



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118339450 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 12

(21) 申请号 202280071711.0

(22) 申请日 2022.09.16

(30) 优先权数据

63/261,330 2021.09.17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/076527 2022.09.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/044405 EN 2023.03.23

(71) 申请人 加利福尼亚大学董事会

地址 美国

(72) 发明人 P·古德里奇 A·C·阿里亚斯

C·鲍姆鲍尔 M·E·佩尼

A·图尔

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 鲍进

(51) Int.Cl.

G01N 27/403 (2006.01)

G01N 27/333 (2006.01)

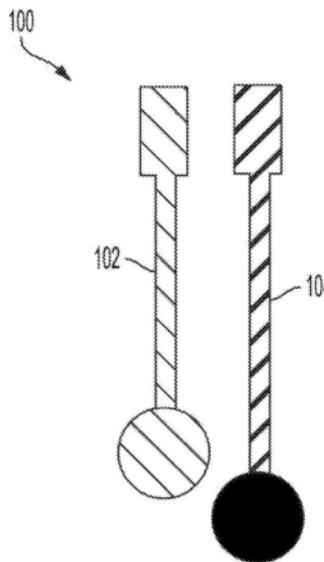
权利要求书2页 说明书9页 附图13页

(54) 发明名称

用于测量土壤中的离子浓度的印刷电位型
传感器

(57) 摘要

公开了示例装置。该装置包括参比电极和离子选择性电极 (ISE)。参比电极包括参比电极基板、经由参比电极基板上的可印刷成分形成的参比电极导体、以及形成在碳纳米管层上的参比膜。ISE包括ISE基板、经由ISE基板上的可印刷成分印刷在基板上的ISE导体、以及经由可印刷膜溶液印刷在导体上的离子选择性膜。



1. 一种装置,包括:
参比电极,包括:
参比电极基板;
经由所述参比电极基板上的可印刷成分形成的参比电极导体;
形成在所述导体上的碳纳米管层;以及
形成在所述碳纳米管层上的参比膜;以及
离子选择性电极 (ISE) ,包括:
ISE基板;
经由所述ISE基板上的可印刷成分印刷在所述基板上的ISE导体;以及
经由可印刷膜溶液印刷在所述导体上的离子选择性膜。
2. 如权利要求1所述的装置,其中所述参比电极基板、所述参比导体、所述ISE基板、所述ISE导体和所述离子选择性膜包括可生物降解材料。
3. 如权利要求1所述的装置,还包括:
沉积在所述参比电极基板和所述参比电极导体上方的封装剂。
4. 如权利要求1所述的装置,还包括:
沉积在所述ISE基板和所述ISE导体上方的封装剂。
5. 如权利要求3所述的装置,其中所述封装剂包括可生物降解的聚合物或蜡。
6. 如权利要求1所述的装置,其中所述ISE还包括:
在所述ISE导体和所述离子选择性膜之间形成在所述ISE导体上的溶液离子到电子转导层。
7. 如权利要求1所述的装置,其中所述参比膜包括结构聚合物、盐和氯化合物。
8. 如权利要求1所述的装置,其中所述离子选择性膜包括结构聚合物、增塑剂、离子载体和电荷载体。
9. 如权利要求7所述的装置,其中所述离子载体是基于将由所述ISE检测的离子来选择的。
10. 如权利要求1所述的装置,其中所述ISE导体包括粘合剂和导电颗粒的可印刷成分。
11. 如权利要求10所述的装置,其中所述粘合剂包括蜡。
12. 如权利要求1所述的装置,其中所述参比电极基板和所述ISE基板包括以下中的至少一种:木材、可生物降解聚合物或纸。
13. 如权利要求1所述的装置,其中所述参比电极导体和所述ISE导体包括碳同素异形体。
14. 一种装置,包括:
桩;
所述桩上的天线;
参比电极,包括:
参比电极基板;
经由所述参比电极基板上的可印刷成分形成的参比电极导体;
形成在所述导体上的碳纳米管层;以及
形成在所述碳纳米管层上的参比膜;

至少一个离子选择性电极 (ISE) ,包括:
ISE基板;
经由所述ISE基板上的可印刷成分形成在所述ISE基板上的ISE导体;以及
在所述ISE导体上形成的离子选择性膜,
控制器,通信地耦合到所述天线、所述参比电极和所述至少一个ISE,以基于从所述至少一个ISE接收到的测量来确定离子浓度,并且经由所述天线将所述离子浓度传输到服务器。

15. 如权利要求14所述的装置,其中所述桩、所述参比电极基板、所述参比导体、所述ISE基板、所述ISE导体和所述离子选择性膜包括可生物降解材料。

16. 如权利要求14所述的装置,其中所述至少一个ISE包括ISE阵列以测量不同离子。

17. 如权利要求14所述的装置,还包括:

沉积在所述参比电极中的所述参比电极基板和所述参比电极导体上方以及所述ISE中的所述ISE基板和所述ISE导体上方的封装剂。

18. 如权利要求14所述的装置,其中所述ISE还包括:

在所述ISE导体和所述离子选择性膜之间形成在所述ISE导体上的溶液离子到电子转导层。

19. 一种制造传感器的方法,包括:

提供离子选择性电极 (ISE) 基板;

在所述ISE基板上印刷导电迹线;

将具有开口的封装剂施加到所述导电迹线和所述ISE基板上方,其中所述开口暴露所述导电迹线的一部分;以及

经由滴铸过程将ISE膜沉积到所述导电迹线的通过所述封装剂的所述开口暴露的所述部分上,以形成ISE。

20. 如权利要求19所述的方法,还包括:

印刷参比电极;

将所述参比电极、所述ISE、控制器和天线组装在桩上,其中所述控制器通信地耦合到所述天线和所述ISE的导电迹线以及所述参比电极的导电层。

用于测量土壤中的离子浓度的印刷电位型传感器

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2021年9月17日提交的美国临时专利申请No.63/261,330的优先权,该申请在此通过引用整体并入本文。

[0003] 关于政府资助

[0004] 本发明是在由美国能源部授予的授权号为DE-AR0001013的政府支持下完成的。政府对本发明享有一定的权利。

技术领域

[0005] 本公开一般而言涉及用于测量土壤中的离子浓度的印刷电位型传感器 (printed potentiometric sensor)。

附图说明

[0006] 通过结合附图考虑以下详细描述,可以容易地理解本公开的教导,其中:

[0007] 图1图示了本公开的示例印刷电位型传感器的框图;

[0008] 图2图示了本公开的示例离子选择性电极 (ISE) 的框图;

[0009] 图3图示了本公开的示例参比电极的框图;

[0010] 图4图示了本公开的另一个示例ISE电极的框图;

[0011] 图5图示了本公开的示例印刷电位型传感器阵列的框图;

[0012] 图6图示了根据本公开的部署在土壤中的传感器以及传感器如何可以生物降解的示例;

[0013] 图7图示了本公开的ISE的示例制造过程;

[0014] 图8图示了本公开的参比电极的示例制造过程;

[0015] 图9图示了参比电极和ISE在同一基板上的示例;

[0016] 图10图示了印刷参比电极和ISE的示例;

[0017] 图11图示了针对商业参比电极的、从本公开的印刷电位型传感器收集的示例数据;

[0018] 图12A和12B图示了使用本公开的印刷电位型传感器的各种运行 (run) 的离子浓度的示例数据;

[0019] 图13图示了来自筛选实验 (screening experiment) 的示例数据;

[0020] 图14A和14B图示了针对商业参比电极的、从本公开的印刷参比电极收集的示例数据;

[0021] 图15图示了来自本公开的印刷电位型传感器的数据;以及

[0022] 图16图示了本公开的传感器组件的示例框图。

[0023] 为了促进理解,在可能的情况下,使用了相同的附图标记来表示各图中共有的相同元件。

具体实施方式

[0024] 本公开提供了用于测量土壤中的离子浓度的印刷电位型传感器的示例。在一些示例中,电位型传感器可以由可生物降解的材料印刷而成,该材料可以留在土壤中并允许随着时间的推移而生物降解。电位型传感器可以被部署为可以测量不同离子的浓度的传感器阵列。

[0025] 氮,特别是硝酸盐(N03-N)是农用肥料的主要成分之一。由于硝酸盐具有高度流动性,所以农业环境中施用的氮很容易渗入到地下水中,从而污染用于饮用的井水。已知饮用水中过量的硝酸盐(超过10ppm)会对人类健康造成不利后果。硝酸盐还会流入到地表水中并在静止的水体中积聚,从而导致有害的藻华和富营养化。因此,施用过多的硝酸盐不仅浪费和昂贵,而且对环境和人类健康也有有害影响。

[0026] 土壤和水质监测中最先进的硝酸盐测量涉及从环境或现场取样到实验室,在实验室可以使用色谱或光谱方法对其进行分析。这样的测量高度准确,但是它们也是昂贵且劳动密集型的,并且只能给出时间和空间上一个点的数据。为了更好地表征硝酸盐问题,并且更好地定制农业中的氮肥投入,本公开提供了一种印刷电位型传感器。

[0027] 印刷电位型传感器表示分布式环境硝酸盐感测的可行方法,因为其制造中使用的材料和沉积技术允许高吞吐量制造,并且数据读出所需的电子器件容易获得。图1图示了示例印刷电位型传感器100,其包括参比电极102和离子选择性电极(ISE)104。虽然图1中图示了单个ISE 104,但是应当注意的是,传感器100可以包括可以用于测量待检测土壤中不同离子的浓度的不同ISE 104的阵列。

[0028] 图2图示了ISE 104示例的每层的横截面图。在一个实施例中,ISE 104可以包括基板202、导体204和离子选择性膜(ISM)206。ISE 104可以由封装剂212封装以保护ISE 104免受土壤中的冲击和腐蚀。

