



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113092455 B

(45) 授权公告日 2022. 03. 04

(21) 申请号 202110291244.X

(22) 申请日 2021.03.18

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113092455 A

(43) 申请公布日 2021.07.09

(73) 专利权人 武汉大学  
地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山  
武汉大学

(72) 发明人 黎厚斌 王冠楠 张涛 程嘉薇  
贺惠 张路遥 马俊 王轩

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 42222  
代理人 王琪

(51) Int. Cl.  
G01N 21/78 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110687106 A, 2020.01.14

CN 111830022 A, 2020.10.27

TW 200617373 A, 2006.06.01

Anh Tuan Hoang等. A strip array of colorimetric sensors for visualizing a concentration level of gaseous analytes with basicity.《Sensors and Actuators B: Chemical》. 2017, 第251卷第1089-1095页.

倪佳蕾. 水产品中创伤弧菌的快速检测技术研究.《中国优秀硕博学位论文全文库 工程技术I辑》. 中国学术期刊(光盘版)电子杂志社, 2015, (第06期), 第34-44页.

审查员 廖晓玲

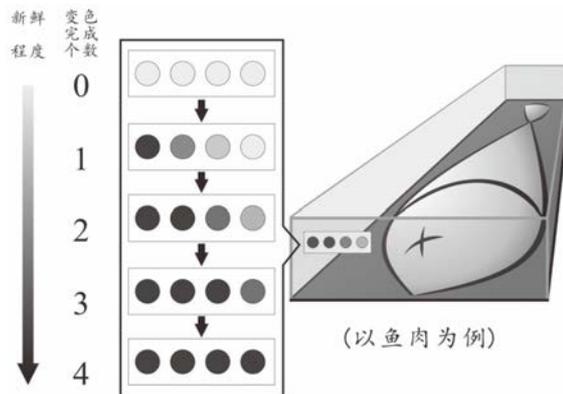
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

## (54) 发明名称

一种计数型传感阵列指示标签及其制备方法与应用

## (57) 摘要

本发明公开了一种计数型传感阵列指示标签及其制备方法与应用, 计数型传感阵列标签在普通的比色型新鲜度指示标签或比色型阵列新鲜度指示标签的基础上, 筛选出两种及以上对单一腐败特征气体响应的化学指示剂, 这些化学指示剂具有相同的颜色变化范围, 但对腐败特征气体的响应灵敏度却不相同。通过将上述化学指示剂按照不同的比例混合, 得到的混合指示剂变色即将结束时可以找到颜色相同的时刻, 而不同时刻对应的腐败特征气体浓度却不相同。将经过筛选后的不同配比的化学指示剂按一定顺序转移固定到基材上, 制成传感阵列标签, 不同的腐败特征气体浓度下, 就会存在不同个数的阵列点达到相同颜色, 通过统计其个数, 即可推断食品新鲜度。



1. 一种计数型传感阵列指示标签的制备方法,其特征在于:所述指示标签应包括至少一种基材和两个及以上数量的按一定规则排列的可产生颜色变化的检测区域,其制备方法包括以下步骤:

步骤1,针对包装产品的某种腐败特征气体,找到所有对其具有颜色变化响应的化学指示剂,并进一步筛选出响应颜色变化范围相同且响应范围存在差异的化学指示剂备用;

步骤2,将包装产品的新鲜度区分为 $k$ 类,在步骤1筛选出的化学指示剂中选取至少两种,按照具有一定变化规律的比例混合化学指示剂,得到多种在基材上固定的混合指示剂溶液,分别编号为 $a_i$ ,其中, $i=1,2,\dots,n;n>k;k\geq 2$ ;

步骤3,在步骤1筛选出的化学指示剂响应范围的合集内,按照递增或递减的方式选择多个腐败特征气体浓度气氛,分别编号为 $b_j$ , $j=1,2,\dots,m;m>k$ ;

步骤4,将 $a_i$ 与 $b_j$ 分别作为行列向量,得到一个 $n\times m$ 的矩阵 $I$ ,矩阵中的第 $ij$ 个元素代表将编号为 $a_i$ 的混合指示剂溶液在基材上制成指定大小的检测区域,放置在编号为 $b_j$ 的腐败特征气体浓度气氛下进行响应,响应固定时间,响应结束后,使用色彩识别装置提取色彩信息,得到对应的 $n\times m$ 色彩信息矩阵 $I'$ ;

