



---

**Élelmiszertudományi Kar**

Doktori értekezés

MÓDSZER ELEKTRONIKUS NYELVVEL VÉGZETT MÉRÉSEKNÉL  
FELLÉPŐ ZAVARÓ HATÁSOK CSÖKKENTÉSÉRE

Készítette:

Kovács Zoltán

Témavezető:

Dr. Fekete András egyetemi tanár

Budapesti Corvinus Egyetem

Élelmiszertudományi Kar

Fizika-Automatika Tanszék

Budapest, 2012



## **A doktori iskola**

**megnevezése:** Élelmiszertudományi Doktori Iskola

**tudományága:** Élelmiszertudományok

**vezetője:** Dr. Fodor Péter  
Egyetemi tanár, az MTA doktora  
Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar  
Alkalmazott Kémia Tanszék

**Témavezető:** Dr. Fekete András  
Egyetemi tanár, az MTA doktora  
Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar  
Fizika-Automatika Tanszék

### **A doktori iskola- és a témavezető jóváhagyó aláírása:**

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, a műhelyvita során elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés védési eljárásra bocsátható.

.....  
Az iskolavezető jóváhagyása

.....  
A témavezető jóváhagyása

**A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanácsának 2012. június 5-i határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:**



**BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:**

**Elnöke:**

**Vatai Gyula, DSc**

**Tagjai:**

**Cserhalmi Zsuzsanna, PhD**

**Kaffka Károly, CSc**

**Romvári Róbert, DSc**

**Dalmadi István, PhD**

**Opponensek:**

**Váradi Mária, CSc**

**Mohos Ferenc, CSc**

**Titkár:**

**Dalmadi István, PhD**



# Tartalomjegyzék

1	BEVEZETÉS .....	7
2	IRODALMI ÁTTEKINTÉS .....	9
2.1	A pH elektródtól a műszeres ízérzékelésig .....	9
2.2	Az elektronikus nyelv koncepciók .....	12
2.3	Az elektronikus nyelv alkalmazási területei és elterjedése .....	14
2.3.1	Az elektronikus nyelv alkalmazása a környezetvédelem területén .....	20
2.3.2	Az elektronikus nyelv alkalmazása a gyógyszeripar és a gyógyászat területén .....	21
2.3.3	Az elektronikus nyelv alkalmazása az élelmiszeripar területén .....	23
2.4	Hosszú távú stabilitási problémák és megoldások .....	27
2.5	A szakirodalmi eredmények értékelése .....	30
3	CÉLOK .....	31
4	ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK .....	33
4.1	Hőmérséklet hatása a szenzorjelekre .....	36
4.1.1	Hőmérséklet zavaró hatásának megállapítása a szenzorjelekre az 5°C-tól 35°C-ig terjedő hőmérsékleti tartományban .....	36
4.1.2	Részletes elemzések modell oldatokon a hőmérséklet zavaró hatásának megállapítására (5-15, 15-25, 25-35°C-os tartományban) .....	37
4.2	A keresztzennyeződés hatása .....	38
4.2.1	Keresztzennyeződés nagyságának megállapítása tömegméréssel .....	38
4.2.2	Keresztzennyeződés hatásának megállapítása vezetőképesség és pH mérés alapján .....	39
4.3	Memória hatás elemzése .....	39
4.3.1	Memória hatás vizsgálata NaCl modell oldatokkal .....	39
4.3.2	Memória hatás vizsgálata almalemintákkal .....	40
4.3.3	Memória hatás vizsgálata különböző koncentrációjú szójalevekkel .....	40
4.3.4	Memória hatás vizsgálata különböző koncentrációjú instant kávé mintákkal .....	41
4.4	Optimális mérési koncentráció megállapítása .....	41
4.4.1	Szójaitalok optimális mérési koncentrációjának meghatározása .....	41
4.4.2	Instant kávék optimális mérési koncentrációjának meghatározása .....	41
4.5	Driftkorrekciós módszerek összehasonlítása .....	42
4.5.1	Driftkorrekciós módszerek alkalmazása almalemintákon végzett mérésekre .....	42
	Driftkorrekció alkalmazása a zavaró hatások minimalizálása mellett 25°C-on .....	42
	Driftkorrekció alkalmazása zavaró hatásokkal 25°C-on .....	42
4.6	Felhasznált statisztikai módszerek és szoftverek .....	43
5	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS .....	45
5.1	Hőmérséklet hatása a szenzorjelekre .....	45
5.1.1	Hőmérséklet zavaró hatásának megállapítása a szenzorjelekre az 5°C-tól 35°C-ig terjedő hőmérsékleti tartományban .....	45
5.1.1.1	Citromsav modell oldatokon végzett kísérletek .....	45
5.1.1.2	Glükóz modell oldatokon végzett kísérletek .....	52
5.1.1.3	NaCl modell oldatokon végzett kísérletek .....	56
5.1.1.4	Koffein modell oldatokon végzett kísérletek .....	60
5.1.1.5	MSG modell oldatokon végzett kísérletek .....	65
5.1.1.6	Almaleveken végzett kísérletek .....	71

5.1.2	Részletes elemzések modell oldatokon a hőmérséklet zavaró hatásának megállapítására (5-15, 15-25, 25-35°C-os tartományban)	80
5.1.3	Megállapítások a hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatására	80
5.2	A keresztzennyeződés hatása	81
5.2.1	A keresztzennyeződés nagyságának megállapítása tömegméréssel	81
5.2.2	A keresztzennyeződés hatásának megállapítása vezetőképesség és pH mérés alapján	83
5.3	Memória hatás elemzése	89
5.3.1	Memória hatás vizsgálata NaCl modelloldatokkal	89
5.3.2	Memória hatás vizsgálata almalémintákkal	93
5.3.3	Memória hatás vizsgálata különböző koncentrációjú szójalevelekkel	95
5.3.4	Memória hatás vizsgálata különböző koncentrációjú instant kávé mintákkal	97
5.4	Optimális mérési koncentráció megállapítása	98
5.4.1	Szója italok optimális mérési koncentrációjának meghatározása	98
5.4.2	Instant kávék optimális mérési koncentrációjának meghatározása	99
5.5	Driftkorrekciós módszerek összehasonlítása	100
5.5.1	Driftkorrekciós módszerek alkalmazása almalémintákon végzett mérésekre	102
5.5.1.1	Driftkorrekció alkalmazása a zavaró hatások minimalizálása mellett 25°C-on	103
5.5.1.2	Driftkorrekció alkalmazása zavaró hatásokkal 25°C-on	107
5.6	ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	111
6	JAVASLATOK	113
7	ÖSSZEFOGLALÁS	115
8	Summary	117
9	MELLÉKLETEK	119
9.1	Irodalomjegyzék	119
9.2	Az elő-kondicionálás, kondicionálás és kalibráció kritériumai	127
9.3	A szenzorjelek hőmérsékletfüggését leíró egyenletek és egyszerűsítésük	128
9.4	Glükóz modell oldatok méréseinek szenzorjelei a hőmérséklet függvényében lineáris regressziós modellek residuum elemzése	129
9.5	NaCl modell oldatok méréseinek szenzorjelei a hőmérséklet függvényében lineáris regressziós modellek residuum elemzése	130
9.6	Részletesebb elemzések modell oldatokon a hőmérséklet zavaró hatásának megállapítására (5-15, 15-25, 25-35°C-os tartományokban)	131
9.6.1	Kísérletek az 5-15°C-os tartományban	131
9.6.2	Kísérletek a 15-25°C-os tartományban	134
9.6.3	Kísérletek a 25-35°C-os tartományban	137
9.7	Egy szenzor almalé és modell oldatra adott jelei eltérő időben	140
	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	141



## Rövidítések jegyzéke

3-fold CV	3-fold cross validation	háromszoros kereszt-validáció
Ag/AgCl	Silver-Silverchloride	ezüst-ezüstklorid
ANN	Artificial Neural Network	mesterséges neurális hálózat
ANOVA	Analysis of variance	variancia analízis
CC	component correction	főkomponens alapú driftkorrekció
drift	drift	szenzorjel eltolódás
DW	Durbin-Watson statistics	Durbin-Watson statisztika
EN	Electronic Nose	elektronikus orr
ET	Electronic Tongue	elektronikus nyelv
ISE	Ion Selective Electrode	ion-szelektív elektród
ISFET	Ion Selective Field Effect Transistor	ion-szelektív térvezérlésű tranzisztor
LDA	Linear Discriminant Analysis	lineáris diszkriminancia-elemzés
LOO CV	Leave-one-out cross-validation	teljes keresztvalidáció
M	Molarity (mol/l)	molaritás (mol/l)
MLR	Multiple Linear Regression	többszörös lineáris regresszió
MSG	Monosodium-Glutamate	nátrium-glutamát
MVA	Multivariate Analysis	többváltozós elemzés
PCA	Principal Components Analysis	főkomponens-elemzés
PLS	Partial Least Squares	parciális legkisebb négyzetek
R <sup>2</sup>	Coefficient of determination	determinációs koeficiens
RMSEC	Root Mean Square Error of Calibration	a kalibráció hibája
RMSEP	Root Mean Square Error of Prediction	az előrejelzés hibája
RSD	Relative Standard Deviation	relatív szórás
SAC	simple additive correction	egyszerű addíciós korrekció
ZZ, BA, BB, CA, GA, HA, JB	Sensors of Astree ET	Astree elektronikus nyelv szenzorai
	partial-selectivity	részleges szelektivitás
	cross-sensitivity	keresztérzékenység
	Cross contamination	keresztzennyeződés
	Memory effect	memória hatás



# 1 BEVEZETÉS

Az érzékszervi vizsgálatokkal foglalkozó szakemberek egy része azon az állásponton van, hogy az emberi ízlelő szerv csak csekély mértékben helyettesíthető mérőműszerekkel. Ugyanakkor tény, hogy érzékeink nagymértékben befolyásolhatók és még a legnagyobb szaktudás mellett sem szűrhető ki teljesen a szubjektivitás egy érzékszervi bírálat során, ezen kívül vannak olyan feladatok, melyek esetén egészségkárosító hatásuk miatt nem végezhető humán érzékszervi elemzés. Ezek alapján kijelenthető, hogy szükség van olyan vizsgálati eljárásokra, melyek objektív, pontos és jól reprodukálható eredményeket adnak az elemzésre szánt minták kívánt paramétereire vonatkozólag. Ezen kívánalmak kielégítésére fejlesztettek ki mesterséges érzékszerveket, mint amilyen az elektronikus orr, az elektronikus nyelv és az íz-szenzorok. A folyadékok elemzésére kifejlesztett elektronikus nyelv képes a savanyú, sós, édes, keserű és umami alapízek villamos jellé alakítására, a jel mérésére, feldolgozására és értékelésére. Az emberi nyelv működését lemásolva, gyors, objektív és megbízható módon képes a folyadékokban lévő komplex oldott szerves és szervetlen komponensek elemzésére. Ez az ún. „ujjlenyomat” elemző technológia. Az elektronikus nyelvként használt műszerek általában elektródokat alkalmaznak. Az elektródokon használt bevonatok részleges szelektivitással és keresztérzékenységgel rendelkeznek, ami azt jelenti, hogy az egyes szenzorok érzékenyek az oldatban oldott komponensekre, de érzékenységük eltérő az egyes kémiai összetevőkre, tehát az ízekre is, hasonlóan az emberi nyelv íz receptoraihoz. A keresztérzékeny szenzor sor globális folyadék és íz észlelést nyújt, képes detektálni a kölcsönhatások különböző fajtáit, melyekkel összekapcsolhatók a különböző oldott ízkomponensek csoportjai. Így véges számú szenzorral elvben végtelen számú komponens mérhető. Az eredmények értékelésénél használatos kemometriai módszerek lehetővé teszik, hogy az egy-egy paraméter mérésére alkalmas speciális szenzorok, részleges szelektivitású, egyszerre több paraméter változását követni tudó szenzor sorokkal legyenek helyettesíthetők.

A szakirodalomban már a 90-es évek eleje óta fellelhetők folyadékok műszeres ízelemzésével foglalkozó kutatások eredményei. Ezek száma az elmúlt két évtizedben jelentős növekedést mutat. Az egyre nagyobb számú publikáció ellenére az elektronikus nyelvek iparban való rutinszerű alkalmazásának egyelőre gátat szab a műszerrel nyert eredmények rossz reprodukálhatósága. Kutatásaim során az elektronikus nyelv mérési eredményeinek rossz reprodukálhatóságát okozó zavaró hatások megismerését tartottam szem előtt. A felgyülemlett tapasztalatok alapján pedig a zavaró hatások minimalizálására szolgáló módszer, valamint az eltérő időben történő mérések összehasonlíthatóságát lehetővé tevő korrekciós módszer kidolgozását tűztem ki célul.



## 2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az alábbi fejezetekben az elektronikus nyelvekkel kapcsolatos elsősorban a téma szempontjából érdekes szakirodalom összefoglaló és kritikai elemző bemutatását végeztem el. Leírtam a szenzortechnológia fejlődésének főbb lépéseit. Összefoglaltam a nem szelektív szenzorok működtetésének megvalósítási lehetőségeit, azok alkalmazási területeit, részletesebben bemutatva az élelmiszerrel kapcsolatos elemzések eredményeit. Végül a ma elérhető szakirodalom bemutatásával, valamint a háttérben rejlő információk összefűzésével megfogalmaztam az elektronikus nyelvek szélesebb körben való elterjedésének gátjait és azok leküzdésére vonatkozó törekvéseket.

### 2.1 *A pH elektródtól a műszeres ízérzékelésig*

Szerte a világon - többek között, japán, orosz, olasz, belga, francia, angol és svéd kutató csoportok is – folytatnak mesterséges érzékszervekkel és ezen belül az elektronikus nyelvvel vagy íz-szenzorokkal kapcsolatos kutatásokat. A szakterület egyik oszlopos kutatója - Fredrik Winquist - írta le egyértelműen egyik cikkében (2004), hogy általában még az ezen a területen kutató szakemberek által is egybemosott két kifejezés között mi az alapvető különbség. Megfogalmazása szerint az íz-szenzor az emberi nyelv működésének lemásolására hivatott, vagyis a különböző alapízek észlelése szerinti osztályozásra. Ezzel szemben az elektronikus nyelvet az élelmiszerek, italok, víz stb. egyedi minőségi tulajdonságainak a csoportosítására fejlesztették ki, tehát az eredményeit nem szükségszerű összevetni az emberi ízérzékeléssel. Vlasov és Legin (1998) definíciója szerint az elektronikus nyelv egy nem szelektív szenzorokból álló szenzorsor és egy mintázatfelismerő algoritmust tartalmazó analitikai berendezés. Ezek a szenzorok részleges szelektivitást mutatnak a folyadékokban lévő különböző komponensekre, a mintázatfelismerő algoritmus, pedig képes az egyszerű és összetett oldatok mennyiségi és minőségi felismerésére.

A mesterséges ízérzékeléssel kapcsolatos kutatások az elektronikus nyelv és íz-szenzor megközelítést követve, az 1990-es években közel azonos időben indultak. Az íz-szenzornak hívott fejlesztések elindítói japán kutatók voltak (Hayashi et al. 1989). Az elektronikus nyelv koncepció elindítói pedig orosz és olasz kutatók voltak (Di Natale et al. 1996, Legin et al. 1996a).

Az egész szakterület rövid történeti bemutatását az utóbbi csoport két jeles képviselője közölte egy 1998-ban megjelent cikkben (Vlasov és Legin 1998). Az elektronikus nyelv kialakulásának bemutatását az ion-csere elmélet megfogalmazásától számítva négy fő csoportba osztják a szerzők, melyet az 1. táblázat foglal össze.

**1. táblázat** Az érzékelők fejlődésének szakaszai (Vlasov és Legin 1998)

**I. 1906–1937. pH üveg elektróda és az ion-csere elmélet**

- 1906 Cremer – a pH hatása az elektromotoros erőre az üvegmembránon
- 1909 Haber, Klemensiewicz – üveg elektród kifejlesztése
- 1936 Beckman – kereskedelmi pH-mérők
- 1937 Nikolsky – Nikolsky-egyenlet és az üveg elektróda elmélete
- 1937 Kolthoff – „kristály-elektroda”
- 1937 Nikolsky – kristály-membrán

**II. 1961–1969. Konvencionális ion-szelektív elektródok és bioszenzorok**

- 1961 Pungor – heterogén szilárd ISE (ion-szelektív elektród)
- 1962 Seiyama, Taguchi – félvezető gázérzékelő
- 1966 Frant, Ross – „LaF<sub>3</sub>” – elektróda
- 1966 Simon – folyékony ISE semleges hordozóval
- 1967 Ross – ioncserélő membrán
- 1969 Guibault, Montalvo – bioszenzor
- 1969 Baker, Trachtenberg – kalkogenid üveg membrán ion-szelektív elektródokhoz

**III. 1970–napjainkig: Mikroelektronika az érzékelő fejlesztésben**

- 1970 Bergveld – ISFET (ion-szelektív térvezérlésű tranzisztor)
- 1972 Shons – piezoelektromos bioszenzor
- 1975 Lundstrom – gázFET (térvezérlésű tranzisztor)
- 1975 Lübbers, Opitz – opt(r)ód (optikai elektród)
- 1976 Schenk – immunoFET
- 1986 Thorn EMI Microsensor – ISFET első kereskedelmi célú előállítás

**IV. 1982–napjainkig: Érzékelő sorok és rendszerek**

- 1982 Persaud, Dodd – “elektronikus orr”
- 1995 Vlasov, Legin, D’Amigo, Di Natale – "elektronikus nyelv"

Cremer (1906) nevéhez fűződik az első lépés a kémiai szenzorok fejlesztésében. Ő fedezte fel, hogy a potenciál megváltozik az üveg membránon, ha különböző pH-jú folyadékokba merül. A következő fázisban Haber és Klemensiewicz (1909) fejlesztett ki egy pontosabb mérésre alkalmas elektródot, finomabb üveg membránt alkalmazva. Ezt követve Beckman (1936) fejlesztett ki egy komplett berendezést, amelynek előnye volt az egyszerűsége, a széleskörű alkalmazhatósága és hordozhatósága. Nikolsky (1937) írta le az üvegelektroda elméletét és egyenletét. Az egyenlete

leírja az üveg és egyéb ion-szelektív elektródok viselkedését figyelembe véve az üveg kémiai felépítését és összetevőit. Kolthoff (1937) olyan kristályelektródot hozott létre, amely kationokra és anionokra is szelektív volt. Nikolsky (1937) kristálymembránt használt pH mérésre.

Mintegy 20 évvel később Pungor és munkatársa (1961) heterogén szilárd ISE (ion-szelektív elektród) alapú, míg Frant és Ross (1966) „LaF<sub>3</sub>” elektróda alapú poli- és egyszerű-kristály membránt dolgozott ki. Ezzel párhuzamosan Seyiama és csoportja (1962) új típusú detektort fejlesztettek gáz halmazállapotú komponensek elemzésére. Megállapították, hogy a félvezetők vezetőképessége a gázok adszorpciója vagy deszorpciója hatására nemcsak, hogy megváltozik, de magas hőmérsékleten (~400°C) ez a folyamat gyorsan lejátszódik, így jól alkalmazhatók gázszenzornak. Ezt a felfedezést Taguchi (1962) szabadalom formájában publikálta. Simon (Stefanac és Simon 1966) és Ross (1967) kifejlesztették a folyadék membránt természetes hordozókkal és ioncserélőkkel. Guiltbault és Montalvo (1969) bioszenzorokat hoztak létre, melyek nagy szelektivitásúak és biológiailag aktív anyagokra érzékenyek voltak. Trachtenberg és Baker (1969) leírták, hogy az ion-szelektív elektródok kalkogenid (chalcogenide) üveg membránnal az elektroaktív anyagok koncentrációjának gyors és folyamatos meghatározását teszik lehetővé.

Az 1970-es évek óta lehetőség nyílt az ion-szelektív térvezérlésű tranzisztorok (ion-selective field effect transistor, ISFET) használatára (Bergveld 1970). Ezeknek a szenzoroknak az alapját térvezérlésű tranzisztorok (field effect transistor, FET) képezik ion-szelektív lipofil membránnal a kapu lábukon (gate). Shons (1972) felfedezte a piezoelektromos bioszenzort, amely képes nagyon kicsi tömeg változás mérésére is a membránfelületen. Ezzel a szenzorral detektálhatók az elektronikusan nem mérhető változások is. Lundstrom (1975) fejlesztette ki a gáz FET szenzort, amely illékony komponensekre érzékeny polimert tartalmaz a kapumembránon (gate-en). Lübbers és Opitz (1975) felfedezte a különböző opródokat (optikai elektród). Jelentős előrelépés volt a feszültség érzékeny festék, amely része volt a membránnak. Schenk (1976) készítette el az első immunoFET szenzort, amelynek a működése hasonló az előbb említett FET szenzorhoz, de ezek receptor fehérjéket hordoznak a membránfelületükön. Ezeket az eredményeket könyv formájában publikálta (Schenk 1978). Az első kereskedelmi forgalmú ISFET szenzor 1986-ban készült el (Shaw és Sibbald 1986), ez volt az úgynevezett EMI mikro szenzor.

Dodd és Persaud (1982) hozta létre az első elektronikus orr berendezést. Ezek a rendszerek az illékony komponensek elemzésére képesek, utánozva az emberi érzékelést. Az elektronikus orr nem szelektív szenzorokat tartalmazó szenzor sor (hasonlóan az emberi szagló receptorokhoz). Elektronikus jelfeldolgozó egységgel és mintázatfelismerő algoritmussal van ellátva (az emberi agyhoz hasonlóan), amely általában valamilyen kemometriai eljárás, vagy mesterséges neurális hálózat (artificial neural network). Az elektronikus orr szenzoroknak számos fajtáját alkalmazzák, mint például vezetőképés polimer membránok, fémoxid félvezetők (MOSFETs), surface acoustic

wave (SAW) szenzor és kvarc kristály microbalance (QMB) szenzor, továbbá optikai szenzorok, kalorimetriás szenzorok. A szenzorok fejlődésével párhuzamosan a kemometriai módszerek is folyamatos előrehaladást mutattak. Az első munkát, amely multiszenzorok alkalmazását mutatta be folyadékok elemzésére Otto és Thomas (1985) tette közzé. A nyolcvanas évek elejétől vette kezdetét ez az új irányvonal, amikor a szelektív szenzorok helyett nem szelektív (nem specifikus) szenzorokat kezdtek alkalmazni. Ezek a szenzorok nem a hagyományos analitikai meghatározásokat teszik lehetővé, ugyanis minőségi és mennyiségi eredmények tekintetében is összetett eredményeket nyújtanak, több komponensű környezetben. Ezeket nem önállóan, hanem szenzor sorokban alkalmazzák. Ezzel a megközelítéssel az emberi illat és íz érzékelés mechanizmusához nagyon hasonló működést valósítottak meg. A szelektív szenzorokkal szemben a nem szelektív szenzorok több komponens együttes mérését teszik lehetővé, ezáltal a minta összetett minőségi leírását nyújtják. Di Natale és munkatársai (1995) publikáltak először az elektronikus nyelvről. Megfogalmazásuk szerint az elektronikus nyelv szenzorai különböző bevonatúak lehetnek, leggyakrabban kalkogénid és oxid üvegek, kristályos anyagok vagy lipofil polimerek.

Fontosnak tartom megjegyezni, hogy egy japán kutatócsoport is jelentős eredményeket publikált ezen a területen, már a 90-es évek elején (Hayashi et al. 1990).

## ***2.2 Az elektronikus nyelv koncepciók***

A fentebb bemutatott orosz és japán kutatócsoport mindegyike, a mai napig is a legelterjedtebb potenciometrikus mérési elvet alkalmaz a berendezésükben (Hayashi et al. 1990, Legin et al. 1996b). Azonban az elektronikus orr koncepciókhoz hasonlóan, a mesterséges ízelemzés területén is mára többféle megközelítés látott napvilágot. Az elektrokémiai mérési módszerek közé tartozik, a potenciometrikus elven kívül, a voltametriás, az amperometriás, az impedimetriás és a konduktometriás mérési módszer. Vannak egyéb, nem elektrokémiai elvet alkalmazó módszerek is, mint az optoelektronikus, valamint a tömeg és enzimikus szenzorok (bioszenzor) (Escuder-Gilabert és Peris 2010). Az egyes mérési koncepciók részletes leírását Ciosek és Wroblewski (2007) foglalta össze. Az alábbiakban csak egy áttekintést tettem.

A **potenciometrikus elven** működő elektronikus nyelv esetében két elektród (referencia és munka elektród) között fellépő potenciálkülönbséget mérünk és ez az érték használható a kívánt analitikai mennyiség meghatározására. Ennél a mérési elvnel a referencia elektróddal szemben – ami a szakirodalomban leggyakrabban Ag/AgCl elektród KCl oldatban – különböző bevonattal ellátott munkaelektrodokat alkalmazunk. Ezek a szenzorok a leggyakrabban valamilyen módosított PVC membránbevonatú fém elektródok, melyeket gyakran valamilyen lipid összetevővel



módosítanak. A szakirodalomban számos kutatás számol be a legkülönbözőbb membránanyagok felhasználásáról (Ciosek et al. 2004, Legin et al. 1993).

Escuder-Gilabert és Peris (2010) szerint ezeknek az érzékelőknek nagy hátránya, hogy erősen hőmérsékletfüggők, valamint az oldat komponenseinek adszorpciója hatással van a membrán potenciálra. Alkalmazásuk előnye, hogy olcsók, könnyű a gyártásuk, egyszerű felépítésűek és a szenzorok az alkalmazott bevonóanyagtól függően sokféle anyagra lehetnek érzékenyek.

Az elmúlt években egyre szélesebb körben alkalmazzák a szilícium alapú félvezető technológiát a potenciometrikus mérési elvvel ötvözve. Lee és munkatársai (2009) szerint ezeknek a **FET** (Field Effect Transistor) típusú szenzoroknak az elterjedését – főként a bioanalitikai alkalmazásokban – az előnyös karakterisztikájuk indokolja, beleértve az érzékenységet, a gyorsaságot és a kedvező árukat. Számos kutatásnál alkalmaztak **ISFET** szenzorokat íz paraméterekkel kapcsolatos tulajdonságok elemzésére (Adhikari és Majumdar 2004, Campbell et al. 2012, Poghossian et al. 2001). A kutatásaim során használt Alpha Astree típusú elektronikus nyelv is ISFET szenzorokat tartalmaz, ezért ezt a mérési módszert az Anyagok és módszerek fejezetben ismertetem részletesen.

A **voltammetriás módszert** szintén gyakran alkalmazzák folyadékelemzésekben. A mérési módszer alapja az elektród és a mintaoldat határán végbemenő elektrokémiai reakcióra vezethető vissza. E reakciók hajtóereje az elektród és oldat közti potenciálkülönbség, amely egy bizonyos határt átlépve azt eredményezi, hogy az oldat elektrokémiaileg aktív összetevői az elektród felületén oxidálódnak (elektront adnak le) vagy redukálódnak (elektront vesznek fel). Az elektród és az oldat közötti átmenet miatt az oldaton keresztül áram folyik, melyet a voltammetriás elven működő berendezéssel mérnek. Az elektródpotenciál nagyságát a célmolekula elektron leadó vagy felvevő képessége és koncentrációja szabja meg. Ez a fajta mérési módszer több komponens együttes méréséhez jól alkalmazható nagy érzékenysége, nagy jel–zaj aránya, kicsi detektálási határa és a különböző mérési módjai miatt. További előny, hogy az elektródok felülete könnyen módosítható különböző kémiaileg érzékeny bevonatokkal. Hátránya a módszernek, hogy alkalmazása limitált a redox-aktív összetevőkre, valamint nagy a hőmérsékletérzékenysége és az elektródfelszín megváltozása miatt nagy drift léphet fel (Escuder-Gilabert és Peris 2010). A drift következtében a szenzorok nem nyújtják pontosan ugyanazt a jelet hosszú időn keresztül, még akkor sem, ha a környezeti paraméterek állandók.

A **konduktometriás vagy impedimetriás módszer** alapja a váltakozó áramú ellenállás, tehát az impedancia mérése, vagy állandó vagy szélesebb spektrumú frekvencián. Ezt a módszert is alkalmazták már ízek felismerésére, elkülönítésére folyadékokban (dos Santos et al. 2003, Pioggia et al. 2007). A módszer során különböző polimereket alkalmaznak, mint pl. politiofén vagy polipirrol az elektródokon (Winqvist et al. 2004).

Számos nem elektrokémiai elvet alkalmazó módszert is használtak már elektronikus nyelvek mérési alapelveként.

Az **optoelektronikus mérési elv** a specifikus hullámhosszokon bekövetkező fényabszorpción alapszik. Számos komponens jól elkülöníthető abszorpciós hullámhosszal rendelkezik, ezért a megfelelő hullámrégiók végigpásztázásával a mintára jellemző specifikus spektrum nyerhető (Edelmann és Lendl 2002). Úgynevezett surface plasmon resonance technológián alapuló íz-szenzorral végzett mérések eredményeit is mutatták már be különböző ideig fermentált ecetminták minőségváltozásának nyomon követhetőségére (Nanto et al. 2002).

A **tömegérzékes szenzorok működési elve** a piezoelektromos jelenségen alapszik. Egy kvarckristály rezonátor működik egy adott frekvencián. Ez a frekvencia függ a kristály méreteitől és így az egyes komponensek adszorpciójától a kristály felületén (Lucklum és Hauptmann 2000).

Az itt felsorolt mérési elveken kívül, további koncepciók is elképzelhetők. Alkalmaztak már úgynevezett hibrid elektronikus nyelveket is, melyek több mérési elvet együttesen alkalmaznak (Winqvist et al. 2000).

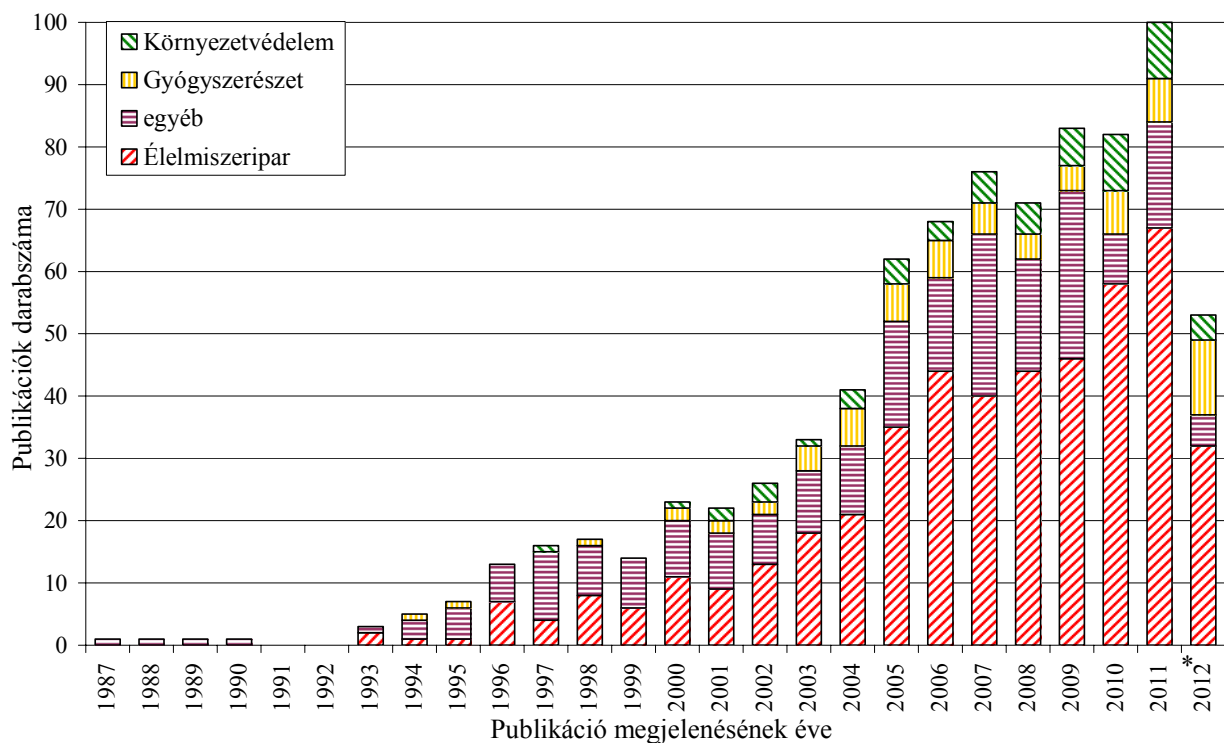
### ***2.3 Az elektronikus nyelv alkalmazási területei és elterjedése***

A bemutatott széles körű méréstechnikai lehetőségek és az elmúlt évtizedek során felgyülemlett ismeretek a folyadékok elemzése számára egyre újabb utakat nyitottak meg. Ennek köszönhetően az elektronikus nyelvet manapság már egyre gyakrabban alkalmazzák főként a kutatásban, de esetenként ipari feladatokra is. Használják a kutatásfejlesztésben (R&D), és a minőség ellenőrzésben (QC), elsősorban:

- az élelmiszerek és italok,
- a gyógynövények és gyógyhatású készítmények,
- a toxikus vegyületek,
- az orvosdiagnosztika és
- a környezetvédelem

területén (Woertz et al. 2011).

Az 1. ábra bemutatja az elektronikus nyelvek elterjedését a megjelenésüktől napjainkig az alkalmazási területek szerinti bontásban.



**1. ábra** Az elektronikus nyelvvel és íz-szenzorokkal kapcsolatos publikációk (\*2012.09.15-ig megjelent publikációk, saját gyűjtés, Scopus adatbázis alapján)

A megjelent publikációk száma az első néhány év után rohamos növekedést mutat, továbbá az is megfigyelhető, hogy az évek előrehaladtával az élelmiszerekkel kapcsolatos kutatásokban alkalmazzák a legnagyobb arányban ezeket a műszereket.

Az első publikációk - melyekben az úgynevezett íz-szenzorokat mutatták be japán kutatók - konferencián bemutatott anyagok voltak (Ohashi et al. 1987, Aizawa et al. 1988). Ezek után az előzmények után Hayashi és munkatársai (1989) számoltak be először olyan eredményekről, melyek azt mutatták, hogy egy dioleil foszfát (dioleyl phosphate) nevű vegyületből készített szintetikus membrán alkalmazásával nyerhető mintázat jellemző a folyadékban jelenlévő íz-anyagokra. Eredményeik alapján megállapították, hogy a lipid membránt alkalmazó kémiai szenzorok jelek alkalmasak az íz jellemzésére.

Ezt követte az első olyan cikk, amelyben a berendezést már több csatornás íz-szenzornak definiálták a szerzők (Hayashi et al. 1990). A munka nyolc szenzorból álló multiszenzorsorral kapott eredményekről számol be. A nyolc szenzor különböző lipid membránokat tartalmaz polimerrel immobilizálva az elektródokon. A szerzők állítása szerint ez a berendezés képes a különböző membránok miatt öt különböző úton érzékelni az öt alapízt, így a nyolc csatornáról nyerhető elektromos jelek feldolgozásával tisztán elkülöníthetők a kémiai vegyületek. Továbbá arról is beszámoltak, hogy hasonló, de elkülöníthető mintázatokat tapasztaltak azokon a vegyületeken, melyek humán ízérzékeléssel hasonlónak bizonyulnak. Ebben a korai fázisban a

kísérletek modell oldatokon történtek, mint pl. kinin oldat. A későbbiekben ezek alapján az eredmények alapján születtek az első generációs forgalomba bocsátott íz-szenzorok.

Az első élelmiszer ízelemzésével kapcsolatos kutatásról Taniguchi és munkatársai (1993) számoltak be. Ők nem a korábban bemutatott elektrokémiai mérési elvet alkalmazták, hanem különböző hullámhosszúságú fényt ún. „Raman signal”-t. Az érés során vizsgálták a japán narancs felületét és megállapították, hogy a kapott jelek, melyek a színváltozás következtében adott trendet mutattak, jól korrelálnak a gyümölcs íz (édes és savanyú) változásával. Valójában az ő berendezésük nem íz változást, hanem azzal szorosan összefüggő kémiai szerkezeti változást mért.

Ugyancsak 1993-ban Kondoh és Shiokawa az Ultrasonics Symposiumon beszámolt horizontális felület akusztikus hullám szenzor (horizontal surface acoustic wave (SH-SAW) sensors) alkalmazásáról, 11 gyümöcsléminta íz szerinti osztályozására.

Hayashi japán kutató csoportjának is újabb beszámolója született meg, amelyben sikerrel különítették el aminosavakat a korábban bemutatott íz-szenzorral (Kikkawa et al. 1993). Többszörös lineáris regressziót (MLR) használtak a lipid-polimer membránokkal nyerhető eredmények humán eredményekkel való összevetéséhez. Megállapították, hogy az öt alapíz kvantitatív jellemzése pontosabb, ha új szenzorokat vezetnek be az elemzésekbe.

Ezt követve ismét néhány újabb alkalmazási lehetőségről számolt be ugyanez a japán kutatócsoport (Toko et al. 1994). Négy különböző alapíz összetevőből összeállított oldatokat voltak képesek minőségi és mennyiségi íz tulajdonságaik alapján elkülöníteni. Továbbá különböző fajtájú sörök íz-szenzorokkal történő sikeres elkülönítéséről is beszámoltak. Egy másik kutatásukban fanyar és csípős ízű oldatokat elemeztek nyolcszenzoros készülékükkel (Iiyama et al. 1994). Megállapították, hogy a csípős íz nem, de a fanyar íz befolyásolja a membránpotenciált.

Egy újabb japán kutatócsoport szintén beszámolt egy kutatásról, amelyben úgynevezett surface photovoltage (SPV) technikát alkalmaztak mesterséges ízérzékeléshez (Kanai et al. 1994). Félvezető alapú szenzorokra integrált mesterséges, különböző összetételű lipid membránokat használtak ízérzékeny anyagként. A membrán felületén megkötődő komponensekre a visszaverődő fénysugarakból következtettek.

Szintén egy japán kutatócsoport készített olyan membránokat, amelyeknek az alkalmazott ízanyagtól függően nem csak, hogy megváltoztak az elektromos tulajdonságai, mint a vezető-képesség, ellenállás vagy kapacitás, de szabad szemmel is követhető volt a felület fizikai megváltozása (Kojima et al. 1994).

1995-ben az említett három japán kutatócsoport további eredményekről számolt be, melyekben többek között négy különböző alapíznek megfelelő modelloldatokon (Hayashi et al. 1995) és a korábban már bemutatottakhoz hasonlóan csípős és fanyar ízű oldatokon (Iiyama et al. 1995) végzett kísérleteiket írták le. Továbbá ebben az évben egy kínai kutatócsoport is beszámolt íz-

szenzor bevonataként alkalmazható membránokkal végzett vizsgálataikról (Sun et al. 1995). Még ebben az évben Toko és kutatócsoportja publikált két cikket, melyekben már élelmiszereken, mint tej (Toko et al. 1995) és sör (Toko 1995a), végzett kísérletek eredményeit foglalták össze. Ezen kívül Toko megírta első a témát érintő összefoglaló cikkét (Toko 1995b).

Az eddig bemutatott szakirodalmak jól szemléltetik, hogy a publikációk nagy része nem összetett oldatokon, hanem leggyakrabban egy-két komponensű modelloldatokon végzett kísérletekről számol be. Néhány leírásban tettek csak említést „valódi mintákon”, általában folyékony élelmiszereken végzett kísérletekről.

A korábbiakkal szemben 1996-ban már konkrét alkalmazási példákról számoltak be, így például a szaké (japán pálinka) készítési paramétereinek és ezeknek az ital ízére befolyásoló hatásainak a nyomon követésére alkalmaztak íz-szenzorokat (Arikawa et al. 1996).

Ezen kívül az élelmiszeripar számára hasznos további alkalmazások a szójabab fermentálásának nyomon követése (Imamura et al. 1996), különböző pörköltégi fokú kávék elkülönítése, savasságának és keserű ízének becslése. Toko (1996) megírta „Taste sensor with global selectivity” címmel az íz-szenzorok első angol nyelvű összefoglaló cikkét.

Az élelmiszerekkel foglalkozó kutatások mellett 1996-ban megjelent az orosz kutatócsoport első cikke ezen a területen, amelyben multiszenzor rendszer alkalmazását mutatták be vízben oldott nehézfém kationok és szerves anionok mennyiségi meghatározására (Vlasov et al. 1996).

1997-ben a fentebb említett japán és orosz kutatócsoportok publikációi igen nagy számban jelentek meg. Rajtuk kívül egy kínai és egy svéd csoport számolt be mesterséges ízérzékeléssel kapcsolatos kutatásokról ebben az évben. Toko és munkatársai a korábban bemutatott íz-szenzorokon alkalmazott membránokkal kapcsolatos további kutatásokról írtak. Ezek között szerepeltek élelmiszerekkel kapcsolatos kísérletek, például különböző homogenizálási technikával kezelt tejek megkülönböztethetősége (Yamada et al. 1997), szója szószok elkülöníthetősége (Iiyama et al. 1997). Folytattak elemzéseket keserű (kinin) (Chishaki et al. 1997), sós (NaCl) (Oohira és Toko 1997) és édes (Ikezaki et al. 1997) ízű oldatokon, valamint aminosavakon (Toko és Fukusaka 1997). Kísérleteik alapján megállapították, hogy a különböző fajta ízanyagokra adott statikus és dinamikus szenzorválaszok nem azonosak, így az íztulajdonságokkal kapcsolatosan többlet információval szolgálhat, ha mindkettőt figyelembe veszik (Toko et al. 1997b). Egyik kutatásuk eredményei alapján azt is megállapították, hogy a vizsgált háromféle membránon impedancia mérésével a szacharóz édes íze jobban mérhető, mint a korábban alkalmazott potenciometrikus nyelvvel (Toko et al. 1997a).

Legin csoportja szintén számos eredményről számolt be. Az általuk elektronikus nyelvnek hívott, potenciometrikus elven működő műszert tesztelték italokon (pl. tea, kávé, sör) (1997) és különféle anyagokkal, köztük nehézfémekkel szennyezett vizeken (Vlasov et al. 1997).

Svéd kutatók voltametriás elven működő elektronikus nyelvvel különítettek el gyümölcsleveket és tejet. Bemutatták a műszer alkalmasságát narancslé és tej szobahőmérsékletű tárolása alatt bekövetkezett változásának nyomon követésére is (Winqvist et al. 1997). Méréseiket szobahőmérsékleten a mintatartóban tartott mintákon fél órás rendszerességgel végezték. A PCA ábrákkal demonstrált eredményeken folyamatos változás figyelhető meg, amelyet oxidációs és mikrobiológiai folyamatok bekövetkezésével magyaráztak a szerzők, a driftre vonatkozóan azonban nem tettek említést.

Egy kínai kutatócsoport is biológiai membránokat alkalmazott többcsatornás íz-szenzorokon. A mérési eredményeiket artificial neural network módszerrel értékelték és megállapították, hogy a bemutatott módszer alkalmas a műszeres ízelemzésre (Ping et al. 1997).

1998-ban Toko japán kutató csoportjának kilenc publikációja jelent meg a mesterséges ízérzékelés témakörben. Ebből három cikk összefoglaló jellegű, melyekben bemutatták az általuk fejlesztett szenzor membránokat és a teljes berendezést (Toko 1998a, Toko 1998b, Toko 1998c). A korábbi évben bemutatottakhoz hasonlóan aminosavakkal kapcsolatos eredményeket is publikáltak (Nagamori és Toko 1998). Umami ízű vegyületekre kapott eredményeik alapján pedig megállapították, hogy ez az íz is egy különálló alapízként definiálható (Iiyama et al. 1998). Borokon végzett kísérleteik eredményei alapján azt tapasztalták, hogy a készülékük képes elkülöníteni a különböző fajtájú és különböző évjáratú vörösborokat (Baldacci et al. 1998). A korábbi beszámolókhöz képest újdonság volt, hogy ebben az évben először publikáltak gyógyszerészeti alkalmazást az íz-szenzorra. A szacharóz kinin és aktív hatóanyagok keserű ízére gyakorolt gátlását elemezték (Takagi et al. 1998).

Legin és munkatársai ugyancsak ebben az évben publikálták az első áttekintő cikküket, (amelyből már korábban idéztem), amelyben bemutatták a szakterület kialakulásának főbb állomásait (Vlasov és Legin 1998). Ezen kívül összefoglalták az elektronikus nyelv lehetőségeit vizekkel kapcsolatos kutatások területén (Vlasov et al. 1998).

A svéd kutatócsoport a voltametriás elven működő elektronikus nyelvvel folytatott további kutatások eredményeiről számolt be (Wide et al. 1998, Winqvist et al. 1998). Megállapították, hogy a műszer alkalmas lehet az élelmiszeriparban felmerülő ízelemzéssel kapcsolatos feladatok elvégzésére.

A fentiekén kívül ebben az évben mutatott be egy amerikai kutatócsoport optikai elven működő kolorimetriás vagy fluorometriás érzékelést alkalmazó műszert folyadékok elemzésére (Lavigne et al. 1998, Savoy et al. 1998).

Az ezredforduló előtti utolsó évben, 14 publikáció jelent meg a mesterséges ízérzékelés területén, melyek szerzői közt újabb kutatócsoportok jelentek meg.

Legin és munkatársai ásványvizek (Di Natale et al. 1999) és borok (Legin et al. 1999a) mennyiségi elemzésére alkalmazták a 29 különböző kémiai szenzort tartalmazó potenciometrikus elven működő elektronikus nyelvüket. Az eredményeik szerint a célnak megfelelően kiválasztott néhány szenzorral kis hibával képesek voltak a borok és vizek egyes paramétereinek becslésére a nem szelektív szenzorokat tartalmazó elektronikus nyelv mérési adataiból. Egy másik publikációjukban pedig egy összehasonlító tanulmányt közöltek, melyben bemutatták az elektronikus nyelvekben használatos nem-szelektív szenzorok előnyeit a szelektív szenzorokkal szemben (Legin et al. 1999b).

Toko és csapata bemutatta a korábban már ismertetett különböző lipid-polimer membránokkal bevont szenzorokkal vizsgált nátrium-glutamát (MSG) sós ízre gyakorolt gátló hatását (Nagamori et al. 1999). Ezen kívül beszámoltak egy kísérletükről, melyben az íz-szenzor mellett NIR spektroszkópiás méréseket is alkalmaztak egy diszacharid keserű ízre gyakorolt ízfedő képességének elemzésére (Toko et al. 1999).

Winqvist csoportja elektronikus nyelv és elektronikus orr kombinációját alkalmazta kísérleti mintákon, mint narancs, alma és ananász levek (Winqvist et al. 1999). Eredményeik alapján mindkét műszer külön-külön is alkalmas a minták osztályozására, de kombinációjukkal jobb eredmények érhetők el.

Ezeken kívül további japán, indiai, amerikai és olasz kutatók számoltak be az elektronikus nyelvekkel és íz-szenzorokkal végzett kutatásaikról. Ezek közt például víz szennyezettségének, szokatlan ízének kimutatására (Taniguchi et al. 1999), ízanyagok interakciójának kimutatására (Ezaki és Kunihiro 1999) vérben koleszterinszint megállapítására, toxin és drog detektálására (Samson 1999) való alkalmasságát állapították meg. További cikkek jelentek meg, melyek a műszerek háttérét és az alkalmazható mérési elveket mutatták be (Sukeerthi és Contractor 1999, Varadan és Gardner 1999, Yamamoto 1999).

A 2000-ben és azt követően megjelent publikációk száma, továbbá mind az alkalmazási területek (1. ábra), mind pedig a szerzők egyre szélesebb köre azt mutatja, hogy ekkor kezdett a világ számára kiteljesedni ez a mérési megközelítés. A publikációk nagy száma és a műszerek egyre terület specifikusabb felhasználása miatt a következő részekben áttekintő jelleggel mutatom be az ezredforduló óta született publikációkat.

### 2.3.1 Az elektronikus nyelv alkalmazása a környezetvédelem területén

Számos esetben a humán érzékszervek nem vehetők igénybe a környezetvédelem területén az egészségre való ártalmasság miatt, az elektronikus nyelv alkalmazása ezen a területen indokolt. Ilyen feladatok lehetnek többek között:

- szennyvíz telep kimenő és bemenő folyadék minőségének mérése,
- ipari vizek szennyezettségének, mosogatóvíz tisztaságának ellenőrzése,
- vizek, köztük ivóvizek különböző iontartalmának, szennyezettségének mérése,
- csomagolóanyagok kioldódásának ellenőrzése, stb.

Legin és munkatársai a fentiekben is már említettek szerint számos kutatást végeztek szennyezett vizek különböző szennyezőanyag koncentrációjának becslésére (Di Natale et al. 1997, Vlasov et al. 1997).

Szintén vizeken végzett kísérletek eredményeiről számolt be Lindquist és Wide (2001). Eredményeik alapján megállapították, hogy az elektronikus nyelv a konvencionális módszerekkel szemben nem csak egy-egy paraméter mérését teszi lehetővé a vízben, hanem alkalmas a folyóvíztől az ivóvízig a víz globális minőségbecslésére.

Az elektronikus nyelv vízszennyezettség megállapítására való alkalmasságát mutatta be Rudnitskaya és csoportja (2001). A módszer specifikus szenzorokkal szembeni előnyét hangsúlyozták. Megállapították, hogy az elektronikus nyelv olyan esetekben is képes a nem várt szennyezettség kimutatására, amikor a specifikus szenzorok nem. Pozitív eredményekről számoltak be többek között alkáli földfémek, nehézfémek és szerves anionok meghatározását illetően.

Mosogatógépekben és mosógépekben használt detergensok elemzését végezték svéd és japán kutatók voltammetriás elektronikus nyelvvel és lipid membrán íz-szenzorral (Ivarsson et al. 2001b). Az eredmények alapján megállapították, hogy mindkét mérési elv hasonló lehetőségeket biztosít a különböző detergensok kimutathatóságára.

Krantz-Rülcker és munkatársai (2001) voltammetriás elektronikus nyelv alkalmazhatóságát mutatták be ivóvíz előállító rendszer monitorozására. Megállapították a mérési eredményeik alapján, hogy a módszer alkalmas a tisztítatlan és a tiszta víz elkülönítésére, továbbá a szűrő berendezés időbeli szennyeződésének a nyomon követésére is. Összefoglalójukban azonban megfogalmazzák, hogy a voltammetriás mérési elv egyelőre nagyobb lehetőséget biztosít a potenciometriás elvvel szemben, azonban szerintük egyik technológia sem kiforrott, hosszú távon stabil szenzorok kifejlesztésére van szükség.

Voltammetriás elektronikus nyelvet használtak svéd és spanyol kutatók papír előállító üzemek ipari vízének elemzéséhez (Gutés et al. 2006). Aszkorbinsav oldatot használtak referencia oldatként, az esetleges drift megfigyeléséhez. Megállapították az eredményekből, hogy az elektronikus nyelv



képes elkülöníteni három különböző forrásból származó ipari vizet. Továbbá három fontos paraméter, a kémiai oxigén igény, a vezetőképesség és a pH becslését végezték mesterséges ideghálózattal, igen jó eredményekkel.

Amint a fent említett publikációk mutatják, összefoglalva elmondható, hogy az elektronikus nyelv vagy íz-szenzor alkalmazása a környezetvédelem területén igen ígéretes. Az is elmondható azonban, hogy a megjelent publikációk laboratóriumi körülmények között végzett kutatások, általában egy időben rendelkezésre álló minták, vagy néhány nap leforgása alatt történt mérések eredményeit mutatják be.

### **2.3.2 Az elektronikus nyelv alkalmazása a gyógyszeripar és a gyógyászat területén**

Ahogy a korábban bemutatott cikkek eredményei előre jelezték, az elektronikus nyelv és az íz-szenzor a gyógyszeripar és a gyógyászat területén is számos lehetőséget nyújthat. Ennek a szakterületnek az érdeklődését már a műszerek korai stádiumában is felfedezhettük. Kísérleteztek vele vérben koleszterinszint megállapítására, valamint a műszer toxin és drog detektálására való alkalmasságát is megállapították (Samson 1999).

A gyógyszerek keserű hatóanyagának megfelelő maszkolása és elfedése a gyógyszeripar számára egy nagyon fontos feladat. Ennek a feladatnak a megvalósításához is alkalmasak lehetnek az elektronikus nyelvek vagy íz-szenzorok. A korai szakaszban szerzett tudás, mint a szacharóz kinin és egyéb aktív hatóanyagok keserű ízére gyakorolt gátlásának (Takagi et al. 1998), nátrium-glutamát sós ízre gyakorolt gátló hatásának (Nagamori et al. 1999), valamint diszacharidok keserű ízre gyakorolt ízfedő képességének (Toko et al. 1999) elemzése, a későbbi kutatásokhoz nagyban hozzájárultak.

Japán kutatók tíz gyógyszert elemeztek 11 bírálóval és íz-szenzorral (Uchida et al. 2001). Különböző koncentrációjú kinin oldatokat tartalmazó kininskálát használták a módszerek eredményeinek összehasonlításához. Egy-egy szenzor eredményeit önállóan használták a gyógyszerek keserűségének becslésére, majd a még jobb becslés érdekében többszörös lineáris regressziót (MLR) használtak egyszerre több szenzor eredményeinek felhasználásával.

Miyanaga (2003) célja módszer fejlesztése volt íz-szenzor alkalmazásával, a keserű íz elnyomás becslésére. Az íz-szenzorok alkalmazása mellett, érzékszervi elemzést is végeztek. A kutatás során keserű hatóanyag keserűségét vizsgálták ötféle íz-anyaggal és eltérő hozzáadott víz mennyiséggel. Egyenletet írtak fel a kiválasztott szenzor és az érzékszervileg meghatározott keserű íz intenzitás között, amely szoros korrelációt mutatott. Szoros összefüggést találtak a különböző íz-anyagok külön-külön történő adagolása során is. A hatóanyag optimális összetételéhez 20 mintát használtak. Különböző hozzáadott víz és egy kiválasztott íz-anyag (ananász íz) alkalmazásával. A kísérleteket

elvégezték további íz anyagokkal is. Konklúzióként megfogalmazták, hogy nincs tökéletes összefüggés minden esetben az érzékszervi és az íz-szenzorok által adott keserű íz intenzitás között, de biztatóak az eredmények.

Legin és munkatársai (2004) potenciometrikus elektronikus nyelvet használtak 41 különböző, köztük egyedi komponenseket és azok keverékeit tartalmazó minták elemzésére gyógyszeripari szempontok szerint. Megállapították, hogy a berendezés alkalmas a különböző oldatok ízek szerinti elkülönítésére, továbbá, megfelelő matematikai modellalkotást követően a keserű íz becslésére. Eredményeik alapján az elektronikus nyelv alkalmas a különböző mennyiségben hozzáadott izmaszkoló anyagok elkülönítésére és megfelelő matematikai módszerekkel alkalmas lehet a korai fejlesztési fázisban a gyógyszer keserűségének becslésére, így az érzékszervi bírálat kiváltására.

Zheng és Keeney (2006) elektronikus nyelvet használtak kinin keserű íz-maszkolásának nyomon követésére. A vizsgált minta csoportok többdimenziós távolságai alapján meghatározták az optimális ízfedési koncentrációt Aceszulfám-K édesítőszerre, amely izmaszkoló anyagként használható. Ezek után különböző keserűség maszkolására szolgáló anyag (mint pl. Aceszulfám-K, Na-acetát, Presweet stb.) izmaszkoló képességét állapították meg százalékos skálán. Végül bemutatták, hogy az általuk használt Alpha Astree elektronikus nyelv alkalmas lehet különböző keserű anyagok (pl. koffein és kinin) keserű ízének összehasonlítására a minta csoportok többdimenziós távolságai alapján.

Japán kutatók (Kayumba et al. 2007) különböző technológiával (beleértve az alkalmazott izmaszkolókat, bevonó (Eudragit) és polimerizáló anyagokat) készített kinin-szulfát golyókat elemezték elektronikus nyelvvel. A keserű íz szájban történő kioldódása ezeknek a gyógyszereknek egyik fontos paramétere. Kísérleteik eredményei alapján bemutatták például, hogy a műszer alkalmas az öt perc során bekövetkező kinin kioldódásának nyomon követésére különböző bevonó anyag koncentrációt tartalmazó formulák esetén. Továbbá úgynevezett „bitterness prediction module (BPM)” alkalmazásával azt is megállapították, hogy 10% Eudragit alkalmazása esetén három perc után még nem érezhető keserű íz, öt perc után pedig még elfogadható a keserű íz.

Amerikai kutatók különböző (aktív hatóanyagot is tartalmazó) formulákat és hatóanyagot nem tartalmazó (placebó) mintákat elemezték elektronikus nyelvvel (Lorenz et al. 2009). A kapott eredményekből az egyes formulák és placeboik közti többdimenziós távolságokat határozták meg. A távolság alapján vontak le következtetéseket a maszkolás hatékonyságára vonatkozólag. Érzékszervi bírálatot végeztek hét pontos skálán. A kapott érzékszervi eredmények becslését PLS (parciális legkisebb négyzetek) módszerrel becsülték az elektronikus nyelv mérési eredményeiből. A felállított PLS modell alapján kísérletet tettek ismeretlen keserűségű (kereskedelmi forgalmú) termék keserű ízének becslésére az elektronikus nyelv mérési eredményeiből.

Gyógyszerek előállítása során alkalmazott szuszpenziók ízében, különböző ízesítő anyagok hatására bekövetkező változását elemezték elektronikus nyelvvel amerikai kutatók (Campbell et al. 2012). A formulák placebóval való összehasonlítását végezték el több dimenziós euklideszi távolság alapján. Megállapították, hogy az elektronikus nyelv jól alkalmazható az íz változás nyomon követésére a különböző ízesítő anyagok alkalmazásakor. Alkalmas annak megállapítására, hogy mely ízanyagok segítik elő a kellemesebb íz elérését a gyógyszerekben.

Az áttekintő jelleggel bemutatott publikációk hangsúlyozzák az elektronikus nyelv és íz-szenzorok potenciális alkalmazhatóságát a gyógyszeripar és a gyógyászat területén, amelyet ezzel a kérdéskörrel foglalkozó publikációk nagy száma is alátámaszt. Megjegyzendő azonban, hogy a felsorolt publikációk mindegyike referencia oldatokat vagy hatóanyag nélküli formulát (placebót) használ a különböző formulák összehasonlítására, általában egy adott mérési szekvenciában elemzett minták közti többdimenziós távolságok összehasonlításával.

### 2.3.3 Az elektronikus nyelv alkalmazása az élelmiszeripar területén

Amint azt a szakterülettel foglalkozó publikációk területi megosztása mutatja (1. ábra) élelmiszerek elemzésével kapcsolatos kísérletekről már a kilencvenes évek eleje óta történtek beszámolók. A fentiekben már összefoglaltak szerint, bemutattak például japán **narancs** érés során bekövetkező íz változását nyomon követő elektronikus nyelvet (Taniguchi et al. 1993), különböző **gyümölcs**léminták íz szerinti osztályozására alkalmas berendezést (Kondoh és Shiokawa 1993), különböző fajtájú **sörök** íz-szenzorral történő sikeres elkülönítését (Toko et al. 1994). Bemutattak továbbá a **szaké** (japán pálinka) készítési paramétereinek és ezeknek az ital ízére befolyásoló hatásainak a nyomon követésére való alkalmazást íz-szenzorokkal (Arikawa et al. 1996).

Történtek beszámolók az élelmiszeripar számára hasznos további alkalmazásokról, mint a **szójabab** fermentálásának nyomon követése (Imamura et al. 1996), szója szósok elkülönítése (Iiyama et al. 1997) és különböző homogenizálási technikával kezelt **tejek** diszkriminálása (Yamada et al. 1997).

Orosz és olasz kutatók elektronikus nyelvvel italokon, mint **tea**, **kávé**, **sör** (Legin et al. 1997) vagy **ásványvíz** (Di Natale et al. 1999) és bor (Legin et al. 1999a), végzett elemzéseket mutattak be. Svéd kutatók elektronikus nyelvvel különítették el **gyümölcsleveket** (Winqvist et al. 1999) és **tejeket**, ezen kívül bemutatták a műszer alkalmazását **narancslé** és **tej** szobahőmérsékleten történt tárolásának nyomon követésére (Winqvist et al. 1997). Baldacci és munkatársai (1998) bemutatták, hogy az elektronikus nyelv képes elkülöníteni a különböző **vörösborokat** és nyomon követhető vele a bor érési folyamata.

A publikációk jól szemléltetik, hogy ezek a műszerek az élelmiszeriparban eleinte főként minőségellenőrzésben és folyamatok működtetésének optimalizálásában, majd később egyre szélesebb körben élelmiszerek ízének tanulmányozására terjedtek el. Mára az elektronikus nyelv alkalmazási lehetőségei egyre jelentősebbek az élelmiszeriparban, különösen a nyersanyagok, félkész termékek – köztük szeszes italok, üdítők, gyümölcslevek, aromaanyagok, fűszerek – és késztermékek esetén (AlphaM.O.S. 2003). A fontosabbak:

- új termékek fejlesztése, fogyasztói tűrőképességi tesztek,
- íz hibák felderítése,
- nem kívánatos íz elfedésének tesztelése,
- a minta eredetének meghatározása, hamisítások kimutatása,
- ízanyagok vagy más célmolekulák mennyiségi meghatározása,
- az elektronikus nyelv mérési eredményeinek az érzékszervi bírálat eredményeivel való összehasonlítása,
- ismeretlen minta összehasonlítása úgynevezett „gold reference”-szel
- eltarthatóság, polcon tarthatóság és a tárolás hatásának értékelése,
- új termékek piacon versengő márkákkal való összehasonlítása.

