

Vom Multielektroden-Array zur elektrochemischen Zunge: Intelligente elektrochemische Sensoren auf Basis von Metalloxiden und maschinellem Lernen

Schottenbauer, Josef; Dinkelbach, Christof; Kurzweil, Peter
Ostbayerische Technische Hochschule Amberg-Weiden

Kurzfassung

Die elektronische Zunge ist ein elektrochemisches Sensorsystem, das der Funktion des menschlichen Geschmackssinns nachempfunden ist und präzise Flüssigkeitsproben analysieren kann. Der erste Teil des Beitrags befasst sich mit der Entwicklung und dem Bau eines 8-Elektroden-Metalloxid-Arrays. Dabei werden acht Parameter zur Elektrodenoptimierung vorgestellt. Im Praxisbeispiel der Sortenbestimmung chinesischer Tees, durch Anwendung der Hauptkomponentenanalyse, Random Forest Classifier oder neuronalen Netzen auf die Messdaten der elektronischen Zunge wird eine effektive Methode zur Klassifikation von schwarzen, grünen oder Oolong Tees dargestellt.

1. Einleitung

In den späten 1980er Jahren kam die Idee der „elektronischen Zunge“, auf Basis des menschlichen Geschmackssinns, auf. Der Definition nach IUPAC ist diese ein analytisches Instrument, das ein Array nicht selektiver chemischer Sensoren mit partieller Spezifität gegenüber verschiedenen Lösungskomponenten sowie ein geeignetes Mustererkennungsverfahren oder multivariate Kalibrationsalgorithmen zur Datenverarbeitung umfasst [1].

Als Sensormaterialien werden vorwiegend Metalloxide, elektrisch leitfähige Polymere oder metallorganische Verbindungen in Verbindung mit einer Ag|AgCl|3M KCl Referenzelektrode verwendet. Oft sind die Arbeitselektroden zusätzlich mit einer semipermeablen Membran oder Enzymen modifiziert. Anschaulich reagieren die unterschiedlichen Elektroden des Arrays ungleich stark auf die in der untersuchten Lösung vorhandenen Ionen und Inhaltsstoffe, sodass ein Muster entsteht, das eine eindeutige Identifikation des Analyten möglich macht. Derartig intelligente Sensorsysteme sind flexibel einsetzbar, wie zum Beispiel im Gesundheitswesen zur Früherkennung von Infektionskrankheiten wie SARS-CoV-2 durch die Untersuchung des Speichels, in der Produktion und Qualitätssicherung, zur Überprüfung und Identifikation von Getränken und in der Umwelt-/Gewässeranalytik als Frühwarnsystem gegenüber Umweltgiften oder gefährlichen Substanzen [1-4].

Neben der Potentiometrie finden auch die Voltammetrie, Amperometrie oder Impedanzspektroskopie Anwendung. Letztere ist häufig in den nah verwandten Sensorarrays für Gase vertreten, welche als „elektronische Nase“ bezeichnet werden. Verknüpfungen der Messverfahren werden auch als „Data Fusion“ bezeichnet und können zusätzliche Untersuchungsmethoden wie die Spektroskopie mit einbeziehen. So war es einem Forscherteam möglich, durch die Kombination von Ruhepotential und Impedanzspektroskopie mit einem 2-Elektrodenarray, bestehend aus einem Platin- und Nickel-Draht die fünf Geschmacksrichtungen effektiv zu unterscheiden [1, 3, 5, 6].

In diesem Beitrag wird ein Konzept zu Bau, Messung, Datenverarbeitung und Auswertung einer potentiometrischen elektronischen Zunge mit acht Elektroden vorgestellt, mit dem Ziel der Klassifikation chinesischer Teearten.

2. Entwicklung und Bau des Sensorarrays

2.1. Beschichtungsverfahren

Elektrochemische Sensoren erfordern hochwertige Beschichtungen mit guter chemischer Stabilität. Im Folgenden wird beispielhaft an Iridiumdioxid (IrO_2) die Suche nach der bestmöglichen Zusammensetzung der Beschichtung erläutert. Die Grundlage der Elektroden bilden Goldleiterbahnen, welche durch Siebdruck der kommerziellen Leiterpaste „Vibrantz 8844-G“ auf einem Aluminiumoxid-Träger aufgebracht und mit anschließender Temperaturbehandlung bei 850 °C für 30 min und einer Aufheizrate von 5 °C min^{-1} eingebrannt werden. Das Aktivmaterial wird durch Tropfbeschichtung auf die Elektrode gebracht. Die Ausgangslösung hierfür besteht aus 19.17 mg IrCl_3 , welches in 456 μL einer Mischung von einem Drittel hochreinem Wasser, und zwei Dritteln Ethylenglycol gelöst wurde. Diese Stammlösung wurde mit Wasser und Ethylenglycol im gleichen Mischungsverhältnis so verdünnt, dass acht unterschiedliche Konzentrationen entstanden, um die bestmögliche für die aktive Schicht zu finden. Die Tropfbeschichtung erfolgt mit einer Pipette und einem Volumen von 50 μL . Die Konzentration der Lösungen wurde zur einheitlichen Handhabung in eine flächenbezogene Stoffmenge je Elektrode umgerechnet (8 Elektroden mit: $n(\text{Ir})/A = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12$ und $14\ \mu\text{mol cm}^{-2}$). Im Anschluss folgte eine Temperaturbehandlung nach folgendem Schema: 35 min 65 °C , 35 min 95 °C , 35 min 200 °C und 30 min 500 °C mit einer Aufheizrate von 5 °C min^{-1} . Dies soll eine kontrollierte Verdampfung der Lösemittel bewerkstelligen und eine möglichst homogene Schicht erzeugen. Bei höheren Temperaturen ($> 200\text{ °C}$) erfolgt die thermolytische Oxidation von IrCl_3 zu IrO_2 .

