранному для изучения набору веществ:

$$F = \frac{S}{s},$$

где S — средний наклон, s — стандартное отклонение среднего наклона, рассчитываемое по значениям коэффициентов электродной функции сенсора в растворах индивидуальных веществ.

Чувствительность сенсора к набору изучаемых веществ тем выше, чем выше величина среднего наклона. Оптимальное значение этого параметра оценивается в каждом конкретном случае. Предположим, изучается перекрестная чувствительность сенсорного материала к набору двухзарядных ионов. В этом случае угловой коэффициент электродной функции будет, скорее всего, изменяться в диапазоне от 0 (отсутствие чувствительности) до $29 \text{ мВ} \cdot (\text{pX})^{-1}$ (отклик в соответствии с уравнением Нернста). Таким образом, величина среднего наклона, близкая к $29 \text{ мВ} \cdot (\text{pX})^{-1}$, свидетельствует об одинаково высокой чувствительности ко всем изучаемым ионам. На практике одинаковая чувствительность к широкому набору ионов практически не встречается. Поэтому можно считать, что сенсорные материалы со средним наклоном $> 25 \text{ мВ} \cdot (\text{pX})^{-1}$ обладают высокой перекрестной чувствительностью и могут быть включены в состав мультисенсорной системы для определения данного набора ионов. Однако в некоторых случаях средний наклон сенсорного материала для набора двухзарядных ионов может превышать величину $30 \text{ мВ} \cdot (\text{pX})^{-1}$, что связано с суперчувствительностью к одному или нескольким ионам. Для того чтобы оценить в данной ситуации, обладает ли сенсор перекрестной чувствительностью, рассматривают фактор неселективности, описывающий равномерность распределения чувствительности по ионам. Фактор неселективности менее 0.1 типичен для высокоселективных сенсоров, проявляющих высокую чувствительность только к одному основному иону. Величина фактора 0.1 свидетельствует о наличии чувствительности к нескольким ионам из числа исследованных. Для материалов с относительно равномерной чувствительностью ко всем ионам эта величина должна быть больше 1. Как правило, полагают, что значение фактора неселективности 0.5 и выше свидетельствует о наличии перекрестной чувствительности данного сенсорного материала к изученному набору ионов. На практике необходимо учитывать оба параметра: средний наклон и фактор неселективности. Например, сенсор, обладающий одинаково низкой чувствительностью ко всем изучаемым ионам, будет иметь высокое значение фактора неселективности, но низкое значение среднего наклона.

Фактор стабильности используется для оценки воспроизводимости электродных характеристик сенсорных материалов. Хотя его определение проводят в растворах индивидуальных веществ, очевидно, что воспроизводимость электродных характеристик сенсорных материалов в них коррелирует с воспроизводимостью в смешанных растворах, содержащих эти вещества. Чем выше значение фактора стабильности, тем выше воспроизводимость. Установлено, что сенсоры с фактором стабильности ≥ 2 могут использоваться в составе мультисенсорной системы.^{24, 25}

Данный набор параметров является представительным и удобным, хотя существуют и другие.

В заключение важно отметить, что в рамках предложенного подхода не делается никаких априорных предположе-

ний о механизме отклика сенсоров, поэтому он может быть применен для оценки перекрестной чувствительности не только потенциометрических, но и химических сенсоров других типов.

3. Типы сенсоров, применяемых в системах электронный язык

Системы типа электронный язык могут включать в себя любые химические сенсоры для анализа жидкостей независимо от того, на каком физическом принципе они основаны.

Первой мультисенсорной системой, аналогичной электронному языку, был «сенсор вкуса».²⁶ Он включал в себя 8 потенциометрических сенсоров с так называемыми липидными мембранами,^{2, 27, 28} обладающими перекрестной чувствительностью к различным по вкусу веществам. Мембраны имели полимерную (ПВХ) матрицу. С целью миниатюризации были изготовлены тонкопленочные сенсоры (нанесением пленок Ленгмюра – Блоджетт на полупроводниковую подложку) на основе тех же чувствительных материалов, но с использованием другого принципа детектирования сигнала. Различные авторы применяли в качестве преобразователей (транзьюсеров) полевые транзисторы,²⁹ потенциометрические сенсоры с лазерным сканированием (Light-Addressable Potentiometric Sensors, LAPS) и сенсоры, работающие на основе метода поверхностного фотопотенциала (Surface Photovoltage, SVP).^{30, 31}

Разработан³² электронный язык на основе массивов разнообразных потенциометрических сенсоров, в том числе с неорганическими мембранами; его измерительная схема и фотография представлены на рис. 1 и 2. Авторы этой работы совместно с итальянскими коллегами из университета «Тор Вергата» (Рим) впервые предложили и сам термин «электронный язык» применительно к системам перекрестно-чувствительных сенсоров с обработкой данных методами распознавания образов.³³ Для изготовления сенсоров использовали широкий круг мембранных материалов, в том числе халькогенидные стекла, допированные различными металлами, пластифицированные полимеры, содержащие различные активные вещества, а также поликристаллические композиции.^{1, 24, 25, 32} Исследовано несколько сотен различных сенсоров, из которых выбирали составы, обладающие наиболее высокой перекрестной чувствительностью. Как правило, электронный язык включает от 5 до 30 сенсоров в зависимости от аналитической задачи. Были разработаны и микросенсоры на основе тонких нанопленок халькогенидных стекол с использованием абляции с применением импульсного лазера (Pulsed Laser Deposition, PLD).³⁴ Состав и свойства пленочных сенсоров и систем мало отличались от характеристик халькогенидных стекол, из которых они изготавливались.