Az elmúlt években számos áttekintő cikk jelent meg az elektronikus nyelvek és íz-szenzorok élelmiszereken végzett kutatásainak eredményeiről. A továbbiakban az elérhető publikációk rendkívül nagy száma miatt termékkörönként néhány jelentősebb cikket mutatok be.

Az elektronikus nyelvek legkülönbözőbb fajtáit alkalmazták már eredet vagy fajta meghatározásra a legkülönbözőbb élelmiszereken. Egyre szélesebb a minőségi és mennyiségi meghatározások köre minőségi paraméterek meghatározására vagy tápanyag komponensek becslésére (Vlasov et al. 2002).

Számtalan publikáció számol be az elektronikus nyelvek alkalmasságáról **ásványvizek** mennyiségi és minőségi paramétereinek meghatározására (Legin et al. 1999a).

Ipatov (2008) különböző ásványvizeken végzett elemzéseinek eredményei alapján megállapította, hogy a műszer mintegy 3-5%-os becslési hibával alkalmas az egyes vízben oldott kationok és anionok (nátrium, kálium, klorid) meghatározására PLS regresszióval.

Galarido és munkatársai (2005) sikeresen alkalmazták a potenciometrikus elektronikus nyelvet különböző palackos vizek elkülönítésére. A rendszer képes volt azonosítani a szénsavas és a szénsavmentes vizeket, valamint az ízesített ásványvizeket.

Martinez-Manez és munkatársai (2005) szintén elektronikus nyelvet használtak kilenc különböző víz, köztük hat természetes ásványvíz, két csapvíz és egy fordított ozmózis (RO) eljárással szűrt víz elemzésére. A műszer 93%-os jósággal volt képes a vizek azonosítására.

Sghaier és munkatársai (2009) három eltérő földrajzi helyről származó hat különböző tunéziai csapvíz és hét fajta palackozott ásványvíz elemzésére használtak elektronikus nyelvet. Az eredmények értékeléséhez főkomponens-elemzést (PCA) és lineáris diszkriminancia-elemzést (LDA) használtak. A minőségi elkülönülések a különböző eredet alapján egyértelműen fellelhetők voltak, a PCA eredményei alapján azt is megállapították, hogy az elkülönülést az ion-összetételbeli különbözőség okozta.

Kundu és munkatársai (2011) voltammetriás elektronikus nyelvet alkalmazva mutatott be vízminták osztályozására fejlesztett módszert. A laboratóriumi körülmények közt kapott hat vízminta elemzése során kapott eredmények szolgálták a klasszifikációs és regressziós modellek felállításához. Állításaik szerint az így létrehozott modellekkkel a módszer alkalmas lehet vizek klasszifikációjára/hitelesítésére vízminőség megállapítás és nyomon követés során.

Garcia-Breijo és munkatársai (2011) 18 szenzorból álló elektronikus nyelvet fejlesztettek ivóvíz elkülönítésre neurális hálózat alkalmazása mellett. Az algoritmusukat előzetesen hét csoport vízre (köztük szénsavas, szénsavmentes és csapvíz) tanították be, majd megállapították, hogy a rendszer alkalmas az ismeretlen vízminták megfelelő besorolására.

Magyarország különböző részeiről származó ásványvizeket származásuknak megfelelően sikeresen osztályozott Sipos és csoportja (2012) kémiai mérési eredmények és elektronikus nyelv mérési eredményeinek adatfüzójával.

Számos kutatás számol be **teák** elektronikus nyelvekkel történő elemzéseiről. Svéd kutatók (Ivarsson et al. 2001a) már 2001-ben mutattak be teákon végzett kísérleteket az általuk fejlesztett voltammetriás elektronikus nyelvvvel. A cikk kilenc tea elemzését mutatja be háromféle adatvételezési technikát (hullámformát) alkalmazva. Az eredményeik alapján megállapították, hogy mind a három hullámforma alkalmazása mellett alkalmas a műszer a teafajták elkülönítésére.

Lvova és munkatársai (2003) koreai zöldteák elkülönítésére hoztak létre elektronikus nyelvet és sikerrel alkalmazták azt. Chen és munkatársai (2008) különféle statisztikai módszerek felhasználásával megállapították, hogy az elektronikus nyelv alkalmas a zöldteák minőségi osztályba sorolására.

Juo-chi és Shau-mei (2005) tajvani Oolong teák érzékszervi jellemzőit vizsgálták érzékszervileg és elektronikus nyelvvvel. Az érzékszervi eredmények értékeléséhez főkomponens analízist, a műszereshez pedig főkomponens- és diszkriminancia-elemzést használtak. Az eredmények azt mutatták, hogy az elektronikus nyelv jobb szétválasztást adott, mint az érzékszervi vizsgálat.

Tea italok eredetiségének meghatározására sikerrel használtak elektronikus nyelv, elektronikus nyelv és érzékszervi elemzéseket Kovács és társai (2010). Megállapították, hogy az elektronikus nyelv képes megfelelően osztályozni a Sri Lanka különböző termőterületéről származó teák főzetét.

Az elektronikus nyelvvel végzett kutatások egy igen jelentős része különböző **gyümölcs és zöldséglevelek**, valamint **üdítőitalok** elemzésével kapcsolatos.

Bleibaum és kollegái (2002) potenciometrikus elektronikus nyelvet használtak almalevek minőségének vizsgálatára és a kapott eredményeket érzékszervi eredményekkel vetették össze. Eredményeik alapján megfogalmazták, hogy az elektronikus nyelv alkalmas lehet az almalevek fogyasztók által definiált minőségének a becslésére is.

Öt almafajtát tanulmányoztak orosz kutatók különböző analitikai technikákkal, köztük potenciometrikus elektronikus nyelvvel (Rudnitskaya et al. 2006). Az eredmények alapján megállapították, hogy az elektronikus nyelv egy ígéretes módszer alma fajták elkülönítésére és azok szerves savtartalmának becslésére.

Dalmadi és munkatársai (2007) elektronikus orr, érzékszervi elemzés és egyéb fizikai módszerek mellett alkalmaztak elektronikus nyelvet egy új kezelési eljárás (nagy nyomású kezelés, HHP) és hőkezelés számacapürék ízére gyakorolt hatásának megfigyelésére. Az érzékszervi elemzés eredményei nem mutattak ki szignifikáns különbséget a vizsgált pürék között. Az elektronikus orr és elektronikus nyelv eredményei azonban biztatóak voltak a mintákon alkalmazott kezelések és azok nagysága szerinti elkülönítésére.

Beullens és csapata (2008) paradicsom minták ízelemzését végezte el, kétféle elektronikus nyelvvel. Mind a két műszert alkalmasnak találták a paradicsomfajták elkülönítésére és a legfontosabb ízösszetevőinek mennyiségi meghatározására.

Kajsziabarack minták különböző körülmények között történő tárolás mellett bekövetkező ízváltozásának elemzését végezték el Kántor és munkatársai (2008) elektronikus nyelvvel. Az eredmények azt mutatták, hogy az elektronikus nyelv alkalmas a fajták és a különböző körülmények között tárolt kajsziabarackok elkülönítésére. A szerzők azt is megállapították, hogy a műszeres eredmények elfogadható korrelációt mutattak az érzékszervi elemzés eredményeivel.

Kovács és csoportja (2011) mérési módszert dolgozott ki különböző kereskedelmi forgalomból származó almaléminták közti különbségek megállapítására elektronikus nyelvvel. Citromsav modelloldat felhasználása mellett képesek voltak az elektronikus nyelvvel megbecsülni az almalevek savanyúsági sorrendjét, amelyet érzékszervi bírálattal igazoltak is.

Nagy nyomású (HHP) és pulzáló elektromos térben (PEF) kezelt citruslevek íz és aroma változását mérték elektronikus orr és elektronikus nyelv berendezésekkel (Hartyáni et al. 2011). Megállapították, hogy az elektronikus orr és nyelv képes elkülöníteni mindkét típusú kezelést a kontroll (kezeletlen) mintától, így további kutatások mellett ezek a berendezések jól alkalmazhatóak lehetnek az „új típusú élelmiszerek” minőségellenőrzése és minőség biztosítása területén.

Fermentációs folyamatok nyomon követésére is alkalmazható az elektronikus nyelv, ahogy például Esbensen és munkatársai (2004) eredményei ezt szemléltetik lágy **sajtmintákra**. Sikerral

különítették el a különböző fermentálási tételeket az elektronikus nyelvvel, továbbá bemutatták, hogy a műszer alkalmas elfogadható pontossággal becsülni a fermentáció során keletkező fontos szerves savakat.

Az elektronikus nyelveknek az itt felsorolt néhány termékkörön kívül számtalan élelmiszerhez való alkalmasságát bemutatták már, többek között **tej és tejtermékek** (Winquist et al. 2005), borok (Riul Jr et al. 2004) és sörök (Ghasemi-Varnamkhasti et al. 2011) elemzésére.

**Szójaitalok** elemzését végezték elektronikus nyelvvel Kovács és munkatársai (2009). Megállapították, hogy a műszer alkalmas a különböző technológiai szakaszokból származó félkész és kész szójalevek elkülönítésére. Továbbá alkalmas a kereskedelmi forgalomban kapható levek minőségi kategóriája szerinti besorolására.

Az élelmiszerekkel kapcsolatos igen széles kört körülölelő kutatásokat bemutató publikációk egyértelműen szemléltetik, hogy az elektronikus nyelv és íz-szenzorok alkalmazhatóságának ezen a területen nagy jelentősége van. Ez nem meglepő, hiszen ezen a területen komoly igény van a költséges, időigényes és esetenként még a legnagyobb képzettség mellett is szubjektív eredményeket adó érzékszervi bírálatok kiváltására (Lawless 1995). A bemutatott kutatások kapcsán azonban, hasonlóan a korábban bemutatott területekhez, meg kell említeni, hogy az eredmények nagy része laboratóriumi körülmények között végzett kutatásról számol be. Továbbá, néhány kivételtől eltekintve (Holmin et al. 2001), nem publikáltak olyan eredményeket, melyekben hosszabb távon végzett (néhány hét, esetleg hónap) elemzések eredményeit vetették volna össze. Ennek oka a szenzorjel eltolódás vagy szaknyelven **drift**.

## ***2.4 Hosszú távú stabilitási problémák és megoldások***

A hosszú távú stabilitási problémákra már az elektronikus orrokból használatos gázszenzoroknál is felfigyeltek. Holmberg és Artursson (Pearce et al. 2002) megfogalmazása szerint, a Webster's Seventh New Collegiate Dictionary-ben található definícióhoz hasonlóan, (amely így szól: „a gradual change in any quantitative characteristic that is supposed to remain constant”), a kémiai szenzorok a fellépő drift következtében nem nyújtják pontosan ugyanazt a jelet hosszú időn keresztül, még akkor sem, ha a környezeti paraméterek állandók. Megfogalmazták továbbá, hogy a drift általános probléma minden kémiai szenzor esetében és szembesülhetünk vele, mihelyt hosszú idejű méréseket akarunk végezni. A drift lehetséges okait is taglalják a szerzők több fejezeten keresztül. Megállapítják, hogy a szenzorok érzékenysége csökkenésén kívül, amelynek részben oka lehet a „szennyeződés” (*sensor poisoning*) és a *hőmérsékletingadozás*, de ezek mellett az úgynevezett *memória hatás* (*memory effect*) is hozzájárul a drifthez. A memória hatás definíciójuk szerint a következő: az adott mintára kapott szenzorjelek függenek attól, hogy korábban milyen

mintát mértek a műszerrel. Az általuk hosszú távú driftnek (long-term drift) hívott jelenség okának tulajdonítják a szenzorfelületen lejátszódó ismeretlen folyamatokat, mint a szennyeződés, öregedés vagy a környezetben bekövetkező változások (pl. hőmérsékletváltozás). Szerintük ezek a jelenségek minden kémiai szenzor, így a folyadékok mérésére használt szenzorok esetében is fellépnek.

A szakirodalomban fellelhető publikációk elenyésző hányada említi meg ezeket a jelenségeket. Az elmúlt több mint 20 évben megjelent mintegy 800 publikációból (1. ábra) kb. 10-ben kerül érdemi említésre a drift kifejezés, annak ellenére, hogy számtalan jól látható eredmény árulkodik a mérés közben fellépő driftől.

A szakterület ismerői esetenként tesznek utalásokat a drifttel kapcsolatosan. Így például Legin csoportjának a korábbiakban már ismertetett egyik cikkében (Legin et al. 1999a), az eredmények bemutatását azzal kezdik, hogy a két hetes mérési periódus alatt nem tapasztaltak számottevő driftet. Egy másik szintén már említett cikkben (Krantz-Rülcker et al. 2001) a szerzők azt írták, hogy az elektronikus nyelv biztosan széles körben lesz jól alkalmazható a környezetvédelemben rendszerfelügyeletre, de néhány problémát, köztük a szenzor driftet még le kell küzdeni, amelyhez további kutatások szükségesek.

Ugyan ez a kutatócsoport a teákon végzett elemzéseik során tapasztalt driftől számolt be (Ivarsson et al. 2001a). Megállapításaik szerint a fellépő drift okozta, hogy a hasonló teákat különbözőnek találta az elektronikus nyelv. Megfogalmazásuk szerint a szenzorokon bekövetkező adszorpció, tehát a memóriahatás okozta a driftet, amely megfelelő tisztítással mérsékelhető. Ezen kívül utalást tettek a matematikai korrekció lehetőségére. Korábban megjelent cikkükre utalnak (Holmin et al. 2001), melyben a fent említett teákon végzett kísérletek során tapasztalt drift kompenzálására alkalmaztak kétféle matematikai korrekciót. Ebben a cikkben leírják, hogy a driftet okozhatja a szenzorok fizikai megváltozása, amely öregedés, szennyeződés és hőmérséklet hatása miatt következhet be. Az általuk bemutatott driftkorrekciós módszerek az úgynevezett „additive drift correction” és „component drift correction”.

A **„simple additive drift correction” (SAC)** szenzoronkénti lineáris eltoláson alapszik, tulajdonképp a referencia mintán tapasztalt drift nagyságával korrigálnak mérési pontonként. A módszer hátránya, hogy ehhez azonos drift szükséges a referencia oldaton és a mért mintákon. A kísérleteinkhez használt ASTREE elektronikus nyelv szoftverébe jelenleg ez a fajta driftkorrekciós módszer van beépítve, melyet a gyártó (nem helyesen (Atestor 2010)) „kalibrációnak” nevezett el (AlphaM.O.S. 2009). Az ASTREE elektronikus nyelv esetében a szenzoronkénti lineáris eltolást úgy érjük el, hogy a mérések előtt egy referencia mintára „kalibráljuk” a műszert. Ez azt jelenti, hogy a szenzorjelek egyensúlyi állapotának elérése után minden egyes szenzort egy-egy célértékre állít be a szoftver.



A „**component drift correction**” (CC) nevű módszert először gáz szenzorok driftkorrekciójára mutatták be (Artursson et al. 2000). Elektronikus nyelv mérési eredményeinek korrekciójára Holmin és munkatársai használták először (2001). A módszer feltételezi, hogy a minták csoportjai azonos irányban helyezkednek el a főkomponens-térben. A korrekció elvégzéséhez először főkomponens-elemzést kell végezni a referencia mintán. Az így létrejövő első főkomponens meghatározza a drift irányát, amellyel korrigálható a többi minta mérési adatai is.

Ugyanez a szerzőcsoport egy évvel később megjelent publikációjában is foglalkozott a problémával (Winquist et al. 2002). Almalevek elemzésén mutatta be egy injektálási technikával (flow injection) működő elektronikus nyelv alkalmazását. Konklúzióként megfogalmazzák, hogy két lehetőség van a drift csökkentésére: a matematikai korrekció, valamint magának a rendszernek a fejlesztése. Ezen a szenzorok fejlesztését, vagy az injektálási technika alkalmazását értik, de a szenzorok tisztítási módszerének optimalizálását is szorgalmazzák.

Ennek megfelelően néhány évvel később megjelent egyik publikációjuk, amelyben egy úgynevezett „self polishing” elektronikus nyelvet mutattak be (Olsson et al. 2006). A fejlesztés lényege, hogy az elektródokat egy finom papírt tartalmazó csőben megforgatva mechanikai tisztítást végeznek. A módszer alkalmasságát teamintákon és modell oldatokon mutatták be. Megjegyzendő azonban, hogy az általuk alkalmazott elektronikus nyelv voltammetriás mérési elven működik, tehát míg ebben a rendszerben alkalmazott elektródokon véghezvihető egy ilyen tisztítás, például ISFET szenzorok esetében ez nem valósítható meg.

Vlasov és munkatársai (2002) összefoglaló cikkükben érintőlegesen foglalkoztak a témával. Az egyik íz-szenzorral végzett kísérletre hívták fel a figyelmet, mely szerint az eredményekből látszik a szenzorok érzékenység csökkenése, mely driftet okoz. Leírták továbbá, hogy annak ellenére, hogy kereskedelmi forgalomban vannak már elektronikus nyelvek, az analitikai kémiának ez a területe még nagyon fiatal, a terület mélyebb megismerése empirikus úton valósítható meg.

Escuder-Gilbert és Peris (2010) szintén megemlítette az egyes mérési módszerek hátrányait is. Megállapította, hogy mind a potenciometrikus, mind pedig a voltammetriás elven működő elektronikus nyelvek esetében felléphet a drift, amit a szenzorok hőmérsékletre való érzékenysége mellett a membránokon lejátszódó adszorpció is okozhat.

## 2.5 A szakirodalmi eredmények értékelése

A szakirodalom-kutatás tapasztalatai alapján kitűnt, hogy kevés az olyan publikáció, amelyben egymástól eltérő időben történő mérések eredményeit együtt elemeznék. Ennek oka az alkalmazott szenzorok zavarérzékenysége, és a műszerek hosszabb távon mutatott rossz reprodukálhatósága. Néhány tanulmányban megállapítják, hogy a szenzor driftet ki kell küszöbölni ahhoz, hogy nyomon követésre is alkalmas legyen a műszer (Krantz-Rülcker et al. 2001). Vlasov és munkatársai (2002) szerint ehhez a terület empirikus úton való mélyebb megismerése szükséges.

Escuder-Gilbert és Peris (2010) leírták, hogy a driftet csökkenteni lehet a hőmérséklet megfelelő szabályozásával, valamint a szenzorok megfelelő tisztításával.

Ivarsson és munkatársai (2001a) szerint a szenzorokon bekövetkező adszorpció miatti memóriahatás okozza a driftet. Szerintük két lehetőség van a drift csökkentésére: a matematikai korrekció, valamint magának a rendszernek és a tisztításnak a fejlesztése. Az általuk bemutatott, elektronikus nyelvek driftkorrekciójára alkalmazott matematikai módszerek (CC és SAC) hátránya, hogy azok sikerességéhez szükséges az azonos drift a referencia oldaton és a mért mintákon.

A hosszú távú stabilitási problémák fokozottan érdekesek az ISFET alapú potenciometrikus nyelv esetén. Ugyanis ennél az eljárásnál az érzékenység megnövekedésével együtt jár a zavaró hatások felerősödése is, tehát a driftre való hajlamosság jelentős lehet (Oelssner et al. 2005). Továbbá igen nagy a hőmérsékletre való érzékenység (Chou és Wang 2001).

A szakirodalomban tapasztaltakat összefoglalva megállapítom, hogy fellelhetők kutatások, amelyekben megemlítik a driftet, de nem áll rendelkezésre olyan tanulmány, amely kellő részletességgel foglalkozna a driftet okozó hatásokkal. A publikációkban helyenként megtalálható elnevezések és említések alapján a driftet okozó legnagyobb hatások az alábbiak: hőmérséklet hatása, memóriahatás és a tisztítás hatása. A szakirodalom alapján ezeket a jelenségeket a következők szerint definiálom:

**Keresztszennyeződés** (cross contamination) a szenzorok és a referencia elektród felületén, valamint a keverőelemen fizikailag „megragadt” minta következő mintába történő átjutása.

**Memóriahatás** (memory effect) a szenzor felületén lejátszódó adszorpció következménye, a kémiai kötések miatt a mintában levő egyes összetevők nem tudnak deszorbeálódni a szenzor membránjáról. Ennek következményeként az adott mintára kapott szenzorjelek függenek attól, hogy korábban milyen mintát mértek a műszerrel.

A drift matematikai korrekciójára eddig létrehozott matematikai módszerek, mint CC vagy SAC, nem alkalmazhatók széles körben, mert sikerességükhöz szükséges, hogy azonos legyen a drift a referencia oldaton és a mért mintákon. Ezért szükséges további, általánosabban használható driftkorrekciós módszer kidolgozása.

### 3 CÉLOK

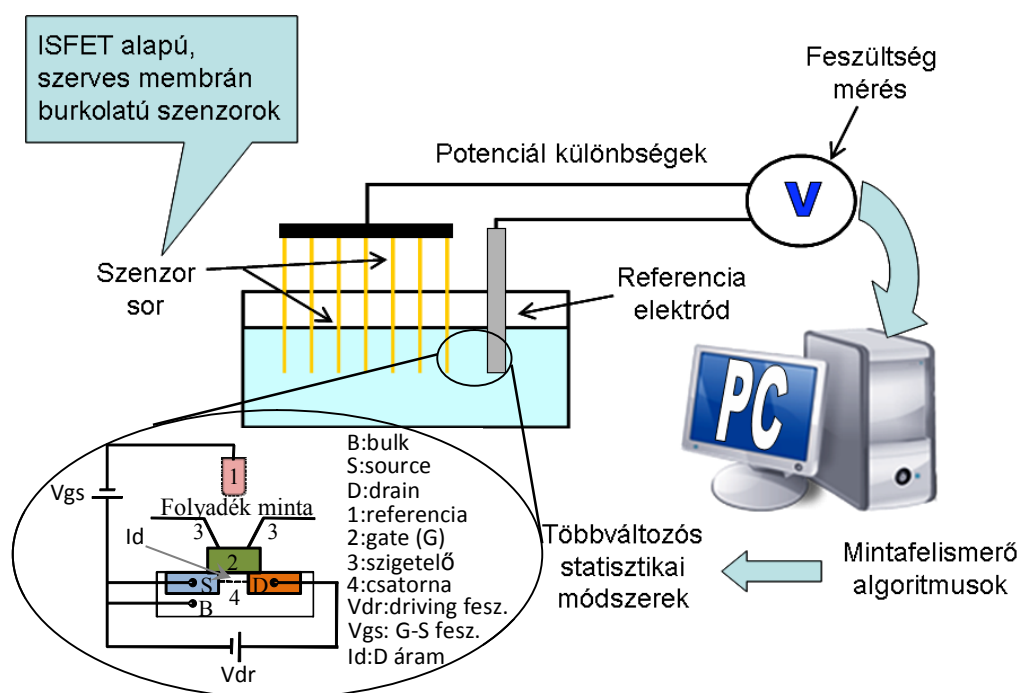
Doktori munkám célja:

- Alpha Astree elektronikus nyelvvel végzett mérések során fellépő zavaró hatások és azok szenzorjelekre gyakorolt hatásának meghatározása. Ennek érdekében feladat volt:
  - A mérési hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatásának meghatározása és matematikai modell kidolgozása a hőmérséklet zavaró hatásának korrigálására.
  - A keresztzennyeződés szenzorjelekre gyakorolt hatásának meghatározása, valamint módszer kidolgozása a hatás csökkentésére.
  - A szenzorjelekre gyakorolt memóriahatás meghatározása és módszer kidolgozása a memóriahatás csökkentésére.
- Az említett feladatok megoldása során szerzett tapasztalatok alapján általánosan használható driftkorrekciós módszer kidolgozása kémiai és matematikai eljárások együttes alkalmazásával az Alpha Astree elektronikus nyelvhez.



## 4 ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Kísérleteim során az Alpha M.O.S. francia cég (Toulouse) által gyártott Alpha Astree típusú elektronikus nyelv készülékkel dolgoztam. A berendezés 16 pozíciós mintavevővel van felszerelve. A műszerrel való kommunikációhoz a gyári szoftvert használtam (AlphaSoft, soft.ver. 12.3.). A készülék hét darab szenzorból álló, ISFET alapú szenzorsort és egy Ag/AgCl referencia elektródot (Methrom) tartalmaz. Kísérleteimet az élelmiszerek elemzésére specializált - gyártó jelölése szerint ZZ, BA, BB, CA, GA, HA, JB típusjelű érzékelőket tartalmazó (1# jelű) - szenzorsorral végeztem. A szenzorok aktív elektród felszínét szabadalmaztatott szerves membránburkolat fedi. Ez a burkolat a hét szenzor esetében eltérő, ezáltal minden egyes szenzor érzékeny a folyadékban oldott kémiai komponensekre, de eltérő érzékenységgel. A szenzorsor és a referencia elektród egyszerre merülnek a vizsgálni kívánt folyadék mintába, majd a köztük lévő potenciálkülönbséget mérve egy analóg-digitális (A/D) konverterrel továbbítjuk az adatokat a vezérlő szoftvert és a kiértékelő statisztikai programokat tartalmazó számítógépre (2. ábra).



2. ábra Az Alpha Astree elektronikus nyelv működési vázlatja

A szenzorokon a potenciometrikus mérési elv ötvözve van a félvezető alapú ISFET technológiával, amely nagy érzékenységű műszert eredményez (2. ábra). Az ISFET olyan szigetelt vezérlőelektródos tervezérlésű tranzisztor, amelynek a kapu (gate) lábán (2) nincs fémzés, hanem a kapu-elektroda szerepét egy speciális ionérzékelő réteg (az Astree esetében ezek a különböző összetételű szabadalmaztatott szerves lipid-polimer membránok) és a mérendő elektrolit (folyadékminta) tölti be együttesen. A tranzisztor csatorna (4) vezetését a kapu dielektruma és az

elektrolit határán kialakuló határfelületi potenciál ( $V_{gs}$ ) vezérli, mely az oldat összetételétől függ (Pásztor 1988). Az Astree szenzorok esetében a source (forrás) és a drain (nyelő) között úgynevezett drain áram folyik ( $I_d$ ). A referencia elektród biztosítja a fix potenciált (referencia feszültség), amivel szemben a mintában lévő összetevők és a speciális ionérzékelő réteg közti kölcsönhatás befolyásolja a membrán feszültségét. Mivel a referencia elektród potenciálja konstans, a mérhető feszültség különbség ( $V_{dr}$ ) összefügg a szenzormembránon fellépő feszültségváltozással, ez reprezentálja a folyadékban jelenlévő összetevőket (AlphaM.O.S. 2002 alapján).

A műszer mérésre alkalmassá tételéhez minden mérési alkalom előtt a szenzorokon elő-kondicionálást kell végezni. Ehhez az előírásoknak megfelelően 0,01M sósav oldatot használtam. Az elő-kondicionálás célja a szenzorok felszínének tisztítása a korábbi mintáktól, és a szenzorok hidrogén ionokkal való telítése, egyensúlyi helyzetbe hozása.

Az elő-kondicionálás után kétlépéses driftkorrekciós folyamat következik. Ehhez, az adott kísérlet során mérendő minták azonos arányú keverékét alkalmaztam. A driftkorrekciós folyamat első lépésében egy kondicionálás történik, amely célja a szenzorok kiválasztott mintához szoktatása. A második lépésben történik a 2.4-es fejezetben már említett kalibráció. Ennek a célja egy szenzoronként definiált célérték beállítása a kiválasztott driftkorrekciós mintára (ami jól jellemzi a mérendő mintákat). Ezzel elkerülhető, hogy a szenzorjelek a mérés során kikerüljenek a mérhető tartományból. Az elő-kondicionálás, a kondicionálás és a kalibráció során, a sikeresség és ezáltal a következő szintre lépés feltételei (szórási, stabilitási kritériumok) a szoftverben rögzítve vannak (AlphaM.O.S. 2006) és a szoftver ellenőrzi is ezek teljesülését (melléklet 9.2 fejezet).

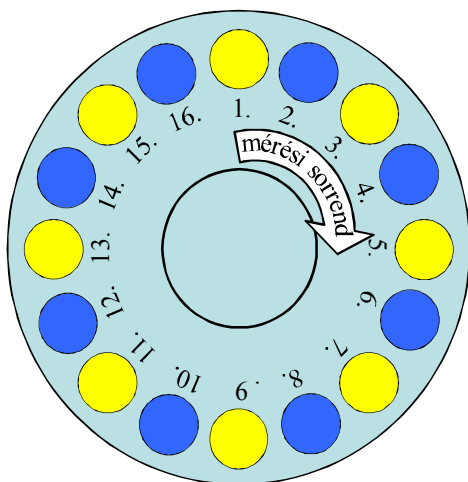
A mérések során változtatható paraméter a mérési ismétlések száma, a mintavételezés és a tisztítás ideje, a keverőelem fordulatszáma a mérendő mintában és a tisztító folyadékban. A kísérletek során általában alkalmazott paramétereket a 2. táblázat foglalja össze. A továbbiakban csak akkor említem meg ezeket a paramétereket, ha ettől eltérő beállításokat alkalmaztam.

**2. táblázat** Az elektronikus nyelv mérések során alkalmazott mérési paraméterek

Mérési paraméter	értéke
mintavételezés ideje	120s
tisztítás ideje	20s
keverőelem fordulatszáma a mintában (a megadott 15 fokozatú skálán)	2
keverőelem fordulatszáma a tisztító folyadékban (a megadott 15 fokozatú skálán)	6
mérési ismétlések száma	9
minta mennyisége	100ml

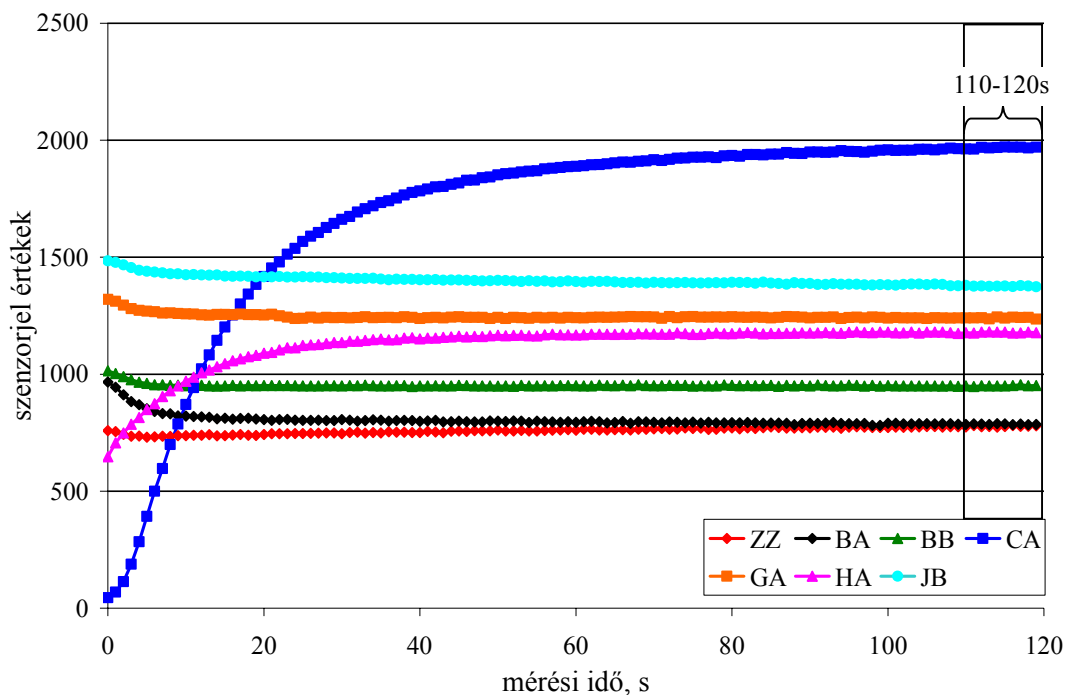
A minták mérési sorrendjét általában a gyártó szerint javasolt ún. szekvenciális elrendezésben állapítottam meg. Ennek a lényege, hogy a mérési ismétlések egy mintatartó asztal körülfordulás során körönként mennek végbe. Továbbá minden minta mérését egy tisztító folyadék (esetemben mindig desztillált víz) követi. A mérési elrendezést a 3. ábra mutatja be.

A multiszenzoros elemzéseknél az egyes mintákat az ún. ujjlenyomat elemzés módszerével szokás jellemezni. Ez azt jelenti, hogy a mérés során nem egy-egy paramétert, hanem a mintában



**3. ábra** Az elektronikus nyelv mérések során általában alkalmazott mérési elrendezés (a sárga színű körök a tisztító folyadékok, a kék színű körök pedig a minták helyét mutatják)

lévő összes komponens hatását egyszerre mérjük, a mérés végére a mintára jellemző egyensúlyi állapotra áll be a szenzorjel válasz. Ez az egyensúly a vizsgálati mintára jellemző mintázatot, ujjlenyomatot eredményez. Ennek megfelelően a szenzorjelek a mintába merülés után egy telítési görbét rajzolnak ki, amelynek a végén beáll az adott mintára jellemző egyensúly. Ezért az értékelés során az egyes szenzorjelek utolsó 10 másodperces átlagával jellemezzük az adott minta egy-egy mérését (ismétlését) (4. ábra).



**4. ábra** Szenzorjelek nyers adatai az egyensúlyi állapot beállása során

## 4.1 Hőmérséklet hatása a szenzorjelekre

Az eltérő hőmérsékleten történő mérés szenzorjelekre gyakorolt hatásának megállapításához méréseket végeztem 5-35°C-os hőmérsékletű minták elemzésével. A gyártó ebben a tartományban javasolja a műszer használatát. Kétféle mérési elrendezést alkalmaztam. Az első elrendezés során az egyes alapízeknek megfelelő modell oldatokat valamint különböző koncentrációjú almaleveket használtam. A második elrendezés során, a részletesebb elemzéseknél szintén az egyes alapízeknek megfelelő modell oldatokat mértem. A felhasznált analitikai tisztaságú vegyszerekből (Reanal), mint citromsav (savanyú íz), glükóz (édes íz), nátrium-klorid (sós íz), koffein (keserű íz), nátrium-glutamát („umami íz”), 0,01M koncentrációjú oldatokat készítettem. A koncentráció megállapítása korábbi mérési tapasztalatok alapján történt.

A kapott eredmények vizualizálásához főkomponens-elemzést (PCA) használtam. A szenzorjelek mérési (minta) hőmérséklettől való függésének megállapításához lineáris regresszió elemzést (MLR) végeztem. A lineáris kapcsolat helyességének ellenőrzéséhez residuum elemzést és Durbin-Watson hipotézis vizsgálatot folytattam. Ezekon felül az almalevek elemzésének értékeléséhez lineáris diszkriminancia-elemzést (LDA) is használtam. Továbbá, annak megállapítására, hogy az almalevek esetében mekkora hatással van a mintahőmérséklet és a koncentráció a szenzorjelekre, parciális legkisebb négyzetes (PLS) regressziót és a minta csoport közepek közti többdimenziós euklideszi távolságot használtam. A csoportközepek közötti euklideszi távolság számítását a szenzorok eredményeiből kapott hét dimenziós térben az alábbi képlet alapján számítottam:

$$e = \sqrt{\sum_{i=1}^n (|x_i - y_i|)^2}$$

ahol,

e – az euklideszi távolság, dimenziómentes,

i – az egyes szenzorok 1-től 7-ig,

x – 1. csoportra kapott értékek átlaga, dimenziómentes,

y – 2. csoportra kapott értékek átlaga, dimenziómentes.

(1)

### 4.1.1 Hőmérséklet zavaró hatásának megállapítása a szenzorjelekre az 5°C-tól 35°C-ig terjedő hőmérsékleti tartományban

Ebben a mérési elrendezésben a vizsgált mintákat négy különböző hőmérsékleten termosztálva tartottam (5, 15, 25, 35°C) és csak akkor helyeztem be a mintavevőbe, amikor a kívánt pozíció mérése következett. Erre azért volt szükség, mert az Astree elektronikus nyelv gyárilag nem



rendelkezik termosztáttal. Ezeknél a méréseknél egy mérési alkalommal csak egyféle modellt oldatot vagy almalét vizsgáltam (az előbb említett négy különböző hőmérsékleten). A mérési sorrend a növekvő hőmérsékletű mintáknak megfelelő volt (kezdve az 5°C-os mintával, majd 15°C-os, 25°C-os végül a 35°C-os mintával és ez kilencszer ismételve). A minták közé környezeti hőmérsékletű (25°C) desztillált vizet tartalmazó főzőpoharakat helyeztem, ezáltal biztosítva a szenzorok tisztítását.

### **Modell oldatokon végzett kísérletek**

A mérések során a modelloldatokkal végzett kísérletek esetében a mintatartóba négy, összetételben azonos (0,01M-os koncentrációjú citromsav vagy glükóz vagy nátrium-klorid vagy koffein vagy nátrium-glutamát oldat), de különböző hőmérsékletű mintát helyeztem. Egy mérési alkalommal csak egyféle modellt oldatot mértem. A mintákat növekvő hőmérsékletnek megfelelő sorrendben, kilenc ismétlésben, mértem: 5°C-os, majd 15°C-os, 25°C-os végül a 35°C-os minta. A kalibrációt az adott mérési nap 25°C-os mintájára végeztem, standard paraméterekkel.

### **Almaleveken végzett kísérletek**

Az almaleveken végzett kísérletek esetében kereskedelmi forgalmú, (100%-os) teljes gyümölcstartalmú, almaléből desztillált vizes hígítással 80, 85 90, 95%-os hígítású mintákat állítottam elő. A továbbiakban százalékban megadott almalé koncentrációkat a kereskedelmi forgalomból származó almalé százalékában értem. A 90%-os almalé mintából a modelloldatoknál leírtakhoz hasonló módon, 5, 15 és 35°C-on termosztáttal szabályozott mintákat mértem a 25°C-os minták mellett. Tehát a mintatartóban a minták a növekvő hőmérsékletnek, valamint növekvő koncentrációnak megfelelő sorrendben helyezkedtek el, az alábbiak szerint:

5°C-os 90%-os minta, majd 15°C-os 90%-os minta, 25°C-os 80%-os minta, 25°C-os 85%-os minta, 25°C-os 90%-os minta, 25°C-os 95%-os minta, 25°C-os 100%-os minta, végül a 35°C-os 90%-os minta. Ezt a sorozatot kilencszeres ismétléssel mértem. A kalibrációt a 25°C-os 90%-os mintára végeztem, standard paraméterekkel.

#### **4.1.2 Részletes elemzések modell oldatokon a hőmérséklet zavaró hatásának megállapítására (5-15, 15-25, 25-35°C-os tartományban)**

A hőmérséklet szenzorokra gyakorolt hatásának részletesebb elemzését a továbbiakban a már korábban vizsgált hőmérsékleti tartomány (5-35°C) három egyenlő részre való bontásában végeztem (5-15°C, 15-25°C, 25-35°C-os tartományok). A szakaszolásra azért volt szükség, mert a teljes hőmérsékleti tartomány egy alkalommal történő elemzése túl hosszú mérést okozott volna, amely zavaró mértékűre fokozta volna a mérésen belüli szenzorjel driftet.

A pontosabb hőmérsékletfüggés megállapításához terveztem és készítettem egy termosztáló edényt is, amellyel elfogadható pontossággal ( $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ ) lehetett szabályozni a minták hőmérsékletét.

Ebben a mérési sorozatban, egy szekvenciában mind az öt alapíznek megfelelő (citromsav, glükóz, nátrium-klorid, koffein, nátrium-glutamát) modell oldat benne volt (szintén a korábban leírt 0,01M koncentrációban). A mérést mindhárom tartomány esetén a legalacsonyabb hőmérsékleten kezdtem, majd négy ismétlést követően  $2^{\circ}\text{C}$ -kal emeltem a termosztáton a hőmérsékletet. A továbbiakban minden hőmérséklet lépcsőn három ismétlés történt. Tehát minden alkalommal a vizsgált hőmérsékleti tartomány  $2^{\circ}\text{C}$ -os osztásközzel vizsgáltam (pl.: 5, 7, 9, 11, 13,  $15^{\circ}\text{C}$ ). A legalacsonyabb hőmérséklet esetén azért alkalmaztam négy ismétlést, mert a tapasztalatok szerint a mérés elkezdésekor a szenzorok még kondicionálódnak. Az elemzésekből ezért az első kör mérési adatait elhagytam, így minden egyes hőmérsékleti lépcsőn három-három ismétlés jellemezte az egyes mintákat. Annak érdekében, hogy a minták hőmérséklete elérje a kívánt értéket, olyan mintát helyeztem a szekvenciába, amelynek a mérési eredményeit nem dolgoztam fel. Ezzel a mintával az volt a cél (a következő hőmérsékleti szint beálltához szükséges idő kitöltésén kívül), hogy a szenzorjelek ne tudjanak félrekondicionálódni, ezért ez a minta a vizsgált minták azonos arányú keverékéből állt. Ennél a mintánál a mérési (késleltetési) idő 300s volt, ezt az értéket előkísérletekkel határoztuk meg. Ezeknél a méréseknél a kalibrációt a  $25^{\circ}\text{C}$ -os, a vizsgált minták azonos arányú keverékéből álló, mintára végeztem, standard paraméterekkel.

## **4.2 A keresztzennyeződés hatása**

A szenzorfej (7 db szenzor, referencia elektród és keverőelem) minden alkalommal, amikor az egyik mintatartóból a másikba emelődik át (mintából tisztító folyadékba, vagy fordítva), átvisz a felületén bizonyos mennyiségű folyadékot (mintát vagy tisztító folyadékot). Miután a műszer igen kis koncentrációk mérésére is alkalmas, ez a jelenség is hozzájárulhat a mérés során fellépő drifthez. Ennek a jelenségnek a zavaró hatását elemeztem tömegméréssel és a minták, valamint azok tisztító folyadékainak pH és vezetőképesség mérésével.

### **4.2.1 Keresztzennyeződés nagyságának megállapítása tömegméréssel**

A szenzorfejjel átvitt folyadék átlagos tömegének meghatározásához 30 mérési alkalom során tömegméréssel megállapítottam, hogy a méréshez használt, 100ml desztillált vízből hány grammot emel ki magával a mérőfej. Azt mértem, hogy a 100ml desztillált vizet tartalmazó főzőpohár tömege mennyit csökken, annak hatására, hogy belesüllyesztem, majd kiemelem belőle a szenzorfejet. A vizsgált 30 alkalmat mintegy fél éves időszakban véletlenszerűen választottam ki.

## 4.2.2 Keresztszennyeződés hatásának megállapítása vezetőképesség és pH mérés alapján

A keresztszennyeződés jelenségének egzaktabb leírásához meghatároztam a vizsgált minták és tisztító folyadékaiknak a pH-ját és vezetőképességét a mérés során több alkalommal. Ehhez öt kereskedelmi forgalomban kapható 100%-os almálé mintát használtam fel (jelölése a dolgozatban: A, B, C, D, E). Ezen felül elemeztem egy kiválasztott mintának (D) ötféle különböző koncentrációjú glükózt tartalmazó módosítottját. A koncentrációk a következők voltak: 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00g/100ml (jelölése a dolgozatban: F, G, H, I, J).

Az elektronikus nyelv szekvencia kilenc ismétlést tartalmazott, ezek közül minden páratlan ismétlés (1, 3, 5, 7, 9) előtt meghatároztam a minták és tisztító folyadékaik pH és vezetőképesség értékeit. A mérést megelőzően a kalibrációt a vizsgált minták azonos arányú keverékéből álló mintára végeztem standard paraméterekkel.

A mérések eredményeit kéttényezős variancia analízissel értékeltem, amelyben az egyik tényező a mintahatás (minták közötti különbség), a másik pedig az ismétlések hatása volt. Ahol a variancia analízis eredménye indokolta, a csoportok páronkénti összehasonlításához post hoc tesztet is végeztem, Tukey tesztet alkalmazva.

## 4.3 Memória hatás elemzése

A memória hatást vélhetőleg a keresztszennyeződésen felül, a szenzorok membránjain maradó komponensek okozzák. Ennek kutatását modelloldatok és valódi minták elemzésével is elvégeztem.

### 4.3.1 Memória hatás vizsgálata NaCl modell oldatokkal

A memória hatás vizsgálatához  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  és  $10^{-6}$ M-os koncentrációjú NaCl oldatokat és desztillált vizet mértem. A méréseket kétféle mérési elrendezésben végeztem:

- Az egyik elrendezésnél a mintákat növekvő koncentrációnak megfelelő sorrendben helyeztem el a mintavevőbe (továbbiakban: növekvő koncentráció sorrend) és mértem kilencszeres ismétléssel (sorrend: desztillált víz,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ M-os minta).
- A másik mérési elrendezésnél a minták kilencszeres mérési ismétlését teljes véletlen elrendezéssel végeztem el (továbbiakban: véletlen sorrend).

Az adatfeldolgozáshoz felhasználtam a tisztító folyadékokra kapott szenzorjeleket is. Az egyes szenzorjelek utolsó 5 másodperces átlagával jellemeztem az adott tisztító folyadék egy-egy mérését.

Mindkét elrendezés esetében a kalibrációt, a közepes koncentrációjú,  $10^{-3}$ M-os NaCl oldatra végeztem, standard paraméterekkel.

A mérési eredmények értékelését főkomponens-elemzéssel és lineáris diszkriminancia-elemzéssel végeztem.

### 4.3.2 Memóriahatás vizsgálata almalémintákkal

Kilenc mérési sorból álló mérési sorozatot végeztem 100%-os almaleveken és 0,01M-os modell oldatokon (MSG, citromsav, NaCl) a memóriahatás elemzése céljából. Az alábbi három mintasorrendet alkalmaztam:

„a” mintasorrend:

citromsav → NaCl → MSG → almalé → citromsav → NaCl → MSG → almalé... (9 ismétlésben),

„b” mintasorrend:

almalé → MSG → NaCl → citromsav → almalé → MSG → NaCl → citromsav... (9 ismétlésben),

„c” mintasorrend:

almalé → MSG → citromsav → NaCl → almalé → MSG → citromsav → NaCl... (9 ismétlésben).

Mindhárom mintasorrend esetében három-három alkalommal végeztem el a mérést, így eredményezve a kilenc teljes mérési sorozatot. Mindhárom elrendezés esetében a kalibrációt a minták azonos arányú keverékéből összeállított oldatra végeztem, standard paraméterekkel.

A mérési eredmények értékeléséhez a vizsgált minták csoportközepi közti távolságok (euklideszi távolság) kiszámítását, a hétdimenziós (hét szenzor) térben végeztem. A különböző mérési sorrendben mért mintacsoportok távolságai közti különbségek megállapításához egytényezős variancia analízist alkalmaztam. Ahol a variancia analízis eredménye indokolta, a csoportok páronkénti összehasonlításához post hoc tesztet is végeztem, Tukey tesztet alkalmazva.

### 4.3.3 Memóriahatás vizsgálata különböző koncentrációjú szójalevekkel

A memóriahatás valódi élelmiszermintákon való megfigyeléséhez különböző koncentrációjú szójalémintákat mértem. Ehhez hígítatlan (100%) és különböző hígítási fokú szójalémintákat használtam, az alábbi hígításokban:  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$ . A mintákat növekvő koncentráció szerinti sorrendben mértem (sorrend:  $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ , 100%). Az adatfeldolgozáshoz felhasználtam a minták tisztító folyadékaira kapott szenzorjeleket is, kiindulva abból a feltevésből, hogy amennyiben az adott mintára kapott szenzorok jeleit befolyásolja az előtte mért minta (memóriahatás), akkor a minták tisztító folyadékainak csoportjai is elkülönülnek és a minták elrendezéséhez hasonló trendet mutatnak. A mérést megelőzően a kalibrációt a  $10^{-3}$ -os hígítási fokú (1000-szeres hígítású) mintára végeztem, standard paraméterekkel.

A mérési eredmények értékeléséhez főkomponens-elemzést és lineáris diszkriminancia-elemzést végeztem.

#### **4.3.4 Memóriahatás vizsgálata különböző koncentrációjú instant kávémintákkal**

A memóriahatás vizsgálatát különböző koncentrációjú instant kávéminták elemzésén is elvégeztem. Instant kávé mintából a gyártó által javasolt (3,6g/100ml) koncentrációjú italt készítettem. Az elkészített kávé italt három különböző koncentrációban (3,6g/100ml, 0,36g/100ml, 0,036g/100ml) mértem. Mind a három koncentrációból 3-3 párhuzamos mintát készítettem, melyeket az alábbi sorrendben mértem:

0,036g/100ml 1. minta, 0,036g/100ml 2. minta, 0,036g/100ml 3. minta,

0,36g/100ml 1. minta, 0,36g/100ml 2. minta, 0,36g/100ml 3. minta,

3,6g/100ml 1. minta, 3,6g/100ml 2. minta, 3,6g/100ml 3. minta.

A méréseket hétszeres ismétlésben végeztem, azokat megelőzően a kalibrációt a 0,36g/100ml-es mintára végeztem, standard paraméterekkel.

A mérési eredmények értékeléséhez főkomponens-elemzést alkalmaztam.

#### **4.4 Optimális mérési koncentráció megállapítása**

Korábbi tapasztalatok alapján megfigyeltem, hogy egyes esetekben csökkenthető a mérés során fellépő ismétlések közötti szórás a minták bizonyos fokú hígításával. Ennek megfelelően méréseket végeztem az optimális hígítás megállapításához szójaital és instant kávémintákon.

##### **4.4.1 Szójaitalok optimális mérési koncentrációjának meghatározása**

Öt kereskedelmi forgalmú szójaitalt mértem. Az öt minta elemzését elvégeztem különböző hígítási fokon (4, 10, 100 szoros). Minden mérés alkalmával mind az öt mintát elemeztem azonos hígítás mellett és minden mérés során azonos mérési sorrendben. A méréseket megelőzően a kalibrációt a minták azonos arányú keverékével végeztem, standard paraméterekkel.

Az értékelés során azt vizsgáltam, hogy az egyes mintára kapott szenzorjeleknek mekkora a szórása az ismétlések szerint.

##### **4.4.2 Instant kávék optimális mérési koncentrációjának meghatározása**

A 4.3.4 fejezetben bemutatott instant kávé italok mérési eredményeit tovább értékeltem. Vizsgáltam az azonos koncentrációjú minták szórását. Megállapítottam, hogy melyik koncentráció esetében a legkisebb a szórás.

## 4.5 Driftkorrekciós módszerek összehasonlítása

Az elektronikus nyelvvel végzett méréseknél fellépő drift alkalmatlanná teszi a műszert a hosszú távú mérésekre. Ezért driftkorrekciós módszert dolgoztam ki, amelyet almaléminták elemzésén próbáltam ki.

### 4.5.1 Driftkorrekciós módszerek alkalmazása almalémintákon végzett mérésekre

Az AlphaSoft által nyújtott driftkorrekciós módszer, a szakirodalomban leírt úgynevezett „component correction” nevű módszer – melyet Holmin és munkatársai (2001) alkalmaztak először elektronikus nyelv mérési eredményeire – valamint a saját fejlesztésű driftkorrekciós módszer (továbbiakban saját fejlesztésű driftkorrekciós módszer) összehasonlításához almaleveken és modelloldatokon végeztem méréseket. Öt alkalommal végeztem el öt héten keresztül, heti rendszerességgel ugyanazt a mérési sorozatot. A mintasorrend minden alkalommal azonos volt. A mérésekhez 100% gyümölcstartalmú almalevet használtam. A kísérlethez azonos gyártási sorozatból származó dobozos almaleveket vásároltam (ezzel biztosítottam, hogy minden mérésnél közel azonos legyen a kiinduló minta). Minden mérési alkalommal új dobozt nyitottam fel és 10-szeres hígítást készítettem az almaléből. A kísérlethez 0,01M citromsav, MSG és NaCl modelloldatokat használtam, melyeket szintén minden mérés előtt frissen készítettem el. A méréseket megelőzően a kalibrációt 0,01M HCl oldatra végeztem, standard paraméterekkel. A kalibráció után a szenzorok mintákhoz kondicionálása miatt 15 perces mérést alkalmaztam a minták azonos arányú keverékéből összeállított mintára. Ezek alapján tehát az AlphaSoft által nyújtott driftkorrekciós módszer esetében 0,01M HCl oldatra, míg a „component correction” módszer esetében 0,01M citromsav oldatra, a saját fejlesztésű driftkorrekciós módszer esetében pedig 0,01M citromsav, MSG és NaCl oldatokra tapasztalt drift korrigálásával történt a driftkorrekció.

A különböző driftkorrekciós módszerek összehasonlításához az eredményeket lineáris diszkriminancia-elemzéssel (LDA) dolgoztam fel. Az osztályozási modell felállítását az első mérési alkalom (továbbiakban **0. heti mérés**) eredményeire végeztem el, majd az így felállított modellbe vetítettem a további mérési napok adatait, mint egyfajta külső (external) validációt.

#### **Driftkorrekció alkalmazása a zavaró hatások minimalizálása mellett 25°C-on**

Az első négy alkalommal (továbbiakban **0., 1., 2. és 3. heti mérés**) minden lehetséges zavaró hatást igyekeztem kiszűrni. Ezért ennél a négy alkalomnál szabályozottan 25°C-on történtek a mérések és minden mérési ismétléskor új tisztító folyadék került az automata mintavevőbe.

#### **Driftkorrekció alkalmazása zavaró hatásokkal 25°C-on**

Ezek után az ötödik alkalommal (továbbiakban **4. heti mérés**) a tisztító folyadékokat nem cseréltem ki, de a hőmérséklet ebben az esetben is 25°C-on szabályozott volt.

## 4.6 Felhasznált statisztikai módszerek és szoftverek

Ahogy az egyes alfejezetekben leírtam, az eredmények értékeléséhez, a kitűzött cél szerint különböző statisztikai módszereket használtam.

Az elektronikus nyelv mérési adatait az alábbiak szerint rendeztem mátrixba:

- A 4. fejezetben leírtak szerint az adott mintára jellemző egyensúly beállta – minták esetén az egyes szenzorjelek utolsó 10s átlagai (a 120s mintavételezésből) míg tisztító folyadékok esetén az egyes szenzorjelek utolsó 5s átlagai (a 20s mintavételezésből) – jellemzik az adott minta vagy tisztító folyadék egy mérési ismétlését (4. ábra). Az így kapott értékek szolgáltatják a mátrix sorait, tehát a statisztikai értelemben vett eseteket (cases).

- A mérések általában kilencszeres ismétlésben történtek, így egy mintára kapott adatok kilenc sort eredményeznek.

- A további mintákra kapott értékek szolgáltatják a mátrix további sorait (a sorok száma összesen: minta száma\*ismétlésszám).

- Az oszlopokban a különböző szenzorok foglalnak helyet, ezek a statisztikai értelemben vett változók (variables).

Az elemzések során első lépésként, főkomponens-elemzést (PCA) használtam, melynek az elméletét és felhasználását számos szakirodalom részletesen bemutatja (Horvai et al. 2001, Brereton 2009). A főkomponens-elemzéseket Statistica ver. 9.1. (StatSoft 2010) szoftverben végeztem, faktorelemzés modul alkalmazva. A PCA eredményei alapján kiugróérték elemzést végeztem. Általánosságban elmondható, hogy az első néhány mérési ismétlés kiugróértéknek mondható, melynek oka, hogy az elektronikus nyelv szenzorai nem kondicionálódtak megfelelően. A dolgozatomban bemutatott méréseim során általában az egyes mintákhoz tartozó első három mérési ismétlés bizonyult kiugróértéknek, melyek elhagyásával végeztem a további elemzéseket. Az eredmények ismertetése részben a kiugróérték kezelést csak akkor részletezem, ha az az itt leírtaktól eltérően történt.

A mintahőmérséklet és a szenzorjelek közti kapcsolat megállapításához lineáris regresszió elemzést (MLR) végeztem. A regressziós paraméterek kiszámításánál a legkisebb négyzetes eltérések (továbbiakban: legkisebb négyzetek) módszerét alkalmaztam. A lineáris kapcsolat helyességének megállapításához, a determinációs koefficiens ( $R^2$ ) értékének figyelembe vételén kívül, residuum elemzést és Durbin-Watson (DW) hipotézisvizsgálatot (Durbin és Watson 1950) is végeztem. Azokban az esetekben, ahol nem adott kielégítő illeszkedést az egyenes, összetett függvényeket alkalmaztam, melyek paramétereit optimalizálással határoztam meg, a Microsoft Excel (2003) szoftver solver kiegészítő modulját, valamint az R project statisztikai szoftvert használva (R Development Core Team 2012). A legjobban illeszkedő összetett függvény paramétereinek meghatározásához is a legkisebb négyzetek módszerét alkalmaztam, majd a

kapcsolat helyességének megállapításához, szintén a determinációs koefficiens ( $R^2$ ) értékének figyelembe vételén kívül, residuum elemzést és Durbin-Watson (DW) hipotézisvizsgálatot végeztem. Az itt leírt elemzéseket Microsoft Excel (2003) és R project szoftverben végeztem el.

A keresztszenyeződés és a memóriahatás elemzéséhez két- és egytényezős variancia analízist végeztem. Ahol az eredmények indokolták, a csoportok páronkénti összehasonlításához post hoc tesztet is végeztem, Tukey tesztet alkalmazva. A variancia analíziseket és a Tukey teszteteket Statistica ver. 9.1. (StatSoft 2010) szoftverben végeztem.

A hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatásának megállapításához és a memóriahatás elemzéséhez az egyes mintákra kapott mintacsoportok átlagai közti többdimenziós távolságokat számítottam ki, euklideszi távolságszámítást alkalmazva, ehhez Microsoft Excel (2003) szoftvert használtam.

Dolgozatomban több alkalommal is használtam lineáris diszkriminancia-elemzést (LDA), amely a szakirodalomban igen gyakran alkalmazott osztályozási eljárás. A módszert Fisher (1936) cikkében részletesen bemutatta. A lineáris diszkriminancia-elemzés során használt modellek validációját háromszoros kereszt-validációval végeztem (Berrueta et al. 2007). Ennek a lényege, hogy a mérési minták adatainak (statisztikai értelemben eseteknek) a kétharmad részére történik modellépítés, majd a maradék egyharmad rész szolgál a modell tesztelésére. Ezt a felosztást háromszor elvégezve lehet biztosítani, hogy minden eset szerepeljen legalább egyszer a modell építésében és validálásában is. A lineáris diszkriminancia-elemzés teszteteket Statistica ver. 9.1. (StatSoft 2011) szoftverben végeztem az általános diszkriminancia-elemzés (general discriminant analysis) modult alkalmazva.

Parciális legkisebb négyzetek (PLS) regressziót használtam az almalevek esetében a minta hőmérsékletének és az almalé koncentrációnak a becslésére az elektronikus nyelv szenzorjeleiből. A PLS modellek validálásához ún. leave-one-out (LOO) más néven teljes kereszt-validációt használtam (Berrueta et al. 2007). Ennek a lényege, hogy a mérési minták adatai közül egy eset kihagyásával történik a modellépítés, majd ez az egy eset szolgál a modell tesztelésére. Ezt a felosztást az esetek számának megfelelő számban kell elvégezni biztosítva ezzel, hogy minden eset szerepeljen a validálásban. A PLS elemzéseket Unscrambler ver. 9.1. (Camo Process As 2004) szoftverben végeztem.

A saját fejlesztésű driftkorrekciós módszerhez a MathCad ver 14.0 matematikai szoftvert használtam, amelyben írtam egy programot, mely képes a nyers mérési adatok betáplálása után a matematikai transzformáció elvégzésére és kinyerhető belőle a korrigált mérési pontokat tartalmazó adatmátrix. A driftkorrekciós módszerek eredményességének összehasonlításához lineáris diszkriminancia-elemzést végeztem, valamint kiszámítottam és értékeltem a mintacsoportok közepei közti Mahalanobis távolságokat. Az LDA módszer is a Mahalanobis távolságot használja.



