

生鲜农产品挥发性氨气无芯片 RFID 检测传感器研究

时国龙^{1,2} 胡国平¹ 蔡家柱³ 卫晓磊⁴ 董大明⁵

(1. 安徽农业大学信息与人工智能学院, 合肥 230036; 2. 农业农村部农业传感器重点实验室, 合肥 230036;
3. 安徽哈泰智能科技有限公司, 合肥 230601; 4. 中科合肥智慧农业谷有限责任公司, 合肥 230036;
5. 北京市农林科学院智能装备技术研究中心, 北京 100097)

摘要: 生鲜农产品易发生品质劣变, 其中氨气是反映其品质变化的重要检测指标。针对传统有芯片氨气传感器电路设计复杂、寿命有限问题, 设计了一种无芯片射频识别 (Radio frequency identification, RFID) 氨气传感器, 用于生鲜农产品挥发性氨气检测。首先, 基于高频电磁仿真软件 (High frequency structure simulator, HFSS) 设计了微带贴片天线结构, 研究了传感器天线的电磁场分布、回波损耗 S_{11} 和极化特性, 通过在微带天线上加载金属短路和寄生单元优化了传感器结构; 采用激光雕刻技术制备传感器标签, 并选择了在室温下对氨气具有良好选择性的 ZnO/TiO₂ 纳米复合材料, 将其喷涂在微带天线表面辐射单元上; 其次, 结合氨气射频检测原理, 搭建了基于无芯片 RFID 的生鲜农产品挥发性氨气测试系统, 分析了传感器的交叉敏感性和低温高湿环境下的稳定性, 最后, 对实际测试结果进行了主成分分析和 Pearson 相关分析。试验结果表明, 该无芯片 RFID 传感器中心谐振频率为 2.25 GHz, 加载金属短路后增益提升 0.13 dB, 在实验室氨气质量浓度 0~100 mg/L 环境下灵敏度达到 0.11 dB·L/mg, 实际测试过程中, 鸡肉氨气传感响应值较高, 为 9.0 dB; 虾肉氨气传感响应值较低, 为 4.5 dB。此外, 传感器检测响应能有效区分干扰气体 (H₂S、CO₂、CH₄、C₂H₅OH), 相关系数绝对均值均小于 0.5; 在低温高湿环境下, 传感器能够有效完成氨气检测, 且稳定性良好。

关键词: 生鲜农产品; 农业传感器; 氨气检测; 品质劣变; 无芯片射频识别

中图分类号: S126 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2025)04-0522-10

OSID:



Chipless RFID Sensor for Volatile Ammonia Detection in Fresh Agricultural Products

SHI Guolong^{1,2} HU Guoping¹ CAI Jiazhu³ WEI Xiaolei⁴ DONG Daming⁵

(1. School of Information and Artificial Intelligence, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China

2. Key Laboratory of Agricultural Sensors, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Hefei 230036, China

3. Anhui Hatai Intelligent Technology Co., Ltd., Hefei 230601, China

4. Zhongke Hefei Smart Agricultural Valley Co., Ltd., Hefei 230036, China

5. Intelligent Equipment Research Center, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China)

Abstract: The detection of quality deterioration in fresh agricultural products was recognized as being of great significance for industries such as logistics, transportation, and storage. Fresh agricultural products are highly susceptible to quality deterioration, with ammonia serving as a critical indicator of such changes. To overcome the challenges of complex circuit design and limited lifespan in traditional chip-based ammonia sensors, a chipless radio frequency identification (RFID) ammonia sensor for detecting volatile ammonia in fresh produce was proposed. The sensor design utilized the high frequency structure simulator (HFSS) to develop a microstrip patch antenna, optimizing its electromagnetic properties, return loss, and polarization characteristics. Structural enhancements were achieved by incorporating metal short-circuits and parasitic elements into the antenna. A sensor tag was fabricated using laser engraving, and ZnO/TiO₂ nanocomposite material, known for its excellent ammonia selectivity at room temperature, was applied to the radiating elements of the antenna. A chipless RFID-based testing system was then established to detect volatile ammonia in fresh agricultural products. The sensor's cross-

收稿日期: 2024-10-27 修回日期: 2024-11-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(62303018)和合肥市自然科学基金项目(HZR2413)