步骤5,每种特定比例的混合指示剂溶液的色彩变化分为初始颜色,中间颜色以及终止颜色,对色彩信息矩阵 $I'$ 进行分析统计,每种混合指示剂溶液将分离出对应初始颜色的第 $1\sim p$ 个数据与对应终止颜色的第 $q\sim m$ 个数据, $1<p<q<m$ ,因此每种混合指示剂溶液在 $m$ 种腐败特征气体浓度气氛中分别有 $p$ 种显色判定为初始颜色, $m-q$ 种显色判定为终止颜色,每种比例的混合指示剂在 $m$ 相同时对应不同的 $p$ 值与 $q$ 值;

步骤6,在基材上按顺序固定 $p$ 值等于 $k,k-1,\dots,1$ ,或 $m-q$ 值等于 $k,k-1,\dots,1$ 的对应比例的指示剂溶液制成的油墨或薄膜,制备得到计数型传感阵列标签。

2. 如权利要求1所述的一种计数型传感阵列指示标签的制备方法,其特征在于:在步骤1中,筛选的化学响应指示剂为酸碱指示剂、吡啶类化合物及金属吡啶类化合物中的任意一种或者两种。

3. 如权利要求1所述的一种计数型传感阵列指示标签的制备方法,其特征在于:在步骤1中,筛选的化学响应指示剂为对食品腐败气体产生明显比色响应的天然或合成物质。

4. 如权利要求1所述的一种计数型传感阵列指示标签的制备方法,其特征在于:步骤1中,响应的食品腐败气体为二氧化碳( $CO_2$ )、二氧化硫( $SO_2$ )、氨气( $NH_3$ )、二甲胺(DMA)、三甲胺(TMA)或其他腐败性胺。

5. 如权利要求1所述的一种计数型传感阵列指示标签的制备方法,其特征在于:所述基材由单一材料制成,或由复合材料制成;基材为比色结果提供白色背景方便观察,基材在检测过程中不与指示剂阵列发生反应,不会导致显色结果出现偏差。

6. 一种计数型传感阵列指示标签,其特征在于:由权利要求1-5中任一所述制备方法制备得到。

7. 一种计数型传感阵列指示标签作为食品新鲜度检测的应用,其特征在于:所述计数型传感阵列指示标签由权利要求1-5中任一所述制备方法制备得到,具体应用如下:

首先,将制得的计数型传感阵列标签固定在食品透明包装的顶空部位,密封条件下进行储存,随着食品储藏期的延长,传感阵列指示标签各检测区域的颜色会发生变化;

然后,不借助其他附加设备的协助,通过肉眼直接观察并统计传感阵列指示标签上颜

色变化后相同颜色检测区域的个数,对食品新鲜度改变做出半定量判断。

8.如权利要求7所述的一种计数型传感阵列指示标签作为食品新鲜度检测的应用,其特征在于:使用的食品透明包装材料具有一定程度的阻隔功能,保证食品腐败过程中产生的特征气体不会立即溢出至包装外部。

9.如权利要求7所述的一种计数型传感阵列指示标签作为食品新鲜度检测的应用,其特征在于:对指示标签上相同颜色的检测区域的统计是根据实际的变色情况,统计变色后的颜色相同的检测区域个数或者统计未变色的检测区域个数。

## 一种计数型传感阵列指示标签及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于食品安全检测领域,具体涉及一种计数型传感阵列指示标签,以及该传感阵列标签的制备方法与在食品新鲜度检测方面的应用。

### 技术背景

[0002] 随着生活水平的不断提高,人们对食品安全也越发重视。食品的新鲜程度是影响食品品质、食用安全的重要因素之一。食品新鲜度不仅决定着商品的价格,也是影响消费者购买意愿与食用者健康的关键指标。目前,食品质量安全指标主要有理化指标(挥发性盐基氮,简称TVB-N),微生物指标(菌落总数,简称TVC)和感官指标等。前两者需要通过专门的仪器设备,且检测操作过程繁琐严格。而感官指标需要经过专门训练的人员充当评价者并按标准进行打分,主观性强。因此,寻求一种能实时监测、快捷便利的食品质量状态评价工具对于食品供应链各环节的参与者和消费者来说尤为重要。

