

基于 MSER 仿射变换配准的农用柔性 pH 芯片性能优化

张 淼^{1,2} 王丽茹¹ 李浩榛¹ 路 逍¹ 刘 刚^{1,2}

(1. 中国农业大学智慧农业系统集成研究教育部重点实验室, 北京 100083;
2. 中国农业大学农业农村部农业信息获取技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 针对柔性 pH 芯片复合结构多层打印制备过程的配准偏差严重, 限制其农用 pH 值在线监测精度及稳定性问题, 比较分析了 MSER 仿射变换模型对“叠层复合结构”柔性 pH 芯片性能的影响, 分析了配准后柔性 pH 芯片在基质培番茄根系 pH 值在线监测应用中的可行性。试验结果表明: MSER 仿射变换模型配准后, 农用柔性芯片加工最小线宽和线间距分别为 90、500 μm , 芯片加工平均相对误差可控制在 25% 以内; 配准后, 农用柔性 pH 传感器灵敏度达到了每单位 pH 值 -61.9 mV, 响应范围为 2.0 ~ 10.0, 与商用玻璃 pH 电极的测量绝对误差小于 0.15, 相对误差小于 4.1%; 基质培番茄根系 pH 值监测试验中, 自制柔性芯片与商用 pH 电极的测量结果具有较好一致性, 同步测定结果的绝对误差小于 0.09, 相对误差小于 1.5%, RMSE 仅为 0.05。MSEr 仿射变换配准方法可有效提高“叠层复合结构”农用打印柔性传感芯片的制备精度及传感检测准确性。

关键词: pH 值在线监测; 柔性 pH 芯片; 最大稳定极值区域; 仿射变换; 3D 打印多层配准

中图分类号: S126

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2023)05-0288-07

OSID:



Effect of MSER Affine Transformation Registration on Agro-pH Flexible Chip

ZHANG Miao^{1,2} WANG Liru¹ LI Haozhen¹ LU Xiao¹ LIU Gang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Smart Agriculture Systems, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100083, China
2. Key Laboratory of Agricultural Information Acquisition Technology, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to meet the demand of sustainable precision agriculture for efficient and real-time acquisition of agricultural production information, flexible pH sensors have been widely studied for their small structure, easy integration and strong mechanical performance. However, the problem of deviation between multi-layer printing in the preparation process has not been solved. Therefore, aiming at improving the accuracy of sensor preparation, the registration performance of affine transformation model was discussed based on MSER. The model verification and precision test experiments were carried out to verify the feasibility of the registration model and the accuracy that the registration can achieve. The model was applied to the preparation of the flexible pH sensor chip, and finally the feasibility of the registered flexible pH sensor chip in the online monitoring of tomato organic matrix pH was verified. The experimental results showed that the accuracy of the model can reach the minimum line width of 90 μm . Above 90 μm , the RMSE and MAE were not more than 140 μm , MRE was 3.33% ~ 22.22%. The minimum line spacing was 500 μm . Above 500 μm , the RMSE and MAE were not more than 160 μm , MRE was 11.67% ~ 24%. The sensitivity of the flexible pH sensor prepared by this registration method was -61.9 mV per unit pH value, and the response range was 2.0 ~ 10.0. Compared with the standard glass pH sensor, the absolute error was less than 0.15 and the relative error was less than 4.1%. The slope of the fitting curve was 0.97 and the determination coefficient R^2 was 0.99. The fitting degree and accuracy was high. In the pH monitoring test of tomato organic matrix, the measurement results of the flexible and standard pH sensors had good consistency. The absolute error of the synchronous measurement results was less than 0.09, the relative error was less than 1.5%, and the RMSE between

收稿日期: 2022-08-24 修回日期: 2022-11-17

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2020C02017)、云南省院士工作站项目(2015IC16)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(2022TC161)

作者简介: 张淼(1982—),女,副教授,主要从事农业信息获取技术研究,E-mail: zhangmiao@cau.edu.cn

the pH monitoring results for a continuous week was only 0.05. The registered flexible pH sensor chip showed a good agricultural application prospect because of its miniaturization and close performance to the standard pH sensor. This registration method had a certain reference value for the preparation of flexible sensors processed by multiple processes, and provided a strong preparation for the subsequent monitoring of flexible pH sensor chips in the crop growth environment.

Key words: pH value monitoring; flexible pH sensor chip; MSER; affine transformation; 3D printing multi-layer registration

0 引言

pH 值是衡量作物生长环境酸碱度的重要指标,主要由氢离子(H^+)与氢氧根离子(OH^-)在土壤或基质中的浓度比例决定,与基质肥力转化、作物根系养分吸收、病害及污染密切相关^[1-3]。电极电位法是 pH 值测定的标准方法^[4],柔性 pH 传感芯片结构微小、易于集成,在发生机械拉伸、扭转、弯曲及折叠时可保持输出稳定^[5-7],近年来发展势头迅猛。