作者简介: 时国龙(1988—), 男, 副教授, 主要从事智能传感技术研究, E-mail: shigl@ahau.edu.cn

sensitivity to interfering gases and its stability under low-temperature, high-humidity conditions was further evaluated. Principal component analysis (PCA) and Pearson correlation analysis were used to analyze the sensor's performance in practical applications. Experimental results showed that the chipless RFID ammonia sensor operated with a central resonance frequency of 2.25 GHz, achieving a gain improvement of 0.13 dB after adding metal short-circuits. In a controlled environment with ammonia concentrations ranging from 0 mg/L to 100 mg/L, the sensor demonstrated a sensitivity of 0.11 dB·L/mg. During practical testing, the sensor exhibited a higher response to chicken (9.0 dB) compared with shrimp (4.5 dB). Additionally, the sensor displayed strong resistance to interference gases such as H₂S, CO₂, CH₄, and C₂H₅OH, with absolute correlation coefficients below 0.5. The ammonia detection response was stable under low-temperature, high-humidity conditions and exhibited a monotonic relationship with temperature and humidity. These findings underscored the potential of the chipless RFID ammonia sensor as a robust, cost-effective solution for monitoring volatile ammonia in fresh agricultural products, providing significant theoretical and practical contributions to food quality assurance.

Key words: fresh agricultural products; agricultural sensors; ammonia detection; quality fission; chipless RFID

0 引言

生鲜农产品安全是食品安全的重要组成部分,其中氨气浓度是微生物代谢和食物蛋白质分解过程中常见的检测指标^[1]。牛肉、猪肉、鸡肉、虾肉等农产品在变质过程中会释放氨气、硫化氢、二氧化碳等气体,对环境和人体健康产生负面影响^[2]。其中氨气不仅是生鲜农产品品质裂变过程中的标志性气体,还在环境质量评估和食品安全溯源中具有重要价值^[3]。

近年来,国内外学者针对生鲜农产品品质检测开展了相关研究,主要聚焦于通过高光谱技术^[4]、阻抗电子鼻^[5]、拉曼光谱^[6]、光学传感器^[7]以及气体传感器^[8]等手段检测腐败过程中产生的有毒气体或有机化合物。这些技术在农产品品质检测中取得了显著进展,但其复杂的样品制备、高昂成本及专业操作需求限制了其在部分场景下的实际应用^[9]。

随着器件传感和无线通信技术的整合,射频识别(Radio frequency identification, RFID)技术凭借其轻量、低成本、小型化和灵活性等特性被广泛应用^[10]。近年来,无芯片 RFID 技术在环境参数检测、物联网感知和健康监测中表现出显著优势,这得益于其将传感与标识功能有机结合,为解决复杂环境下的多参数监测提供了创新路径。无芯片 RFID 技术通过材料特性与设计结构的优化,可实现多维参数的灵敏检测和高效信号传输^[11-15]。

综合来看,无芯片 RFID 技术的核心在于通过材料特性、结构设计和无线通信的协同优化,赋能多参数的精准感知与长效监测。这种技术的快速发展不仅突破了传统传感方法的局限,还为物联网和环境监测等领域带来了全新的技术方案与应用前景。无芯片 RFID 传感器避免了硅芯片的使用,从根本

上降低了生产成本,减少了制造工艺环节,能够适应恶劣的测试环境。微带天线与敏感材料结合的无芯片传感器被用于气体^[16]、光照^[17]、温度^[18]、湿度^[19]等检测,负载敏感材料的电导率、介电常数或磁导率的改变会影响标签天线的电磁谐振频率^[20]或相位^[21],同时该传感器具有体积小、重量轻、安装方便等优势^[22]。

基于高频电磁仿真软件(High frequency structure simulator, HFSS),本文设计无芯片 RFID 传感器仿真模型;针对实验室和生鲜农产品腐化场景,选择合适的敏感材料,制作无芯片 RFID 天线实物;通过研究氨气射频检测原理,搭建无芯片射频测试系统并讨论检测过程中的关键特征参数变化;采用气相色谱试验检测肉类腐化过程中产生的气体挥发物;分析传感器在冷链环境中的稳定性、温湿度响应特性和干扰气体的交叉敏感性,以验证无芯片 RFID 传感器的实际应用性能。