[0029] 在一个实施例中,基板202可以提供允许导电墨水印刷到基板202上的表面特性。导体204将数据作为电势从电极传送到通信集成电路(IC)。传感器组件IC的示例如图16中所示,并且在下面进一步详细讨论。

[0030] 导体204可以包括粘合剂210和导电颗粒208。导电颗粒208可以在干燥后形成渗滤网络以导电。粘合剂210可以将导电颗粒208“胶合”到位。

[0031] 在一个实施例中,ISM 206可以包括结构聚合物、增塑剂、离子载体和电荷载体。结构聚合物可以是与ISE 104的材料兼容的任何类型的塑料。在一个实施例中,结构聚合物可以是聚氯乙烯(PVC)。增塑剂可以用于溶剂化结构聚合物以使结构聚合物溶液可处理。得到的膜是均匀散布在PVC基质中的溶剂。因此,可以使用印刷头来印刷ISM 206以将ISM 206分配到基板202的期望位置上。

[0032] 在一个实施例中,离子载体可以为所选择的离子提供选择性的键合位点。所选择的离子载体的类型可以基于土壤中待测量的离子。键合位点可以设置在环形分子中。在一个实施例中,电荷载体减少了膜中未络合(例如,未键合)离子的数量。

[0033] 图3图示了参比电极102示例的每层的横截面图。参比电极102可以包括基板302、导体304、碳纳米管(CNT)层306和参比膜308。参比电极102可以由封装剂314封装以保护参比电极102免受土壤中的冲击和腐蚀。

[0034] 在一个实施例中,导体304可以将数据作为电势从电极传送到通信IC。导体304可

以包括粘合剂312和导电颗粒310。导电颗粒310可以在干燥后形成渗滤网络以导电。粘合剂312可以将导电颗粒310“胶合”到位。

[0035] 在一个实施例中,CNT层306可以包括碳纳米管。CNT层306可以增加用于发生银/氯化银(Ag/AgCl)反应的表面面积。CNT层306可以是可选的。

[0036] 在一个实施例中,参比膜308可以包括结构聚合物、盐和氯化物(compound)。聚合物可以是与参比电极102的材料兼容的任何类型的塑料。在一个实施例中,聚合物可以是聚乙烯醇缩丁醛(PVB)。PVB提供结构。

[0037] 盐可以是可选的并且可以是特定于被测量的离子的任何类型的盐。例如,对于硝酸盐传感器,盐可以是硝酸盐。对于铵传感器,盐可以是铵盐。对于钾传感器,盐可以是钾盐,等等。

[0038] 氯化物可以是任何类型的离子氯化物或盐。例如,氯化物可以包括氯化钠、氯化钾、氯化钙,等等。

[0039] 在使用硝酸盐和氯化钠的硝酸盐传感器的示例中,硝酸盐降低了硝酸盐溶液中参比电极的灵敏度。氯化钠在膜中饱和,以确保Ag/AgCl反应不受速率限制。

[0040] 图4图示了本公开的ISE 400的另一个实施例的横截面图。ISE 400可以具有与ISE 104类似的成分(composition),不同之处在于ISE 400包括离子到电子转导层214。例如,ISE 400可以包括基板202、导体204和ISM 206。导体204可以包括粘合剂210和导电颗粒208。

[0041] 在一个实施例中,离子到电子转导层214可以是用于将离子输送到电极表面的填充溶液或介体溶液。填充溶液可以负责根据土壤中在测量的离子浓度来仲裁电荷或电势的积累(build-up)。

[0042] 在其它实施例中,离子到电子转导层214可以不一定是溶液。例如,离子到电子转导层可以是固体电解质或高表面面积电容转导器。

[0043] 图5图示了印刷电位型传感器阵列500,其包括多个不同的ISE 102₁至102_n(下文中单独称为ISE 102或统称为ISE 102)以检测土壤中的不同离子。例如,阵列500可以包括作为硝酸盐选择性电极的ISE 102₁、作为铵选择性电极的ISE 102₂、作为磷酸盐选择性电极的ISE 102₃,或者用于测量可能在土壤中发现的特定分析物的任何其它分析物选择性电极。阵列500还可以包括参比电极102。

[0044] 参比电极102可以具有与图3中所示和如上所述的参比电极102类似的成分和几何形状。图5中所示的用于测量不同离子的各种电极可以类似于图2中所示的ISE 104,不同之处在于ISM 206,其对于每个不同的电极可以不同。例如,硝酸盐离子载体可以用于硝酸盐选择性电极的膜中,铵离子载体可以用于铵选择性电极的膜中,等等。

[0045] 图16图示了传感器组件1600的示例。传感器组件1600可以包括通信IC以允许参比电极102和ISE 104传送与土壤中测量的特定离子的浓度相关的电数据。

[0046] 在一个实施例中,传感器组件1600可以包括桩1602。桩1602可以由可生物降解的材料制造。例如,桩1602可以由木材或浸蜡的木桩制造。

[0047] 参比电极102和ISE 104可以被印刷到桩1602上。传感器组件1600还可以包括控制器1604和天线1606。在一个实施例中,天线1606可以是印刷到桩1602上的环形天线。

[0048] 控制器1604可以是处理器和/或射频识别(RFID)芯片、WiFi芯片、蓝牙芯片、近场

通信 (NFC) 芯片、蜂窝通信芯片或提供数据传输的任何其它芯片。控制器1604可以经由导电迹线1608和1610通信地耦合到参比电极102和ISE 104。控制器1604可以经由导电迹线1608和1610收集由参比电极102和ISE 104收集的电数据,并且经由天线1606将它们传输到收集服务器(未示出)。然后收集服务器可以将电数据转换成土壤中测量的离子的实际浓度值。

[0049] 如上所述,参比电极通常由Ag/AgCl制造,并且在不同的离子环境中维持恒定的电势。离子选择性电极由导电材料和ISM制成。这些膜包括离子载体,该离子载体选择性地且可逆地与保持在结构聚合物基质中的关注的离子结合。当关注的离子与离子载体膜中的亲水位点结合时,观察到离子选择性电极表面处电势的改变,这是相对于参比电极测量的。该电势差用于基于能斯特方程(Nernst Equation)确定存在的离子浓度。

[0050] 本公开提供也可以由可生物降解材料制造的印刷电位型传感器100。印刷使得能够大规模制造传感器100。印刷包含多种溶液处理技术,这些技术允许材料在高速和低温下大面积沉积。印刷还与各种各样的溶液可处理材料兼容,包括导体和聚合物材料。非常规活性材料可以用各种印刷技术进行溶液处理和沉积。

[0051] 印刷硝酸盐传感器应在宽的硝酸盐浓度范围内显示出对硝酸盐的高灵敏度,并且应对其它离子不灵敏。土壤是一个复杂的环境,包含许多可能干扰硝酸盐传感器的离子。为了在实验室中高效量化六种干扰物质的干扰,可以使用一套确定性筛选设计。

[0052] 在本公开中,传感器100的示例由ISM 206制造用于测量土壤中的硝酸盐。测量传感器100对NO₃-N的灵敏度。ISE 104的灵敏度是针对市售参比电极进行测量的,并且演示了对硝酸盐的近能斯特响应。使用确定性筛选设计针对土壤中发现的几种离子评估了硝酸盐ISE 104的选择性,结果显示电极对磷酸盐(P205)、钾、镁和硫酸盐不灵敏,但是对土壤的相关水平的氯化物和亚硝酸盐极小灵敏。开发了印刷参比电极102的配方并且测试了参比电极102在硝酸盐溶液中的稳定性。最后,将印刷的硝酸盐ISE 104与印刷的参比电极102配对以创建完全印刷的硝酸盐传感器100。虽然下面的示例描述了电位型硝酸盐传感器,但是应该注意的是,可以为ISM选择任何类型的离子载体来检测特定离子的期望浓度。

[0053] 在示例中,ISM 206是由从Millipore Sigma获得的硝酸盐离子载体VI、邻苯二甲酸二丁酯、四辛基氯化铵、聚(氯乙烯)(PVC)和四氢呋喃(THF)制造的。Butvar B-98(聚(乙烯醇缩丁醛)或PVB)、聚(乙二醇)-嵌段-聚(丙二醇)-嵌段-聚(乙二醇)二丙烯酸酯(F127)和甲醇是从Millipore Sigma获得的,用于制备参比电极膜。单壁碳纳米管(CNT)是从Carbon Solutions公司获得的,用于制造参比电极膜。

[0054] 对于灵敏度和选择性研究,粉末状NaNO₃、KNO₃、NaNO₂、KCl、Na₂SO₄、MgCl₂、Ca(NO₃)₂和NaCl是从Millipore Sigma获得的。颗粒状KNO₃(13-0-45)和NH₄NO₃(33-0-0)肥料是从Nutrien Ag Solutions(Belgrade, MT, USA)获得的。磷酸一钾肥(Monopotassium Phosphate Fertilizer)(0-52-34)是从Greenway Biotech公司获得的,作为P205和K₂O的来源。

[0055] 商业Ag/AgCl参比电极是从Koslow Scientific(1004)和Millipore Sigma(Z113107)获得的。使用Keithley 2400Series SourceMeter、Keysight B2987A静电计/高阻计和来自Ivium Technologies B.V的Ivium-n-Stat执行计时电位法。

[0056] 金电极是在环境条件下在Dimatix喷墨印刷机中使用Harima Nanopaste(Au)NPG-J金墨水印刷的。印刷金电极在250°C下烧结50分钟。Ag/AgCl使用Engineered Materials