## 5 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

### 5.1 Hőmérséklet hatása a szenzorjelekre

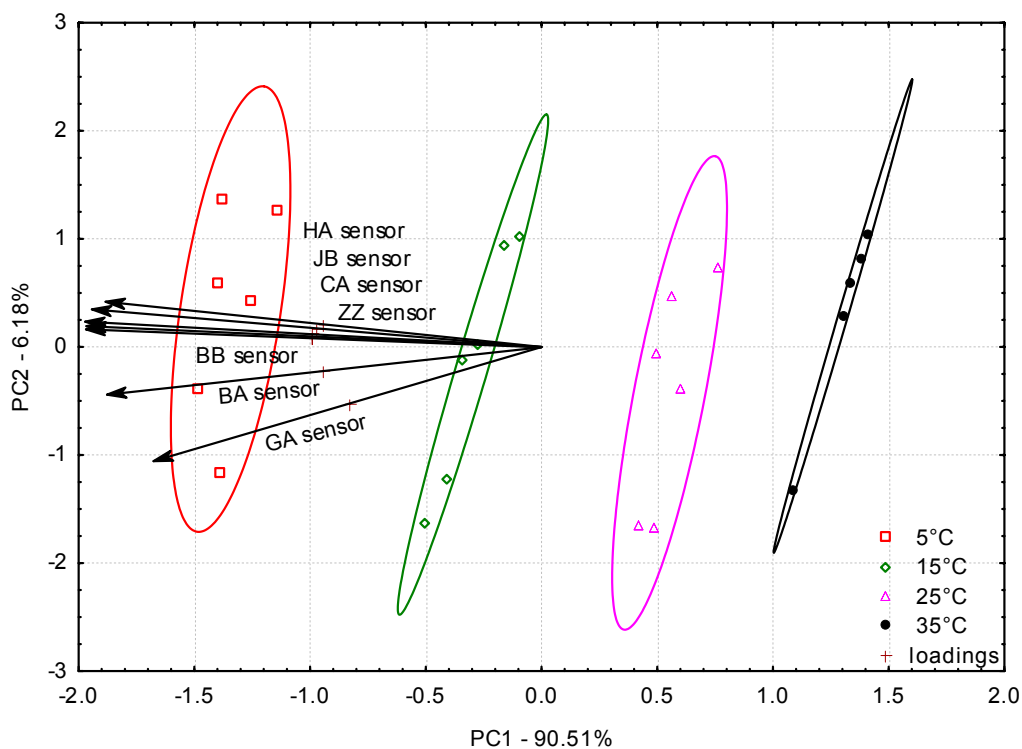
Az eltérő hőmérsékleten történő mérés hatása a szenzorjelekre igen nagy (Escuder-Gilabert és Peris 2010). Ennek megfelelően a műszer gyártója által megengedett hőmérsékleti tartományon belül vizsgáltam a hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatását.

#### 5.1.1 Hőmérséklet zavaró hatásának megállapítása a szenzorjelekre az 5°C-tól 35°C-ig terjedő hőmérsékleti tartományban

Az első fázisban az 5°C-tól 35°C-ig terjedő hőmérsékleti tartományt vizsgáltam az öt alapízt jól szemléltető 0,01M koncentrációjú modell oldatokra és különböző koncentrációjú almalevekre.

##### 5.1.1.1 Citromsav modell oldatokon végzett kísérletek

Az 5. ábra mutatja a különböző hőmérsékletű citromsav oldatokon végzett mérések eredményének főkomponens térképét. Érdekes megfigyelni, hogy az első két főkomponens leírja az összes variancia közel 97%-át. A különböző hőmérsékletű minták csoportjai PC1 alapján jól elkülönülnek a hőmérsékletüknek megfelelő sorrendben. A nyilak mutatják a szenzorok loadings értékeit, mely szerint mind a hét szenzor az első főkomponenssel mutatja a legnagyobb korrelációt, ez is egyértelműen jelzi, hogy a hőmérsékletnek tényleg jelentős hatása van a mért szenzorjelre.



5. ábra Különböző hőmérsékletű citromsav modell oldatok főkomponens térképe (PC1-PC2) az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

Az itt tapasztalt eredmények alapján többszörös lineáris regressziós (MLR) módszerrel felépítettem egy modellt, annak megállapítására, hogy milyen szoros a lineáris kapcsolat a minták hőmérséklete és a szenzorjelek között. Az alábbi egyenlet kifejezi az egyes szenzorok és a mért hőmérséklet közötti összefüggést a vizsgált citromsav oldatok esetében.

$$T = 340,09 - 0,08021 \cdot ZZ - 0,00205 \cdot BA + 0,00072 \cdot BB + 0,00283 \cdot CA - 0,00079 \cdot GA - 0,00373 \cdot HA + 0,00440 \cdot JB, \quad (2)$$

ahol

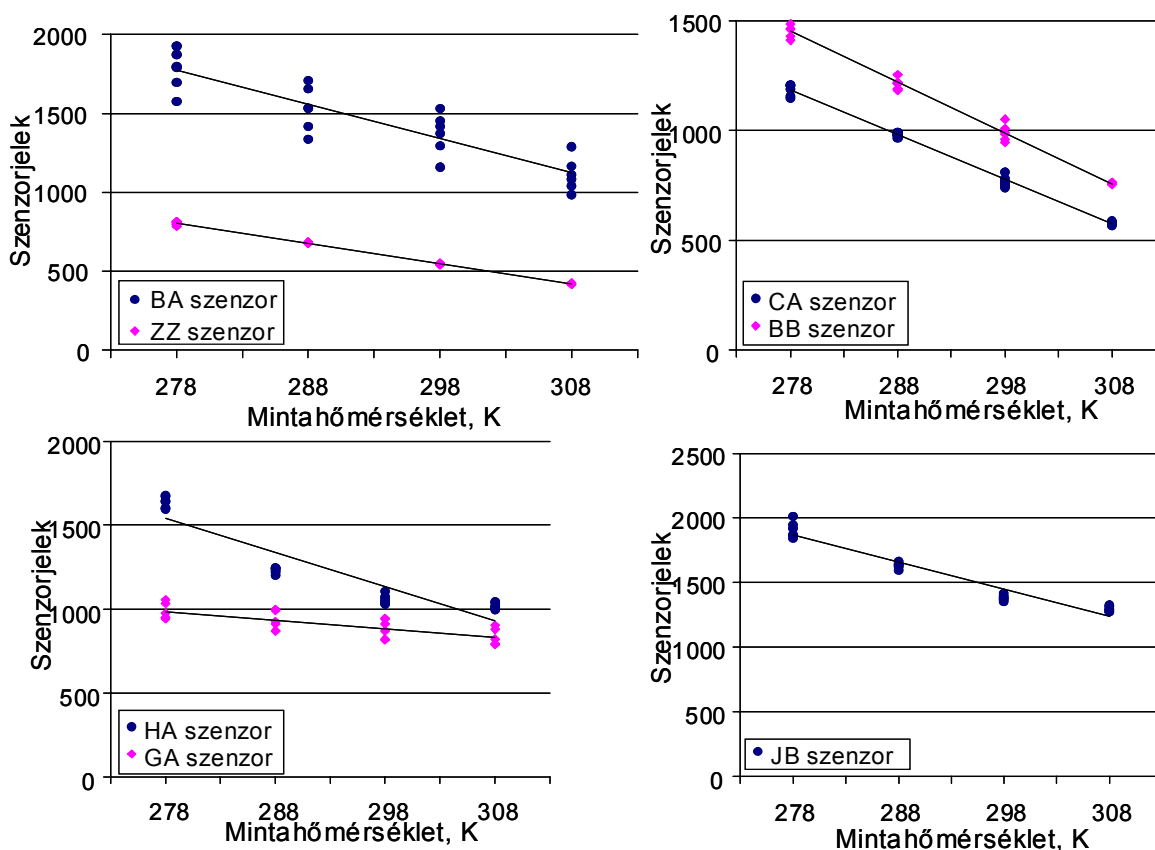
T- a minták hőmérséklete K-ben,

ZZ, BA, BB... a különböző szenzorok neve (dimenziómentes),

a számok az MLR modell együtthatói K-ben.

A MLR modell eredménye azt mutatta, hogy a különböző hőmérsékletű citromsavminták hőmérséklete szoros összefüggéssel ( $R^2=0,9986$ ) és kis becslési hibával (0,18 K, MS residual error) határozható meg a szenzorjelek lineáris kombinációival.

Részletesebb elemzés céljából megvizsgáltam a szenzorjelek hőmérséklettől való függését citromsav oldatok esetében szenzoronként. A hét szenzor adatát ábrázoltam a hőmérséklet függvényében (6. ábra).



**6. ábra** Különböző hőmérsékletű citromsav oldatokra kapott szenzorjelek a minta hőmérsékletének függvényében

Az MLR eredményeit alapul véve lineáris összefüggést feltételeztem a hőmérséklet és a szenzorjelek között, így lineáris regresszió elemzést végeztem. A 6. ábra a mért szenzorjelek mellett a pontokra legjobban illeszkedő (legkisebb négyzetek módszere alapján) regressziós egyeneseket is tartalmazza. Az egyenesek paramétereit, mint tengelymetszet és meredekség a 3. táblázat foglalja össze. A táblázat tartalmazza továbbá a különböző hőmérsékletű citromsav oldatokra kapott szenzorjelek és a minták hőmérséklete közti kapcsolat lineáris szorosságát jellemző determinációs együttható értékeket, valamint a Durbin-Watson statisztika értékeit.

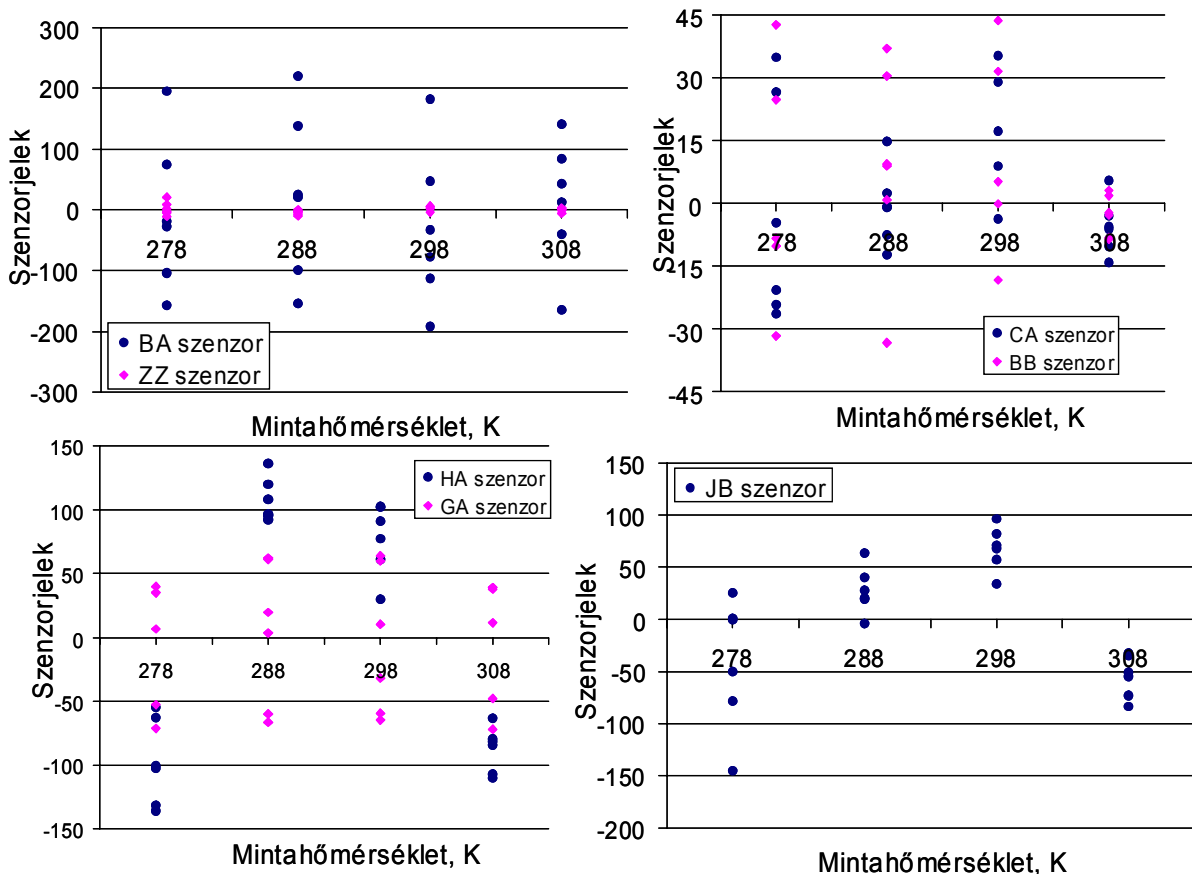
Látható, hogy néhány szenzort kivéve szoros összefüggés volt megállapítható. A legkisebb  $R^2$  érték a GA szenzorra adódott, ennek az esetében volt a legkisebb az egyenes meredeksége, tehát legkevésbé függ a hőmérséklettől. A 6. ábra jól szemlélteti, hogy a szenzorjelek a minta hőmérsékletének növekedésével csökkennek, mind a hét szenzor esetében. Az is látható azonban, hogy nem minden szenzor esetében lineáris az összefüggés. Annak megállapítására, hogy mely szenzorok esetében nem fogadható el a lineáris megközelítés residuum elemzést végeztem (7. ábra), valamint kiszámítottam a Durbin-Watson statisztika értékeit (3. táblázat).

**3. táblázat** Elektronikus nyelv szenzorértékeinek hőmérsékletfüggését bemutató lineáris modellek paramétereit és Durbin-Watson értékeit citromsav modell oldatokra ( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}: 1,41-2,59$ )

	a (x), K <sup>-1</sup>	b	R <sup>2</sup>	DW
ZZ	-12,87	4382,30	0,9980	1,55
BA	-21,54	7757,48	0,8077	1,57
BB	-23,20	7903,78	0,9894	2,10
CA	-20,30	6825,25	0,9935	1,65
GA	-5,06	2390,27	0,5764	2,08
HA	-20,28	7179,39	0,8474	<b>0,45</b>
JB	-20,93	7688,92	0,9375	<b>0,86</b>

Jelölés: **félkövér**: elutasítási intervallumba eső érték

A vizsgált lineáris modellek esetében a mintaszám és  $\alpha=0,05$  mellett a DW elfogadási tartománya 1,41-2,59, míg a bizonytalansági intervallumok 1,20-1,41 és 2,59-2,80. A táblázatokban félkövér betűtípussal kiemeltem az elutasítási, míg az alábbiakban dőlttel a bizonytalansági intervallumba eső értékeket. A residuum elemzés ábrája (7. ábra) és a Durbin-Watson statisztika értéke alapján a HA és a JB szenzor esetében a lineáris modell szisztematikus hibával terhelt (a hibapontok nem véletlenszerűen szórnak a nulla érték körül).



7. ábra Citromsav modell oldatok méréseinek szenzorjelei a hőmérséklet függvényében lineáris regressziós modellek residuum elemzése

Ezt tapasztalva felmerül a kérdés, hogy milyen alakú összefüggés alkalmazása célszerű. A továbbiakban kétféle megközelítést alkalmaztam a szenzorjelek és a hőmérséklet viszonyának leírására.

1. Az egyik megközelítés során Taylor sorral való közelítést alkalmaztam, mely szerint, ha különböző alakú függvények összegződnek is azok visszafejthetők egy megfelelő alakú Taylor sorba. Esetemben a viszonylag kis mintaelemszám miatt a következő általános alakú polinomot használtam (továbbiakban: **polinomiális függvény**):

$$\text{szenzorjel} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$$

ahol,

(3)

a szenzorjel dimenziómentes,

T – a vizsgált minta hőmérséklete, K-ben,

a – a tengelymetszet, dimenziómentes,

b – a lineáris tag szorzótényezője, K<sup>-1</sup>,

c – a másodfokú tag szorzótényezője, K<sup>-2</sup>,

d – a harmadfokú tag szorzótényezője, K<sup>-3</sup>,

2. A másik megközelítés az ISFET szenzorok hőmérsékletfüggésére vonatkozó szakirodalomra épül. Chou és Wang (2001) szerint az ISFET-ek hőmérsékletfüggése három részből tevődik össze: a referencia elektród, a munka elektród és a rajta levő szigetelő, valamint a félvezető hőmérsékletfüggése. Ezt az összefüggést a mellékletben (9.3 fejezet) közölt egyenletek írják le. Az egyenletek minden paraméterének pontos megállapítása egy nagyon részletes elemzést követelne meg, ez nem volt célom. Azonban miután a rendszerben esetenben a hőmérséklet változtatásán kívül más nem módosult, a konstansok egybevonása után az alábbi egyszerűsítéssel éltem:

- a referencia elektród hőmérsékletfüggése lineáris összefüggéssel,
- a munka elektród és a rajta levő szigetelő hőmérsékletfüggése, ebben a szűk tartományban szintén lineáris összefüggéssel, míg
- a félvezető hőmérsékletfüggése egy összetettebb, polinomiális és természetes alapú logaritmust is tartalmazó összefüggéssel írható le.

Ezek alapján az alábbi alakú függvényt alkalmaztam (továbbiakban: **összetett függvény**):

$$\text{szenzorjel} = a + b \cdot T^2 + c \cdot T + \ln(f \cdot T^d) \quad (4)$$

ahol,

a szenzorjel dimenziómentes,

T – a vizsgált minta hőmérséklete, K-ben,

a – a tengelymetszet, dimenziómentes,

b – a másodfokú tag szorzótényezője, K<sup>-2</sup>,

c – az elsőfokú tag szorzótényezője, K<sup>-1</sup>,

d – kitevő a logaritmikus tagban, dimenziómentes,

f – szorzótényező a logaritmikus tagban, K<sup>-d</sup>.

Mindkét függvény esetében a paraméterek meghatározását legkisebb négyzetek módszerével végeztem. A 4. táblázat és az

5. táblázat tartalmazza a HA és JB szenzorok hőmérsékletfüggését jellemző függvények paramétereit és a DW értékeket. A táblázatok adataiból kitűnik, hogy az R<sup>2</sup> értékek mindkét egyenlet esetében jelentősen javultak a lineáris illesztéseknél kapottakhoz képest.

A polinomiális és az összetett függvények esetében  $\alpha=0,05$  mellett a DW elfogadási tartománya 1,68-2,32, míg a bizonytalansági intervallumok 1,00-1,68 és 2,32-3,00. Ezek alapján a Durbin-Watson statisztika mutatószámai is jobb illeszkedést mutatnak. Miután a két függvény illeszkedése között nem volt jelentős különbség, a továbbiakban az összetett függvény elemzését folytattam.

**4. táblázat** HA és JB szenzorok jeleit a hőmérséklet függvényében leíró polinomiális függvények paraméterei és Durbin-Watson értékeik ( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}: 1,68-2,32$ )

	a	b, K <sup>-1</sup>	c, K <sup>-2</sup>	d, K <sup>-3</sup>	R <sup>2</sup>	DW
HA	515319,25	-4959,58	15,94	-0,02	0,9812	1,49
JB	-509988,67	5428,55	-19,09	0,02	0,9761	1,83

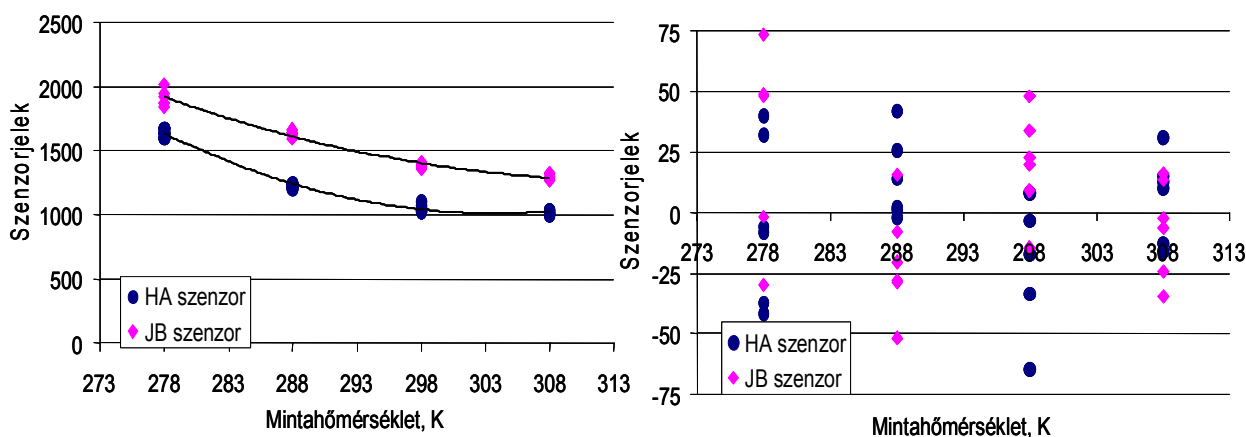
Jelölés: *dölt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

**5. táblázat** HA és JB szenzorok jeleit a hőmérséklet függvényében leíró összetett függvények paraméterei és Durbin-Watson értékeik citromsav modell oldatokra ( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}: 1,68-2,32$ )

	a	b, K <sup>-2</sup>	c, K <sup>-1</sup>	d	f, K <sup>-d</sup>	R <sup>2</sup>	DW
HA	87987,48	0,94	-572,67	-5,8E-02	1,00	0,9890	1,58
JB	48987,87	0,48	-303,25	0,00	1,00	0,9769	1,91

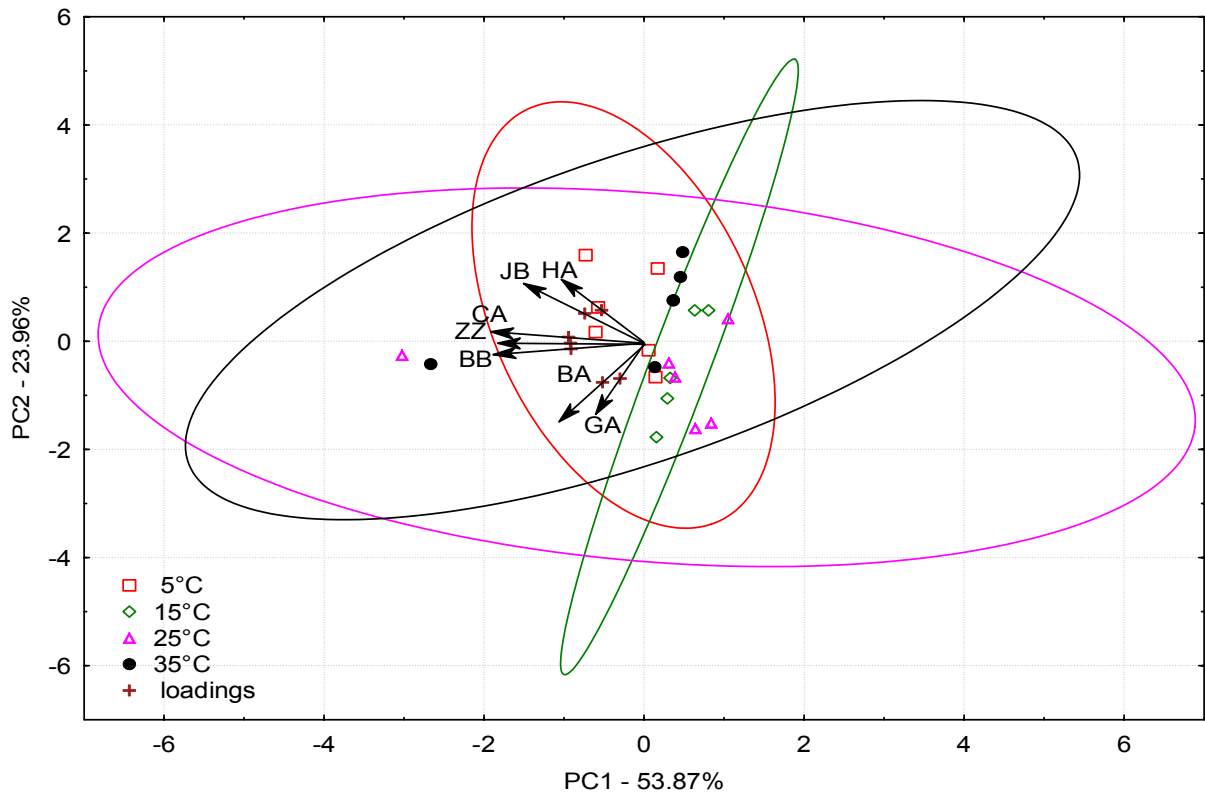
Jelölés: *dölt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

A 8. ábra mutatja a HA és JB szenzor értékeire legjobban illeszkedő összetett függvények görbéit, valamint a residuum elemzés eredményeit. A residuum elemzés ábrája alapján nem látható szisztematikus elrendeződés a hibapontokban, tehát a választott összetett függvény az optimalizált paraméterekkel megfelelően jellemzi a két szenzor jeleit a hőmérséklet függvényében.



**8. ábra** HA és JB szenzorok jeleinek hőmérsékletfüggése citromsav modell oldatokon összetett regressziós modellel közelítve, valamint a modellek residuum elemzése

Az összetett függvény paraméterei azt mutatják, hogy a lineáris tag a domináns a függvényben, míg a logaritmus tag a JB szenzor esetében egyáltalán nem, a HA szenzor esetében pedig nagyon kis mértékben szerepel. Az 5, 15 és 35°C-on végzett mérések eredményeit a lineáris egyenletek alapján szenzoronként a 25°C-os hőmérsékletre transzformáltam. Az így kapott eredmények főkomponens térképét mutatja a 9. ábra.



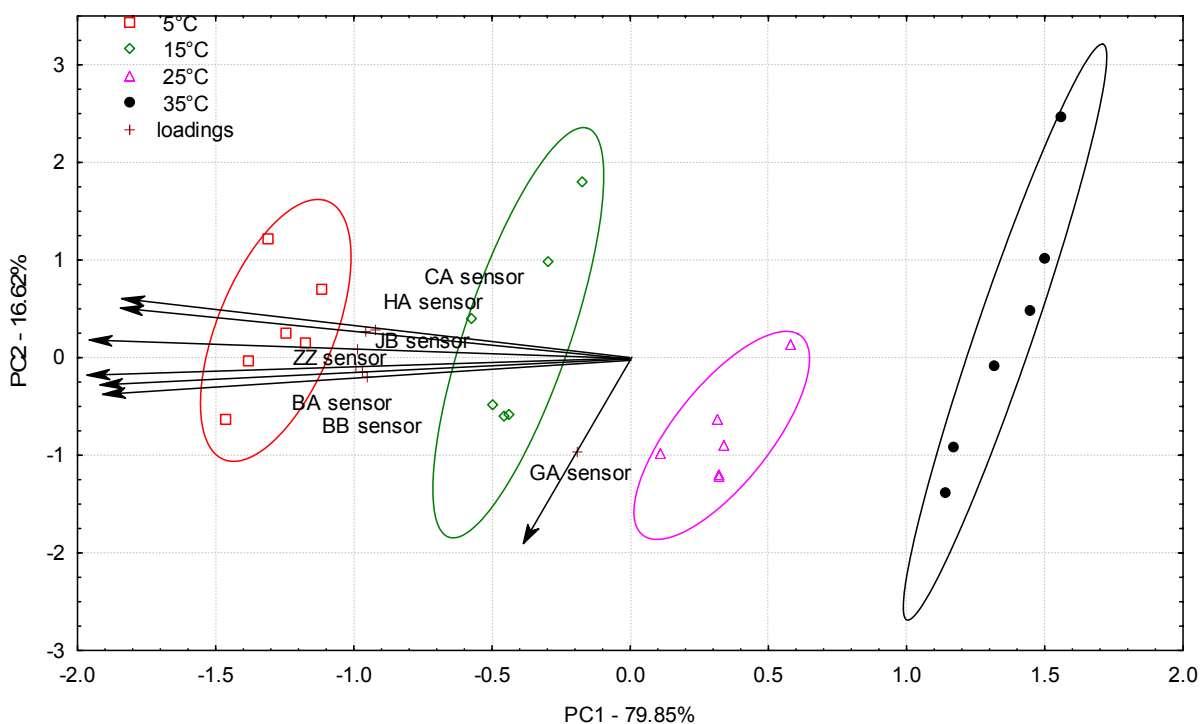
**9. ábra** Szenzoronként 25°C-ra transzformált szenzorjel válaszokból előállított főkomponens térkép (PC1-PC2) citromsav modell oldatokra az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

Annak ellenére, hogy a HA és JB szenzorok esetében nem írható le tökéletesen lineáris összefüggéssel a szenzorjelek hőmérsékletfüggése, a lineáris transzformáció sikeresnek mondható, hiszen jól látható a PCA ábrán, hogy a különböző hőmérsékletű minták mérési pontjai nagy átfedést mutatnak.

**Összefoglalóan megállapítottam**, hogy a hőmérsékletnek hatása van a kapott szenzorjelekre. Citromsav oldatoknál két szenzort kivéve a minta hőmérséklete és a szenzorjelek közötti összefüggés egyszerű lineáris kapcsolattal jellemezhető. Eredményeim azt mutatják, hogy a lineáris transzformáció kielégítő eredményt ad citromsav modelloldatok esetén a hőmérséklet zavaró hatásának korrekciójához.

### 5.1.1.2 Glükóz modell oldatokon végzett kísérletek

Továbbiakban glükóz modell oldatok hőmérsékletfüggését vizsgáltam. A négy különböző hőmérsékletű glükóz oldat mérési eredményei (10. ábra) hasonló elrendezést mutatnak, mint a citromsav esetében (5. ábra). A különböző hőmérsékletű minták csoportjai jól elkülönültek a PCA ábrán az eredeti variancia közel 80%-át tartalmazó PC1 mentén a hőmérséklet szerinti megfelelő sorrendben. A nyilak mutatják a szenzorok szerepét ebben az elrendezésben. A GA szenzor a PC2 kialakításában jelentős szerepet játszik, tehát a csoporton belüli szórást növeli.



**10. ábra** Különböző hőmérsékletű glükóz modell oldatok főkomponens térképe (PC1-PC2) az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

Az alábbi egyenlet (MLR eredménye) kifejezi az egyes szenzorok és a mért hőmérséklet közötti összefüggést.

$$T = 338,2 - 0,0251 \cdot ZZ + 0,00055 \cdot BA - 0,0275 \cdot BB - 0,0180 \cdot CA + 0,0181 \cdot GA - 0,00095 \cdot HA - 0,00358 \cdot JB \quad (5)$$

ahol

T- a minták hőmérséklete K-ben,

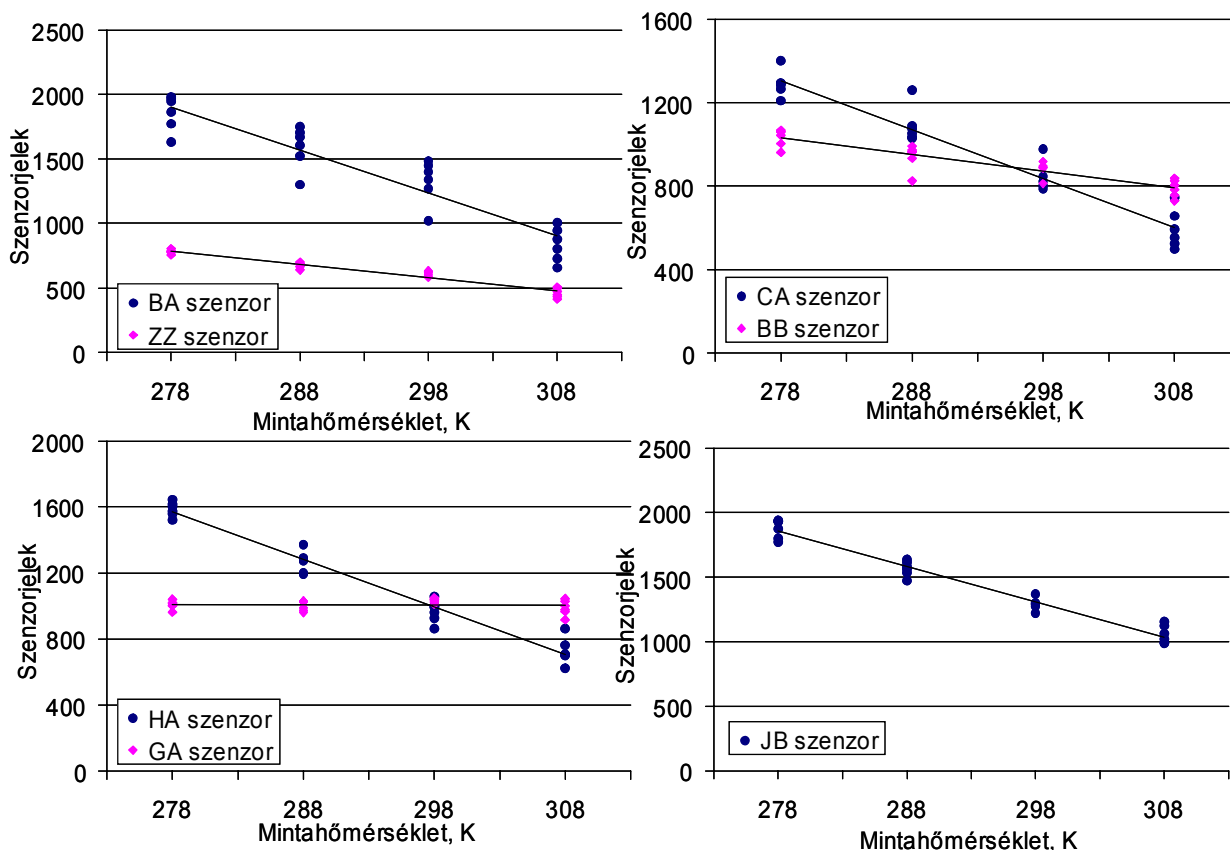
ZZ, BA, BB... a különböző szenzorok neve (dimenziómentes),

a számok az MLR modell együtthatói K-ben.



A MLR modell eredménye azt mutatta, hogy a glükózminták hőmérséklete szoros összefüggéssel ( $R^2=0,9954$ ) és kis átlagos standard becslési hibával (0,60K, MS residual error) határozható meg a szenzorjelek lineáris kombinációival, hasonlóan a különböző hőmérsékletű citromsav esetében tapasztalhoz.

A 11. ábra a szenzorjelek hőmérséklettől való függését mutatja glükóz oldatok esetében szenzoronként a pontokra legjobban illeszkedő egyenesekkel.



**11. ábra** Különböző hőmérsékletű glükóz oldatokra kapott szenzorjelek a minta hőmérsékletének függvényében

A 6. táblázat eredményeit is figyelembe véve jól látható, hogy hasonlóan a citromsav oldatokra kapott eredményeknél tapasztaltaknál a legkisebb meredekséget és  $R^2$ -t a GA szenzor esetében tapasztaltam.

A DW statisztika értékeit és a residuum elemzés eredményeit (melléklet 68. ábra) figyelembe véve látható, hogy a GA és a HA szenzor esetében a hibapontok autokorrelálnak. A ZZ szenzor DW értéke a bizonytalansági intervallumba esett, tehát a lineáris kapcsolat nem tökéletesen írja le a hőmérséklet és az említett szenzorok jelei közti kapcsolatot glükóz oldatok esetében.

**6. táblázat** Elektronikus nyelv szenzor értékeinek hőmérsékletfüggését bemutató lineáris modellek paraméterei és Durbin-Watson értékeik glükóz oldatokra ( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási: } 1,41-2,59}$ )

	a (x), K <sup>-1</sup>	b	R <sup>2</sup>	DW
ZZ	-10,24	3633,32	0,9428	1,35
BA	-33,35	11174,18	0,8588	1,51
BB	-7,90	3226,82	0,8159	1,93
CA	-23,40	7808,70	0,9281	1,92
GA	-0,23	1075,16	0,0060	<b>1,13</b>
HA	-28,78	9571,11	0,9631	<b>1,08</b>
JB	-27,32	9451,41	0,9622	1,96

Jelölés: **félkövér**: elutasítási, *dőlt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

Ezek alapján a polinomiális és az összetett függvény illesztését ZZ, GA és a HA szenzorok esetében végeztem el.

**7. táblázat** ZZ, GA és HA szenzorok jeleit a hőmérséklet függvényében leíró polinomiális függvények paraméterei és Durbin-Watson értékeik glükóz oldatokra ( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási: } 1,68-2,32}$ )

	a	b, K <sup>-1</sup>	c, K <sup>-2</sup>	d, K <sup>-3</sup>	R <sup>2</sup>	DW
ZZ	486485,23	-4994,81	17,14	-0,02	0,9443	1,38
GA	464737,71	-4783,34	16,43	-0,02	0,2388	1,04
HA	-179474,33	1966,90	-7,01	0,01	0,9669	1,12

Jelölés: *dőlt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

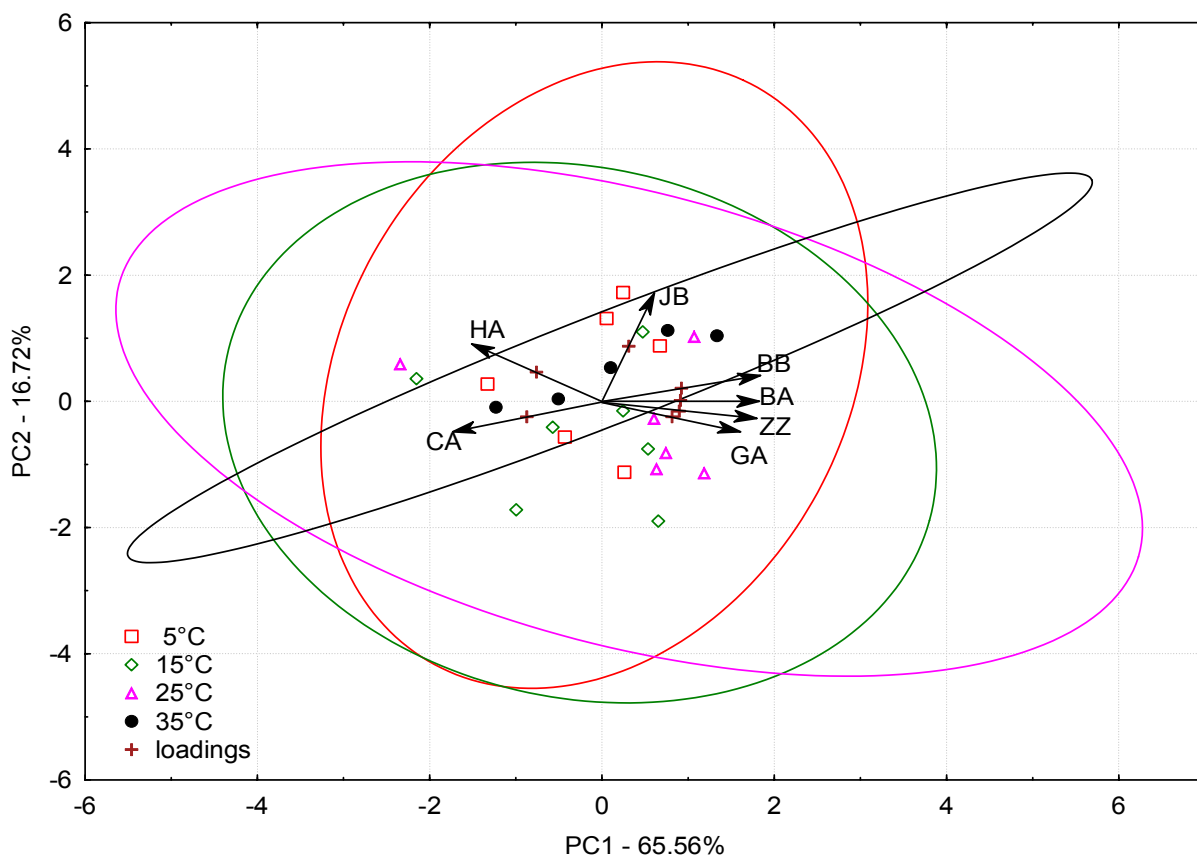
**8. táblázat** ZZ, GA és HA szenzorok jeleit a hőmérséklet függvényében leíró összetett függvények paraméterei és Durbin-Watson értékeik glükóz oldatokra ( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási: } 1,68-2,32}$ )

	a	b, K <sup>-2</sup>	c, K <sup>-1</sup>	d	f, K <sup>-d</sup>	R <sup>2</sup>	DW
ZZ	-5171,43	-0,10	49,95	0,00	1,00	0,9518	1,40
GA	-6637,27	-0,09	52,50	0,00	1,00	0,0913	1,08
HA	26914,04	0,20	-147,34	0,00	1,00	0,9666	1,20

Jelölés: *dőlt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

A polinomiális és az összetett függvények R<sup>2</sup> és DW értékei szerint a GA és ZZ szenzor esetében nem lett jobb az illesztés, a HA szenzor esetében kismértékű a javulás (7. táblázat, 8. táblázat). Az összetett függvény paramétereit figyelembe véve látható, hogy a logaritmikus tag egyáltalán nem, míg a másodfokú tag csak nagyon kis mértékben szerepel az illesztésben.

Ezek alapján, hasonlóan a citromsavmintáknál alkalmazottakhoz az 5, 15 és 35°C-on végzett mérések eredményeit a lineáris egyenletek alapján szenzoronként a 25°C-os hőmérsékletre transzformáltam. Az így kapott eredmények főkomponens térképét mutatja az 12. ábra.

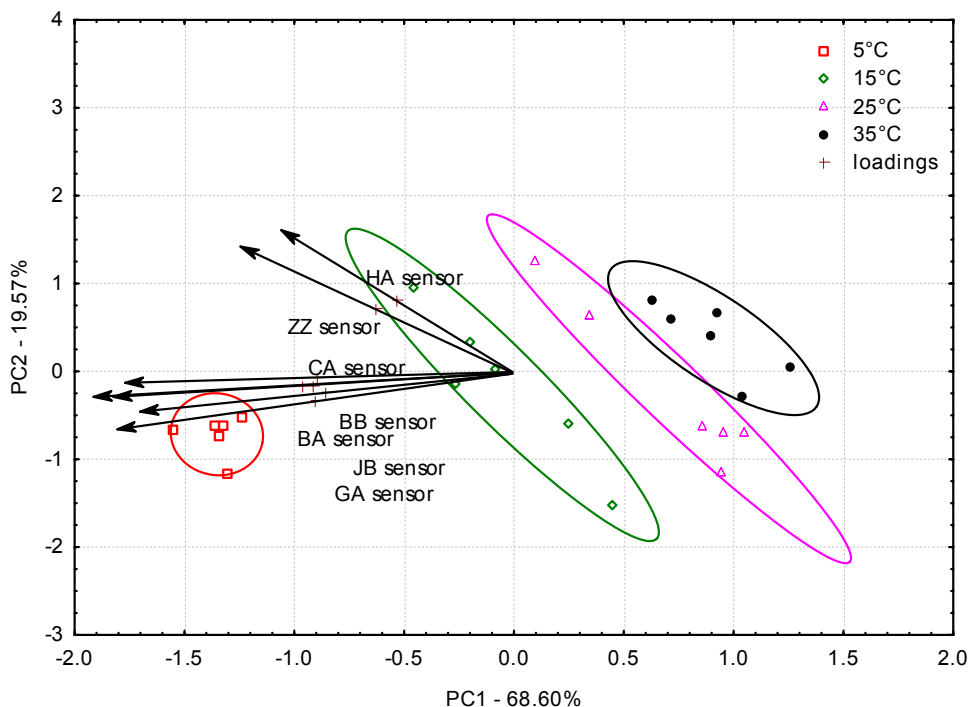


**12. ábra** Szenzoronként 25°C-ra transzformált szenzorjel válaszokból előállított főkomponens térkép (PC1-PC2) glükóz modell oldatokra az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

**Összefoglalóan megállapítottam,** hogy a ZZ, GA és HA szenzorok esetében nem írható le tökéletesen lineáris összefüggéssel a szenzorjelek hőmérsékletfüggése glükózoldatok esetén, de a lineáris transzformáció sikeres volt, a citromsavakon végzett elemzésekhez hasonlóan, mert jól látható a PCA ábrán, hogy a különböző hőmérsékletű minták mérési pontjai nagy átfedést mutatnak.

### 5.1.1.3 NaCl modell oldatokon végzett kísérletek

A 13. ábra eredményei szerint NaCl oldatok esetében is az első főkomponens mentén a mintacsoportok a hőmérsékletük szerint jól elkülönülve helyezkednek el. Ahogy a nyilak mutatják, az összes szenzor jól korrelál az első főkomponenssel.



**13. ábra** Különböző hőmérsékletű NaCl modell oldatok főkomponens térképe (PC1-PC2) az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

Az alábbi egyenlet kifejezi az egyes szenzorok és a mért hőmérséklet közötti összefüggést NaCl modell oldatokra:

$$T = 303,83 + 0,0065 \cdot ZZ - 0,0039 \cdot BA - 0,0119 \cdot BB - 0,0271 \cdot CA - 0,0024 \cdot GA + 0,02637 \cdot HA - 0,00662 \cdot JB \quad (6)$$

ahol

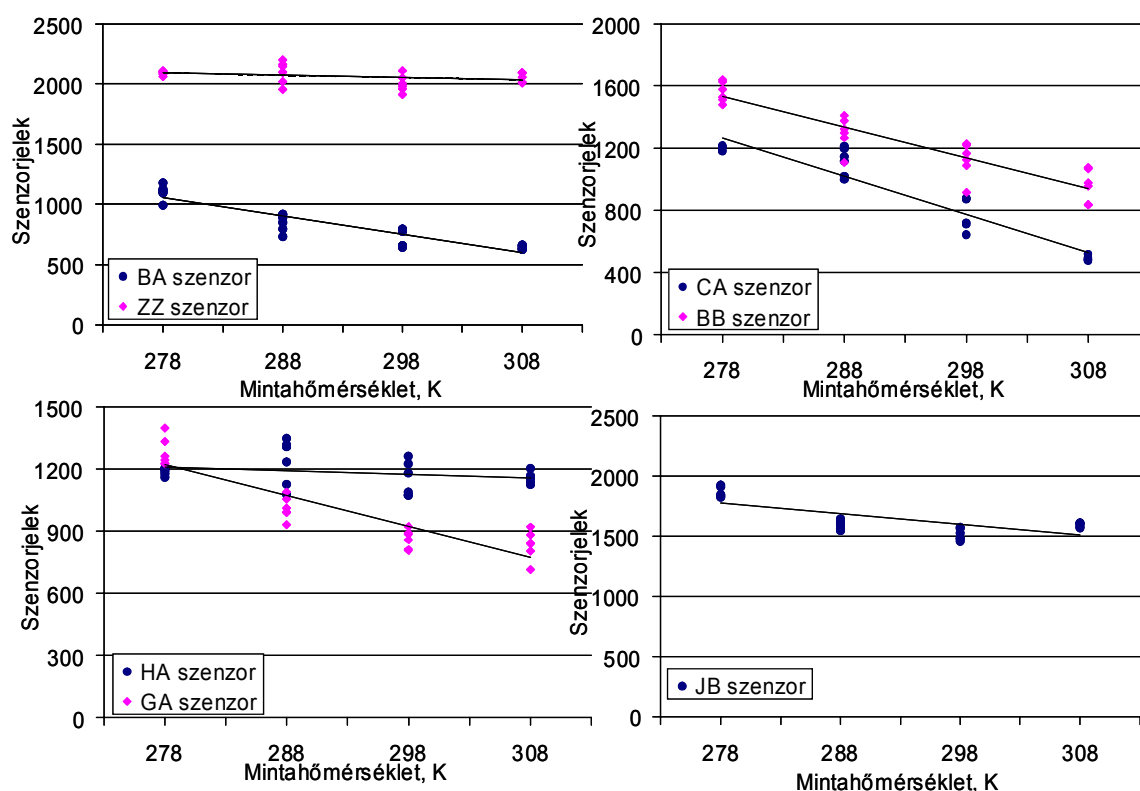
T- a minták hőmérséklete K-ben,

ZZ, BA, BB... a különböző szenzorok neve (dimenziómentes),

a számok az MLR modell együtthatói K-ben.

A MLR modell eredménye azt mutatta, hogy a különböző hőmérsékletű NaCl minták hőmérséklete szoros összefüggéssel ( $R^2 = 0,9988$ ) és kis átlagos standard becslési hibával (0,49 K, MS residual error) határozható meg a szenzorjelek lineáris kombinációival.

A hét szenzor adatát a hőmérséklet függvényében az illesztett regressziós egyenesekkel a különböző hőmérsékletű NaCl oldatokra a 14. ábra tartalmazza.



14. ábra Különböző hőmérsékletű NaCl oldatokra kapott szenzorjelek a minta hőmérsékletének függvényében

A különböző hőmérsékletű NaCl oldatokra illesztett lineáris modellek paramétereit a 9. táblázat foglalja össze. A regresszió elemzés (melléklet 69. ábra) és a DW mutatószámok alapján megállapítható, hogy a CA, GA és JB szenzorok esetében a lineáris modell szisztematikus hibát tartalmaz.

9. táblázat Elektronikus nyelv szenzor értékeinek hőmérsékletfüggését bemutató lineáris modellek paramétereit és Durbin-Watson értékeit, NaCl modell oldatokra ( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}: 1,41-2,59$ )

	a (x), K <sup>-1</sup>	b	R <sup>2</sup>	DW
ZZ	-1,93	2627,65	0,0990	2,19
BA	-15,12	5257,74	0,8489	2,16
BB	-19,80	7036,48	0,8445	1,61
CA	-24,65	8117,37	0,9073	<b>1,16</b>
GA	-14,95	5377,31	0,8045	1,35
HA	-1,80	1709,48	0,0751	2,00
JB	-8,82	4226,67	0,5258	<b>0,72</b>

Jelölés: **félkövér**: elutasítási, *dőlt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

A polinomiális és az összetett függvények illesztését tehát a CA, GA és JB szenzorok adataira végeztem el, az illesztés eredményeit 10. táblázat és a 11. táblázat foglalja össze.

**10. táblázat** CA, GA és JB szenzorok jeleit a hőmérséklet függvényében leíró polinomiális függvények paraméterei és DW értékeik, NaCl oldatokra ( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}: 1,68-2,32$ )

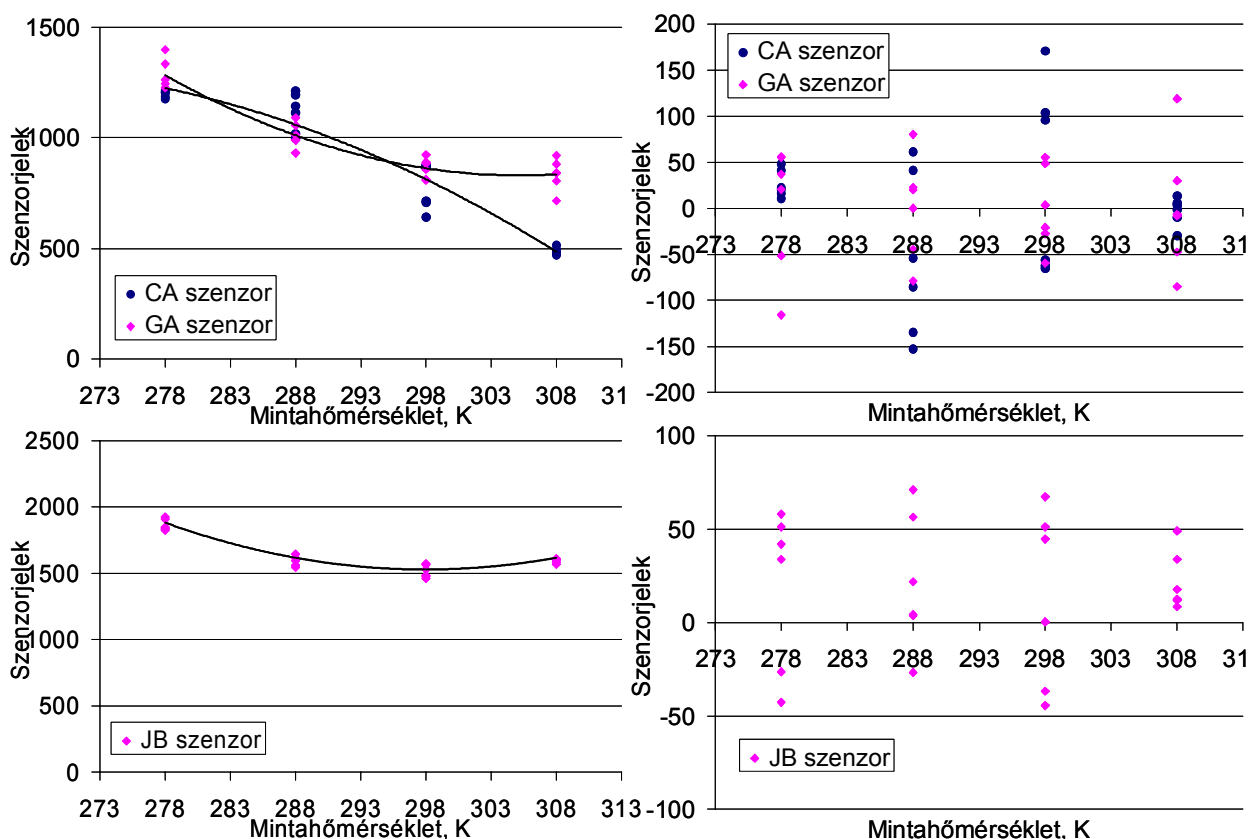
	a	b, K <sup>-1</sup>	c, K <sup>-2</sup>	d, K <sup>-3</sup>	R <sup>2</sup>	DW
CA	-1229097,02	12510,37	-42,29	0,05	0,9519	2,36
GA	57786,85	-374,46	0,62	0,00	0,9107	2,10
JB	193204,93	-1691,63	4,88	0,00	0,9361	2,50

Jelölés: *dől*t: bizonytalansági intervallumba eső érték

**11. táblázat** CA, GA és JB szenzorok jeleit a hőmérséklet függvényében leíró összetett függvények paraméterei és Durbin-Watson értékeik, NaCl oldatokra ( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}: 1,68-2,32$ )

	a	b, K <sup>-2</sup>	c, K <sup>-1</sup>	d	f, K <sup>-d</sup>	R <sup>2</sup>	DW
CA	-20656,32	-0,34	172,10	0,00	1,00	0,9357	1,76
GA	57966,31	0,61	-374,44	0,00	1,00	0,9107	2,19
JB	80146,24	0,89	-527,83	4,50	1,00	0,9355	1,95

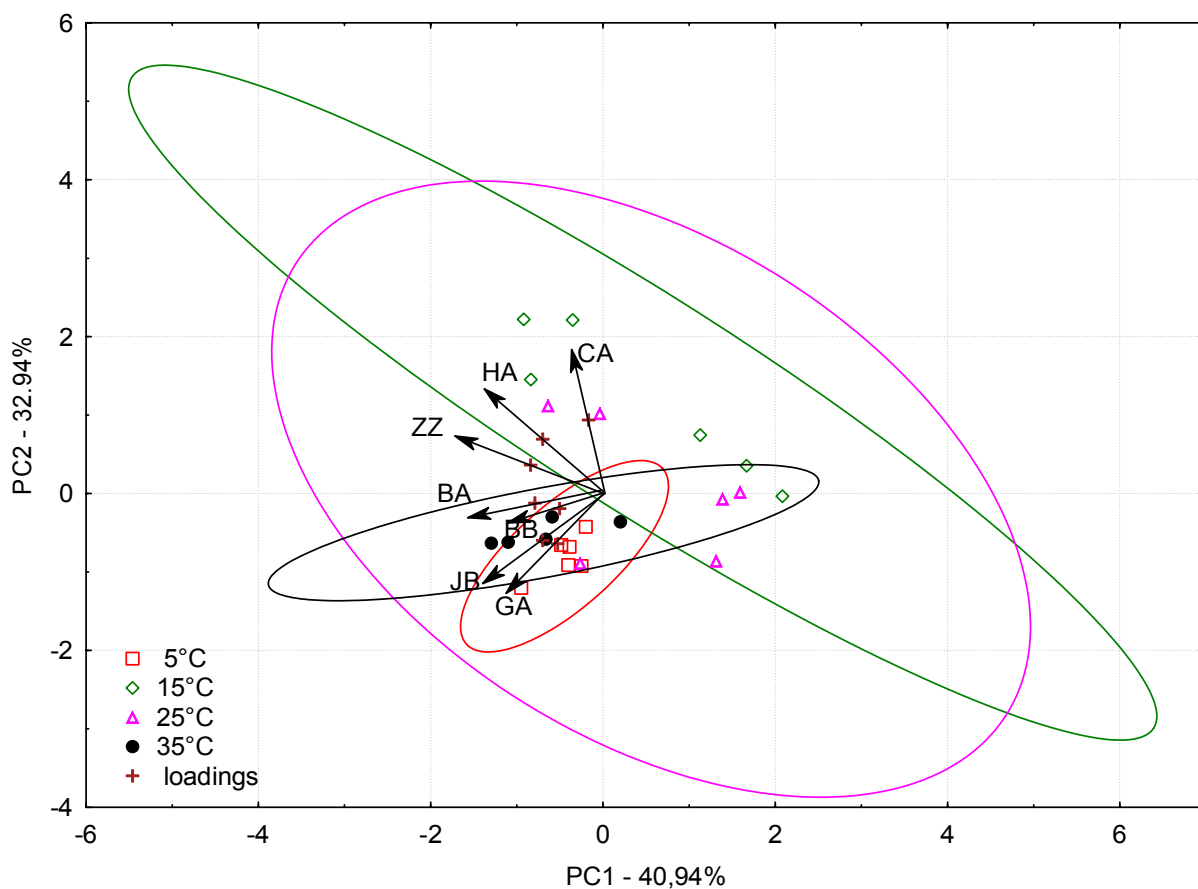
Az eredmények azt mutatják, hogy az R<sup>2</sup> értékekben jelentős javulás mutatkozott mindhárom szenzorra. A polinomiális függvény illesztésekor a CA és JB szenzorok esetében a DW érték a kritikus tartományba esett. A 15. ábra az összetett függvények további elemzését mutatja be.



**15. ábra** CA, GA és JB szenzorok jeleinek hőmérsékletfüggése NaCl modell oldatokon összetett regressziós modellel közelítve, valamint a modellek residuum elemzése

A lineáris tag mellett a másodfokú tag (b paraméter) is részt vesz az illesztésben mind a három említett szenzornál (11. táblázat), továbbá megemlítendő, hogy a citromsav és a glükóz oldatoknál eddig még nem tapasztaltakkal ellentétben a különböző hőmérsékletű NaCl oldatoknál a JB szenzor esetében a logaritmusos tag is szerepel. Ez azt jelenti, hogy a félvezető hőmérsékletfüggése is megjelent.

Miután a másodfokú és a logaritmusos tag paraméterei nem jelentősek a lineáris taghoz képest, hasonlóan a citromsav és glükózmintáknál alkalmazottakhoz az 5, 15 és 35°C-on végzett mérések eredményeit a lineáris egyenletek alapján szenzoronként a 25°C-os hőmérsékletre transzformáltam. Az így kapott eredmények főkomponens térképét mutatja a 16. ábra.



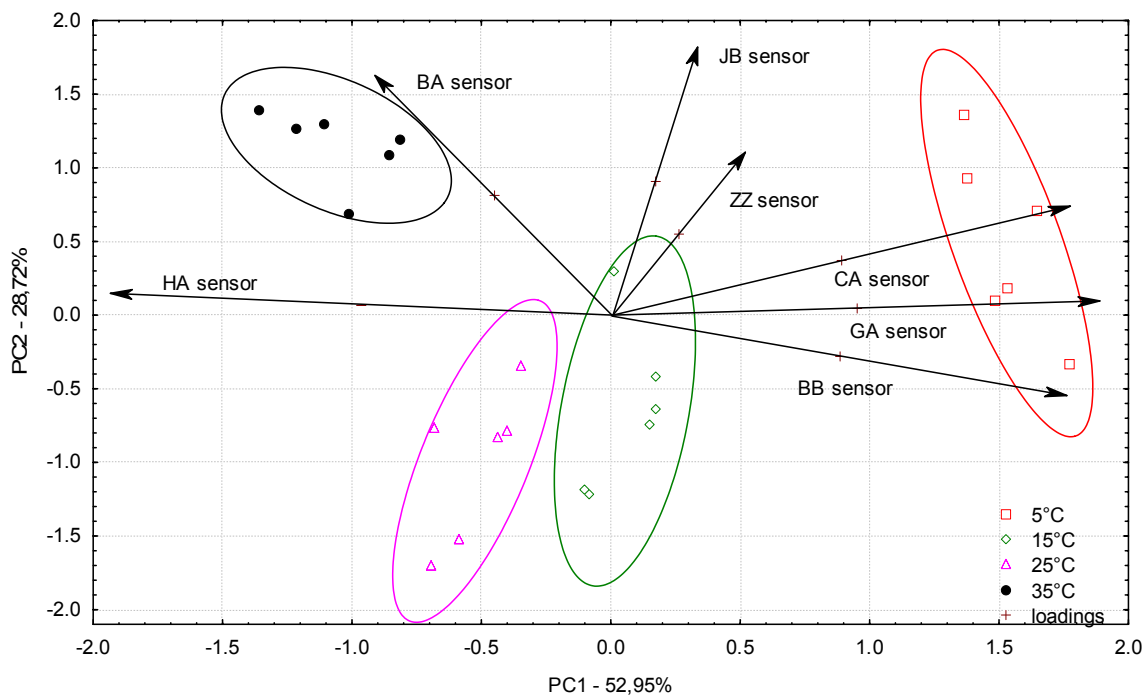
**16. ábra** Szenzoronként 25°C-ra transzformált szenzorjel válaszokból előállított főkomponens térkép (PC1-PC2) NaCl modell oldatokra az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

A lineáris transzformáció sikeresnek mondható, hiszen jól látható a PCA ábrán, hogy a különböző hőmérsékletű minták mérési pontjai nagy átfedést mutatnak.

**Összefoglalóan megállapítottam**, hogy három szenzor esetében (CA, GA és JB) nem jellemezhető egyszerűen lineáris kapcsolattal a minta hőmérséklete és a szenzorjelek közti összefüggés, de a lineáris transzformáció kielégítő eredményt adott NaCl modelloldatok esetén is.