2.2. Analytische Untersuchungen

Durch Mikroskopie, Röntgendiffraktometrie (XRD), Titration mit Ruhepotentialmessung (OCP) und Cyclovoltammetrie wurden acht quantifizierbare Größen erarbeitet,

um die optimale Zusammensetzung der Beschichtungslösung zu bestimmen. Bei der Mikroskopie (Messgerät: Keyence VHX-EA300) wird deutlich (Abb. 1a,c), dass erst oberhalb $2 \mu\text{mol cm}^{-2}$ eine einheitliche, gräulich deckende Beschichtung vorliegt. Ab $10 \mu\text{mol cm}^{-2}$ ist die Bildung einer großflächigen, stark rissigen Oberfläche zu sehen (Abb. 1d). Dies ist auch in der „optischen Oberflächenbeladung“ (Abb. 2a) erkennbar, welche durch Analyse der RGB-Werte als der Anteil nicht goldener Pixel an der Gesamtanzahl der Pixel im Beschichtungsbereich definiert wurde.

Die Röntgendiffraktometrie (Abb. 1e, Messgerät: Rigaku MiniFlex 600) zeigt deutlich ein gemischtes Muster aus IrO_2 , Gold und Al_2O_3 . Aus den Beugungsmaxima kann das *Relative Intensity Ratio* (RIR [7]) für die anteilige Zusammensetzung aus den Komponenten und die Kristallitgröße (Scherrer-Gleichung [8]) berechnet werden. Das RIR (Abb. 2b) zeigt einen deutlich steigenden Anteil IrO_2 , was auf dickere Schichten bei größerer Beschichtungsmasse hindeutet. Die Kristallitgröße (Abb. 2c) nimmt nur leicht mit zunehmendem Ir-Anteil zu. Sprünge sind ab $10 \mu\text{mol cm}^{-2}$ zu sehen, welche durch die an einen ausgetrockneten Wüstenboden erinnernde Morphologie (vgl. Abb. 1d), hervorgerufen werden.

Bei einer pH-Titration von 100 mL eines modifizierten Britton-Robinson-Universalpuffers mit Natronlauge von pH 2.3 bis pH 12 bei 25°C wird in 100 Schritten jeweils 30 Sekunden lang das Ruhepotential (OCP) gemessen. Der Mittelwert der letzten 10 Sekunden ergibt einen Datenpunkt in Abb. 1f. Der lineare Zusammenhang des Elektrodenpotentials mit dem pH-Wert wird besser, je höher der Iridiumdioxid-Anteil der Elektrode ist, wobei dieser Effekt ab ca. $10 \mu\text{mol cm}^{-2}$ stagniert (Abb. 2d-f) [9, 10].

In Abb. 1g ist die Cyclovoltammetrie bei $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ in 0.5 molarer Schwefelsäure der IrO_2 -Elektroden abgebildet. Der Faraday'sche Stromanteil des Ir(III/IV)-Reduktionspeaks (Abb. 1g, **Kurve F**) kann durch eine Gauß'sche Normalverteilung angenähert werden (Abb. 1g, gestrichelte Kurven mittig). Dessen zeitliches Integral ergibt die geflossene Faraday'sche Ladung, d. h. die elektrische Ladung, welche an der Reaktion beteiligt war. Diese ist ein Maß für die Anzahl elektrochemisch aktiver Zentren der Elektrode. Mit steigender flächenbezogener Stoffmenge Ir steigt auch die Ladung und nähert sich langsam einem Plateau an (Abb. 2a und g). Ab Bildung der rissigen Oberflächenmorphologie ($8 \mu\text{mol cm}^{-2}$) erhöht sich die Oberfläche durch die aufreißenden Täler merklich, was auch an einem Knick K (Abb. 2g) in der Kurve zu erkennen ist. Abb. 2h zeigt das Verhältnis des kapazitiven Stromanteils zum Gesamtstrom am Hochpunkt des Redoxpeaks. Dort ist eine Übereinstimmung zur optischen Oberflächenbeladung und Kristallitgröße zu erkennen [10, 11].

