

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 2 月 23 日 (23.02.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/019606 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 21/78 (2006.01) **G01N 21/31** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/114200
- (22) 国际申请日: 2021 年 8 月 24 日 (24.08.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110956099.2 2021年8月19日 (19.08.2021) CN
- (71) 申请人: 江苏大学 (JIANGSU UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。
- (72) 发明人: 张文 (ZHANG, Wen); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 陈芷羽 (CHEN, Zhiyu); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 石吉勇 (SHI, Jiyong); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 苏小雨 (SU, Xiaoyu); 中国

江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。 袁磊 (YUAN, Lei); 中国江苏省镇江市京口区学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。

(74) 代理人: 南京智造力知识产权代理有限公司 (NANJING DOYES INTELLECTUAL PROPERTY CO., LTD.); 中国江苏省南京市江宁区芝兰路 18 号 4 幢 1202 室, Jiangsu 211100 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: BIONIC PATCH SENSOR, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND DETECTION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种仿生贴片传感器及其制备方法和检测方法

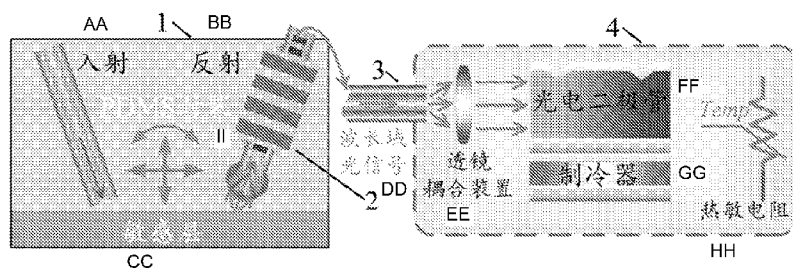


图 1

(57) Abstract: A bionic patch sensor, a preparation method therefor, and a detection method therefor, the bionic patch sensor comprising a sensitive bionic epidermis, a pressure-variable fiber Bragg grating, an optical fiber and a photoelectric conversion semiconductor. An AG-AN film is prepared on the surface of the sensitive bionic epidermis. The pressure-variable fiber Bragg grating is connected to an input end of the photoelectric conversion semiconductor by means of the optical fiber, and an output end of the photoelectric conversion semiconductor is connected to a terminal device. The sensitive bionic epidermis is used to touch the surface of a sample to be inspected, so that spectral information is changed. The pressure-variable fiber Bragg grating is used to collect a wavelength domain optical signal transmitted through the sensitive bionic epidermis, and the wavelength domain optical signal is transferred to the photoelectric conversion semiconductor by means of the optical fiber. The photoelectric conversion semiconductor is used to convert the wavelength domain optical signal into a current signal. According to the described method, a pressure-variable fiber Bragg grating and a photoelectric conversion semiconductor are jointly used to detect meat freshness, which solves problems of existing mechanical apparatuses for the non-destructive detection of beef freshness such as high equipment costs, the inability to perform real-time on-site detection, the inability to perform large-scale detection, etc.



(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种仿生贴片传感器及其制备方法和检测方法, 包括敏感仿生表皮、压变光纤布拉格光栅、光纤和光电转换半导体; 敏感仿生表皮的表面制备AG-AN膜; 压变光纤布拉格光栅通过光纤和光电转换半导体的输入端连接, 光电转换半导体的输出端与终端设备连接; 敏感仿生表皮用于与待测样品的表面接触, 使光谱信息产生变化, 压变光纤布拉格光栅用于采集透过敏感仿生表皮的波长域光信号, 并通过光纤传递给光电转换半导体, 光电转换半导体用于将波长域光信号转换成电流信号。上述方法结合压变布拉格光栅和光电转换半导体的联用对肉类新鲜度进行检测, 解决现有无损检测牛肉新鲜度的机械装置存在设备成本高、无法实时现场检测、无法大批量检测等问题。

一种仿生贴片传感器及其制备方法和检测方法

技术领域

本发明属于生物样品光谱学传感器检测领域，涉及一种仿生贴片传感器及其制备方法和检测方法。

背景技术

近年来，随着国民经济得到快速发展以及人民生活物质水平的提升，我国对肉类制品的需求量逐年攀升。面对大量增加的肉类食品消费需求，设计出快速、灵敏且准确的检测方法对肉类新鲜度进行监控已成为热点话题。挥发性盐基氮（TVB-N）是指动物性食品在酶和细菌的作用下，在腐败过程中，蛋白质分解产生氨及胺类碱性含氮有毒物质。TVB-N 具有可挥发性，食品中该物质含量越高表明氨基酸被破坏的越多，食品营养价值也显著下降。因此，TVB-N 被视作评价动物性食品新鲜程度的重要指标。传统 TVB-N 检测常采用国标中的半微量凯氏定氮法，这种方法具有准确性高，稳定性强的优点，但样品前处理操作繁琐，检测过程耗时较长，很难满足日益增长的大批量样品快速检测以及非破坏性检测的市场需求。

现有的应用于肉制品新鲜度检测的光学传感器中，专利“一种新型牛肉新鲜度快速无损检测装置及方法”CN104374702A 以及“牛肉新鲜度检测装置及其检测方法”CN104374705A 中所公开的牛肉新鲜度检测装置以及检测方法可以实现对市场上牛肉制品的新鲜度进行无损检测，但所设计的检测装置对机械组装要求高，设备组成复杂，仍然很难实现对牛肉制品的大批量、实时现场检测。

发明内容

针对现有技术的问题，本发明提供一种仿生贴片传感器及其制备方法和检测方法，本发明结合压变布拉格光栅和光电转换半导体的联用对肉类新鲜度进行检测，解决现有无损检测牛肉新鲜度的机械装置存在设备成本高、无法实时现场检测、无法大批量检测等问题。

所述仿生贴片传感器的制备包括以静电纺丝技术制备的敏感仿生表皮，表皮涂覆的 pH 敏感材料 AG-AN 膜（琼脂-玫瑰花青素膜），可调谐的光纤布拉格光栅的制作与封装，光电转换半导体的制作，以及贴片传感器的构造。由于仿生贴片传感器表面的 AG-AN 膜可以敏感响应 pH 变化，可挥发的 TVB-N 气体所引起的肉类表面 pH 变化导致 AG-AN 膜上由红到黄的颜色变化。在仿生贴片传感器的主动调谐过程中，对压电器件施加电压产生的应变可对光纤布拉格光栅中心特征波长进行调控，继而以波长域扫描方式获取特定波段光谱信息。通