柔性 pH 传感芯片多采用 3D 打印等增材制造方法加工,不同功能传感层按设计叠层加工,形成预设传感结构。多敏感涂层间的配准精度是影响“堆叠加工”工艺的共性关键参数^[8]。研究人员探索通过等离子体刻蚀凹槽栅、掩膜或喷头定位等物理手段实现功能油墨层间的精准配准及隔离,并实现了毫米级配准精度^[9-11]。同时,研究发现硬配准严重受制于实现配准的硬件结构,加工精度的提高常以设备成本的翻倍提升为代价^[12-13]。数控机床与 3D 打印机都采用基于 G-code 的机械控制方式,一些研究人员尝试绕开硬件限制,采用图像处理方式软配准,提高刀头运动轨迹控制精度。谭高山等^[14]通过计算目标与实际工件特征点间投影映射关系,使用复合加权仿射迭代最近点 (Iterative closest point, ICP) 图像配准方法,改进车床加工区域配准精度,可将配准误差控制在 0.304 mm。TAN 等^[15]提出一种复杂曲面轮廓误差检测 ICP 算法,通过计算点集偏差向量实现复杂轮廓配准,实现了钣金件最小配准误差 1.744 mm。靳宇婷等^[16]基于 ICP 算法,结合三维轮廓特征点约束,实现飞机智能蒙皮的精确配准,配准误差小于 3.5 mm。LI 等^[17]通过 ICP 方法改进了整体立铣刀螺旋槽磨削工艺对截面曲线的匹配精度,使螺旋槽加工误差缩小至 3.5 mm。最大稳定极值区域 (Maximally stable extremal regions, MSER) 仿射变换配准是一种基于特征的图像配准方法,通过对不同灰度图像进行阈值分割,将图像信息转变成二维坐标信息,进而使用特征点二位坐标 ICP 算法实现图像配准,具有计算量低,易嵌入精简硬件的优势,可避免传统 ICP 算法缺乏目标图形形状约束,易陷入局部极值的问题^[18-19]。WU 等^[20]

应用 MSER 算法实现了全局/局部的目标检测,最大加工误差可控制在 0.1 ~ 0.6 mm,精度较 ICP 方法明显提升。

综上,本文旨在探讨利用 MSER 仿射变换配准方法提高农用柔性 pH 芯片功能涂层加工精度及检测性能的可行性,提出用于分析两功能涂层间平移、旋转、伸缩等 5 种典型形变的关键描述参数及 MSER 仿射变换计算方法,通过大量试验分析 MSER 模型配准精度,配准后农用柔性 pH 芯片线宽、线间距加工精度及电化学检测性能,通过基质原位酸碱度监测试验验证基于仿射变换的软配准算法对柔性芯片性能的改善作用。

1 研究方法与原理

柔性 pH 传感芯片可应用于精确检测作物生长局部环境,因芯片打印过程中基底银层 (Ag) 与介导层单壁碳纳米管 (SWCNT) 分别采用喷墨和点胶工艺制备,功能打印头更换,常存在两功能油墨层间平移、旋转、伸缩等形变及配准偏差问题。柔性芯片的制备工艺示意如图 1a 所示。

本文探讨通过图像处理软配准算法实现 pH 双功能涂层配准,其基本工作流程图如图 1b 所示。设计配准试验图形,双层打印后将第 1 层定义为基准区域,第 2 层定义为待配准区域,人工判定形变模式后,获取两层图样位置关键参数。进而,基于 MSER 算法计算配准矩阵 A 。基于配准矩阵,校准第 2 层带配准区域图样后,开始打印。循环配准步骤,直至达到预设配准精度。

配准试验图像采用十字形设计,配准精度测试图形有“等宽不等线间距”及“不等宽等线间距”两种模式。双层打印基准区域定义及 5 种待配准区域形变模式如图 1c 所示。图中 II 及 III 待配准区域图形未发生尺寸改变,其余 3 种形变模式下待配准区域与打印基准区域内图形存在不同程度尺寸偏差。通过获取两层特征点 (配准试验图形原点 P_0 、与 x 轴相交的点 P_2 以及与 y 轴相交的点 P_1) 坐标、待配准区域与基准区域夹角等参数,计算获取 MSER 配准矩阵。