### 5.1.1.4 Koffein modell oldatokon végzett kísérletek

A különböző hőmérsékletű koffein oldatokra kapott eredmények főkomponens ábráján (17. ábra) látható, hogy az eddigiektől eltérően a különböző hőmérsékletű minták csoportjai nem csak az első főkomponens mentén mutatnak elkülönülést. Továbbá a nyilak alapján az egyes szenzorok nem csak PC1-el mutatnak szoros korrelációt.



**17. ábra** A különböző hőmérsékletű koffein modell oldatok főkomponens térképe (PC1-PC2) az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

Az alábbi egyenlet kifejezi az egyes szenzorok és a mért hőmérséklet közötti összefüggést koffein modell oldatokra:

$$T = 315,97 + 0,0007 \cdot ZZ + 0,0425 \cdot BA - 0,0023 \cdot BB - 0,0138 \cdot CA - 0,0232 \cdot GA - 0,0065 \cdot HA - 0,0037 \cdot JB \quad (7)$$

ahol

T- a minták hőmérséklete K-ben,

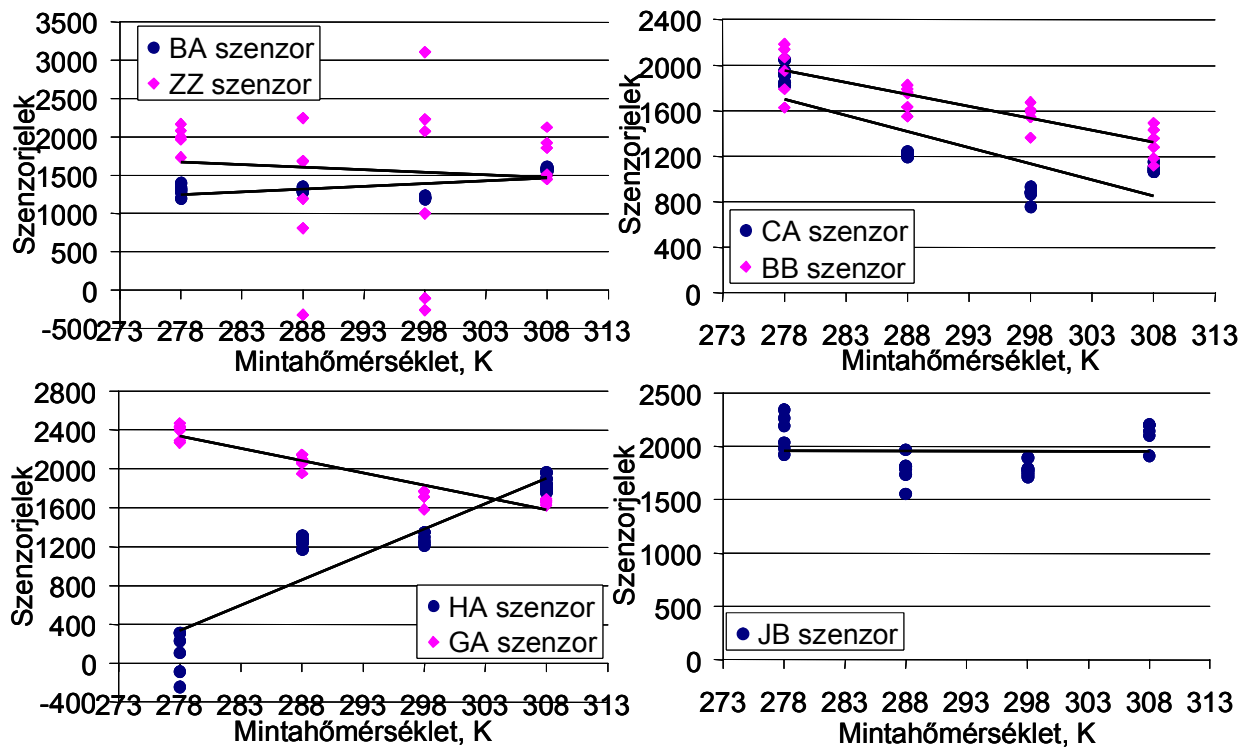
ZZ, BA, BB... a különböző szenzorok neve (dimenziómentes),

a számok az MLR modell együtthatói K-ben.



A MLR modell eredménye azt mutatta, hogy a különböző hőmérsékletű koffeinminták hőmérséklete szoros összefüggéssel ( $R^2=0,9832$ ) és kis átlagos standard becslési hibával (2,19 K, MS residual error) határozható meg a szenzorjelek lineáris kombinációival. Azonban kisebb az  $R^2$  és nagyobb a hiba a korábbi modelloktól tapasztaltaknál.

A hét szenzor adatát a hőmérséklet függvényében és a lineáris illesztést a különböző hőmérsékletű koffein oldatokra a 18. ábra mutatja.



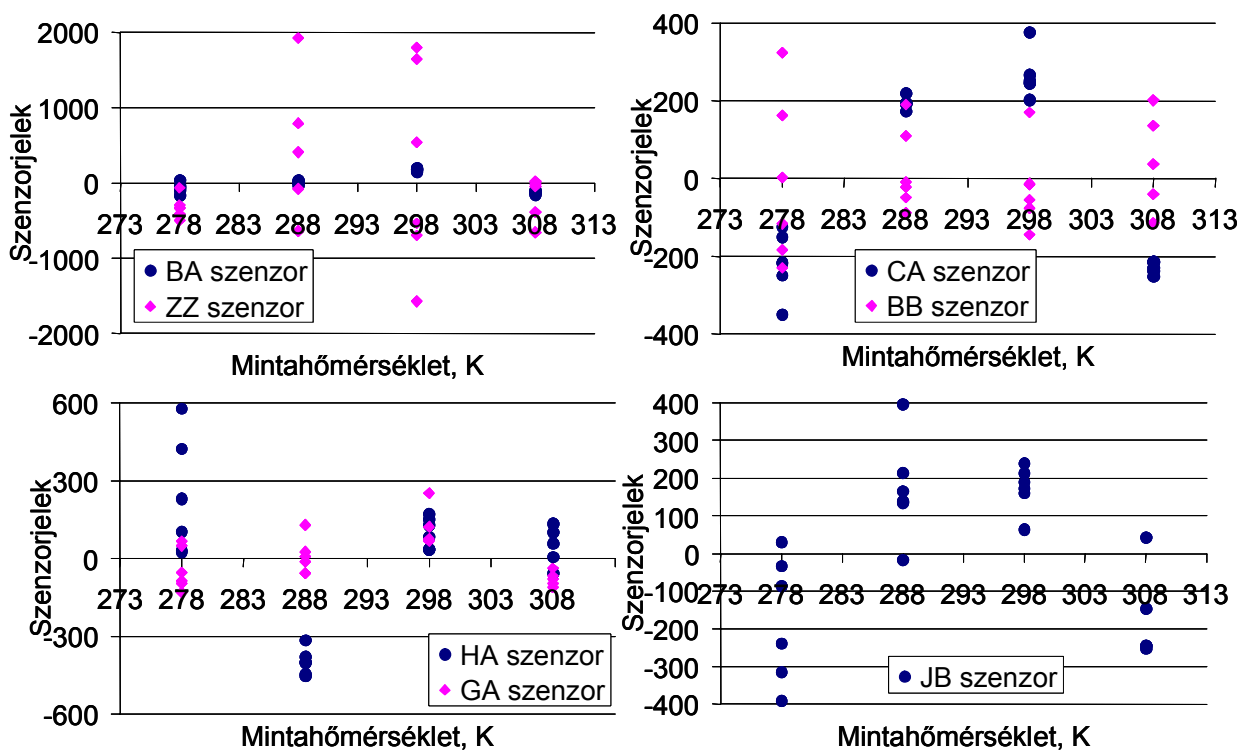
**18. ábra** Különböző hőmérsékletű koffein oldatokra kapott szenzorjelek a minta hőmérsékletének függvényében

A 18. ábra és a részletesebb regresszió elemzés (19. ábra) alapján látható, hogy a ZZ és BB szenzorok kivételével a többi szenzor értékei nem jellemezhetőek lineáris összefüggéssel. Ezt mutatják a DW értékek is (12. táblázat).

**12. táblázat** Elektronikus nyelv szenzor értékeinek hőmérsékletfüggését bemutató lineáris modellek paraméterei és DW értékeik, koffein modell oldatokra ( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}: 1,41-2,59$ )

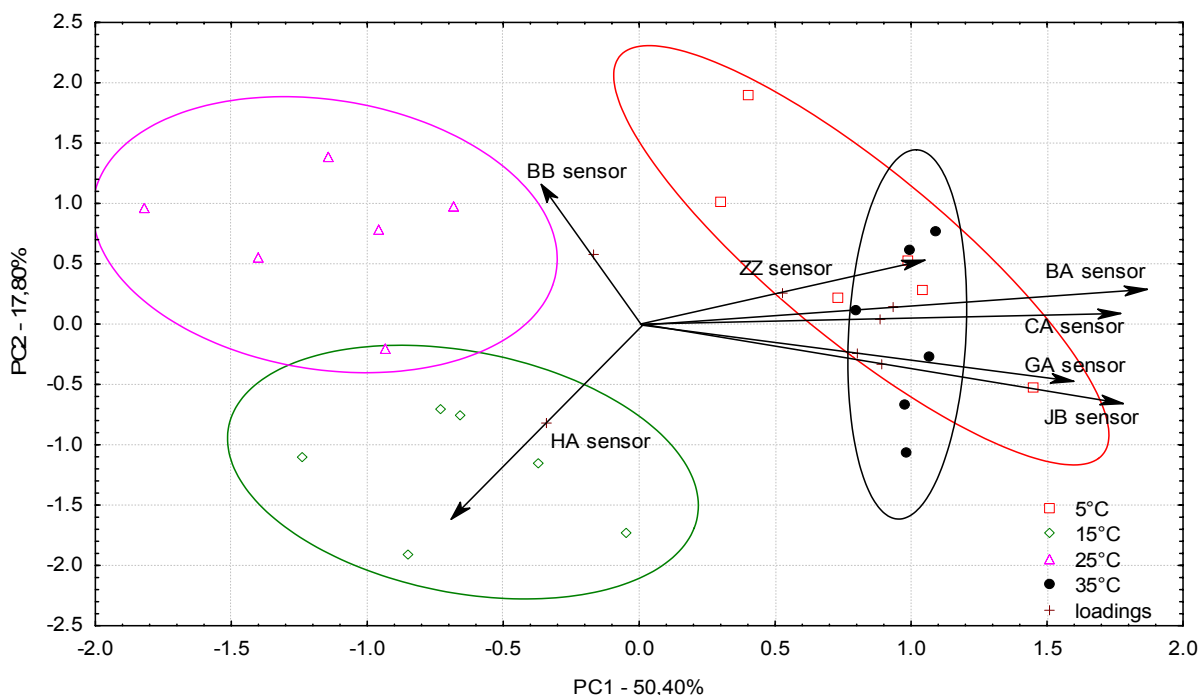
	a (x), K <sup>-1</sup>	b	R <sup>2</sup>	DW
ZZ	-6,62	3506,85	0,0082	1,40
BA	7,36	-805,02	0,3284	<b>0,60</b>
BB	-21,14	7830,74	0,7473	1,46
CA	-28,12	9515,64	0,6398	<b>0,38</b>
GA	-25,08	9308,60	0,8962	<b>0,86</b>
HA	52,34	-14211,57	0,8300	<b>0,69</b>
JB	0,03	1942,21	0,0000	<b>0,94</b>

Jelölés: **félkövér**: elutasítási, *dőlt*: bizonytalansági intervallumba eső érték



**19. ábra** Koffein modell oldatok méréseinek szenzorjelei a hőmérséklet függvényében lineáris regressziós modellek residuum elemzése

A koffein modelloldat esetében a szenzorjelek hőmérséklettől való függése nem írható le lineárisan, amit a 25°C-tól eltérő hőmérsékletű minták 25°C-ra végzett lineáris transzformáció után készült PCA ábra (20. ábra) is alátámaszt. A különböző hőmérsékletű csoportok elkülönülnek a PCA ábrán.



**20. ábra** 25 Szenzoronként 25°C-ra transzformált szenzorjel válaszokból előállított főkomponens térkép (PC1-PC2) koffein oldatokra az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

A 13. táblázat és a 14. táblázat tartalmazza a polinomiális és az összetett függvények illesztésének eredményeit. Jelentős különbség nem volt a kétféle függvényalak között. Észrevehető azonban, hogy a HA szenzor esetében az összetett függvénnyel való illesztés szisztematikus hibával terhelt modellt adott. Az összes többi vizsgált szenzor esetében a DW értéke a bizonytalansági intervallumba esett, tehát nem sikerült a pontos összefüggést felírni ezekre a szenzorokra.

**13. táblázat** ZZ, BA, BB, GA, HA és JB szenzorok jeleit a hőmérséklet függvényében leíró polinomiális függvények paraméterei és DW értékeik, koffein oldatokra

( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}$ : 1,68-2,32)

	a	b, K <sup>-1</sup>	c, K <sup>-2</sup>	d, K <sup>-3</sup>	R <sup>2</sup>	DW
ZZ	2948133,89	-29355,84	97,35	-0,11	0,1414	1,51
BA	-2324470,26	24107,80	-83,24	0,10	0,7423	2,90
CA	-779040,53	8731,31	-32,22	0,04	0,9752	1,51
GA	-1505093,50	15686,69	-54,29	0,06	0,9498	1,47
HA	-7113875,96	72424,74	-245,71	0,28	0,9679	2,02
JB	130541,23	-812,73	1,05	0,00	0,6949	2,57

Jelölés: *dölt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

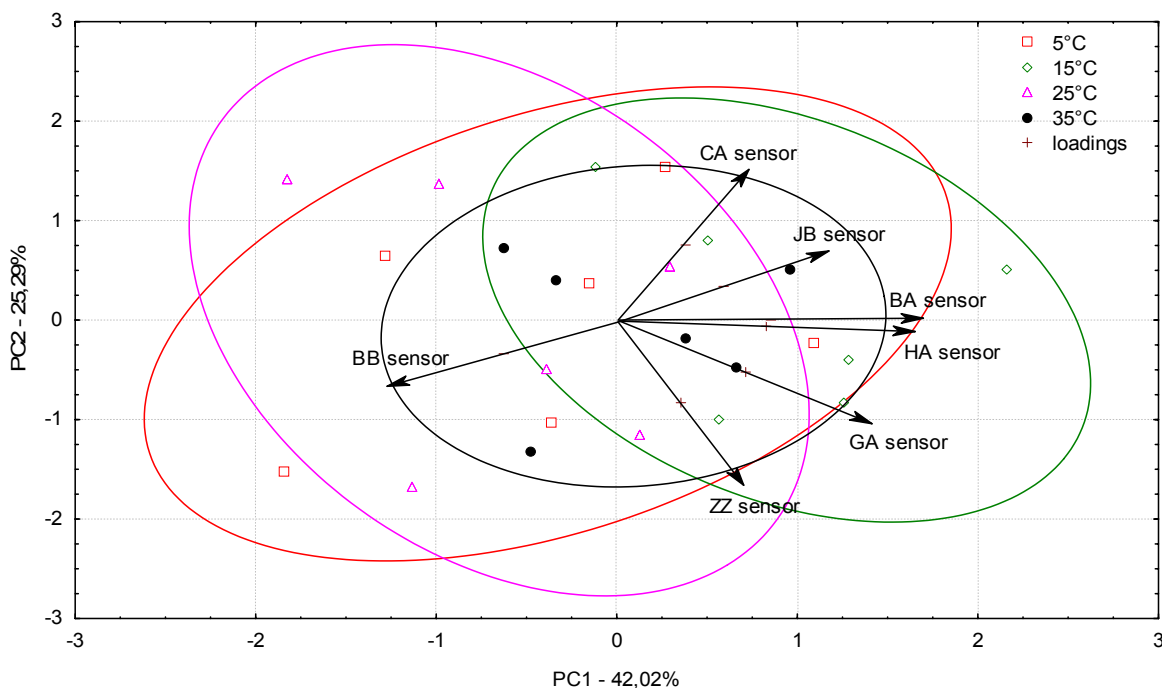
A 14. táblázat alapján látható, hogy a korábbi mintáknál nem tapasztalt módon mind a másodfokú, mind pedig a logaritmikus tag nagy hangsúlyt kap.

**14. táblázat** ZZ, BA, BB, GA, HA, JB szenzorok jeleit a hőmérséklet függvényében leíró összetett függvények paraméterei és DW értékeik, koffein oldatokra ( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}: 1,68-2,32$ )

	a	b, K <sup>-2</sup>	c, K <sup>-1</sup>	d	f, K <sup>-d</sup>	R <sup>2</sup>	DW
ZZ	265986,01	3,06	-1800,84	-0,33	1,00	0,1336	1,52
BA	80053,80	0,94	-545,38	0,11	1,00	0,7421	1,07
CA	224464,10	2,51	-1497,44	0,37	1,00	0,9790	1,44
GA	63277,58	0,63	-394,00	-0,04	1,00	0,9397	1,44
HA	-86051,11	-0,84	543,61	-0,03	1,00	0,8738	<b>0,88</b>
JB	149617,00	1,72	-1009,52	1,69	1,00	0,6949	2,47

Jelölés: **félkövér**: elutasítási, *dölt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

Az összetett függvények segítségével az 5, 15 és 35°C-os minták mérési adatait a 25°C-osra transzformáltam. A transzformáció utáni főkomponens-elemzés eredményét a 21. ábra tartalmazza.



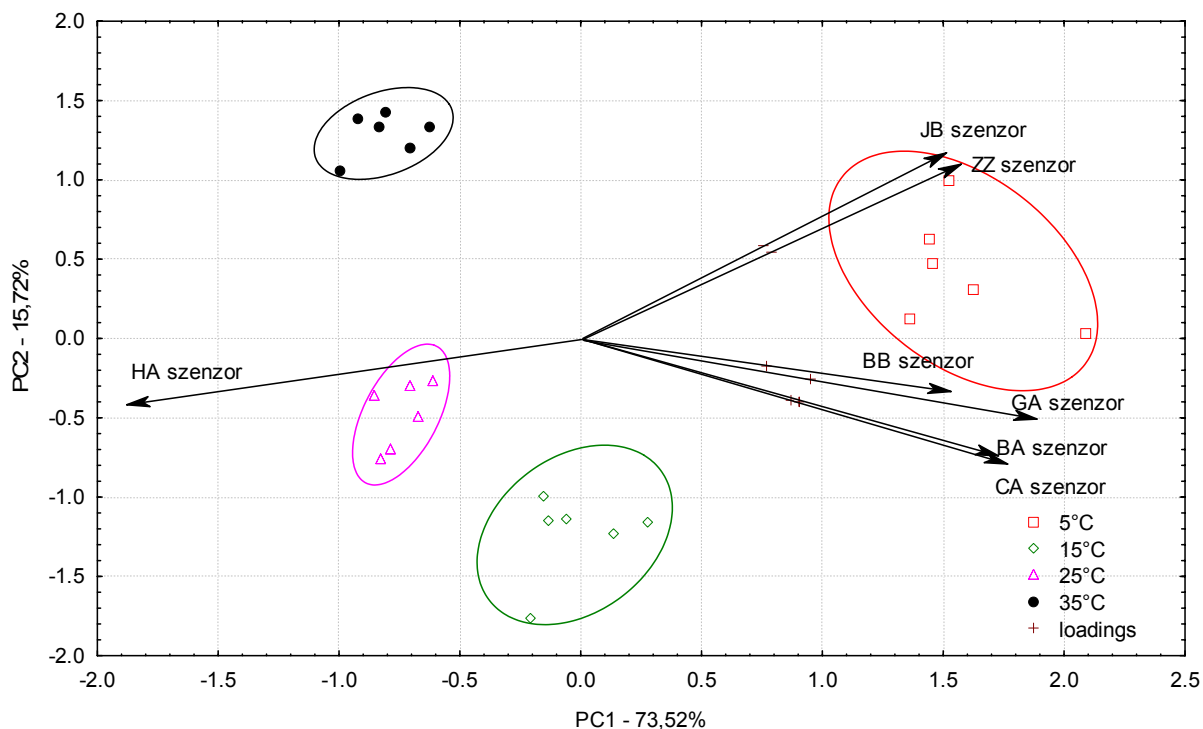
**21. ábra** Szenzoronként 25°C-ra transzformált szenzorjel válaszokból előállított főkomponens térkép (PC1-PC2) koffein modell oldatokra 25°C-ra szenzoronkénti összetett függvényel végzett transzformáció utáni főkomponens-elemzés (PC1-PC2) az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

Az összetett függvényekkel végzett transzformáció után a PCA ábrán (21. ábra) nem különülnek el a különböző hőmérsékletű minták csoportjai.

**Összefoglalóan megállapítottam**, hogy a koffein oldatok esetén a lineáris transzformáció nem teszi lehetővé az eltérő hőmérsékleten végzett mérések eredményeinek azonos hőmérsékletre korrigálását, de az illesztett összetett függvényekkel sikeresen korrigálható az eltérő hőmérséklet okozta hiba.

### 5.1.1.5 MSG modell oldatokon végzett kísérletek

A különböző hőmérsékletű MSG oldatokra kapott eredmények főkomponens ábráján (22. ábra) látható, hogy a koffein oldatoknál tapasztaltakhoz hasonlóan a különböző hőmérsékletű minták csoportjai nem csak az első főkomponens mentén mutatnak elkülönülést. Azonban a nyilak alapján az egyes szenzorok főként PC1-el mutatnak szoros korrelációt.



**22. ábra** Különböző hőmérsékletű MSG modell oldatok főkomponens térképe (PC1-PC2) az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

Az alábbi egyenlet kifejezi az egyes szenzorok és a mért hőmérséklet közötti összefüggést az MSG oldatokra.

$$T = 318,3882 + 0,0093 \cdot ZZ - 0,0088 \cdot BA - 0,0001 \cdot BB - 0,0224 \cdot CA - 0,0249 \cdot GA + 0,0016 \cdot HA + 0,0086 \cdot JB \quad (8)$$

ahol

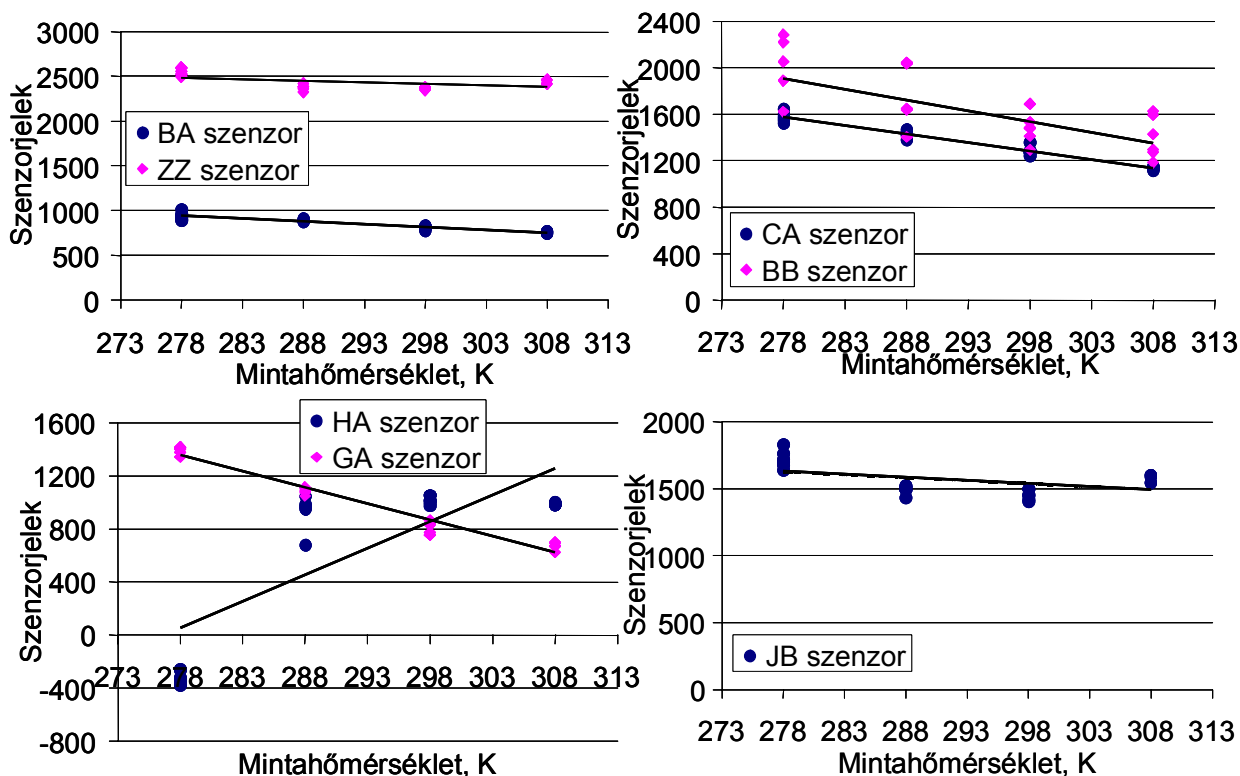
T- a minták hőmérséklete K-ben,

ZZ, BA, BB... a különböző szenzorok neve (dimenziómentes),

a számok az MLR modell együtthatói K-ben.

Az MLR modell eredménye azt mutatta, hogy a különböző hőmérsékletű MSG minták hőmérséklete szoros összefüggéssel ( $R^2=0,9806$ ) és kis átlagos standard becslési hibával (2,53 K, MS residual error) határozható meg a szenzorjelek lineáris kombinációival, de az eddigiekhez képest legrosszabbul.

A korábbiakhoz hasonlóan ábrázoltam a hét szenzor értékeit a hőmérséklet függvényében és regressziós egyenest illesztettem az adatpontokra (23. ábra).



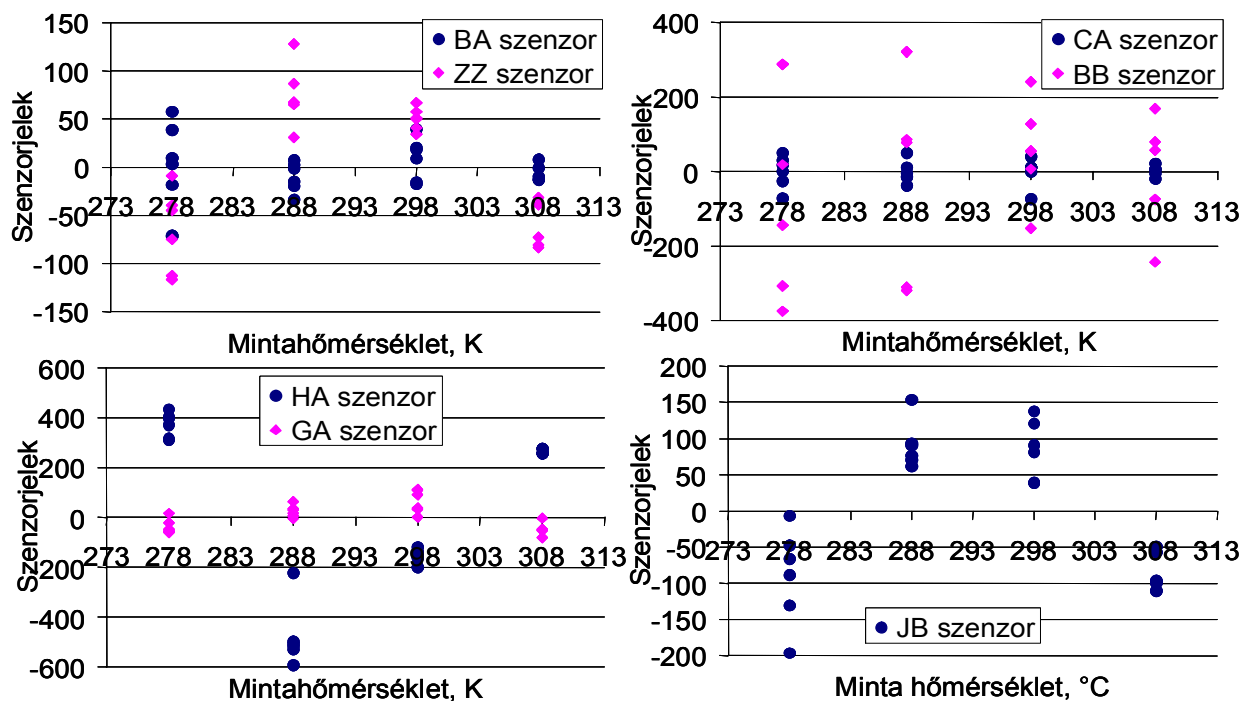
**23. ábra** Különböző hőmérsékletű MSG oldatokra kapott szenzorjelek a minta hőmérsékletének függvényében

A lineáris illesztés paramétereit (12. táblázat), valamint a regresszió elemzés eredményeit (24. ábra) szerint a CA szenzor kivételével nem jellemezhető lineáris kapcsolattal a különböző hőmérsékletű MSG oldatokra kapott szenzorjelek és a hőmérséklet közötti összefüggés.

**15. táblázat** Elektronikus nyelv szenzor értékeinek hőmérsékletfüggését bemutató lineáris modellek paramétereit és DW értékeit, MSG modell oldatokra ( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{elfogadási}$ : 1,41-2,59)

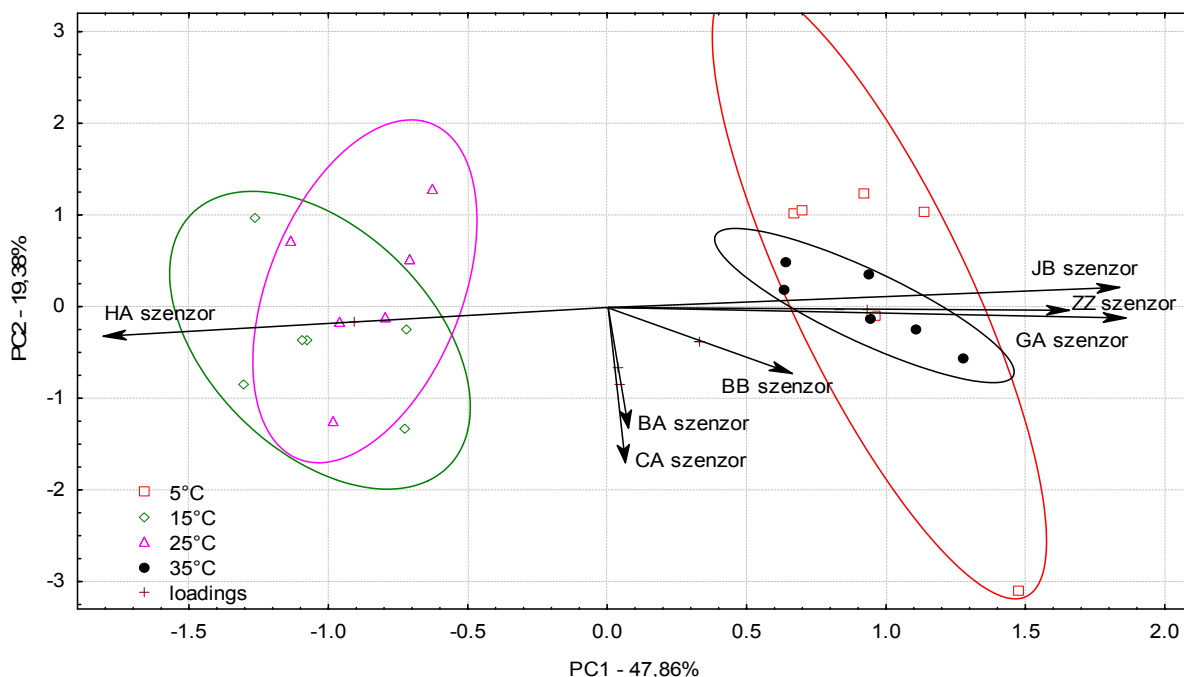
	a (x), K <sup>-1</sup>	b	R <sup>2</sup>	DW
ZZ	-3,36	3414,42	0,2312	<b>0,84</b>
BA	-6,36	2712,81	0,8861	<b>3,23</b>
BB	-18,55	7067,00	0,4796	<b>1,11</b>
CA	-14,62	5642,27	0,9666	1,90
GA	-24,52	8171,88	0,9608	<b>0,62</b>
HA	40,14	-11104,29	0,6257	<b>0,29</b>
JB	-4,64	2921,89	0,2218	<b>0,48</b>

Jelölés: **félkövér**: elutasítási bizonytalansági intervallumba eső érték



24. ábra MSG modell oldatok méréseinek szenzorjelei a hőmérséklet függvényében lineáris regressziós modellek residuum elemzése

A lineáris transzformáció utáni főkomponens eredmény ábráján (25. ábra) a különböző hőmérsékletű minták csoportjai elkülönülnek, nem lehet lineáris transzformációval korrigálni a hőmérséklet hatását MSG oldatok esetén.



25. ábra Szenzoronként 25°C-ra transzformált szenzorjel válaszokból előállított főkomponens térkép (PC1-PC2) MSG modell oldatokra az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

A polinomiális és az összetett függvények illesztésének eredményei szerint (16. táblázat és 17. táblázat) jelentős különbség nem volta a kétféle függvényalak között. Megfigyelhető azonban, hogy a BA és HA szenzorok esetében ezek a függvények is szisztematikus hibával terhelt modellt eredményeztek.

**16. táblázat** ZZ, BA, BB, GA, HA és JB szenzorok jeleit a hőmérséklet függvényében leíró polinomiális függvények paraméterei és Durbin-Watson értékeik, MSG modell oldatokra

( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}$ : 1,68-2,32)

	a	b, K <sup>-1</sup>	c, K <sup>-2</sup>	d, K <sup>-3</sup>	R <sup>2</sup>	DW
ZZ	393717,18	-3823,79	12,43	-0,01	0,8787	2,37
BA	-259505,20	2681,81	-9,18	0,01	0,8947	<b>3,14</b>
BB	-325152,14	3513,54	-12,49	0,01	0,5009	1,05
GA	-500173,27	5318,22	-18,69	0,02	0,9885	1,83
HA	-4680350,70	46986,35	-157,15	0,18	0,9868	2,41
JB	168849,34	-1447,73	4,05	0,00	0,8634	1,47

Jelölés: **félkövér**: elutasítási, *dölt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

**17. táblázat** ZZ, BA, BB, GA, HA és JB szenzorok jeleit a hőmérséklet függvényében leíró összetett függvények paraméterei és Durbin-Watson értékeik, MSG modell oldatokra

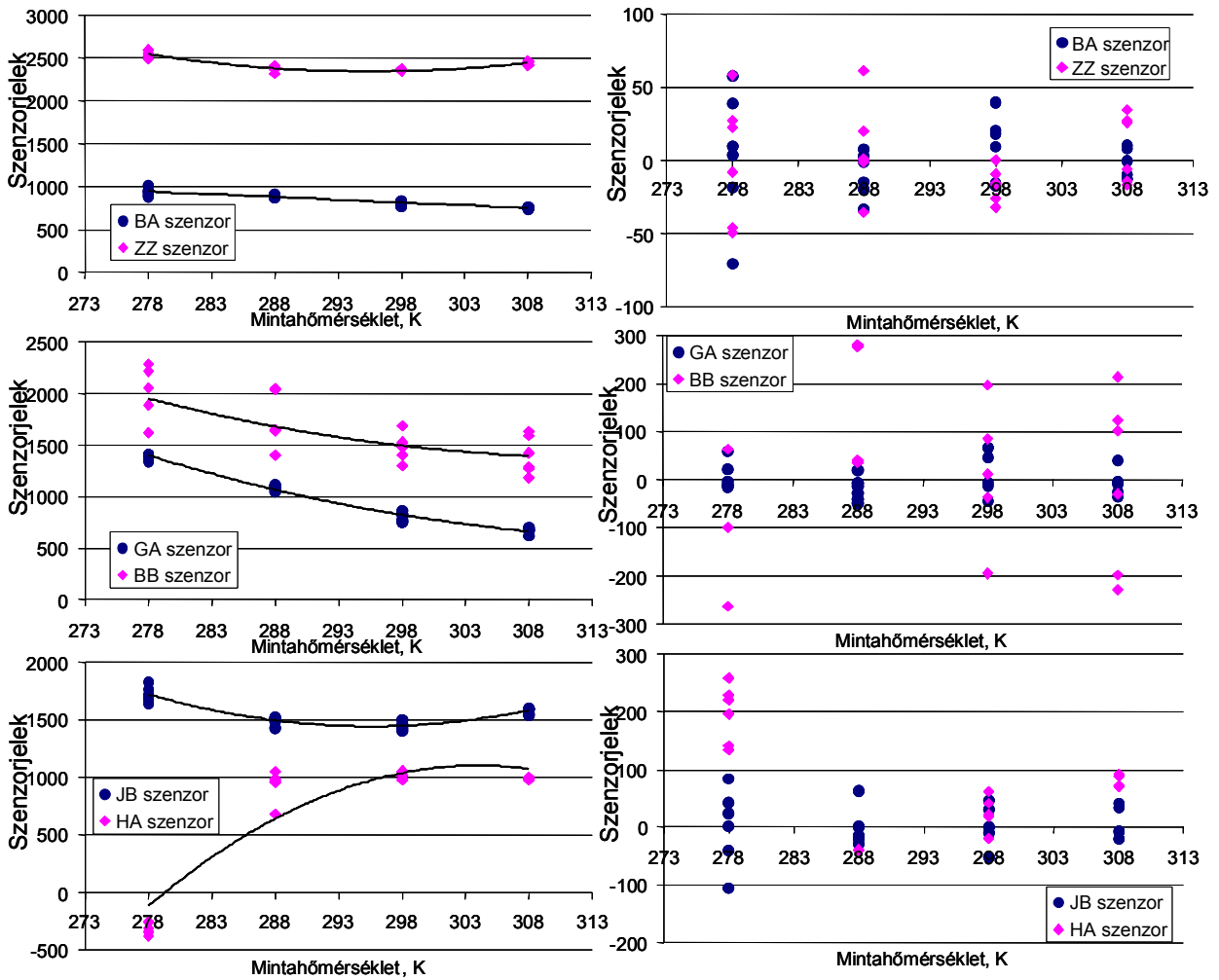
( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}$ : 1,68-2,32)

	a	b, K <sup>-2</sup>	c, K <sup>-1</sup>	d	f, K <sup>-d</sup>	R <sup>2</sup>	DW
ZZ	60599,20	0,67	-394,25	0,00	1,00	0,8646	2,28
BA	2712,81	0,00	-6,36	0,00	1,00	0,8861	<b>3,23</b>
BB	44821,28	0,44	-276,64	0,00	1,00	0,4998	1,15
GA	46275,28	0,44	-284,99	0,00	1,00	0,9858	1,38
HA	-166598,80	-1,82	1103,46	0,00	1,00	0,8941	<b>0,45</b>
JB	80567,19	0,91	-535,41	0,00	1,00	0,8628	1,51

Jelölés: **félkövér**: elutasítási, *dölt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

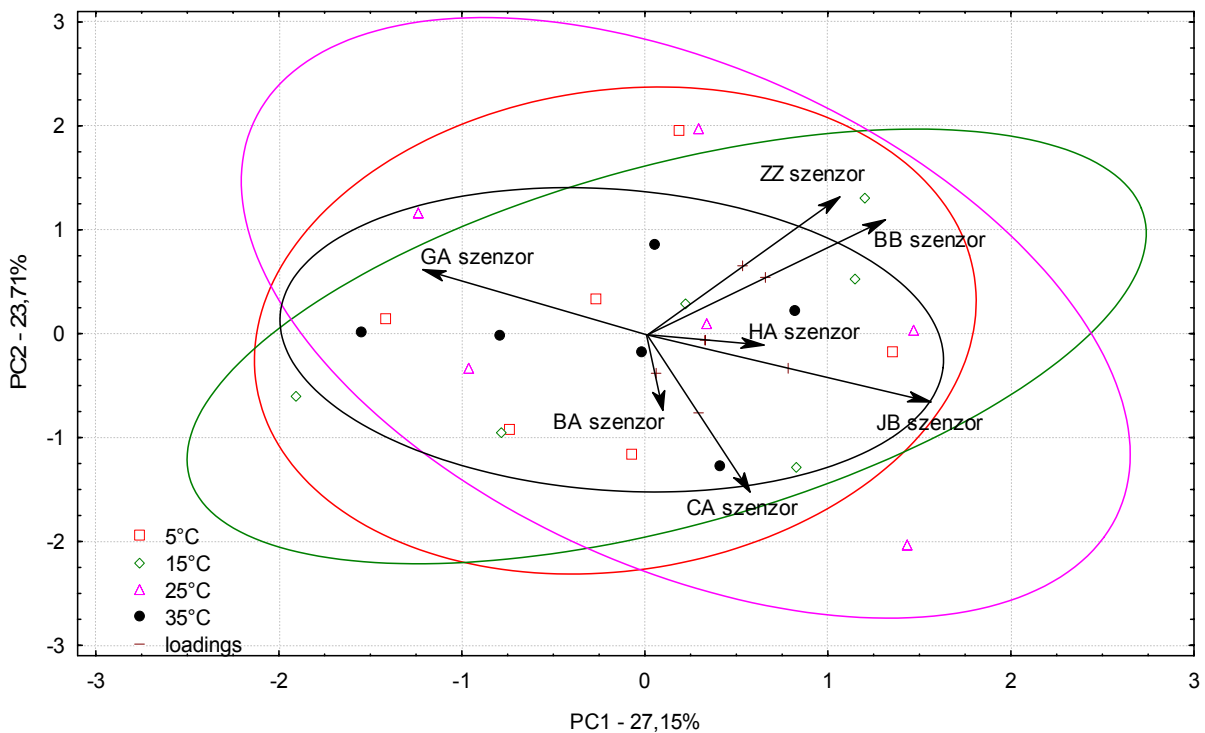
A 26. ábra tartalmazza az összetett függvény illesztésének diagramjait, valamint a residuum elemzés eredményeit.





26. ábra ZZ, BA, BB, GA, HA és JB szenzorok jeleinek hőmérsékletfüggése MSG modell oldatokon összetett regressziós modellel közelítve, valamint a modellek residuum elemzése

Az összetett függvények segítségével az 5, 15 és 35°C-os minták mérési adatait 25°C-osra transzformáltam. A transzformáció utáni főkomponens-elemzés eredményét a 27. ábra tartalmazza.



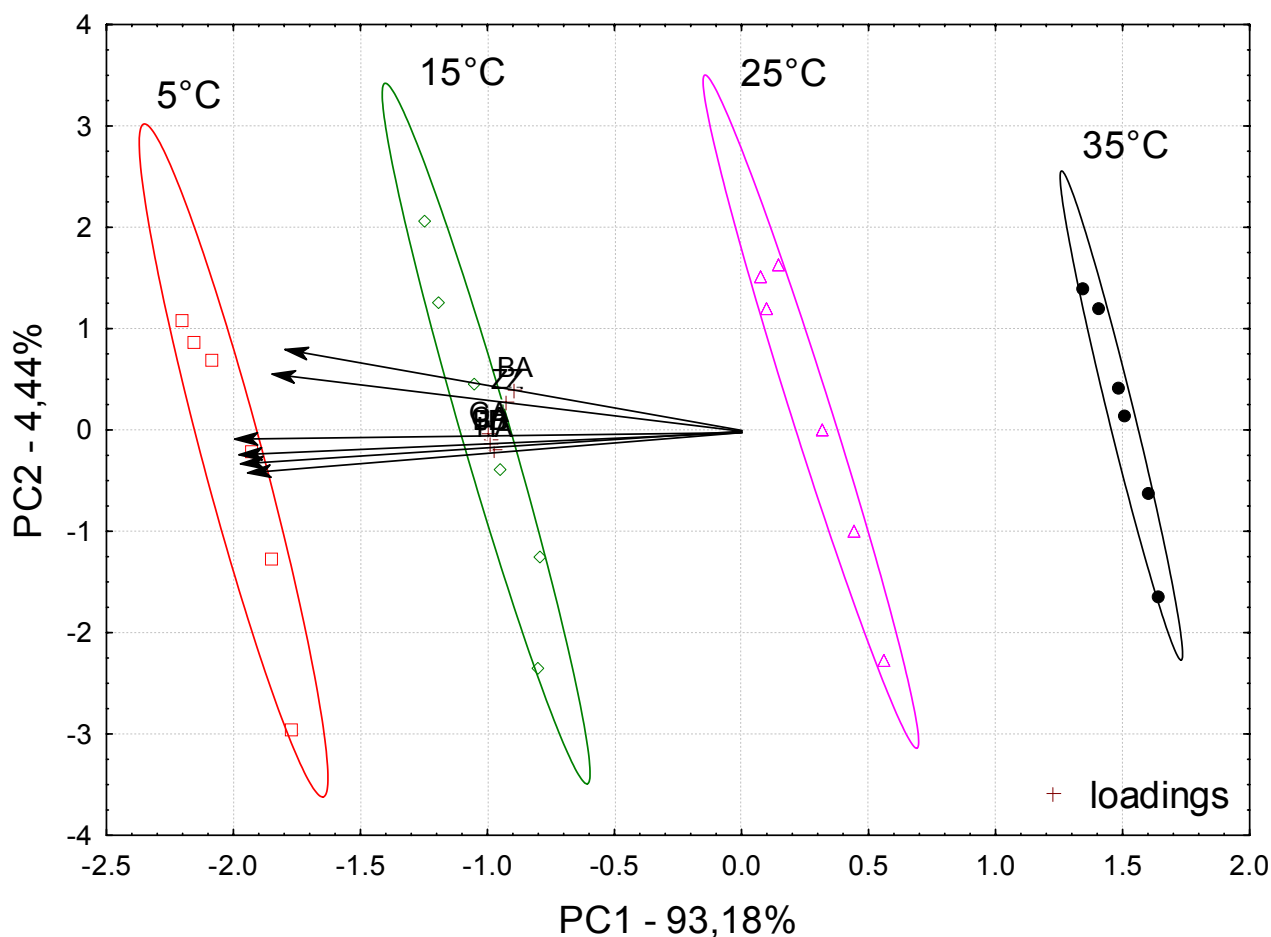
**27. ábra** Szenzoronként 25°C-ra transzformált szenzorjel válaszokból előállított főkomponens térkép (PC1-PC2) MSG modell oldatokra 25°C-ra szenzoronkénti összetett függvénnyel végzett transzformáció utáni főkomponens-elemzés (PC1-PC2) az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

Az összetett függvényekkel végzett transzformáció után a PCA ábrán (27. ábra) nem különülnek el a különböző hőmérsékletű minták csoportjai.

**Összefoglalóan megállapítottam**, hogy az MSG oldatok esetén a lineáris transzformáció nem teszi lehetővé az eltérő hőmérsékleten végzett mérések eredményeinek azonos hőmérsékletre korrigálását, de a felírt összetett függvények segítségével korrigálható volt a hőmérséklet okozta hiba.

### 5.1.1.6 Almaleveken végzett kísérletek

A szenzorok hőmérsékletfüggését valódi élelmiszermintákon (almalé) is vizsgáltam. A különböző hőmérsékletű 90%-os almalevek mérési eredményeinek PCA ábráját a 28. ábra mutatja be. Megállapítható, hogy a kapott eredmények a citromlé modell oldatoknál tapasztaltakra hasonlítanak a legjobban a korábbi öt modell oldatnál tapasztaltak közül. Az első két főkomponens leírja az összes variancia több mint 97%-át. A különböző hőmérsékletű minták csoportjai PC1 alapján jól elkülönülnek a hőmérsékletüknek megfelelő sorrendben. A nyilak mutatják a szenzorok loadings értékeit, mely szerint mind a hét szenzor az első főkomponenssel mutatja a legnagyobb korrelációt, tehát a hőmérséklettől való függés jól látható.

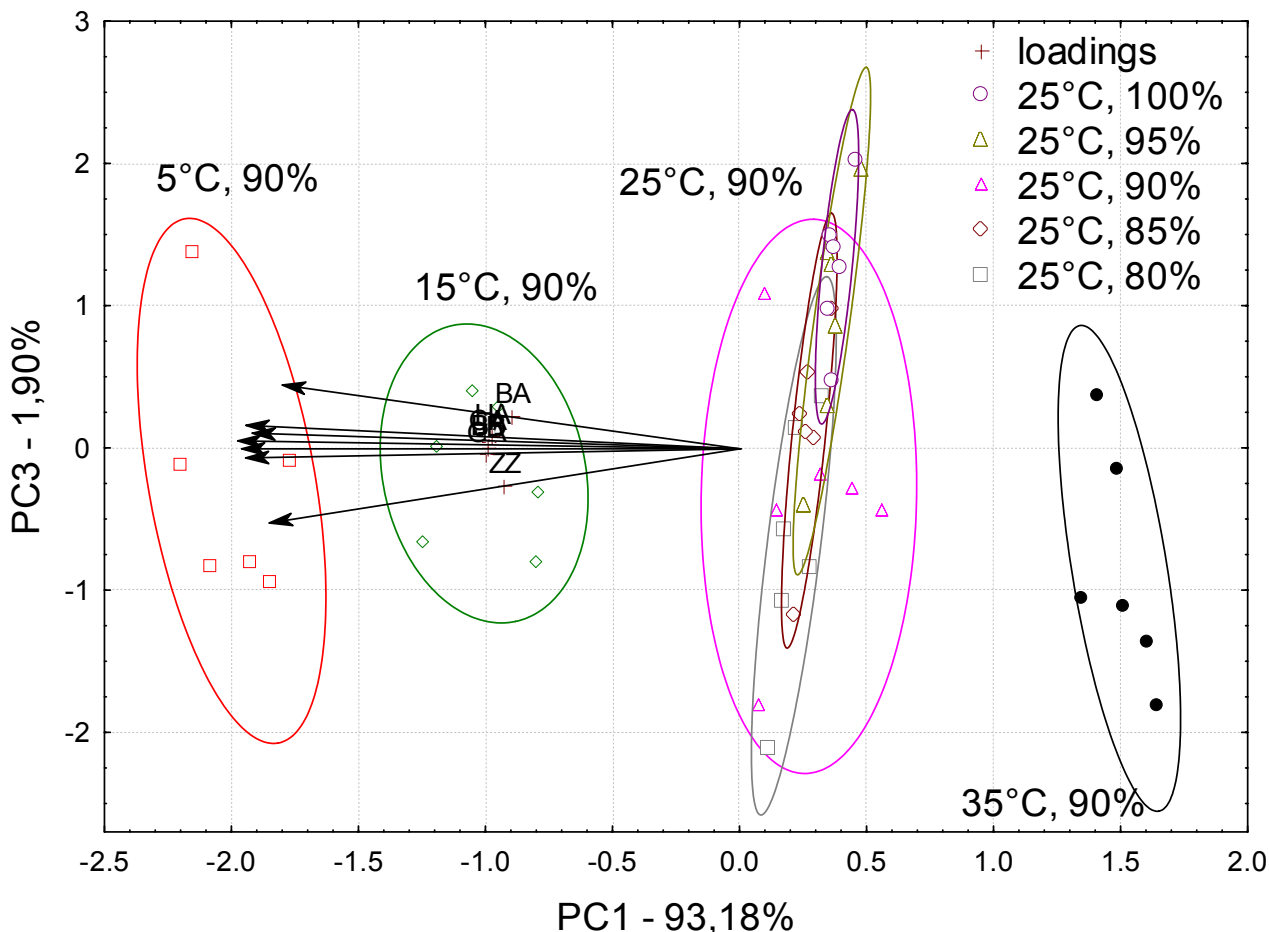


**28. ábra** Különböző hőmérsékletű 90%-os almaleminták főkomponens térképe (PC1-PC2) az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

Az elemzés következő lépésében a 25°C-on mért 80, 85, 95 és 100%-os koncentrációjú almalevek mérési eredményeit is feldolgoztam.

A különböző hőmérsékletű és koncentrációjú minták főkomponens-elemzésének eredményei (29. ábra) azt mutatták, hogy az azonos hőmérsékletű (25°C-os), de különböző koncentrációjú

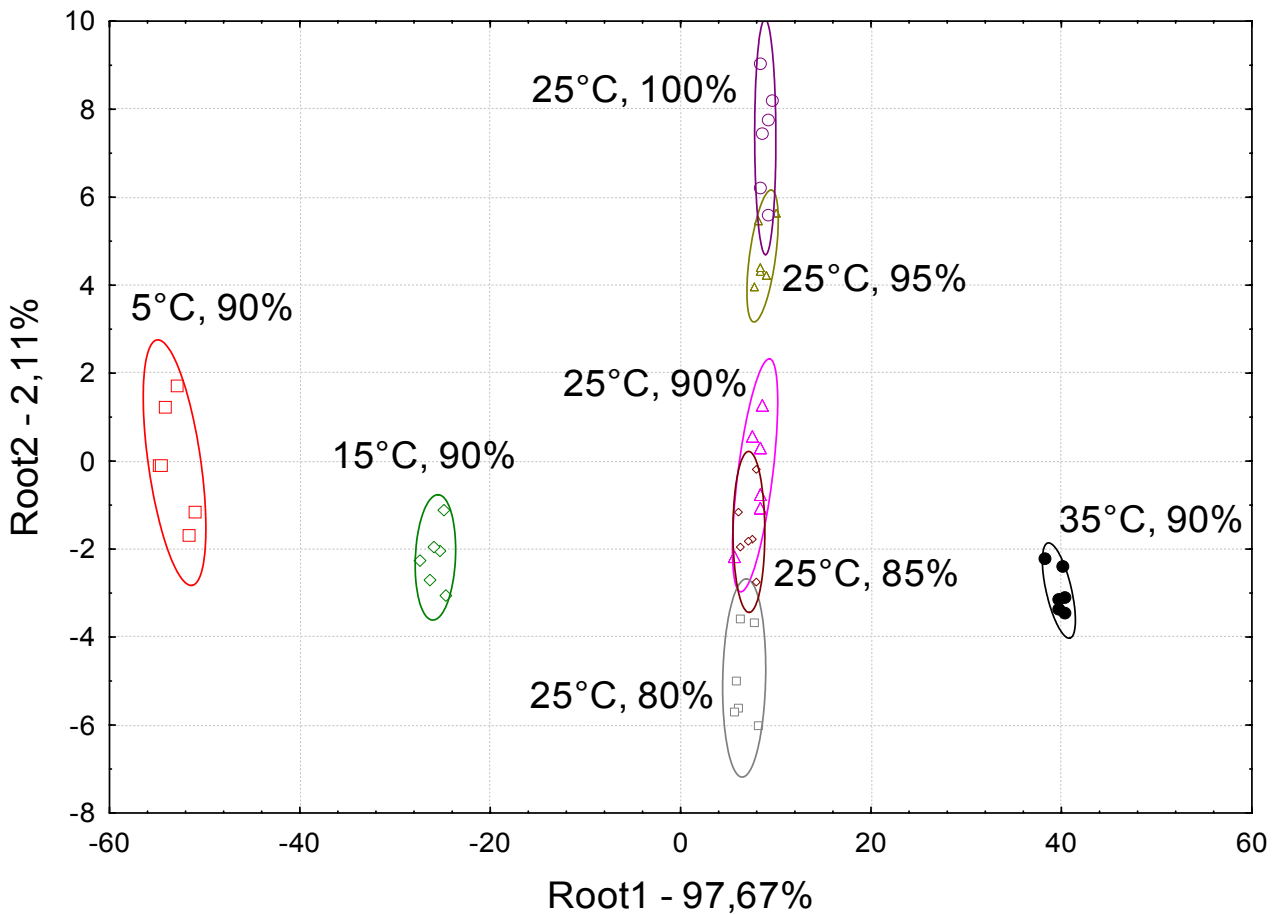
minták csoportjai átfednek az első és harmadik főkomponens mentén is. Ebből is látszik, hogy milyen hibát okozhat a különböző hőmérsékleten történő mérés. Mindösszesen a PC3 szerint tapasztalható a csoportok elhelyezkedésében némi trend, amely a minták koncentrációjával megegyezik.



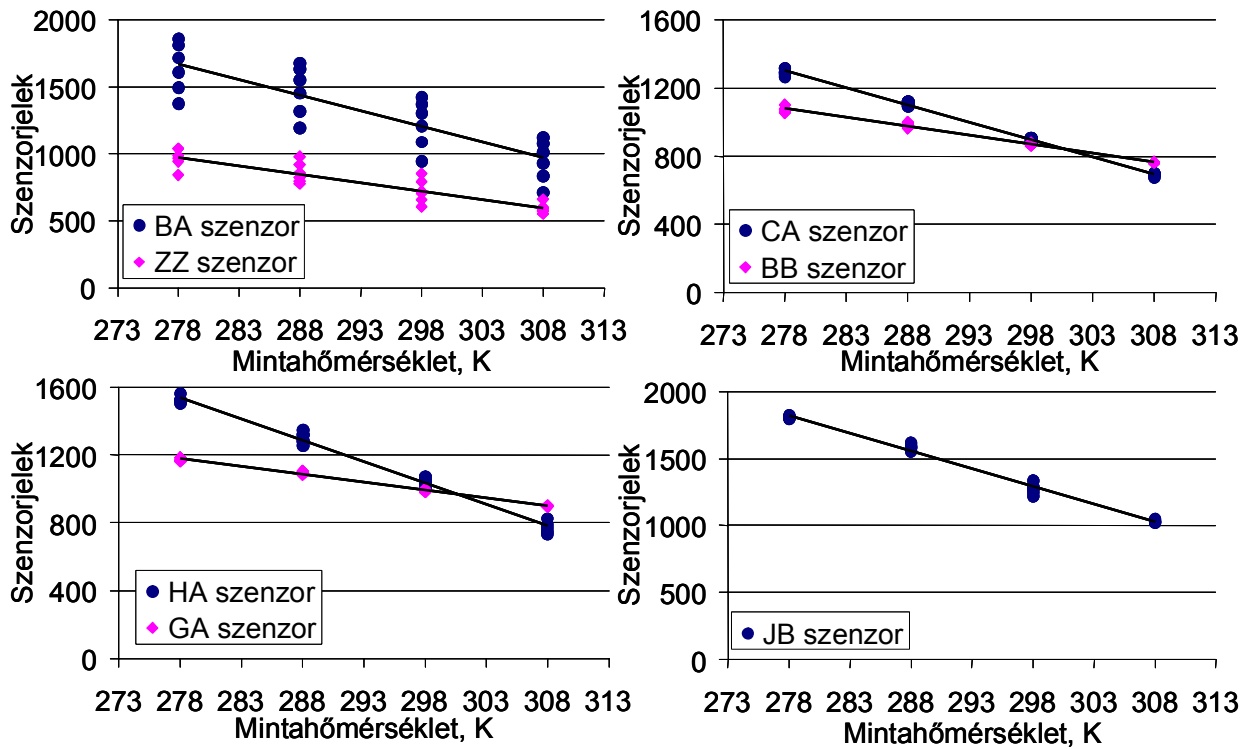
**29. ábra** Különböző hőmérsékletű és koncentrációjú almaléminták főkomponens térképe (PC1-PC3), az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

A különböző hőmérsékletű és koncentrációjú almaléminták mérési eredményeit lineáris diszkriminancia-elemzéssel is értékeltem. A 30. ábra mutatja be az értékelés eredményét. Jól látható, hogy még a diszkriminancia-elemzés esetében is, (mely módszer lényege a csoportok közti különbségek maximalizálása) a csoportok közti variancia közel 98%-a alapján csak a különböző hőmérsékletű minták csoportjai különültek el (Root1). A koncentráció szerinti elkülönülés az alig több mint 2%-ot tartalmazó második diszkrimináns változó (Root2) mentén volt tapasztalható.

Hasonlóan a korábbi elemzésekhez, részletesebb elemzés céljából megvizsgáltam a szenzorjelek hőmérséklettől való függését a 90%-os almaléminták esetében is szenzoronként. A hét szenzor adatát ábrázoltam a hőmérséklet függvényében (31. ábra) és ezekre egyenest illesztettem.