过测量中心特征波长信号的变化及偏移获取 pH 敏感 AG-AN 膜上的应变信息，再以半导体实现光电转换实时传输检测信号，实现对肉类样品新鲜度的监控。本发明根据这个原理设计出的仿生贴片传感器已经实现对肉类样品新鲜度的检测，同时具有无损检测、灵敏轻便易使用、制备成本低等优点，可以解决传统无损检测肉类新鲜度时存在的问题。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：一种仿生贴片传感器，包括敏感仿生表皮、压变光纤布拉格光栅、光纤和光电转换半导体；

所述敏感仿生表皮的表面制备 AG-AN 膜；所述压变光纤布拉格光栅通过光纤和光电转换半导体的输入端连接，光电转换半导体的输出端与终端设备连接；所述敏感仿生表皮用于与待测样品的表面接触，使光谱信息产生变化，压变光纤布拉格光栅用于采集透敏感仿生表皮的波长域光信号，并通过光纤传递给光电转换半导体，光电转换半导体用于将波长域光信号转换成电流信号，并传递给终端设备。

上述方案中，所述敏感仿生表皮用于与待测样品的表面接触，待测样品的表面具有可挥发的 TVB-N 气体，TVB-N 气体引起敏感仿生表皮的 AG-AN 膜表面 pH 的变化，使得 AG-AN 膜上产生由红到黄的颜色变化，导致 AG-AN 膜吸光度比值随之变化。

上述方案中，所述压变光纤布拉格光栅包括光纤布拉格光栅和环状微型压电单元；所述环状微型压电单元同轴套在在光纤布拉格光栅外。

上述方案中，所述光电转换半导体包括透镜耦合装置、光电二极管阵列和制冷器模块；

所述压变光纤布拉格光栅采集到的波长域光信号通过透镜耦合装置进入光电二极管模块阵列，光电二极管阵列与制冷模块经热耦合后连接，光电二极管阵列将处理后的波长域信号输出到终端设备。

进一步的，所述制冷模块包括制冷器、热敏电阻、温度补偿网络、第一大功率运算放大器和第二大功率运算放大器；

所述热敏电阻经温度补偿网络、第一大功率运算放大器和第二大功率运算放大器与制冷器相连，在光电二极管阵列工作时，热敏电阻用于制热，经温度补偿网络调节温度后，再经第一大功率运算放大器和第二大功率运算放大器放大，传输到制冷器，用于调节光电二极管阵列的工作温度。

上述方案中，所述光电二极管阵列包括恒流二极管、差分场效应管、源极电阻和源极电阻、差分光电流信号放大器和信号输出端口；所述源极电阻和源极电阻与正电源相连，恒流二极管与负电源相连，并与差分场效应管连接构成闭合电路；经光电二极管阵列输出的电流信号经过差分场效应管完成电流初级放大，再经差分光电流信号放大器完成次级放大，放大后信号由输出端口输出。

一种根据所述仿生贴片传感器的制作方法，包括以下步骤：

所述敏感仿生表皮的制备：以聚己内酯作为聚合物载体，N,N-二甲基甲酰胺为溶剂，混合搅拌后得到聚己内酯纺丝溶液，通过静电纺丝技术制得薄膜作为敏感仿生表皮，配置 AG-AN 溶液，在敏感仿生表皮表面制备 AG-AN 膜；

所述压变光纤布拉格光栅的制作：通过干涉法制备光纤布拉格光栅，通过磁控溅射在光纤布拉格光栅外表面沉积金层，在压电陶瓷片上下表面通过磁控溅射生成金层后切割，所得圆形薄片经激光加工中心孔后形成环状微型压电单元，将环状微型压电单元和光纤布拉格光栅同轴封装；

所述光电转换半导体的制作：所述压变光纤布拉格光栅采集到的波长域光信号通过透镜耦合装置进入光电二极管模块阵列，光电二极管阵列与制冷模块经热耦合后连接，光电二极管阵列将处理后的波长域信号输出到终端设备；通过光电二极管模块阵列作为探测器，光电二极管模块阵列中各光电二极管模块工作于不同频段，获取目标波长域，通过制冷器降低热噪声，使用差分场效应管完成光电流初级放大，使用差分光电流信号放大器完成次级放大，放大后信号由信号输出端口输出，并传递给终端设备。

上述方案中，所述静电纺丝过程中，纺丝速度设为 1.5 mL/h，电压设置为 10-30 kV，接收距离设置为 10-20 cm；

所述 AG-AN 溶液的制备过程中，AG 溶液浓度为 15-25 g/L，AG-AN 溶液中 AN 含量为 75-85 mg/L。

一种利用所述仿生贴片传感器的检测方法，包括以下步骤：

建立光电流的 T/V 周期曲线：建立光电流的 T/V 周期曲线，得到不同时间下环状微型压电单元对光纤布拉格光栅施加的电压，对应于不同波长域的光谱信息；

建立吸光度-电流比值/ TVB-N 浓度曲线：所述敏感仿生表皮的 AG-AN 膜与待测样品直接接触，待测样品可挥发的 TVB-N 气体引起 AG-AN 膜表面 pH 的变化，AG-AN 膜上由红到黄的颜色变化，导致膜吸光度比值随之变化，使光电转换半导体输出的电流曲线等值变化，由此建立吸光度-电流比值/ TVB-N 浓度曲线，用于检测待测样品的新鲜度；

根据建立吸光度电流比值/ TVB-N 浓度曲线测出待测样品新鲜度：待测样品新鲜程度越差，表面含有的可挥发性气体 TVB-N 浓度越大，TVB-N 与所述敏感仿生表皮的 AG-AN 膜中的水分结合，导致 AG-AN 膜的 pH 改变，引起 AG-AN 膜上由红到黄的颜色变化，引起膜吸光度比值增大，450-800 nm 的光谱信息经压变光纤布拉格光栅和光电转换半导体采集并输出，最终得到的电流比值等值变化，由于得到了建立在吸光度-电流比值和 TVB-N 浓度上的标准曲线，通过测得的吸光度比值，就可测出 TVB-N 浓度。