Systems公司CI-4001墨水进行丝网印刷。印刷三层墨水;每层都在印刷下一层之前干燥。然后将印刷的Ag/AgCl电极在120°C的真空烘箱中退火2小时。所有电极均印刷在25 μ m厚的PQA2 PEN上。印刷的电极用75 μ m厚的激光切割聚四氟乙烯胶带封装,并且具有直径3mm的圆形活性区域,使得活性区域为0.07068cm²。

[0057] 通过在溶液中混合5.2wt%的硝酸盐离子载体VI、47.1wt%的邻苯二甲酸二丁酯、0.6wt%的四辛基氯化铵和47.1wt%的PVC来制造ISE。将总共0.2g的该混合物溶解在1.3mL的THF中。将6 μ L的该溶液以三个2 μ L增量滴铸在印刷的ISE表面上。所得ISE在通风橱中干燥15分钟。

[0058] 参比电极在Ag/AgCl电极和膜之间采用了CNT转导器(transducer)。该转导器由溶解在10mL THF中的0.01g的CNT和0.05g的F127组成,它们使用Branson Digital Sonifier探头在冰浴中超声处理1小时。将所得混合物以两个单独的2 μ L增量总共4 μ L 101沉积在印刷参比电极表面上。

[0059] 采用PVB和NaCl膜的参比电极是通过将1.58g的PVB和1.00g的NaCl溶解在20mL甲醇中制成的。将该混合物在冰浴中超声处理30分钟。将所得混合物以三个单独的2 μ L增量总共6 μ L沉积在CNT转导器顶部。

[0060] 为了执行灵敏度测量,将NaNO₃溶解在去离子水中,并稀释至0.01、0.05、0.1、0.5、1、5、10、20、50和100mM浓度。使用100、10、1和0.1mM的NaNO₃、KNO₃和NH₄NO₃溶液进行不同硝酸盐的灵敏度研究。

[0061] 参比电极灵敏度测量是在NaNO₃和NH₄NO₃中进行的,NaNO₃和NH₄NO₃稀释在浓度在0.01mM和100mM之间的DI水中。

[0062] 通过将溶质溶解在去离子水中制成用于筛选实验的溶液。使用统计软件JMP 14 (SAS, Cary, USA)的实验平台的设计执行实验设计表的生成和数据分析。

[0063] 对于选择性筛选实验,使用NaNO₃作为NO₃的来源,使用包含P₂O₅和K₂O的市售水溶性磷酸一钾肥(0-52-34)作为P₂O₅的来源,使用添加了KCl的相同水溶性肥料作为K⁺的来源,使用MgCl₂作为Mg²⁺的来源,以及使用Na₂SO₄作为SO₄²⁻的来源。为图12A中所示的表1200中概述的17次运行中的每一次制成单一溶液,包括每次运行的每种化学物质的浓度。在每种溶液中针对商业Ag/AgCl参比电极测量离子选择性电极电势以获得图12B中所示的曲线图1202中的结果。

[0064] 图7中图示了ISE 104的示例制造过程700。在步骤702处,印刷头708可以用于分配用于印刷导体204或导电迹线的导电墨水712。在示例中,导电墨水712可以是形成ISE 104的导电迹线的金墨水。

[0065] 在步骤704处,导体204被封装剂212封装。在一个实施例中,封装剂212可以是一块聚四氟乙烯,其具有为电极的活性区域预先切割的孔716。

[0066] 在方框706处,膜溶液718沉积在由经由封装剂212中的孔716暴露的导体204的一部分限定的活性区域中。沉积膜溶液718以印刷ISM 206。允许膜溶液718干燥。

[0067] 图8中图示了参比电极102的示例制造过程800。在步骤802处,使用丝网808将导体304或导电迹线丝网印刷到基板302上。导电溶液可以沉积在丝网808上方以及沉积到基板302上。可以使用刮板或刀片810将导电溶液均匀地涂覆到基板302上。在一个实施例中,导体304可以是Ag/AgCl。

[0068] 在步骤804处,导体304被封装剂314封装。在一个实施例中,封装剂314可以是具有预切割孔810的聚四氟乙烯。

[0069] 在步骤806处,印刷头814可以用于分配CNT层306和膜溶液812。虽然在步骤806中图示了单个印刷头814,但是应当注意的是,可以使用不同的印刷头814来分配CNT层306和膜溶液812。CNT层306可以从溶液滴铸到由经由封装剂中的孔810暴露的导体304的一部分限定的活性区域上。

[0070] 在一个实施例中,膜溶液812可以分配在CNT层306上的活性区域中。沉积膜溶液812以印刷参比膜308。然后可以干燥膜溶液812。

[0071] 虽然图7和图8图示了制造传感器100的一个示例,但是应当注意的是,可以采用其它制造方法。如上所述,传感器组件1300可以是可生物降解的传感器组件。在一个实施例中,传感器组件1300可以通过将椴木桩浸泡在熔化的蜂蜡中并冷却来制造。可以用加热的刮刀将蜡表面的每一面平滑化。天线1606以及导电迹线1608和1610可以用锌复合墨水丝网印刷,并且然后电化学烧结。导体层204和304可以刮涂在导电迹线1608和1610的顶部上。例如,可生物降解导体204可以是碳离子选择性电极并且导体层304可以是Ag/AgCl。控制器1604(例如,RFID集成电路)可以接合至被连接以将参比电极102和ISE 104电连接到控制器1604的导电迹线1608和1610。传感器组件可以用浸蜡的纸支架封装。最后,CNT层306、参比膜308和ISM 206可以滴铸到导电层204和304上。

[0072] 当ISE 104和参比电极102彼此电化学接触时,没有电流流动时两个电极之间的电势电压差与溶液中硝酸盐的浓度对应,如图9中所示。图9示出了印刷参比电极102和印刷ISE 104在同一基板上并且放置在溶液中以基于测量的电压来测量浓度。电位型传感器中的电势由能斯特方程描述:

$$[0073] \quad E = E_0 + 2.3026(RT) / (zF) \log_{10}(a_{\text{ion}}) \quad (1)$$

[0074] 这里,E是从传感器测量的电势,E₀是标准电势,R是理想气体常数,T是温度,F是法拉第常数,z是反应中转移的电子数,并且a_{ion}是离子活度。离子活度是溶液中离子浓度和活度系数的函数,对于足够稀释的溶液,活度系数为1。因此,在室温下,单价离子(诸如硝酸盐)的电位型传感器预计离子浓度每改变10倍就会出现59.1mV的改变。对于单价阴离子(z = -1),诸如硝酸盐,这是一种负关系,其中浓度增加会降低电势。

[0075] 图10示出了印刷参比电极102和ISE 104的照片。由于印刷电位型传感器的制造和操作简单,因此它们可以广泛分布在整个景观(landscape)中,以映射硝酸盐通过分水岭(watershed)的移动情况,通知肥料的高效施用,或提醒居民饮用水中硝酸盐含量升高。

[0076] 通过测量ISE 104相对于商业Ag/AgCl参比电极102的电势来单独关注ISE 104的灵敏度和选择性,如图11中的设置1102中所示。图11还图示了在曲线图1104中随着时间推移硝酸盐浓度降低时硝酸盐传感器的电势。这指示传感器具有快速响应时间。传感器没有显示出滞后现象。该传感器的测量范围为0.05mM硝酸盐至20mM硝酸盐,这对应于3.2至1240ppm。

[0077] 曲线图1104图示了改变硝酸盐浓度的印刷硝酸盐传感器的电势随时间的响应。ISE是针对商业Ag/AgCl参比电极进行测量的。

[0078] 该响应在传感器之间是可重复的,如图11中针对六个传感器的曲线图1106所示。这显示批次之间一致性接近。

[0079] 这些传感器的近能斯特响应为 $-53.3\text{mV}/\text{十倍程}(\text{mV}/\text{decade}) \pm 1.1\text{mV}/\text{十倍程}$ 。当实验室级 NaNO_3 被 KNO_3 或 NH_4NO_3 商业肥料替代时,这些传感器维持其灵敏度,如图11中的曲线图1108中所示。对于四个传感器, NH_4NO_3 的灵敏度为 $-51.2 \pm 4.0\text{mV}/\text{十倍程}$,并且 KNO_3 的灵敏度为 $-52.6 \pm 5.0\text{mV}/\text{十倍程}$ 。

[0080] 电位化学传感器应仅在关注的分析物存在时改变电势。为了测试印刷硝酸盐传感器的选择性,在土壤常见的离子溶液中针对商业 Ag/AgCl 参比电极测量硝酸盐ISE。

[0081] 当大量电势变量可能影响响应时,筛选实验是识别系统中重要因素的经济方法。确定性筛选设计是三水平实验,其可以使用 $2N+3$ 次运行来识别活性因子,其中 N 是要测量的因子数。针对印刷的ISE 104针对土壤常见的五种离子的选择性测试,演示了这种设计的使用。

[0082] 图12A和12B显示了实验的设计结构。这里使用了五种因子(或离子);即 NO_3^- 、 P_2O_5 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} ,如表1200中所示。为了提高实验效果增加了四次额外运行,使得进行了17次运行。每次运行包含五种因子(离子)的或者其低浓度、或者其高浓度、或者介于低浓度和高浓度之间的其中间浓度的每种因子(离子)。例如,因子 NO_3^- 在10ppm(低浓度)、40ppm(高浓度)和25ppm(中间浓度)下运行。上限表示美国西部土壤中被认为几乎不过量的最大值,而下限被认为是几乎不缺乏。为表1200中概述的17次运行中的每一次制成单一溶液。在每种溶液中针对商业 Ag/AgCl 参比电极测量ISE的电势,以获得曲线图1202中的结果。