MSER 仿射变换配准主要包括坐标信息获取、

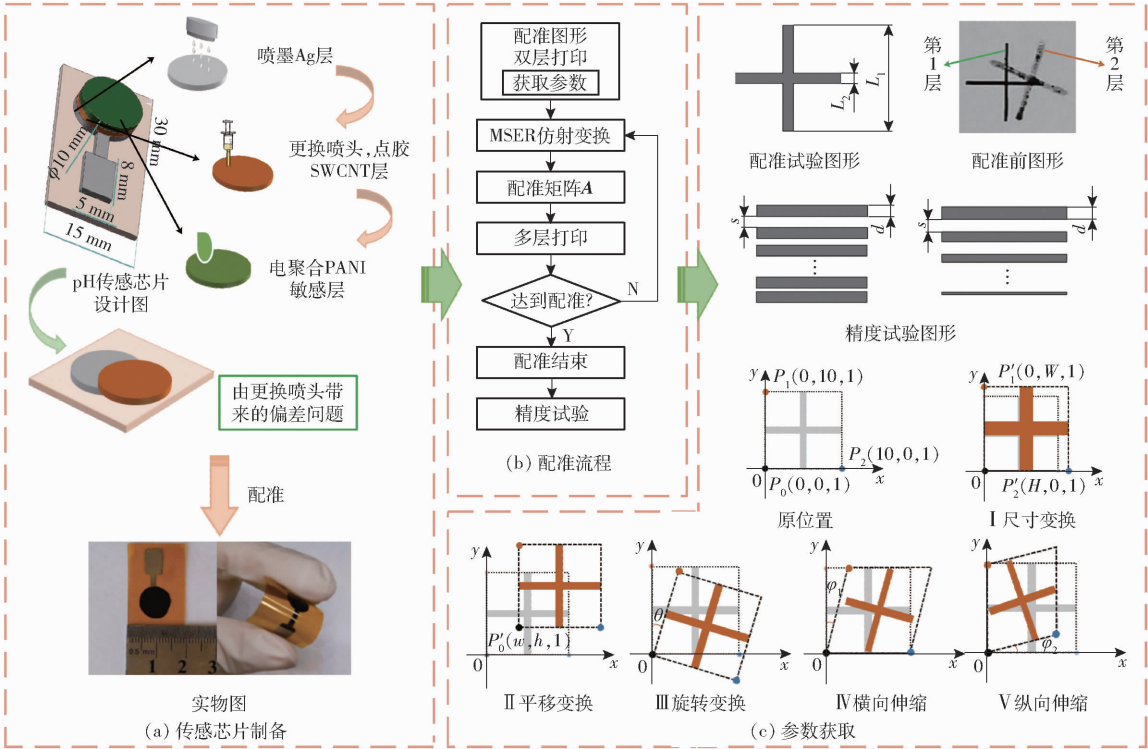


图 1 柔性 pH 芯片 MSER 仿射变换配准研究内容

Fig. 1 Research map of MSER affine transformation registration on Agro-pH flexible chip

形变模式判定及仿射变换矩阵计算：

坐标信息获取中,坐标信息指由 P_0 、 P_1 及 P_2 位置信息组成的 3×3 区域坐标矩阵。获取操作指确定配准图形打印基准区域和待配准区域坐标矩阵,两矩阵分别表示为 C 和 C' 。

形变模式判定中,定义了 2 大类 5 种类型形变。第 1 类普通形变,包括平移变换和旋转变换,如图 1c 中 II、III 所示,待配准区域形变只改变 P_0 、 P_1 及 P_2 坐标位置,不改变配准图形形状;第 2 类为伸缩变换,包括尺寸变换、横向伸缩和纵向伸缩,如图 1c 中 I、IV、V 所示,待配准区域形变原点 P_0 位置不改变,而配准图形发生形变。

仿射变换矩阵计算用以获取基准区域与待配准区域间的映射关系,使用迭代计算方法,认为待配准区域坐标矩阵经过有限次仿射逆变换后,可以无限接近基准区域矩阵。

双层柔性 pH 芯片 MSER 仿射变换配准算法,计算式为

$$C' = \begin{bmatrix} x'_1 & x'_2 & x'_3 \\ y'_1 & y'_2 & y'_3 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} = A^{-1} \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} = A^{-1} C \quad (A_1, A_2 \in A) \quad (1)$$

$$A_1 = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & w \\ -\sin\theta & \cos\theta & h \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$A_2 = \begin{bmatrix} W & \tan\varphi_1 & 0 \\ \tan\varphi_2 & H & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

式中 A_1 ——普通形变模式下的 MSER 仿射变换配准矩阵,主要涉及到 θ 、 w 、 h 3 个变量

θ ——旋转变换时与 y 轴的夹角

w ——平移变换时 x 轴平移量

h ——平移变换时 y 轴平移量

A_2 ——伸缩形变模式下的 MSER 仿射变换配准矩阵,涉及到 φ_1 、 φ_2 、 W 、 H 4 个变量

φ_1 ——横向伸缩时与 y 轴的夹角

φ_2 ——纵向伸缩时与 x 轴的夹角

W ——尺寸变换时纵向伸缩量

H ——尺寸变换时横向伸缩量

式(1)~(3)中,所有角度均取顺时针方向,变换类型及变量的取值如图 1c 所示。模型运算采用多次迭代的方法逐步实现两层间的配准,计算过程均在 Matlab 2018b 中完成。

2 材料与方法

2.1 校准图形及传感芯片设计

图形设计如图 1a、1c 所示,其中包括配准图形、精度测试图形以及 pH 传感芯片设计图形。

为使导电层与介导层精确配准,以长 10 mm、宽 0.3 mm 的 2 个矩形垂直交叠构成的十字架为例详细描述建模方法与点胶机配准试验,如图 1c 中配准试验图形所示。设计精度测试图形如图 1c 中精度试验图形所示,图中 $d = s$, 尺寸如下: 0.01 ~ 0.1 mm,以 0.01 mm 为梯度递增;0.1 ~ 1 mm,以 0.1 mm 为梯度递增。PANI-SWCNT pH 传感芯片多层结构及尺寸如图 1a 中 pH 传感芯片设计图所示。

2.2 仪器与材料

试验采用喷墨打印机(上海幂方科技有限公司)在 PI 基底上打印纳米银作为导电层,使用纳米加热板(HTL-300EX 型,深圳市博大精科生物科技有限公司,设置温度为室温至 450℃,控温精度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)进行热固化,使用 Mega S 型点胶机(深圳市纵维立方科技有限公司)在导线层上点胶单壁碳纳米管(SWCNT)作为介导层,最后使用电化学工作站(CHI660D 型,上海辰华仪器有限公司)电聚合的工艺在介导层上聚合一层聚苯胺作为 pH 电极的敏感层。以商用 Ag/AgCl 为参比电极,铂丝为对电极,自制 SWCNT 电极作为工作电极,设置参数:初始电位 0 V,高电位 0.9 V,低电位 -0.2 V,极性为阳极,扫描速率为 0.025 V/s,扫描 50 圈。