[0003] 到目前为止,无损、快速同时相对便捷的食品新鲜度检测方式主要包括电子鼻或电子舌传感器、生物传感器以及比色型新鲜度标签三大类。电子舌与电子鼻伴随仿生技术发展起来,根据动物舌与鼻分辨物质种类的模式识别方式,使用多种传感物质制成阵列传感器,进行交叉响应,得到特定物质或特定状态的“指纹图谱”,从而对食品新鲜度进行区分,公开号CN102660629A专利公开了一种基于嗅觉可视化技术快速鉴别禽肉优势腐败菌的方法,通过图像采集装置得到气体传感阵列图像,通过与预先得到的猪肉优势腐败菌判别模型对比,可以鉴别未知的优势腐败菌;生物传感器将生物材料作为识别元件与换能器件结合,将生化信号以可定量的光或电信号的形式输出以完成对特定底物的检测,公开号CN206975037U专利公开了一种带有生物酶传感器的食品安全快速检测仪,可以对农药残留的果蔬进行检测;而比色型新鲜度标签使用对腐败特征气体敏感的指示剂,通过观测指示标签的颜色变化对食品新鲜度进行判断,公开号CN110618116A专利公开了一种肉类新鲜度指示标签的制备方法,将标签与肉类共存后,分别得到可见光比色卡与荧光比色卡,通过待测肉类的标签颜色变化与比色卡进行对比,实现肉类新鲜度的可视化检测。

[0004] 但是上述三类新鲜度检测方式均存在缺陷,限制了它们在实际生活场景中的应用。对于电子鼻或电子舌,形成的“指纹图谱”相对复杂,需要借助专业精准的图像采集仪器才能对检测图样进行采集和分析,并且检测图样的观测需要相对标准的观测环境,在实际应用场景中,这种方式的新鲜度检测成本高昂,操作不便,不具备推广前景;生物传感器存在繁琐的样品制备过程,对测试条件的要求也比较苛刻,同时生物材料的高度选择性,导致在实际应用时无法应对复杂环境的干扰,影响实验结果的准确性;比色型新鲜度指示标签虽可以不借助复杂的分析工具,只观测标签的颜色变化程度,但比色过程过于主观,个体间的判别误差很大,对新鲜度判断的准确性无法保证,此外,现实生活中许多个体存在色弱甚至色盲的情况,无法对颜色变化做出正确判断,导致指示标签失效。

[0005] 综上所述,实际应用中检测精度与检测成本及操作难易程度等存在矛盾,相互制约。因此,如何在其中找到平衡,开发一种制作成本低、应用场景广、检测损失小、检测准确度

高和环境友好型等多特点集成的新鲜度指示方法是需要解决的一个关键问题。

[0006] 目前来讲,传统的新鲜度指示标签基材包括硅胶板、聚四氟乙烯板、PVDF膜,传统的比色型传感阵列通常还以玻璃、PVC(聚氯乙烯)板、PET(聚酯)片等,这些材料不仅制作成本高,而且后处理易造成环境污染,综合效应不高。纸基具有质轻、成本低、生物相容性好和环境友好等优点,且与现有包装形式结合程度高,但纤维素天然的亲水性以及纤维结构中存在大量的孔隙,使得亲水性的敏感指示剂易在其上渗透和自由扩散,如何在纸基表面得到一致性好的传感单元阵列图案是制备高质量的纸基传感阵列标签的又一关键问题。

## 发明内容

[0007] 本发明是为了解决上述问题而进行的,提出了一种计数型传感阵列指示标签及其制备方法与应用,其应用利用计数型传感阵列指示标签进行新鲜度指示,本发明能够较好得平衡检测精度、操作难度以及检测成本之间的关系,从而有效减小检测成本、提高检测速度、提升检测精度,整体提升检测效能;此外选用纸基作为基材,进一步降低标签成本、提高生物相容性和环境友好性。

[0008] 本发明的技术方案为,一种计数型传感阵列指示标签的制备方法,所述指示标签应包括至少一种基材和两个及以上数量的按一定规则排列的可产生颜色变化的检测区域,包括以下步骤:

[0009] 步骤1,针对包装产品的某种腐败特征气体,找到所有对其具有颜色变化响应的化学指示剂,并进一步筛选出响应颜色变化范围相同且响应范围存在差异的化学指示剂备用;

[0010] 步骤2.若目标为将包装产品的新鲜度区分为 $k$ 类,在步骤1筛选出的化学指示剂中选取至少两种,按照具有一定变化规律的比例混合化学指示剂,得到多种可以在基材上固定的混合指示剂溶液,分别编号为 $a_i$ ,其中, $i=1,2,\dots,n;n>k;k\geq 2$ ;

[0011] 步骤3,在步骤1筛选出的化学指示剂响应范围的合集内,按照递增或递减的方式选择多个腐败特征气体浓度气氛,分别编号为 $b_j$ , $j=1,2,\dots,m;m>k$ ;

[0012] 步骤4,将 $a_i$ 与 $b_j$ 分别作为行列向量,得到一个 $n\times m$ 的矩阵 $I$ ,矩阵中的第 $ij$ 个元素代表将编号为 $a_i$ 的混合指示剂溶液在基材上制成指定大小的检测区域,放置在编号为 $b_j$ 的腐败特征气体浓度气氛下进行响应,固定时间,响应结束后,使用色彩识别装置提取色彩信息,得到对应的 $n\times m$ 色彩信息矩阵 $I'$ ;