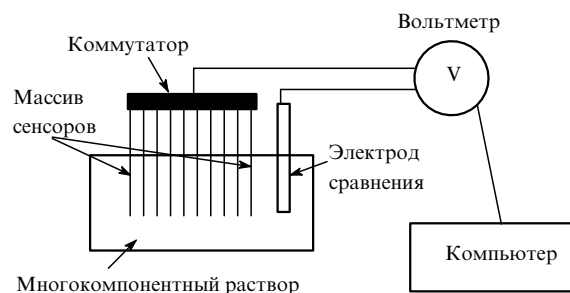


Рис. 1. Измерительная схема электронного языка на основе потенциометрических химических сенсоров.³²

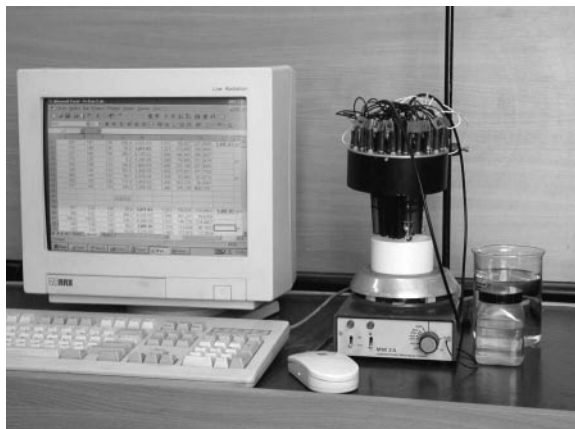


Рис. 2. Фотография лабораторного прототипа электронного языка на основе потенциометрических химических сенсоров.³²

Разработан³⁵ проточно-инжекционный вариант системы типа электронный язык с мультисенсорным детектированием, включающий от 3 до 11 сенсоров. К достоинствам проточно-инжекционной мультисенсорной системы относятся возможность проводить многократные и часто повторяющиеся измерения в автоматическом режиме (благодаря многоканальному актюатору) и уменьшенный объем пробы (как правило, 150 – 500 мкл, но может быть уменьшен до 50 мкл).

Предложен электронный язык на основе потенциометрических сенсоров, изготовленных путем нанесения пленок металлопорфиринов с разными центральными атомами (Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II)), а также тетрафенилпорфирина на подложку из стеклогуглерода,³⁶ для чего использовали метод электрополимеризации. Создан электронный язык на основе уже существующих и коммерчески доступных ИСЭ.^{37, 38}

Измерения с массивом потенциометрических сенсоров в целом аналогичны таковым с отдельными ИСЭ: измеряется эдс электрохимической ячейки, состоящей из каждого из сенсоров массива поочередно и электрода сравнения. Для измерений используют многоканальные вольтметры с высоким входным импедансом ($\geq 10^{12}$ Ом). Как правило, управление измерениями и запись данных осуществляется с помощью компьютера.

Помимо потенциометрии, в мультисенсорных системах предложено^{3, 39–41} использовать вольтамперометрию на основе аналогичного сочетания неспецифичных электрохимических сигналов и их обработки методами распознавания образов. Полярографическая волна становится неселективным аналитическим сигналом в тех случаях, когда несколько компонентов раствора окисляются при одинаковых или близких потенциалах. Для разрешения такого сигнала и получения из него аналитической информации используют несколько рабочих электродов (а не один, как в классической схеме). Рабочими электродами могут быть благородные металлы (платина, золото, иридий, родий и рений).

Описана⁴² мультисенсорная система на основе электродов, модифицированных монофталоцианиновыми комплексами кобальта и меди, бис(фталоцианиновыми) комплексами европия, гадолиния, лютеция и октакис(*трет*-бутил)замещенного бис(фталоцианинового) комплекса празеодима. Модифицированные электроды изготавливали либо нанесением пленок Ленгмюра–Блоджетт на стеклянную подложку, либо с использованием технологии намазаного электрода (для чего 15 об.% фталоцианина смешивали с графитовой пастой). Измерения с такими вольтамперомет-

рическими мультисенсорными системами проводят в классической трехэлектродной схеме: электрод сравнения, стальной вспомогательный электрод и массив рабочих электродов, для переключения которых используется коммутатор. Импульсная вольтамперометрия (метод LAPV, Large Amplitude Pulse Voltammetry) была выбрана для измерений с массивом электродов, изготовленных из благородных металлов. Сканирование проводили в диапазоне потенциалов от -0.4 до $+0.6$ В с шагом 100 мВ.³ Метод циклической вольтамперометрии со скоростью сканирования $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ использовали⁴² для измерений с массивом модифицированных электродов.

В работе⁴³ предложен дизайн электронного языка, имитирующий биологический (хотя и основанный на оптических сенсорах). Сенсоры, имитирующие вкусовые рецепторы, представляли собой зерна поли(этиленгликоль)-полистирольной смолы (PEG-PS) с различными индикаторными молекулами. В качестве последних были выбраны флуоресцеин, *о*-крезолфталеинкомплексон, ализаринкомплексон и бороновый эфир галактозы с резорурфином в качестве заместителя. Отклик сенсоров измеряли относительно контрольного сенсора, который представлял собой зерно смолы с ацетилованными терминальными аминными группами. Зерна размещались в микрополостях, изготовленных с помощью микромашиной техники в пластинах из кремния или нитрида кремния, что имитировало расположение вкусовых луковиц на языке. Изменения в поглощении света зернами в различных растворах детектировали с помощью приемника с зарядовой связью (Charge-coupled Device, CCD). Целью работы являлась лишь демонстрация возможности, поэтому об аналитических применениях данного языка пока не сообщалось.

Для изготовления сенсоров электронного языка используют различные проводящие полимеры (такие как полианилин, полипиррол), стеариновую кислоту и их смеси.^{44, 45} Пленки Ленгмюра–Блоджетт из полимеров наносят на металлическую подложку. Измерения проводят методом импедансной спектроскопии при комнатной температуре (20 ± 3)°С в диапазоне частот $20 - 10^5$ Гц. Применение импедансной спектроскопии основано на том, что область низких частот такого спектра описывает свойства двойного электрического слоя, образуемого на поверхности сенсоров в результате адсорбции веществ, содержащихся в анализируемом растворе.