[0083] 对于这些实验,使用 NaNO_3 作为 NO_3^- 的来源,使用包含 P_2O_5 和 K_2O 的市售水溶性磷酸一钾肥(0-52-34)作为 P_2O_5 的来源,使用添加了 KCl 的相同水溶性肥料作为 K^+ 的来源,使用 MgCl_2 作为 Mg^{2+} 的来源,以及使用 Na_2SO_4 作为 SO_4^{2-} 的来源。

[0084] 在图13中的曲线图1302中,实验数据按因子排序,并且每条线的斜率指示ISE对相应离子的灵敏度。因此,水平线表明几乎没有干扰。统计分析显示,只有硝酸盐对硝酸盐传感器有显著影响,这在硝酸盐曲线图中可以看作为与其它离子的那些相比更陡的最佳拟合线。

[0085] 执行第二次确定性筛选实验,将每种离子的下限设定为0ppm,并且将上限设定为美国西部土壤中被认为过量的两倍。将分析物浓度的标准范围的效果图与图13的曲线图1304中的宽范围分析物浓度的效果图进行比较。由于化学物质浓度的范围增长了一倍多,因此因子列表已改变,以消除因子之间的相互依赖性。实验数据显示,在第二次实验中, NO_3^- 、 P_2O_5 和 NO_2^- 对传感器信号有显著影响,但是硝酸盐的影响最大。

[0086] 印刷参比电极也进行了优化。由于参比电极充当电化学接地,因此它不应在不同的离子环境中改变电势。印刷参比电极的精确成分将影响能斯特方程中的 E_0 ,但是 E_0 的绝对值与它相对于硝酸盐浓度是恒定的事实相比不那么重要:在校准中容易考虑恒定的偏移量,而不稳定的参比将影响整个传感器的灵敏度。

[0087] 为了优化印刷参比,它们针对商业 Ag/AgCl 双结参比进行测量,如图14A中所示的设置1402中所示。首先,测量原始印刷的 Ag/AgCl 电极,并且所得数据显示在图14A中的曲线图1404中。输出电压不稳定,因为印刷参比缺乏氯离子的来源,而氯离子是保持参比电势稳定的可逆反应 $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$ 所需要的。

[0088] 接下来,在不同的硝酸盐浓度下测试具有增加表面面积的碳纳米管层和PVB- NaCl 膜的印刷参比,结果显示在图14A中的曲线图1406中。这些电极使用了为在富含氯化物的环

境中使用而开发的构造。它们显示出对硝酸盐的-18mV/十倍程灵敏度。

[0089] 在之前的工作中已经显示,将关注的离子包括在参比电极的膜中会降低其对该离子的灵敏度。为了降低对硝酸盐的灵敏度,将 NaNO_3 添加到PVB-NaCl膜中并且该电极的灵敏度数据显示在图14B中的曲线图1408中。该配方的灵敏度为-3mV/十倍程,比单独的NaCl 235膜有明显改进。

[0090] 图14B中的曲线图1410示出了具有PVB膜中的NaCl以及PVB膜中的 NaNO_3 和NaCl的印刷参比电极的灵敏度。

[0091] 图14B中的曲线图1412示出了具有NaCl+ NaNO_3 +PVB膜的五个印刷参比的电压与浓度的关系。尽管硝酸盐浓度发生超过两个数量级的改变,但是所有印刷参比均显示出稳定的电势响应。

[0092] 一旦印刷ISE和印刷参比电极经过独立的优化和表征,它们就会配对以形成完全印刷的传感器。完全印刷传感器的灵敏度表征为0.01mM至100mM NaNO_3 ,并且发现平均灵敏度为-50mV/十倍程,这在完成大量试验后会用更多信息更新。这与具有印刷ISE和商业参比电极的硝酸盐传感器测量的-53mV/十倍程的灵敏度相当。

[0093] 图15中的设置1502图示了如何测量完全印刷的传感器。曲线图1504图示了印刷ISE与印刷Ag/AgCl参比电极的硝酸盐浓度随时间改变的电势。曲线图1506示出了在 NaNO_3 中完全印刷传感器的灵敏度。曲线图1508示出了完全印刷传感器的灵敏度类似于与玻璃参比配对的印刷ISE的灵敏度。由于印刷参比的参比电势偏移量,完全印刷传感器的电势始终比印刷ISE/玻璃参比对的电势低100mV。

[0094] 此外,演示了印刷电位铵传感器。将由PVB和NaCl溶液组成的参比电极滴铸在具有中间CNT层的印刷Ag/AgCl电极上。印刷电位型铵还包括滴铸到印刷金电极上的铵ISM。ISM的成分是铵离子载体(无活菌素)、增塑剂(2-硝基苯基辛基醚,o-NPOE)和聚合物(PVC)。

[0095] 印刷铵传感器显示出57.4mV/dec \pm 4.7mV/dec的近能斯特灵敏度。

[0096] 虽然上面描述了示例印刷方法,但是可以使用其它印刷方法来制造本公开的印刷电位型传感器100。例如,其它印刷方法可以包括棒涂、刮涂、浸涂、滴铸、喷墨印刷、丝网印刷、旋涂和喷涂。

[0097] 图6图示了传感器100(例如,经由传感器组件1300)如何能够大范围地散布在土壤中以测量和收集图像602中的分析物数据的示例。例如,图像602图示了各自具有传感器100的多个传感器组件1300₁至1300_n如何能够散布在土壤中。

[0098] 取决于测量的分析物,传感器100之间的距离可以变化。例如,为了提供磷的准确测量,传感器100可以相距30米放置。为了提供硝酸盐的准确测量,传感器可以相距85米放置。一旦传感器100被散布在对于被测量离子合适的距离处,本公开的传感器100就可以提供与诸如卫星成像或大型奇异性分析设备的其它可用方法相比相对低成本的准确的高分辨率数据集。

[0099] 图6的图像604图示了传感器100如何可以将数据传输到收集服务器608。收集服务器608可以从每个传感器接收测量电压形式的浓度数据。然后收集服务器608可以将测量的电压数据转换成在土壤中测量的每个特定离子的浓度值。

[0100] 图像606还图示了传感器组件1300如何在土壤中随时间生物降解的示例。图像606包括经由图像610、612、614和616在不同时间点的传感器组件1300的不同视图。如上所述,

印刷电位型传感器可以用可生物降解的材料印刷。因此,传感器100中除了电极102和104的膜层中的塑料聚合物之外的所有东西都可以是可生物降解的。但是,膜层可能占电极102和104的总质量的不到0.3%。因此,即使在电极102和104的其余部分已经随时间降解之后,也可能保留可忽略量的电极102和104。

[0101] 在一个实施例中,基板可以由薄切木材、可生物降解的聚合物、纸或天然材料制造。薄切木材的示例可以包括胶合板、椴木、轻木、松木等。可生物降解的聚合物的示例可以包括聚乳酸、聚己内酯、聚羟基丁酸酯、聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)、聚(乙醇酸)等。纸的示例可以包括Bristol纸、复印纸、水彩纸、滤纸等。天然材料的示例可以包括甲壳质、紫胶、丝等。

[0102] 在一个实施例中,膜中的导电颗粒可以包括碳同素异形体或金属。碳同素异形体的示例可以包括碳纳米管、炭黑、石墨、石墨烯等。金属的示例可以包括镁、锰、钨、锌、铁等。

[0103] 在一个实施例中,膜中的粘合剂可以包括聚合物或蜡。聚合物的示例可以包括羧甲基纤维素、聚己内酯、聚乳酸、聚乙烯基丙烯、苯酚甲醛树脂等。蜡的示例可以包括蜂蜡、小烛树蜡、大豆蜡、椰子蜡、香桃木蜡、动物蜡等。

[0104] 在一个实施例中,封装剂可以包括聚合物或蜡。聚合物的示例可以包括聚己内酯、聚乳酸、苯酚甲醛树脂等。蜡的示例可以包括蜂蜡、小烛树蜡、大豆蜡、椰子蜡、香桃木蜡、动物蜡等。因此,材料的各种组合可以用于传感器100和/或传感器组件1300的各个层,以允许传感器100和/或传感器组件1300是可生物降解的。

[0105] 因此,本公开提供了设计和制造的包括印刷参比和印刷ISE的电位型硝酸盐传感器。使用由含有NaCl和NaNO₃的PVB组成的膜开发了对硝酸盐的灵敏度相对低的印刷参比。印刷硝酸盐传感器显示出-53.3mV/dec ± 1.1mV/dec的近能斯特灵敏度。这些传感器显示出对平均土壤水平的土壤中常见的化学物质不灵敏。但是,这些传感器在P₂O₅和NO₂浓度过高时会受到干扰,在这些化学物质含量高的区域应用这些传感器时应考虑到这一点。由于这些传感器是印刷的,因此本研究中采用的材料可以替代可降解材料,以实现可自然降解的传感器。

[0106] 虽然上面已经描述了各种实施例,但是应该理解的是,它们仅作为示例而非限制的方式呈现。因此,优选实施例的广度和范围不应受到任何上述示例性实施例的限制,而应仅根据所附权利要求及其等同形式来限定。