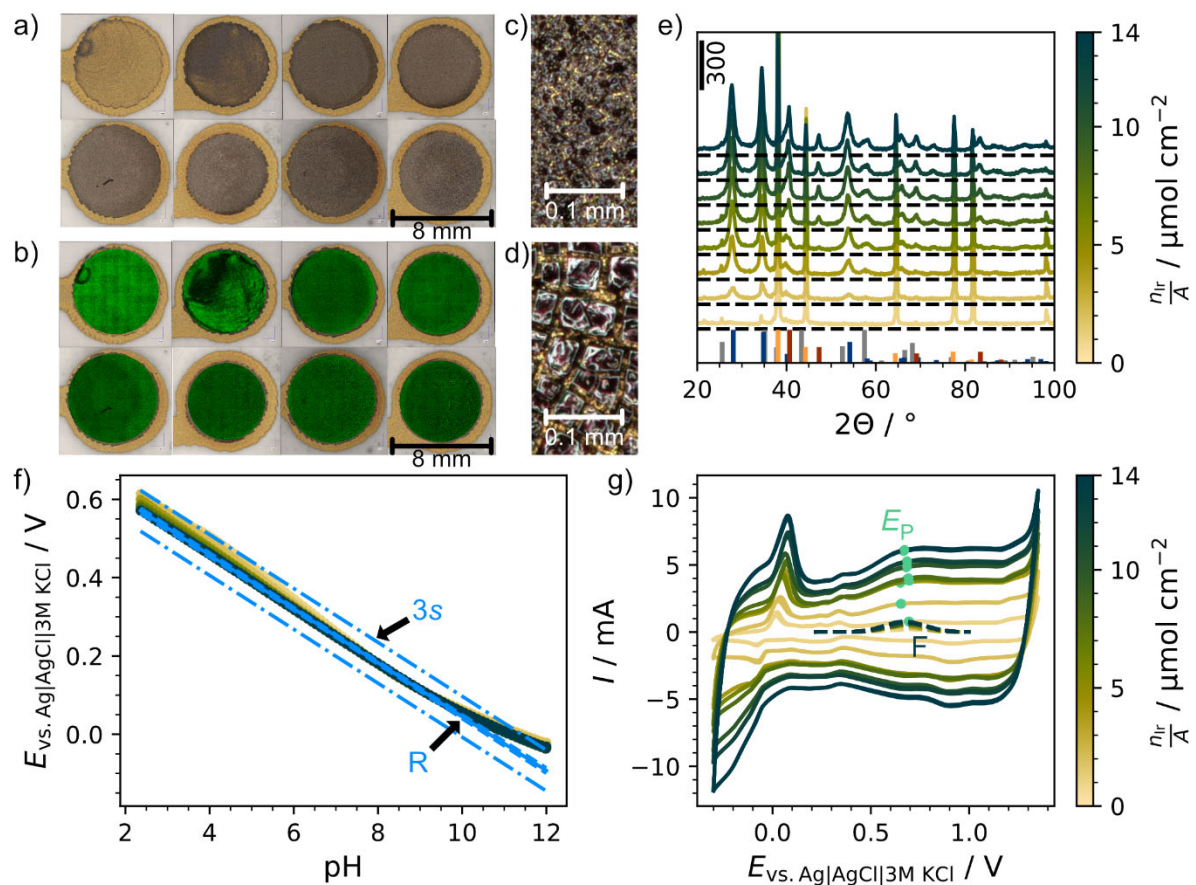


Abb. 1: a) Mikroskopie der Elektroden: aufsteigende Belegung von links nach rechts, erste Reihe: 1, 2, 4, 6 $\mu\text{mol cm}^{-2}$, zweite Reihe: 8, 10, 12, 14 $\mu\text{mol cm}^{-2}$; b) Grün hervorgehoben: Gold-Anteil durch Farberkennung; c, d) Vergrößerte Aufnahme der Elektrodenoberflächen mit 4 $\mu\text{mol cm}^{-2}$ (c) und 14 $\mu\text{mol cm}^{-2}$ (d); e) Röntgendiffraktometrie mit Referenzspektren: dunkelblau: IrO_2 , rot: Ir , orange: Au , grau: Al_2O_3 . Farbskala rechts: flächenbezogene Stoffmengen; f) OCP-Titrationskurve der IrO_2 -Elektrode gegen $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{3M KCl}$. R (hellblau): beste Regressionsgerade und 3-fache Standardabweichung (3s); g) Cyclovoltammetrie der IrO_2 -Elektrode gegen $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{3M KCl}$ und Pt. Vorschub $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. E_P (grüne Punkte): Redox-Peak der Ir(III/IV) -Reaktion. Informativ: F (gestrichelt): Kurvenfit des Redoxpeaks ohne Grundstrom.

Erfahrungen während der Messungen zeigen, dass eine stärker rissige Oberfläche sich negativ auf die mechanische Stabilität der Beschichtung auswirkt. Aus diesem Grund wurde für Iridiumdioxid die flächenbezogene Stoffmenge von 10 $\mu\text{mol cm}^{-2}$ für die weiteren Versuche festgesetzt. Für das Sensorarray wird zur Auswertung das voltammetrische Peakpotential bzw. Ruhepotential verwendet. Darüber hinaus zeigt Abb. 2 faradaysche und kapazitive Einflüsse, die als Messgröße in dieser Arbeit jedoch allein zur Qualitätssicherung der Beschichtungen betrachtet werden.