Очевидно, что набор возможных сенсорных материалов и методов детектирования не исчерпывается перечисленными вариантами, можно ожидать появления работ по применению других типов сенсоров.

4. Обработка данных

Хотя химические сенсоры являются наиболее важной частью мультисенсорной системы, необходимы также адекватные методы обработки данных. Отклик перекрестно-чувствительного сенсора в многокомпонентном растворе является сложным и содержит информацию о различных компонентах, присутствующих в среде. Для извлечения этой информации необходим анализ откликов всех сенсоров системы вместе. Правильный выбор и применение метода обработки данных приобретает в этих условиях большое значение. Используются различные подходы, в том числе методы распознавания образов и многомерной калибровки.

Выбор конкретного метода обработки данных зависит как от аналитической задачи, так и от параметров чувствительности сенсоров, т.е. от нелинейности отклика, степени коррелированности откликов разных сенсоров массива и т.д. Имеется три основные задачи обработки данных: изучение структуры данных и распознавание; классификация и иден-

тификация; количественный анализ (определение концентраций веществ или других количественных параметров).

Распознавание и изучение структуры данных всегда является первым этапом обработки и дает возможность первоначальной оценки воспроизводимости и детектирования выбросов, визуального изучения структуры данных, обнаружения в них кластеров и т.д. Для этих целей используют методы неуправляемого обучения, такие как анализ по главным компонентам и некоторые типы искусственных нейронных сетей.

Задачи классификации и количественного анализа решаются, как правило, с помощью методов управляемого обучения. Для классификации применяют такие методы, как формальное независимое моделирование аналогий классов (Soft Independent Modeling of Class Analogy, SIMCA), линейный дискриминантный анализ, многомерные регрессии и искусственные нейронные сети. В тех случаях, когда априорная информация об измеряемых образцах отсутствует, классификация может осуществляться методами неуправляемого обучения. Получение калибровочных зависимостей для определения концентраций компонентов раствора проводят методами многомерных калибровок, наиболее распространенные из которых включают регрессию по главным компонентам и дробным наименьшим квадратам, а также с помощью искусственных нейронных сетей. Имеются подробные описания основных методов хемометрики, используемых для обработки результатов измерений с мультисенсорными системами.^{46–48}

5. Преимущества сенсорных систем по сравнению с отдельными сенсорами

Уже в первых работах, посвященных применению массивов сенсоров, было показано, что использование хемометрики для обработки откликов сенсоров позволяет в некоторой степени компенсировать недостаточную селективность ИСЭ и проводить количественное определение активности ионов в многокомпонентных растворах. Позднее были получены¹⁹ экспериментальные данные, из которых следовало, что предпочтительнее применять в массиве сенсоры с невысокой селективностью или перекрестно-чувствительные сенсоры. Такие массивы позволяют получать более низкие ошибки количественного определения по сравнению с массивами, включающими только высокоселективные сенсоры. Таким образом, появляется возможность расширения круга анализируемых веществ или компонентов раствора.

Кроме компенсации недостаточной селективности сенсоров, использование массивов сенсоров с перекрестной чувствительностью в относительно простых растворах позволяет на порядок понизить предел обнаружения (по концентрации).⁴⁹ В растворах сложного состава эффект может быть еще более значительным.

Другой практически важной чертой массивов сенсоров является возможность проводить потенциометрические измерения, не используя электрод сравнения. В этом случае измеряется разность потенциалов между всеми парами сенсоров в массиве.⁵⁰ Очевидно, что некоторые из полученных таким образом значений разностей потенциалов будут избыточными и отбрасываются в процессе обработки данных. Было показано, что аналитические характеристики электронного языка не зависят от использования электрода сравнения при измерениях.

Перспективна способность систем типа электронный язык к распознаванию и идентификации многокомпонентных растворов примерно так же, как это делают люди. В литературе этот метод обычно называют методом отпечатка пальцев. Такой вид анализа является совершенно нетипичным не только для ионоселективных электродов, но и

для любых других традиционных аналитических методов. Результатом работы мультисенсорной системы может быть интегральная оценка, химический образ анализируемой жидкости — ее «отпечаток пальцев». Этот образ может совпадать или не совпадать для разных анализируемых жидкостей. На этом основании делается вывод об их идентичности или различии. Особенно необычно то, что электронный язык может различать жидкости неизвестного состава без какой-либо предварительной информации о качественном или количественном составе образцов. Очевидно, что для проведения классификации и идентификации с помощью электронного языка необходима предварительная калибровка инструмента с помощью набора известных образцов. Это новый и перспективный подход к анализу качества многих продуктов и определению соответствия продукта заданному стандарту.

Наиболее необычное свойство рассматриваемых мультисенсорных систем — их способность к распознаванию вкуса и его количественной оценке (отсюда и появилось название «электронный язык»). Система калибруется (обучается) по ряду стандартных растворов или образцов продуктов, охарактеризованных дегустаторами с точки зрения типа и количественной оценки (интенсивности) вкуса. Если система способна детектировать ключевые вещества и параметры, определяющие вкус, то после такого обучения электронный язык приобретает способность анализировать неизвестные продукты с получением результата в виде типа и интенсивности их вкуса. Искусственное определение вкуса с помощью аналитического инструмента является чрезвычайно востребованным в пищевой и фармацевтической промышленности и представляет, возможно, одно из интереснейших будущих практических приложений электронных языков.

III. Некоторые аналитические приложения мультисенсорных систем типа электронный язык

К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных различным приложениям мультисенсорных систем типа электронный язык.^{1, 32, 51} Многие из них связаны с распознаванием различных продуктов, сортов одного и того же продукта, установлением соответствия стандарту качества, а также подтверждением подлинности и выявлением подделок. В последнее время большое внимание уделяется использованию электронных языков для мониторинга промышленных процессов и контроля качества, для чего необходимы определение концентрации ключевых компонентов и оценка соответствия общего качества процесса или продукта стандарту. Проводится оценка вкуса пищевых продуктов. Для калибровки системы при этом используются оценки вкуса, сделанные дегустаторами.