[0013] 每种特定比例的混合指示剂溶液的色彩变化分为初始颜色,中间颜色以及终止颜色,对色彩信息矩阵 $I'$ 进行分析统计,每种混合指示剂溶液将分离出对应初始颜色的 $1\sim p$ 个数据与对应终止颜色的 $q\sim m$ 数据, $1<p<q<m$ ,因此每种混合指示剂溶液在 $m$ 种腐败特征气体浓度气氛中分别有 $p$ 种显色判定为初始颜色, $m-q$ 种显色判定为终止颜色,每种比例的混合指示剂溶液在 $m$ 相同时对应不同的 $p$ 值与 $q$ 值;例如:两种色素的颜色变化均为黄色到蓝色,因此在某一比例下混合的初始颜色为黄色,终止颜色为蓝色,中间颜色为绿色,制成薄膜或油墨印刷后,分别在 $0\text{ppm}$ 、 $20\text{ppm}$ 、 $40\text{ppm}$ 、 $60\text{ppm}$ 、 $80\text{ppm}$ 、 $100\text{ppm}$ 以及 $120\text{ppm}$ 的氨气浓度下进行显色,显色结束后,假设 $0\text{ppm}$ 与 $20\text{ppm}$ 下的显色判定为黄色, $100\text{ppm}$ 与 $120\text{ppm}$ 下的显色判定为蓝色,可以表示为 $m=7$ 时,该混合比例下的指示剂 $p=2$ , $q=6$ , $m-q=2$ ;

[0014] 步骤6,在基材上按顺序固定 $p$ 值等于 $k,k-1\cdots 1$ ,或 $m-q$ 值等于 $k,k-1\cdots 1$ 的对应比例

的指示剂溶液制成的油墨或薄膜,制备得到计数型传感阵列标签。

[0015] 进一步的,在步骤1中,筛选的化学响应指示剂为酸碱指示剂、卟啉类化合物及金属卟啉类化合物中的任意一种或者两种。

[0016] 进一步的,在步骤1中,筛选的化学响应指示剂为对食品腐败气体产生明显比色响应的天然或合成物质。

[0017] 进一步的,步骤1中,响应的食品腐败气体包括但不限于二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、二氧化硫(H<sub>2</sub>S)、氨气(NH<sub>3</sub>)、二甲胺(DMA)、三甲胺(TMA)及其他腐败性胺。

[0018] 进一步的,所述基材由单一材料制成,或由复合材料制成;基材为比色结果提供白色背景方便观察,基材在检测过程中不与指示剂阵列发生反应,导致显色结果出现偏差。

[0019] 本办法还提供一种计数型传感阵列指示标签,由上述技术方案中所述制备方法制备得到。

[0020] 本发明还提供一种计数型传感阵列指示标签作为食品新鲜度检测的应用,所述计数型传感阵列指示标签由上述技术方案所述制备方法制备得到,具体应用如下:

[0021] 首先,将制得的计数型传感阵列标签固定在食品透明包装的顶空部位,密封条件下进行储存,随着食品储藏期的延长,传感阵列指示标签各检测区域的颜色会发生变化;

[0022] 然后,不借助其他附加设备的协助,通过肉眼直接观察并统计传感阵列指示标签上颜色变化后相同颜色检测区域的个数,对食品新鲜度改变做出半定量判断。

[0023] 进一步的,使用的食品透明包装材料应该具有一定程度的阻隔功能,应保证食品腐败过程中产生的特征气体不会立即溢出至包装外部;

[0024] 进一步的,对指示标签上相同颜色的检测区域的统计是根据实际的变色情况,统计变色后的颜色相同的检测区域个数或者统计未变色的检测区域个数。

[0025] 与现存的新鲜度指示方式相比,计数型传感阵列标签具有如下优势:

[0026] 1、观测依据个体的主观判断,无需复杂精密的数据采集仪器,成本低廉;

[0027] 2、无需在指定的环境下进行观测,扩展了指示标签的应用场景,易于实际推广;

[0028] 3、观测过程无需对样品进行取样,可以实现无损检测,同时也不存在繁琐复杂的制样过程,操作便捷;