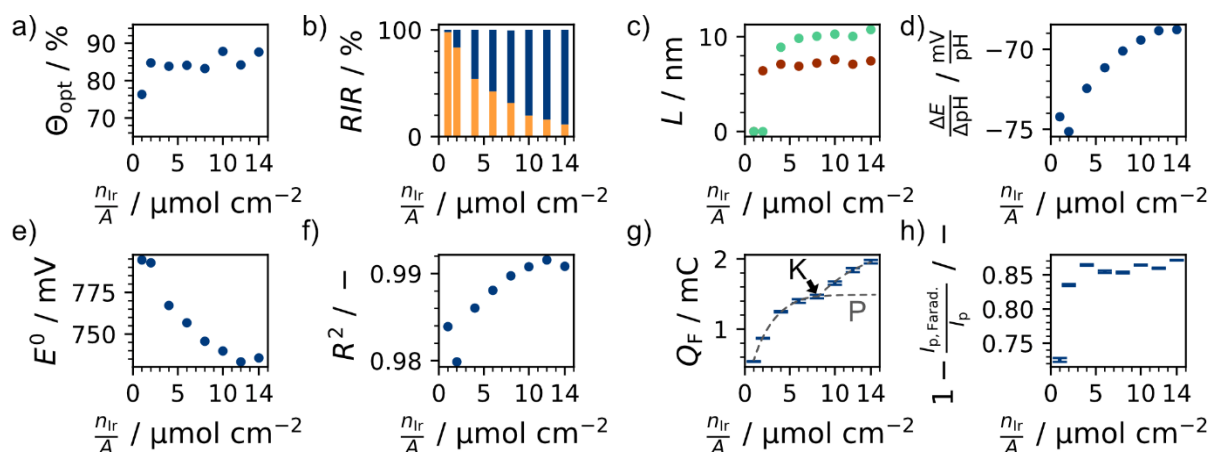


Abb. 2: Ermittelte Kennzahlen der IrO₂-Elektroden in Abhängigkeit der Beschichtungsmenge (molare Belegung je Elektrodenfläche); a) Optischer Bedeckungsgrad (Mikroskopie); b) RIR-Zusammensetzung der Aktivschicht (XRD). Gelb: Gold, blau: IrO₂; c) Kristallitgröße nach der Scherrer-Gleichung (XRD). Grün: IrO₂(110), rot: IrO₂(101); d) Steigung der Regressionsgerade dE/dpH aus der OCP-Titration; e) Potential bei pH 0 der Regressionsgerade aus der OCP-Titration (Ag|AgCl|3M KCl); f) Regressionskoeffizient der Geraden aus der OCP-Titration; g) Ladung des Ir(III/IV)-Reduktionspeaks, Plateau P markiert die nahezu vollständige Belegung vor Ausbildung rissiger Morphologien; h) Kapazitiver Stromanteil am Gesamtstrom des Ir(III/IV)-Reduktionspeaks.

2.3. Materialien für die Elektronische Zunge

Das Vorgehen aus den Abschnitten 2.1 und 2.2 wurde mit den Oxiden von 22 Metallen (Al, Au, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, La, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr) wiederholt. Für jedes Metalloxid wurde, analog zu IrO₂, die bestmögliche Konzentration der Beschichtungslösung bezüglich Haftung, voltammetrischer Aktivität, elektrochemischer Stabilität und Linearität des Ruhepotentials über den ganzen pH-Bereich ermittelt. Grundsätzlich zeigen alle Kandidaten qualitativ dieselben Trends, unterscheiden sich aber in der voltammetrischen Aktivität und mechanischen Stabilität der Beschichtung. Aus den 22 Kandidaten wurden die 8 besten für ein Multielektrodenarray ausgewählt (Abb. 3): RuO₂ (12 $\mu\text{mol cm}^{-2}$), IrO₂ (10 $\mu\text{mol cm}^{-2}$), PdO (6 $\mu\text{mol cm}^{-2}$), Pt (1 $\mu\text{mol cm}^{-2}$), Co₃O₄ (10 $\mu\text{mol cm}^{-2}$), NiO (8 $\mu\text{mol cm}^{-2}$), SnO₂ (8 $\mu\text{mol cm}^{-2}$) und ZrO₂ (8 $\mu\text{mol cm}^{-2}$). Die Fertigung erfolgte analog zum Elektrodenbau aus Abschnitt 2.1 mit der für das Metalloxid spezifisch angepassten Konzentration der Beschichtungslösung (vgl. Plateau P in Abb. 2. als Auswahlkriterium für die ausreichende, aber nicht zu dicke Beschichtung). Das resultierende Array ist in Abb. 3 dargestellt.

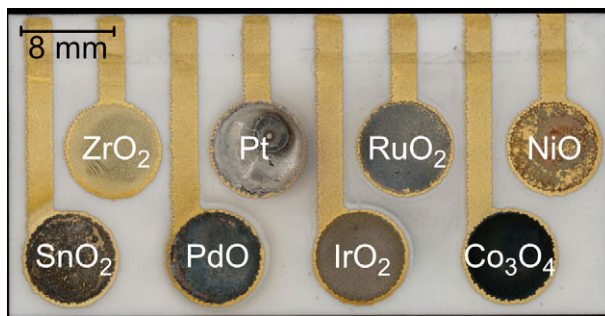


Abb. 3: 8-Elektroden-Array.

3. Messtechnik

Das Ruhepotential wird über vier 16 Bit Analog-Digital-Wandler (ADS1115, Differentialmodus, ± 1.025 V) in Verbindung mit einem Raspberry Pi 3 erfasst. Durch den hohen Eingangswiderstand von 2.4 M Ω können die Elektroden direkt angeschlossen werden, wobei immer drei Kanäle gegen den vierten gemessen werden, was zusammen zwölf parallele Messkanäle für die Arbeitselektroden und einen für die Referenzelektrode ergibt. Beschränkt man sich beim potentiometrischen Array auf die Mustererkennung, so ist die exakte Messung mit standardisierten Referenzpotentialen nicht zwingend erforderlich. Bei 8 Elektroden, wird die Spannung zwischen 7 Elektroden bezüglich der achten vermessen. Ein analoger Multiplexer, realisiert mit Relais, rotiert die Kombinationen, bis alle Elektrodenpaarungen aufgezeichnet sind und jede Arbeitselektrode einmal als Pseudoreferenzelektrode fungierte. Daraus ergeben sich je Durchlauf aus 7 Elektrodenkombinationen \cdot 8 Schritte = 56 Messwerte. Jede Ruhepotential-Messung zeigt ein Einschwingverhalten, ähnlich dem eines Kondensators. Als Endwert wird der Median der letzten 10 Sekunden eines 120-sekündigen Messintervalls festgelegt. Stellt man diese Werte als Matrix (Abb. 4) dar, ist ein schief-symmetrischer Charakter zu erkennen. Dies ist nachvollziehbar, da bei der Messung die Kombination der Elektroden gedreht wird, was zu einer Redundanz führt und für die Fehlerkorrektur verwendet werden kann [12, 13].