Самым распространенным объектом анализа с использованием электронных языков являются пищевые продукты. Описано применение систем для анализа фруктовых соков,^{3, 31, 52, 53} минеральной воды,^{54–56} прохладительных напитков,⁵⁶ кофе,^{56, 57} чая,^{58–60} молока и молочнокислых продуктов,^{3, 39, 61, 62} вина,^{55, 63, 64} мисо (японская паста из сои),⁶⁵ сакэ,^{66, 67} растительных масел,⁶⁸ фруктов,⁶⁹ овощей,⁷⁰ мяса,⁷¹ рыбы.⁵⁶ Как правило, электронный язык использовался для распознавания и классификации перечисленных продуктов, реже — для их количественного анализа. Так, в работе⁵⁶ описано применение электронного языка для распознавания различных сортов кофе. Результаты измерений для восьми индивидуальных сортов кофе и трех коммерческих смесей, обработанные методом анализа по главным компонентам (АГК), приведены на рис. 3. Как видно, все образцы отличаются друг от друга, кроме образцов 2 и 6, которые представляют собой один и тот же образец кофе.

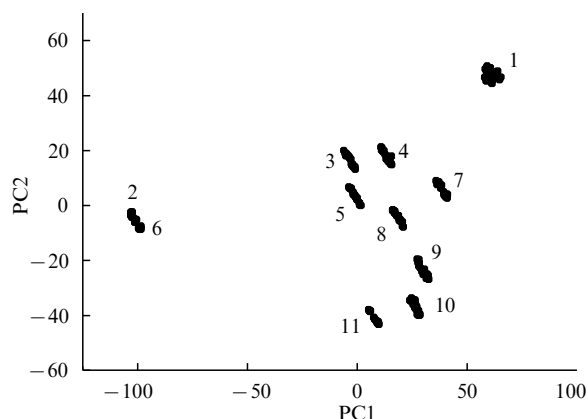


Рис. 3. Результаты измерений с использованием электронного языка для восьми индивидуальных сортов кофе (образцы 1–8) и трех коммерческих смесей (образцы 9–11), обработанные методом анализа по главным компонентам.⁵⁶ PC1 и PC2 — первый и второй главные компоненты.

Этот образец сильно отличается от остальных и по результатам анализа с помощью электронного языка, и по вкусу и запаху.

Проведено⁵⁴ изучение чувствительности электронного языка к разбавлению фруктового сока водой или сахарным сиропом. Эта проблема актуальна из-за подделки продукта путем избыточного разбавления концентрата водой, сахарным сиропом или аналогичными растворами. Результаты измерений с мультисенсорной системой для двух образцов апельсинового сока (свежевыдавленного и приготовленного из концентрата) представлены на рис. 4. Данные были обработаны с помощью метода анализа по главным компонентам. Точки в верхней части графика соответствуют измерениям в чистом соке, в нижней части — измерениям в самом разбавленном соке. Установлено, что мультисенсорная система позволяет определять даже 1% воды, добавленной к апельсиновому соку.

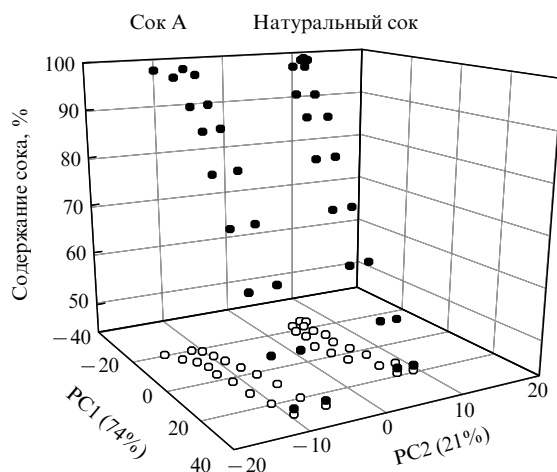


Рис. 4. Мониторинг разбавления апельсиновых соков водой, проведенный с помощью мультисенсорной системы. Методом анализа по главным компонентам обработаны результаты измерений с использованием электронного языка двух образцов апельсинового сока: приготовленного из концентрата (сок А) и свежевыдавленного (натурального).⁵³ PC1 и PC2 — первый и второй главные компоненты. Светлые кружочки — проекции экспериментальных точек на плоскость.

Описано применение электронного языка для определения концентраций неорганических катионов и анионов, анионов органических кислот, аминокислот, полифенолов, а также таких параметров, как общая и титруемая кислотность,^{55, 56, 64} количество бактерий в портящемся молоке.³⁹ Электронный язык может использоваться для мониторинга и определения концентраций ключевых компонентов биотехнологических (ферментативных) процессов производства пищевых продуктов, таких как закваска для сыров,⁷² мисо⁶⁵ и сакэ.⁶⁷ Для оценки вкуса с помощью этого метода опробованы растворы типичных вкусовых веществ индивидуально и в смесях с продуктами или лекарствами. Во вкусе продуктов, как правило, оценивали несколько параметров, важных для конкретного продукта, например вкус, кислотность и текстуру в кофе,⁵⁶ насыщенность вкуса и привкус топленого продукта в молоке,⁶² «диетичность» (степень различия между регулярными и легкими вариантами напитка) в пепси-коле⁵⁶ и т.д. Основная задача при оценке вкуса лекарственных препаратов заключалась в измерении интенсивности горького вкуса активных веществ и эффективности его маскировки различными подсластителями и ароматизаторами.^{73–75} Электронный язык на основе потенциометрических химических сенсоров применяли⁵⁶ для определения вкусовых характеристик восьми сортов кофе. Для калибровки были использованы органолептические оценки вкуса и запаха кофе, сделанные дегустаторами и предоставленные компанией-производителем. Четыре параметра оценивались по десятибалльной шкале. Калибровочную модель рассчитывали с помощью нейронной сети с обратным распространением ошибок. Часть образцов при этом использовалась для калибровки, часть — как тесты. Органолептические оценки дегустаторов и значения, рассчитанные с помощью калибровочной модели в тестовых образцах, представлены в табл. 1. Во всех случаях наблюдается хорошая сходимость. Возможность установления связи между откликом аналитического инструмента и человеческим восприятием представляется важным результатом, который может иметь большое практическое значение.