[0029] 4、计数型传感阵列标签将颜色的变化转变为数量变化,减少了个体观测的主观性,提升了新鲜度指示的一致性与准确性。

[0030] 6、采用纸作为指示标签基材,质量轻、材料来源广、制作成本低、生物相容性强、环境友好性高,且可以与现有的保鲜包装与条码防伪等技术进行适当结合,应用场景广泛,推广十分便利,投入实际应用的可能性较大。

[0031] 总的来看,计数型传感阵列标签具有检测成本低、检测损失小、检测准确性较高以及应用场景广等特点,与先存的新鲜度指示方式比较,具有明显的优势,十分适合在实际应用中进行推广。就目前的研究进展来看,计数型传感阵列新鲜度指示标签概念的提出尚属首次,相关研究也并未系统开展,具有十分巨大的研究潜力。

## 附图说明

[0032] 图1为计数型传感阵列标签原理示意图;

[0033] 图2为初步计数型传感阵列指示标签显色情况及色彩分析情况。

[0034] 图3为筛选后的计数型传感阵列标签及显色情况。

[0035] 图4为存在标准对照图时的判断准确率。

### 具体实施方式

[0036] <方法原理>

[0037] 计数型传感阵列标签在普通的比色型新鲜度指示标签或比色型阵列新鲜度指示标签的基础上,筛选出两种及以上对单一腐败特征气体响应的化学指示剂,这些化学指示剂具有相同的颜色变化范围,但对腐败特征气体的响应灵敏度却不相同。通过这些化学指示剂按照不同的比例混合,得到的混合指示剂变色即将结束时可以找到颜色相同的时刻,而不同时刻对应的腐败特征气体浓度却不相同。将经过筛选后的不同配比的化学指示剂按一定顺序转移固定到基材上,制成传感阵列标签,不同的腐败特征气体浓度下,就会存在不同个数的阵列点达到相同颜色,通过统计其个数,即可推断食品新鲜度。

[0038] 本发明为了实现上述目的,采用了以下方案:

[0039] <制备方法>

[0040] 步骤1,针对包装产品的某种腐败特征气体,找到所有对其具有颜色变化响应的化学指示剂,并进一步筛选出响应颜色变化范围相同且响应范围存在差异的化学指示剂备用;

[0041] 步骤2,若目标为将包装产品的新鲜度区分为 $k$  ( $k \geq 2$ )类,在步骤1筛选出的化学指示剂中选取至少两种,按照具有一定变化规律的比例混合化学指示剂,得到多种可以在基材上固定的混合指示剂溶液,分别编号为 $a_i$  ( $i=1,2,\dots,n;n>k$ );

[0042] 步骤3,在步骤1筛选出的化学指示剂响应范围的合集内,按照递增(或递减)方式选择多个腐败特征气体浓度气氛,分别编号为 $b_j$  ( $j=1,2,\dots,m;m>k$ );

[0043] 步骤4,将 $a_i$ 与 $b_j$ 分别作为行列向量,可以得到一个 $n \times m$ 的矩阵 $I$ ,矩阵中的第 $i$   $j$ 个元素代表将编号为 $a_i$ 的混合指示剂溶液在基材上制成指定大小的检测区域,放置在编号为 $b_j$ 的腐败特征气体浓度气氛下进行响应固定时间,响应结束后,使用色彩识别装置提取色彩信息,可以得到对应的 $n \times m$ 色彩信息矩阵 $I'$ ;

[0044] 步骤5,每种特定比例的混合指示剂溶液的色彩变化分为初始颜色,中间颜色以及终止颜色,对色彩信息矩阵 $I'$ 进行分析统计,每种混合指示剂溶液将分离出对应初始颜色的 $1 \sim p$ 个数据与对应终止颜色的 $q \sim m$ 个数据,  $1 < p < q < m$ ,因此每种混合指示剂溶液在 $m$ 种腐败特征气体浓度气氛中分别有 $p$ 种显色判定为初始颜色, $m-q$ 种显色判定为终止颜色,每种比例的混合指示剂溶液在 $m$ 相同时对应不同的 $p$ 值与 $q$ 值;例如:两种色素的颜色变化均为黄色到蓝色,因此在某一比例下混合的初始颜色为黄色,终止颜色为蓝色,中间颜色为绿色,制成薄膜或油墨印刷后,分别在0ppm、20ppm、40ppm、60ppm、80ppm、100ppm以及120ppm的氨气浓度下进行显色,显色结束后,假设0ppm与20ppm下的显色判定为黄色,100ppm与120ppm下的显色判定为蓝色,可以表示为 $m=7$ 时,该混合比例下的指示剂 $p=2, q=6, m-q=2$ ;