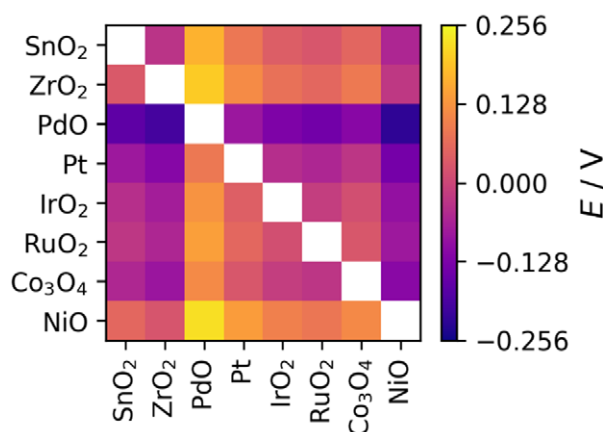


Abb. 4: Messwerte des 8-Elektroden-Arrays „Nr. 3“ für schwarzen Tee.

4. Anwendungsbeispiel: Tee-Klassifikation

4.1. Teeproben

Die in Südostasien beheimatete Teepflanze *Camellia sinensis* bildet die Grundlage aller sechs traditionellen Teearten. Sie unterscheiden sich allein in der Verarbeitung der Blätter. Für das Anwendungsbeispiel wurden 28 Tees verschiedener Hersteller aus folgenden Sorten ausgewählt:

- **Weißer Tee:** Blätter werden lediglich getrocknet; 5 Proben.
- **Grüner Tee:** Fixierung (Inaktivierung oxidativer Enzyme durch Erhitzen), anschließend Trocknung; 7 Proben.
- **Gelber Tee:** Fixierung, anschließend „yellowing“ (Oxidation von Chlorophyll und Polyphenolen bei hoher Luftfeuchtigkeit für 7 bis 10 h), danach Trocknung; 2 Proben.
- **Dunkler Tee:** Fixierung, mikrobielle Fermentation, Trocknung; nicht in der Versuchsreihe enthalten.
- **Oolong Tee:** Vortrocknung an Luft, Teiloxidation, Trocknung; 7 Proben.
- **Schwarzer Tee:** Vortrocknung, vollständige Oxidation der Polyphenole, Trocknung; 7 Proben.

Je Teeprobe wurden 2 g der Blätter in 100 mL heißem, entionisiertem Wasser zubereitet. Im Anschluss erfolgte die Messung mit drei baugleichen 8-Elektroden-Arrays nach dem Vorgehen in Abschnitt 3. Der entstandene Datensatz besteht aus 84 Messungen mit jeweils 56 Dimensionen. Aus diesen wurden für das Training von Modellen des maschinellen Lernens je Array 20 Proben ausgewählt (5x grüner Tee, 5x weißer Tee, 5x Oolong Tee und 5x schwarzer Tee). Alle anderen stellen Test- bzw. Validierungsdaten dar. Die Berechnungen und Auswertungen erfolgten in der Programmiersprache Python [14-16].

4.2. Datenaufbereitung

Der 56-dimensionale Datensatz ist für eine grafische Darstellung nicht geeignet. Abhilfe schafft die Hauptkomponentenanalyse (PCA). Durch die Transformation der Achsen in Richtung der maximalen Streuung ergibt sich eine Reduktion auf zwei Dimensionen mit 94.7 % der Gesamtvarianz. In Abb. 5a ist zu erkennen, dass sich die Messpunkte verstärkt in den drei verwendeten Sensorarrays clustern statt in Teearten. Das bedeutet, dass die Unterschiede innerhalb der Arrays selbst größer sind als zwischen den Teeproben. Eine mögliche Erklärung ist die nicht exakt reproduzierbare Beschichtung aller Elektroden und Kontaktierungen – ähnlich wie zwei anscheinend identische Elektroden einer Glaselektrode ein Asymmetriepotential hervorrufen. Abhilfe schafft eine sensorbezogene Korrektur, durch Subtraktion des geometrischen Medians (Zentrierung) und Projektion aller Punkte, eines Sensorarrays, auf ein 56-dimensionales Ellipsoid (Skalierung) um den Nullpunkt, dessen Scheitelpunkte die Qn-Abweichung

(ausreißerrobustes Streuungsmaß) in der jeweiligen Dimension sind. Das Ergebnis ist eine Sensorkorrektur und eine grafische Auftrennung in die einzelnen Teearten (Abb. 5b) [17, 18].