标准玻璃 pH 电极厂家为美国 Thermal Scientific Orion 公司,型号为 8107BNUMD(测量范围:0 ~ 14,pH 值精度:0.01),结合美国 Pinnacle 的 M555 型离子计进行测定。

2.3 配准精度与传感性能测试

不进行配准,使用原始默认的先喷墨后点胶的方式,打印图 1c 配准试验图形,将每次的结果按照仿射变换类型进行归类,共 5 类问题,测量模型参数,对模型进行验证。为测定该模型精度,首先进行喷墨打印精度测定,通过打印图 1c 精度试验图形,测量 3 次并计算误差,测定喷墨打印精度。得出喷墨打印精度后,对喷墨精度范围内的图案进行点胶并用模型配准,在配准后的双层图形上随机选取 20 个匹配点,分别测量这些点之间的欧氏距离并记录,计算均方根误差、平均绝对误差和平均相对误差,对该模型进行评价,得出模型可配准的精度。

传感器性能测定。按照图 1a 所示工艺顺序制备柔性 pH 传感芯片,进行电化学性能测定。

灵敏度 S 对比测试。在标定过程中,通过 7 个已知 pH 值的标定组,利用电化学工作站在不同标定组中测量柔性 pH 传感芯片与参比电极之间的电位变化,同时以玻璃电极的电位变化作对比。绘制

测量电位与 pH 值之间的曲线图,作为柔性 pH 传感芯片的建模标定曲线。

误差对比测试。在误差对比测试分析中,本文采用绝对误差进行对比测试,绝对误差是指传感器输出的测量数据与真值之间的误差。利用柔性 pH 传感芯片和标准 pH 传感器分别测量 5 组未知 pH 值的测试集电位,每组重复测 3 次取平均,并将测量电位代入标定曲线计算出其对应的 pH 值,计算在 5 组 pH 值测试集下,柔性 pH 传感芯片相比于标准 pH 传感器,所测 pH 值之间的绝对误差及相对误差。为避免测量时的偶然误差,每组测量数据重复测定 3 次,取平均值,误差棒显示测量值与平均值间的偏差。

2.4 番茄基质 pH 值监测

试验使用粉冠番茄,栽培方式为基质槽栽培。基质为有机基质,配方为草炭、蛭石、珍珠岩按照比例 3:1:1 混合。每天 09:00 浇水 200 mL,每隔 3 d 随水施肥 1 次,具体为:150 g 磷酸二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、100 g 磷酸钾(K_3PO_4)。连续 7 d 分别在每天 10:00、17:00 采样约 30 g,经粉碎、干燥后,按照基质液比例 1:5 加入去离子水,放入摇床振荡 30 min,静置 30 min,得到基质浸提液。使用自制配准后的柔性 pH 芯片和标准玻璃 pH 电极同时测定 pH 值,并进行对比分析。柔性芯片有机基质 pH 值监测应用如图 2 所示。

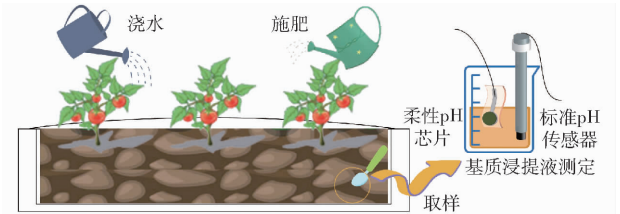


图 2 柔性芯片有机基质 pH 值监测应用

Fig.2 Application of flexible chip in organic matrix pH value monitoring

2.5 评价指标

从配准后的图像中随机选取 20 对匹配点,以它们的均方根误差(RMSE)作为评价配准精度的指标,其值越小,则表明匹配精度越高。选择平均绝对误差(MAE)和平均相对误差(MRE)作为配准算法的评价指标。其值越小,则表明匹配越准确。标准玻璃电极的灵敏度约为每单位 pH 值 55 mV,制备的柔性 pH 电极灵敏度越大越好。

灵敏度可由能斯特方程求出,计算式为

$$E = S \lg c(H^+) + E_0 \tag{4}$$

式中 E ——电化学输出电势,mV

E_0 ——标准电势,mV

3 结果与分析

3.1 配准模型验证

统计配准过程中出现的问题,按照仿射变换分类共有 5 类,将每个问题分解成单一的仿射变换,求仿射逆矩阵并记录参数,5 类问题及配准结果如图 3 所示,可以看出点胶机工作过程中确会出现配准偏差问题,并且按照本文配准方法能够将两层配准。表 1 列出的分别为 5 类问题时测定的 7 个参数,问题 1 代表了平移变换,问题 2 代表旋转变换 + 平移变换,问题 3 代表尺寸伸缩 + 旋转变换,问题 4 代表平移变换 + 横向伸缩,问题 5 代表平移变换 + 纵向伸缩。序号 1-1~5-1 及 1-2~5-2 表示按照本文配准方法将两层配准后的结果。

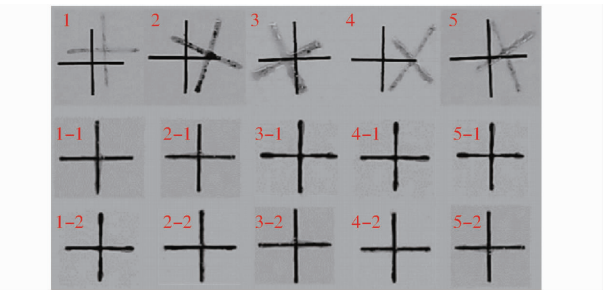


图 3 配准前后对比

Fig.3 Comparison diagram before and after registration

表 1 模型配准参数

Tab.1 Model registration parameters							
问题 序号	$\theta/(^{\circ})$	w/mm	h/mm	$\varphi_1/(^{\circ})$	$\varphi_2/(^{\circ})$	W/mm	H/mm
1	0	2.23	1.96	0	0	1.0	1.0
2	15	2.01	0.54	0	0	1.0	1.0
3	30	0	0	0	0	10.5	10.5
4	0	2.64	0	20	0	1.0	1.0
5	0	-2.15	-1.88	0	20	1.0	1.0