1 原理与方法

1.1 无芯片传感器结构设计

本研究采用在矩形微带贴片天线上加载金属短路和寄生单元的设计方式来优化天线的性能,并通过在辐射单元上挖去矩形缝隙实现圆极化特性。影响标签天线性能的参数主要包含谐振频率、幅度、品质因子 Q ^[23]等,通过对天线尺寸优化可以提升标签天线性能。如图 1a 所示,在保持矩形辐射贴片宽度 W 不变,设置长度 L 为 28.21 ~ 31.21 mm,步长为 1 mm 进行扫频分析。结果显示,随着辐射贴片长度 L 增大,谐振频率和回波损耗 S_{11} 均逐渐减小。如图 1b 所示,在保持矩形辐射贴片长度 L 不变,设宽度 W 为 28.21 ~ 31.21 mm,步进幅度为 1 mm 进行扫频分析,结果表明,随着辐射贴片宽度 W 增大 S_{11}

逐渐减小,而谐振频率近似不变。通过优化变量的仿真设计得出,增加辐射贴片长度 L 会导致谐振频率下降,而增加宽度 W 对谐振频率的影响较小。最终,优化后的辐射贴片实现了中心谐振频率为 2.25 GHz 的谐振器,幅度达到 -27 dB, Q 提升至 20 (初始值为 14.9)。图 1c 和图 1d 为微带天线的结构模型,天线由全铜 77 mm × 76 mm × 1.6 mm 接地板和 FR4 基板作为基底,基板上覆盖 30.21 mm × 30.21 mm 铜制微带贴片,最后通过滴涂法将纳米复合材料均匀涂敷在贴片辐射单元上,制成无芯片 RFID 传感器。

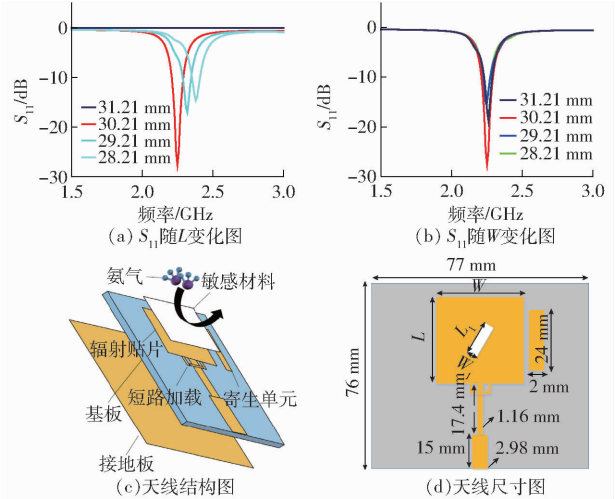


图 1 天线设计
Fig. 1 Antenna structural designs

为了进一步提升谐振结构的性能,通过在辐射单元表面挖去矩形缝隙来实现圆极化,圆极化电磁波的电场方向会随着时间沿圆周轨迹旋转,使得接收天线的极化方向对信号接收的影响减小,这种特性使圆极化天线在 RFID 系统中得到了广泛应用。本研究通过控制辐射单元表面矩形缝隙的尺寸,精确控制表面波产生 90° 的相位差,从而实现圆极化。圆极化天线基本电参数为电磁波轴比,通常在最大增益上测量,当轴比小于 3 dB 时,天线被视为具有良好的圆极化效果。如图 2 所示,通过控制变量法优化天线轴比,令矩形缝隙宽度 W_1 不变,设置长度 L_1 为 7 ~ 10 mm,步长为 1 mm 进行扫频分析,再令矩

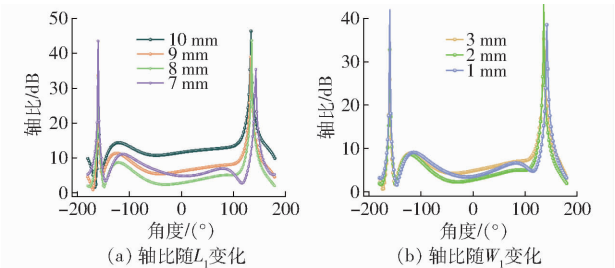


图 2 轴比优化曲线
Fig. 2 Axis ratio optimization diagrams

形缝隙长度 L_1 不变,设置宽度 W_1 为 1 ~ 3 mm,步长为 1 mm 进行扫频分析。仿真结果表明,随着矩形长度 L_1 或宽度 W_1 的增加,天线轴比逐渐增大,矩形缝隙长宽分别为 8 mm 和 2 mm 时圆极化效果最佳。在 2.25 GHz 谐振点处,天线轴比达到 2.77 dB。