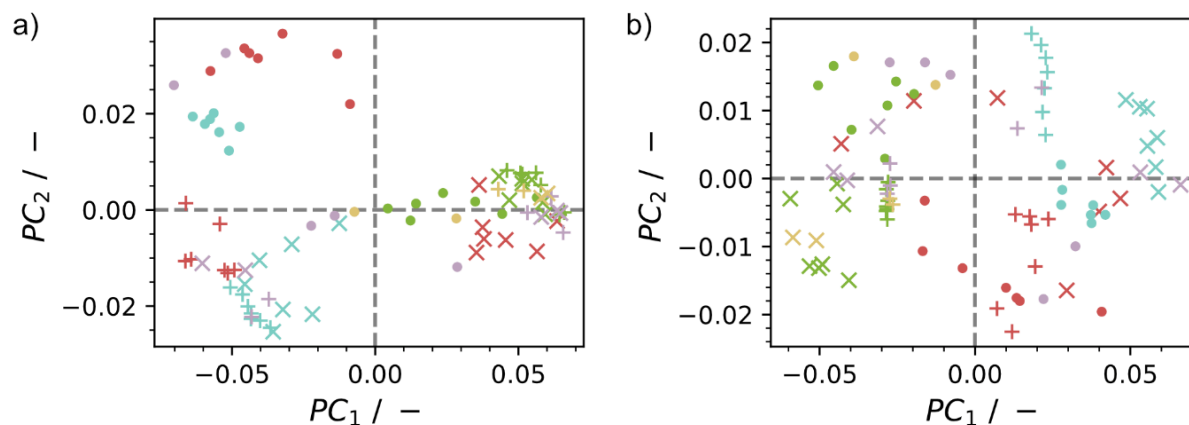


Abb. 5: Hauptkomponenten 1 und 2 (aus den Ruhepotentialmatrizen wie in Abb. 4 berechnet): grün: grüner Tee, gelb: gelber Tee, blau: Oolong Tee, grau: weißer Tee, rot: schwarzer Tee; ● Array 1, + Array 2, × Array 3; a) unkorrigierte Datenpunkte; b) korrigierte Datenpunkte durch Zentrierung und Skalierung je Sensorarray

4.3. Teeartenbestimmung mit der Hauptkomponentenanalyse

Die PCA kann zur Bildung eines Modells zur Teeartenbestimmung verwendet werden. Ausgangspunkt bilden die korrigierten Trainingsdaten aus den vorherigen Kapiteln in Verbindung mit den folgenden zusätzlichen Schritten:

1. Je Teeart: Projektion der Punkte auf den Ellipsoiden mit den Qn Abweichungen als Scheitelpunkte und den jeweiligen geometrischen Median der Teeart als Zentralpunkt – dadurch werden Ausreißer automatisch herausgerechnet aber der Datenpunkt nicht aus den Trainingsdaten entfernt, was die Gewichtung der Gruppe verändern würde. Ergebnis: 4 Ellipsoide im 56-dimensionalen Raum, von denen jedes eine Teeart repräsentiert.
2. Zentrierung durch Subtraktion des geometrischen Medians (aller Daten) und erneutes Skalieren auf ein Ellipsoid (Qn-Abweichung). Die Werte des Geometrischen Medians und Qn-Abweichung werden gespeichert.
3. Die Ladungsmatrix ergibt sich durch die Eigenvektoren der Korrelationsmatrix der Daten aus 2.

Wird ein neuer Messwert mit einem Array aufgenommen, so ist das Vorgehen zur Bestimmung der Teeart wie folgt:

- I. Sensorkorrektur (Abschnitt 4.2)
- II. Zentrierung und Ellipsoidskalierung mit den Werten aus 4.3 Punkt 2

III. Matrixmultiplikation mit der Ladungsmatrix aus Punkt 2

IV. Zuordnung durch Ermittlung des Quadranten im 2-dimensionalen Hauptkomponentenraum (Q1: Oolong Tee, Q2: Schwarzer Tee, Q3: Grüner Tee, Q4: Weißer Tee)

In Abb. 6 sind alle gemessenen Proben dargestellt. Für grünen Tee, Oolong und schwarzen Tee ist die Klassifizierung der Sorte klar ersichtlich. Bei den letzten beiden sind die Polyphenole stärker oxidiert als beim gelben und grünen Tee. In der Hauptkomponente 1 (PC_1) ist ein Trend dieses Oxidationsgrades zu sehen. Auf der positiven Seite liegen stärker oxidierte Tees, auf der negativen Seite weniger starke. Die Herstellungsmethode von gelbem Tee ist, bis auf das „yellowing“, ähnlich zu der des grünen Tees, was die hohe Übereinstimmung erklärt. Bei weißem Tee findet keine Fixierung statt, wodurch der Polyphenolabbau durch die Enzyme unkontrolliert stattfindet, was die Streuung über den gesamten Datenraum erklären könnte [17, 18].