Область применения электронного языка не ограничивается пищевыми продуктами. Мультисенсорные системы применяли для мониторинга и определения основных компонентов в питательных средах, используемых для выращивания микроорганизмов,⁷⁶ для распознавания различных питательных сред,⁷⁷ для мониторинга процесса очистки питьевой воды,⁷⁸ для определения содержания неорганических анионов и катионов переходных металлов в модельной грунтовой, шахтной и морской воде,^{24, 25, 79–83} а также в дыму мусоросжигательных заводов (после поглощения дыма жид-

Таблица 1. Органолептические оценки кофе, сделанные дегустаторами, и значения, рассчитанные с помощью калибровочной модели в тестовых образцах.

Параметр	Метод оценки	Образец			
		5	6	7	8
Аромат	Эл. язык	4.8±0.2	7.8±0.1	3.1±0.3	4.1±0.4
	Дегустаторы	3–7	7–9	1–2	2–4
Кислотность	Эл. язык	4.8±0.1	3.6±0.3	5.7±0.3	5.4±0.3
	Дегустаторы	5–8	2–5	5–8	5–8
Структура	Эл. язык	7.0±0.1	8.5±0.01	8.4±0.1	6.0±0.1
	Дегустаторы	5–9	8–9	8–9	5–7
Запах	Эл. язык	5.3±0.2	8.4±0.01	3.8±0.3	4.7±0.3
	Дегустаторы	4–7	8–9	2–3	3–5

костью);³⁵ для количественного анализа диализных растворов в аппаратах «искусственная почка»⁸⁴ и т.д. В работах^{81, 82} описано применение электронного языка для одновременного определения железа и урана (в различных степенях окисления) в модельной шахтной воде. Необходимость таких измерений связана с контролем состава воды в заброшенных урановых шахтах для своевременного принятия мер по радиационной безопасности. Уран в различных степенях окисления обладает разной растворимостью, а следовательно, и изменяющейся склонностью к миграции в природных условиях. Поэтому одним из важных вопросов при анализе шахтных вод является определение содержания урана(VI) и урана(IV), а также связанного с ним железа(II) и железа(III). Результаты применения метода электронного языка приведены в табл. 2. Была показана возможность одновременного определения содержания железа и урана в различных степенях окисления.

Идея одновременно использовать для анализа пищевых продуктов системы жидкостных и газовых сенсоров возникла по аналогии с человеческой оценкой одновременно вкуса и аромата. Чувствительность и селективность сенсоров, используемых в электронных носсах и языках, значительно отличаются от характеристик биологических рецепторов; следовательно, роли искусственных сенсорных систем и их вклады в конечный результат могут быть другими по сравнению с природными аналогами. Тем не менее такие гибридные системы «электронный нос + электронный язык» были применены для распознавания вина,⁶³ фруктовых соков,⁴¹ молока и даже образцов мочи.⁶¹ Идея использования гибридных

систем выглядит интересной, хотя до настоящего времени не было продемонстрировано ее реальных преимуществ перед использованием только электронного языка.

IV. Заключение

Мультисенсорные системы типа электронный язык представляют собой быстро развивающуюся и перспективную междисциплинарную область науки. В настоящее время продемонстрирована возможность использования таких систем для количественного анализа, контроля качества, распознавания и классификации в пищевой и фармацевтической промышленности, медицине, а также для исследования объектов окружающей среды. Наличие корреляции между откликом электронного языка и человеческим восприятием вкуса является необычным и перспективным с практической точки зрения. В настоящее время уже доступны первые коммерческие системы типа электронный язык.

К сожалению, пока значительная часть знаний этого молодого научного направления остается эмпирической. Существенной проблемой многих мультисенсорных систем является использование ограниченного числа сенсорных материалов. Во многих случаях применяется только один тип сенсоров. Например, в работе³⁶ в качестве активных компонентов сенсорных мембран используются только металлопорфирины, в работе⁴² — только фталоцианиновые комплексы и т.д. Очевидно, что различия электродных характеристик сенсоров, содержащих гомологи в качестве активных веществ, не будут значительными, и в итоге подобная мультисенсорная система может быть применена для определения только ограниченного набора веществ без существенных перспектив его увеличения. В связи с этим важное значение приобретает разработка новых сенсорных композиций и материалов. Необходимо также увеличение числа веществ, определяемых электронными языками. Например, существуют многочисленные задачи определения органических соединений в смесях. Без этого невозможно расширение областей применения метода и его развитие.

Недостаточное внимание уделяется также изучению механизма чувствительности сенсорных материалов, используемых в составе мультисенсорных систем. Как правило, работы, посвященные сенсорам, имеют скорее описательный характер. Более глубокое, фундаментальное понимание механизма сенсорного отклика является вторым необходимым условием для разработки новых композиций и для расширения круга определяемых веществ.

Важной проблемой, пока не нашедшей должного отражения в литературе, является разработка объективных критериев формирования мультисенсорной системы для решения конкретной аналитической задачи. В частности, не существует методологии, позволяющей *a priori* определять, сколько сенсоров и с какими характеристиками необходимо использовать для анализа данной смеси веществ. В настоящее время встречается два основных подхода к формированию мультисенсорных систем. Можно выбрать избыточный набор сенсоров, обладающих чувствительностью к определяемым веществам, а затем, на этапе обработки данных, из массива выделить наиболее информативные сенсоры, т.е. проявляющие наиболее высокую чувствительность к анализатам и имеющие хорошую воспроизводимость. Основная проблема здесь состоит в необходимости изначально иметь широкий ряд сенсоров. Другой подход заключается в использовании стандартного набора сенсоров. Их информативность также оценивается на этапе обработки данных. Очевидно, что подобный эмпирический подход не всегда является оптимальным.