上述方案中，所述吸光度-电流比值/ TVB-N 浓度的标准曲线为： $Y = 0.007x + 0.825$, $R^2 = 0.99$ ，检测范围为 0.03-16.2mg/100 g。

与现有技术相比，本发明的有益效果是：本发明通过涂覆在敏感仿生表皮上的 AG-AN 膜与样品表面可挥发的 TVB-N 反应，结合光电效应将检测结果输出测得 TVB-N 浓度，实现了新鲜度检测传感器的便携灵敏式设计，为容易腐败的肉制品的新鲜度在线实时监控提供了可能性。本发明弥补了传统肉制品新鲜度检测器械及传感器检测过程中样品处理复杂、设备维护成本高、检测时间长的缺点，可实现对样品表面 TVB-N 浓度的原位检测，本发明能够应用到市场上肉制品新鲜度的实时检测。

附图说明

本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解，其中：

图 1：本发明的仿生贴片传感器的构造；

图 2：涂覆 AG-AN 膜的敏感仿生表皮的制备过程；

图 3：压变光纤布拉格光栅的制作和封装；

图 4：光电转换半导体的电路设置；

图 5：光电流的 T/V 周期曲线；

图 6：吸光度电流比值/ TVB-N 浓度标准曲线；

图 7：发明方法检测样本 TVB-N 浓度与标准方法检测对比图。

图中，1、涂覆 AG-AN 膜的敏感仿生表皮；2、压变光纤布拉格光栅；3、光纤；4、光电转换半导体；5、掺铈光纤；6、光纤布拉格光栅；7、压电陶瓷片；8、环状微型压电单元；9、透镜耦合装置；10、光电二极管阵列；11、制冷器；12、热敏电阻；13、温度补偿网络；14、第一大功率运算放大器；15、第二大功率运算放大器；16、第一源极电阻；17、第二源极电阻；18、差分场效应管；19、恒流二极管；20、差分光电流信号放大器；21、光电流信号输出端口。

具体实施方式

下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，旨在用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。在本发明中，除非另有明确的规定和限定，术语“安装”、“相连”、“连接”、“固定”等术语应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或一体地连接；可以是机械连接，也可以是电连接；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言，可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含

义。

实施例 1

如图 1 所示为本发明所述仿生贴片传感器的一种较佳实施方式, 所述仿生贴片传感器, 包括敏感仿生表皮 1、压变光纤布拉格光栅 2、光纤 3 和光电转换半导体 4;

所述敏感仿生表皮 1 的表面制备 AG-AN 膜; 所述压变光纤布拉格光栅 2 通过光纤 3 和光电转换半导体 4 的输入端连接, 光电转换半导体 4 的输出端与终端设备连接; 所述敏感仿生表皮 1 用于与待测样品的表面接触, 使光谱信息产生变化, 压变光纤布拉格光栅 2 用于采集透过敏感仿生表皮 1 的波长域光信号, 并通过光纤 3 传递给光电转换半导体 4, 光电转换半导体 4 用于将波长域光信号转换成电流信号, 并传递给终端设备。

根据本实施例, 优选的, 所述敏感仿生表皮 1 用于与待测样品的表面接触, 待测样品的表面具有可挥发的 TVB-N 气体, TVB-N 气体引起敏感仿生表皮 1 的 AG-AN 膜表面 pH 的变化, 使得 AG-AN 膜上由红到黄的颜色变化, 导致 AG-AN 膜吸光度比值随之变化。

根据本实施例, 优选的, 所述压变光纤布拉格光栅 2 包括光纤布拉格光栅 6 和环状微型压电单元 8; 所述环状微型压电单元 8 同轴套在在光纤布拉格光栅 6 外。

根据本实施例优选的, 所述光电转换半导体 4 包括透镜耦合装置 9、光电二极管阵列 10 和制冷器模块; 所述压变光纤布拉格光栅 2 采集到的波长域光信号通过透镜耦合装置 9 进入光电二极管模块阵列 10, 光电二极管阵列 10 与制冷模块经热耦合后连接, 光电二极管阵列 10 将处理后的波长域信号输出到终端设备。

根据本实施例, 优选的, 所述制冷模块包括制冷器 11、热敏电阻 12、温度补偿网络 13、第一大功率运算放大器 14 和第二大功率运算放大器 15; 所述热敏电阻 12 经温度补偿网络 13、第一大功率运算放大器 14 和第二大功率运算放大器 15 与制冷器 11 相连, 在光电二极管阵列 10 工作时, 热敏电阻 12 用于制热, 经温度补偿网络 13 调节温度后, 再经第一大功率运算放大器 14 和第二大功率运算放大器 15 放大, 传输到制冷器 11, 用于调节光电二极管阵列 10 的工作温度。

根据本实施例, 优选的, 所述光电二极管阵列 10 包括恒流二极管 19、差分场效应管 18、第一源极电阻 16 和第二源极电阻 17、差分光电流信号放大器 20 和信号输出端口 21; 所述第一源极电阻 16 和第二源极电阻 17 与正电源相连, 恒流二极管 19 与负电源相连, 并与差分场效应管 18 连接构成闭合电路; 经光电二极管阵列 10 输出的电流信号经过差分场效应管 18 完成电流初级放大, 再经差分光电流信号放大器 20 完成次级放大, 放大后信号由输出端口 21 输出。

根据本实施例, 优选的, 所述第一大功率运算放大器 14 和第二大功率运算放大器 15 型

号为 OPA541AP, 美国 TI 公司; 所述差分光电流信号放大器 20 型号为 OPA627AP, 美国 TI 公司。

根据本实施例, 优选的, 所述差分光电流信号放大器 20 同步触发信号为光栅调谐信号, 因任意时刻窄带光信号波长已知, 可以通过波长域扫描还原完整的光谱信息, 进而对牛肉样品状态进行分析。

外部白光光源经光纤 3 入射后, 通过涂覆 AG-AN 膜的敏感仿生表皮 1, 再经由 PDMS 封装的压变光纤布拉格光栅 2 以波长域扫描方式获取敏感响应后的光谱信息, 再由光纤 3 传输至光电转换半导体 4, 最终将光谱信号实时转换为电流信号并采集输出。