1.2 ZnO/TiO₂ 纳米复合材料制备与表征

ZnO/TiO₂ 纳米复合材料在室温 (20℃) 下对氨气表现出良好的选择性,与单一的 TiO₂ 或 ZnO 相比,该复合材料具有更高的比表面积和孔径,增强了氨分子的吸附和扩散能力,高比表面积提供了更多的活性位点,增强了对氨分子的吸附效果^[24]。此外,TiO₂ 的引入优化了复合材料的能带结构,促进了电子与空穴的分离,同时提升了 ZnO/TiO₂ 的导电性,通过电荷转移机制提高了传感性能。N 型 ZnO 材料暴露于空气中时,表面吸附氧分子并捕获自由电子形成氧离子,导致表面电子浓度降低,耗尽层增厚,从而增加材料电阻值。如图 3 所示,将 0.658 5 g 乙酸锌 (Zn(CH₃COO)₂) 溶于 30 mL 去离子水中超声分散后进行磁力搅拌 5 min,然后加入 1.5 mL 氨水 (NH₃·H₂O)、1.815 8 g 硼氢化钠 (NaBH₄) 和 0.2 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)。将获得的悬浮液转移到内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压反应釜中,恒温 120℃ 下反应 3 h,反应结束后冷却至室温,所得产物在 7 000 r/min 的转速下离心 10 min,获得白色沉淀物。然后用去离子水和无水乙醇清洗 3 次,最终放入真空干燥箱中 80℃ 下真空干燥 12 h,得到 ZnO 粉末。再将 0.165 0 g 四氯化钛 (TiCl₄) 溶于 30 mL 去离子水中超声分散后进行磁力搅拌 5 min。然后添加 0.2 g 制备好的 ZnO 粉末,超声分散后磁力搅拌 15 min。超声分散直到溶液均匀分散后,倒入高压反应釜中,恒温 150℃ 反应 16 h。反应结束后冷却至室温,所得产物在 7 000 r/min 的转速下离心 10 min,获得白色沉淀物。然后用去离子水和无水乙醇清洗 3 次,最终放入真空干燥箱中 70℃ 下真空



图 3 ZnO/TiO₂ 纳米复合材料制备
Fig. 3 Preparation of ZnO/TiO₂ nanocomposites

干燥 3 h,制备得到 ZnO/TiO₂粉末。

通过扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM)对水热法制备的材料样品的形貌进行表征。如图 4 所示,不同放大倍数下的 SEM 图像显示了 ZnO/TiO₂纳米复合材料的微观结构,其中 ZnO 呈纳米棒状,结构清晰,TiO₂均匀地包裹在 ZnO 表面,二者之间具有良好的接触,进一步放大观察,包覆在 ZnO 表面的 TiO₂显著增加了复合材料比表面积,有利于氨分子吸附与扩散,这种结构设计有助于提升材料传感性能。此外,利用能谱仪 (Energy dispersive spectrometer, EDS)对 ZnO/TiO₂纳米复合材料元素组成进行了分析(图 5)。结果显示,Ti、Zn 和 O 的特征峰清晰可见,其中 1.744 keV 的峰重复确认 3 次后排除了其他可能性,进一步验证了 ZnO/TiO₂纳米复合材料中仅检测到 Ti、Zn、O 元素,未检测到其他杂质元素,因此两种材料复合成功且样品纯度高。

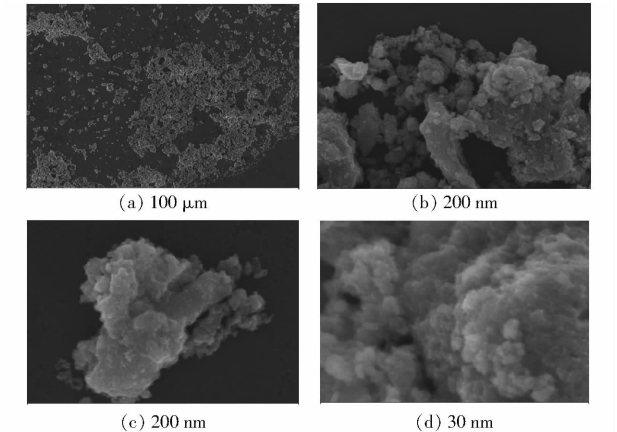


图 4 ZnO/TiO₂纳米复合材料不同倍数扫描电镜图
Fig.4 SEM images of ZnO/TiO₂ nanocomposites at different magnifications