Поскольку электронный язык представляет собой аналитический инструмент, встает вопрос о его комплексном использовании. Несмотря на появление первых коммер-

Таблица 2. Результаты определения содержания железа и урана в разных степенях окисления в растворах, моделирующих шахтную воду (данные приведены только для тестовых растворов).

Определяемая форма элемента	Найдено, моль · л ⁻¹	Введено, моль · л ⁻¹ (n = 3 – 5)	Стандартное отклонение
U(IV)	2.5 · 10 ⁻⁵	3.0 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁶
	5.0 · 10 ⁻⁵	5.4 · 10 ⁻⁵	4 · 10 ⁻⁶
	2.5 · 10 ⁻⁵	2.7 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁶
	5.0 · 10 ⁻⁵	5.0 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁶
	2.5 · 10 ⁻⁵	2.9 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁶
	5.0 · 10 ⁻⁵	5.5 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁶
	7.5 · 10 ⁻⁵	6.4 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁶
U(VI)	5.0 · 10 ⁻⁵	4.4 · 10 ⁻⁵	7 · 10 ⁻⁶
	7.5 · 10 ⁻⁵	7.3 · 10 ⁻⁵	7 · 10 ⁻⁶
	1.0 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁵
	5.0 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁵
	7.5 · 10 ⁻⁵	7 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁵
	1.0 · 10 ⁻⁴	9.9 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁶
	2.5 · 10 ⁻⁵	3.6 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁶
	5.0 · 10 ⁻⁵	4.4 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁶
	7.5 · 10 ⁻⁵	8.3 · 10 ⁻⁵	7 · 10 ⁻⁶
	1.0 · 10 ⁻⁴	1.04 · 10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁶
Fe(III)	1.0 · 10 ⁻⁵	1.6 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁶
	3.0 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁵
	5.0 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁵
	1.0 · 10 ⁻⁵	6.5 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶
	3.0 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁵
	5.0 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁵
Fe(II)	1.0 · 10 ⁻⁵	1.1 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁶
	3.0 · 10 ⁻⁵	1.4 · 10 ⁻⁵	4 · 10 ⁻⁶
	5.0 · 10 ⁻⁵	2.6 · 10 ⁻⁵	4 · 10 ⁻⁶
	1.0 · 10 ⁻⁵	1.5 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁶
	3.0 · 10 ⁻⁵	3.5 · 10 ⁻⁵	6 · 10 ⁻⁶
	5.0 · 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁵

ческих приборов, большая часть аналитических результатов, полученных с помощью мультисенсорных систем типа электронный язык, является скорее демонстрацией их возможностей, чем практическим аналитическим приложением. Требуется усиленная разработка методических основ, в частности по обеспечению воспроизводимости откликов сенсоров, способам проведения калибровки, кондиционирования и отмывки сенсоров и т.д.

В заключение еще раз отметим, что необходимы новые серьезные усилия по изучению механизма отклика сенсоров на различные анализируемые вещества, поиску новых сенсорных композиций, а также по разработке методик практического применения электронного языка для решения конкретных задач. Вероятно, мы будем свидетелями бурного прогресса в этой области в ближайшие годы.