[0045] 步骤6,在基材上按顺序固定 $p$ 值等于 $k, k-1 \dots 1$ (或 $m-q$ 值等于 $k, k-1 \dots 1$ )的对应比例的指示剂溶液制成的油墨或薄膜,制备得到计数型传感阵列标签。

[0046] 优选的,本发明所提供的计数型传感阵列标签指示新鲜度方法,还具有这样的特

征：在步骤1中，筛选的化学响应指示剂为酸碱指示剂、卟啉类化合物及金属卟啉类化合物中的任意一种或者两种；

[0047] 优选的，本发明所提供的计数型传感阵列标签指示新鲜度方法，还具有这样的特征：步骤1中，筛选的化学响应指示剂为可对食品腐败气体产生明显比色响应的天然或合成物质；

[0048] 优选的，本发明所提供的计数型传感阵列标签指示新鲜度方法，还具有这样的特征：步骤1中，响应的食品腐败气体包括但不限于二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、二氧化硫(H<sub>2</sub>S)、氨气(NH<sub>3</sub>)、二甲胺(DMA)、三甲胺(TMA)及其他腐败性胺；

[0049] 优选的，本发明所提供的计数型传感阵列标签指示新鲜度方法，还具有这样的特征：在步骤4与步骤6中，基材可以由单一材料制成，也可由复合材料制成；基材应可以为比色结果提供白色背景方便观察，基材不应在检测过程中与指示剂阵列发生反应导致显色结果出现偏差。

[0050] <应用>

[0051] 更进一步，本发明提供了计数型传感阵列标签的应用，即计数型传感阵列标签在食品新鲜度检测领域的应用。

[0052] 1) 将步骤6制得的计数型传感阵列标签固定在食品透明包装的顶空部位，在固定温度下进行储存，随着食品储藏期的延长，传感阵列指示标签各检测区域的颜色会发生变化；

[0053] 2) 不借助其他附加设备的协助，通过肉眼直接观察并统计传感阵列指示标签上颜色变化后相同颜色检测区域的个数，对食品新鲜度改变做出大致的定量判断。

[0054] 优选的，本发明所提供的计数型传感阵列标签的应用，还具有这样的特征：在1)中，使用的食品透明包装材料应该具有一定程度的阻隔功能，应保证食品腐败过程中产生的特征气体不会立即溢出至包装外部；

[0055] 优选的，本发明所提供的计数型传感阵列标签的应用，还具有这样的特征：在2)中，对指示标签上相同颜色的检测区域的统计可以根据实际的变色情况，统计变色后的颜色相同的检测区域个数或者统计未变色的检测区域个数。

[0056] <实施例一>

[0057] 本实施例一提供的计数型传感阵列新鲜度指示标签的制备方法，包括以下步骤：

[0058] 步骤1：以鱼肉为例，此类富含蛋白质的食品在腐败过程中会产生大量的挥发性含氮类化合物，如氨或胺类，这些物质在包装内的富集会造成包装内部pH值升高。针对挥发性含氮类化合物的这一性质，选择对环境pH敏感的酸碱指示剂溴酚蓝与溴甲酚绿作为化学响应指示剂(两种指示剂的颜色变化范围均为黄色至蓝色，但具有不同的酸碱指示范围)；

[0059] 步骤2：将两种指示剂配成相同浓度溶液并按照溴酚蓝在混合溶液中所占比例：100%、90%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%、10%、0%十一种比例进行混合，使用一定质量分数的甲基纤维素(MC)作为连接料，得到一系列敏感指示剂油墨，分别编号为a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>…a<sub>11</sub>；

[0060] 步骤3：将a<sub>1</sub>~a<sub>11</sub>十一种指示剂油墨分别称取相同质量于玻璃培养皿中，置于60℃烘箱中进行烘干，烘干后使用镊子将指示剂薄膜取出，并裁剪为0.5cm×0.5cm的正方形小块；

[0061] 步骤4:按照从左至右从100%至0%的顺序使用双面胶粘贴边缘将薄膜块固定在白色卡纸上,制成初步计数型传感阵列指示标签;

[0062] 步骤4:按照递增方式选择8个氨气浓度气氛,分别为0ppm、50ppm、100ppm、150ppm、200ppm、250ppm、300ppm和350ppm,并编号为 $b_1$ 、 $b_2$ ... $b_8$ ;

[0063] 步骤5:将 $a_i$ 与 $b_j$ 组合为 $11 \times 8$ 的矩阵I,I中的第 $i j$ 个元素代表将编号为 $a_i$ 的油墨,放置在编号为 $b_j$ 的腐败特征气体浓度气氛下进行响应,固定时间,响应结束后,相机拍照获取其色彩信息(RGB值与Lab值),可以得到对应的 $11 \times 5$ 色彩信息矩阵I' ;