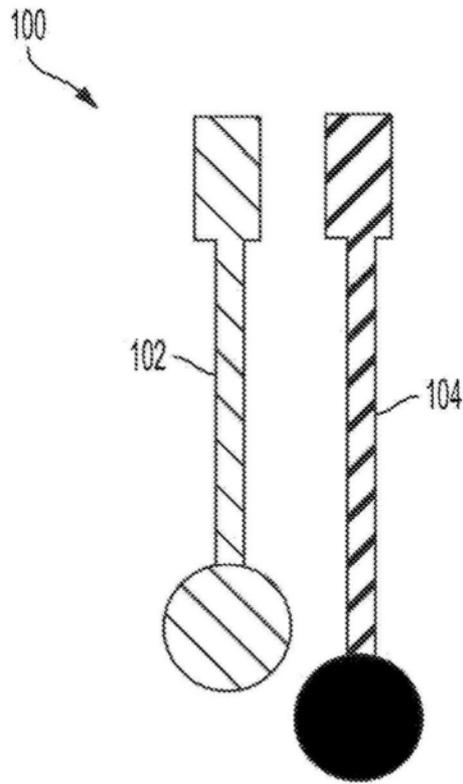


图1

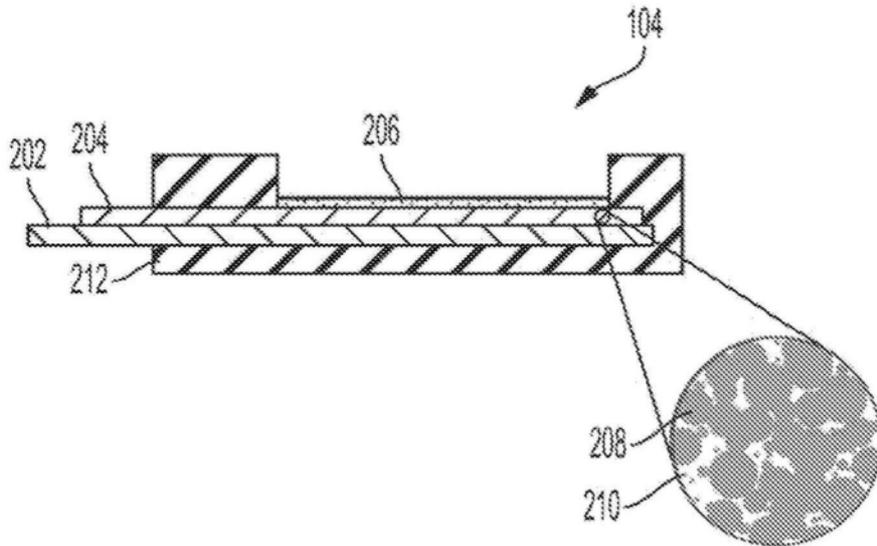


图2

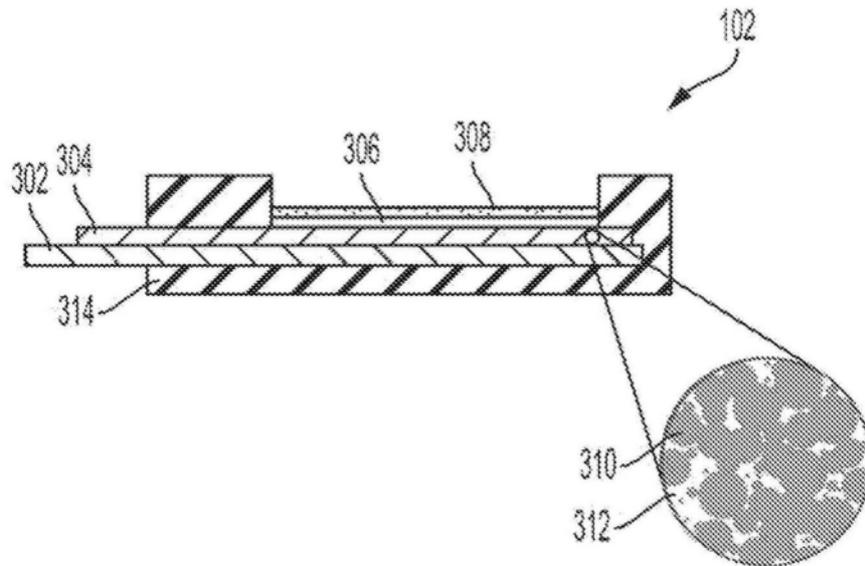


图3

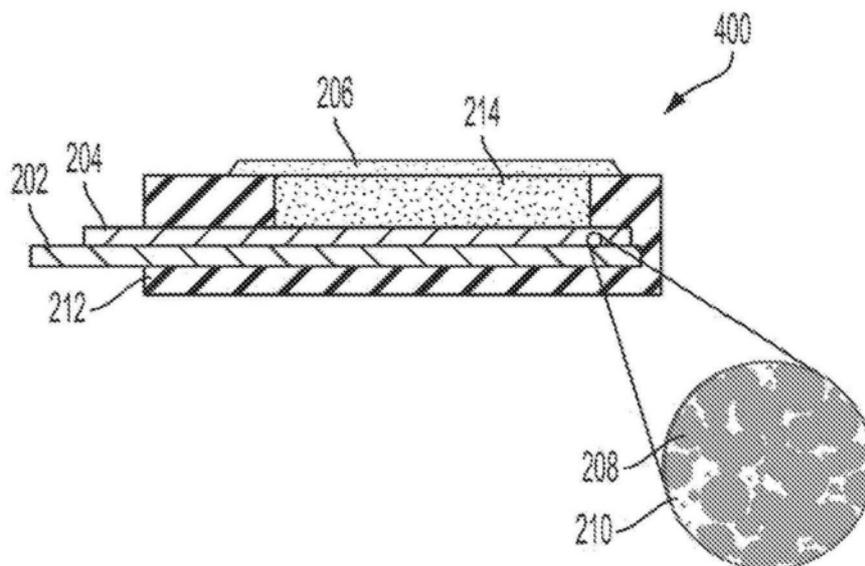


图4

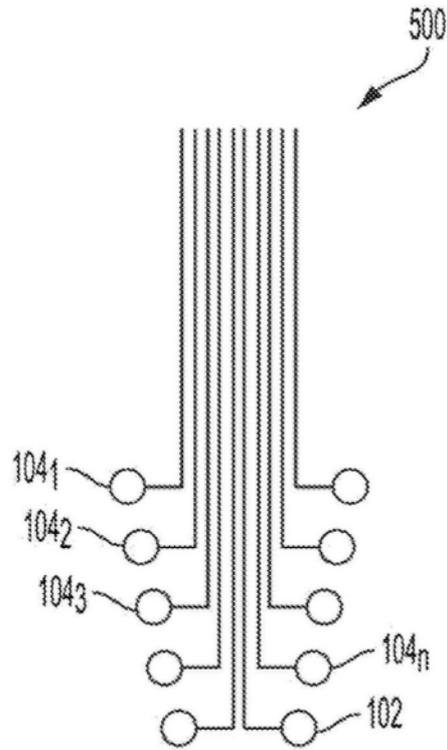


图5

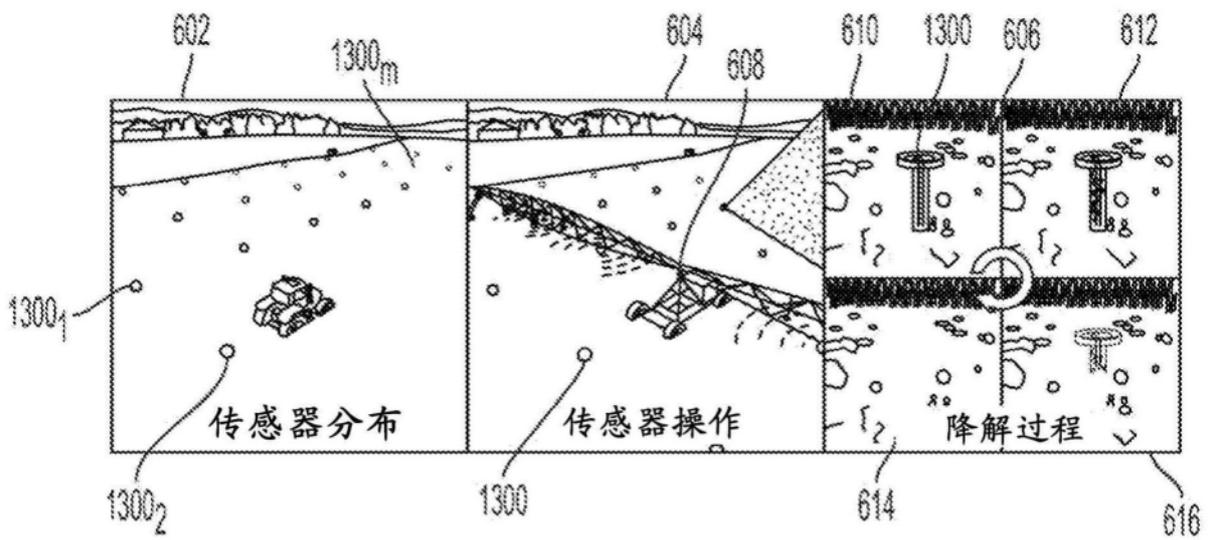


图6

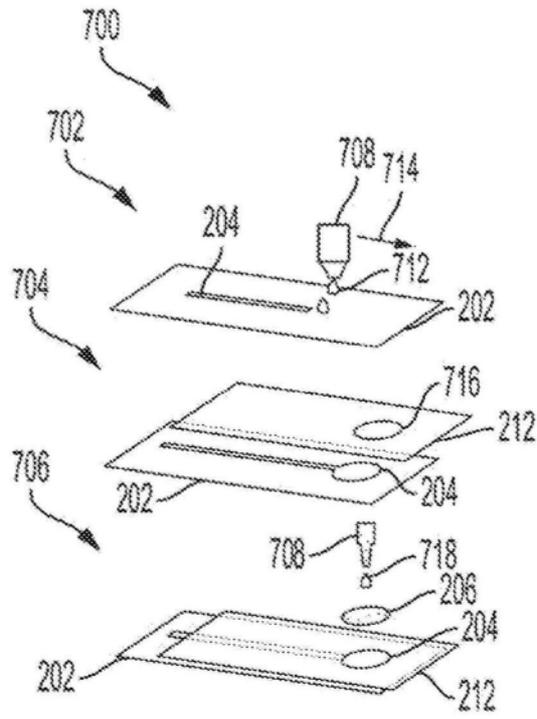


图7

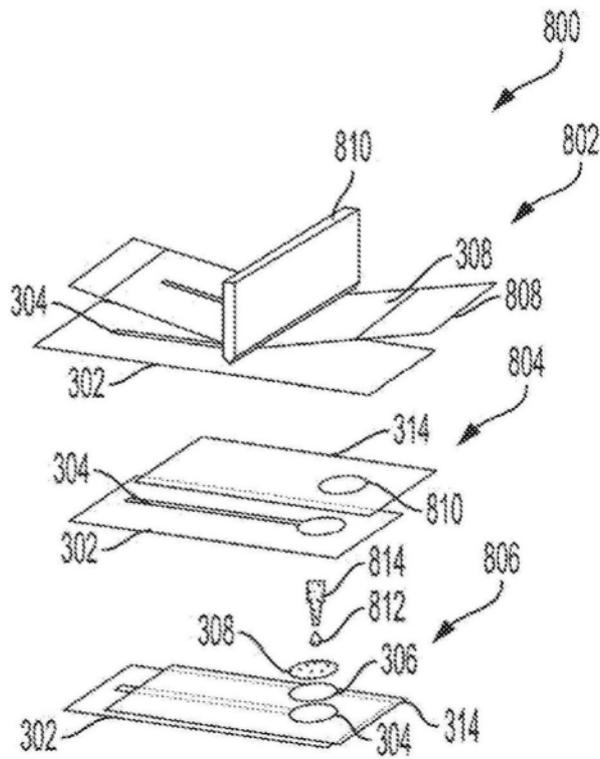


图8

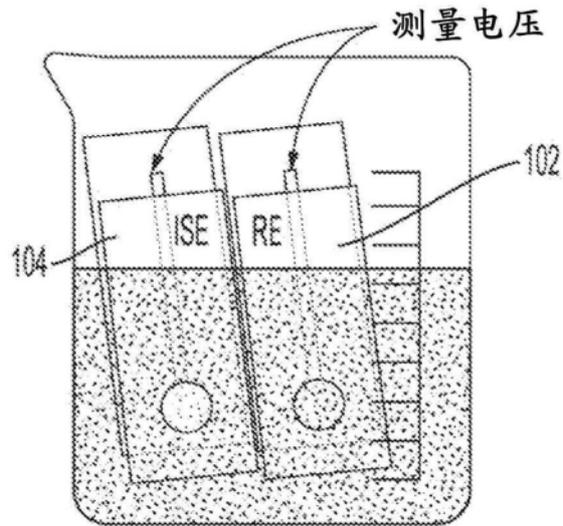


图9

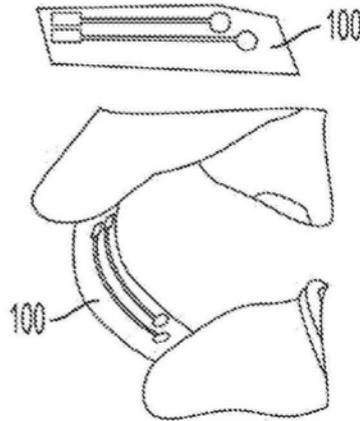