30. ábra Különböző hőmérsékletű és koncentrációjú almaminták lineáris diszkriminanciaelemzés ábrája (Root1-Root2), az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják



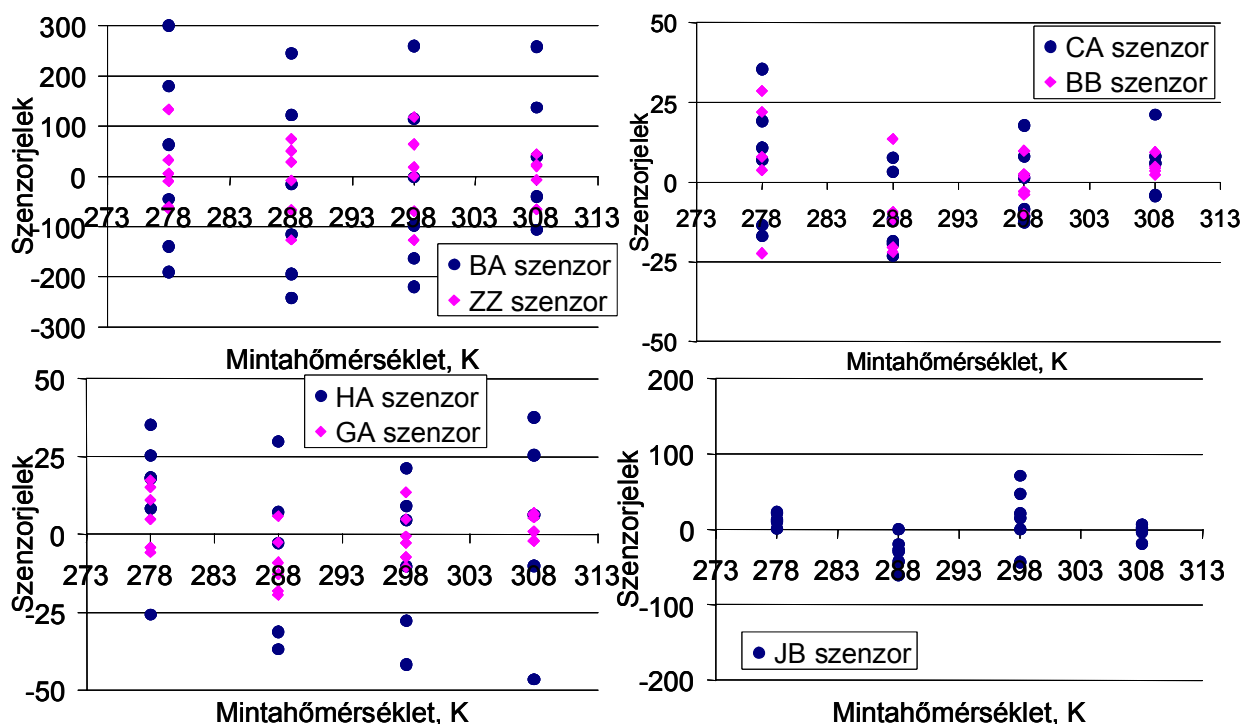
31. ábra Különböző hőmérsékletű almamintákra kapott szenzorjelek a minta hőmérsékletének függvényében

Az egyenesek paramétereit, a determinációs együttható értékeit és a Durbin-Watson statisztika értékeit a 18. táblázat foglalja össze. Látható, hogy néhány szenzort kivéve szoros összefüggés volt megállapítható. A DW statisztika értékei alapján a GA és HA szenzor esetében el kell utasítanunk a lineáris összefüggést, míg a JB szenzor DW értéke a bizonytalansági intervallumba esett. Ezt a residuum elemzés is alátámasztja (32. ábra). A GA, HA és a JB szenzorok esetében a lineáris modell valóban kissé szisztematikus hibával terhelt (a hibapontok nem a nulla érték körül szóródnak véletlenszerűen).

**18. táblázat** Elektronikus nyelv szenzor értékeinek hőmérsékletfüggését bemutató lineáris modellek paramétereit és Durbin-Watson értékeit, almalémintákra ( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}: 1,41-2,59$ )

	a (x), K <sup>-1</sup>	b	R <sup>2</sup>	DW
ZZ	-12,63	4485,74	0,8235	1,68
BA	-23,33	8157,28	0,7135	1,52
BB	-10,48	3993,49	0,9878	1,48
CA	-20,23	6925,05	0,9959	1,46
GA	-9,27	3755,22	0,9914	<b>1,09</b>
HA	-25,25	8556,47	0,9893	<b>1,09</b>
JB	-26,47	9181,67	0,9910	1,36

Jelölés: **félkövér**: elutasítási, *dőlt*: bizonytalansági intervallumba eső érték



**32. ábra** Különböző hőmérsékletű almaléminták méréseinek szenzorjelei a hőmérséklet függvényében lineáris regressziós modellek residuum elemzése

A DW értékek és a residuum elemzés eredményei alapján a GA, HA és JB szenzorok különböző hőmérsékletű almalére adott eredményeire a polinomiális és összetett modelleket illesztettem. A 19. táblázat és a 20. táblázat tartalmazza a függvények paramétereit.

**19. táblázat** GA, HA és JB szenzorok jeleit a hőmérséklet függvényében leíró polinomiális függvények paramétereit és Durbin-Watson értékeik, almalémintákra

( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}$ : 1,68-2,32)

	a	b, K <sup>-1</sup>	c, K <sup>-2</sup>	d, K <sup>-3</sup>	R <sup>2</sup>	DW
GA	-123809,23	1284,52	-4,37	0,00	0,9947	1,28
HA	-123814,96	1297,57	-4,40	0,00	0,9912	1,28
JB	-1089893,10	11208,57	-38,25	0,04	0,9886	1,44

Jelölés: *dölt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

**20. táblázat** GA, HA és JB szenzorok jeleit a hőmérséklet függvényében leíró összetett függvények paramétereit és Durbin-Watson értékeik, almalémintákra

( $\alpha=0,05$ ,  $DW_{\text{elfogadási}}$ : 1,68-2,32)

	a	b, K <sup>-2</sup>	c, K <sup>-1</sup>	d	f, K <sup>-d</sup>	R <sup>2</sup>	DW
GA	-428,68	-0,05	19,34	0,00	1,00	0,9936	1,33
HA	-31,69	-0,10	33,47	0,00	1,00	0,9910	1,35
JB	5833,13	-0,04	-3,57	9,5E-12	1,00	0,9913	1,34

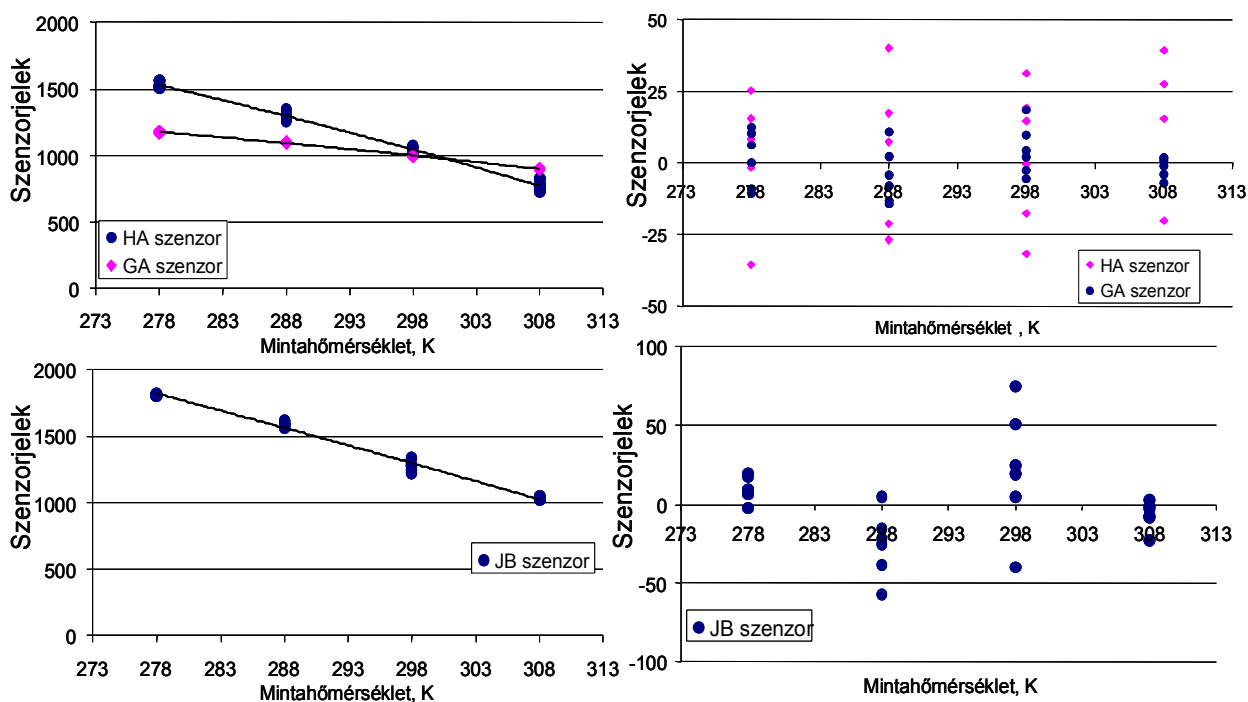
Jelölés: *dölt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

A GA és a HA szenzorok esetében a DW értéke a lineárisnál tapasztaltnál szemben már nem esik az elutasítási intervallumba, de mindkét függvény alkalmazása esetén, mind a három szenzor DW értéke a bizonytalansági intervallumba esett. A determinációs együtthatók értéke minimális javulást mutatott mind a három szenzor esetében.

Részletesebben megfigyelve az összetett függvények paramétereit (20. táblázat), észrevehető, hogy mindhárom szenzor esetében a lineáris tag maradt a domináns, azonban míg a GA és HA szenzorok esetében a másodfokú tag jelent csak meg kis mértékben, addig a JB szenzor esetében a logaritmikus is.

A residuum elemzés eredményei (33. ábra) is alátámasztják a DW értékekből megállapított következtetéseket, melyek szerint a GA és HA szenzorok esetében az összetett modellek jól leírják

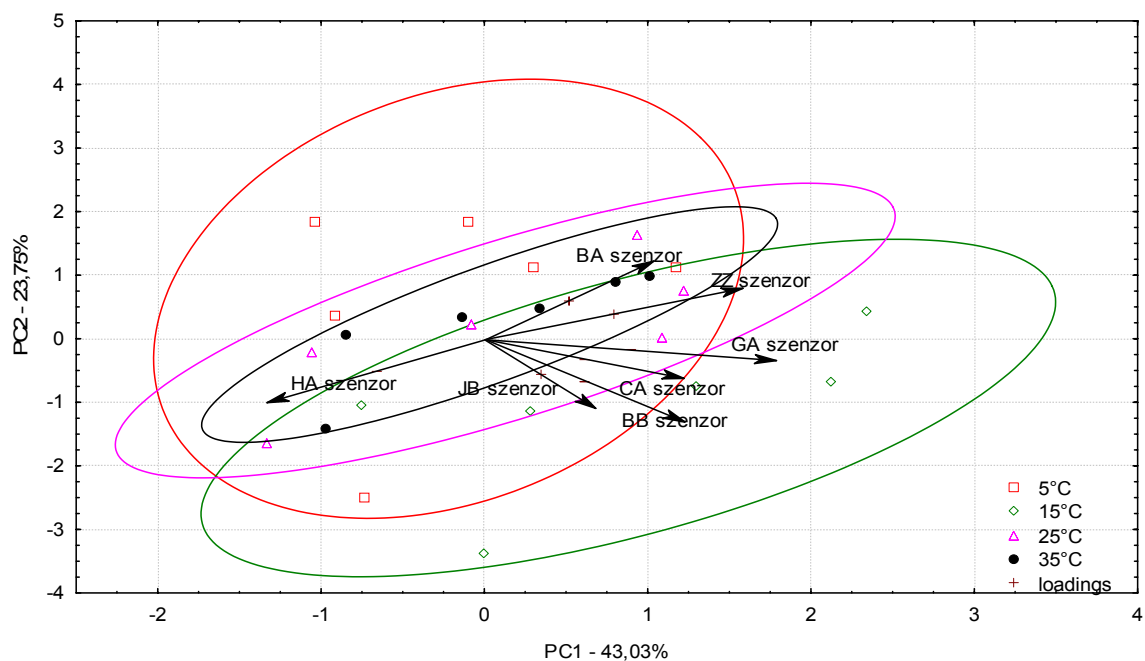
a szenzorjelek hőmérsékletfüggését, a hibapontok nulla érték körül szórnak véletlenszerűen. Azonban a JB szenzor esetében nem tapasztalható szorosabb illeszkedés.



**33. ábra** HA, GA és JB szenzorok jeleinek hőmérsékletfüggése citromsav modell oldatokon összetett regressziós modellel közelítve, valamint a modellek residuum elemzése

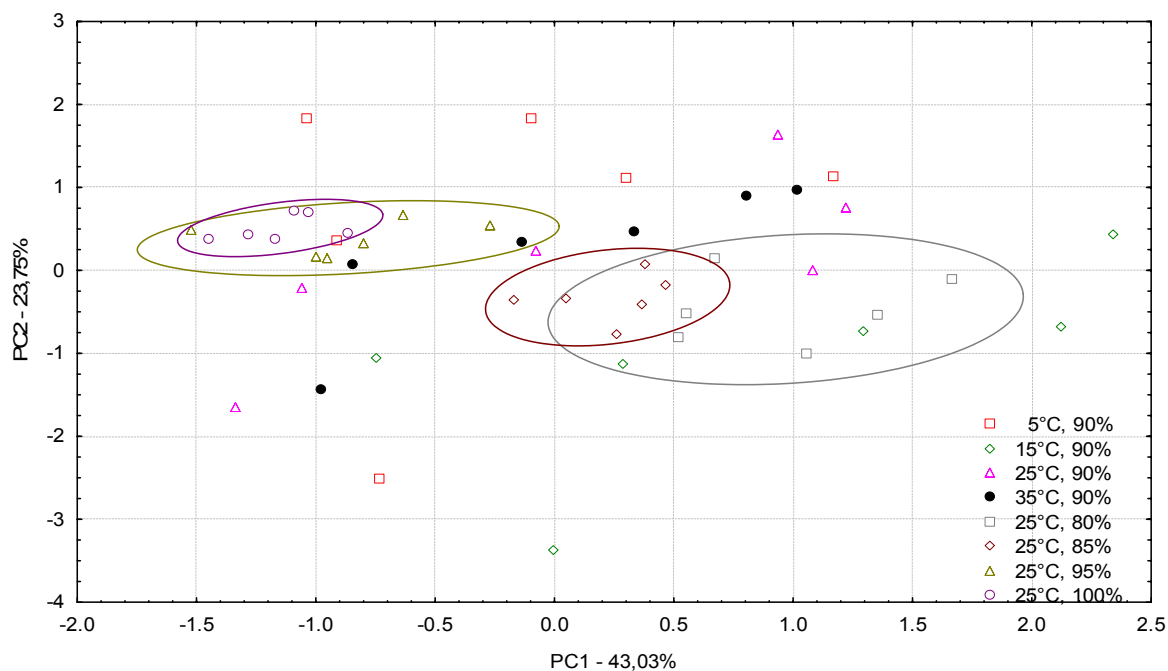
Ezen eredmények tükrében az 5, 15 és 35°C-on végzett mérések eredményeit szenzoronként 25°C-os hőmérsékletre a lineáris egyenletek alapján transzformáltam. Az így kapott eredmények főkomponens térképét mutatja a 34. ábra. A lineáris transzformáció sikeresnek mondható, hiszen jól látható a PCA ábrán, hogy a különböző hőmérsékletű minták mérési pontjai nagy átfedést mutatnak. Ezek alapján kijelenthető, hogy attól függetlenül, hogy három szenzor esetében nem jellemezhető egyszerűen lineáris kapcsolattal a minta hőmérséklete és a szenzorjelek, a lineáris transzformáció kielégítő eredményt adott, hasonlóan a citromsav modelloldatok esetén tapasztaltakhoz.





**34. ábra** Szenzoronként 25°C-ra transzformált szenzorjel válaszokból előállított főkomponens térkép (PC1-PC2) almálé oldatokra 25°C-ra szenzoronkénti lineáris transzformáció elvégzése utáni főkomponens-elemzés (PC1-PC2), az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

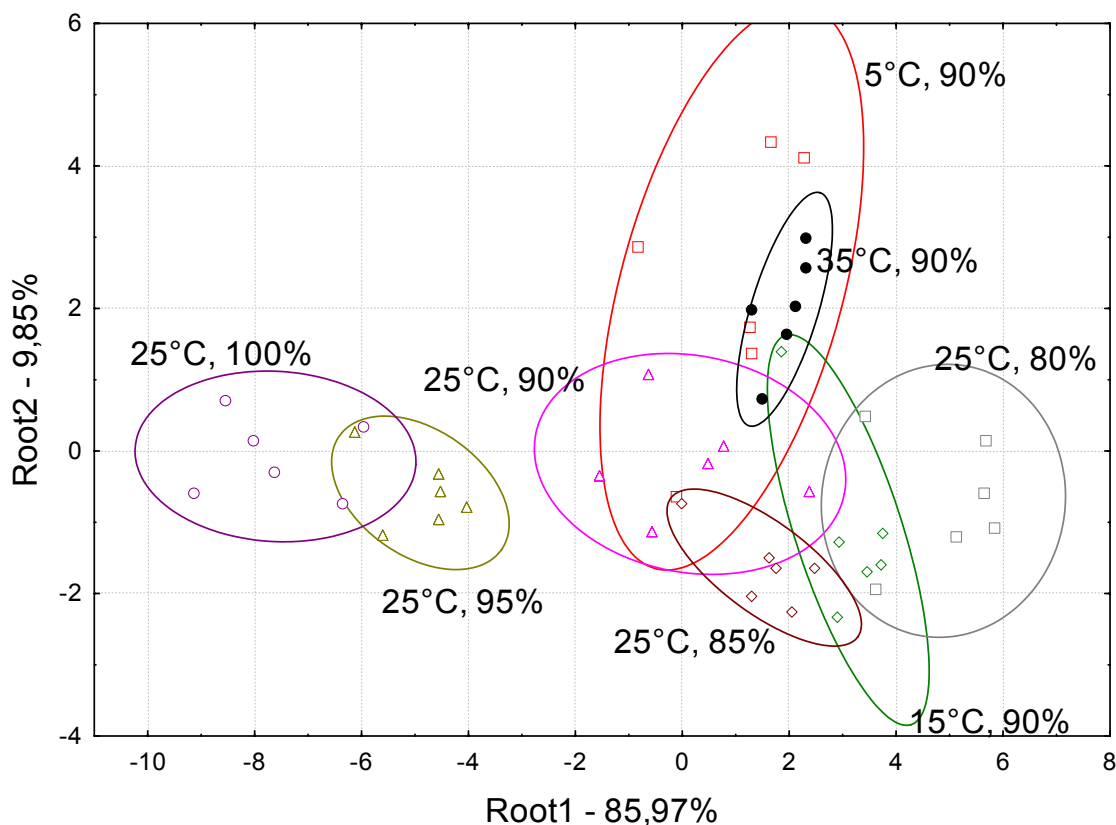
Ezek után a 25°C-ra transzformált 90%-os almáléminták eredményeit a 25°C-os, de eltérő koncentrációjú (80, 85, 95, 100%) mintákkal együtt értékeltem. Az eredmények főkomponens ábráján (35. ábra) jól látható, hogy a lineáris transzformáció után az első főkomponens mentén a minta csoportok a koncentrációjuknak megfelelően helyezkednek el.



**35. ábra** Különböző hőmérsékletű és koncentrációjú almalevek 25°C-ra szenzoronkénti lineáris transzformáció elvégzése utáni főkomponens-elemzés (PC1-PC2) az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

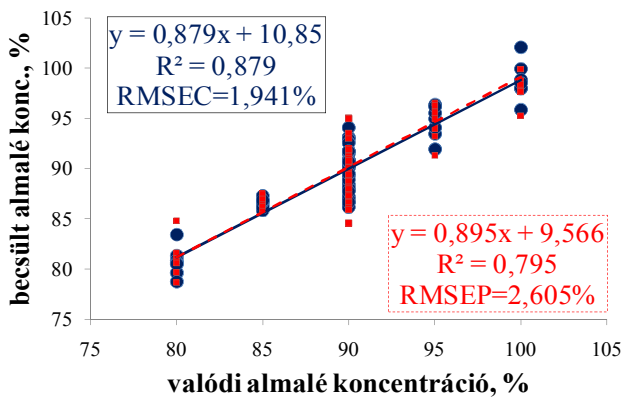
Ugyanakkor az is észrevehető, hogy a 25°C-tól eltérő hőmérsékletű minták pontjai a transzformáció után elég nagy szórást mutatnak a 25°C-os minták csoportjaihoz képest, amely magyarázható azzal, hogy a 25°C-tól (környezeti hőmérséklet) eltérő minták termosztálása nem volt tökéletes.

Az értékelést lineáris diszkriminancia-elemzéssel (LDA) is elvégeztem (36. ábra). A csoportok közötti variancia közel 86%-át az első diszkrimináns változó írja le, amely mentén a különböző koncentrációjú almaleminták csoportjai a koncentrációjuknak megfelelő sorrendben helyezkednek el. A második változó alapján pedig nem tapasztalható trend a csoportok között.

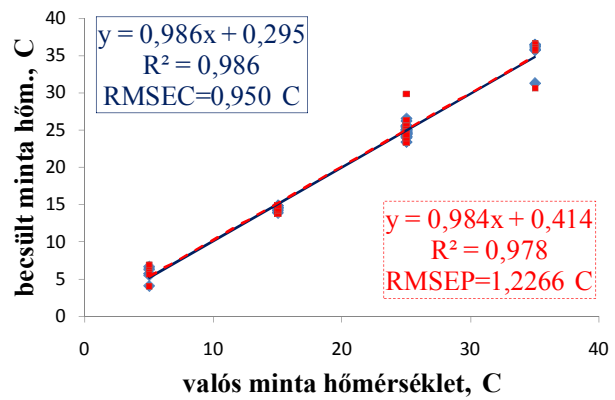


**36. ábra** Különböző hőmérsékletű és koncentrációjú almalevek 25°C-ra szenzorankénti lineáris transzformáció elvégzése utáni lineáris diszkriminancia-elemzés ábrája (Root1-Root2) az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

A PLS módszert alkalmaztam annak megállapítására, hogy a különböző hőmérsékletű (köztük eltérő koncentrációjú) almaleminták hőmérséklete, valamint a különböző koncentrációjú almaleminták koncentrációja milyen szoros korrelációval és mekkora becslési hibával becsülhető. A 37. ábra tartalmazza a PLS modelleket és a modellépítés, valamint a LOO kereszt-validáció paramétereit. Az ábrán látható pontok szórásából és a paraméterekből is egyértelműen megállapítható, hogy a hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatása erőteljesebb, mint a koncentrációé.



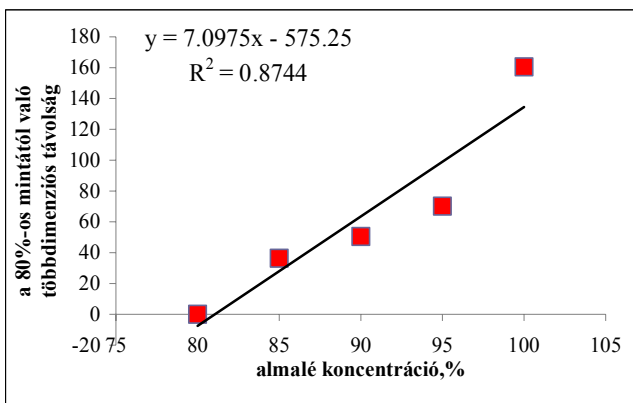
a) koncentráció becslése



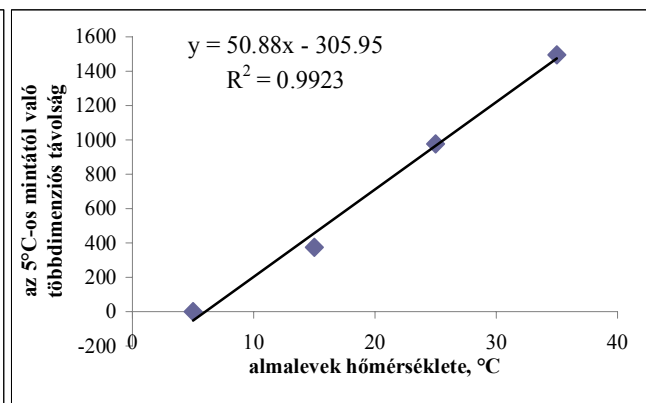
b) hőmérséklet becslése

**37. ábra** a) különböző koncentrációjú és b) különböző hőmérsékletű almáléminták koncentrációjának és hőmérsékletének becslése PLS regresszióval

Az  $R^2$  értékek mind a modellépítés, mind pedig a kereszt-validáció során a hőmérséklet becslésére felállított modell esetében a nagyobbak.



a,



b,

**38. ábra** A különböző koncentrációjú (a) és különböző hőmérsékletű (b) almáléminták csoportközepei közti többdimenziós euklideszi távolságok

Az összehasonlíthatóság végett kiszámítottam egy-egy kiválasztott minta csoportjára viszonyítva a többi mintacsoport többdimenziós euklideszi távolságát. A hőmérséklet okozta szenzorjel változásoknál az 5°C-os minta csoportját vettem alapul, míg a koncentráció okozta szenzorjel változásoknál a 80%-os minta csoportját vettem alapul. A többdimenziós euklideszi távolságokat a 38. ábra mutatja be. Látható, hogy 30°C hőmérséklet különbség kb. 1500 intenzitás egység különbséget okozott a csoportok távolságában. Ehhez képest 20% különbség a koncentrációban kb. 160 intenzitás egység különbséget okozott.

**Összefoglalóan megállapítottam** a koncentráció és a hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatását:

- 1°C hőmérséklet különbség átlagosan kb. 50 intenzitás egység különbséget okozott a szenzorjelek többdimenziós euklideszi távolságában,
- 1% koncentrációkülönbség átlagosan kb. 7 intenzitás egység különbséget okozott a szenzorjelek többdimenziós euklideszi távolságában.

### **5.1.2 Részletes elemzések modell oldatokon a hőmérséklet zavaró hatásának megállapítására (5-15, 15-25, 25-35°C-os tartományban)**

A hőmérséklet szenzorokra gyakorolt hatásának részletesebb elemzését a továbbiakban a már korábban vizsgált hőmérsékleti tartomány (5-35°C) három egyenlő részre való bontásában végeztem, modelloldatokon végrehajtott mérésekkel. A kísérletek eredményeit a mellékletben a 9.6 fejezet tartalmazza.

### **5.1.3 Megállapítások a hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatására**

A hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatásáról az eredmények alapján megállapítottam, hogy:

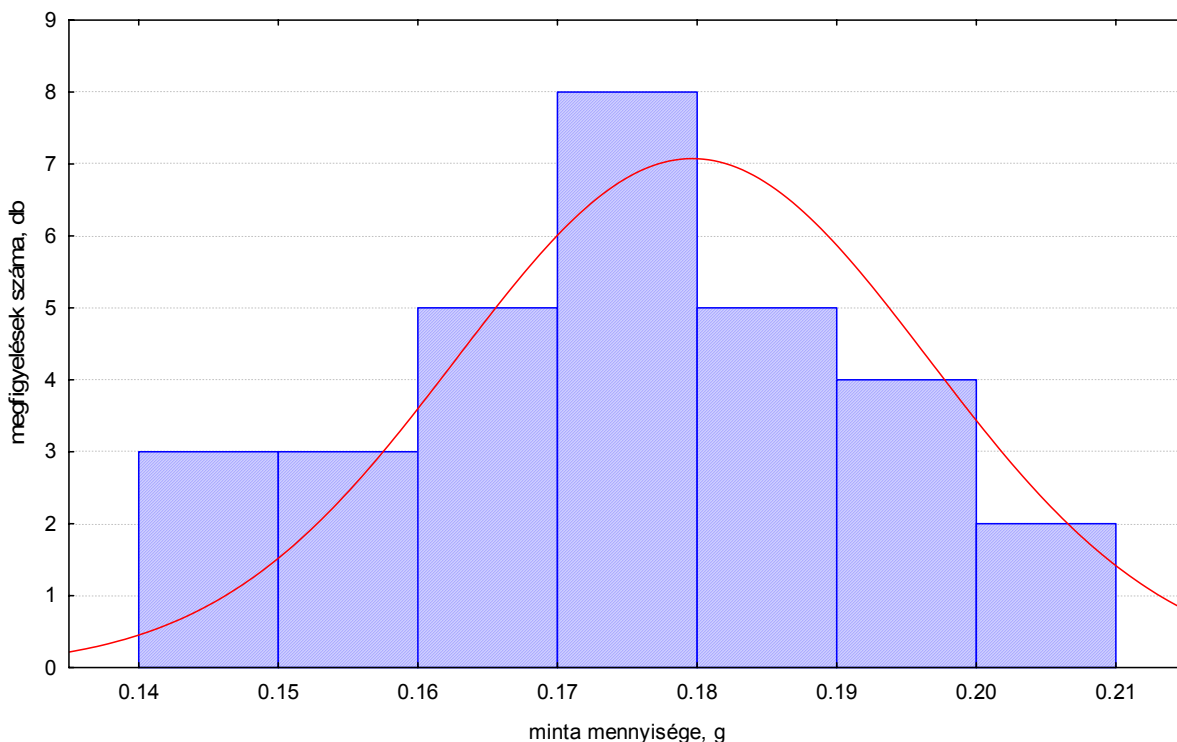
- a hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatása nem csak szenzoronként eltérő, hanem a vizsgált mintától is függ,
- a korábbi tapasztalataink szerint „jobban” mérhető minták (citromsav, NaCl, glükóz modell oldatok és almálé) esetében a lineáris összefüggés a jellemzőbb,
- a részletesebb elemzések eredményei szerint az 5-15°C-os tartományban a legkevésbé közelíthető jól lineárisan a hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatása,
- a részletesebb elemzések eredményei szerint a 15-25°C-os és 25-35°C-os tartományokban a hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatása a legtöbb szenzor esetében jól közelíthető lineáris modellel,
- a részletesebb elemzések eredményei szerint, a vizsgált három tartomány közül az egyre magasabb hőmérséklet esetében egyre kisebb a hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatása a minta hatásával szemben,
- a részletesebb elemzések eredményei szerint, valószínűsíthetően meghatározható egy mintafüggő hőmérsékleti optimum, amely hőmérsékleten a legkisebb a hőmérséklet zavaró hatása és legnagyobb a mintahatás a szenzorjelekre.

## 5.2 A keresztzennyeződés hatása

A keresztzennyeződés azt a folyamatot jelenti, amely során a szenzorfej (referencia elektród, szenzorok és keverőelem) folyadékot emel át az egyik mintából a másikba. A jelenség okozta zavaró hatás nagyságát tömegméréssel és referencia paraméterek (pH és vezetőképesség) meghatározásával figyeltem meg.

### 5.2.1 A keresztzennyeződés nagyságának megállapítása tömegméréssel

A szenzorfej (referencia elektród, szenzorok és keverőelem) által egyik mintából a másikba átvitt – tömegméréssel meghatározott – minta mennyiségének gyakorisági görbéjét tartalmazza a 39. ábra. Az ábra alapján jól látható, hogy egy-egy mérés alkalmával átvitt mintatömeg 0,14-0,21g közé tehető.

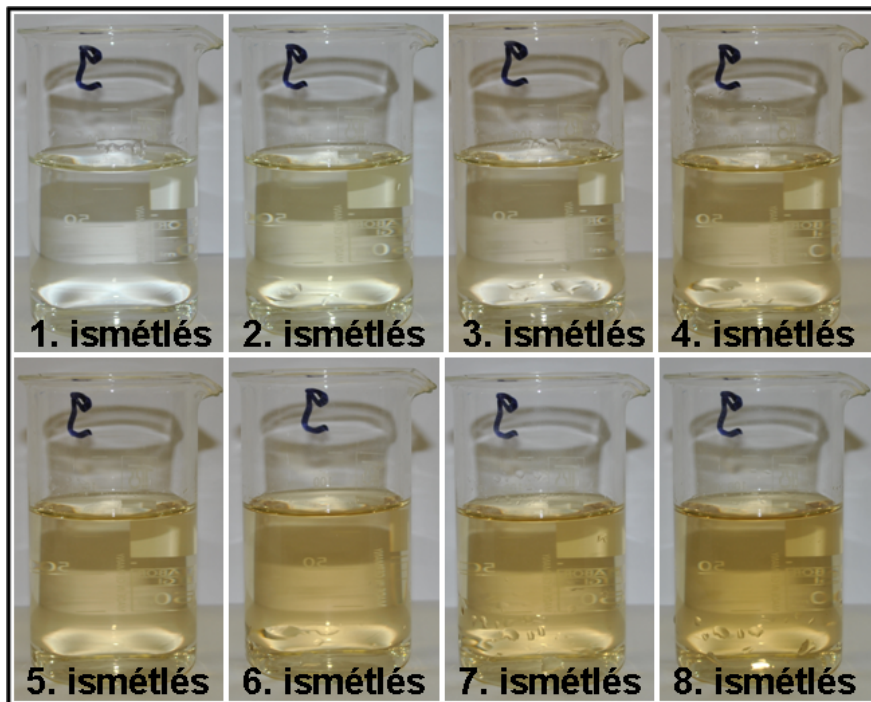


**39. ábra** Szenzorfej által átvitt minta mennyiségének gyakorisági görbéje

A harminc tömegmérés átlaga 0,18g. Tehát egy mérés során a szenzorfej átlagosan 0,18g mintát visz át a tisztító folyadékba, majd átlagosan 0,18g tisztító folyadékot visz át a következő mintába. A keresztzennyeződés hatása akkor jelentős, ha nagyobb viszkozitású mintákat mérünk, hiszen ekkor nagyobb mennyiség is átkerül a következő mintatartóba. Azonban nagy koncentrációkülönbség esetén a vizes oldatoknál is problémát okozhat az ilyen mértékű keresztzennyeződés.

Ezt egy példán mutatom be. Szélsőséges esetben előfordulhat, hogy több nagyságrenddel eltérő koncentrációjú oldatokat szükséges mérni. Például egy sósav oldat koncentrációját akarjuk becsülni, amelyhez  $10^{-6}$  V/V%-tól  $10^0$  V/V%-ig terjedő koncentrációs sort készítünk 10-szeres hígításokkal. A méréseinket kilencszeres ismétlésben végezzük. Az átlagos mennyiséggel számolva  $9 \cdot 0,18\text{g} = 1,62\text{g}$  minta kerül át a tisztító folyadékokba, valamint minden tisztító folyadékból a következő mintába a kilenc ismétlés során. Ebben az esetben a  $10^0$ -os koncentrációjú mintából is 1,62g kerül át a tisztító folyadékába a mérés utolsó ismétlésére, amely ( $1000 \text{ kg/m}^3$ -es sűrűséggel számolva) kb. 1,62 V/V%-os sósavoldatot eredményez. Ebből (ha csak az utolsó ismétlést nézzük) 0,18g kerül át a következő mintába, az körülbelül  $2,92 \cdot 10^{-3}$  V/V%-os mintát eredményez ( $1,62\text{ml}/100\text{ml} \cdot 0,18\text{ml}$ ), amely a példában szereplő minták legalább felénél a koncentráció megtöbbszöröződését jelenti. Ezek alapján kijelenthető, hogy három nagyságrendnél nagyobb hígítási eltérésű minta egy szekvenciában történő elemzése a keresztszennyeződés zavaró hatásának megjelenését okozza.

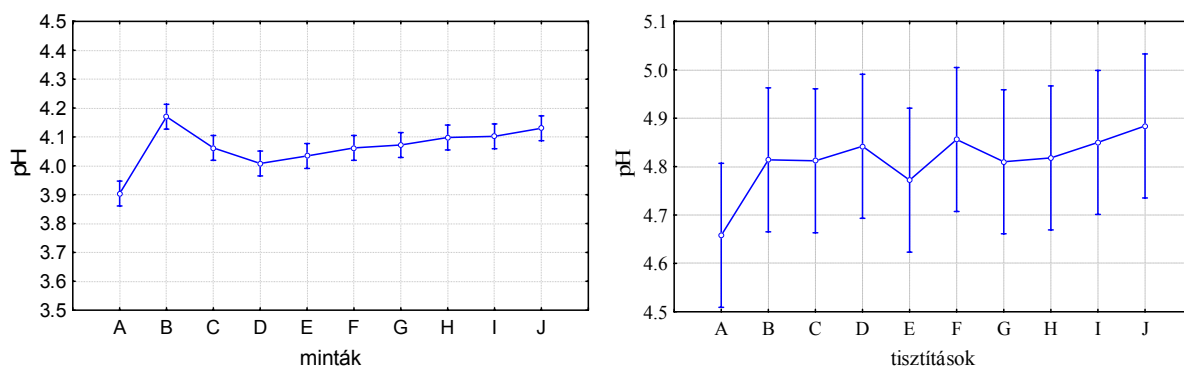
Számos kísérletet folytattunk már nem áttetsző (színes) mintákon. Céklerlevek, kávék, sárgarépa- és borok esetében tapasztalható volt, hogy a keresztszennyeződés jelenségéből adódóan nemcsak a minta utáni tisztító folyadék színeződött el, de ha még egy tisztító folyadékot beiktattunk, az is a mintához hasonló színű lett. A 40. ábra szemlélteti ezt a jelenséget. A fotósorozaton egy 10-szeresére hígított instant kávé ital tisztító folyadékának elszíneződése látszik az ismétlések számának függvényében.



**40. ábra** Keresztszennyeződés színes minták esetén, 10%-os instant kávé tisztító folyadéka a mérés előrehaladtával

## 5.2.2 A keresztzennyeződés hatásának megállapítása vezetőképesség és pH mérés alapján

A keresztzennyeződés jelenségének egzaktabb leírásához vizsgáltam a kísérletben szereplő 100%-os almaléminták és tisztító folyadékaik pH-ját és vezetőképességét. Az elektronikus nyelv szekvencia kilenc ismétlést tartalmazott, ezek közül minden páratlan ismétlés (1, 3, 5, 7, 9) előtt meghatároztam a minták és tisztító folyadékaik pH és vezetőképesség értékeit. A mérések eredményeit kéttényezős variancia analízissel értékeltem, amelyben az egyik tényező a mintahatás (minták közötti különbségek), a másik pedig az ismétlések hatása volt.



a) almaléminták (A-J)

b) almaléminták tisztító folyadékai (A-J)

**41. ábra** Kéttényezős ANOVA eredménye a pH-ra: a) minták, b) tisztító folyadékok minták szerinti vizsgálatára

A 41. ábra és 21. táblázat tartalmazza a vizsgált almaléminták és tisztító folyadékaik pH értékeinek a minták közötti különbségekre vonatkozó eredményeit a kéttényezős variancia analízissel és az azt követő Tukey teszttel.

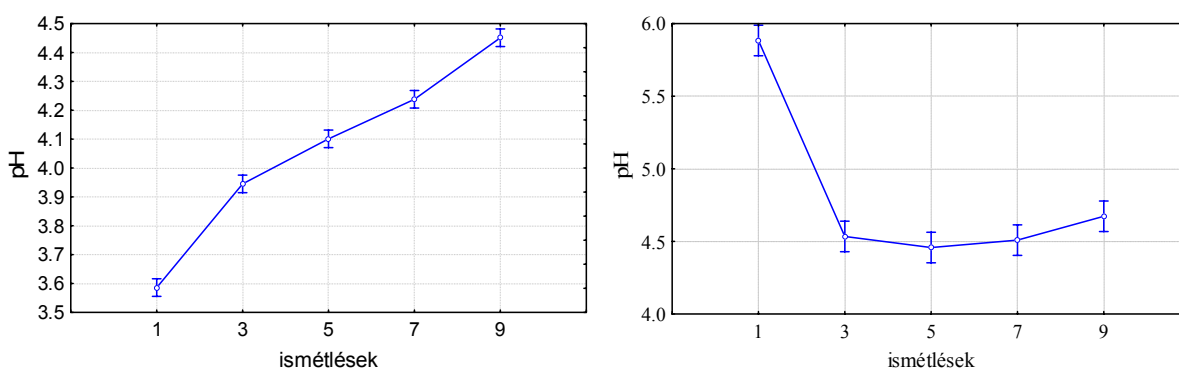
**21. táblázat** Tukey teszt eredménye (elsőfajú hiba értéke) a **minták** (a táblázat felső része) és a minták **tisztító folyadékai** (a táblázat alsó része) közötti különbségek vizsgálatára pH alapján

minta	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
A		1%	1%	5%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
B	-		5%	1%	1%	5%	-	-	-	-
C	-	-		-	-	-	-	-	-	-
D	-	-	-		-	-	-	-	-	1%
E	-	-	-	-		-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-		-	-	-	-
G	-	-	-	-	-	-		-	-	-
H	-	-	-	-	-	-	-		-	-
I	-	-	-	-	-	-	-	-		-
J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

A 41. ábra a) része, valamint a 21. táblázat felső része alapján jól látható, hogy a vizsgált tíz almaléminta egy részében szignifikáns különbség volt található, azonban voltak olyan minták, amelyek nem különböztek jelentősen a pH tekintetében.

Ezzel szemben, a 41. ábra b) részét, valamint a 21. táblázat alsó részét szemügyre véve, látható, hogy az egyes minták tisztító folyadékaiknak pH-ja igen nagy szórást mutatott. Ez azt eredményezte, hogy egy esetben sem volt szignifikáns különbség kimutatható a különböző minták tisztító folyadékai közt a pH tekintetében.

A vizsgált almaléminták és tisztító folyadékaik pH értékeinek ismétlések közötti különbségekre vonatkozó értékelésének kéttényezős variancia analízisnek és az azt követő Tukey tesztnek az eredményeit a 42. ábra és a 22. táblázat mutatja be.



a) almaléminták ismétlései

b) almaléminták tisztító folyadékaik ismétlései

**42. ábra** Kéttényezős ANOVA eredménye a pH-ra: a) minták, b) tisztító folyadékok ismétlések szerinti vizsgálatára

**22. táblázat** Tukey teszt eredménye (elsőfajú hiba értéke) a **minták** ismétlései közötti különbségek vizsgálatára (a táblázat felső része) és a **tisztító folyadékok** ismétlései közötti különbségek (a táblázat alsó része) vizsgálatára pH alapján

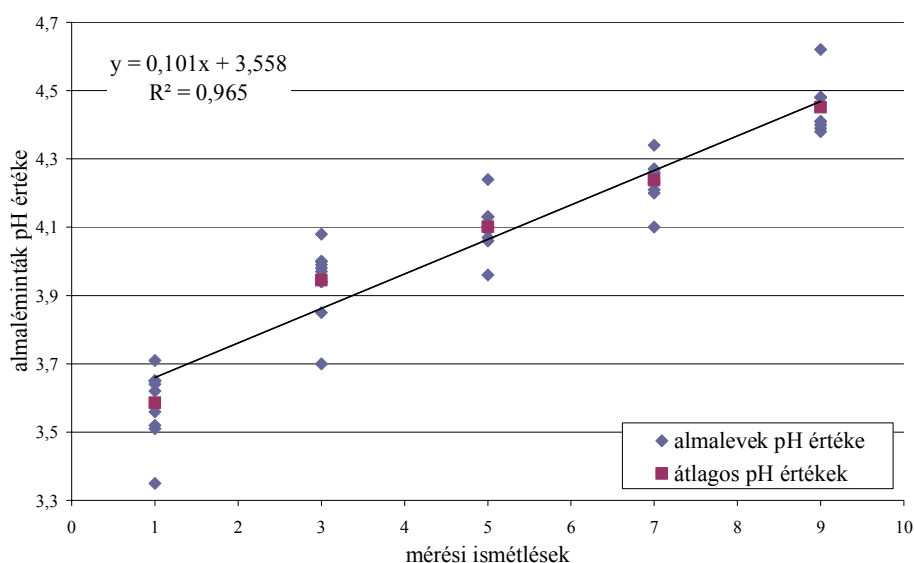
ismétlés	1	3	5	7	9
1		1%	1%	1%	1%
3	1%		1%	1%	1%
5	1%	-		1%	1%
7	1%	-	-		1%
9	1%	-	5%	-	

Az 42. ábra a) része, valamint a 22. táblázat felső része alapján jól látható, hogy a vizsgált almaléminták ismétlései szerint egyértelmű növekedés volt tapasztalható a pH tekintetében. A vizsgált ismétlések mindegyikében szignifikáns különbség ( $\alpha=1\%$ ) volt található. A folyamatos



növekedés a teljes mérés alatt közel egy pH érték (3,6-ról 4,5-re) növekedést jelentett. A jelenség azzal magyarázható, hogy a tisztító folyadék (desztillált víz) pH-ja semleges körüli érték, míg az almaleveké ettől jóval kisebb (4 alatti érték), így minden alkalommal, amikor a szenzorfej a tisztító folyadékból átvizsgálja a mintába, annak növekedik a pH értéke.

Annak megállapítása érdekében, hogy egy alkalommal a tisztító folyadékból az almalevekbe átvitt tisztító folyadék (esetemben desztillált víz) mekkora pH változást okoz, ábrázoltam az almalevek pH értékét a mérési ismétlések függvényében (43. ábra). Majd az átlagos pH értékekre egyenest illesztettem. Az egyenes egyenletéből látható, hogy egy alkalommal a szenzorfej által a mintába átvitt desztillált víz hatására átlagosan kb. 0,1 értékkel nő az almalevek pH értéke.

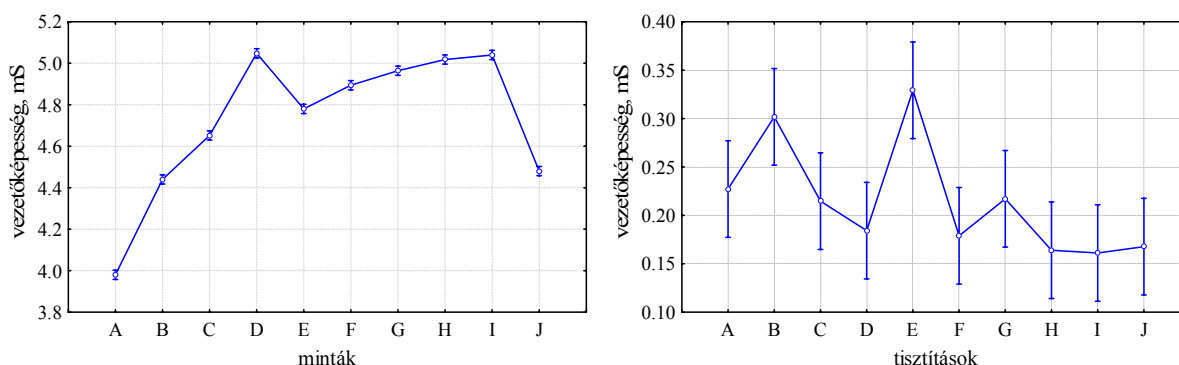


**43. ábra** Almaléminták pH-jának növekedése a mérési ismétlések függvényében

Az 42. ábra b) részét, valamint a 22. táblázat alsó részét megfigyelve, látható, hogy az egyes minták tisztító folyadékainak ismétlések szerint a pH-ja az első ismétlést megelőzően - egy a továbbiakhoz képest – nagyobb (6 körüli) értéket mutat. Amely szignifikánsan különbözik a további minták tisztító folyadékainak ismétléseitől, amely ismétlések közt (egy kivétellel) már nincs szignifikáns különbség a pH tekintetében. Ennek a magyarázata, hogy a tisztító folyadék (desztillált víz) pH-ja semleges körüli, de a kis iontartalom (kvázi ionmentes) miatt nehezen mérhető. Amikor azonban ebbe ettől eltérő pH-jú anyag (itt almalé) kerül, ez nagyban befolyásolja a pH értékét, viszont a következő hasonló mennyiségű minta átvitelekor már nem jelent jelentős változást a pH-ban.

A 44. ábra és a 23. táblázat a vizsgált almaléminták és tisztító folyadékaik vezetőképesség értékeire készített kéttényezős variancia analízis minták közötti különbségekre vonatkozó eredményeit és az azt követő Tukey teszt eredményeit tartalmazza.

Az 44. ábra a) része és a 23. táblázat felső része alapján jól látható, hogy az almaléminták között néhány kivételtől eltekintve szignifikáns különbség volt található a vezetőképesség tekintetében.



a) almaléminták (A-J)

b) almaléminták tisztító folyadécai (A-J)

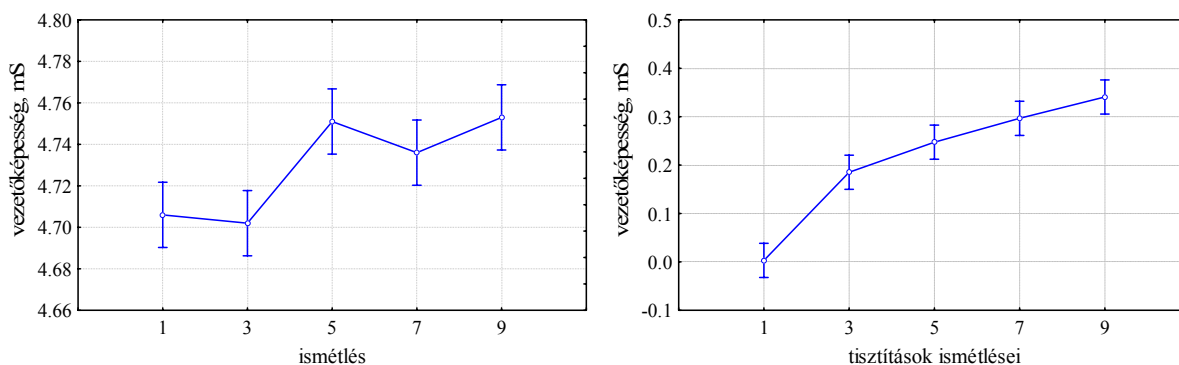
**44. ábra** Kéttényezős ANOVA eredménye a vezetőképességre: a) minták, b) tisztító folyadékok minták szerinti vizsgálatára

Ezzel szemben, a 44. ábra b) része és a 23. táblázat alsó része alapján látható, hogy az egyes minták tisztító folyadékainak vezetőképesség értékeiben igen nagy szórás mutatkozott. Ezért az esetek nagy részében nem volt szignifikáns különbség a különböző minták tisztító folyadékai közt vezetőképesség tekintetében.

**23. táblázat** Tukey teszt eredménye (elsőfajú hiba értéke) a **minták** (a táblázat felső része) és a minták **tisztító folyadécai** (a táblázat alsó része) közötti különbségek vizsgálatára vezetőképesség alapján

minta	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
A		1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
B	-		1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	-
C	-	-		1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
D	-	5%	-		1%	1%	1%	-	-	1%
E	-	-	-	1%		1%	1%	1%	1%	1%
F	-	5%	-	-	1%		1%	1%	1%	1%
G	-	-	-	-	-	-		5%	1%	1%
H	-	5%	-	-	1%	-	-		-	1%
I	-	1%	-	-	1%	-	-	-		1%
J	-	5%	-	-	1%	-	-	-	-	

A vizsgált almaléminták és tisztító folyadékok vezetőképesség értékeinek ismétlések közötti különbségekre vonatkozó értékelésének kéttényezős variancia analízisnek és az azt követő Tukey tesztnek az eredményeit a 45. ábra és a 24. táblázat mutatja be.



a) almaléminták ismétlései

b) almaléminták tisztító folyadékok ismétlései

**45. ábra** Kéttényezős ANOVA eredménye a vezetőképességre: a) minták, b) tisztító folyadékok ismétlések szerinti vizsgálatára

A 45. ábra a) része, valamint a 24. táblázat felső része alapján jól látható, hogy a vizsgált almaléminták ismétlései szerint a vezetőképesség tekintetében nem volt egyértelmű trend és jelentős változás, csak a második tizedesben volt különbség tapasztalható. Ez nem meglepő, hiszen a vezetőképesség esetében (a pH-val ellentétesen) az almalémintáknak relatíve nagy vezetőképessége van, így az ettől jóval kisebb vezetőképességgel rendelkező desztillált víz átkerülése nem okozott jelentős változást.

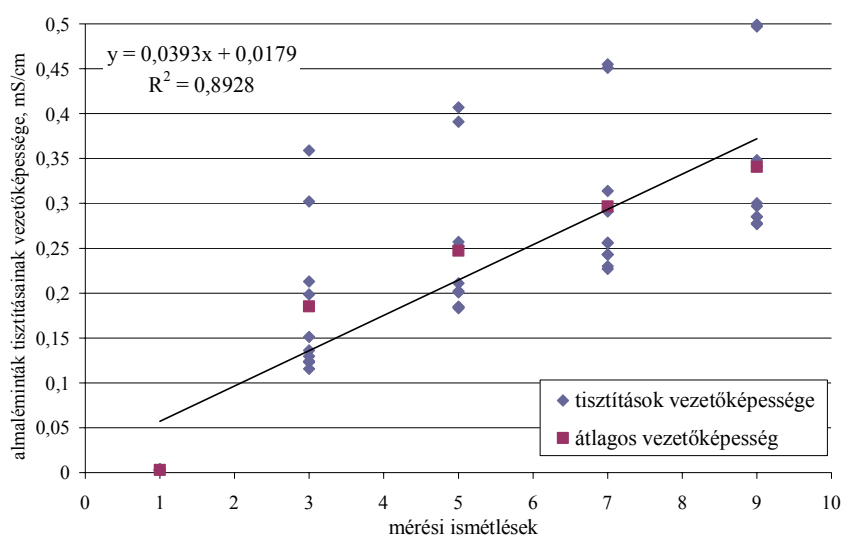
**24. táblázat** Tukey teszt eredménye (elsőfajú hiba értéke) a **minták** ismétlései közötti különbségek vizsgálatára (a táblázat felső része) és a **tisztító folyadékok** ismétlései közötti különbségek (a táblázat alsó része) vizsgálatára vezetőképesség alapján

ismétlés	1	3	5	7	9
1		-	1%	-	1%
3	1%		1%	5%	1%
5	1%	-		-	-
7	1%	1%	-		-
9	1%	1%	1%	-	

Ezzel szemben, a 45. ábra b) részét, valamint a 24. táblázat alsó részét megfigyelve látható, hogy az egyes minták tisztító folyadékok vezetőképessége folyamatos növekedést mutat a mérési ismétlések szerint. A vizsgált ismétlések nagy részében szignifikáns volt a különbség

( $\alpha=1\%$ ), (ettől csak három egymást követő ismétlés esetében volt eltérés). A folyamatos növekedés a teljes mérés alatt kb.  $0,4 \text{ mScm}^{-1}$  (0-ról  $0,4$ -re) növekedést jelentett. A jelenség azzal magyarázható, hogy a tisztító folyadék (desztillált víz) vezetőképessége nagyon kicsi (a kevés oldott komponens miatt), míg az almaleveké ettől jóval nagyobb ( $4\text{-}5 \text{ mScm}^{-1}$  körüli érték), így minden alkalommal, amikor a szenzorfej mintából a tisztító folyadékba átvisz, annak növekedik a vezetőképesség értéke.

Az átlagos vezetőképesség növekedés meghatározásához, ábrázoltam az almalevek tisztító folyadékainak vezetőképességét a mérési ismétlések függvényében és trendvonalat illesztettem az egyes ismétlések során mért átlagos vezetőképesség értékekre (46. ábra).



**46. ábra** Almaléminták tisztító folyadékainak vezetőképessége a mérési ismétlések függvényében

Az eredmények azt mutatták, hogy az egyenes meredeksége  $0,04$ , mely szerint átlagosan mintegy  $0,04 \text{ mScm}^{-1}$ -rel emelkedik az almaléminták tisztító folyadékainak a vezetőképessége mérési ismétlésenként.

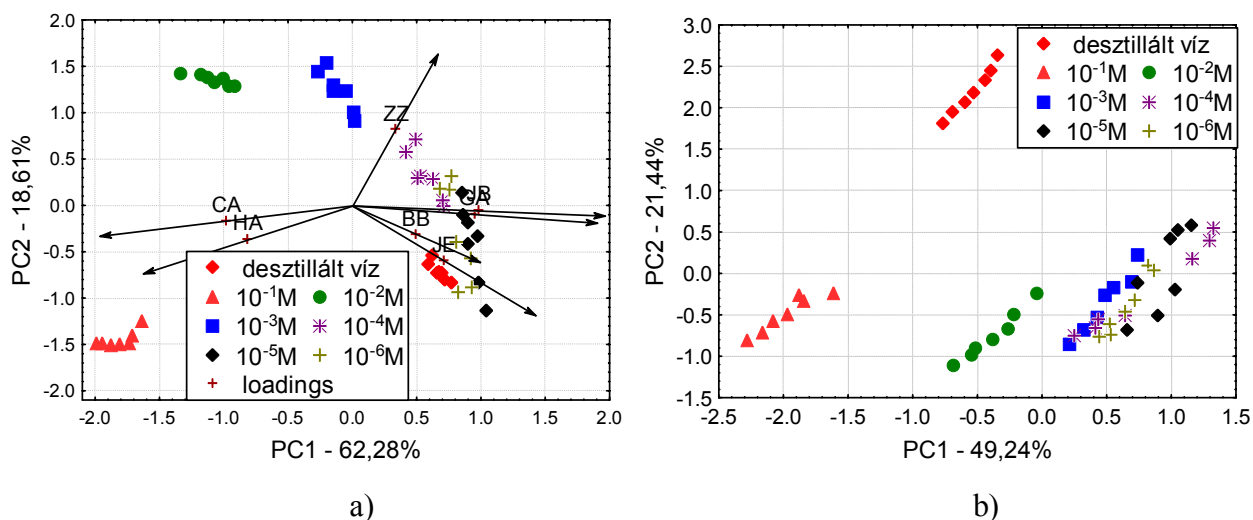
**Összefoglalóan megállapítottam**, hogy három nagyságrendnél nagyobb hígítási eltérésű minta egy szekvenciában történő elemzése a keresztzennyeződés zavaró hatásának megjelenését okozza. Megállapítottam továbbá, hogy az almalevekkel végzett kísérletek azt mutatták, hogy a mérés során a szenzorfej (referencia elektród, szenzorok és keverőelem) által átvitt folyadék, mind az almaléminták, mind pedig azok tisztító folyadékainak pH-ját és vezetőképességét szignifikánsan módosítja. Ezek az eredmények bizonyítják, hogy a jelenség zavart okozhat az elektronikus nyelv mérésekben.

### 5.3 Memória hatás elemzése

A memóriahatást modell oldatokon, almaleveken, szójaleveken és instant kávékon elemeztem.

#### 5.3.1 Memória hatás vizsgálata NaCl modelloldatokkal

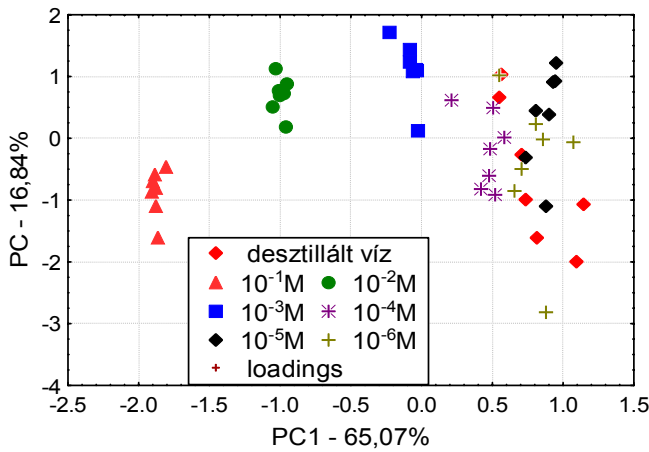
A NaCl oldatokból készített koncentráció sor és tisztító folyadékoknak elektronikus nyelvvel történő mérési eredményeinek főkomponens-elemzés ábráit mutatja be a 47. ábra és 48. ábra.



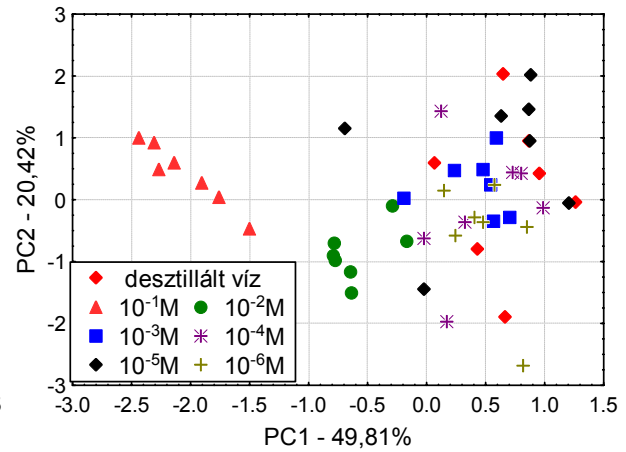
**47. ábra** Növekvő koncentráció sorrendjében mért különböző koncentrációjú NaCl modell oldatok főkomponens-elemzése: a) NaCl modell oldatok, b) tisztító folyadékok

Mérési sorrend: desztillált víz → 10<sup>-6</sup> → ... 10<sup>-2</sup> → 10<sup>-1</sup>M

A minták növekvő koncentráció sorrendjében történő mérésének eredménye jól elkülöníthető mintacsoportokat eredményezett a főkomponens térképen (47. a) ábra). A mintacsoportok sorrendje az első főkomponens mentén megfelel a minták koncentráció szerinti sorrendjének. A 10<sup>-5</sup> és 10<sup>-6</sup> M koncentrációjú NaCl minták mérési pontjai is viszonylag jól elkülönültek a PCA-n és a desztillált víz mérési pontjaitól is egyértelmű elkülönülést mutattak. Az egyes minták mérését követő 20 másodperces tisztítások tisztító folyadékoknak mérési adatait értékelve (47. b) ábra) mintákra kapott mintázathoz nagyon hasonló elrendezés figyelhető meg. Tehát a tisztítás végére a szenzorjelek még mutatják a korábban mért minta hatását. A minták mérését véletlen sorrendben is elvégeztem. A kapott eredmények főkomponens elemzés ábráit mutatja be a 48. ábra.



a)

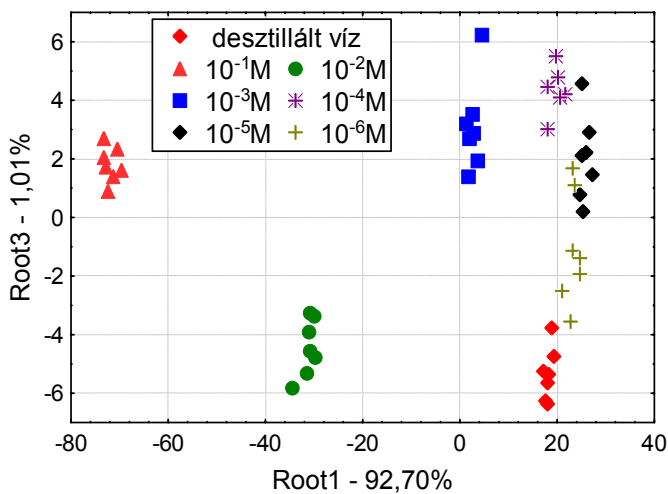


b)

**48. ábra** Véletlen sorrendben mért különböző koncentrációjú NaCl modell oldatok főkomponens-elemzése: a) NaCl modell oldatok és b) tisztító folyadékok

A véletlen sorrendben történő mérés a nagyobb koncentrációk esetében a korábbiakhoz hasonló eredményeket adott. A 48. a) ábra alapján látható, hogy a mintacsoportok sorrendje PC1 szerint a minták koncentrációjának megfelelő. Azonban az is megfigyelhető, hogy a korábbi méréssel szemben a kisebb koncentrációjú minták csoportjai ( $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  M) nem mutatnak egyértelmű elkülönülést és a desztillált víz csoportjával is átfedést adnak. A tisztító folyadékok elemzését elvégezve (48. b) ábra) a korábbiakkal szintén ellentétes eredmény tapasztalható, a két legnagyobb koncentrációjú minta tisztító folyadékait kivéve nem volt egyértelmű elkülönülés a mintacsoportok között.