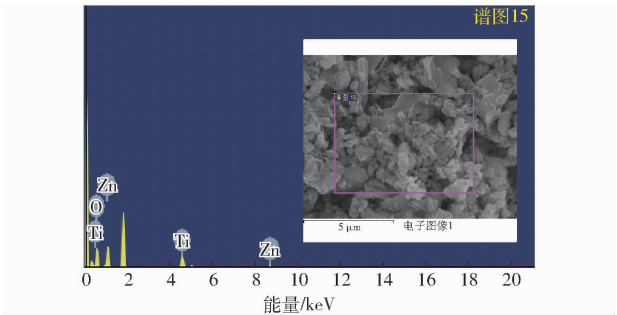


图 5 ZnO/TiO₂纳米复合材料能谱分析图
Fig.5 EDS images of ZnO/TiO₂ nanocomposites

1.3 无芯片射频检测原理

图 6 为 ZnO/TiO₂纳米复合材料的氨气传感机理示意图。敏感材料表面吸附氧气,导致大量自由电子沉积,从而增加了 ZnO 膜中载流子浓度,促使 ZnO 的费米能级向导带移动。

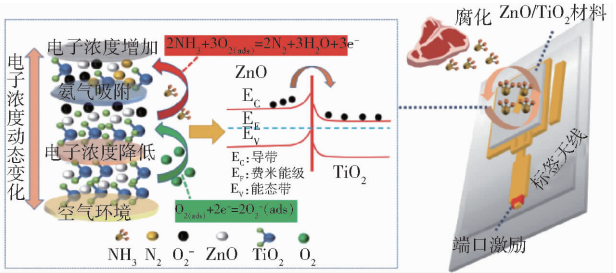


图 6 RFID 氨气传感器检测原理
Fig.6 RFID ammonia sensor sensing mechanism

当 ZnO/TiO₂纳米复合材料暴露于氨气环境中时,氨气与材料的表面发生反应,释放电子,传感器天线的输入阻抗随之发生变化,阻抗公式为

$$Z_{in} = R + jX \tag{1}$$

其中 R 为电阻分量, j 为电抗, X 为电抗分量, Z_{in} 为传感器输入阻抗,电抗元件由电感电抗和电容电抗组成,反射系数公式为

$$\Gamma = \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \tag{2}$$

其中 Γ 为反射系数, Z_0 为特征阻抗,RFID 传感器 Z_{in} 由标签天线阻抗 Z_a 和敏感材料膜 Z_g 组成,敏感材料吸附氨气使阻抗 Z_g 发生改变,从而影响标签天线与敏感材料膜之间的阻抗匹配程度,使传感器输入阻抗 Z_{in} 发生改变,进而影响传感器反射系数 Γ 。 S_{11} 公式为

$$S_{11} = -20\lg|\Gamma| \tag{3}$$

通过阻抗分析仪测得标签传感器输入阻抗 Z_{in} ,利用式(1)~(3)计算 S_{11} ,以 S_{11} 偏移量为敏感参数,从而实现氨气检测。

2 试验

2.1 模拟试验与特征参数分析

图 7a、7b 分别显示了微带天线的电磁场分布。通过观察电场和磁场分布图可以看出电场强度和磁场强度集中在辐射单元边缘,这一现象与微带天线的谐振工作原理相符,即通过贴片四周与接地板间的缝隙向外辐射电磁波。

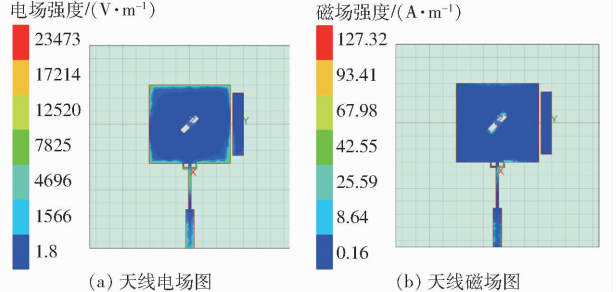


图 7 天线电磁仿真图

Fig.7 Antenna electromagnetic simulation diagrams

过度的交叉极化会造成极化损耗,降低信号质量,从而影响通信系统的性能和可靠性。此外,高交叉极化比可能削弱信号的正交性,增加两路信号之间的相关性,这对信息传输非常不利。为此,本研究采用在天线馈线和辐射贴片连接处加载金属短路来降低极化损耗。短路会导致电流集中在短路点周围,从而改变天线的辐射方向和增益;另外短路会改变电流分布,从而改变天线的辐射特性并降低电场垂直面的交叉极化,使极化损耗得到抑制。如图 8a 所示,未加载金属短路的辐射贴片和馈线表面存在大量水平流出的电流,这种流动在辐射贴片表面形成水平极化,