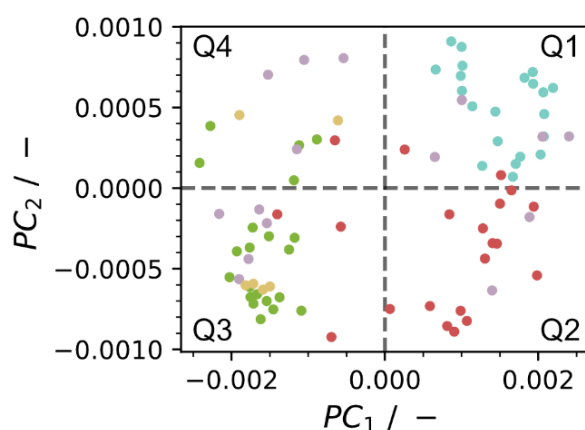


Abb. 6: Quadrantenklassifikation durch Hauptkomponentenanalyse: grün: grüner Tee, gelb: gelber Tee, blau: Oolong Tee, grau: weißer Tee, rot: schwarzer Tee

4.4. Machine-Learning-Ansatz

Mit dem analytischen Ansatz der Hauptkomponentenanalyse wurden Verfahren des maschinellen Lernens verglichen:

- Random Forest Classifier (RFC) basiert auf Entscheidungsbäumen (im Beispiel: 14 Bäume), die jeder für sich einen Kandidaten zur Klassifizierung „vorschlägt“, daraus wird per Mehrheitsentscheidung das Ergebnis erzeugt [19, 20].
- Neuronales Netz, Multilayer Perceptron (MLP): In diesem Fall wird ein einfaches Feedforward-MLP-Netz mit 16 verborgenen Neuronen verwendet. Die Ausgabe des Ergebnisses erfolgt über eine Sigmoid-Funktion als Wahrscheinlichkeitswert. Über den besten Wert wird die jeweilige Teeart zugeordnet [21, 22].

Tab. 1 zeigt die Konfusionsmatrizen (Fehlermatrizen) für alle drei Modelle. Hierbei fällt auf, dass die Quadrantenklassifikation der Hauptkomponentenanalyse (PCA) wesentlich schlechter abschneidet als RFC und MLP. Allerdings ist die Trefferquote aller Modelle für weißen und gelben Tee begrenzt. Daraus lässt sich schließen, dass dieser Sensor primär für die Klassifikation von schwarzen, grünen und Oolong Tees geeignet ist. Die geringsten Fehlerraten zeigt der Random Forest Classifier.

| | | | Richtige Werte | | | | | Fehler |
|---------------|----------|-----|----------------|----|----|----|---|--------|
| | | | B | G | O | W | Y | |
| Modell | B | PCA | 15 | 3 | 2 | 1 | 0 | 28.6% |
| | | RFC | 17 | 1 | 0 | 2 | 1 | 19.0% |
| | | MLP | 17 | 1 | 0 | 2 | 1 | 19.0% |
| | G | PCA | 0 | 16 | 0 | 5 | 0 | 23.8% |
| | | RFC | 0 | 21 | 0 | 0 | 0 | 0.0% |
| | | MLP | 0 | 20 | 0 | 0 | 1 | 4.8% |
| | O | PCA | 0 | 0 | 21 | 0 | 0 | 0.0% |
| | | RFC | 0 | 0 | 21 | 0 | 0 | 0.0% |
| | | MLP | 0 | 0 | 21 | 0 | 0 | 0.0% |
| | W | PCA | 2 | 5 | 4 | 4 | 0 | 73.3% |
| | | RFC | 0 | 0 | 0 | 15 | 0 | 0.0% |
| | | MLP | 0 | 1 | 0 | 14 | 0 | 6.7% |
| | Y | PCA | 0 | 4 | 0 | 2 | 0 | 100.0% |
| | | RFC | 0 | 1 | 0 | 0 | 5 | 16.7% |
| | | MLP | 0 | 1 | 0 | 0 | 5 | 16.7% |

Tab. 1: Konfusionsmatrix für die verschiedenen Klassifikationsmodelle, grau hinterlegt: Richtige Teeart. PCA: Hauptkomponentenanalyse mit Quadrantenklassifikation, RFC: Random Forest Classifier, MLP: Multilayer-Perceptron-neuronales-Netz. B: schwarzer Tee, G: grüner Tee, O: Oolong Tee, W: weißer Tee, Y: gelber Tee.

Fehlerraten:

- PCA: alle Teearten: 33.3 %, nur schwarzer, grüner und Oolong Tee: 8.8 %
- RFC: alle Teearten: 6.0 %, nur schwarzer, grüner und Oolong Tee: 1.7 %
- MLP: alle Teearten: 8.3 %, nur schwarzer, grüner und Oolong Tee: 1.7 %

5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Beitrag wurden der mikroskopische Bedeckungsgrad, RIR (Relative Intensity Ratio) und Kristallitgröße aus der Röntgendiffraktometrie, Nernst-Steigung aus ei-

ner Ruhepotential-pH-Titration, voltammetrische Ladungen und Stromspitzenverhältnisse aus der Cyclovoltammetrie verglichen, um die bestmögliche Beschichtungslösung für Metalloxidelektroden zu erhalten. Aus 22 Materialien ergaben sich acht Kandidaten für eine elektrochemische Zunge, die mit einer Kombination aus Siebdruck und Tropfbeschichtung hergestellt wurde.

Mit Hilfe von maschinellem Lernen und dem 8-Elektroden-Metalloxid-Array konnte eine eindeutige Unterscheidung des „Geschmacks“ von schwarzen, grünen und Oolong Tee gezeigt werden. Dabei ist eine robuste Datenkorrektur essenziell, um Abweichungen zwischen verschiedenen Sensoren zu minimieren und ein möglichst allgemeines Modell zu erhalten. Der Random Forest Classifier besitzt die geringste Fehlerrate von 6.0 % bei 84 Messwerten.