Míg a sorrendben történő mérésnél egy jól ismételhető, mintára jellemző egyensúly tud kialakulni, a véletlen elrendezésnél egyes esetekben nagy koncentráció különbségű minták mérése követi egymást, mely azt okozhatja, hogy az adott mintára kapott szenzorjelek hatással vannak a



**49. ábra** Növekvő koncentráció sorrendjében mért különböző koncentrációjú NaCl modell oldatok elemzése lineáris diszkriminancia-elemzéssel

korábban mért minta által.

A két eltérő mérési módszer során különbözőképpen felmerülő memória-hatás számszerű kifejezése érdekében a mérési eredményeket lineáris diszkriminancia-elemzéssel dolgoztam fel. A minták növekvő koncentráció sorrendjében történő mérésének diszkriminancia-elemzés ábráján (49. ábra) jól látható, hogy a nagyobb koncentrációjú minták csoportjai az első változó mentén a koncentrációjuknak megfelelő sorrendben helyezkednek el.

A kisebb koncentrációjú minták csoportjai között a harmadik változó mentén (49. ábra) volt a legszembetűnőbb elkülönülés.

A csoportok elkülöníthetőségét és a felállított modell robusztusságát (3 szoros kereszt-validációt alkalmazva) mutatja be a 25. táblázat. A kereszt-validáció eredménye azt mutatja, hogy csak a két legkisebb ( $10^{-5}$  és  $10^{-6}$  M) koncentrációjú minta esetében volt téves csoportosítás. A felállított klasszifikációs modell összességében 91%-os pontosságú besorolásra képes.

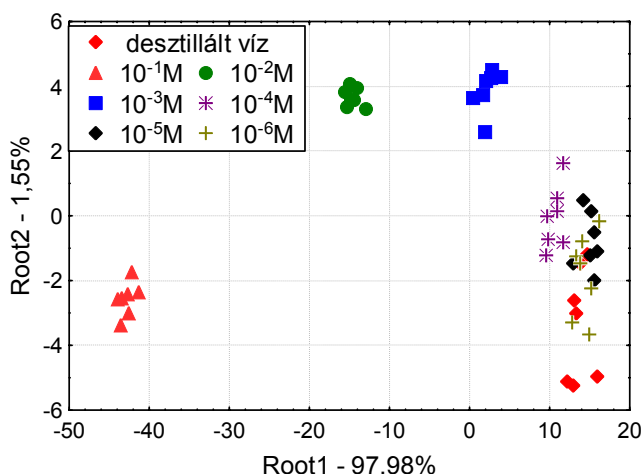
**25. táblázat** Növekvő koncentráció sorrendjében mért különböző koncentrációjú NaCl modell oldatok lineáris diszkriminancia-elemzésének kereszt-validációs táblázata (DV: desztillált víz)

eredeti		csoportba sorolás, %						
csoport	DV	$10^{-1}$ M	$10^{-2}$ M	$10^{-3}$ M	$10^{-4}$ M	$10^{-5}$ M	$10^{-6}$ M	összesen
DV	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-1}$ M	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-2}$ M	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-3}$ M	0,00	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-4}$ M	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	100,00
$10^{-5}$ M	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	100,00
$10^{-6}$ M	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>100,00</b>	100,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	<b>100,00</b>

eredeti		kereszt-validáció, %						
csoport	DV	$10^{-1}$ M	$10^{-2}$ M	$10^{-3}$ M	$10^{-4}$ M	$10^{-5}$ M	$10^{-6}$ M	összesen
DV	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-1}$ M	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-2}$ M	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-3}$ M	0,00	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-4}$ M	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	100,00
$10^{-5}$ M	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>88,89</b>	11,11	88,89
$10^{-6}$ M	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	55,56	<b>44,44</b>	44,44
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	144,44	55,56	<b>91,16</b>

A véletlen sorrendben történő mérés lineáris diszkriminancia-elemzésének ábrája (50. ábra) szerint a nagyobb koncentrációjú minták csoportjai az első változó mentén a koncentrációjuknak megfelelő sorrendben helyezkednek el, hasonlóan a növekvő koncentráció sorrendjében történő mérés eredményeihez. Azonban a kisebb koncentrációjú minták csoportjai között sem a második, sem a harmadik változó mentén nem volt egyértelmű elkülönülés.



**50. ábra** Véletlen sorrendben mért különböző koncentrációjú NaCl modell oldatok elemzése lineáris diszkriminancia-elemzéssel

A lineáris diszkriminancia-elemzés ábrán (50. ábra) tapasztaltakat a kereszt-validációs táblázat eredményei is alátámasztották (26. táblázat). Már a modellépítés szakaszában tapasztalható volt átfedés a desztillált víz és a legkisebb ( $10^{-6}$ ) koncentrációjú NaCl oldat csoportjai között. A kereszt-validáció eredménye pedig azt mutatta, hogy a két legkisebb koncentrációjú minta ( $10^{-5}$  és  $10^{-6}$ ) és a desztillált víz csoportjai között téves csoportosítás tapasztalható.

**26. táblázat** Véletlen sorrendben mért, különböző koncentrációjú NaCl modell oldatok lineáris diszkriminancia-elemzésének kereszt-validációs táblázata (DV: desztillált víz)

eredeti csoport	csoportba sorolás, %							
	DV	$10^{-1}$ M	$10^{-2}$ M	$10^{-3}$ M	$10^{-4}$ M	$10^{-5}$ M	$10^{-6}$ M	összesen
DV	<b>71,67</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	20,00	8,33	71,67
$10^{-1}$ M	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-2}$ M	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-3}$ M	0,00	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-4}$ M	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	100,00
$10^{-5}$ M	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	100,00
$10^{-6}$ M	21,67	0,00	0,00	0,00	0,00	13,33	<b>65,00</b>	65,00
Total	93,33	100,00	100,00	100,00	100,00	133,33	73,33	<b>90,95</b>
eredeti csoport	kereszt-validáció, %							
	DV	$10^{-1}$ M	$10^{-2}$ M	$10^{-3}$ M	$10^{-4}$ M	$10^{-5}$ M	$10^{-6}$ M	összesen
DV	<b>44,44</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	11,11	44,44	44,44
$10^{-1}$ M	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-2}$ M	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-3}$ M	0,00	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	0,00	100,00
$10^{-4}$ M	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>100,00</b>	0,00	0,00	100,00
$10^{-5}$ M	16,67	0,00	0,00	0,00	0,00	<b>72,22</b>	11,11	72,22
$10^{-6}$ M	44,44	0,00	0,00	0,00	0,00	11,11	<b>44,44</b>	44,44
Total	105,56	100,00	100,00	100,00	100,00	94,44	100,00	<b>80,16</b>

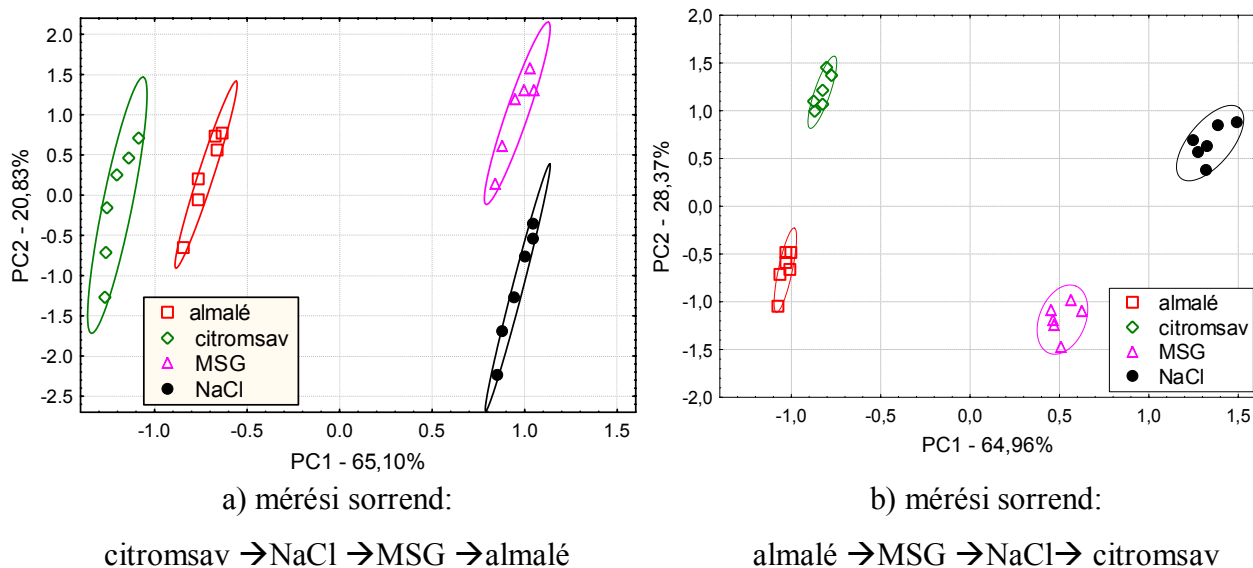


A felállított klasszifikációs modell összességében 80%-os pontosságú besorolásra képes, ami mintegy 11%-al gyengébb eredmény mint az előző mérési eredményre felállított modell esetében volt tapasztalható.

**Összefoglalóan megállapítottam**, hogy különböző koncentrációjú NaCl oldatok esetében romlik a lineáris diszkriminancia-elemzéssel végzett osztályozás hatékonysága, ha teljes véletlen elrendezésben történik a minták mérése és nem a növekvő koncentrációnak megfelelő szisztematikus elrendezésben, ami a memóriahatás következménye.

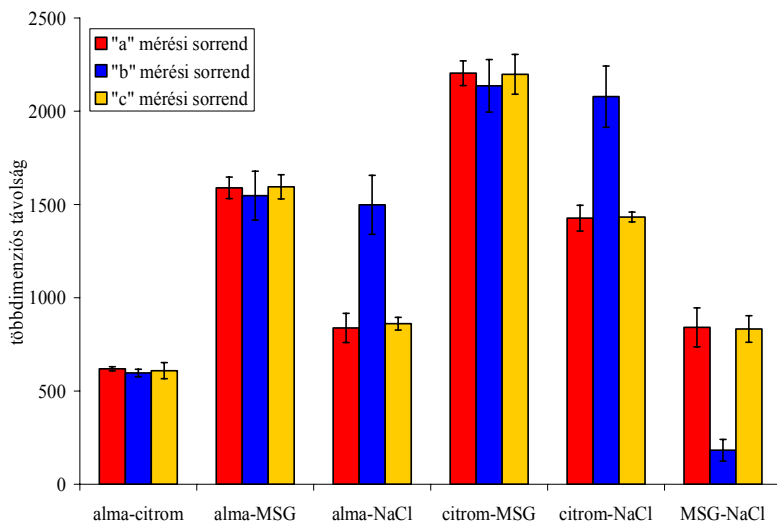
### 5.3.2 Memóriahatás vizsgálata almalémintákkal

A három eltérő mérési sorrendben lemerített különböző modelloldatok és almaléminták elemzéseinek főkomponens-elemzés ábrájából kettőt mutat be az 51. ábra. Az eredmények jól szemléltetik, hogy attól függően, hogy a minták sorrendje citromsav → NaCl → MSG → almalé elrendezést vagy almalé → MSG → NaCl → citromsav elrendezést követett a mérési szekvenciában, a főkomponens térben (PC1-PC2) a minta csoportok relatív helyzete módosult.



**51. ábra** Különböző minta sorrendben mért almaléminták és modelloldatok főkomponens-elemzése

Ezek után kiszámoltam a vizsgált minták csoportközepei közötti távolságokat (euklideszi távolság) a hétdimenziós (hét szenzor) térben. Amennyiben nem létezik a memória-hatás, akkor függetlenül attól, hogy a minták milyen sorrendben kerülnek elemzésre, a relatív helyzetük a többdimenziós térben megegyező kell legyen. Az 52. ábra szemlélteti a csoportok közti többdimenziós euklideszi távolságokat.



**52. ábra** Különböző minta sorrendben mért minták csoportközepei közti euklideszi távolságok

(hibasáv: kétszeres szórást mutatja)

„a” mérési sorrend:

citromsav → NaCl → MSG → almalé

„b” mérési sorrend:

almalé → MSG → NaCl → citromsav

„c” mérési sorrend:

almalé → MSG → citromsav → NaCl

Annak megállapítására, hogy a különböző minta sorrendben mért minták csoportközepei közötti többdimenziós euklideszi távolságok között van-e statisztikailag kimutatható különbség, egytényezős variancia analízist, majd Tukey tesztet végeztem. Az eredmények azt mutatták, hogy az alma és citrom csoportjainak távolságai között mérési sorrendtől függően nem volt statisztikailag kimutatható különbség ( $p > 0,05$ ). A citromsav és MSG, valamint az almalé és MSG csoportok közötti távolságokra sem volt egyértelmű hatása a mérési sorrendnek. Azonban a maradék három párosítás (almalé és NaCl, citromsav és NaCl, valamint MSG és NaCl) csoportjai között egyértelmű ( $p < 0,01$ ) különbséget okozott a csoportok távolságában az alkalmazott mérési sorrend.

Az **almalé és a NaCl** oldatok közti többdimenziós távolság és a három párhuzamos mérés szórása:

- "a" mérési sorrend (citromsav → NaCl → MSG → almalé →) esetében:  $838,03 \pm 78,47$  intenzitás,
- "b" mérési sorrend (almalé → MSG → NaCl → citromsav →) esetében:  $1498,35 \pm 158,16$ .

A **NaCl és citromsav** oldatok közti többdimenziós távolság és a három párhuzamos mérés szórása:

- "a" mérési sorrend esetében:  $1426,72 \pm 69,45$  intenzitás,
- "b" mérési sorrend esetében:  $2078,53 \pm 164,12$  intenzitás.

A **MSG és NaCl** oldatok közti többdimenziós távolság és a három párhuzamos mérés szórása:

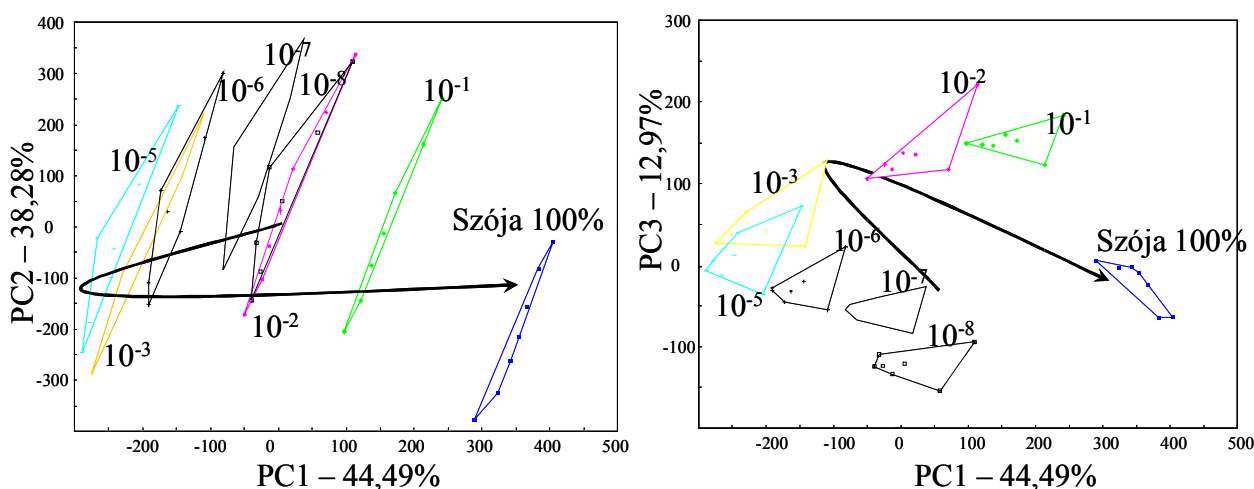
- "a" mérési sorrend esetében:  $841,10 \pm 104,30$  intenzitás,
- "b" mérési sorrend esetében:  $1182,33 \pm 57,87$  intenzitás.

**Összefoglalóan megállapítottam** hogy, 100%-os almalevek, valamint modelloldatok eltérő sorrendű mérésekor az egyes mintacsoportok többdimenziós euklideszi távolsága szignifikánsan eltér egymástól, ez a memóriahatás következménye.

### 5.3.3 Memória hatás vizsgálata különböző koncentrációjú szójalevekkel

A különböző koncentrációjú szójalevek eredményeinek főkomponens térképeit (PC1-PC2 és PC1-PC3) az 53. ábra mutatja be. Az első két főkomponens alapján jól látható, hogy a minták csoportjai a 100%-os mintától a  $10^{-5}$  koncentrációjú mintáig PC1 szerint megfelelő sorrendben helyezkednek el. A kisebb koncentrációjú minták csoportjai, azonban ezt a trendet megtörve fordított tendenciát írnak le. A PC1-PC3 térképen észrevehető, hogy ez az elrendeződés spirálszerű formát mutat. A PC1 függvényében mind a PC2 és mind a PC3 szerinti elrendezésben a minták csoportjai visszakanyarodó tendenciát mutatnak, ami nemcsak a növekvő koncentrációt, hanem a mérési sorrendet is mutatja.

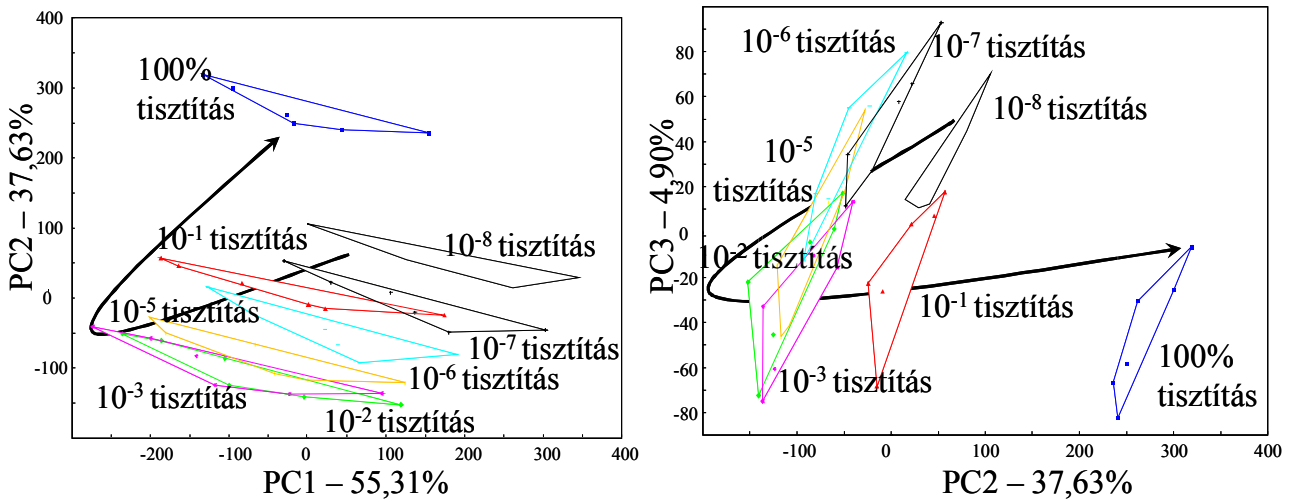
A szenzorokon lejátszódó kémiai folyamatok, kötődések nyomon követése szinte lehetetlen. Azonban ennek a trendnek a kialakulása arra engedhet következtetni, hogy miután az első mérési kör végén a legtöményebb minta (100%) után a legkevésbé koncentrált ital következik, a trend megfordulásáig egy „tisztulási folyamat” játszódik le. Tehát a 100%-os mintában a membrán felülete a nagy koncentráció miatt telítődik, majd ez egy lényegesen kisebb koncentrációjú mintában elkezdi oldódni. Ez a folyamat mindaddig folytatódik, míg nem ér el a szenzor egy olyan töménységű mintához, amely már nem a komponensek kioldódását, hanem a fokozatos visszakötődését eredményezi.



53. ábra Különböző koncentrációjú szójalevek főkomponens-elemzése

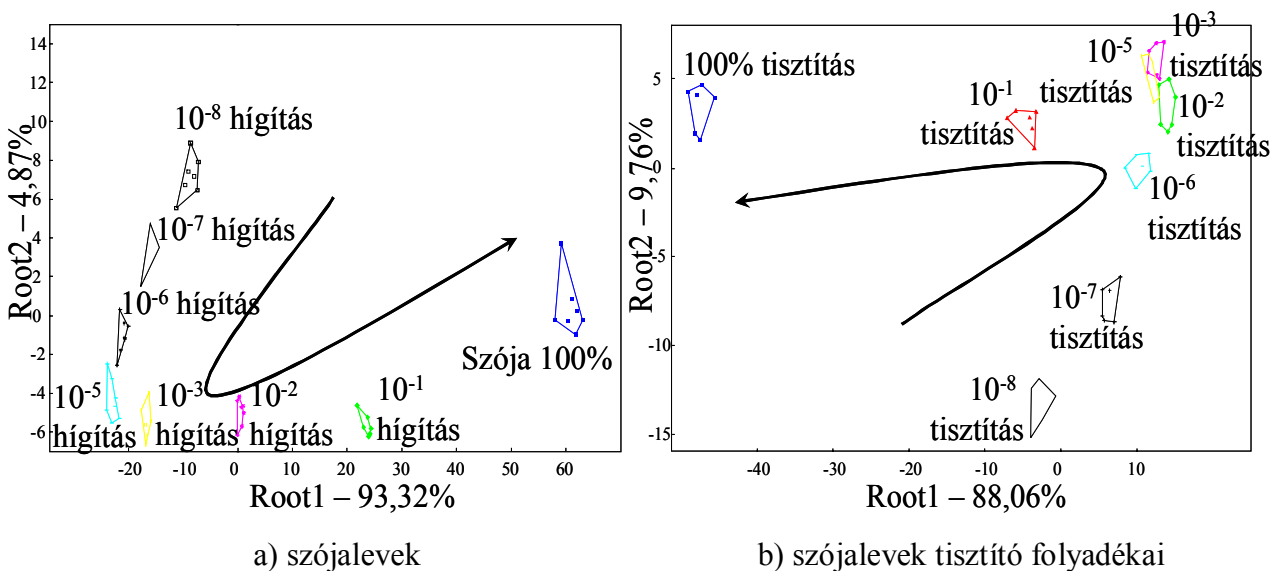
Mérési sorrend:  $10^{-8} \rightarrow 10^{-7} \rightarrow \dots 10^{-1} \rightarrow 100\%$

A mérések során minden mintának saját tisztító folyadékra volt (desztillált víz). Ezek során is rögzítettem a szenzorjeleket és a kapott eredményeket PCA-val dolgoztam fel (54. ábra). A korábbi feltevéseknek megfelelően a mintáknál már tapasztalt csoport-elrendeződés a tisztító folyadékoknál is megfigyelhető, főként a PC2 és PC3 mentén. Tehát a tisztítási folyamat végén a szenzorjelekre még hatással vannak a korábbi minták és a szenzorok így merülnek be a következő mintába.



**54. ábra** Különböző koncentrációjú szójalevek tisztító folyadékaik főkomponens-elemzése  
Mérési sorrend:  $10^{-8} \rightarrow 10^{-7} \rightarrow \dots 10^{-1} \rightarrow 100\%$

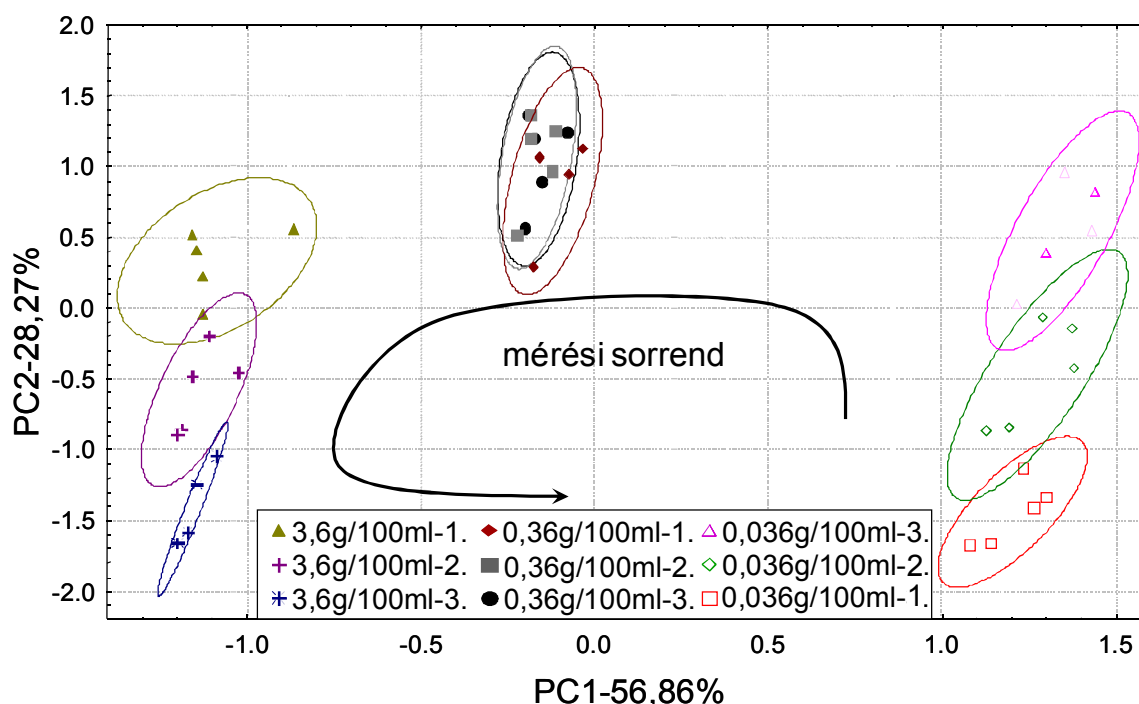
A különböző koncentrációjú szójalémintákra és azok tisztító folyadékaikra kapott szenzorjeleket lineáris diszkriminancia-elemzéssel is feldolgoztam (55. ábra). Az eredmények a PCA ábráknál tapasztaltakkal megegyezők. Mind a különböző koncentrációjú minták csoportjai, mind pedig a tisztító folyadékaik csoportjai a fentiekben részletesen leírt trendet mutatták. Továbbá, a DA háttéréből adódóan a kisebb szórású csoportoknál még látványosabban kitűnik, hogy a tisztító folyadékokra kapott elrendeződés (55. b) ábra) a mintákra kapotthoz (55. a) ábra) nagyon hasonló mintázatot mutat.



**55. ábra** Különböző koncentrációjú a) szójalevek és b) tisztító folyadékaik lineáris diszkriminancia-elemzése. Mérési sorrend:  $10^{-8} \rightarrow 10^{-7} \rightarrow \dots 10^{-1} \rightarrow 100\%$

### 5.3.4 Memóriahatás vizsgálata különböző koncentrációjú instant kávémintákkal

A memóriahatás jól megfigyelhető a különböző koncentrációjú instant kávéminták elemzésének eredményein is. A főkomponens-elemzésen (56. ábra) látható a három különböző koncentrációjú (0,036g/100ml-es, 0,36g/100ml-es, 3,6g/100ml-es) mintacsoport elkülönülése, PC1 szerint. Észrevehetjük, hogy míg a 3,6g/100ml-es és a 0,036g/100ml-es minták mérési ismétlései, az adatok varianciájának több mint 28%-át tartalmazó második főkomponens mentén közel azonos nagyságú eltéréseket mutatnak, a 0,36g/100ml-es minták teljesen átfedésben vannak. Az is megfigyelhető, hogy a csoportok elhelyezkedése a mérési sorrenddel megegyező tendenciát mutatnak. Ez alátámasztja a memóriahatást, mely szerint a szenzorok felületén az első helyen lévő 3,6g/100ml-es mintába érkezéskor elkezdnek megkötődni a mért összetevők, amely egy folyamat, ezért különböznek a három azonos (3,6g/100ml-es) koncentrációjú mintára kapott pontok. Ezek után a 0,036g/100ml-es koncentrációjú mintáknál egyfajta lemosódása következik be a megkötött összetevőknek. Ez okozza az ellentétes irányú elhelyezkedését az azonos (0,036g/100ml-es) koncentrációjú mintákra kapott pontoknak. A köztes 0,36g/100ml-es koncentrációjú minták mérési ismétléseinek a csoportjai nem mutatnak ilyen elkülönülést, ami pedig azt jelenti, hogy a két szélsőérték között itt egy átmeneti helyzet alakul ki.



**56. ábra** Különböző koncentrációjú instant kávéminták mérésének főkomponens-elemzése  
Mérési sorrend: 0,036g/100ml-1. → 0,036g/100ml-2. → 0,036g/100ml-3. → 0,36g/100ml-1. →  
0,36g/100ml-2. → 0,36g/100ml-3. → 3,6g/100ml-1. → 3,6g/100ml-2. → 3,6g/100ml-3. minta

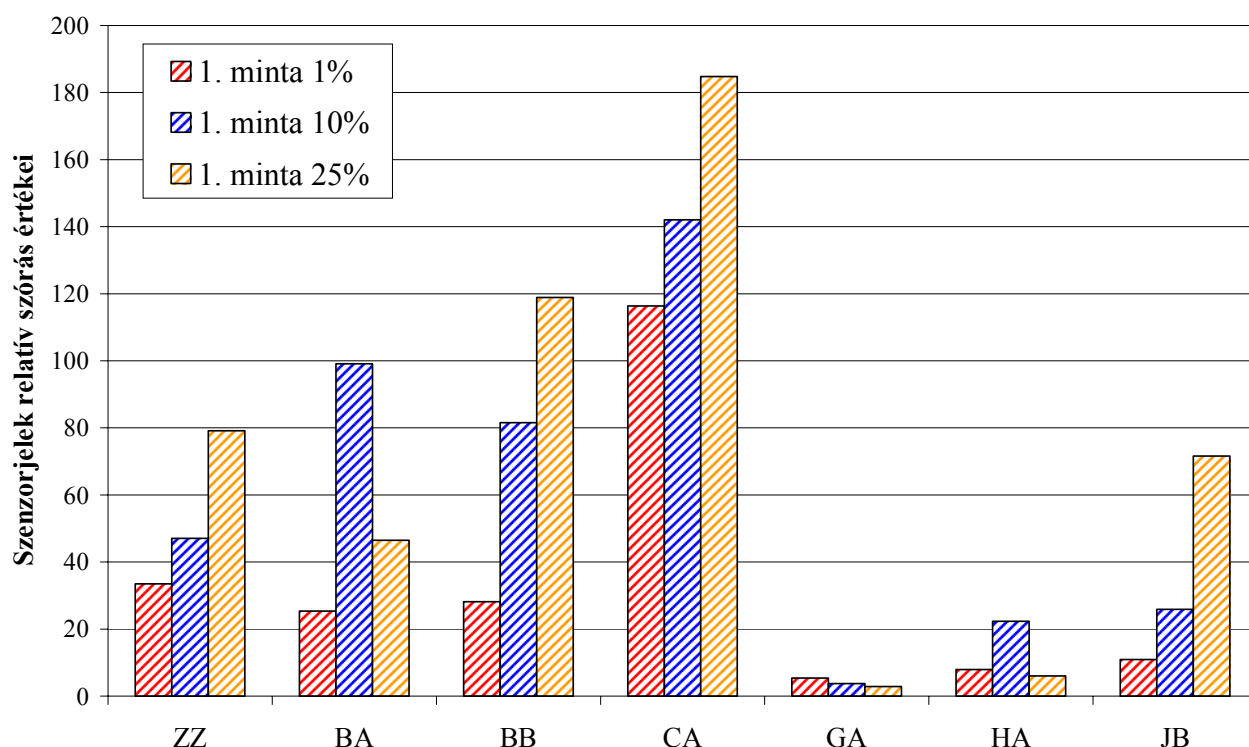
**Összefoglalóan megállapítottam**, hogy instant kávé italokon végzett kísérleteknél két nagyságrendnyi koncentráció különbségű minták elemzése esetén is fellép a memóriahatás.

## 5.4 Optimális mérési koncentráció megállapítása

Az előző fejezetekben (5.2 és 5.3) tapasztaltak szerint megállapítható, hogy mind a keresztszennyeződés, mind pedig a memóriahatás jelentős mértékben függ a vizsgált minták koncentrációjától. Következésképpen, célszerű megállapítani a vizsgálandó mintákra vonatkozó optimális koncentrációt, amely esetében ezek a zavaró hatások minimálisra csökkenthetőek.

### 5.4.1 Szója italok optimális mérési koncentrációjának meghatározása

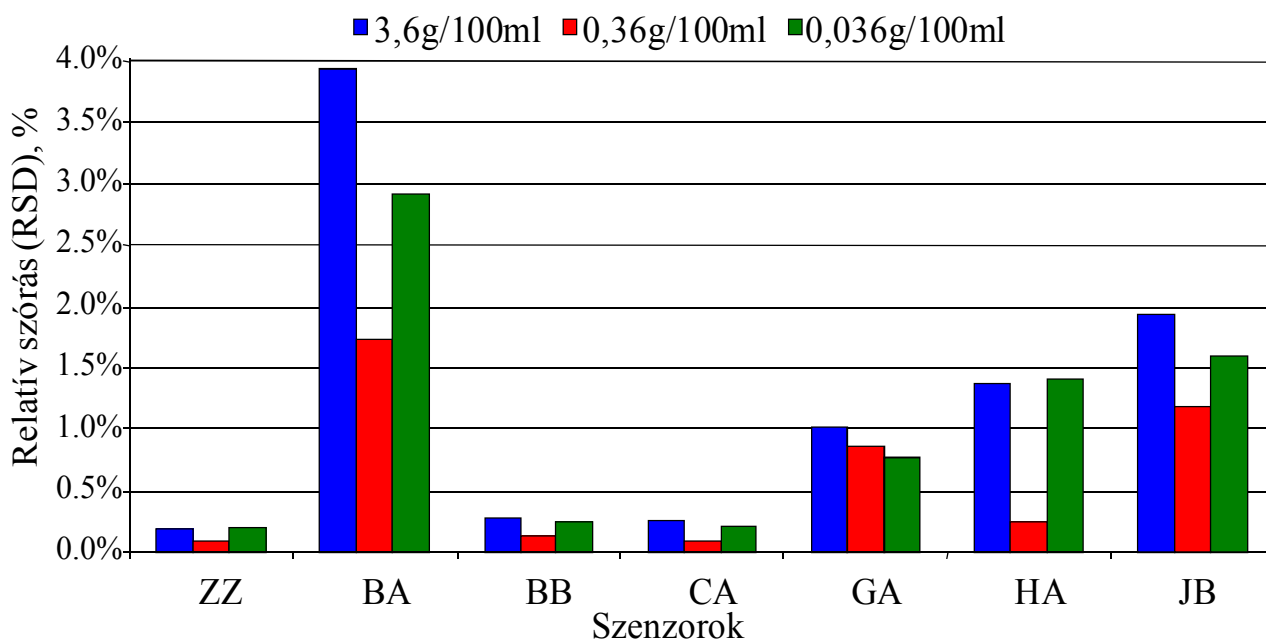
Az 57. ábra az öt vizsgált szójaital mintából egy átlagos eredményt adó mintának a relatív szórás értékeit (RSD) mutatja be. A relatív szórás kiszámításához az egyes szenzorokra kapott szórás értékeket elosztottam a szenzorra kapott átlaggal. Jól látható, hogy (a GA szenzor kivételével) minden esetben a 100 szoros hígítású, 1%-os minta szórása a legkisebb, tehát ennél a koncentrációnál célszerű folytatni a méréseket. Ez a megállapítás a szójalevek koncentrációsor elemzésére kapott eredményekkel is egybevág (53. ábra). Ez volt az a legkisebb koncentráció, amely esetében még egyértelmű elkülönülés volt tapasztalható.



57. ábra Szójaital három különböző koncentráción történő elektronikus nyelv elemzésének szenzorokénti relatív szórás értékei

## 5.4.2 Instant kávék optimális mérési koncentrációjának meghatározása

Az 56. ábra kapcsán már láttuk, hogy az instant kávéminták esetében a három vizsgált koncentráció közül a 0,36g/100ml-es minták esetében volt a legkisebb a mérések közötti szórás. Ezek után kiszámítottam az egyes koncentrációkhoz tartozó szenzorjelek relatív szórásait. A szenzorjelek vizsgálata során, az RSD értékekből is kiderül (58. ábra), hogy a szenzorok (GA szenzor kivételével) a 0,36g/100ml-es mintára adják a legkisebb relatív szórást.



58. ábra: Különböző koncentrációjú instant kávéminták elektronikus nyelvvel mért eredményeinek szenzoronkénti relatív szórás értékei

**Összefoglalóan megállapítottam,** hogy a tesztelt folyékony élelmiszereknél a mérési eredmények szórása függ a vizsgált minták koncentrációjától, tehát meghatározható olyan optimális koncentráció tartomány, amely esetében csökkenthető a mérésen belüli szórás.

## 5.5 Driftkorrekciós módszerek összehasonlítása

Az előbbi négy alfejezetben (5.1-5.4) tárgyaltak szerint összefoglalható, hogy a zavaró hatások lehető legkisebb mértékre csökkentéséhez az alábbiakat kell figyelembe venni:

- A méréseket állandó hőmérsékleten kell végezni, amennyiben erre nincs mód, számolni kell azzal, hogy a hőmérséklet okozta drift nem minden esetben korrigálható lineáris transzformációval.
- A keresztzennyeződés és a memóriahatás csökkentéséhez javasolt:
  - o a mintákat az összehasonlítás alapjául szolgáló mérések során alkalmazott sorrendnek megfelelően mérni,
  - o a mintára jellemző optimális mérési koncentrációt meghatározni,
  - o nagyon eltérő összetételű mintamátrixokat több mérési szekvenciában vizsgálni.

Amint azt a szakirodalomban is olvashatjuk az ismert zavaró hatások minimalizálása mellett is, a szenzorok természetéből adódóan, számolni kell a szenzorjelek időbeli driftjével. Következésképpen, az eltérő időben végzett mérések eredményeinek összevethetősége érdekében driftkorrekciós módszer alkalmazására van szükség. Kutatásaim során kidolgoztam egy driftkorrekciós módszert, amihez az alábbi gondolatmenettel jutottam el.

A tapasztalatok azt mutatták (melléklet 9.7 fejezet), hogy a szenzorok öregedése során nem csak szenzorjel eltolódás, hanem érzékenység változás is fellép. A driftkorrekcióhoz ezért nem lehet elég egyetlen referencia pont rögzítése. Abban az esetben, ha az érzékelőnk egy komponensre lenne szelektív (pl. pH elektród), akkor az adott komponensből készített legalább két eltérő koncentrációjú oldatra lenne szükségünk (pH mérő elektród esetében pl. pH=7 és 4 pufferek) a driftkorrekcióhoz.

Az Astree elektronikus nyelv szenzorai keresztérzékeny érzékelők, tehát elméleti megközelítés szerint, a keresztérzékenység miatt (minden szenzor minden oldott anyagra való érzékenysége), minden számba vehető komponensre kellene vizsgálni a szenzoronkénti érzékenység változást. Ez a gyakorlatban nem valósítható meg. Ennek megfelelően a módszer kidolgozása során arra törekedtem, hogy olyan referencia (driftkorrekciós) oldatokat használjak, amelyek a lehető legszélesebb spektrumban lefedik az egyes ízeket, de ugyanakkor jól reprodukálhatóan előállíthatók.

A driftkorrekció lényege, hogy minden egyes mérési alkalommal a driftkorrekciós mintákat (referencia mintákat) a szekvenciába helyezve a vizsgálandó mintákkal együtt mérjük (kémiai korrekció). Ezek után a matematikai korrekció következik.



A saját fejlesztésű matematikai driftkorrekció lényege, hogy a későbbi mérési napokon mért referencia oldatok adatait az első alkalommal (továbbiakban 0. mérés) felvett referencia oldatra vonatkozó értékekre transzformáljuk. Ezt a transzformációt szenzoronként kell elvégezni. Az 59. ábra bemutatja a matematikai driftkorrekció elvi lépéseit.

1. lépés: a 0. mérés során felvett eredmények kiugró érték kezelése.

2. lépés: az egyes referencia oldatokra vonatkozó mérési ismétlések átlagának kiszámítása szenzoronként. Ezek után a középértékek ábrázolása úgy, hogy az  $y = x$  legyen (kék pontok és kék folytonos vonal).

Ehhez az egyeneshez lesznek transzformálva a későbbi mérések értékei.

3. lépés: a következő mérési alkalom (1. mérés) eredményeinek kiugróérték

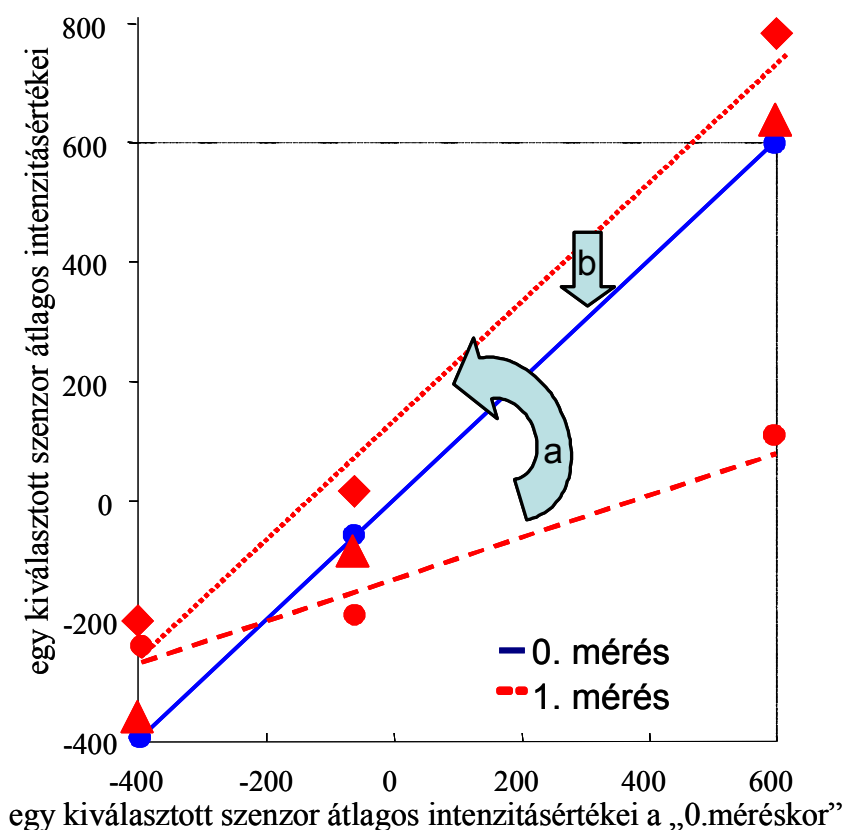
kezelt adataiból a referencia minták csoport középértékeinek kiszámítása. Ezek után az így kiszámított 1. mérés referencia minta csoportjainak középértékeit a 0. mérés középértékeinek a függvényében ábrázoljuk (piros pontok).

4. lépés: az így kapott pontokra legjobban illeszkedő egyenes paramétereinek meghatározása legkisebb négyzetek módszerével (piros szaggatott vonal).

5. lépés: a piros szaggatott vonal egyenletének transzformálása a kék folytonos (egyes meredekségű és nulla tengelymetszetű) egyenesre. Először a meredekség transzformálása történik forgatással („a” jelű nyíl), ez adja a piros rombuszokat és piros vonalat, majd lineáris eltolással („b” jelű nyíl) fejeződik be a transzformáció, ami a piros háromszögeket eredményezi.

Ezeket a lépéseket szenzoronként kell elvégezni.

A módszer akkor használható jól, ha a vizsgált minták adott szenzorra vonatkozó középértékei a referencia mintákra kapott középértékek közé esnek. Ehhez megfelelő referencia oldatokra van szükség, amelyek kiválasztásához előméréseket kell végezni.



59. ábra A matematikai driftkorrekció elvi vázlatja

### 5.5.1 Driftkorrekciós módszerek alkalmazása almalémintákon végzett mérésekre

Háromféle driftkorrekciós módszert hasonlítottam össze almaleveken végzett kísérletek eredményei alapján:

- a gyártó által nyújtott (továbbiakban **AlphaSoft**),
- **Holmin és munkatársai** (2001) által elektronikus nyelv mérési adataira fejlesztett és
- az általam kidolgozott (továbbiakban **saját fejlesztésű driftkorrekciós**

eljárást.

A méréseket öt héten keresztül, heti rendszerességgel ugyanazzal a mérési sorrenddel végeztem (továbbiakban 0., 1., 2., 3. és 4. heti mérés) a 4.5.1 fejezetben leírtak szerint. A kísérlethez 10-szeres hígítású almalét, valamint 0,01M citromsav, MSG és NaCl modelloldatokat használtam.

Az első négy alkalommal (továbbiakban **0., 1., 2. és 3. heti mérés**) minden lehetséges zavaró hatást igyekeztem kiszűrni. Ezért ennél a négy alkalomnál szabályozottan 25°C-on történtek a mérések és minden alkalommal új tisztító folyadék került az automata mintavevőbe.

Ezek után az ötödik alkalommal (továbbiakban **4. heti mérés**) a tisztító folyadékokat nem cseréltem ki, de a hőmérséklet ebben az esetben is 25°C-on szabályozott volt.

Az eredményeket lineáris diszkriminancia-elemzéssel dolgoztam fel. Az osztályozási modell felállítását a **0. heti mérés** eredményeire végeztem el, majd az így felállított modellbe vetítettem a további mérési napok adatait.

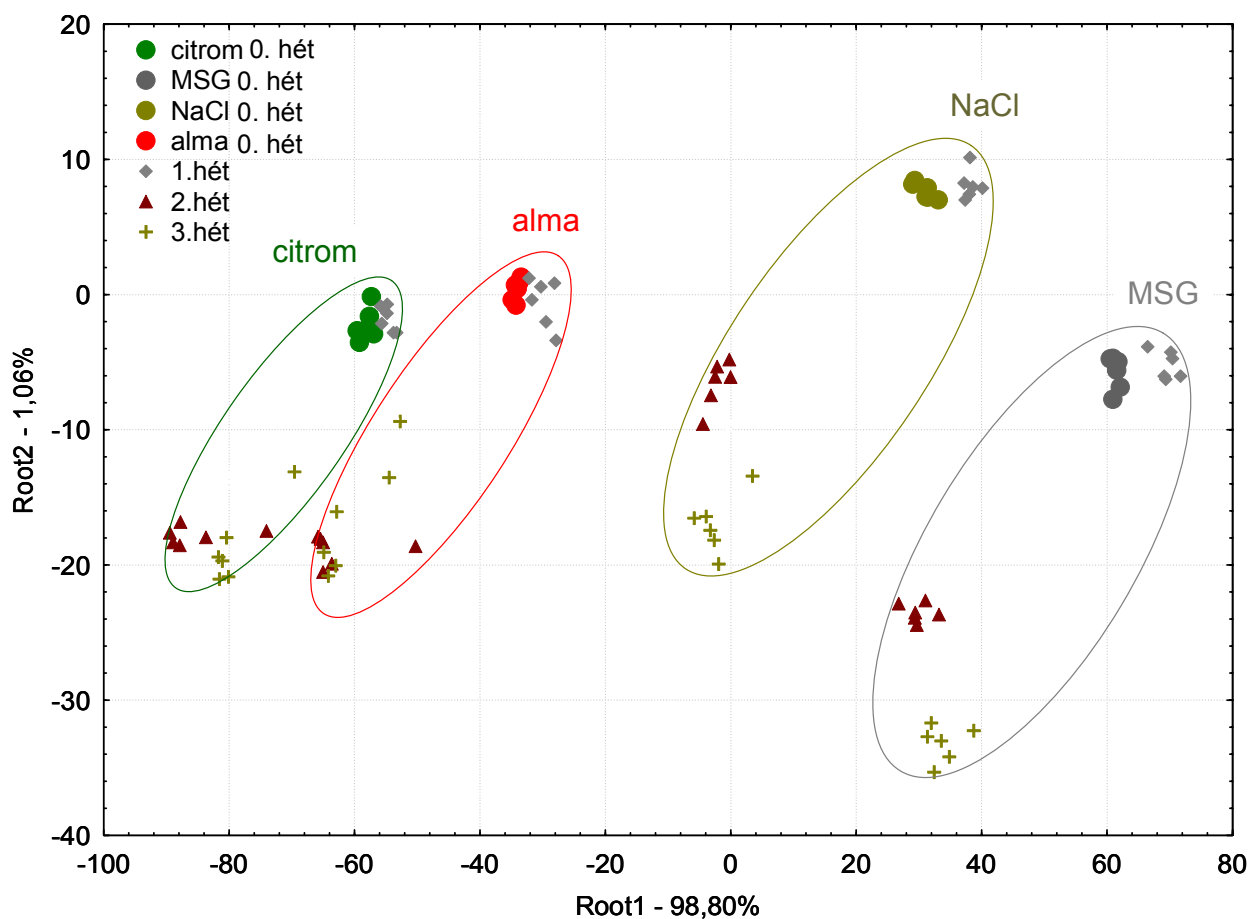
A 0. heti mérés eredményeire végzett háromszoros kereszt-validációt a 27. táblázat foglalja össze. Jól látható, hogy minden mérési pont a saját csoportjába került besorolásra, tehát 100%-os volt az osztályozás.

**27. táblázat** 0. heti mérés eredményire felállított lineáris diszkriminancia-elemzés modell háromszoros kereszt-validációjának eredménye

osztályok	osztályozás (%)	besorolt osztályok (%)			
		citrom	MSG	NaCl	alma
citrom	100,0	<b>100,0</b>	0,0	0,0	0,0
MSG	100,0	0,0	<b>100,0</b>	0,0	0,0
NaCl	100,0	0,0	0,0	<b>100,0</b>	0,0
alma	100,0	0,0	0,0	0,0	<b>100,0</b>
összesen	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

### 5.5.1.1 Driftkorrekció alkalmazása a zavaró hatások minimalizálása mellett 25°C-on

Az AlphaSoft driftkorrekciós módszert alkalmaztam: a 60. ábra az almalémintákon és a modell oldatokon, a zavaró hatások minimalizálása mellett végzett mérések (0., 1., 2. és 3. heti mérés) eredményinek lineáris diszkriminancia-elemzését mutatja. A zavaró hatások lehetséges legjobb kiszűrése mellett is jelentős drift volt tapasztalható ezzel a módszerrel már két héttel az első mérés után. A 60. ábra eredményeiből az is megfigyelhető, hogy a második és a harmadik hét mérési eredményeinek driftje nem azonos az 1. heti mérésével. Ez érvényes a különböző mintákra. Ez megerősíti azt a tényt, hogy az idő folyamán jelentős drift van a korrekció ellenére is.



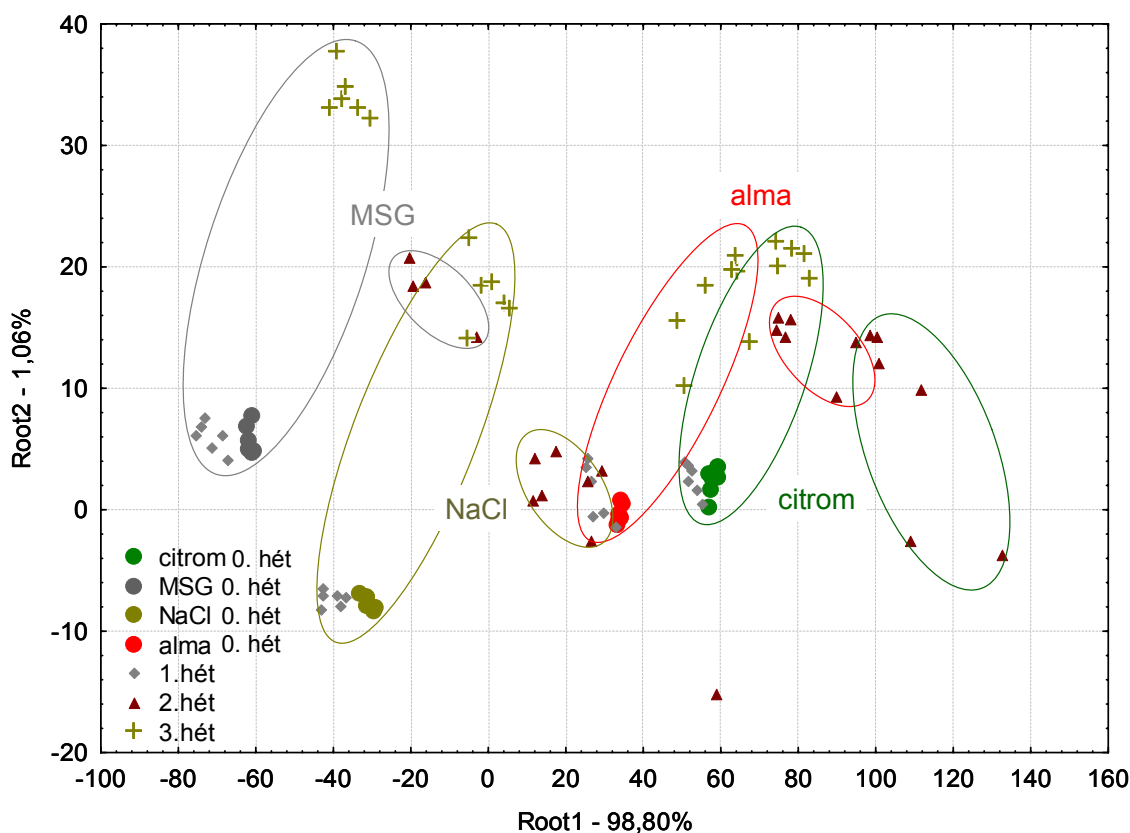
**60. ábra** Almalevek és referencia oldatok 0., 1., 2. és 3. heti mérésének diszkriminancia-elemzése  
Alphasoft driftkorrekciós módszert alkalmazva

A 0. heti mérés eredményeire felállított lineáris diszkriminancia-elemzés modellel osztályokba sorolva az 1., 2. és 3. heti mérés során AlphaSoft driftkorrekciós módszerrel kapott eredményeket az almaléminták 56,7%-a a citromsavminta csoportjába került (28. táblázat). Továbbá a többi referencia minta csoportjai közt is volt félrecsoportosítás. Az átlagos osztályozás 70,4% volt.

**28. táblázat** Almalevek és referencia oldatok 0., 1., 2. és 3. heti mérésének diszkriminancia-elemzése Alphasoft driftkorrekciós módszert alkalmazva

	osztályozás (%)	becsült osztályok (kereszt-validáció, %)			
		citrom	MSG	NaCl	alma
citrom	88,3	<b>88,3</b>	0,0	0,0	11,7
MSG	81,7	0,0	<b>81,7</b>	18,3	0,0
NaCl	68,3	0,0	6,7	<b>68,3</b>	25,0
alma	43,3	56,7	0,0	0,0	<b>43,3</b>
Összesen	70,4	145,0	88,3	86,7	80,0

**Holmin és munkatársai driftkorrekciós módszerét** (az ún. „component correction”-t) alkalmazva a 0., 1., 2. és 3. heti mérésekre, sok tekintetben rosszabb eredmény adódott (61. ábra), mint az AlphaSoft módszerrel (60. ábra). Ennek a módszernek hátránya, ahogy a szerzők is megfogalmazták, hogy csak akkor alkalmazható jól, ha a szenzorjel eltolódás minden minta esetében hasonló tendenciát mutat, mint a kiválasztott referenciaminta. Esetünkben ez nem így volt. Továbbá azt is tapasztaltam, hogy az egyes mintákra sem volt egyirányú a szenzorjel eltolódás az idő előrehaladtával, ezért nem volt jól alkalmazható ez a módszer.



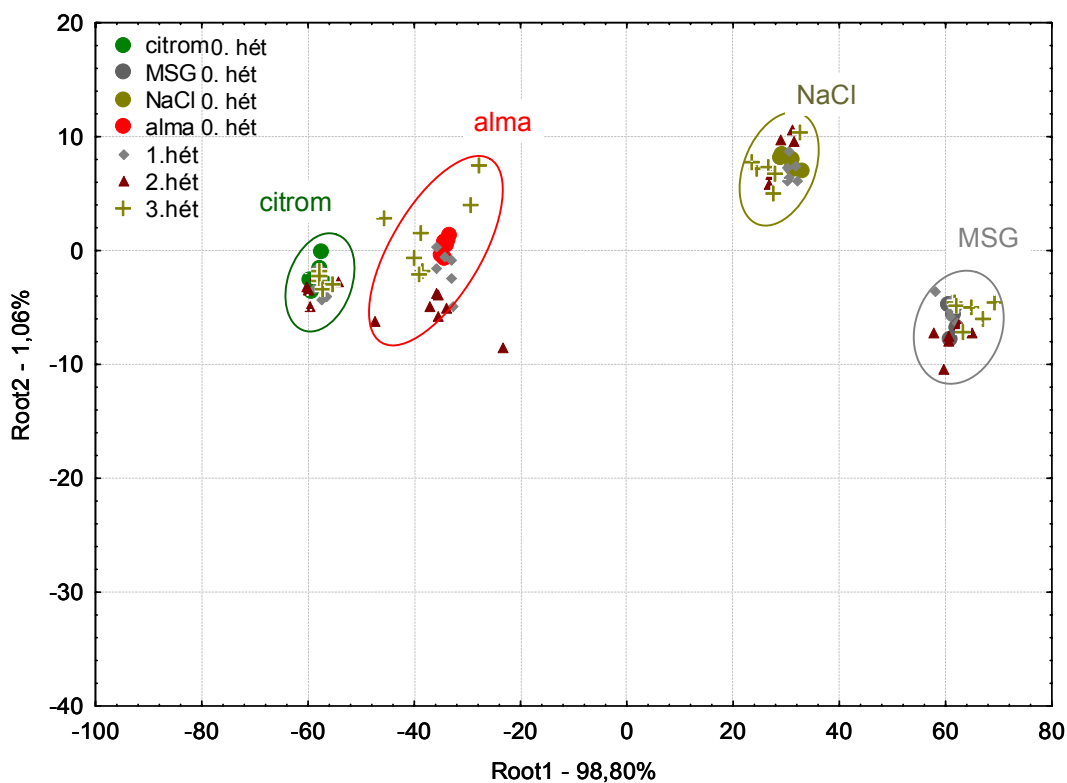
**61. ábra** Almalevek és referencia oldatok 0., 1., 2. és 3. heti mérésének diszkriminancia-elemzése Holmin és munkatársai driftkorrekciós módszerét alkalmazva

A 0. heti mérés eredményeire felállított lineáris diszkriminancia-elemzés modellel besorolva a Holmin és munkatársai módszerével kompenzált 1., 2. és 3. heti mérés során kapott mérési adatokat, az AlphaSoft eredményekhez hasonlóan, az almaminták 55,0%-a a citromsavminta csoportjába került besorolásra (29. táblázat). Az átlagos osztályozás is hasonló volt, 67,0%.

**29. táblázat** Almalevek és referencia oldatok 0., 1., 2. és 3. heti mérésének diszkriminancia-elemzése Holmin és munkatársai driftkorrekciós módszerével

osztályok	osztályozás (%)	becsült osztályok (kereszt-validáció, %)			
		citrom	MSG	NaCl	alma
citrom	88,5	<b>88,5</b>	0,0	0,0	11,5
MSG	74,4	2,6	<b>74,4</b>	19,2	3,8
NaCl	60,3	3,8	6,4	<b>60,3</b>	29,5
alma	45,0	55,0	0,0	0,0	<b>45,0</b>
összesen	67,0	149,9	80,8	79,5	89,9

A saját fejlesztésű driftkorrekciós módszert is alkalmaztam az eltérő időben mért almalevek mérési adatainak korrekciójára a három modelloldat eredményeinek kompenzálásával. A 0., 1., 2. és 3. hét mérési eredményeinek lineáris diszkriminancia-elemzését a 62. ábra mutatja be. Jól elkülönülő kis szórású csoportokba rendeződtek a mérési pontok, függetlenül attól, hogy melyik hét mérési eredményeiből származnak.