按照配准模型进行打印,每类问题打印 2 个,计算配准后的 MAE、MRE 见表 2,其中 MAE 为 23.95~47.11 μm ,MRE 为 5.75%~14.95%。根据配准试验结果,确定配准图形 MAE 不大于 50 μm 时,达到配准效果,可开展精度测试试验或 pH 芯片打印。

3.2 模型精度测试

单层喷墨打印精度测试的误差结果如图 4a、4b 所示。由图 4a 可知,随线宽设定值增加,MAE、MRE 相对应总体呈先上升后平缓的趋势;线宽 50 μm ,喷墨打印 MAE 在 -40~-30 μm 范围内波动,相对误差 MRE 达到 -367%~-100%;打印线宽为 50~1 000 μm 范围内,MAE 在 -20~-4 μm 范围内波动,MRE 为 -22.22%~-6.7%;打印线宽大于

表 2 模型配准评价指标

Tab.2 Model registration evaluation index		
序号	MAE/ μm	MRE/%
1-1	36.68	8.33
2-1	45.95	8.04
3-1	47.11	8.70
4-1	40.74	10.43
5-1	28.58	6.26
1-2	27.89	6.10
2-2	25.84	5.82
3-2	23.95	5.75
4-2	43.05	14.95
5-2	36.67	11.11

100 μm 时,MAE 由 -6.7 μm 上升至 78 μm ,MRE 基本保持不变,在 -6.7%~11.14% 小范围内波动。图 4b 显示,随线间距设定值增加,MAE、MRE 相对应总体呈先上升后下降的趋势;线间距 90 μm 时,MAE 在 10~68 μm 范围内波动,MRE 达到 60%~100%;打印线间距为 90~1 000 μm ,MAE 在 12~89 μm 范围内波动,MRE 为 6.6%~25.33%。单层喷墨打印可设置最小线宽应不低于 50 μm ,最小线间距应不低于 90 μm ,明确单层配准打印精度可为后续配准精度试验提供基础。

双层配准(底层喷墨,第 2 层点胶)模型精度测试结果如图 4c、4d 所示。由图 4c 可知,配准后双层打印可实现的最小打印线宽为 90 μm ,随线宽增加,MAE 呈总体上升趋势,MRE、RMSE 相对应总体呈先下降后上升的趋势;线宽 90 μm 时,MRE 在 25%~80% 范围;线宽为 90~1 000 μm ,MAE 在 -20~120 μm 范围内波动,MRE 为 3.33%~22.22%,RMSE 变化范围为 0~140 μm 。图 4d 表明,随线间距设定值增加,MAE、RMSE 呈阶梯状上升趋势,MRE 呈先上升后下降的趋势,配准后双层打印可实现的最小打印线间距为 500 μm ;线间距 500 μm 时,MRE 为 29.17%~85.42%;线间距为 500~1 000 μm 范围内,MAE 在 116.67~160 μm 范围内波动,MRE 为 11.67%~24%,RMSE 变化范围为 119.02~162.69 μm 。

综上,校准后双层打印的最小线宽为 90 μm ,最小线间距为 500 μm ,较单层喷墨打印的线宽及线间距分辨率明显降低;配准后双层图案的尺寸相对误差波动可控制在 25% 范围内,较未配准前表现出明显改善,仍具进一步优化潜力。