抑制了共极化信号,并因电流分布的不对称性加剧了交叉极化对共极化的干扰。相比之下,加载金属短路后(图 8b),辐射贴片和馈线表面电流部分集中在短路点附近,部分电流沿短路路径流动,改变了原有的电流路径。这种电流重组效应减少了辐射贴片上水平向外流动的电流分量,从而降低了交叉极化。如图 8c 所示,未加载金属短路的天线极化辐射图显示交叉极化幅值较高,而图 8d 中加载金属短路后,辐射方向图的交叉极化幅值从 -11 dB 降低至 -15 dB 。尽管共极化信号的增强幅度有限,但交叉极化的显著降低验证了短路设计对极化损耗的有效抑制。

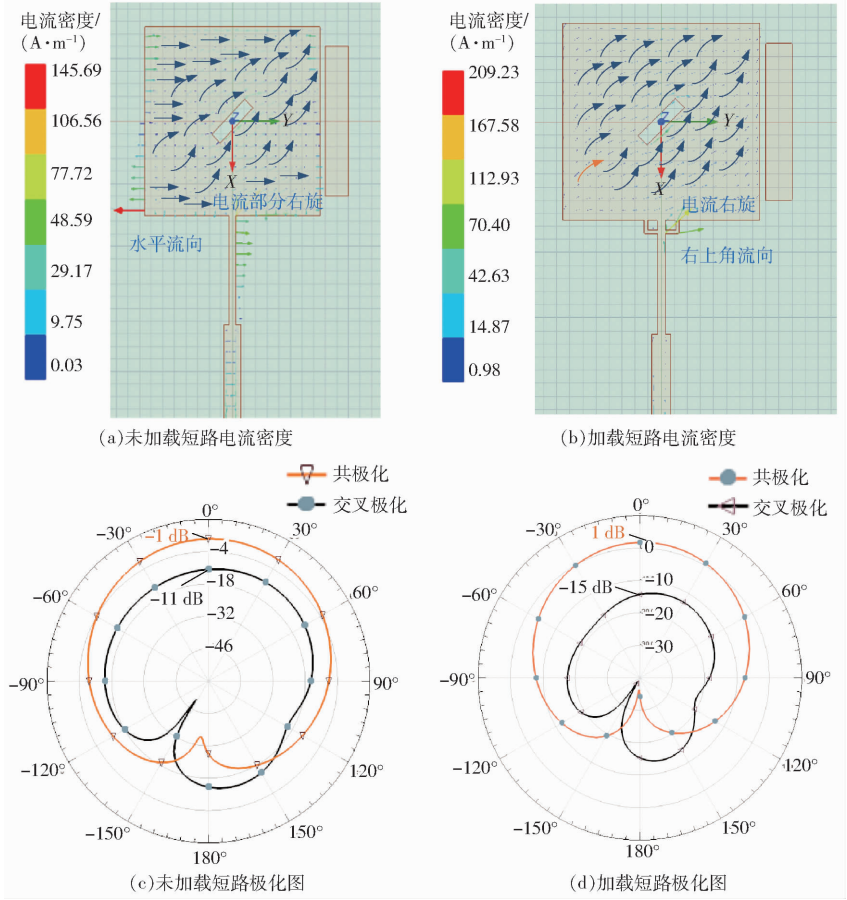


图 8 极化优化图

Fig. 8 Polarization optimization charts

引入寄生单元后电磁波能量通过微带线馈入,主辐射单元受到激励,寄生单元与主辐射单元之间耦合产生的电流向外辐射,处在右侧的寄生单元与辐射贴片耦合使得电流在耦合区域聚集,加强了电流右旋轨迹,优化了电流路径,提高了天线的辐射效率和增益。天线辐射效率 η 为辐射功率 P_r 与输入功率 P_{in} 比值,即

$$\eta = P_r / P_{in} \tag{4}$$

$$G = \mu D \tag{5}$$

式中 D ——天线方向系数
 G ——增益 μ ——比例系数

根据式(5),当天线辐射效率升高,增益相应提升。图 9 为天线增益图,未加载短路天线增益最大值为 1.87 dB ,而加载短路天线增益最大值为 2.00 dB 。此外,根据图 9 中画圆对比处可以看出,加载短路天线的左右侧增益幅度均有提升。