所述仿生贴片传感器是基于内部封装的压变布拉格光栅 2 及半导体内光电效应设计的一种敏感器件。贴片传感器以静电纺丝柔性固相敏感层作为仿生拉曼敏感表皮, 并在表面涂覆一层可以敏感响应 TVB-N 气体的 pH 敏感材料琼脂-花青素膜 (AG-AN 膜)。同时以可调谐光纤布拉格光栅作为视觉神经元基础单位, 建立一种可视化仿生皮肤微触检测方法, 对市场上肉类中新鲜度指标 TVB-N 进行快速测定, 实现对肉类品质的在线监控。

实施例 2

一种制作实施例 1 所述仿生贴片传感器的方法, 包括以下步骤:

如图 2 所示, 涂覆 AG-AN 膜的敏感仿生表皮 1 的制备: 以聚己内酯作为聚合物载体, N,N-二甲基甲酰胺为溶剂, 混合搅拌 24 h 后得到聚己内酯纺丝溶液, 通过静电纺丝技术制得柔性固相仿生表皮薄膜。具体的, 所述静电纺丝膜的制备过程中, 选用 20 号针头作为静电纺丝出射端子, 纺丝速度设为 1.5 mL/h, 电压设置为 10-30 kV, 接收距离设置为 10-20 cm, 所选设置条件确保静电纺丝纤维结构的成功制备, 可纺性好。同时, 将琼脂 (AG) 溶解后在 98℃ 下搅拌 2h 至澄清, 得到浓度为 15-25g/L 的 AG 溶液。冷却至 45℃ 后在 AG 溶液中加入玫瑰花青素提取粉末 (AN), 并搅拌均匀, 此时 AG-AN 混合溶液中 AN 含量为 75-85 mg/L, 该浓度配比下制得的敏感层稳定性好, 灵敏度高。利用超声仪对混合 AG-AN 溶液进行超声脱气处理后, 将制得的静电纺丝薄膜完全浸入并置于水平台上的塑料培养皿中。冷却至室温后, AG-AN 水凝膜形成, 制得涂覆 AG-AN 膜的敏感仿生表皮。

如图 3 所示, 压变光纤布拉格光栅 2 的制作和封装: 首先使用紫外干涉法制备光纤布拉格光栅 6。具体的, 将掺锗光纤 5 置于 2.5×10^5 Pa 氢气、-20℃ 环境增敏 72 小时。经中心波长 λ_0 为 193 nm 或 244 nm 的相干紫外光对增敏后光纤进行照射, 制得光纤布拉格光栅 6; 通过磁控溅射在光栅外表面获得 100 nm 金层, 置于 120℃ 干燥环境中退火 8 小时以备用。同时制备环状微型压电单元 8, 在压电陶瓷片 7 上下表面通过磁控溅射生成 100 nm 金层。优选的,

所述压电陶瓷片厚度为 1mm。然后将其切割成圆形薄片,优选的,所述圆形薄片的直径范围为 1-2.5 mm,保证光纤可以插入,经激光加工直径 150 μm 中心孔后形成环状微型压电单元 8。在压电单元 8 电极端面涂覆低温铅锡焊料,堆叠 5-20 层后在 220℃ 环境下焊接成型,并以相同焊接条件对光纤布拉格光栅 6 进行同轴封装。

如图 4 所示,外部光电转换半导体 4 的制作:经由压变光纤布拉格光栅 2 得到的波长域光信号通过透镜耦合装置 9 进入作为探测器的雪崩型铟砷化镓光电二极管模块阵列 10。阵列中各光电二极管模块工作于不同频段,共同覆盖目标波长域。同时光电二极管阵列 10 与制冷器 11 经热耦合后连接,光电二极管阵列 10 将处理后的波长域信号输出到终端设备。

所述制冷模块包括热敏电阻 12、温度补偿网络 13、两个相同的第一大功率运算放大器 14 和第二大功率运算放大器 15 构成闭合回路。所述热敏电阻 12 经温度补偿网络 13、第一大功率运算放大器 14 和第二大功率运算放大器 15 与制冷器 11 相连,在光电二极管阵列 10 工作时,热敏电阻 12 用于制热,经温度补偿网络 13 调节温度后,再经第一大功率运算放大器 14 和第二大功率运算放大器 15 放大,传输到制冷器 11,用于调节光电二极管阵列 10 的工作温度。大功率运算放大器构成桥式电路驱动制冷器 11,可降低热噪声,保证光电二极管模块在低温状态下 -18℃ 工作。

所述光电二极管阵列 10 包括恒流二极管 19、差分场效应管 18、第一源极电阻 16 和第二源极电阻 17、差分光电流信号放大器 20 和信号输出端口 21。所述第一源极电阻 16 和第二源极电阻 17 与正电源相连,恒流二极管 19 与负电源相连,并与差分场效应管 18 连接构成闭合电路;经光电二极管阵列 10 输出的电流信号经过差分场效应管 18 完成电流初级放大,再经差分光电流信号放大器 20 完成次级放大,放大后信号由输出端口 21 输出,最终通过计算机和分布式终端如智能手机、平板电脑等读取、分析和保存。

根据本实施例,优选的,所述光电二极管模块 10 形成的阵列对不同波长入射光响应可能存在波动,使用可调谐窄带光源、光纤光谱仪对阵列响应在波长域进行校准。

根据本实施例,优选的,所述涂覆 AG-AN 膜的敏感仿生表皮 1 在制备过程中使用的 AG 溶液为 20g/L,混合制备的 AG-AN 溶液中 AN 含量为 80 mg/L。

根据本实施例,优选的,所述光纤布拉格光栅经 6 中心波长 λ_0 为 193 nm 和 244 nm 的相干紫外光对增敏光纤进行照射后制得。同时,制备微型压电器件 8 所选用的压电陶瓷片 7 厚度为 1mm。

根据本实施例,优选的,所述作为探测器的雪崩型铟砷化镓光电二极管模块阵列 10,阵列中各光电二极管模块工作于不同频段,共同覆盖目标波长域 450-800 nm。

实施例 3

如图 5 所示, 一种利用实施例 1 所述的仿生贴片传感器的检测方法, 根据本实施例优选的, 选用牛肉为待测样品, 包括以下步骤:

建立光电流的 T/V 周期曲线: 在一个周期内, 微型压电器件对光纤布拉格光栅施加的电压随时间增大而增大, 随之应变的光纤布拉格光栅可以采集不同波长域集合获取特定波段光谱信息, 经光电转换半导体实时转换为电流信号输出。建立光电流的 T/V 周期曲线, 得到不同时间下微型压电器件对光纤布拉格光栅施加的电压, 对应于不同波长域的光谱采集;

建立吸光度-电流比值/ TVB-N 浓度曲线: 的仿生贴片传感器敏感面的 AG-AN 膜直接与待测样品接触。由于可挥发的 TVB-N 气体所引起 AG-AN 膜表面 pH 的变化, AG-AN 膜随即产生颜色变化。膜在 595nm 与 540 nm (A_{595}/A_{540}) 处的吸光度比值随之变化, 同样地, 光电转换半导体输出的电流曲线等值变化。由此建立吸光度-电流比值/ TVB-N 浓度曲线;

根据建立吸光度电流比值/ TVB-N 浓度曲线测出待测牛肉样品新鲜度: 牛肉样品新鲜程度越差, 牛肉表面含有的可挥发性气体 TVB-N 浓度越大。TVB-N 与的仿生贴片传感器敏感面的 AG-AN 膜中的水分结合, 导致 AG-AN 膜的 pH 改变, 引起 AG-AN 膜产生由红到黄的颜色变化。这种颜色变化引起膜在 595nm 与 540 nm (A_{595}/A_{540}) 处的吸光度比值增大, 450-800 nm 的光谱信息经压变光纤布拉格光栅和光电转换半导体采集并输出, 最终得到的电流比值等值变化。由终端设备进行分析, 得到 TVB-N 浓度: 由于得到了建立在吸光度-电流比值和 TVB-N 浓度上的标准曲线, 通过测得的吸光度比值, 测出 TVB-N 浓度。可以看出本发明所述的仿生贴片传感器结构精巧, 操作方便, 能够很好用于现场检测分析。

根据本实施例, 优选的, 所述吸光度-电流比值/ TVB-N 浓度的标准曲线为: $Y = 0.007x + 0.825, R^2 = 0.99$ 。

本发明利用所述的仿生贴片传感器实现牛肉新鲜度的检测, 这样一种结合光电转换效应实现快速现场检测的传感器是其他传感器所没有的特点, 并且本发明所述的仿生贴片传感器是首次以便携式贴片的结构应用到实际当中。

测量范围: 在 TVB-N 浓度在 0.03-16.2mg/100 g 范围内, 吸光度-电流比值与 TVB-N 浓度之间存在良好的线性关系, 定义为 $Y = 0.007x + 0.825, R^2 = 0.99$ 。当 TVB-N 浓度超过 16.2mg/100 g 时, 由于 pH 敏感 AG-AN 膜响应的饱和, 所述的仿生贴片传感器开始失去灵敏度。根据预先确定的 TVB-N 浓度和传感器的读数, 得到校准图, 如图 6 所示。

样品分析: 以 2020 年 12 月购自江苏省镇江市沃尔玛超市的生鲜牛肉作为实际检测样品, 将购回的整块生鲜牛肉的表面切除, 从中间部位切取大小尺寸一致(45mm×45mm×20mm)的小块, 平行制成 42 个样, 随机分为 3 组实验组和 3 组验证组, 放入 4℃恒温恒湿箱中分别贮藏

7天,每天分别测定实验组和验证组内的6个平行样。验证组中TVB-N含量参考GB 5009.228—2016《食品中挥发性盐基氮的测定》中的半微量定氮法进行测定。本发明所述方法和标准方法对样本测得数据如图7所示,与标准方法相比,本发明所述方法检测结果的相对误差小于3.5%,适用于实际样品的检测。验证了本发明基于压电光纤布拉格光栅和光电转换的仿生贴片传感器对TVB-N浓度具有良好的敏感性,可以实时有效地实现牛肉新鲜度的检测,且具有检测响应快,检测结果准确,操作简单、可测范围广、方便携带等特点,可以实现牛肉新鲜度的现场检测以及应用于微分析等。

应当理解,虽然本说明书是按照各个实施例描述的,但并非每个实施例仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。

上文所列出的一系列的详细说明仅仅是针对本发明的可行性实施例的具体说明,它们并非用以限制本发明的保护范围,凡未脱离本发明技艺精神所作的等效实施例或变更均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种仿生贴片传感器，其特征在于，包括敏感仿生表皮（1）、压变光纤布拉格光栅（2）、光纤（3）和光电转换半导体（4）；

所述敏感仿生表皮（1）的表面制备 AG-AN 膜；所述压变光纤布拉格光栅（2）通过光纤（3）和光电转换半导体（4）的输入端连接，光电转换半导体（4）的输出端与终端设备连接；所述敏感仿生表皮（1）用于与待测样品的表面接触，使光谱信息产生变化，压变光纤布拉格光栅（2）用于采集透过敏感仿生表皮（1）的波长域光信号，并通过光纤（3）传递给光电转换半导体（4），光电转换半导体（4）用于将波长域光信号转换成电流信号，并传递给终端设备。

2. 根据权利要求 1 所述的仿生贴片传感器，其特征在于，所述敏感仿生表皮（1）用于与待测样品的表面接触，待测样品的表面具有可挥发的 TVB-N 气体，TVB-N 气体引起敏感仿生表皮（1）的 AG-AN 膜表面 pH 的变化，使得 AG-AN 膜上由红到黄的颜色变化，导致 AG-AN 膜吸光度比值随之变化。

3. 根据权利要求 1 所述的仿生贴片传感器，其特征在于，所述压变光纤布拉格光栅（2）包括光纤布拉格光栅（6）和环状微型压电单元（8）；所述环状微型压电单元（8）同轴套在在光纤布拉格光栅（6）外。

4. 根据权利要求 1 所述的仿生贴片传感器，其特征在于，所述光电转换半导体（4）包括透镜耦合装置（9）、光电二极管阵列（10）和制冷器模块；

所述压变光纤布拉格光栅（2）采集到的波长域光信号通过透镜耦合装置（9）进入光电二极管模块阵列（10），光电二极管阵列（10）与制冷模块经热耦合后连接，光电二极管阵列（10）将处理后的波长域信号输出到终端设备。