图10

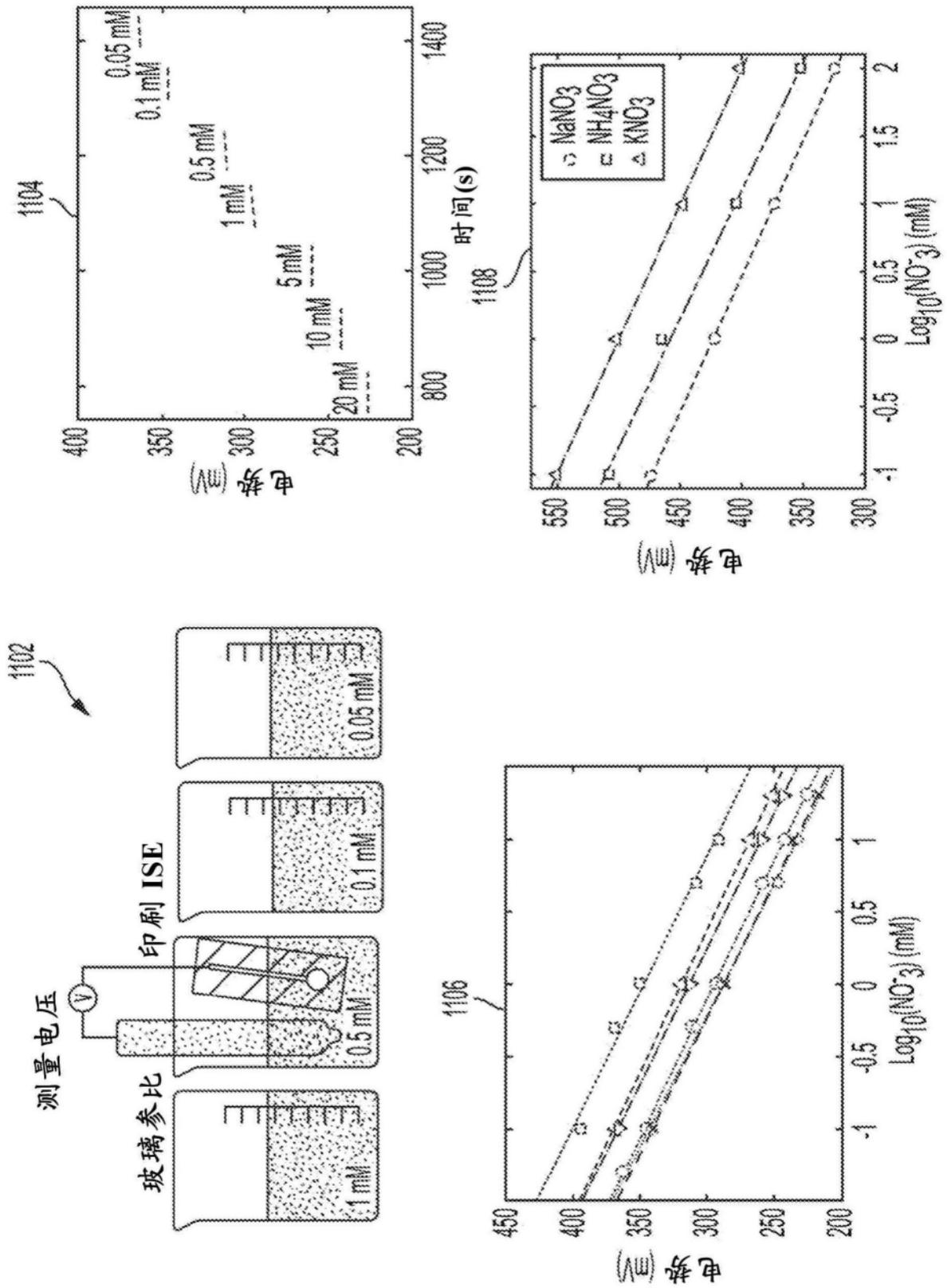


图11

1200

运行	NO ₃ ⁻ (ppm)	P ₂ O ₅ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
1	25	60	475	180	11
2	10	60	150	60	20
3	10	20	800	300	11
4	25	100	800	300	20
5	10	20	150	300	2
6	10	100	150	300	20
7	10	100	475	60	2
8	40	20	800	60	2
9	40	100	150	60	11
10	25	20	150	60	2
11	10	100	800	180	2
12	40	20	150	180	20
13	40	20	475	300	20
14	40	60	800	300	2
15	10	20	800	60	20
16	40	100	150	300	2
17	40	100	800	60	20