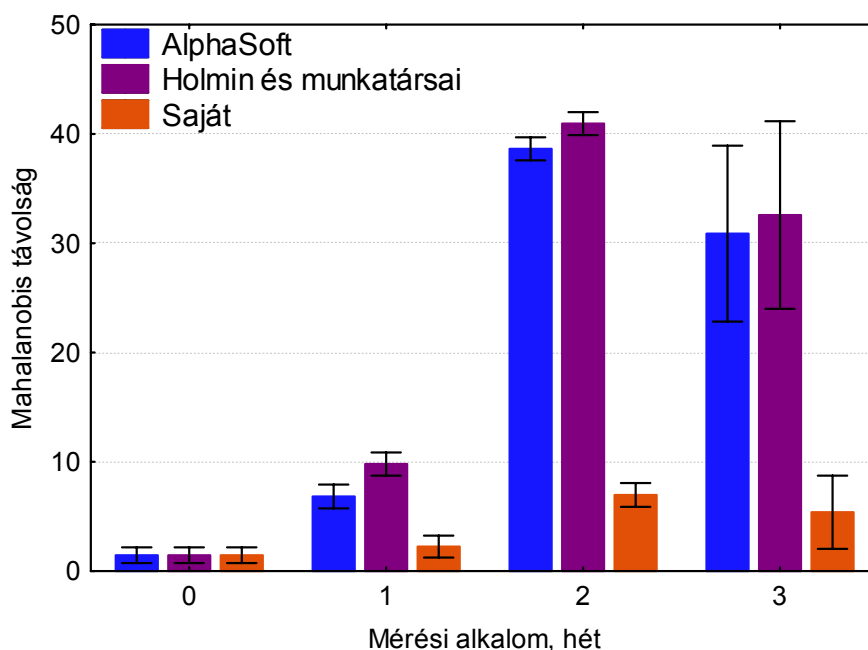
**62. ábra** Almalevek és referencia oldatok 0., 1., 2. és 3. heti mérésének diszkriminancia-elemzése saját fejlesztésű driftkorrekciós módszert alkalmazva

A 30. táblázat is jól szemlélteti, hogy a 0. heti mérés eredményeire felállított lineáris diszkriminancia-elemzés modellel besorolva a fejlesztett módszerrel transzformált mérési adatokat, a korábbiaktól lényegesen jobb, például az almalémintákra 95,0%-os volt a csoportba sorolás. Az átlagos osztályozás 96,7%.

**30. táblázat** Almalevek és referencia oldatok 0., 1., 2. és 3. heti mérésének diszkriminancia-elemzése saját fejlesztésű driftkorrekciós módszerrel

osztályok	osztályozás (%)	becsült osztályok (kereszt-validáció, %)			
		citrom	MSG	NaCl	alma
citrom	93,3	<b>93,3</b>	0,0	0,0	6,7
MSG	100,0	0,0	<b>100,0</b>	0,0	0,0
NaCl	98,3	0,0	1,7	<b>98,3</b>	0,0
alma	95,0	3,3	1,7	0,0	<b>95,0</b>
összesen	96,7	96,7	103,3	98,3	101,7

Az osztályozás hatékonyságát befolyásolhatja azonban a citromsav és az almalé csoportjainak közelsége a diszkriminancia-elemzés ábrákon. A driftkorrekciós módszerek hatékonyságának pontosabb összehasonlításához kiszámítottam és ábrázoltam az 1., 2. és 3. heti mérés során az almalémintákra kapott mérési pontok Mahalanobis távolságait a 0. heti mérés almaléminta mérési csoportjának középpértékéhez képest. A három módszer összehasonlítását tartalmazza a 63. ábra.

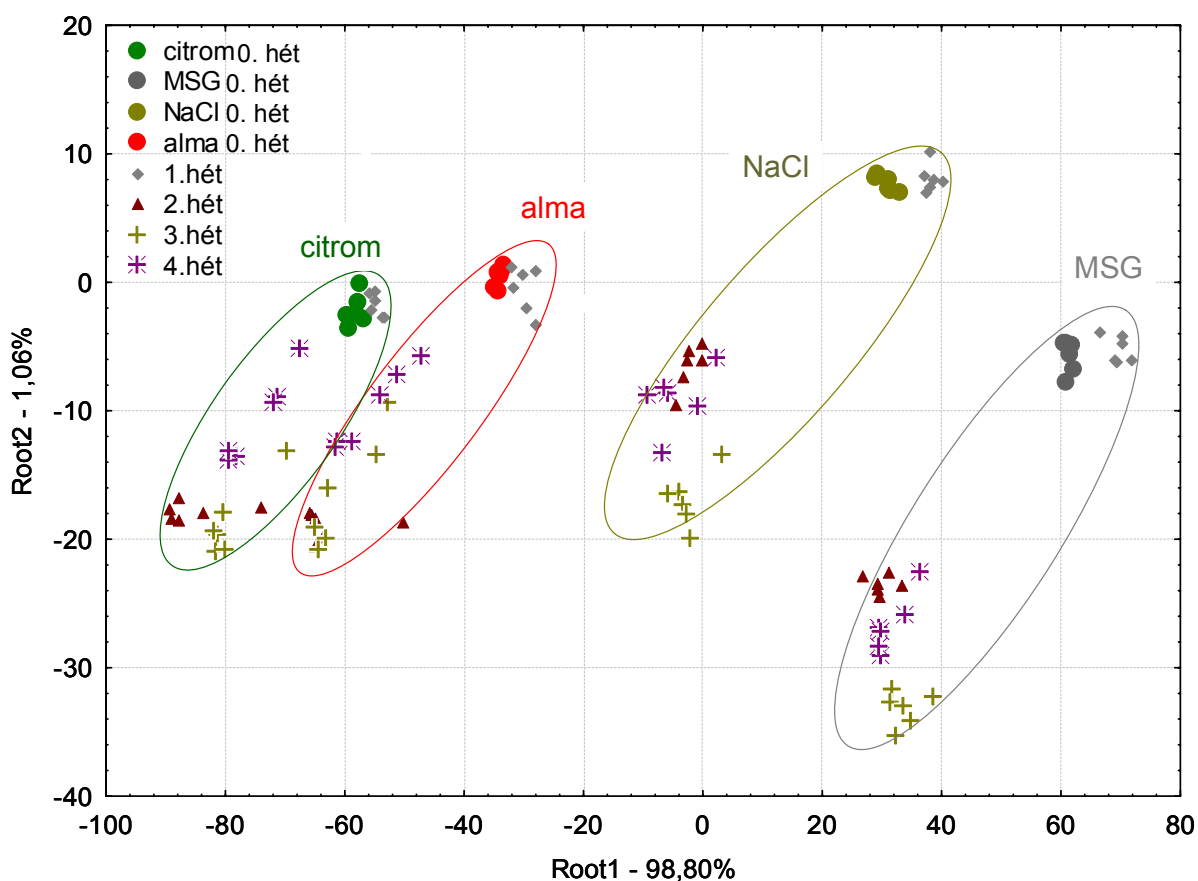


**63. ábra** A különböző driftkorrekciós módszerek almalé mintára adott mérési pontjainak a 0. heti mérés csoportközepétől mért Mahalanobis távolságai a 0., 1., 2. és 3. heti mérésekre, a hibásávok a kétszeres szórást mutatják

Hasonlóan a diszkriminancia-elemzés ábrákon tapasztalt eredményekhez a Mahalanobis távolságok is azt mutatták, hogy a három alkalmazott driftkorrekciós módszer közül a saját fejlesztésű módszer minden esetben lényegesen jobb korrekciót eredményezett. A saját fejlesztésű driftkorrekciós módszerrel korrigált adatok esetében volt a legkisebb az egymást követő mérések során az almalevek mintacsoportjainak átlagos távolsága.

### 5.5.1.2 Driftkorrekció alkalmazása zavaró hatásokkal 25°C-on

Az AlphaSoft driftkorrekciós módszerrel korrigált 1., 2., 3. és 4. heti mérések eredményeinek lineáris diszkriminancia-elemzését a 64. ábra mutatja. A 4. heti mérés eredményei nem adtak a korábbi hetek méréseinél nagyobb driftet, annak ellenére, hogy a minták tisztító folyadékait nem cseréltük, vagyis nem törekedtünk a zavaró hatások csökkentésére.



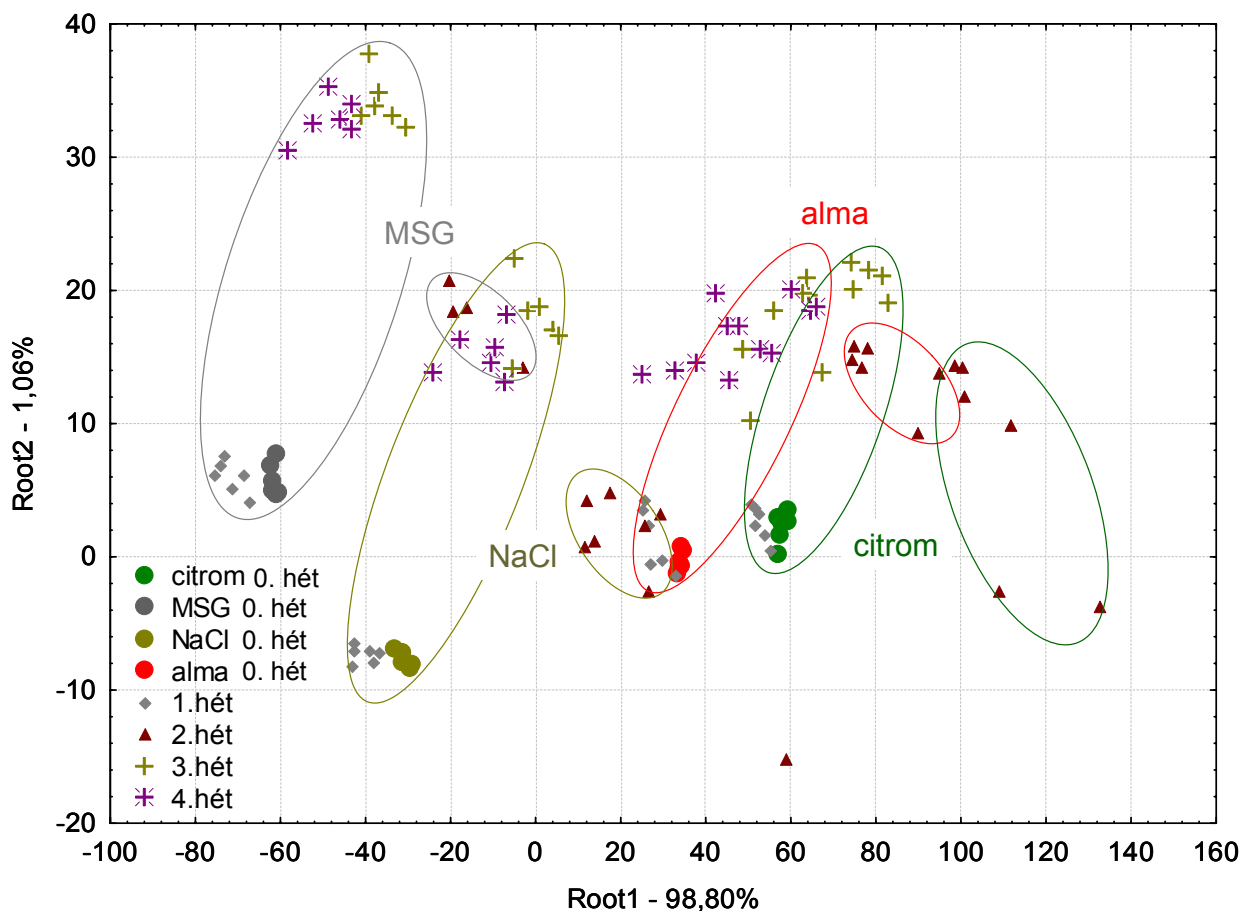
**64. ábra** Almalevek és referencia oldatok 0., 1., 2., 3. és 4. heti mérésének diszkriminancia-elemzése Alphasoft driftkorrekciós módszert alkalmazva

Ahogy a lineáris diszkriminancia-elemzés modell háromszoros kereszt-validációjára kapott eredmények mutatják (31. táblázat) az osztályozás hatékonysága a korábbi eredményekhez képest kis mértékben romlott az AlphaSoft driftkorrekciós módszert használva. Az átlagos osztályozás 68,6%.

**31. táblázat** Almalevek és referencia oldatok 0., 1., 2., 3. és 4. heti mérésének diszkriminancia-elemzése Alphasoft driftkorrekciós módszert alkalmazva

	osztályozás (%)	becsült osztályok (kereszt-validáció, %)			
		citrom	MSG	NaCl	alma
citrom	91,0	<b>91,0</b>	0,0	0,0	9,0
MSG	79,5	0,0	<b>79,5</b>	20,5	0,0
NaCl	66,7	0,0	5,1	<b>66,7</b>	28,2
alma	37,2	62,8	0,0	0,0	<b>37,2</b>
összesen	68,6	153,8	84,6	87,2	74,4

**Holmin és munkatársai driftkorrekciós módszerét** alkalmazva a 4. heti mérés pontjai a 3. heti mérés pontjaihoz közel helyezkednek el a lineáris diszkriminancia-elemzés ábrán (65. ábra).



**65. ábra** Almalevek és referencia oldatok 0., 1., 2., 3. és 4. heti mérésének diszkriminancia-elemzés Holmin és munkatársai driftkorrekciós módszerét alkalmazva

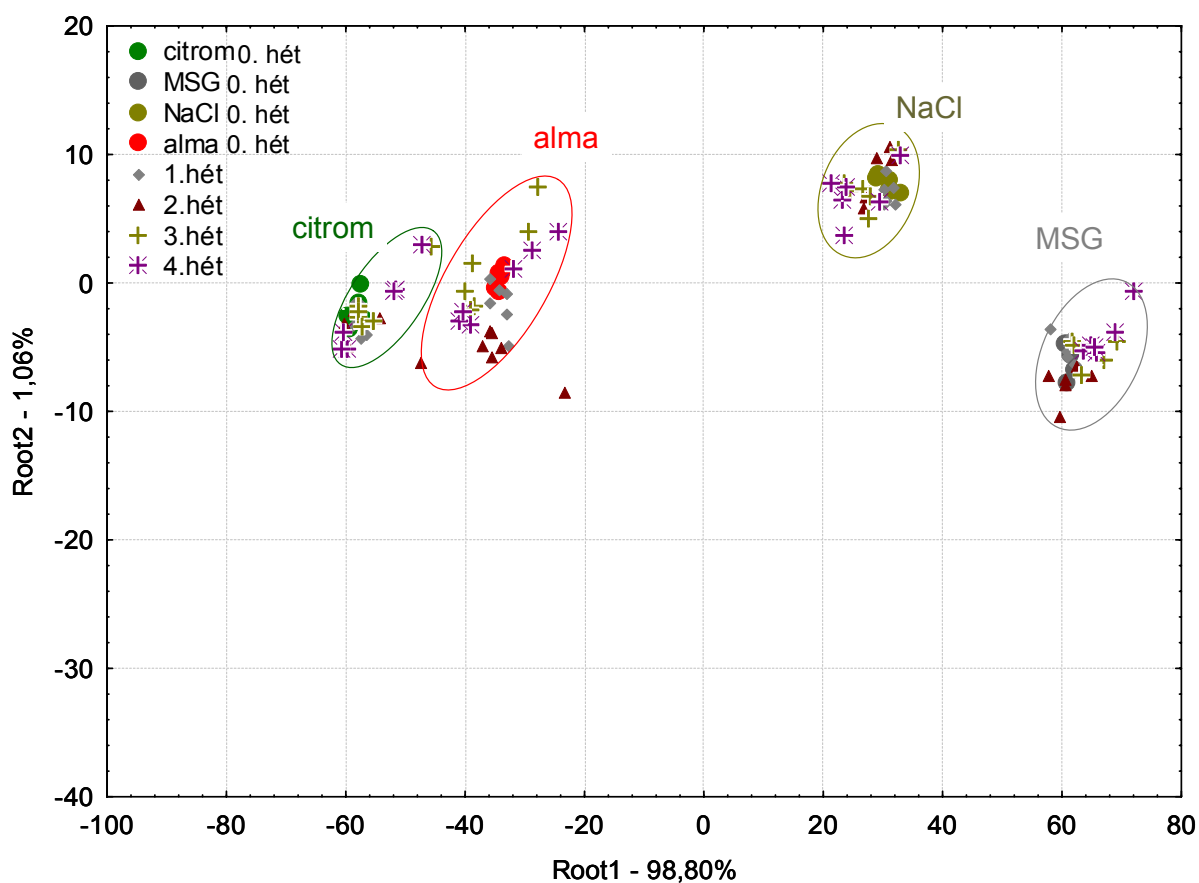
A kereszt-validáció során az AlphaSoft driftkorrekciós módszer eredményeihez hasonló osztályozási eredmények voltak tapasztalhatók (32. táblázat), az almalevek mérési pontjainak helyes csoportba sorolása azonban az ott tapasztaltnál jobb volt.



**32. táblázat** Almalevek és referencia oldatok 0., 1., 2., 3. és 4. heti mérésének diszkriminancia-elemzése Holmin és munkatársai driftkorrekciós módszerével

osztályok	osztályozás (%)	becsült osztályok (kereszt-validáció, %)			
		citrom	MSG	NaCl	alma
citrom	88,9	<b>88,9</b>	0,0	0,0	11,1
MSG	74,4	2,6	<b>74,4</b>	19,2	3,8
NaCl	60,3	3,8	6,4	<b>60,3</b>	29,5
alma	53,3	46,7	0,0	0,0	<b>53,3</b>
összesen	69,2	142,0	80,8	79,5	97,8

A saját fejlesztésű driftkorrekciós módszert alkalmazva a lineáris diszkriminancia-elemzés ábráján is jól látható (66. ábra), hogy az 5.5.1.1 fejezetben tapasztaltakhoz megközelítőleg hasonló eredmények születtek. Az egyes mintacsoportok mérési pontjai kisebb szórást mutattak, annak ellenére, hogy nem voltak kicserélve a tisztító folyadékok a mérés során.



**66. ábra** Almalevek és referencia oldatok 0., 1., 2., 3. és 4. heti mérésének diszkriminancia-elemzése saját fejlesztésű driftkorrekciós módszert alkalmazva

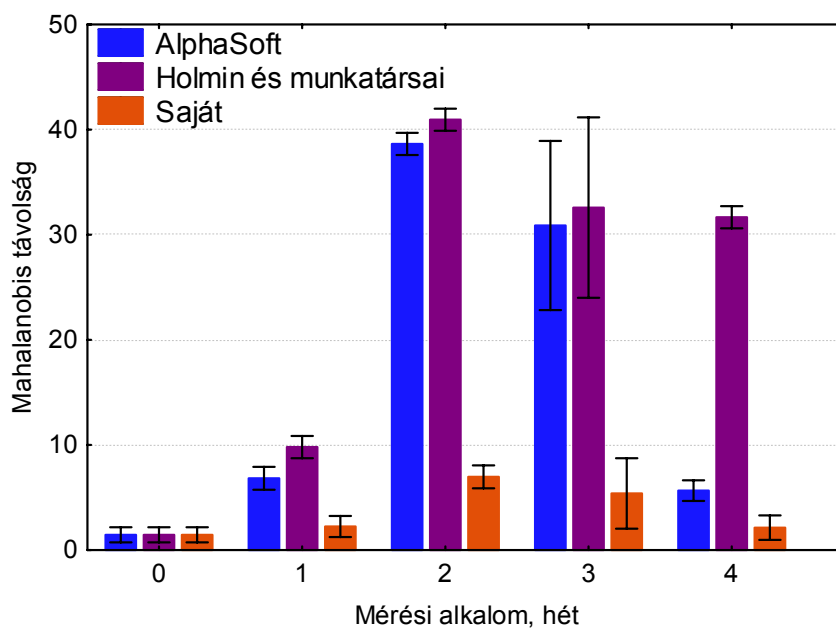
A helyes csoportba sorolás számszerű eredményeit mutatja a 33. táblázat. A kereszt-validáció eredménye megerősítette a 66. ábra eredményeit. Az AlphaSoft és a Holmin és munkatársai által használt módszernél tapasztaltaknál lényegesen jobb besorolás volt elérhető. Továbbá a kapott

eredmények nem mutattak számottevően rosszabb osztályozási hatékonyságot a korábbi mérések során tapasztaltaknál.

**33. táblázat** Almalevek és referencia oldatok 0., 1., 2., 3. és 4. heti mérésének diszkriminancia-elemzése saját fejlesztésű driftkorrekciós módszerrel

osztályok	osztályozás (%)	becsült osztályok (kereszt-validáció, %)			
		citrom	MSG	NaCl	alma
citrom	93,6	<b>93,6</b>	0,0	0,0	6,4
MSG	100,0	0,0	<b>100,0</b>	0,0	0,0
NaCl	98,7	0,0	1,3	<b>98,7</b>	0,0
alma	94,9	3,8	1,3	0,0	<b>94,9</b>
összesen	96,8	97,4	102,6	98,7	101,3

A zavaró hatások mellett folytatott mérések eredményeinek korrekciójára alkalmazott driftkorrekciós módszerek összehasonlításához kiszámítottam és ábrázoltam (a korábbiakon felül) a 4. heti mérés során az almalémintákra kapott mérési pontok Mahalanobis távolságait a 0. heti mérés almaléminta mérési csoportjának középpértékéhez képest. A módszerek összehasonlítását tartalmazza a 63. ábra.



**67. ábra** A különböző driftkorrekciós módszerek almalé mintára adott mérési pontjainak a 0. heti mérés csoportközepétől mért Mahalanobis távolságai a 3. és 4. heti mérésekre. A hibásávok a kétszeres szórást mutatják.

A diszkriminancia-elemzés ábrák eredményeihez hasonlóan a Mahalanobis távolságok is azt mutatták, hogy a három alkalmazott driftkorrekciós módszer közül a saját fejlesztésű módszer a 4. heti mérés során is eredményesebb korrekciót adott. A zavaró hatások megjelenése mellett is alkalmas tehát a saját fejlesztésű driftkorrekciós módszer a szenzordrift korrigálására.

## 5.6 ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Alpha Atree elektronikus nyelvvel az élelmiszerek elemzésére specializált - gyártó jelölése szerint ZZ, BA, BB, CA, GA, HA és JB típusjelű érzékelőket tartalmazó (1# jelű) - szenzorsorral végzett kísérletek eredményeként a következő új tudományos eredményeket fogalmaztam meg:

### Hőmérsékletfüggés

1. Mérési eredményekkel igazoltam, hogy az egyes alapízeket jól szemléltető 0,01M citromsav, glükóz, NaCl, koffein és MSG modelloldatok, valamint 90%-os almaléminták esetén a szenzorjelek hőmérséklet-érzékenysége függ az adott mintától és az adott szenzortól.
2. Bebizonyítottam, hogy az 5, 15 és 35°C-os hőmérsékletű mintákra kapott szenzorjelek
  - 0,01M koncentrációjú citromsav, glükóz és NaCl modell oldatok és 90%-os almaléminták esetében lineáris transzformációval,
  - 0,01M koncentrációjú koffein és MSG modell oldatok esetében csak non-lineáris függvényekkel

transzformálhatók 25°C-os hőmérsékletű mintára kapott szenzorjelekre.

3. Mérésekkel igazoltam, hogy az azonos koncentrációjú, de 30°C hőmérséklet különbségű almaléminták elemzése során kapott szenzorjelek esetén nagyobb a különbség, mint a 20% koncentráció különbségű, de azonos hőmérsékletű mintáknál. Az 5-35°C-os hőmérséklet tartományban a 80-100%-os koncentrációjú almaléminták esetén a hét szenzor hétdimenziós terében kiszámítottam a mintacsoport-középtételek közötti euklideszi távolságokat. Ennek alapján megállapítottam, hogy a hőmérséklet 1°C-kal történő megváltozásának a szenzorjelekre gyakorolt hatása mintegy hétszeres a koncentráció 1%-kal történő megváltozásához képest.

### Keresztszennyeződés

4. Almaleveken végzett kísérletekkel igazoltam, hogy a mérés során a szenzorfej (referencia elektród, szenzorok és keverőelem) által átvitt folyadék, mind az almaléminták, mind pedig azok tisztító folyadékainak pH-ját és vezetőképességét szignifikánsan módosítja, ami bizonyítja, hogy keresztszennyeződés történik a mérés során. Almaléminták esetén a szenzorfej átvitele átlagosan mintegy 0,1 pH növekedést okozott ismétlésenként. Almaléminták tisztító folyadékai esetén a szenzorfej átvitele átlagosan mintegy  $0,04\text{mScm}^{-1}$  növekedést okozott a vezetőképességben ismétlésenként.

### Memória hatás

5. Igazoltam, hogy különböző koncentrációjú NaCl oldatok esetében romlik a lineáris diszkriminancia-elemzéssel végzett osztályozás hatékonysága a memória hatás miatt, ha teljes véletlen elrendezésben történik a minták mérése és nem a növekvő koncentrációnak megfelelő szisztematikus elrendezésben. A vizsgált különböző koncentrációjú NaCl oldatok ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  és  $10^{-6}$  M) és desztillált víz esetén az átlagos osztályba sorolás hatékonysága a

növekvő koncentrációnak megfelelő elrendezésben mintegy 91%, míg teljes véletlen elrendezésben megközelítőleg 80% volt.

6. Kísérletekkel igazoltam, hogy 100%-os almalevek, valamint 0,01M-os NaCl, MSG és citromsav modelloldatok eltérő sorrendű mérésekor az egyes mintacsoportok többdimenziós távolsága a memóriahatás miatt szignifikánsan eltér egymástól. Ezt bizonyítja az almalével és modelloldatokkal végzett mérések eredményeinek főkomponens-elemzése (51. ábra).
7. Mérési eredményekkel igazoltam, hogy két nagyságrendnyi koncentráció különbségű (3,6; 0,36 és 0,036g/100ml) instant kávé minták elemzése esetén is fellép a memóriahatás. Ezt bizonyítja, hogy a főkomponens-elemzés (56. ábra) szerint az eredeti mérési adatok varianciájának mintegy 28%-át tartalmazó második főkomponens mentén a mérési sorrendnek megfelelően elkülönültek a 3,6g/100ml-es és a 0,036g/100ml-es minták ismétlései.

#### **Optimális mérési koncentráció**

8. Megállapítottam, hogy szójaitaloknál és instant kávéknál a mérési eredmények szórása függ a vizsgált minták koncentrációjától, tehát meghatározható olyan optimális koncentráció tartomány, amely esetében csökkenthető a mérések szórása. Szója italoknál az 1%-os minta, instant kávéknál a 0,36g/100ml-es minta szórása volt a legkisebb a vizsgált tartományban.

#### **Driftkorrekció**

9. Driftkorrekciós módszert dolgoztam ki az Alpha Astree elektronikus nyelv műszerhez az eltérő időben történő mérések összehasonlítására. A módszer lényege, hogy a mérendő mintával együtt, a mintának megfelelő minimum két referencia oldatot is mérni kell és ügyelni kell a mérési sorrendre. Ezután matematikai transzformáció következik. Ennek főbb lépései szenzoronként a következők:

- Kiszámítjuk az egyes referencia oldatokra vonatkozó mérési ismétlések átlagait az első és a következő mérési alkalom eredményeire. Az utóbbit ábrázoljuk az első mérési alkalom középértékeinek a függvényében.
- Meghatározzuk az így kapott pontokra legjobban illeszkedő egyenes paramétereit a legkisebb négyzetes eltérések módszerével.
- Elvégezzük az egyenes egyenletének transzformálását az  $y = x$  egyenletű egyenesre. Először a meredekség transzformálása történik forgatással, majd lineáris eltolás.
- Ezt a transzformációt alkalmazzuk a mért minta eredményeire is.

A módszer alkalmasságát almalé mintákon és modelloldatokon végzett kísérletekkel igazoltam. Az eredmények azt mutatták, hogy az ismert zavaró hatások minimalizálása mellett, de megléte esetén is jól alkalmazható ez a módszer. Az eltérő időben mért almalémintákra kapott mérési pontok Mahalanobis távolságai az első mérés almaléminta mérési csoportjának középértékéhez képest a saját fejlesztésű driftkorrekciós módszerrel korrigált adatok esetében a legkisebbek.

## 6 JAVASLATOK

A szakirodalom feldolgozás és a kísérletek során tapasztaltak alapján javaslataim a következők:

- A szenzorok hőmérséklet függésének további, részletesebb elemzése szükséges mintacsoportok szerint, biztosítva ezzel az eltérő hőmérsékleten végzett mérések összehasonlíthatóságát. Ezzel elősegítve, hogy az üzemben használt műszer eredményei összevethetőek legyenek a laboratóriumi mérések eredményeivel.
- A tapasztalatok azt mutatják, hogy a hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatása nem minden anyagra lineáris, így javasolt mintacsoportonként optimális mérési hőmérséklet meghatározása. Ezzel csökkenthető a mérések szórása kinyerhetőek a minták közti kisebb különbségek is.
- A keresztzennyeződés csökkentéséhez javasolok kísérleteket különböző síkosító anyagokkal.
- A memóriahatás csökkentéséhez javaslom különböző mintacsoport függő tisztító folyadékok kikísérletezését.
- Az optimális mérési koncentrációval kapcsolatosan javasolt mintacsoportok szerinti optimális koncentrációk meghatározása az elektronikus nyelv mérések szórásának minimálisra csökkentéséhez.
- A driftkorrekció széleskörű alkalmazhatóságához javasolt adott mintacsoportokhoz jól alkalmazható referencia oldatok kikísérletezése, melyek a vizsgálati mintákhoz hasonló összetételűek, így csökkenthető a memóriahatás.
- A driftkorrekciós módszer alkalmazását javaslom a további mérésekhez, lehetővé téve ezzel adatbázis felállítását.



## 7 ÖSSZEFOGLALÁS

A szakirodalom-kutatás során feltártam, hogy az elektronikus nyelvvel kapcsolatos publikációkban bemutatott széles körű alkalmazási példák ellenére észrevehető, hogy kevés az olyan publikáció, amelyben egymástól eltérő időben történő mérések eredményeit együtt elemeznék a szerzők. Ennek oka a szenzorjel eltolódás vagy szaknyelven drift. A drift lehetséges okait a szenzorok érzékenység csökkenésén kívül a hőmérsékletingadozás a nem megfelelő tisztítás és az ún. memóriahatás is okozhatja. Ezek a jelenségek minden kémiai szenzor esetében fellépnek.

A hosszú távú stabilitási problémák fokozottan érdekesek az ISFET alapú potenciometrikus nyelv esetén. Ennél az eljárásnál az érzékenység megnövekedésével együtt jár a zavaró hatások felerősödése is. Az általam használt műszer szenzorai is ISFET alapúak.

Az irodalomkutatás és a korábban végzett kutatási tapasztalataim alapján világossá vált számomra, hogy a számtalan pozitív eredményről beszámoló kutatás mellett az elektronikus nyelvek iparba való széleskörű elterjedésének egyik legnagyobb gátja a mérési eredmények során fellépő drift, ugyanakkor a szakirodalomban elérhető driftkorrekciós módszerek száma elenyésző.

Ezek alapján doktori munkámban célom volt az ismert legnagyobb zavaró hatással bíró tényezők, mint a hőmérséklet, a keresztzennyeződés és a memóriahatás szenzorjelekre gyakorolt hatásának minél mélyebb megismerése. További célom volt a hőmérséklet zavaró hatásának korrekciójára matematikai modell kidolgozása. Munkám végcélja pedig módszer kidolgozása az elektronikus nyelvhez hosszú távú mérést lehetővé tevő driftkorrekciós módszer megvalósítására.

A hőmérséklet zavaró hatásáról eredményeim alapján megállapítottam, hogy az nem csak szenzorokként eltérő, hanem a vizsgált mintától is függ. Tapasztalataim szerint azoknál a mintáknál, amelyre érzékenyebb az elektronikus nyelv (citromsav, NaCl, glükóz modell oldatok és almalé) jól közelíthető lineáris összefüggéssel a hőmérséklet és a szenzorjelek kapcsolata.

A keresztzennyeződés mélyebb megismerésére tett kísérletek azt mutatták, hogy a mérés során a szenzorfej (referencia elektród, szenzorok és keverőelem) által átvitt folyadék, mind az almaléminták, mind pedig azok tisztító folyadékainak pH-ját és vezetőképességét szignifikánsan módosítja. Ezek az eredmények bizonyítják, hogy a jelenség zavart okozhat az elektronikus nyelv mérésekben.

A memóriahatással kapcsolatos elemzések eredményei szerint megállapítottam, hogy különböző koncentrációjú NaCl oldatok esetében romlik a lineáris diszkriminancia-elemzéssel végzett osztályozás hatékonysága, ha teljes véletlen elrendezésben történik a minták mérése és nem a növekvő koncentrációnak megfelelő szisztematikus elrendezésben, ami a memóriahatás következménye. Kísérletekkel igazoltam, hogy 100%-os almalevek, valamint modelloldatok eltérő sorrendű mérésekor az egyes mintacsoportok többdimenziós távolsága szignifikánsan eltér egymástól, ez a memóriahatás következménye. Instant kávé italokon végzett kísérletekkel

igazoltam, hogy két nagyságrendnyi koncentráció különbségű minták elemzése esetén is fellép a memóriahatás.

Megállapítottam, hogy bizonyos folyékony élelmiszereknél a mérési eredmények szórása függ a vizsgált minták koncentrációjától, tehát meghatározható olyan optimális koncentráció tartomány, amely esetében csökkenthető a mérések szórása.

Driftkorrekciós módszert dolgoztam ki az Alpha Astree elektronikus nyelv műszerhez az eltérő időben történő mérések összehasonlítására. A módszer lényege, hogy a mérendő mintával együtt, a mintának megfelelő minimum két referencia oldatot is mérni kell, ügyelve az azonos mérési sorrendre (kémiai korrekció). Ezt követi a matematikai transzformáció, aminek a lényege, hogy a későbbi mérési napokon mért referencia oldatok adatait az első alkalommal felvett referencia oldatokra vonatkozó értékekre kell szenzoronként visszatranszformálni.

A driftkorrekciós módszer alkalmazhatóságát bemutattam zavaró hatások minimalizálása mellett és zavaró hatásokkal végzett méréseken. A kapott eredmények azt mutatták, hogy míg a műszer szoftverében elérhető AlphaSoft nyújtotta driftkorrekciós módszerrel és egy a szakirodalomból vett módszerrel történő driftkorrekció alkalmazása mellett jelentősen romlott a vizsgált minták osztályozása, az általam használt driftkorrekciós módszer esetén ez nem következett be. Az eltérő időben mért almalémintákra kapott mérési pontok Mahalanobis távolságai az első mérés almaléminta mérési csoportjának középértékéhez képest a saját fejlesztésű driftkorrekciós módszerrel korrigált adatok esetében a legkisebbek.

Összefoglalva: a zavaró hatások mélyebb megismerése során szerzett tapasztalatok alapján kidolgozott driftkorrekciós módszer reményeim szerint nagyban hozzájárulhat a műszer szélesebb körű alkalmazhatóságához, hosszabb távú mérések megbízható eredményességéhez és íz-elemzéshez szükséges adatbázisok felépítéséhez.



## 8 Summary

Based on the available publications related to the electronic tongue researches I found that in spite of the wide range of the application examples there is only a few publication which show the results of the comparison of measurements performed in different times. It is because of the sensor drift, which is a difficult problem. The drift could occur because of temperature changing, not satisfactory cleaning and because of the so called memory effect. These phenomena could be observed in case of the different sensors.

The problem of stability is an important issue of the ISFET based electronic tongue. Such an instrument has high sensitivity, but there are several disturbances. I used an Astree type electronic tongue which has ISFET based sensors.

Based on the references and my observation on this field I found that the use of the electronic tongue in the industry is very rare because of the drift. However, the publication dealing with drift correction methods to fix this problem is very few.

Therefore, the objectives of my work were to evaluate the effect of temperature, memory effect and cross contamination on the sensor signals and to create mathematical model for the correction of the temperature effect. Furthermore, the aim was to develop a drift correction method to be able to compare the results of electronic tongue tests measured in different times.

I observed that the effect of the measurement temperature on the sensor signals depends on the different sensors and the measured samples. The relationship between the temperature and the sensor signals can be approximated with linear correlation in case of citric acid, sodium-chloride, glucose model solutions and apple juice.

The results of the experiments related to the cross contamination showed that the solution transmitted by the sensor head (reference electrode, sensors and stirrer) from a sample to the next one causes a significant change in the pH and conductance of the apple juice samples and its cleaning solutions. These results confirmed that the cross contamination can cause problem during an electronic tongue measurement.

Based on the results of the experiments related to the memory effect performed with different concentrations of sodium-chloride solution I determined that the classification power of the discriminant analysis is worse if I use random measurement sequence instead of the systematic measurement order. The evaluation of apple juice and model solutions in different measurement sequences resulted a significantly different Euclidian distances between the sample groups. The results of the measurements performed with instant coffee samples showed the memory effect, as well.

I found that the standard deviation of the measurement is dependent on the concentration of the tested samples. Therefore, a definite concentration range can be determined to get a lower standard deviation.

I developed a drift correction method for the comparison of the results of electronic tongue tests measured in different times. The results of the apple juice measurements showed the decrease of the classification power with the application of the AlphaSoft software, but with my drift correction method the classification power did not change significantly. The Mahalanobis distances calculated between the group center of apple juice measured during the first measurement and the measurement points of the further measurements were the shortest using my drift correction method.

Consequently, I hope that the experiences obtained during the research of the different effects can be useful for further application of the electronic tongue.

## 9 MELLÉKLETEK

### 9.1 Irodalomjegyzék

1. Adhikari B., Majumdar S. (2004): Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*, 29 699-766. p.
2. Aizawa M., Matsuzawa M., Shinohara H. (1988): Optical taste sensor with fluorophore-embedded langmuir-blodgett film. *Journal of the Electrochemical Society*, 135 C390-C390. p.
3. AlphaM.O.S. "T-SAS-04 Astree Electrochemical Sensor Technology." In *Alpha Astree Technical note*. Toulouse: Alpha M.O.S., 2002.
4. AlphaM.O.S. "Alpha Astree electronic tongue user manual." Toulouse: Alpha M.O.S., 2003.
5. AlphaM.O.S. "Calibration Set Parameters: Standard, Long Term, Trouble-shooting." In *Alpha Astree Technical note*. Toulouse: Alpha M.O.S. , 2006.
6. AlphaM.O.S. "T-SAS-03 Astree II Long term Drift Compensation." In *Alpha Astree Technical note*. Toulouse: Alpha M.O.S., 2009.
7. Arikawa Y., Toko K., Ikezaki H., Shinha Y., Ito T., Oguri I., Baba S. (1996): Analysis of sake mash using multichannel taste sensor. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 82 371-376. p.
8. Artursson T., Eklöv T., Lundström I., Mårtensson P., Sjöström M., Holmberg M. (2000): Drift correction for gas sensors using multivariate methods. *Journal of Chemometrics*, 14 711-723. p.
9. Atestor H. *Hitelesítés, kalibráció, verifikáció* 2010 [cited 2012.09.15]. Available from [http://muszermania.blog.hu/2010/08/02/hitelesites\\_kalibracio\\_verifikacio](http://muszermania.blog.hu/2010/08/02/hitelesites_kalibracio_verifikacio).
10. Baldacci S., Matsuno T., Toko K., Stella R., De Rossi D. (1998): Discrimination of wine using taste and smell sensors. *Sensors and Materials*, 10 185-200. p.
11. Beckman A. O. (1936): Glass electrode pH meter. *The chemical bulletin*, 1 25. p.
12. Bergveld P. (1970): Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. *IEEE Trans Biomed Eng.*, 17 70-71. p.
13. Berrueta L. A., Alonso-Salces R. M., Heberger K. (2007): Supervised pattern recognition in food analysis. *Journal of Chromatography A*, 1158 196-214. p.
14. Beullens K., Mészáros P., Vermeir S., Kirsanov D., Legin A., Buysens S., Cap N., Nicolas B. M., Lammertyn J. (2008): Analysis of tomato taste using two types of electronic tongues. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 131 10-17. p.
15. Bleibaum R. N., Stone H., Tan T., Labreche S., Saint-Martin E., Isz S. (2002): Comparison of sensory and consumer results with electronic nose and tongue sensors for apple juices. *Food Quality and Preference*, 13 409-422. p.
16. Brereton R. G. "Exploratory Data Analysis." In *Chemometrics for Pattern Recognition*, 47-104: John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
17. Camo Process As. "Unscrambler ver. 9.1." OSLO, 2004.
18. Campbell G. A., Charles J. A., Roberts-Skilton K., Tsundupalli M., Oh C. K., Weinecke A., Wagner R., Franz D. (2012): Evaluating the taste masking effectiveness of various flavors in a stable formulated pediatric suspension and solution using the Astree trade; electronic tongue. *Powder Technology*, 224 109-123. p.
19. Chen Q., Zhao J., Vittayapadung S. (2008): Identification of the green tea grade level using electronic tongue and pattern recognition. *Food Research International*, 41 500-504. p.
20. Chishaki K., Nakagawa Y., Toko K. (1997): Effect of bitter substances on transducer membranes of taste sensor. *Research Reports on Information Science and Electrical Engineering of Kyushu University*, 2 296-303. p.
21. Chou J. C., Wang Y. F. (2001): Temperature characteristics of a-Si:H gate ISFET. *Materials Chemistry and Physics*, 70 107-111. p.
22. Ciosek P., Brzózka Z., Wróblewski W. (2004): Classification of beverages using a reduced sensor array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 103 76-83. p.

23. Ciosek P., Wroblewski W. (2007): Sensor arrays for liquid sensing - electronic tongue systems. *Analyst*, 132 963-978. p.
24. Cremer M. (1906): Über die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von den polyphasischen Elektrolytketten. *Zeitschrift für Biologie*, 47 562-608. p.
25. Dalmadi I., Kántor D. B., Wolz K., Polyák-Fehér K., Pásztor-Huszár K., Farkas J., Fekete A. (2007): Instrumental analysis of strawberry puree processed by high hydrostatic pressure or thermal treatment. *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, 3 47-66. p.
26. Di Natale C., D'Amico A., Vlasov Y., Legin A. V., Rudnitskaya A. M. (1995): Multicomponent analysis of heavy metal cations and inorganic anions in liquids by a non-selective chalcogenide glass sensor array. 512. p. In: *International Conference on Solid-State Sensors and Actuators and Eurosensors IX*. Stockholm, Sweden.
27. Di Natale C., Davide F, Amico AD, Legin A, Rudnitskaya A, Selezenev BL, Y. V. (1996): Applications of an electronic tongue to the environmental control. 1345-1348. p. In: *Technical digest of Eurosensors X*. Leuven, Belgium.
28. Di Natale C., Macagnano A., Davide F., D'Amico A., Legin A., Vlasov Y., Rudnitskaya A., Selezenev B. (1997): Multicomponent analysis on polluted waters by means of an electronic tongue. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 44 423-428. p.
29. Di Natale C., Mazzone E., Mantini A., Bearzotti A., D'Amico A., Legin A. V., Rudnitskaya A. M., Vlasov Y. G. (1999): Electronic tongue distinguishes different mineral waters. *Alta Frequenza Rivista Di Elettronica*, 11 88-90. p.
30. dos Santos D. S., Riul A., Malmegrim R. R., Fonseca F. J., Oliveira O. N., Mattoso L. H. C. (2003): A layer-by-layer film of chitosan in a taste sensor application. *Macromolecular Bioscience*, 3 591-595. p.
31. Durbin J., Watson G. S. (1950): Testing for Serial Correlation in Least Squares Regression: I. *Biometrika*, 37 409-428. p.
32. Edelmann A., Lendl B. (2002): Toward the optical tongue: Flow-through sensing of tannin-protein interactions based on FTIR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 124 14741-14747. p.
33. Esbensen K., Kirsanov D., Legin A., Rudnitskaya A., Mortensen J., Pedersen J., Vognsen L., Makarychev-Mikhailov S., Vlasov Y. (2004): Fermentation monitoring using multisensor systems: feasibility study of the electronic tongue. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378 391-395. p.
34. Escuder-Gilabert L., Peris M. (2010): Review: Highlights in recent applications of electronic tongues in food analysis. *Analytica Chimica Acta*, 665 15-25. p.
35. Ezaki S., Kunihiro H. (1999): Detection of mutual interaction between taste substances by impedance measurements of lipid/polymer membranes. *Sensors and Materials*, 11 447-456. p.
36. Fisher R. A. (1936): The Use of Multiple Measurements in Taxonomic Problems. *Annals of Eugenics*, 7 179-188. p.
37. Frant M. S., Ross Jr J. W. (1966): Electrode for sensing fluoride ion activity in solution. *Science*, 154 1553-1554. p.
38. Gallardo J., Alegret S., del Valle M. (2005): Application of a potentiometric electronic tongue as a classification tool in food analysis. *Talanta*, 66 1303-1309. p.
39. Garcia-Breijo E., Atkinson J., Gil-Sanchez L., Masot R., Ibañez J., Garrigues J., Glanc M., Laguarda-Miro N., Olguin C. (2011): A comparison study of pattern recognition algorithms implemented on a microcontroller for use in an electronic tongue for monitoring drinking waters. *Sensors and Actuators A: Physical*, 172 570-582. p.
40. Ghasemi-Varnamkhasti M., Mohtasebi S. S., Rodríguez-Méndez M. L., Siadat M., Ahmadi H., Razavi S. H. (2011): Electronic and bioelectronic tongues, two promising analytical tools for the quality evaluation of non alcoholic beer. *Trends in Food Science and Technology*, 22 245-248. p.

41. Guilbault G. G., Montalvo J. G. (1969): An Improved Urea Specific Enzyme Electrode. *Analytical Letters*, 2 283-293. p.
42. Gutés A., Cespedes F., del Valle M., Louthander D., Krantz-Rülcker C., Winqvist F. (2006): A flow injection voltammetric electronic tongue applied to paper mill industrial waters. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115 390-395. p.
43. Haber F., Klemensiewicz Z. (1909): Über elektrische Phasengrenzkräfte. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 67 385. p.
44. Hartyáni P., Dalmadi I., Cserhalmi Z., Kántor D. B., Tóth-Markus M., Sass-Kiss Á. (2011): Physical–chemical and sensory properties of pulsed electric field and high hydrostatic pressure treated citrus juices. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 12 255-260. p.
45. Hayashi K., Toko K., Yamafuji K. (1989): Effect of taste substances on aperiodic oscillation of an electric potential in a synthetic lipid membrane. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 28 1507-1512. p.
46. Hayashi K., Toko K., Yamanaka M., Yoshihara H., Yamafuji K., Ikezaki H., Toukubo R., Sato K. (1995): Electric characteristics of lipid-modified monolayer membranes for taste sensors. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 23 55-61. p.
47. Hayashi K., Yamanaka M., Toko K., Yamafuji K. (1990): Multichannel taste sensor using lipid membranes. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 2 205-213. p.
48. Holmin S., Krantz-Rülcker C., Lundström I., Winqvist F. (2001): Drift correction of electronic tongue responses. *Measurement Science and Technology*, 12 1348-1354. p.
49. Horvai G., Borosy A. P., Héberger K., Kolossváry I., Lengyel A., Paksy L., Rajkó R., Szepesváry P. "Sokváltozós adatelemzés (kemometria)." edited by Horvai G. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó, 2001.
50. Iiyama S., Ezaki S., Toko K., Matsuno T., Yamafuji K. (1995): Study of astringency and pungency with multichannel taste sensor made of lipid membranes. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 24 75-79. p.
51. Iiyama S., Iida Y., Toko K. (1998): Measurement of umami substances using multichannel taste sensor with lipid membranes. *Sensors and Materials*, 10 475-485. p.
52. Iiyama S., Ikeda T., Toko K., Yahiro M. (1997): Measurements of shoyu (soy sauce) with multichannel taste sensor. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 44 615-622. p.
53. Iiyama S., Toko K., Matsuno T., Yamafuji K. (1994): Responses of lipid membranes of taste sensor to astringent and pungent substances. *Chemical Senses*, 19 87-96. p.
54. Ikezaki H., Taniguchi A., Toko K. (1997): An improvement of selectivity to sweet taste substances by changing the charge density of lipid/polymer membranes. *Research Reports on Information Science and Electrical Engineering of Kyushu University*, 3 239-243. p.
55. Imamura T., Toko K., Yanagisawa S., Kume T. (1996): Monitoring of fermentation process of miso (soybean paste) using multichannel taste sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 37 179-185. p.
56. Ipatov A., Abramova N., Bratov A., Domínguez C. (2008): Integrated multisensor chip with sequential injection technique as a base for electronic tongue devices. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131 48-52. p.
57. Ivarsson P., Holmin S., Höjer N. E., Krantz-Rülcker C., Winqvist F. (2001a): Discrimination of tea by means of a voltammetric electronic tongue and different applied waveforms. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 76 449-454. p.
58. Ivarsson P., Kikkawa Y., Winqvist F., Krantz-Rülcker C., Hojer N. E., Hayashi K., Toko K., Lundstrom I. (2001b): Comparison of a voltammetric electronic tongue and a lipid membrane taste sensor. *Analytica Chimica Acta*, 449 59-68. p.
59. Juo-chi L., Shau-mei O. A. (2005): Sensory quality examination of Taiwan oolong tea by sensory evaluation and electronic tongue. 629-638. p. In: *International Tea Symposium*.
60. Kanai Y., Shimizu M., Uchida H., Nakahara H., Zhou C. G., Maekawa H., Katsube T. (1994): Integrated taste sensor using surface photovoltage technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 20 175-179. p.

61. Kantor D. B., Hitka G., Fekete A., Balla C. (2008): Electronic tongue for sensing taste changes with apricots during storage. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131 43-47. p.
62. Kayumba P. C., Huyghebaert N., Cordella C., Ntawukuliriyayo J. D., Vervaet C., Remon J. P. (2007): Quinine sulphate pellets for flexible pediatric drug dosing: Formulation development and evaluation of taste-masking efficiency using the electronic tongue. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 66 460-465. p.
63. Kikkawa Y., Toko K., Matsuno T., Yamafuji K. (1993): Discrimination of taste of amino-acids with a multichannel taste sensor. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 32 5731-5736. p.
64. Kojima Y., Arisawa J., Misawa K., Matsumoto G. (1994): Electric resistance and capacitance characteristics of taste receptor model membrane. *Japanese Journal of Medical Electronics and Biological Engineering*, 32 262-269. p.
65. Kolthoff I. M., Sandell E. B. "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis." New York: Macmillan, 1937.
66. Kondoh J., Shiokawa S. (1993): SH-SAW taste sensor based acoustoelectric interaction. 421-424. p. In: Levy M. and McAvoy B. R.: *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium*. Baltimore, MD, USA.
67. Kovács Z., Dalmadi I., Lukács L., László S., Szántai-Kőhegyi K., Kókai Z., Fekete A. (2010): Geographical origin identification of pure Sri Lanka tea infusions with electronic nose, electronic tongue and sensory profile analysis. *Journal of Chemometrics*, 24 121-130. p.
68. Kovács Z., Sipos L., Szöllősi D., Kókai Z., Székely G., Fekete A. (2011): Electronic tongue and sensory evaluation for sensing apple juice taste attributes. *Sensor Letters*, 9 1273-1281. p.
69. Kovács Z., Szöllősi D., Fekete A. (2009): Application of electronic tongue to soya drink discrimination. *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, 5 75-96. p.
70. Krantz-Rülcker C., Stenberg M., Winqvist F., Lundström I. (2001): Electronic tongues for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review. *Analytica Chimica Acta*, 426 217-226. p.
71. Kundu P. K., Panchariya P. C., Kundu M. (2011): Classification and authentication of unknown water samples using machine learning algorithms. *ISA Transactions*, 50 487-495. p.
72. Lavigne J. J., Savoy S., Clevenger M. B., Ritchie J. E., McDoniel B., Yoo S J., Anslyn E. V., McDevitt J. T., Shear J. B., Neikirk D. (1998): Solution-based analysis of multiple analytes by a sensor array: Toward the development of an 'electronic tongue' [15]. *Journal of the American Chemical Society*, 120 6429-6430. p.
73. Lawless H. (1995): Dimensions of Sensory Quality - a Critique. *Food Quality and Preference*, 6 191-199. p.
74. Lee C. S., Kyu Kim S., Kim M. (2009): Ion-sensitive field-effect transistor for biological sensing. *Sensors*, 9 7111-7131. p.
75. Legin A., Rudnitskaya A., Clapham D., Seleznev B., Lord K., Vlasov Y. (2004): Electronic tongue for pharmaceutical analytics: Quantification of tastes and masking effects. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380 36-45. p.
76. Legin A., Rudnitskaya A., Vlasov Y., Di Natale C., Davide F., D'Amico A. (1996a): Multicomponent monitoring of toxic species in an industrial waste using an electronic tongue. 427. p. In: *Tech. Dig. Eurosensors X*. Leuven, Belgium.
77. Legin A., Rudnitskaya A., Vlasov Y. G., Di Natale C., Davide F., D'Amico A. (1997): Tasting of beverages using an electronic tongue. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 44 291-296. p.
78. Legin A., Rudnitskaya A., Vlasov Y. G., Di Natale C., Mazzone E., D'Amico A. (1999a): Application of electronic tongue for quantitative analysis of mineral water and wine. *Electroanalysis*, 11 814-820. p.
79. Legin A. V., Bychkov E. A., Vlasov Y. G. (1993): Thin-layer chemical sensors based on chemically deposited and modified chalcogenide glasses. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 15 184-187. p.

80. Legin A. V., Rudnitskaya A. M., Vlasov Y. G., Di Natale C., D'Amico A. (1999b): Features of the electronic tongue in comparison with the characteristics of the discrete ion-selective sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 58 464-468. p.
81. Legin A. V., Vlasov Y. G., Rudnitskaya A. M., Bychkov E. A. (1996b): Cross-sensitivity of chalcogenide glass sensors in solutions of heavy metal ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 34 456-461. p.
82. Lindquist M., Wide P. (2001): Virtual water quality tests with an electronic tongue. 1320-1324. p. In: *Conference Record - IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*. Budapest, Hungary.
83. Lorenz J. K., Reo J. P., Hendl O., Worthington J. H., Petrossian V. D. (2009): Evaluation of a taste sensor instrument (electronic tongue) for use in formulation development. *International Journal of Pharmaceutics*, 367 65-72. p.
84. Lübbers D. W., Opitz N. (1975): The pCO<sub>2</sub>-pO<sub>2</sub>-optode: a new probe for measurement of pCO<sub>2</sub> or pO<sub>2</sub> in fluids and gases. *Die pCO<sub>2</sub>-pO<sub>2</sub>-Optode: Eine neue pCO<sub>2</sub>- bzw. pO<sub>2</sub>-Messsonde zur Messung des pCO<sub>2</sub> oder pO<sub>2</sub> von Gasen und Flüssigkeiten*, 30 532-533. p.
85. Lucklum R., Hauptmann P. (2000): The quartz crystal microbalance: mass sensitivity, viscoelasticity and acoustic amplification. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 70 30-36. p.
86. Lundstrom I., Shivaraman S., Svensson C., Lundkvist L. (1975): A hydrogen - sensitive MOS field - effect transistor. *Applied Physics Letters*, 26 55-57. p.
87. Lvova L., Legin A., Vlasov Y., Cha G. S., Nam H. (2003): Multicomponent analysis of Korean green tea by means of disposable all-solid-state potentiometric electronic tongue microsystem. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 95 391-399. p.
88. Martínez-Mañez R., Soto J., Garcia-Breijo E., Gil L., Ibañez J., Llobet E. (2005): An "electronic tongue" design for the qualitative analysis of natural waters. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 104 302-307. p.
89. Miyanaga Y., Inoue N., Ohnishi A., Fujisawa E., Yamaguchi M., Uchida T. (2003): Quantitative Prediction of the Bitterness Suppression of Elemental Diets by Various Flavors Using a Taste Sensor. *Pharmaceutical Research*, 20 1932-1938. p.
90. Nagamori T., Toko K. (1998): Quantification of taste of amino acids showing bitter taste with a multichannel taste sensor. *Research Reports on Information Science and Electrical Engineering of Kyushu University*, 3 101-106. p.
91. Nagamori T., Toko K., Kikkawa Y., Watanabe T., Endou K. (1999): Detection of the suppression of saltiness by Umami substances using a taste sensor. *Sensors and Materials*, 11 469-477. p.
92. Nanto H., Hamaguchi Y., Komura M., Takayama Y., Kobayashi T., Sekikawa Y., Miyatake T., Kusano E., Oyabu T., Kinbara A. (2002): A novel chemosensor system using surface plasmon resonance taste sensor and metal oxide odor sensor for quality control of vinegar. *Sensors and Materials*, 14 1-10. p.
93. Nikolsky B. P. (1937): Theory of the glass electrode. I. Theoretical. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 10 495-503. p.
94. Oelssner W., Zosel J., Guth U., Pechstein T., Babel W., Connery J. G., Demuth C., Grote Gansey M., Verburg J. B. (2005): Encapsulation of ISFET sensor chips. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 105 104-117. p.
95. Ohashi E., Tamiya E., Karube I. (1987): Application of the enzyme-liposome system for taste sensor. *Journal of the Electrochemical Society*, 134 C524-C524. p.
96. Olsson J., Winquist F., Lundström I. (2006): A self polishing electronic tongue. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 118 461-465. p.
97. Oohira K., Toko K. (1997): Electrical characteristics of lipid/PVC/DOPP membrane and PVC/DOPP membrane used as transducers in chemical sensors. *Sensors and Materials*, 9 057-068. p.

98. Otto M., Thomas J. D. R. (1985): Model studies on multiple channel analysis of free magnesium, calcium, sodium, and potassium at physiological concentration levels with ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 57 2647-2651. p.
99. Pásztor K. (1988): Adatfeldolgozó berendezés ionérzékelő tranzistorok méréséhez. *Hiradástechnika*, 39 181-182. p.
100. Pearce T. C., Schiffman S. S., Nagle H. T., Gardner J. W. "Handbook of Machine Olfaction - Electronic Nose Technology." Weinheim: John Wiley & Sons, 2002.
101. Persaud K., Dodd G. (1982): Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, 299 352-355. p.
102. Ping W., Rong L., Jun X., Ying Z. (1997): The artificial taste and its pattern recognition. *Chinese Journal of Biomedical Engineering*, 16 371-377. p.
103. Pioggia G., Di Francesco F., Marchetti A., Ferro M., Ahluwalia A. (2007): A composite sensor array impedentiometric electronic tongue: Part I. Characterization. *Biosensors and Bioelectronics*, 22 2618-2623. p.
104. Poghossian A., Schöning M. J., Schroth P., Simonis A., Lüth H. (2001): An ISFET-based penicillin sensor with high sensitivity, low detection limit and long lifetime. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 76 519-526. p.
105. Pungor E., Hollós-Rokosinyi E. (1961): Über die Anwendung von Membranelektroden bei der Untersuchung von Ionenkonzentrationen. *Acta Chimica Hungarica*, 27 63-68. p.
106. R Development Core Team. "R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing." Vienna, 2012.
107. Riul Jr A., De Sousa H. C., Malmegrim R. R., Dos Santos Jr D. S., Carvalho A. C. P. L. F., Fonseca F. J., Oliveira Jr O. N., Mattoso L. H. C. (2004): Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 98 77-82. p.
108. Ross J. W. (1967): Calcium-selective electrode with liquid ion exchanger. *Science*, 156 1378-1379. p.
109. Rudnitskaya A., Ehlert A., Legin A., Vlasov Y., Buttgenbach S. (2001): Multisensor system on the basis of an array of non-specific chemical sensors and artificial neural networks for determination of inorganic pollutants in a model groundwater. *Talanta*, 55 425-431. p.
110. Rudnitskaya A., Kirsanov D., Legin A., Beullens K., Lammertyn J., Nicolai B. M., Irudayaraj J. (2006): Analysis of apples varieties - comparison of electronic tongue with different analytical techniques. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 116 23-28. p.
111. Samson K. (1999): E-tongue measures cholesterol levels, detects toxins. *Biomedical Instrumentation and Technology*, 33 340-341. p.
112. Savoy S., Lavigne J. J., Yoo J. S.-J., Wright J., Rodriguez M., Goodey A., McDoniel B., McDevitt J. T., Anslyn E. V., Shears J. B., Ellington A., Neikirk D. P. (1998): Solution-based analysis of multiple analytes by a sensor array: Toward the development of an 'electronic tongue'. 17-26. p. In: Buttgenbach S.: *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. Boston, MA, USA.
113. Schenk J. F. "Theory, Design and Biomedical Application of Solid State Chemical Sensors." edited by Cheung P. W. Boca Raton: CRC Press, 1978.
114. Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M. (1962): A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*, 34 1502-1503. p.
115. Sghaier K., Barhoumi H., Maaref A., Siadat M., Jaffrezic-Renault N. (2009): Classification and Discrimination of Different Tunisian Water Samples Using an Electronic Tongue. *Sensor Letters*, 7 683-688. p.
116. Shaw J. E. A., Sibbald A. "Chemical-sensitive semiconductor device." edited by Patent U. S.: Thorn Emi plc, 1986.
117. Shons A., Dorman F., Najarian J. (1972): IMMUNOSPECIFIC MICROBALANCE. *Journal of Biomedical Materials Research*, 6 565-570. p.