5. 根据权利要求 4 所述的仿生贴片传感器，其特征在于，所述制冷模块包括制冷器（11）、热敏电阻（12）、温度补偿网络（13）、第一大功率运算放大器（14）和第二大功率运算放大器（15）；

所述热敏电阻（12）经温度补偿网络（13）、第一大功率运算放大器（14）和第二大功率运算放大器（15）与制冷器（11）相连，在光电二极管阵列（10）工作时，热敏电阻（12）用于制热，经温度补偿网络（13）调节温度后，再经第一大功率运算放大器（14）和第二大功率运算放大器（15）放大，传输到制冷器（11），用于调节光电二极管阵列（10）的工作温度。

6. 根据权利要求 1 所述的仿生贴片传感器，其特征在于，所述光电二极管阵列（10）包括恒流二极管（19）、差分场效应管（18）、第一源极电阻（16）和第二源极电阻（17）、差分光电流信号放大器（20）和信号输出端口（21）；所述第一源极电阻（16）和第二源极电阻（17）

与正电源相连，恒流二极管（19）与负电源相连，并与差分场效应管（18）连接构成闭合电路；经光电二极管阵列（10）输出的电流信号经过差分场效应管（18）完成电流初级放大，再经差分光电流信号放大器（20）完成次级放大，放大后信号由输出端口（21）输出。

7.一种根据权利要求 1-6 任意一项所述仿生贴片传感器的制作方法，其特征在于，包括以下步骤：

所述敏感仿生表皮（1）的制备：以聚己内酯作为聚合物载体，N,N-二甲基甲酰胺为溶剂，混合搅拌后得到聚己内酯纺丝溶液，通过静电纺丝技术制得薄膜作为敏感仿生表皮（1），配置 AG-AN 溶液，在敏感仿生表皮（1）表面制备 AG-AN 膜；

所述压变光纤布拉格光栅（2）的制作：通过干涉法制备光纤布拉格光栅（6），通过磁控溅射在光纤布拉格光栅（6）外表面沉积金层，在压电陶瓷片（7）上下表面通过磁控溅射生成金层后切割，所得圆形薄片经激光加工中心孔后形成环状微型压电单元（8），将环状微型压电单元（8）和光纤布拉格光栅（6）同轴封装；

所述光电转换半导体（4）的制作：所述压变光纤布拉格光栅（2）采集到的波长域光信号通过透镜耦合装置（9）进入光电二极管模块阵列（10），光电二极管阵列（10）与制冷模块经热耦合后连接，光电二极管阵列（10）将处理后的波长域信号输出到终端设备；通过光电二极管模块阵列（10）作为探测器，光电二极管模块阵列（10）中各光电二极管模块工作于不同频段，获取目标波长域，通过制冷器（11）降低热噪声，使用差分场效应管（18）完成光电流初级放大，使用差分光电流信号放大器（20）完成次级放大，放大后信号由信号输出端口（21）输出，并传递给终端设备。

8.根据权利要求 7 所述的仿生贴片传感器的制作方法，其特征在于，所述静电纺丝过程中，纺丝速度设为 1.5 mL/h，电压设置为 10-30 kV，接收距离设置为 10-20 cm；

所述 AG-AN 溶液的制备过程中，AG 溶液浓度为 15-25 g/L，AG-AN 溶液中 AN 含量为 75-85 mg/L。

9.一种利用权利要求 1-6 任意一项所述仿生贴片传感器的检测方法，其特征在于，包括以下步骤：

建立光电流的 T/ V 周期曲线：建立光电流的 T/ V 周期曲线，得到不同时间下环状微型压电单元（8）对光纤布拉格光栅（6）施加的电压，对应于不同波长域的光谱信息；

建立吸光度-电流比值/TVB-N 浓度曲线：所述敏感仿生表皮（1）的 AG-AN 膜与待测样品直接接触，待测样品可挥发的 TVB-N 气体引起 AG-AN 膜表面 pH 的变化，AG-AN 膜上由红到黄的颜色变化，导致膜吸光度比值随之变化，使光电转换半导体（4）输出的电流曲线等值变化，由此建立吸光度-电流比值/TVB-N 浓度曲线，用于检测待测样品的新鲜度；

根据建立吸光度电流比值/ TVB-N 浓度曲线测出待测样品新鲜度：待测样品新鲜程度越差，表面含有的可挥发性气体 TVB-N 浓度越大，TVB-N 与所述敏感仿生表皮（1）的 AG-AN 膜中的水分结合，导致 AG-AN 膜的 pH 改变，引起 AG-AN 膜上由红到黄的颜色变化，引起膜吸光度比值增大，450-800 nm 的光谱信息经压变光纤布拉格光栅（2）和光电转换半导体（4）采集并输出，最终得到的电流比值等值变化，由于得到了建立在吸光度-电流比值和 TVB-N 浓度上的标准曲线，通过测得的吸光度比值，就可测出 TVB-N 浓度。

10.根据权利要求 9 所述的仿生贴片传感器的检测方法，其特征在于，所述吸光度-电流比值/ TVB-N 浓度的标准曲线为： $Y = 0.007x + 0.825$, $R^2 = 0.99$ ，检测范围为 0.03-16.2mg/100 g。