3.3 传感器制备及性能测定

按照工艺顺序打印并用模型配准,制备出的柔性 pH 传感芯片如图 1a 实物所示,性能分析如图 5 所示。由图 5a 传感器建模标定曲线可知,柔性 pH

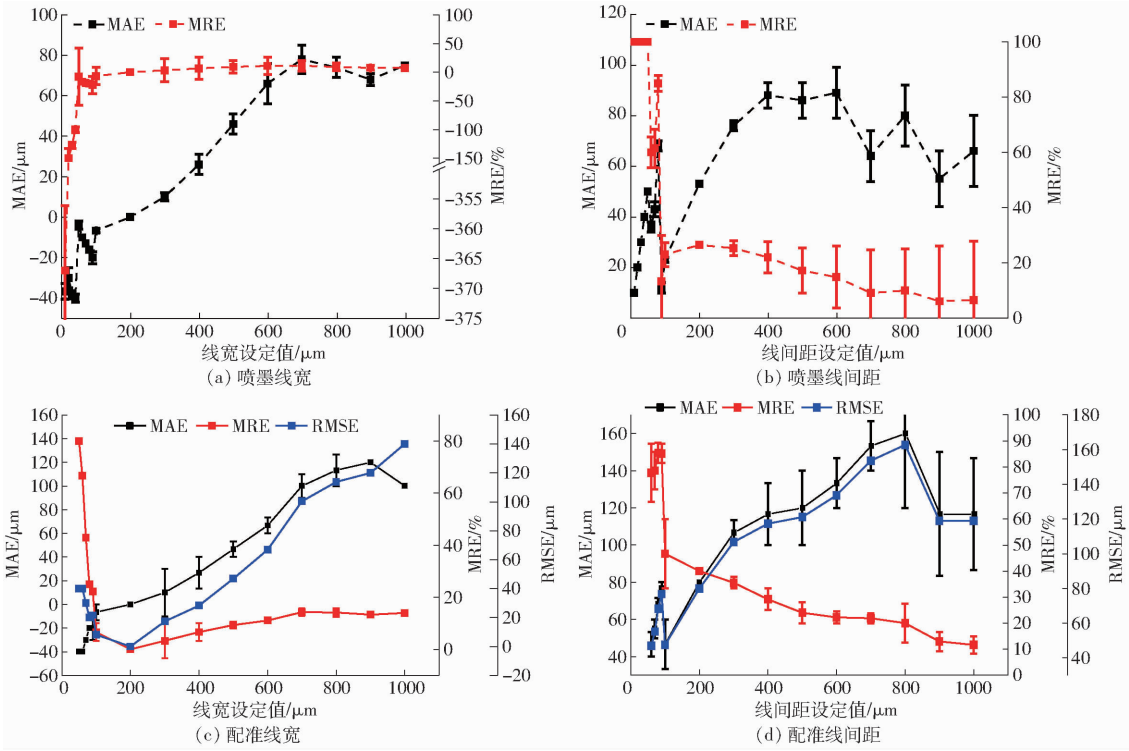


图 4 模型精度测定结果
Fig. 4 Model accuracy measurement results

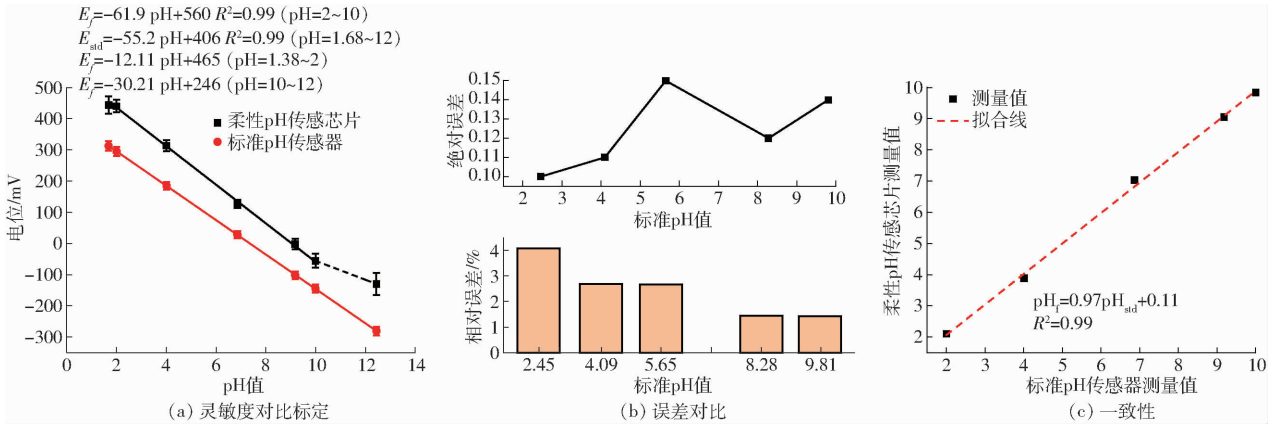


图 5 传感芯片性能测定结果

Fig. 5 Sensor chip performance measurement results

传感芯片在测量 pH 值小于 2 或大于 10 时的灵敏度分别为每单位 pH 值 -12.11、-30.21 mV, 灵敏度较低, 均和标准传感器相差较大, 因此定义响应范围为 2 ~ 10, 此区间内灵敏度为每单位 pH 值 -61.9 mV, 标准 pH 传感器的灵敏度为每单位 pH 值 -55.2 mV, 响应范围为 1.68 ~ 12, 且两者在响应范围内, pH 值与电位的决定系数均达到 0.99。由图 5b 可知, 相比于标准 pH 传感器, 柔性 pH 传感芯片测量绝对误差小于 0.15, 测量相对误差小于 4.1%。由图 5c 可知, 柔性 pH 传感芯片测量值 pH_f 与标准 pH 传感器测量值 pH_{std} 具有明显的一致性, 拟合曲线为 $pH_f = 0.97pH_{std} + 0.11$, 决定系数 R^2 为 0.99, 拟合度较高, 表明使用配准方法制备的柔性

pH 传感芯片具有较高的准确性。

3.4 基质培番茄 pH 值监测性能

对无土栽培番茄基质 pH 值参数开展了连续 7 d 的动态追踪, 实时获取标准 pH 传感器与自制柔性 pH 芯片监测数据。整理每日 10:00、17:00 测定 pH 值数据, 绘制曲线如图 6 所示, 蓝色虚线代表每日 09:00 浇水, 黑色虚线代表每隔 3 d 09:00 随水施肥。

监测周期内, 2 种 pH 传感器准确追踪到对基质的浇水及施肥操作, 具体表现为: 由于番茄对养分及水分的吸收, 每日 17:00 的 pH 值监测结果较 10:00 均为下降趋势, 次日 09:00 浇水后, pH 值回升。第 3 天 09:00 随水施肥后, 2 种 pH 传感器均追踪到 pH