Literatur

- [1] Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A.; Natale, C. D.; D'Amico, A.: Nonspecific Sensor Arrays (“Electronic Tongue”) for Chemical Analysis of Liquids (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, Bd. 77, 2005, S. 1965-1983. <https://doi.org/10.1515/iupac.77.0080>
- [2] Vlasov, Y.; Legin, A.: Non-selective chemical sensors in analytical chemistry: from “electronic nose” to “electronic tongue”. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Bd. 361, 1998, S. 255-260. <https://doi.org/10.1007/s002160050875>
- [3] Tibaduiza, D.; Anaya, M.; Gómez, J.; Sarmiento, J.; Perez, M.; Lara, C.; Ruiz, J.; Osorio, N.; Rodriguez, K.; Hernandez, I.; Sanchez, C.: Electronic Tongues and Noses: A General Overview. *Biosensors*, Bd. 14, 2024, Art. 190. <https://doi.org/10.3390/bios14040190>
- [4] Falk, M.; Psotta, C.; Cirovic, S.; Ohlsson, L.; Shleev, S.: Electronic Tongue for Direct Assessment of SARS-CoV-2-Free and Infected Human Saliva – A Feasibility Study. *Biosensors*, Bd. 13, 2023, Art. 717. <https://doi.org/10.3390/bios13070717>
- [5] Winqvist, F.; Wide, P.; Lundström, I.: An electronic tongue based on voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, Bd. 357, 1997, S. 21-31. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00498-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00498-4)
- [6] Yadav, S.; Pala, R. G.: Taste Classification by Data Fusion at a Single-Channel Hybrid Potentiometric and Impedimetric Electronic Tongue. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2025, S. 1-8.
- [7] Hubbard, C. R.; Snyder, R. L.: RIR – Measurement and Use in Quantitative XRD. *Powder Diffraction*, Bd. 3, 1988, S. 74-77. <https://doi.org/10.1017/S0885715600013257>
- [8] Scherrer, P.: Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918, S. 98-100.

- [9] Schottenbauer, J.; Kurzweil, P.; Dinkelbach, C.: Ein „drogenfreier“ Universalpuffer für elektrochemische Hochdurchsatzexperimente. OTH-Forschungsbericht, Amberg, 2023.
- [10] Schottenbauer, J.; Dinkelbach, C.; Schell, C.; Kurzweil, P.: Voltammetrische pH-Messung mit Sensoren auf Basis von Metalloxiden. 12. Wissenschaftskongress Abfall- und Ressourcenwirtschaft, innsbruck university press, Hamburg, 2023. S. 353-357. <https://doi.org/10.15203/99106-095-6>
- [11] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; White, H. S.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 3. Aufl., John Wiley & Sons, Oxford, 2022.
- [12] Raspberry Pi Ltd.: Raspberry Pi 3 Model B+. Datenblatt, Jan. 2025.
- [13] Texas Instruments: ADS111x Ultra-Small, Low-Power, I2C-Compatible, 860 SPS, 16-Bit ADCs. Datenblatt, 2024. Online, Zugriff am 03.09.2025: <https://www.ti.com>.
- [14] Engelhardt, U. H.: Different types of tea: Chemical composition, analytical methods, and authenticity. In: Mérillon, J.-M.; Rivière, C.; Lefèvre, G. (Hrsg.): *Natural Products in Beverages*. Springer International Publishing, Cham, 2025, S. 39-82.
- [15] Wang, Y. et al.: Impact of six typical processing methods on the chemical composition of tea leaves using a single *Camellia sinensis* cultivar, longjing 43. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Bd. 67, Nr. 19, 2019, S. 5423-5436.
- [16] Hilal, Y.; Engelhardt, U.: Characterisation of white tea – comparison to green and black tea. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, Bd. 2, Nr. 4, 2007, S. 414-421.
- [17] Geladi, P.; Kowalski, B. R.: Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta*, Bd. 185, 1986, S. 1-17. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(86\)80028-9](https://doi.org/10.1016/0003-2670(86)80028-9)
- [18] Stanimirova, I.; Daszykowski, M.; Walczak, B.: Robust Methods in Analysis of Multivariate Food Chemistry Data. In: *Data Handling in Science and Technology*. Elsevier, Oxford, 2013, S. 319-328.
- [19] Pedregosa, F.; Varoquaux, G.; Gramfort, A. et al.: Scikit-learn: Machine Learning in Python. *Journal of Machine Learning Research*, Bd. 12, 2011, S. 2825-2830.
- [20] Bruce, P.; Bruce, A.; Gedeck, P.: *Praktische Statistik für Data Scientists*. 2. Aufl., dpunkt.verlag GmbH, Heidelberg, 2001.
- [21] Paszke, A.; Gross, S.; Massa, F.; Lerer, A.; Bradbury, J.; Chanan, G.; Killeen, T.; Lin, Z.; Gimelshein, N.; Antiga, L.; Desmaison, A.; Köpf, A.; Yang, E.; DeVito, Z.; Raison, M.; Tejani, A.; Chilamkurthy, S.; Steiner, B.; Fang, L.; Bai, J.; Chintala, S.: PyTorch: An imperative style, high-performance deep learning library. In: *Advances in Neural Information Processing Systems (NeurIPS 2019)*, 2019.
- [22] Lapan, M.: *Deep Reinforcement Learning*. 1. Aufl., mitp Verlags GmbH & Co. KG, Frechen, 2020.

Kontakt

Josef Schottenbauer, M. Eng.
OTH Amberg-Weiden
Kaiser-Wilhelm-Ring 23
92224 Amberg
E-Mail: jo.schottenbauer@oth-aw.de