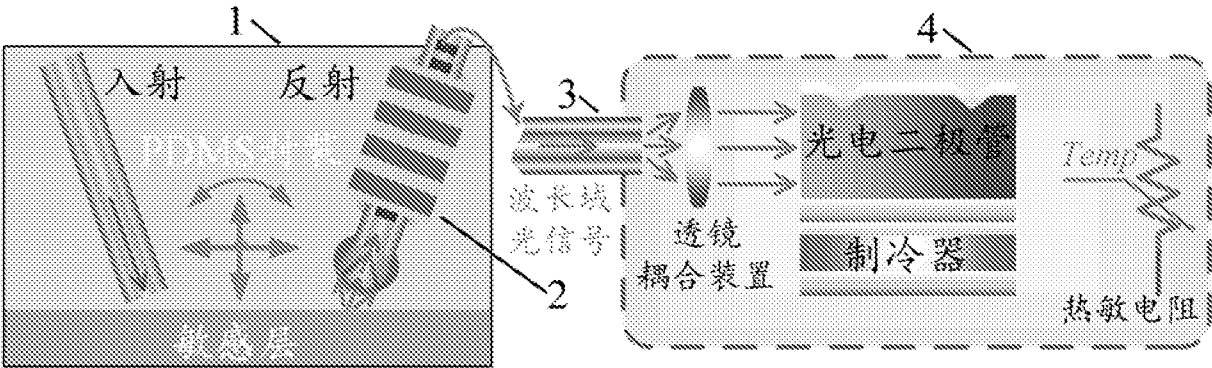


图 1

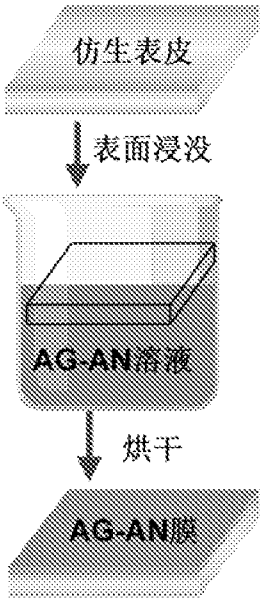


图 2

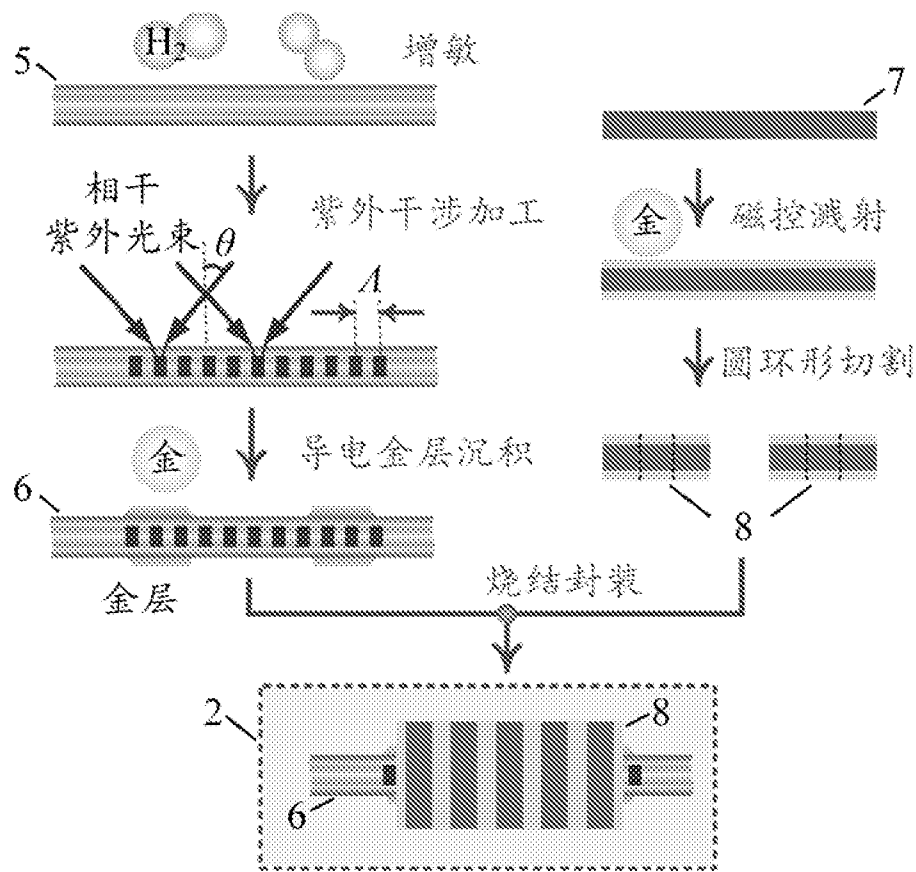


图 3

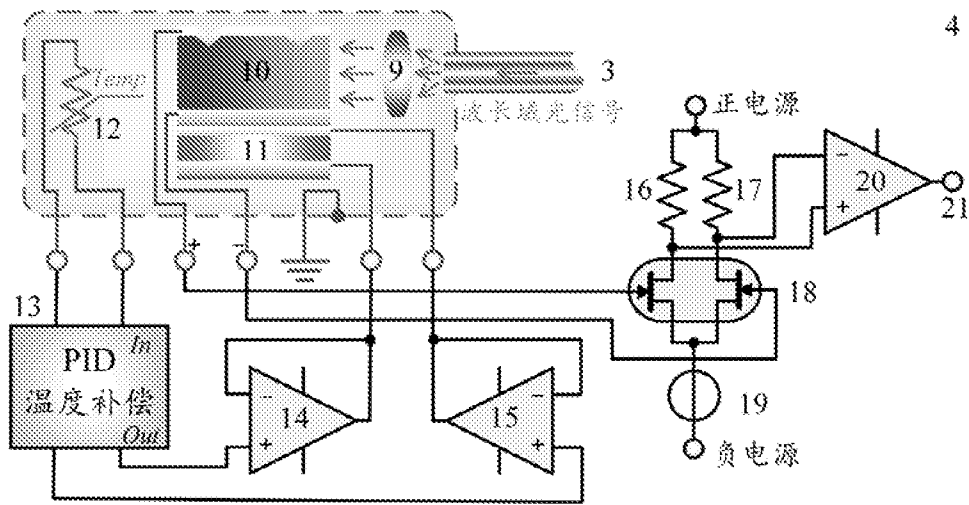


图 4

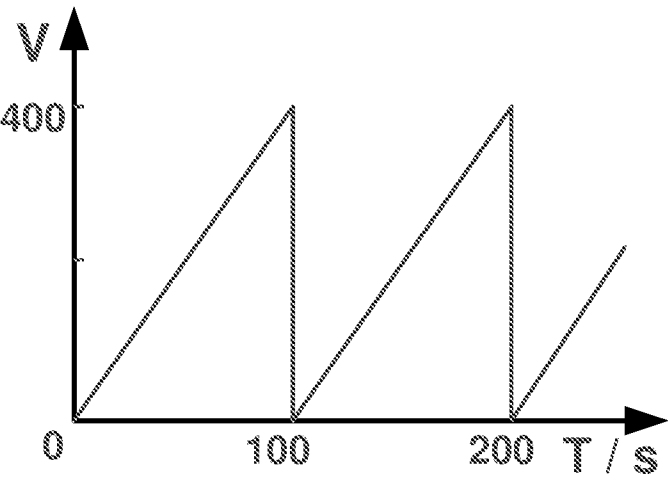


图 5

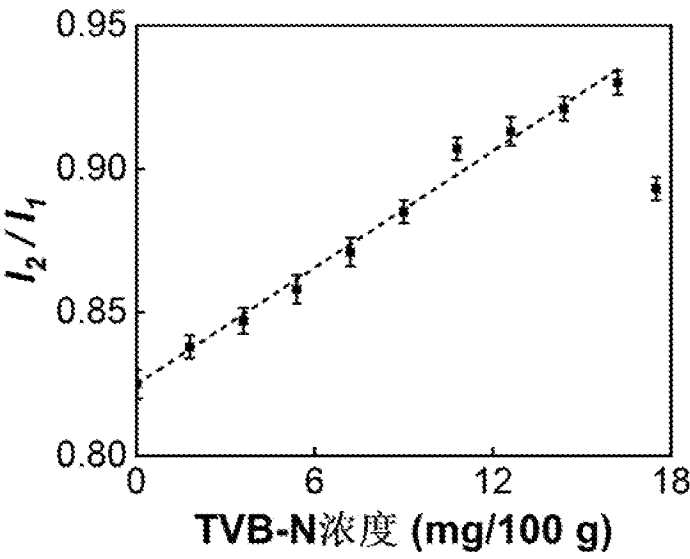


图 6

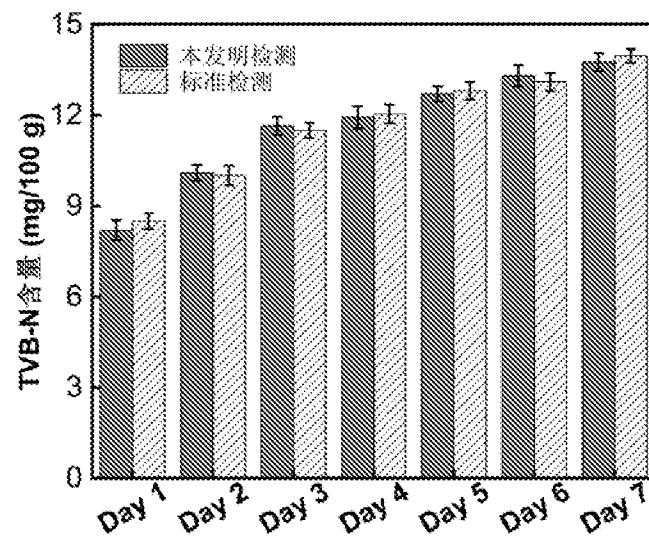


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/114200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 21/78(2006.01)i; G01N 21/31(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N21/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, ISI Web of knowledge: 仿生, 贴片, 传感器, AG-AN, 琼脂, 玫瑰花青素, TVB, TVB-N, 挥发性盐基氮, 光纤, 光栅, 光电, 布拉格光栅, 压变, 压电, 吸光, 肉制品, 牛肉, 新鲜度, biomimetic, sensor, photoelectric, semiconductor, wavelength, domain light, Bragg grating, optical fiber, meat, beef, freshness

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104568815 A (CHINA MEAT FOOD RESEARCH CENTER) 29 April 2015 (2015-04-29) description, paragraphs 7-19	1-10
A	CN 102507459 A (CHINA AGRICULTURAL UNIVERSITY) 20 June 2012 (2012-06-20) description, paragraphs 6-19	1-10
A	CN 105111474 A (JIANGSU UNIVERSITY) 02 December 2015 (2015-12-02) description, paragraphs 2-7, and embodiment 4	1-10
A	CN 2548119 Y (XU ZHIHONG) 30 April 2003 (2003-04-30) claims 1-9	1-10
A	CN 106404761 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 15 February 2017 (2017-02-15) entire document	1-10
A	WO 2017097684 A1 (KONINKLIJKE PHILIPS N. V.) 15 June 2017 (2017-06-15) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 May 2022

Date of mailing of the international search report

12 May 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/114200