[0064] 步骤6:对色彩信息矩阵I' 求色差信息( $\Delta E$ ),根据常用的色差判断方式,当 $\Delta E > 12$ 时可以判断为不同颜色,本实施例中,考虑到光照和人眼的识别误差,设置为 $\Delta E < 15$ 时为存在差异的相同颜色,即相同色相同, $\Delta E > 15$ 时判断为不同颜色;得到的模拟图与分析图如图2所示;

[0065] 步骤7:所以按照最终颜色识别包装新鲜度分类 $k_{\max} = 5$ ,因此按照顺序将比例为80、70、50、20、0的5种混合指示剂薄膜固定在在滤纸上,制得计数型传感阵列新鲜度标签,如图3所示。

[0066] <比较例一>

[0067] 如图4所示,为117人进行了主观判断实验,最终收到了93份有效结果,可以看出,在存在标准对照的情况下,在可以接受的误差范围内,正确率可以达到90%以上,完全准确率也可以超过70%。

[0068] 事实证明,本发明提供计数型传感阵列标签开创了一种全新的快速、简便、低成本的直观新鲜度检测方式,为实现检测精度、检测成本与操作难度相互平衡,实现检测效能最大化提供了思路,奠定了基础。

[0069] 以上实施例仅仅是对本发明技术方案所做的举例说明。本发明所涉及的纸基比色型传感阵列标签及其制备方法与应用并不仅仅限于在以上实施例中所描述内容的限制,而是以权利要求所限定的保护范围为准。本发明所属领域技术人员在该实施例的基础上所做的任何修改或补充或等效替换,都在本发明的权利要求所要求保护的范围内。