图12A

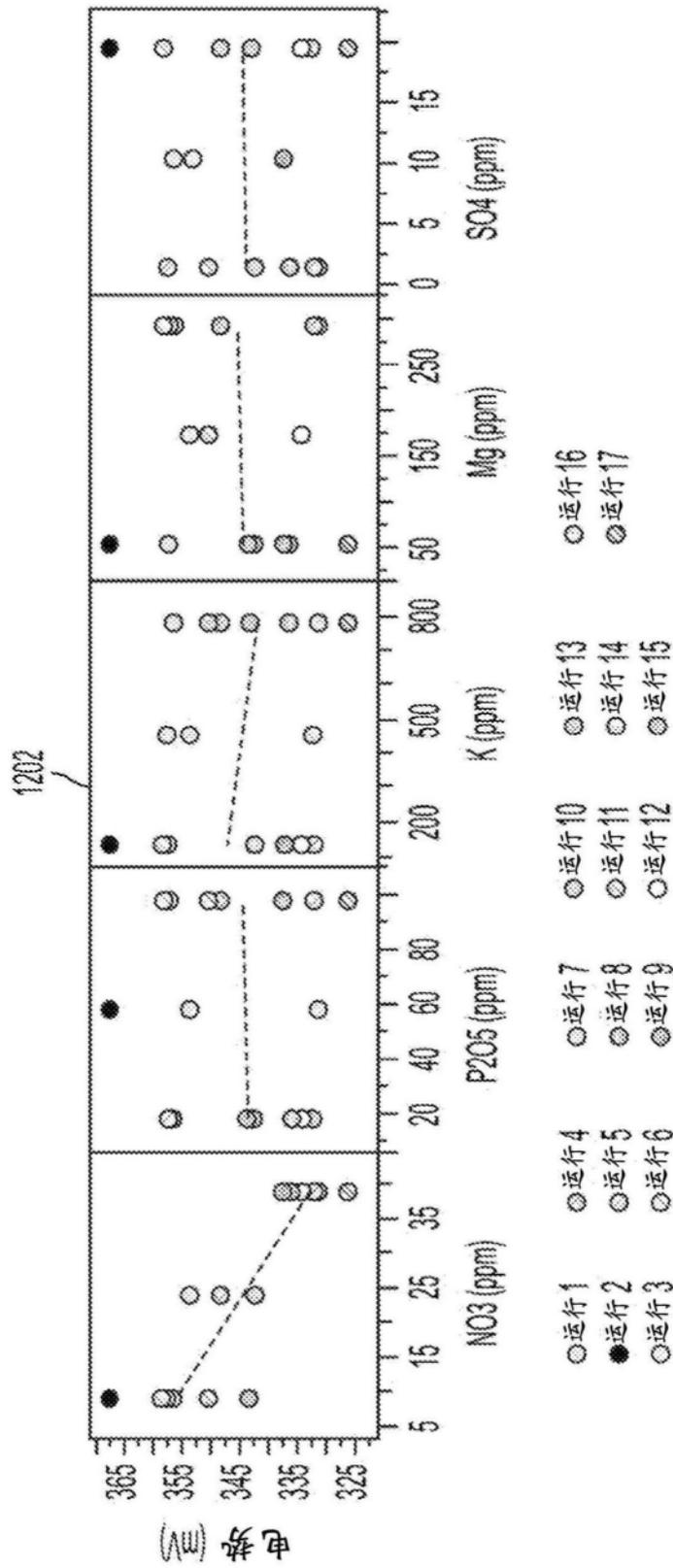


图12B

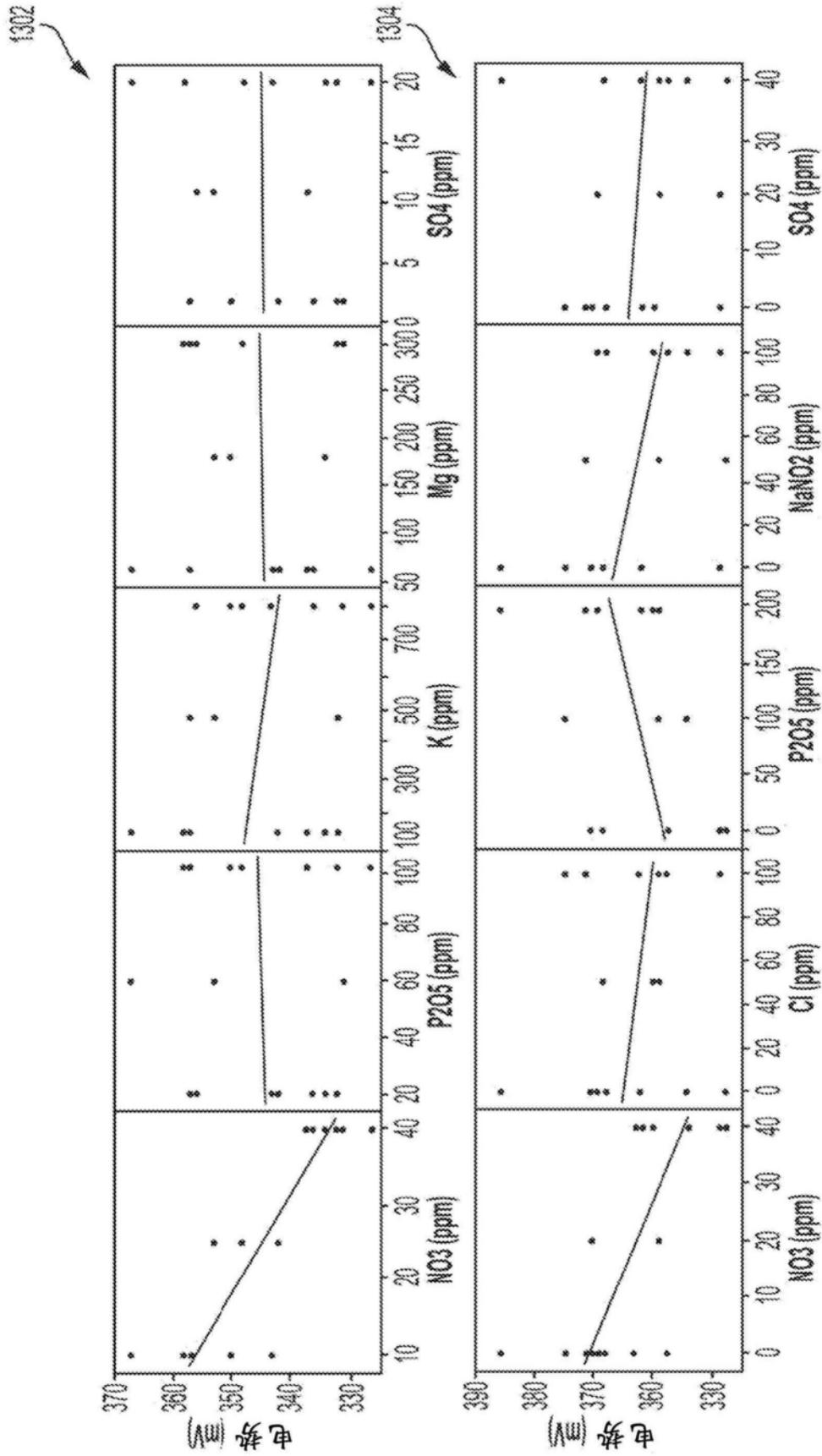


图13

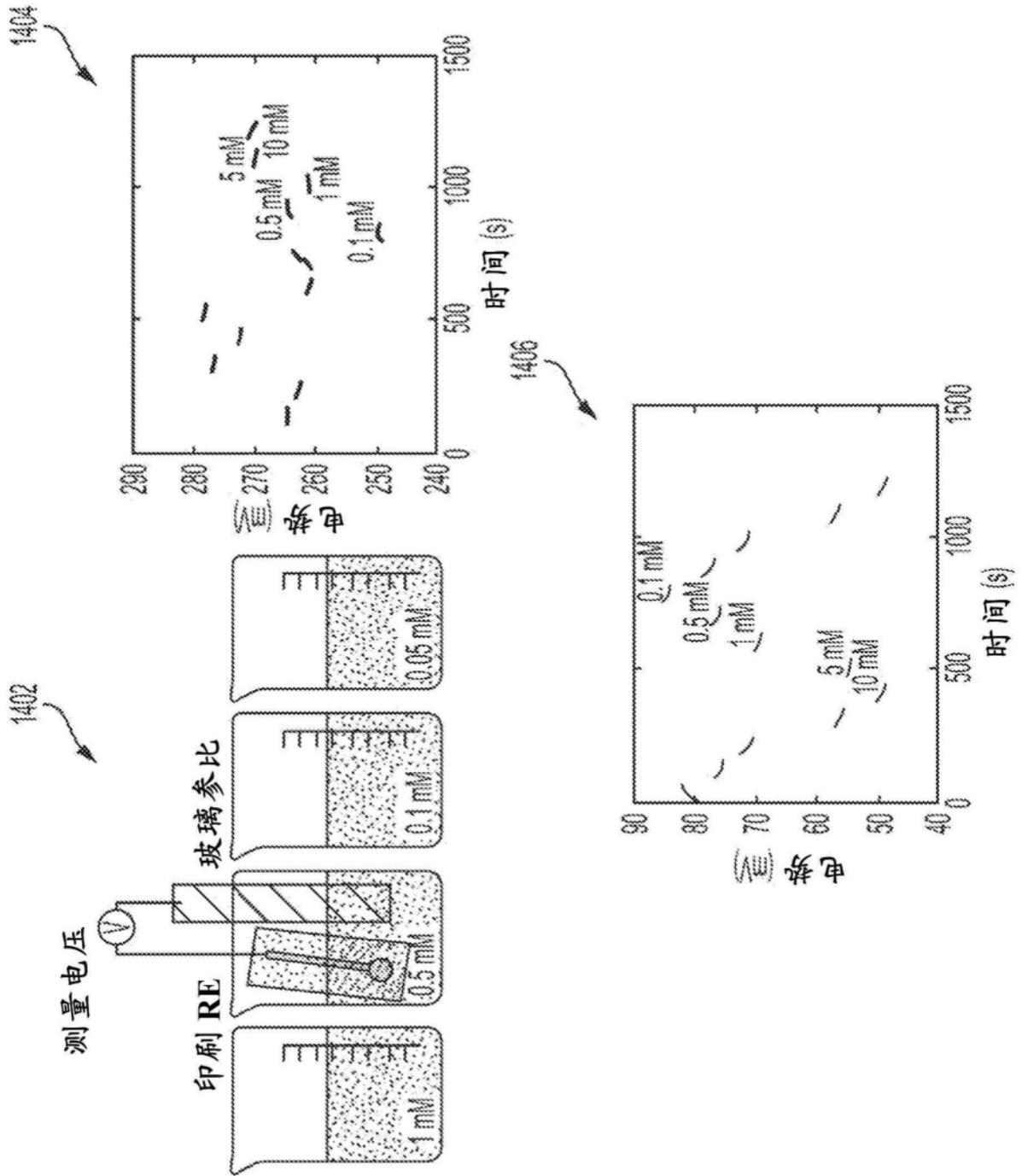