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	104568815	A	29 April 2015	None	
CN	102507459	A	20 June 2012	None	
CN	105111474	A	02 December 2015	None	
CN	2548119	Y	30 April 2003	None	
CN	106404761	A	15 February 2017	None	
WO	2017097684	A1	15 June 2017	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/114200

A. 主题的分类

G01N 21/78(2006.01)i; G01N 21/31(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G01N21/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC, ISI Web of knowledge: 仿生, 贴片, 传感器, AG-AN, 琼脂, 玫瑰花青素, TVB, TVB-N, 挥发性盐基氮, 光纤, 光栅, 光电, 布拉格光栅, 压变, 压电, 吸光, 肉制品, 牛肉, 新鲜度, biomimetic, sensor, photoelectric, semiconductor, wavelength, domain light, Bragg grating, optical fiber, meat, beef, freshness

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104568815 A (中国肉类食品综合研究中心) 2015年4月29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第7-19段	1-10
A	CN 102507459 A (中国农业大学) 2012年6月20日 (2012 - 06 - 20) 说明书第6-19段	1-10
A	CN 105111474 A (江苏大学) 2015年12月2日 (2015 - 12 - 02) 说明书第2-7段, 实施例4	1-10
A	CN 2548119 Y (徐志宏) 2003年4月30日 (2003 - 04 - 30) 权利要求1-9	1-10
A	CN 106404761 A (北京化工大学) 2017年2月15日 (2017 - 02 - 15) 全文	1-10
A	WO 2017097684 A1 (KONINKLIJKE PHILIPS N.V.) 2017年6月15日 (2017 - 06 - 15) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年5月4日

国际检索报告邮寄日期

2022年5月12日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

李蔚慰

电话号码 86-(10)-53962291

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/114200

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104568815	A	2015年4月29日	无	
CN	102507459	A	2012年6月20日	无	
CN	105111474	A	2015年12月2日	无	
CN	2548119	Y	2003年4月30日	无	
CN	106404761	A	2017年2月15日	无	
WO	2017097684	A1	2017年6月15日	无	