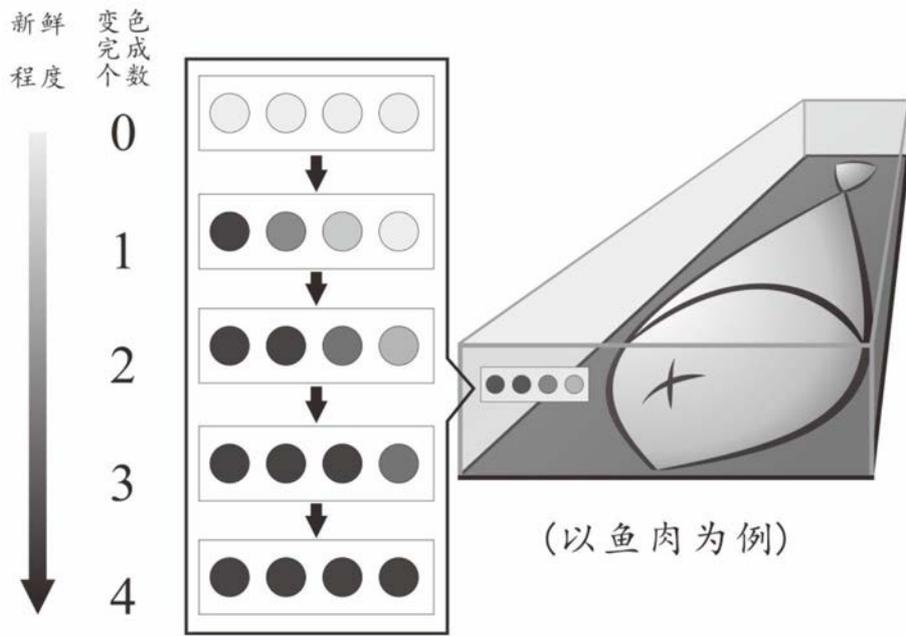


图1

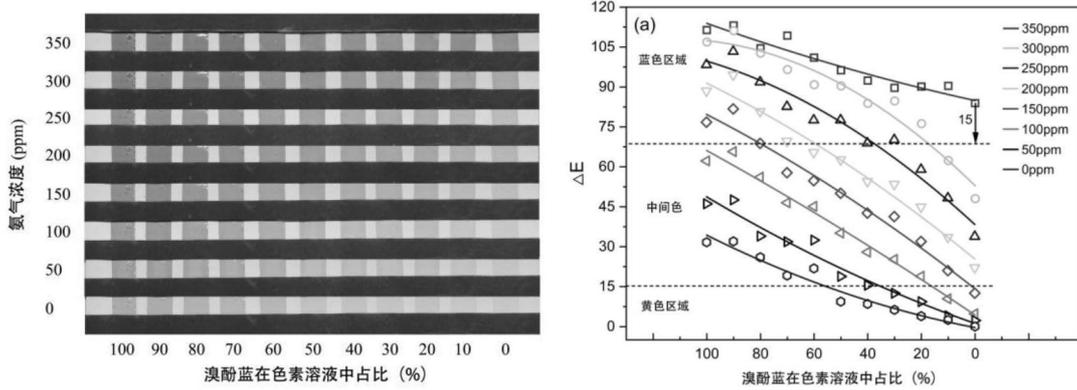


图2

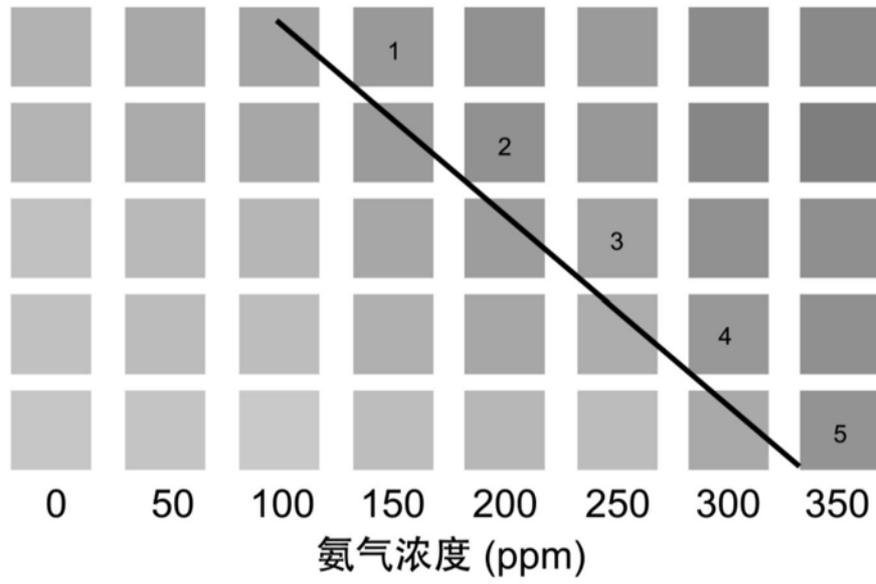


图3

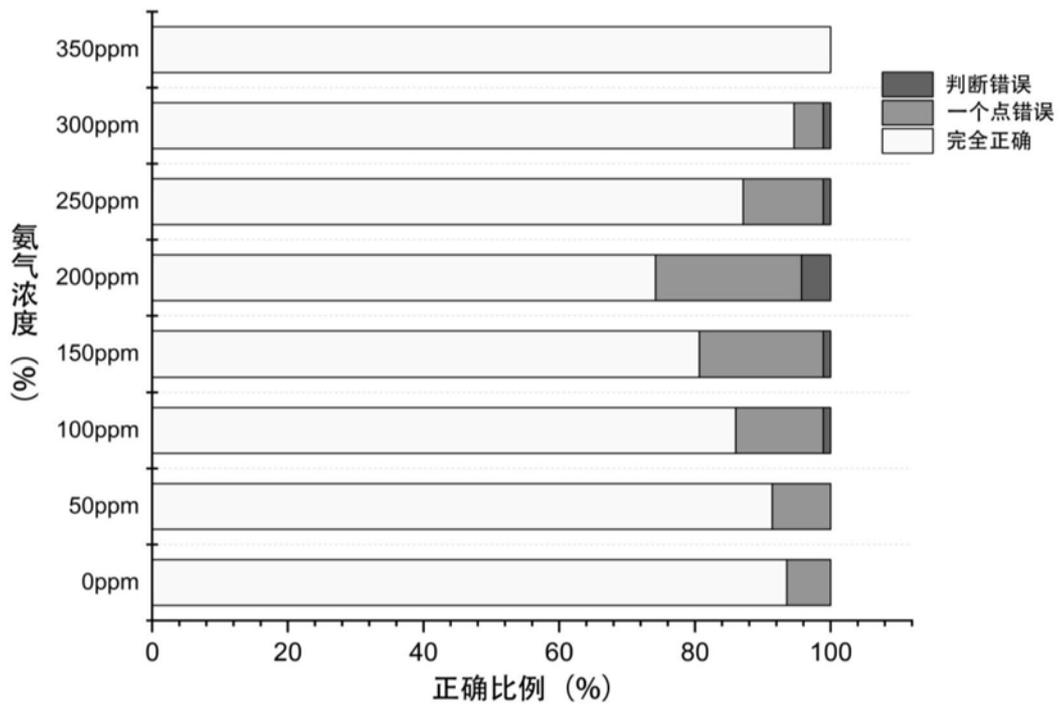


图4