Литература

- Yu. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya. *Anal. Bioanal. Chem.*, **373**, 136 (2002)
- K. Toko. *Meas. Sci. Technol.*, **9**, 1919 (1998)
- F. Winqvist, P. Wide, I. Lundström. *Anal. Chim. Acta*, **357**, 21 (1997)
- Б.П. Никольский, Е.А. Матерова. *Ионоселективные электроды*. Химия, Ленинград, 1980
- К. Камман. *Работа с ионоселективными электродами*. Мир, Москва, 1980
- Yu. Vlasov, E. Bychkov. *Ion-Sel. Electrodes Rev.*, **9**, 5 (1987)
- E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch. *Chem. Rev.*, **97**, 3083 (1997)
- P. Buhlmann, E. Pretsch, E. Bakker. *Chem. Rev.*, **98**, 1593 (1998)
- J. Janata, M. Josowicz, P. Vanysek, D. M. DeVaney. *Anal. Chem.*, **70**, 179R (1998)
- S. S. Schiffman, T. C. Pearce. *Handbook of Machine Olfaction. Electronic Nose Technology*. (Eds T. C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, J. W. Gardner). Wiley-VCH, Darmstadt, 2003. Ch. 1
- G. F. Stewart, M. A. Amerine. *Introduction to Food Science and Technology*. Academic Press, New York, 1973
- Y. Kawamura, M. R. Kare. *Umami: a Basic Taste*. Marcel Dekker, New York, 1987
- R. W. Moncrieff. *J. Appl. Physiol.*, **16**, 742 (1961)
- K. Persaud, G. H. Dodd. *Nature (London)*, **299**, 352 (1982)
- M. Otto, J. D. R. Thomas. *Anal. Chem.*, **57**, 2647 (1985)
- K. Beebe, B. Kowalski. *Anal. Chem.*, **60**, 2273 (1988)
- K. Beebe, D. Uerz, J. Sandifer, B. Kowalski. *Anal. Chem.*, **60**, 66 (1988)
- R. J. Forster, F. Regan, D. Diamond. *Anal. Chem.*, **63**, 876 (1991)
- R. J. Forster, D. Diamond. *Anal. Chem.*, **64**, 1721 (1992)
- D. Diamond, R. J. Forster. *Anal. Chim. Acta*, **276**, 75 (1993)
- M. Hartnett, D. Diamond, P. G. Barker. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **118**, 347 (1993)
- W. E. van der Linden, M. Bos, A. Bos. *Anal. Proc.*, **26**, 329 (1989)
- M. Bos, A. Bos, W. E. van der Linden. *Anal. Chim. Acta*, **233**, 31 (1995)
- Ю. Г. Власов, А. В. Легин, А. М. Рудницкая. *Журн. анал. химии*, **52**, 837 (1997)
- А. В. Легин, А. М. Рудницкая, А. Л. Смирнова, Л. Б. Львова, Ю. Г. Власов. *Журн. прикл. химии*, **72**, 105 (1999)
- K. Hayashi, M. Yamanaka, K. Toko, K. Yamafuji. *Sens. Actuators, B*, **2**, 205 (1990)
- K. Toko. *Mater. Sci. Eng. C*, **4**, 69 (1996)
- K. Toko. *Sens. Actuators, B*, **64**, 205 (2000)
- K. Toko, R. Yasuda, S. Ezaki, T. Fujiyoshi. *Trans. Inst. Electron., Inf. Commun. Eng., Sect. E*, **118**, 1 (1998)
- Y. Kanai, M. Shimizu, H. Uchida, H. Nakahara, C. G. Zhou, H. Maekawa, T. Katsube. *Sens. Actuators, B*, **20**, 175 (1994)
- Y. Sasaki, Y. Kanai, H. Uchida, T. Katsube. *Sens. Actuators, B*, **25**, 819 (1995)
- A. Legin, A. Rudnitskaya, Yu. Vlasov. In *Integrated Analytical Systems. Comprehensive Analytical Chemistry. Vol. XXXIX*. (Ed. S. Alegret). Elsevier, Amsterdam, 2003. P. 437
- C. Di Natale, A. D'Amico, Yu. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya. In *Proceedings of the International Conference EUROSENSORS IX*. Stockholm, Sweden, 1995, P. 512
- Yu. Mourzina, M. Schoning, J. Schubert, W. Zander, A. Legin, Yu. Vlasov, H. Luth. *Anal. Chim. Acta*, **433**, 103 (2001)
- Дж. Мортенсен, А. В. Легин, А. В. Ипатов, А. М. Рудницкая, Ю. Г. Власов, К. Хьюлер. *Журн. прикл. химии*, **72**, 8533 (1999)
- R. Paolesse, C. Di Natale, M. Burgio, E. Martinelli, E. Mazzone, G. Palleschi, A. D'Amico. *Sens. Actuators, B*, **95**, 400 (2003)
- J. Saurina, E. Lopez-Aviles, A. Le Moal, S. Hernandez-Cassou. *Anal. Chim. Acta*, **464**, 89 (2002)
- J. Gallardo, S. Alegret, R. Munoz, M. De-Roman, L. Leija, P. R. Hernandez, M. del Valle. *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**, 248 (2003)
- F. Winqvist, C. Krantz-Rulcker, P. Wide, I. Lundström. *Meas. Sci. Technol.*, **9**, 1937 (1998)
- F. Winqvist, S. Holmin, C. Krantz-Rulcker, P. Wide, I. Lundström. *Anal. Chim. Acta*, **406**, 147 (2000)
- F. Winqvist, I. Lundström, P. Wide. *Sens. Actuators, B*, **58**, 512 (1999)
- A. Arrieta, M. L. Rodriguez-Mendez, J. A. de Saja. *Sens. Actuators, B*, **95**, 357 (2003)
- J. J. Lavigne, S. Savoy, M. B. Clevenger, J. E. Ritchie, B. McDoniel, S. J. Yoo, E. V. Anslyn, J. T. McDavitt, J. B. Shear, D. Neikirk. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6429 (1998)
- A. Riul Jr., D. S. Dos Santos Jr., K. Wohnrath, R. Di Tommazo, A. C. P. L. F. Carvalho, F. J. Fonseca, O. N. Oliveira Jr., D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso. *Langmuir*, **18**, 239 (2002)
- A. Riul Jr., R. R. Malmegrim, F. J. Fonseca, L. H. C. Mattoso. *Biosens. Bioelectron.*, **18**, 1365 (2003)
- H. Martens, T. Naes. *Multivariate Calibration*. Wiley, New York, 1989
- Neural Computing*. Neural Ware, Pittsburg, USA, 1997
- К. Эбсенсен. *Анализ многомерных данных*. Изд-во Алтайского ун-та, Барнаул, 2003
- A. Legin, A. Rudnitskaya, Yu. Vlasov, C. Di Natale, A. D'Amico. *Sens. Actuators, B*, **58**, 464 (1999)
- A. Legin, A. Rudnitskaya, Yu. Vlasov, A. D'Amico, C. Di Natale. In *Proceedings of the 8th International Conference on Electroanalysis*. Bonn, Germany, 2000. A 27
- K. Toko. In *Integrated Analytical Systems. Comprehensive Analytical Chemistry. Vol. XXXIX*. (Ed. S. Alegret). Elsevier, Amsterdam, 2003. P. 487
- A. Legin, A. Rudnitskaya, Yu. Vlasov, C. Di Natale, F. Davide, A. D'Amico. *Sens. Actuators, B*, **44**, 291 (1997)
- А. В. Легин, А. М. Рудницкая, С. М. Макарычев-Михайлов, О. Е. Горячева, Ю. Г. Власов. *Сенсор*, **1**, 2 (2002)
- S. Iiyama, M. Yahiyo, K. Toko. *Sens. Mater.*, **7**, 191 (1995)
- A. Legin, A. Rudnitskaya, Yu. Vlasov, C. Di Natale, E. Mazzone, A. D'Amico. *Electroanalysis*, **11**, 814 (1999)
- А. В. Легин, А. М. Рудницкая, Б. Л. Селезнев, Ю. Г. Власов. *Сенсор*, **1**, 8 (2002)
- T. Fukunaga, K. Toko, S. Mori, Y. Nakabayashi, M. Kanda. *Sens. Mater.*, **8**, 47 (1996)
- P. Ivarsson, S. Holmin, N.-E. Hoejer, C. Krantz-Ruelcker, F. Winqvist. *Sens. Actuators, B*, **76**, 449 (2001)
- P. Ivarsson, Yu. Kikkawa, F. Winqvist, C. Krantz-Rülcker, N.-E. Hoejer, K. Hayashi, K. Toko, I. Lundstrom. *Anal. Chim. Acta*, **449**, 59 (2001)
- L. Lvova, A. Legin, Yu. Vlasov, G. S. Cha, H. Nam. *Sens. Actuators, B*, **95**, 391 (2003)
- C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D'Amico, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya, Yu. Vlasov. *Sens. Actuators, B*, **64**, 15 (2000)
- K. Toko, H. Yamada, Y. Mizota, T. Doi. *Mater. Sci. Eng., C*, **5**, 41 (1997)
- S. Baldacci, T. Matsuno, K. Toko, R. Stella, D. De Rossi. *Sens. Mater.*, **10**, 185 (1998)
- A. Legin, A. Rudnitskaya, L. Lvova, Yu. Vlasov, C. Di Natale, A. D'Amico. *Anal. Chim. Acta*, **484**, 33 (2003)
- T. Imamura, K. Toko, S. Yanagisawa, T. Kume. *Sens. Actuators, B*, **37**, 179 (1996)