118. Sipos L., Kovács Z., Sági-Kiss V., Csiki T., Kókai Z., Fekete A., Héberger K. (2012): Discrimination of mineral waters by electronic tongue, sensory evaluation and chemical analysis. *Food Chemistry*, 135 2947-2953. p.
119. StatSoft I. "Statistica (data analysis software system) ver. 9.1." Tulsa, 2010.
120. Stefanac Z., Simon W. (1966): A highly selective cation electrode system based on in vitro behavior of macrotetrolides in membranes. *Chimia*, 20 436. p.
121. Sukeerthi S., Contractor A. Q. (1999): Molecular sensors and sensor arrays based on polyaniline microtubules. *Analytical Chemistry*, 71 2231-2236. p.
122. Sun A. n., Xu H. y., Chen Z. k., Cui L., Hai X. l. (1995): Research on electrical properties of amphiphilic lipid membranes by means of interdigital electrodes. *Materials Science and Engineering C*, 2 159-163. p.
123. Taguchi N. "Japan Patent No. 45-38200." 1962.
124. Takagi S., Toko K., Wada K., Yamada H., Toyoshima K. (1998): Detection of suppression of bitterness by sweet substance using a multichannel taste sensor. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 87 552-555. p.
125. Taniguchi A., Naito Y., Maeda N., Sato Y., Ikezaki H. (1999): Development of a monitoring system for water quality using a taste sensor. *Sensors and Materials*, 11 437-446. p.
126. Taniguchi I., Yonehara Y., Masuda K., Hirakawa Y., Uemura M. (1993): New approach for non-destructive sensing of fruit taste. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 13 447-450. p.
127. Toko K. (1995a): Electronic sensing of the taste of beer and other foodstuffs. 143-148. p. In: *Technical Digest - International Electron Devices Meeting*. Washington, DC, USA.
128. Toko K. (1995b): Taste sensor. *Tanpakushitsu kakusan koso. Protein, nucleic acid, enzyme*, 40 1859-1865. p.
129. Toko K. (1996): Taste sensor with global selectivity. *Materials Science and Engineering C*, 4 69-82. p.
130. Toko K. (1998a): Electronic Sensing of Tastes. *Electroanalysis*, 10 657-669. p.
131. Toko K. (1998b): Electronic tongue. *Biosensors and Bioelectronics*, 13 701-709. p.
132. Toko K. (1998c): A taste sensor. *Measurement Science and Technology*, 9 1919-1936. p.
133. Toko K., Akiyama H., Chishaki K., Ezaki S., Iyota T., Yamafuji K. (1997a): Detection of taste substances using impedance change in lipid/polymer membranes. *Sensors and Materials*, 9 321-329. p.
134. Toko K., Chibvongodze H., Nagamori T., Matsuno T., Yasuda Y., Hamada S., Mitsunashi M. (1999): Measurement of trehalose with a taste sensor and NIR spectroscopy. *Research Reports on Information Science and Electrical Engineering of Kyushu University*, 4 179-184. p.
135. Toko K., Fukusaka T. (1997): Measurement of hydrophobicity of amino acids using a multichannel taste sensor. *Sensors and Materials*, 9 171-176. p.
136. Toko K., Iyota T., Mizota Y., Matsuno T., Yoshioka T., Doi T., Iiyama S., Kato T., Yamafuji K., Watanabe R. (1995): Heat effect on the taste of milk studied using a taste sensor. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers & Short Notes & Review Papers*, 34 6287-6291. p.
137. Toko K., Matsuno T., Yamafuji K., Hayashi K., Ikezaki H., Sato K., Toukubo R., Kawarai S. (1994): Multichannel taste sensor using electric-potential changes in lipid-membranes. *Biosensors & Bioelectronics*, 9 359-364. p.
138. Toko K., Nakagawa Y., Obata M., Yahiro T. (1997b): Discrimination of taste qualities using static and dynamic responses of multichannel taste sensor. *Sensors and Materials*, 9 297-306. p.
139. Trachtenberg I., Baker C. T. "Ion-selective electrochemical sensors." U.S. Dept. of the Interior, Office of Saline Water, 1969.
140. Uchida T., Kobayashi Y., Miyanaga Y., Toukubo R., Ikezaki H., Taniguchi A., Nishikata M., Matsuyama K. (2001): A new method for evaluating the bitterness of medicines by semi-continuous measurement of adsorption using a taste sensor. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 49 1336-1339. p.

141. Varadan V. K., Gardner J. W. (1999): Smart tongue and nose. 67-76. p. In: *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. Newport Beach, CA, USA.
142. Vlasov Y. G., Legin A. (1998): Non-selective chemical sensors in analytical chemistry: from "electronic nose" to "electronic tongue". *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 361 255-260. p.
143. Vlasov Y. G., Legin A., Rudnitskaya A. (2002): Electronic tongues and their analytical application. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373 136-146. p.
144. Vlasov Y. G., Legin A. V., Rudnitskaya A. M. (1997): Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: Determination of heavy metal ions. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 44 532-537. p.
145. Vlasov Y. G., Legin A. V., Rudnitskaya A. M., Buettgenbach S., Ehlert A. (1998): Multisensor system based on a network of nonselective sensors and methods of the object identification. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 71 1577-1580. p.
146. Vlasov Y. G., Legin A. V., Rudnitskaya A. M., Di Natale C., D'Amico A. (1996): Multisensor system with an array of chemical sensors and artificial neural networks (electronic tongue) for quantitative analysis of multicomponent aqueous solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 69 848-853. p.
147. Wide P., Winqvist F., Bergsten P., Petriu E. M. (1998): The human-based multisensor fusion method for artificial nose and tongue sensor data. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 47 1072-1077. p.
148. Winqvist F., Bjorklund R., Krantz-Rülcker C., Lundström I., Östergren K., Skoglund T. (2005): An electronic tongue in the dairy industry. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 111-112 299-304. p.
149. Winqvist F., Holmin S., Krantz-Rülcker C., Wide P., Lundström I. (2000): A hybrid electronic tongue. *Analytica Chimica Acta*, 406 147-157. p.
150. Winqvist F., Krantz-Rülcker C., Lundström I. (2004): Electronic tongues. *MRS Bulletin*, 29 726-731. p.
151. Winqvist F., Krantz-Rülcker C., Wide P., Lundström I. (1998): Monitoring of freshness of milk by an electronic tongue on the basis of voltammetry. *Measurement Science and Technology*, 9 1937-1946. p.
152. Winqvist F., Lundström I., Wide P. (1999): Combination of an electronic tongue and an electronic nose. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 58 512-517. p.
153. Winqvist F., Rydberg E., Holmin S., Krantz-Rülcker C., Lundström I. (2002): Flow injection analysis applied to a voltammetric electronic tongue. *Analytica Chimica Acta*, 471 159-172. p.
154. Winqvist F., Wide P., Lundström I. (1997): An electronic tongue based on voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 357 21-31. p.
155. Woertz K., Tissen C., Kleinebudde P., Breitzkreutz J. (2011): Taste sensing systems (electronic tongues) for pharmaceutical applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 417 256-271. p.
156. Yamada H., Mizota Y., Toko K., Doi T. (1997): Highly sensitive discrimination of taste of milk with homogenization treatment using a taste sensor. *Materials Science and Engineering C*, 5 41-45. p.
157. Yamamoto T. (1999): Taste sensor system based on electrochemical nonlinearity. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 25 577-578. p.
158. Zheng J. Y., Keeney M. P. (2006): Taste masking analysis in pharmaceutical formulation development using an electronic tongue. *International Journal of Pharmaceutics*, 310 118-124. p.

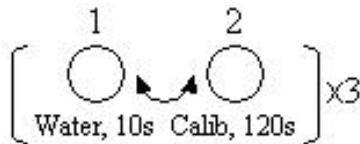
9.2 Az elő-kondicionálás, kondicionálás és kalibráció kritériumai

# CALIBRATION PROCEDURE

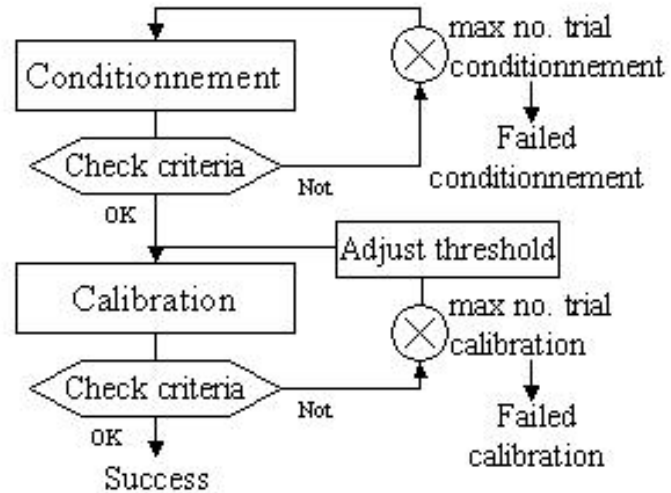
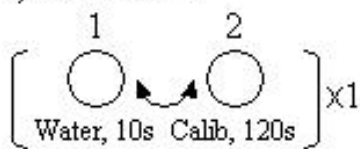
Calib solution: base matrix + calib compound (e.g. HCl at 10-2 M)

## 2 steps

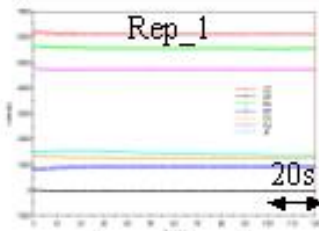
1) Conditionnement



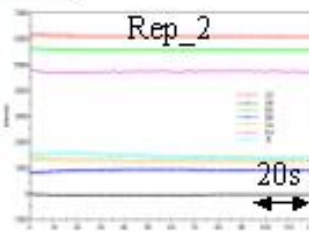
2) Calibration



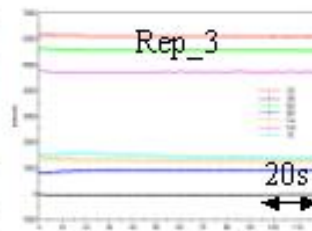
## Conditionnement



noise\_std\_rep1  
slope\_rep1  
avg\_val\_rep1



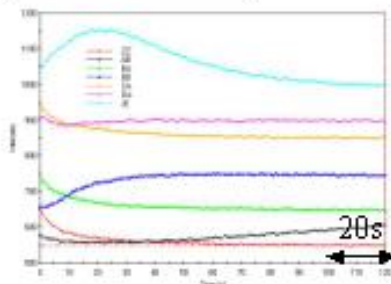
noise\_std\_rep2  
slope\_rep2  
avg\_val\_rep2



noise\_std\_rep3 < dispersion criteria  
slope\_rep3 < stability criteria  
avg\_val\_rep3

Reproducibility:  $\Delta_{\max} (\neq 3 \text{ avg\_val\_rep\#}) < \text{conditionnement criteria 1}$   
 $\Delta_{\text{slope}} (\neq 3 \text{ slope\_rep\#}) < \text{conditionnement criteria 2}$

## Calibration



noise\_std < dispersion criteria

slope < stability criteria

$\Delta(\text{avg\_val} - \text{target Si}) < \text{calibration criteria}$

Adjustment

## Parameters

	Conditionnement trial no.	Calibration trial no.	Calibration criteria	Stability criteria	Dispersion criteria	Conditionnement criteria 1	Conditionnement criteria 2
Long Term	6	6	10	0.9	5.5	30	0.55
Standard	6	6	30	2.5	15.5	90	0.7
Trouble-shoot	6	3	100	8.0	50.0	300	5

### 9.3 A szenzorjelek hőmérsékletfüggését leíró egyenletek és egyszerűsítésük

Az Isfet szenzorokat alkalmazó rendszerek hőmérsékletfüggését leíró egyenletek (Chou és Wang 2001):

$$V_T := E_{\text{ref}} + \Delta\phi_{\text{lj}} - \phi_0 + \chi_{\text{el}} + \phi_F - \frac{\left(\xi + \frac{E_G}{2}\right)}{q} - \frac{(Q_{\text{ss}} + Q_B)}{C_{\text{in}}}$$

– Ebből a **referencia elektród hőmérsékletfüggése:**

$$E_{\text{ref}}(T) := \left[ 4.91 + 1.40 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298.16) \right]$$

– Ebből az **elektrolit és szigetelő hőmérsékletfüggése:**

$$\phi_0(T) := 2.303 \frac{K \cdot T}{q} \cdot \frac{\frac{2 \cdot q \cdot N_S \left(\frac{K_b}{K_a}\right)^{0.5}}{k \cdot T \cdot C_{\text{DL}}}}{\frac{2 \cdot q \cdot N_S \left(\frac{K_b}{K_a}\right)^{0.5}}{k \cdot T \cdot C_{\text{DL}}} + 1} \cdot (\text{pH}_{\text{pzc}} - \text{pH}) \text{ és}$$

$$\chi_{\text{el}}(T) := 50 \left[ 1 - \exp[-0.86(-\log(I))] \right] \cdot [1 - 0.008(T - 296.1)]$$

– Ebből a **félvezető hőmérsékletfüggése:**

$$\phi_F(T) := \left( \frac{k \cdot T}{q} \right) \cdot \ln \left[ \frac{N}{7.846 \cdot 10^{15} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left[ \frac{-q \cdot \left[ 1.17 - \left( \frac{7.73 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{T + 636} \right) \right]}{2 \cdot k \cdot T} \right]} \right]$$

és

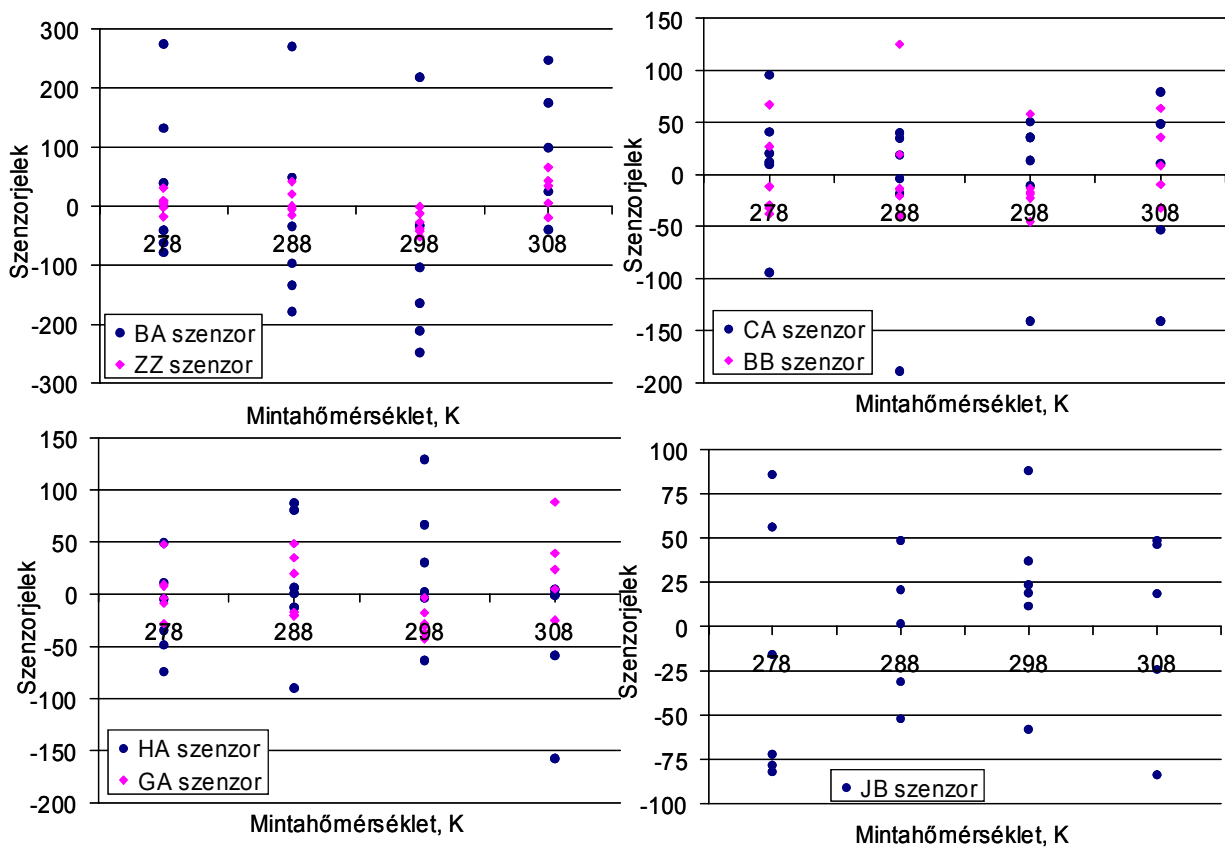
$$E_G(T) := 1.17 - \left( \frac{7.73 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{T + 636} \right)$$

és

$$Q_B(T) := \left[ 2 \cdot \epsilon_s \cdot q \cdot N \cdot \left| 2 \cdot \left[ \left( \frac{k \cdot T}{q} \right) \cdot \ln \left( \frac{N}{n_i} \right) \right] \right| \right]^{\frac{1}{2}}$$

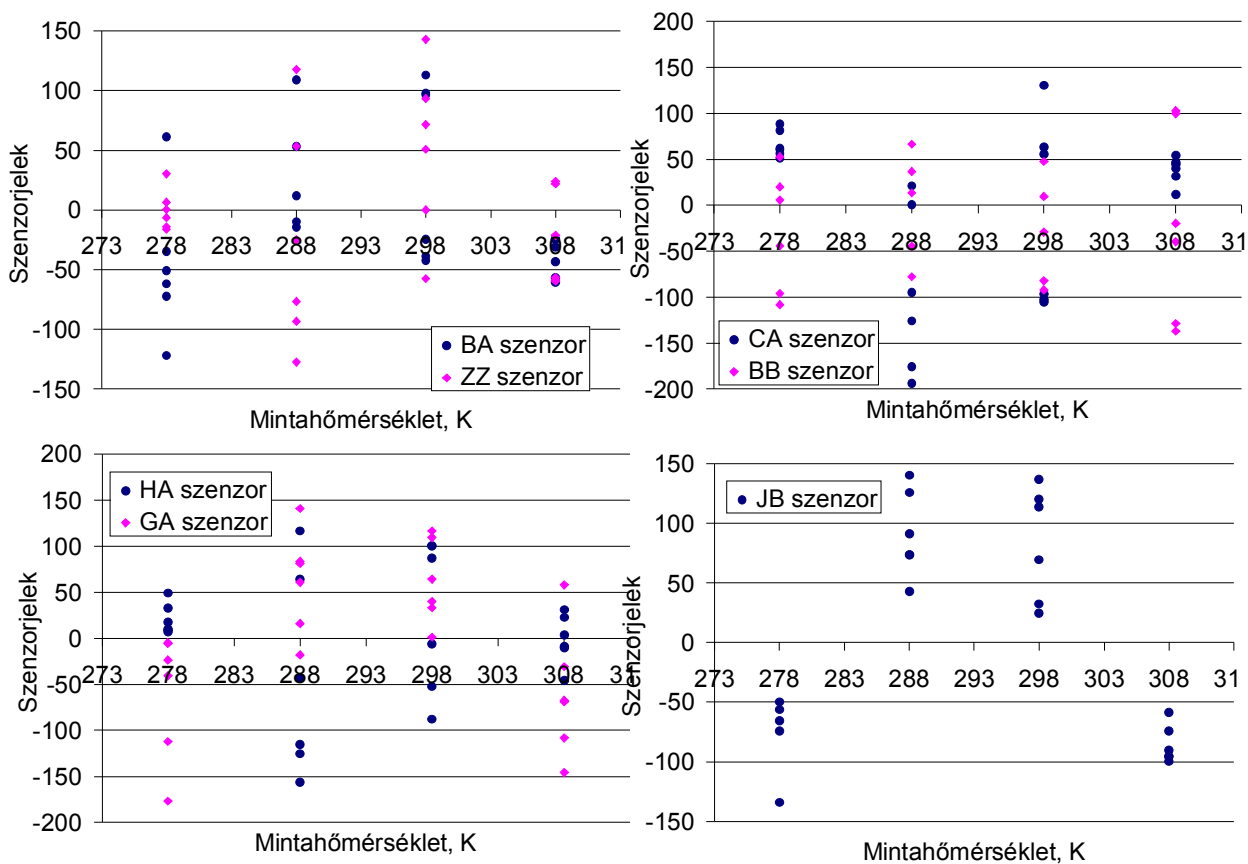
Az egyenlet további elemének hőmérsékletfüggése elhanyagolható.

9.4 *Glükóz modell oldatok méréseinek szenzorjelei a hőmérséklet függvényében  
lineáris regressziós modellek residuum elemzései*



68. **ábra** Glükóz modell oldatok méréseinek szenzorjelei a hőmérséklet függvényében lineáris regressziós modellek residuum elemzései

**9.5 NaCl modell oldatok méréseinek szenzorjelei a hőmérséklet függvényében  
lineáris regressziós modellek residuum elemzései**

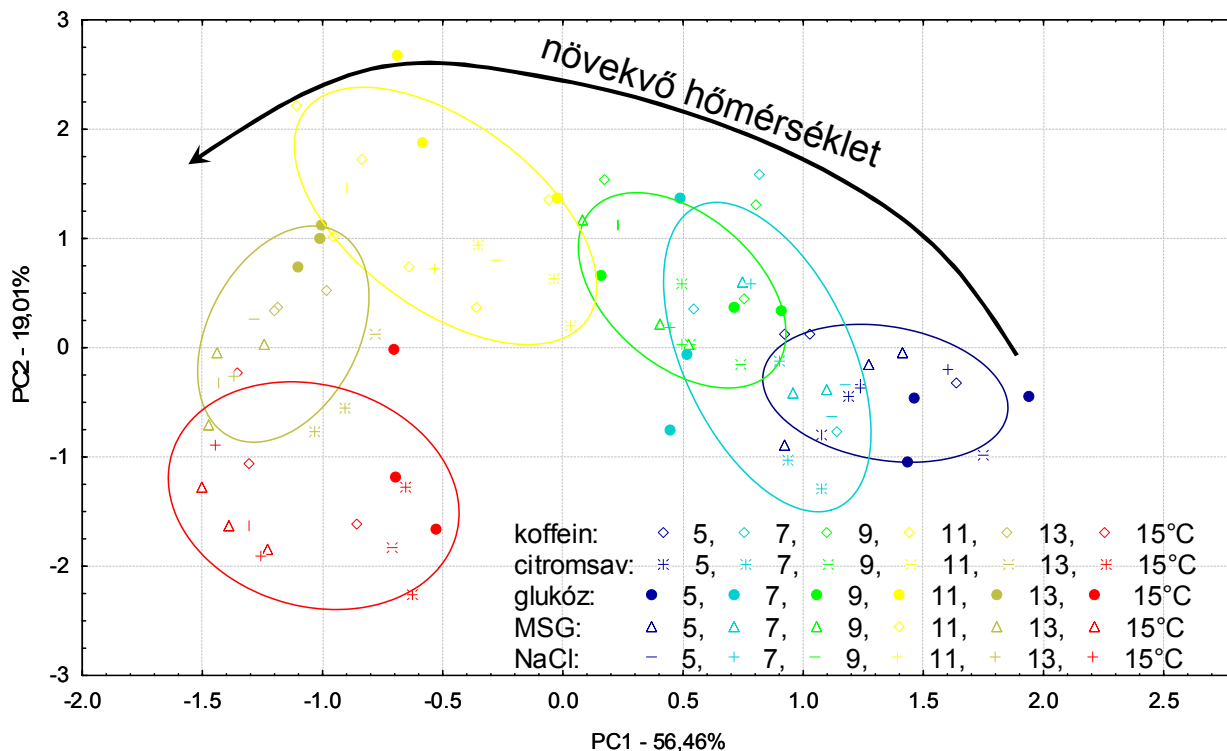


**69. ábra NaCl modell oldatok méréseinek szenzorjelei a hőmérséklet függvényében lineáris regressziós modellek residuum elemzései**

## 9.6 Részletesebb elemzések modell oldatokon a hőmérséklet zavaró hatásának megállapítására (5-15, 15-25, 25-35°C-os tartományokban)

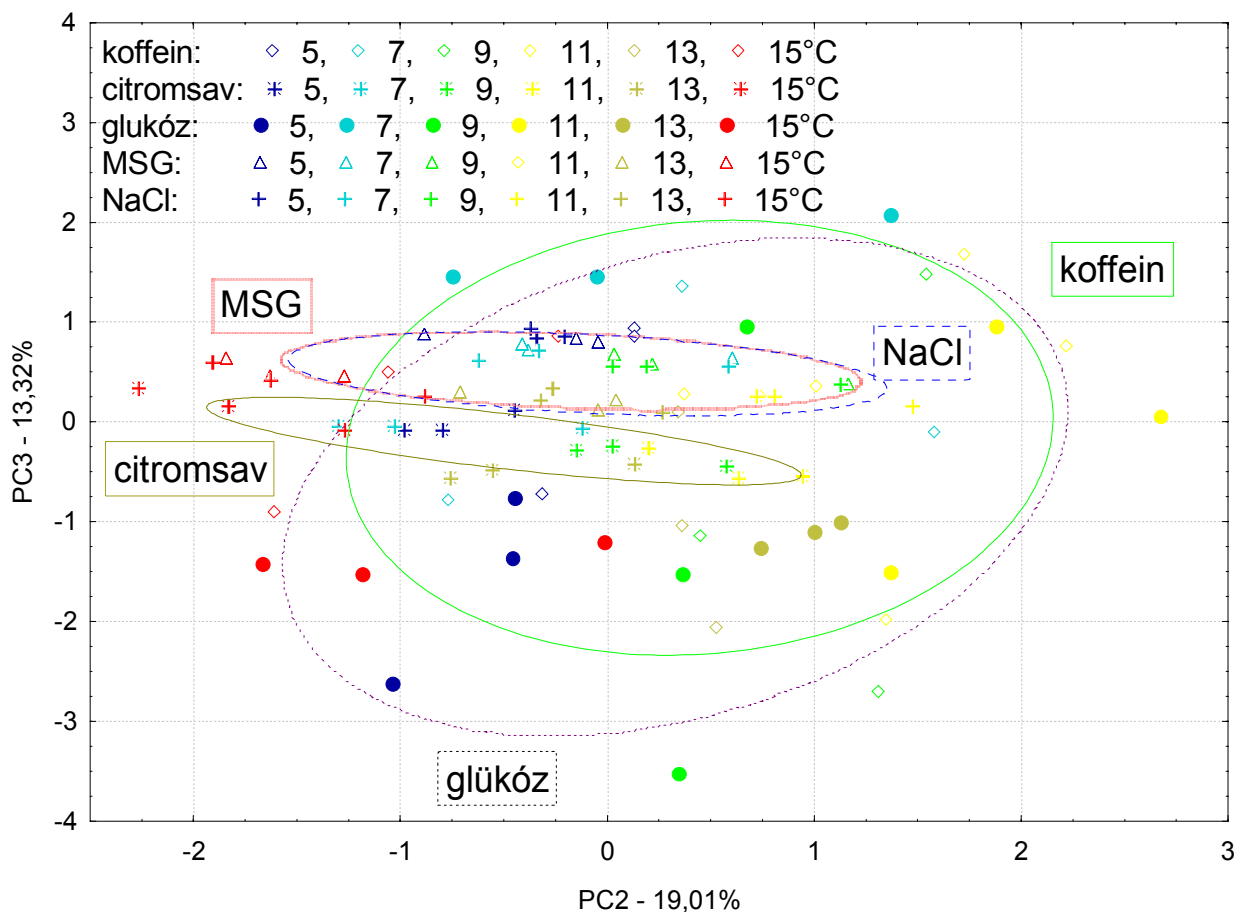
### 9.6.1 Kísérletek az 5-15°C-os tartományban

Az 5-15°C-os hőmérsékleti tartomány mérési eredményeit első lépésben főkomponens-elemzéssel értékeltem.



**70. ábra** Különböző hőmérsékletű modell oldatok főkomponens térképe (PC1-PC2) az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

A főkomponens-elemzés eredményeit a 70. ábra (PC1-PC2) és a 71. ábra (PC2-PC3) mutatja be. Az első három főkomponens az összes variancia közel 90%-át írja le. A további komponensek nem hordoznak lényegi információt. Az első két főkomponens ábrázolásával (70. ábra) jól láthatóvá válik, hogy a modell oldatok fajtájától szinte függetlenül, a minta csoportok a hőmérsékletük szerinti elrendeződést mutatnak. Tehát a szenzorjelekre gyakorolt hőmérséklet hatása a lényegi információ mintegy 75%-át teszi ki. Amennyiben szemügyre vesszük a harmadik főkomponenst is (71. ábra), amely az adatok varianciájának kb. 13%-át írja le, észrevehető, hogy ez alapján valamelyest az oldatok fajtája szerint rendeződnek az adatpontok.



**71. ábra** Különböző hőmérsékletű modell oldatok főkomponens térképe (PC2-PC3) az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

Hasonlóan az előméréseknél alkalmazottakhoz a hőmérséklet hatását vizsgáló részletesebb elemzéseknél is megvizsgáltam az egyes szenzorok jeleinek a lefutását a hőmérséklettől függően. Az első lépésben a lineáris összefüggést feltételezve egyeneseket illesztettem, ezek helyességét utána regresszió-elemzéssel ellenőriztem. Az illesztés és a residuum elemzés ábráit a terjedelmi korlátok miatt a dolgozatban nem közlöm, azonban a Durbin-Watson elemzés és a determinációs együtthatók értékeit táblázatba foglalva közlöm (34. táblázat).

Az 5-15°C-os tartomány esetében az első fázisban tapasztaltakkal szemben nem csak a koffein és MSG modelloldatok esetében volt tapasztalható a lineárisal nem jól magyarázható összefüggés. Ez látható az  $R^2$ -ek és a Durbin-Watson mutatók értékeiből is (34. táblázat). Azokban az esetekben, amikor a Durbin-Watson mutató értéke az elutasítási vagy bizonytalansági intervallumba esett, az illesztést a korábban már alkalmazott alakú összetett függvénnyel is elvégeztem. Ennek eredményeit a 34. táblázat alsó fele tartalmazza. Az esetek nagy részében a determinációs együttható értéke nőtt, azonban az autókorrreláció a DW értékek alapján az esetek nagy részében továbbra is fenn áll. Tehát a szenzorjelek és a minta hőmérséklete közti összefüggést az 5-15°C-os



tartományban bonyolultabb összefüggéssel lehet jellemezni. Ezek alapján, az azonban kijelenthető, hogy ebben a szakaszban a félvezető hőmérsékletfüggése dominál.

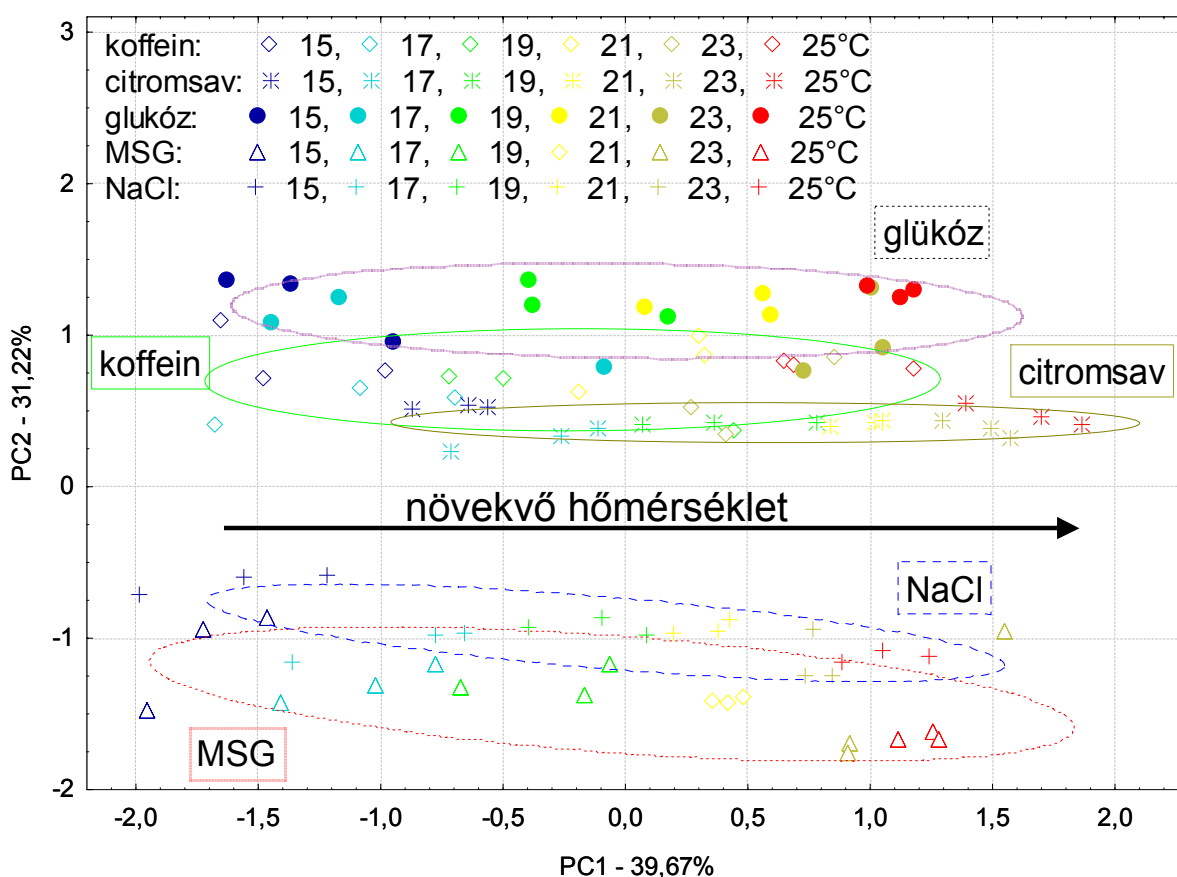
**34. táblázat** Elektronikus nyelv szenzor értékeinek hőmérsékletfüggését leíró lineáris és összetett függvények determinációs együttható és DW értékei, modell oldatokra az 5-15°C-os tartományban

		citromsav		glükóz		NaCl		koffein		MSG	
		R <sup>2</sup>	DW	R <sup>2</sup>	DW	R <sup>2</sup>	DW	R <sup>2</sup>	DW	R <sup>2</sup>	DW
lineáris (DW krit: 1,15;1,39-2,61;2,85)	ZZ	0,7728	<b>1,05</b>	0,0023	<b>1,09</b>	0,8403	<b>0,95</b>	0,0114	2,29	0,8749	<b>0,94</b>
	BA	0,4017	<b>0,71</b>	0,4810	<b>0,61</b>	0,7409	<b>0,50</b>	0,4698	<b>0,42</b>	0,7477	<b>0,92</b>
	BB	0,8816	2,05	0,6141	<i>1,15</i>	0,8264	1,70	0,6474	2,45	0,8197	1,64
	CA	0,3437	<b>0,72</b>	0,6888	<b>0,84</b>	0,9346	<b>0,84</b>	0,6998	<b>0,42</b>	0,9278	1,42
	GA	0,9124	<b>1,10</b>	0,9105	<b>1,05</b>	0,9036	<b>0,95</b>	0,9095	<b>1,02</b>	0,8947	<b>0,86</b>
	HA	0,4700	<b>0,44</b>	0,0785	<b>0,78</b>	0,6405	<b>0,54</b>	0,4706	<b>0,65</b>	0,6214	<b>0,70</b>
	JB	0,3178	<b>0,64</b>	0,3720	<b>0,47</b>	0,4281	<b>0,58</b>	0,4301	<b>0,62</b>	0,3993	<b>0,70</b>
összetett (DW krit: 0,93;1,69-2,31;3,07)	ZZ	0,8472	1,64	0,0629	<b>1,10</b>	0,8403	<b>0,94</b>			0,8749	<b>0,93</b>
	BA	0,5024	<b>0,81</b>	0,5240	<b>0,66</b>	0,7409	<b>0,49</b>	0,5164	<b>0,46</b>	0,7477	<b>0,92</b>
	BB			0,6191	<i>1,15</i>						
	CA	0,5256	<b>0,82</b>	0,6904	<b>0,84</b>	0,9346	<b>0,84</b>	0,7020	<b>0,42</b>		
	GA	0,9124	<b>1,10</b>	0,9105	<b>1,05</b>	0,9036	<b>0,95</b>	0,9095	<b>1,02</b>	0,8947	<b>0,86</b>
	HA	0,4900	<b>0,46</b>	0,3493	<b>1,01</b>	0,7667	<b>0,81</b>	0,5056	<b>0,69</b>	0,6369	<b>0,72</b>
	JB	0,3372	<b>0,66</b>	0,3778	<b>0,48</b>	0,4700	<b>0,62</b>	0,4942	<b>0,71</b>	0,4016	<b>0,70</b>

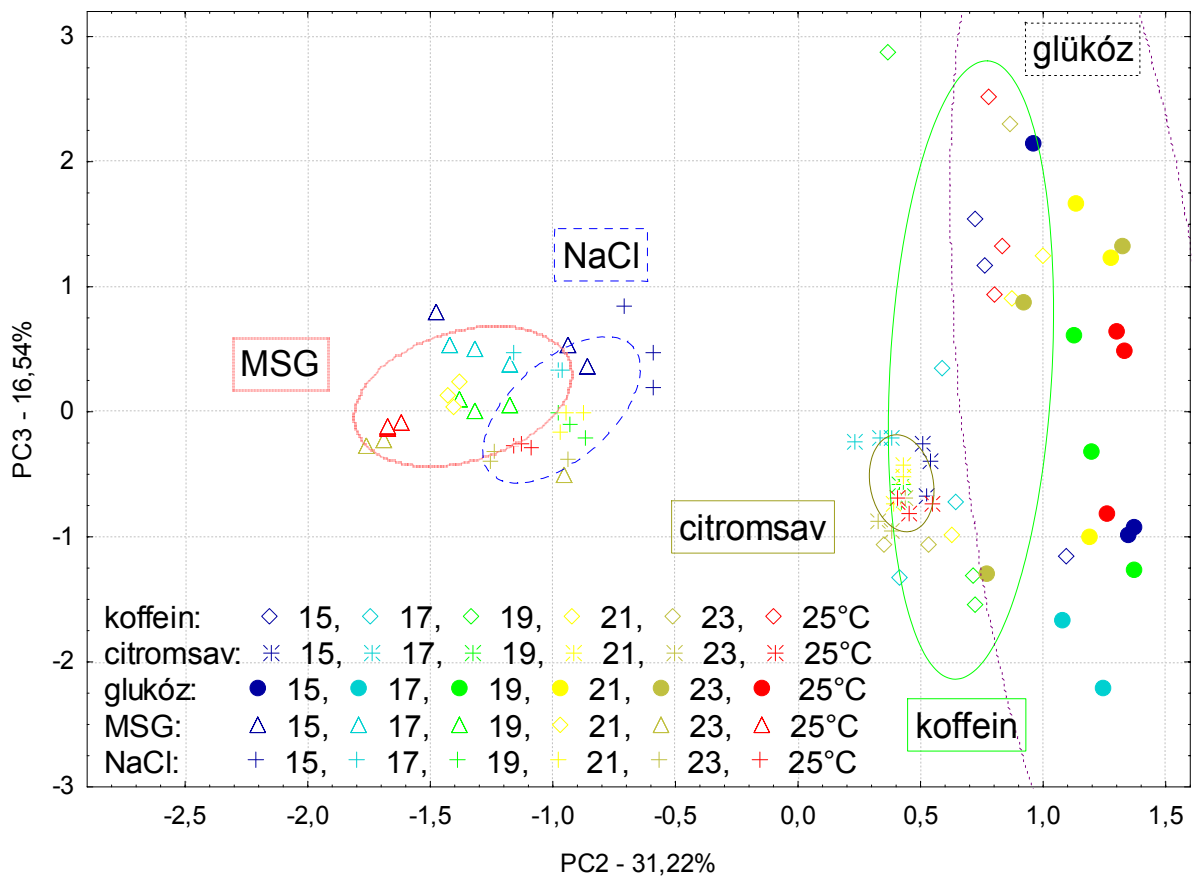
Jelölés: **félkövér**: elutasítási, *dólt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

## 9.6.2 Kísérletek a 15-25°C-os tartományban

A 15-25°C-os hőmérsékleti tartomány mérési eredményeinek főkomponens-elemzését a 72. ábra (PC1-PC2) és a 73. ábra (PC2-PC3) mutatja be. Az első három főkomponens az összes variancia közel 90%-át írja le, hasonlóan az 5-15°C-os hőmérsékleti tartományon tapasztaltakhoz. Az első két főkomponens ábrázolásával (72. ábra) jól látható, hogy a modell oldatok a hőmérsékletük szerinti elrendeződést mutatnak az első főkomponens mentén (variancia kb. 40%). Továbbá észrevehető, hogy a PC2 mentén, amely az eredeti variancia több mint 31%-át tartalmazza a minta csoportok az ízük alapján mutatnak elkülönülést (egyik csoportban a NaCl és MSG, a másikban a többi minta helyezkedik el).



**72. ábra** Különböző hőmérsékletű modell oldatok főkomponens térképe (PC1-PC2) az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják



**73. ábra** Különböző hőmérsékletű modell oldatok főkomponens térképe (PC2-PC3)  
az ellipszisek a 68%-os konfidencia intervallumot mutatják

A 73. ábra a harmadik főkomponenst mutatja be a második függvényében. Ezen a síkon az oldatok fajtája szerint rendeződés egyértelmű. Tehát a szenzorjelekre gyakorolt hőmérséklet hatása az 5-15°C-os tartományban tapasztaltnál kisebb.

Ezt követve az egyes szenzorok jeleinek lefutásait vizsgáltam a hőmérséklet függvényében. A 35. táblázat tartalmazza a lineáris és az összetett egyenletek illeszkedésének  $R^2$  és Durbin-Watson értékeit.

A 15-25°C-os tartomány esetében az 5-15°C-os tartománynál tapasztaltakkal szemben kevesebb esetben volt lineárisal nem jól magyarázható összefüggés. Ez látható az R<sup>2</sup>-ek és a Durbin-Watson mutatók értékeiből is (35. táblázat). Azokban az esetekben, amikor a Durbin-Watson mutató értéke az elutasítási vagy bizonytalansági intervallumba esett, az illesztést a korábban már alkalmazott alakú összetett függvénnyel is elvégeztem. Az esetek nagy részében sem a determinációs együttható értéke, sem a DW értékek alapján nem mutattak jelentős javulást. Ezek alapján kijelenthető, hogy ebben a szakaszban a félvezető hőmérsékletfüggése már kevésbé dominál.

**35. táblázat** Elektronikus nyelv szenzor értékeinek hőmérsékletfüggését leíró lineáris és összetett függvények determinációs együttható és DW értékei, modell oldatokra az 15-25°C-os tartományban

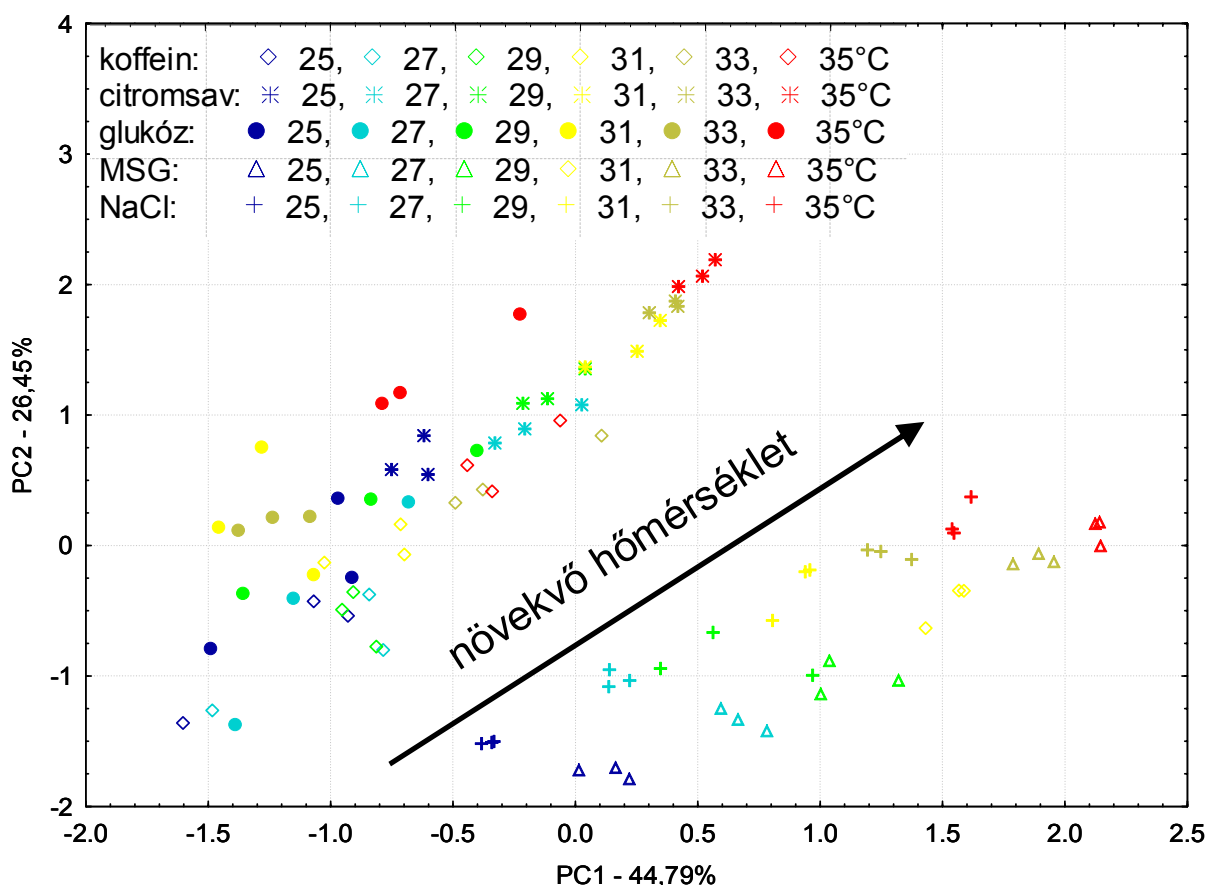
	citromsav		Glükóz		NaCl		koffein		MSG		
	R <sup>2</sup>	DW	R <sup>2</sup>	DW	R <sup>2</sup>	DW	R <sup>2</sup>	DW	R <sup>2</sup>	DW	
lineáris	ZZ	0,9014	1,45	0,0270	2,41	0,8217	1,83	0,1024	2,45	0,0581	2,30
	BA	0,8224	1,51	0,5855	1,28	0,8541	1,80	0,4060	1,50	0,8954	<b>1,00</b>
	BB	0,8199	1,68	0,5640	2,37	0,8335	1,55	0,5689	2,40	0,8368	1,64
	CA	0,9833	1,92	0,9526	1,66	0,8113	1,81	0,8693	<b>0,91</b>	0,2956	2,14
	GA	0,8077	1,43	0,7607	<b>0,89</b>	0,7973	1,18	0,6764	<b>0,97</b>	0,9041	<b>0,64</b>
	HA	0,7454	<b>0,50</b>	0,2915	1,67	0,8243	1,53	0,0653	1,15	0,6508	<b>0,77</b>
	JB	0,8077	<b>0,97</b>	0,8680	<b>1,05</b>	0,6404	<b>0,99</b>	0,7566	<b>0,90</b>	0,7950	<b>0,78</b>
összetett	ZZ										
	BA			0,5855	1,28					0,8954	1,00
	BB										
	CA							0,8694	<b>0,91</b>		
	GA			0,7607	<b>0,89</b>	0,8137	1,25	0,6758	<b>0,96</b>	0,9041	<b>0,64</b>
	HA	0,7372	<b>0,49</b>					0,0724	1,16	0,6522	<b>0,78</b>
	JB	0,8077	<b>0,97</b>	0,8680	<b>1,05</b>	0,6404	0,99	0,7576	<b>0,90</b>	0,7951	<b>0,78</b>

Jelölés: **félkövér**: elutasítási, *dőlt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

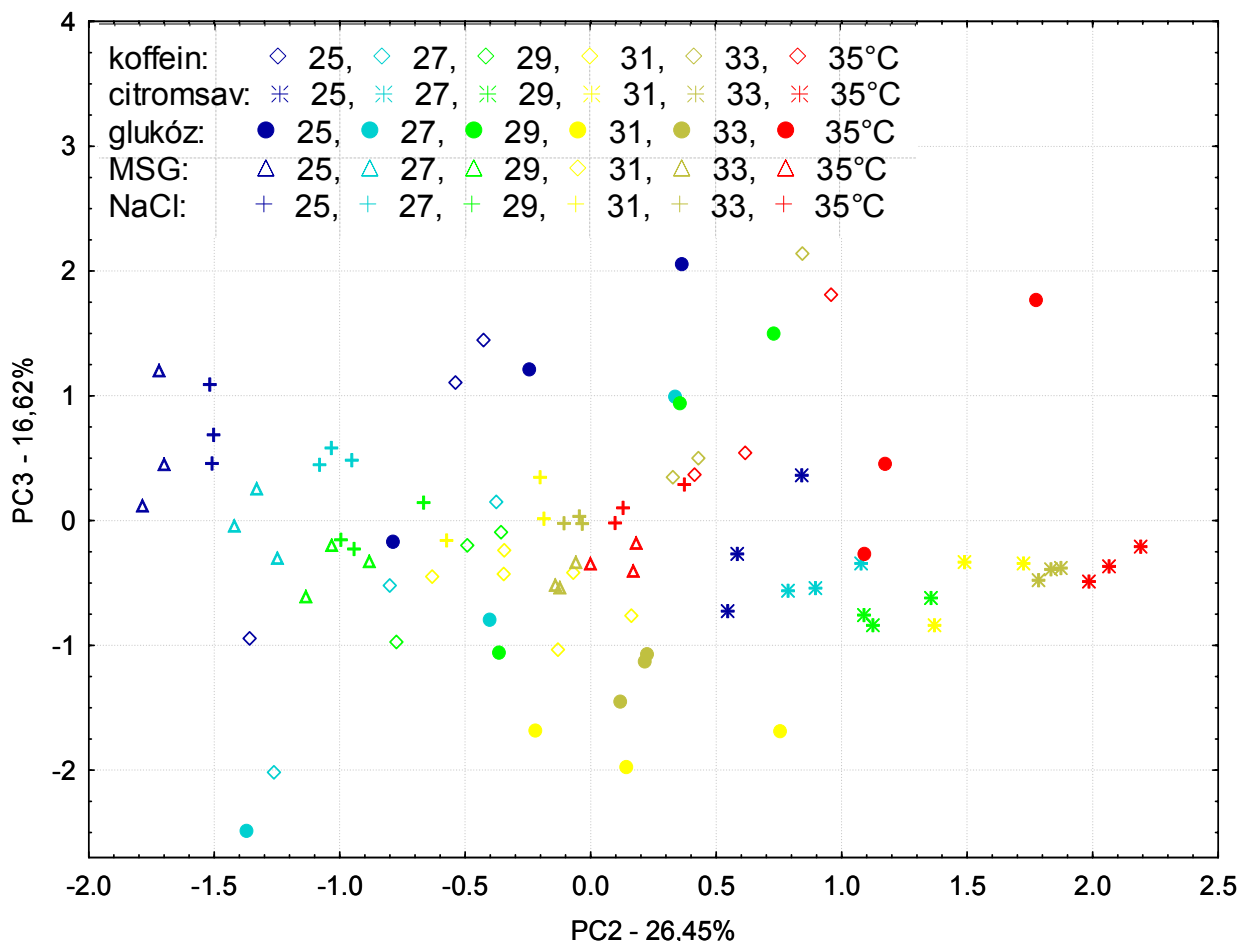
### 9.6.3 Kísérletek a 25-35°C-os tartományban

A 25-35°C-os hőmérsékleti tartomány mérési eredményeinek főkomponens-elemzését a 74. ábra (PC1-PC2) és a 75. ábra (PC2-PC3) mutatja be. Az első három főkomponens az összes variancia közel 90%-át írja le, hasonlóan az 5-15°C-os és 15-25°C-os hőmérsékleti tartományon tapasztaltakhoz. Az első két főkomponens ábrázolásával (74. ábra) jól látható, hogy a modell oldatok adatpontjainak hőmérséklet szerinti elrendeződése már nem egyértelműen csak az első főkomponens mentén tapasztalható, hanem a PC2 szerint is. Továbbá az is megfigyelhető, hogy PC1 mentén, amely az eredeti variancia közel 45%-át tartalmazza, a minta csoportok az ízük alapján is mutatnak elkülönülést.

A 75. ábra a harmadik főkomponenst mutatja be a második függvényében. Ezen a síkon az oldatok elkülönülése már sem fajtája sem hőmérséklet szerint nem egyértelmű. Tehát a hőmérséklet szenzorjelekre gyakorolt hatása ebben a tartományban a legkisebb a vizsgált tartományok közül.



74. ábra Különböző hőmérsékletű modell oldatok főkomponens térképe (PC1-PC2)



75. ábra Különböző hőmérsékletű modell oldatok főkomponens térképe (PC2-PC3).

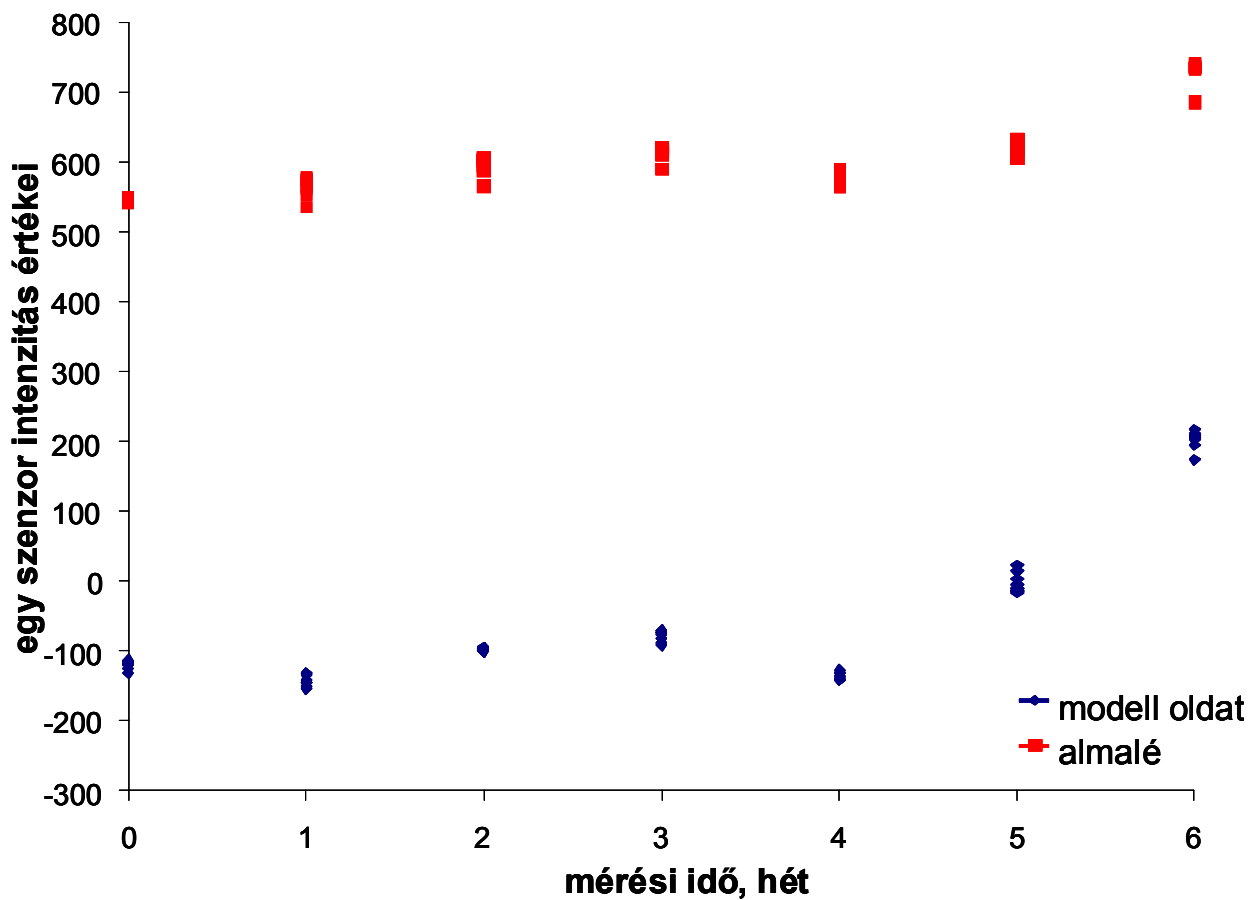
A 36. táblázat tartalmazza a lineáris és az összetett egyenletek illeszkedésének  $R^2$  és Durbin-Watson értékeit az egyes szenzorok jeleit a hőmérséklet függvényében vizsgálva a 25-35°C-os tartományban. A három vizsgált hőmérsékleti tartomány közül, ebben a tartományban volt a legkevesebb esetben lineárisal nem jól magyarázható összefüggés. Ez látható az  $R^2$ -ek és a Durbin-Watson mutatók értékeiből is (36. táblázat). Azokban az esetekben, amikor az illeszkedés nem volt megfelelő, az illesztést az összetett függvénnyel is elvégeztem. Az esetek nagy részében sem a determinációs együttható értéke, sem a DW értékek nem mutattak jelentős javulást. Tehát a szenzorjelek és a minta hőmérséklete közti összefüggést a 25-35°C-os tartományban az esetek nagy részében jól közelíthető lineáris kapcsolattal. Ezek alapján kijelenthető, hogy ebben a szakaszban a félvezető hőmérsékletfüggése már kevésbé dominál.

**36. táblázat** Az elektronikus nyelv szenzor értékeinek hőmérsékletfüggését leíró lineáris és összetett függvények determinációs együttható és Durbin-Watson értékei, modell oldatokra az 25-35°C-os tartományban

	citromsav		Glükóz		NaCl		koffein		MSG		
	R <sup>2</sup>	DW	R <sup>2</sup>	DW	R <sup>2</sup>	DW	R <sup>2</sup>	DW	R <sup>2</sup>	DW	
lineáris	ZZ	0,9014	1,45	0,0175	1,76	0,5322	1,46	0,0923	2,34	0,5042	2,40
	BA	0,8224	1,51	0,4244	1,65	0,2847	2,14	0,5533	1,52	0,5566	2,13
	BB	0,8199	1,68	0,1533	1,86	0,5600	1,96	0,5751	2,12	0,8051	1,28
	CA	0,9833	1,92	0,9656	2,27	0,9012	2,07	0,7356	1,44	0,9286	1,82
	GA	0,8077	1,43	0,2815	<b>1,07</b>	0,9294	2,16	0,1323	<b>0,74</b>	0,8027	<b>0,95</b>
	HA	0,7454	<b>0,50</b>	0,0121	2,26	0,8719	2,20	0,4405	2,84	0,9885	1,70
	JB	0,8077	<b>0,97</b>	0,9202	1,65	0,9313	2,48	0,8075	<b>0,68</b>	0,9635	1,40
összetett	ZZ										
	BA										
	BB									0,8051	1,28
	CA										
	GA			0,2815	<b>1,07</b>			0,1323	<b>0,74</b>	0,8037	<b>0,95</b>
	HA	0,7656	<b>0,50</b>					0,4406	2,84		
	JB	0,8077	<b>0,97</b>					0,8075	<b>0,68</b>		

Jelölés: **félkövér**: elutasítási, *dőlt*: bizonytalansági intervallumba eső érték

### 9.7 Egy szenzor almalére és modell oldatra adott jelei eltérő időben



76. ábra Egy szenzor almalére és modell oldatra adott jelei eltérő időben történő mérés során. a pontok egy kiválasztott szenzor mérési eredményeinek 9 ismétlését mutatják



## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni a szakmai segítséget és a támogatást:

- Témavezetőmnek: **Dr. Fekete Andrásnak,**
- **Dr. Zsorné dr. Muha Viktóriának,**
- **Dr. Felföldi Józsefnek,**
- **Dr. Dalmadi Istvánnak**
- **Dr. Zana Jánosnak és**
- A Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszertudományi Kar  
**Fizika-Automatika Tanszék munkatársainak.**

Köszönettel tartozom továbbá a dolgozat megszületése során nyújtott közreműködésért:

- **Szöllősi Dánielnek**
- **Várvölgyi Evelinnek,** valamint további
- **kollegáimnak és hallgatóimnak.**

Ezúton mondok köszönetet az együttműködésekre, amelyek során szakmai tudást szereztem

- **Dr. Sági-Kiss Virágnak,**
- **Dr. Héberger Károlynak,**
- **Dr. Sipos Lászlónak és**
- **Dr. Kókai Zoltánnak.**

Szeretném megköszönni **Dr. Karai Jánosnének** a Karai Predoktori Ösztöndíjjal nyújtott segítségét.

Köszönetemet fejezem ki továbbá **feleségemnek** és **egész családomnak** az éveken keresztül nyújtott támogatásért.

Köszönöm a TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KMR/-2010-0005 és 4.2.2/B-10/1-2010-0023 pályázat nyújtotta támogatásokat.