图14A

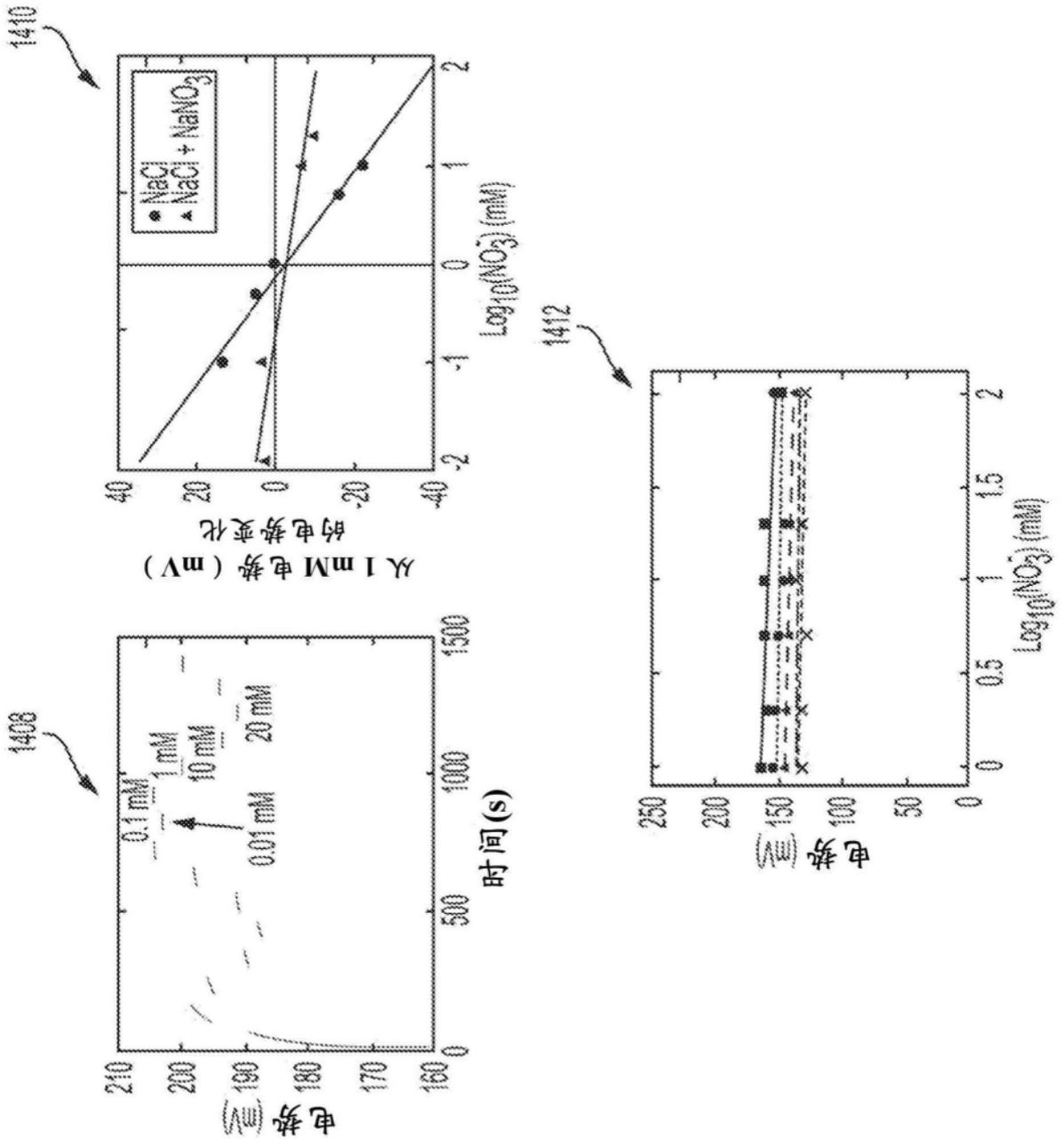


图14B

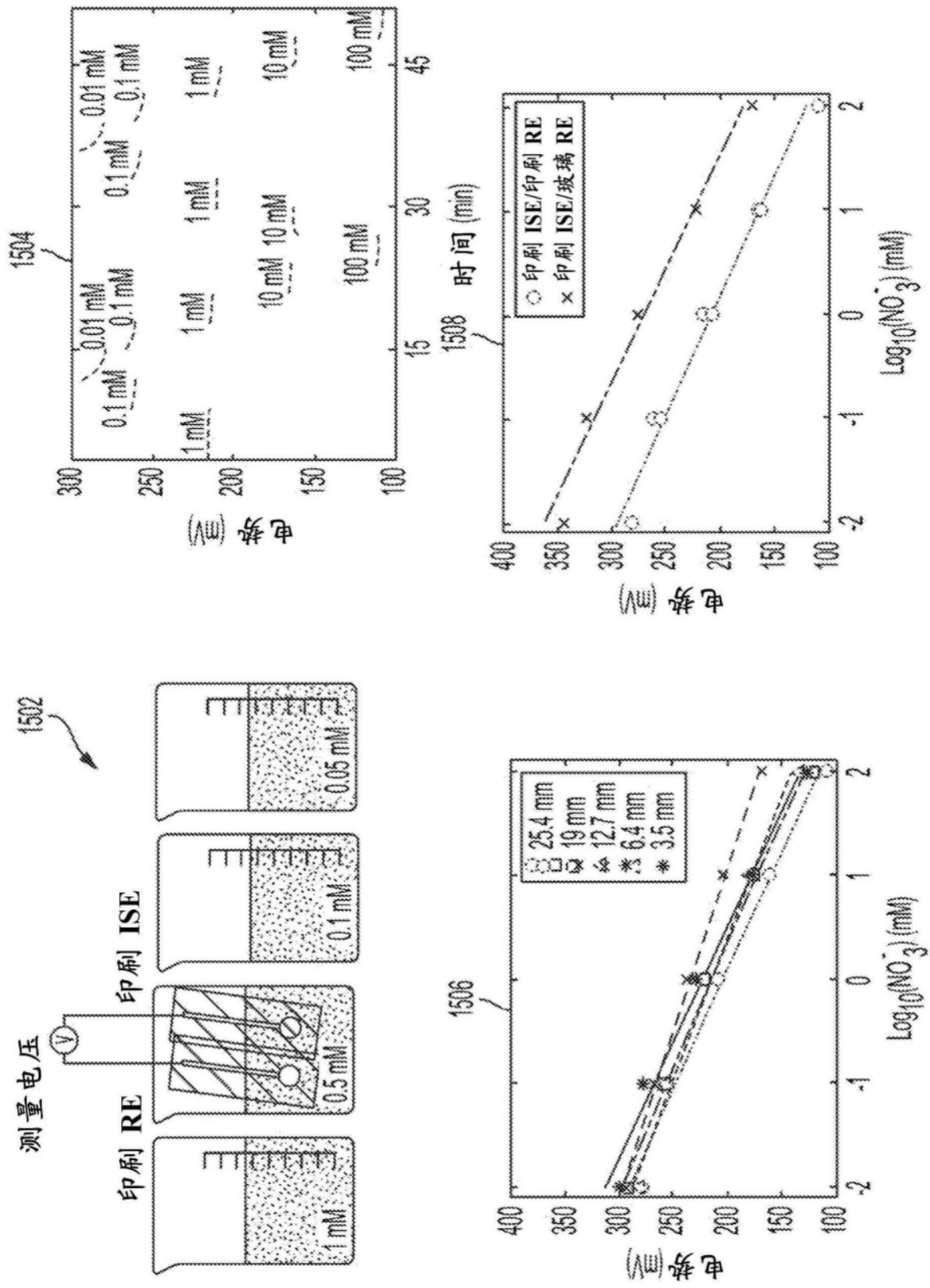


图15

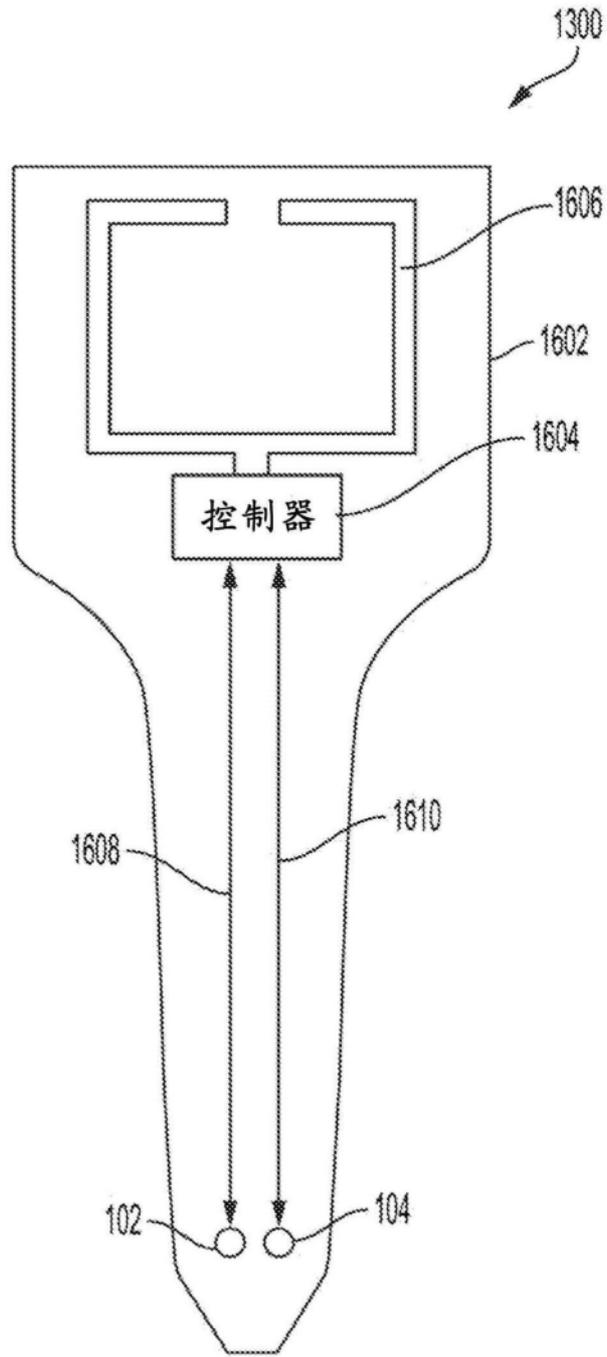


图16