66. Y.Arikawa, K.Toko, H.Ikezaki, Y.Shinha, T.Ito, I.Oguri, S.Baba. *Sens. Mater.*, **7**, 261 (1995)
67. Y.Arikawa, K.Toko, H.Ikezaki, Y.Shinha, T.Ito, I.Oguri, S.Baba. *J. Ferment. Bioeng.*, **82**, 371 (1996)
68. Yu.Vlasov, B.Seleznev, A.Ivanov, A.Rudnitskaya, A.Legin. In *Proceedings of 5th Italian Conference on Sensors and Microsystems*. Lecce, Italy, 2000
69. Y.Kikkawa, K.Toko, K.Yamafuji. *Sens. Mater.*, **5**, 83 (1993)
70. A.Legin, A.Rudnitskaya, B.Seleznev, G.Sparfel, C.Doré. *Acta Horticult.(ISHS)*, **634**, 183 (2004)
71. A.Legin, A.Rudnitskaya, B.Seleznev, Yu.Vlasov, V.Velikzhanin. In *Artificial Chemical Sensing: Olfaction and the Electronic Nose (ISOEN 2001)*. (Eds J.R.Stetter, W.R.Penrose). The Electrochemical Society Inc. USA, Proceedings Volume 2001-15. P. 167
72. K.Esbensen, D.Kirsanov, A.Legin, A.Rudnitskaya, J.Mortensen, J.Pedersen, L.Vognsen, S.Makarychev-Mikhailov, Yu.Vlasov. *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 391 (2004)
73. S.Tagaki, K.Toko, K.Wada, T.Ohki. *J. Pharm. Sci.*, **90**, 2042 (2001)
74. T.Uchida, Y.Kobayashi, Y.Miyanaga, R.Toukubo, H.Ikezaki, A.Taniguchi, K.Matsuyama. *Chem. Pharm. Bull.*, **49**, 1336 (2001)
75. Y.Miyanaga, A.Tanigake, T.Nakamura, Y.Kobayashi, H.Ikezaki, A.Taniguchi, K.Matsuyama, T.Uchida. *Int. J. Pharm.*, **248**, 207 (2002)
76. C.Turner, A.Rudnitskaya, A.Legin. *J. Biotechnol.*, **103**, 87 (2003)
77. C.Soderstrom, F.Winquist, C.Krantz-Rülcker. *Sens. Actuators, B*, **89**, 248 (2003)
78. C.Krantz-Rülcker, M.Stenberg, F.Winquist, I.Lundström. *Anal. Chim. Acta*, **426**, 217 (2001)
79. Ю.Г.Власов, А.В.Легин, А.М.Рудницкая, А.Д'Амико, К.Ди Натале. *Журн. анал. химии*, **52**, 1214 (1997)
80. Ю.Г.Власов, А.В.Легин, А.М.Рудницкая, С.Бутгенбах, А.Элерт. *Журн. прикл. химии*, **71**, 1577 (1998)
81. А.В.Легин, Б.Л.Селезнев, А.М.Рудницкая, Ю.Г.Власов. *Радиохимия*, **41**, 86 (1999)
82. A.V.Legin, B.L.Seleznev, A.M.Rudnitskaya, Yu.G.Vlasov, S.V.Tverdokhlebov, B.Mack, A.Abraham, T.Arnold, L.Baraniak, H.Nitsche. *Czechoslovak J. Phys.*, **49**, S1, 679 (1999)
83. A.Taniguchi, Y.Naito, N.Maeda, Y.Sato, H.Ikezaki. *Sens. Mater.*, **11**, 437 (1999)
84. A.Legin, A.Smirnova, A.Rudnitskaya, L.Lvova, Yu.Vlasov. *Anal. Chim. Acta*, **385**, 131 (1999)

MULTISENSOR SYSTEMS OF THE ELECTRONIC TOUNGE TYPE: NOVEL OPPORTUNITIES IN THE DESIGN AND APPLICATION OF CHEMICAL SENSORS

Yu.G.Vlasov, A.V.Legin, A.M.Rudnitskaya

Department of Chemistry, St. Petersburg State University

7/9, Universitetskaya nab., 199034 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)328-2835

The principal types of multisensor systems of the electronic tongue type developed to date and the sensitive materials and sensors used therein are considered. The most widely used analytical applications of the electronic tongue systems, in particular, for the recognition and classification of various liquid media, quantitative analysis, industrial process monitoring and foodstuff taste analysis are discussed.

Bibliography — 84 references.

Received 25th March 2005