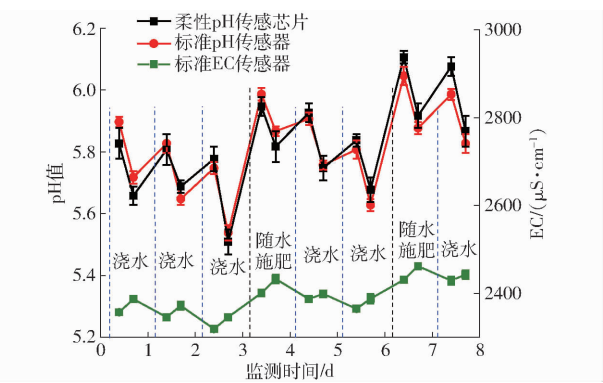


图6 有机基质 pH 值监测结果

Fig. 6 pH value monitoring results of organic matrix

值回升,柔性及标准 pH 传感器监测值分别为从前一天 17:00 的 5.51、5.54 变化至第 3 天 10:00 的 5.95、5.99,基质 pH 值变化幅值分别为 0.44、0.45。经过 3、4、5 d 的生长后,pH 值整体呈下降趋势,第 6 天 09:00 随水施肥后,柔性和标准 pH 传感器的监测结果分别从 5.68、5.63 变化为 6.11、6.05,基质 pH 值变化幅值分别为 0.43、0.42,数据提高趋势一致,变化幅值接近。

综合比较整个监测周期内两种传感器的测量偏差及数据相关性,柔性芯片与标准电极间的测量值

绝对误差为 $-0.07 \sim 0.09$,相对误差为 $-1.19\% \sim 1.50\%$ 。同时两传感器数据一致性良好,拟合方程为 $pH_f = 1.05pH_{std} - 0.29$, $R^2 = 0.91$,均方根误差仅为 0.05。同时,使用标准 EC 传感器监测的基质 EC 值均在正常范围内^[21]。

4 结论

- (1)MSER 仿射变换实现了双涂层 pH 芯片敏感材料打印区域的有效配准,配准后“叠层复合结构”的最小线宽及线间距分别为 90、500 μm,叠层配准相对误差小于 25%,为柔性打印设备提供了一种加工精度提升软补偿方案。
- (2)MSER 放射配准后,柔性 pH 芯片的灵敏度达到了每单位 pH 值 -61.9 mV ,与商用玻璃 pH 电极的测量绝对误差小于 0.15,相对误差小于 4.1%,准确性及精度较为理想。
- (3)连续 7 d 的基质培番茄酸碱度在线监测试验中,自制柔性 pH 芯片与商用 pH 电极测量结果具有良好一致性,同步测定绝对误差小于 0.09,相对误差小于 1.5%,RMSE 仅为 0.05。配准后的柔性 pH 传感芯片表现出良好的农业应用前景。

参 考 文 献

[1] PENN C J, CAMBERATO J J. A critical review on soil chemical processes that control how soil pH affects phosphorus availability to plants[J]. Agriculture, 2019, 9(6): 120.

[2] VELAZQUEZ L A, HERNANDEZ M A, LEON M, et al. First advances on the development of a hydroponic system for cherry tomato culture[C]//2013 10th International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control (CCE). IEEE, 2013: 155 – 159.

[3] CHEN C, ZHANG X, XU K, et al. Compensation methods for pH direct measurement in soilless culture substrates using the all-solid-stated pH sensor[J]. IEEE Sensors Journal, 2021, 21(23): 26856 – 26867.

[4] 土壤 pH 的测定:NY/T 1377—2007[S]. 2007.

[5] MARIANI F, SERAFINI M, GUALANDI I, et al. Advanced wound dressing for real-time pH monitoring[J]. ACS Sensors, 2021, 6(6): 2366 – 2377.

[6] SHEN Y, SUN Z, HU P, et al. High anti-interference ability induced by the SP/SiOx/ImIL composite film on IrOx pH electrodes[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1197: 339489.

[7] MAHINNEZHAD S, EMAMI H, KETABI M, et al. Fully printed pH sensor based in carbon black/polyaniline nanocomposite [C]//IEEE Sensors. IEEE, 2021: 1 – 4.

[8] 任梦珂. 基于凹槽栅结构的 AlGaIn/GaN HEMT pH 传感器特性研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2020.

REN Mengke. Research on characteristics of GaN HEMT pH sensor based on recessed gate structure[D]. Xi'an: Xidian University, 2020. (in Chinese)

[9] 徐坤. 基于修饰膜的全固态 pH 传感器及应用研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.

XU Kun. Research and application of an all-solid-state pH sensor based on modification membranes[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017. (in Chinese)

[10] 耿妙妙. 平板式全固态 pH 传感器及其响应特性研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2018.

GENG Miaomiao. All-solid-stated planar pH sensor and study on its response characteristics [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2018. (in Chinese)

[11] 戴雅琼, 黄德佳, 邢洁莹, 等. 全固态 AlGaIn/GaN ISFET pH 传感器的温度特性[J]. 半导体技术, 2018, 43(10): 734 – 739.

DAI Yaqiong, HUANG Dejia, XING Jieying, et al. Temperature characteristics of an all-solid-state ion-sensitive field effect transistor pH sensor[J]. Semiconductor Technology, 2018, 43(10): 734 – 739. (in Chinese)

[12] LI Y, MAO Y, XIAO C, et al. Flexible pH sensor based on a conductive PANI membrane for pH monitoring[J]. The Royal Society of Chemistry Advances, 2020, 10(1): 21 – 28.

- space[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(6): 296–301. (in Chinese)
- [21] 吴璐璐, 范舒悦, 张煜, 等. 不同产区陈酿干红葡萄酒花色苷与颜色相关性分析[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2022(2): 1–7.
WU Lulu, FAN Shuyue, ZHANG Yu, et al. Correlation between anthocyanins and color of aging red wines from different regions of China[J]. Sino-overseas Grapevine & Wine, 2022(2): 1–7. (in Chinese)
- [22] FAN Shuyue, LIU Caiyun, LI Yunkui, et al. Visual representation of red wine color: methodology, comparison and applications[J]. Foods, 2023, 12(5): 924.
- [23] 王飞, 刘芳, 张妍妍, 等. CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空间方法测定葡萄酒颜色的研究[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2015(4): 6–11.
WANG Fei, LIU Fang, ZHANG Yanyan, et al. The study of applying CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) colour space in the measurement of colour of wine[J]. Sino-overseas Grapevine & Wine, 2015(4): 6–11. (in Chinese)
- [24] FAIRCHILD M D. The colors of wine[J]. International Journal of Wine Research, 2018, 10: 13–31.
- [25] LOURDES M, MARTIN G M, JI W, et al. Measuring colour appearance of red wines[J]. Food Quality and Preference, 2007, 18(6): 862–871.
- [26] 葛谦, 吴明, 赵子丹, 等. 贺兰山东麓新红葡萄酒颜色品质综合评价与相关性分析[J]. 中国酿造, 2017, 36(12): 34–39.
GE Qian, WU Ming, ZHAO Zidan, et al. Comprehensive evaluation and correlation analysis of color quality of new red wine in the eastern foot of Helan Mountain[J]. China Brewing, 2017, 36(12): 34–39. (in Chinese)
- [27] LI Siyu, ZHU Baoqing, LI Lijun, et al. Extensive and objective wine color classification with chromatic database and mathematical models[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20(Supp. 3): 2647–2659.
- [28] PÉREZ-MAGARIÑO S, GONZÁLEZ-SANJOSÉ M L. Application of absorbance values used in wineries for estimating CIELAB parameters in red wines[J]. Food Chemistry, 2003, 81(2): 301–306.
- [29] 邓玉杰, 马雪蕾, 古丽娜孜, 等. 外部因素对葡萄酒酿造过程中颜色稳定性的影响[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(5): 30–33.
DENG Yujie, MA Xuelei, GU Linazi, et al. The effects of external factors on the winemaking process color stability[J]. Food Research and Development, 2017, 38(5): 30–33. (in Chinese)
- [30] 李华, 王华, 袁春龙, 等. 葡萄酒化学[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [31] 陈继峰. 红葡萄酒颜色研究[J]. 酿酒科技, 2008(5): 95–100.
CHEN Jifeng. Study on the color of red grape wine[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2008(5): 95–100. (in Chinese)
-

(上接第 294 页)

- [13] 陆健强, 兰玉彬, 毋志云, 等. 植物三维建模 ICP 点云配准优化[J]. 农业工程学报, 2022, 38(2): 183–191.
LU Jianqiang, LAN Yubin, WU Zhiyun, et al. Optimization of ICP point cloud registration in plants 3D modeling[J]. Transactions of the CSAE, 2022, 38(2): 183–191. (in Chinese)
- [14] 谭高山, 刘胜兰, 张丽艳. 测量数据和区域精度加权的模型配准方法[J]. 农业机械学报, 2015, 46(7): 354–358, 378.
TAN Gaoshan, LIU Shenglan, ZHANG Liyan. Registration method based on composite weighting parameters of measured data and regional accuracy[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(7): 354–358, 378. (in Chinese)
- [15] TAN G, ZHANG L, LIU S. A registration method for profile error inspection of complex surface under minimum zone criterion [J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2019, 20(7): 1095–1105.
- [16] 靳宇婷, 张益华, 崔海华, 等. 一种基于轮廓特征约束的飞机蒙皮配准方法[J]. 光学学报, 2021, 41(3): 99–107.
JIN Yuting, ZHANG Yihua, CUI Haihua, et al. An aircraft skin registration method based on contour feature constraint[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(3): 99–107. (in Chinese)
- [17] LI Y, DING G, XIA C, et al. An iterative optimization algorithm for posture and geometric parameters of grinding wheel based on cross-section sensitivity and matching constraints of solid end mills[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 79: 705–719.
- [18] ORDÓÑEZ Á, HERAS D B, ARGÜELLO F. Exploring the MSER-based hyperspectral remote sensing image registration[C]//Image and Signal Processing for Remote Sensing XXVI. SPIE, 2020, 11533: 89–96.
- [19] RANJITHA P, RAJASHEKAR K. Multi-oriented text recognition and classification in natural images using MSER[C]//2020 International Conference for Emerging Technology (INCET). IEEE, 2020: 1–5.
- [20] WU Y, ZHANG D, YIN F, et al. Salient object detection based on global to local visual search guidance[J]. Signal Processing: Image Communication, 2022, 102: 116618.
- [21] 张森, 王丽茹, 李浩榛, 等. 柔性电导率芯片设计与营养液监测试验研究[J]. 农业机械学报, 2023, 54(4): 386–393.
ZHANG Miao, WANG Liru, LI Haozhen, et al. Design and hydroponic monitoring of flexible electroconductivity chip[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2023, 54(4): 386–393. (in Chinese)