根据图 7a、7b 天线电磁场仿真结果可知,天线的辐射贴片周围耦合电场与磁场较强,因此可以在天线辐射贴片上建立一个敏感材料薄层作为传感单元。在 HFSS 软件中添加敏感材料仿真模型,改变模型的阻抗边界条件,模拟物理参数变化导致的敏感单元阻抗值改变。当氨气浓度上升,ZnO/TiO₂ 敏

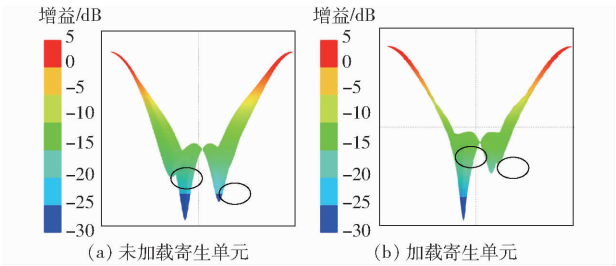


图 9 天线增益图

Fig.9 Diagrams for antenna gain

感材料的阻值会发生相应变化,进而导致传感单元的 S_{11} 发生改变(图 10)。将模型阻抗边界设置为 $40 \sim 80 \Omega$,模拟场景参数的变化导致敏感材料阻抗改变,分析传感单元谐振频率和 S_{11} 的变化,由仿真结果可知,当敏感材料薄层的阻抗边界值增大时,电导率下降,导致天线 S_{11} 增加。反之,当阻抗边界值减小时,电导率上升, S_{11} 逐渐减小。因此,可以通过监测谐振单元的 S_{11} 变化来检测气体浓度变化。

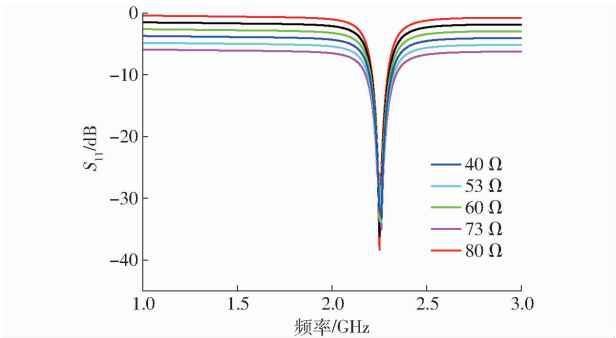


图 10 负载敏感材料无芯片 RFID 传感器参数仿真曲线

Fig.10 Parametric simulation of chipless RFID sensors with load sensitive materials

2.2 实验室环境氨气测试

测试系统由矢量网络分析仪、冷藏保温箱、无芯片 RFID 传感器和温湿度计组成(图 11)。保温箱尺寸为 $24 \text{ cm} \times 18 \text{ cm} \times 21 \text{ cm}$,保温箱外接小型同轴连接器(Subminiature Version A, SMA)用于连接矢量网络分析仪和传感器。试验开始前将矢量网络分析仪进行开路、短路和 50Ω 负载校准,然后将传感器天线固定在保温箱中,通过同轴电缆

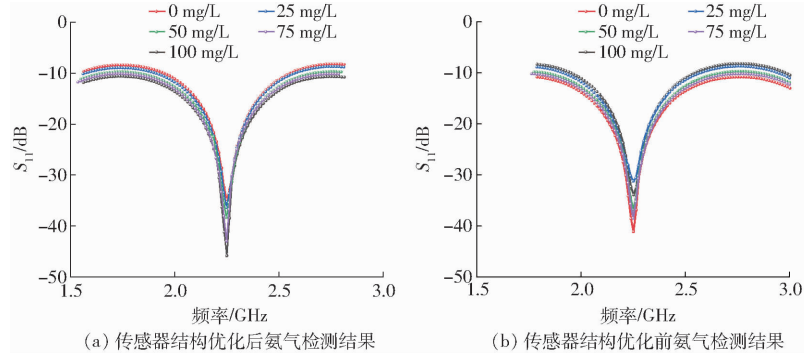


图 12 实验室氨气检测数据图

Fig.12 Data graphs for laboratory ammonia testing

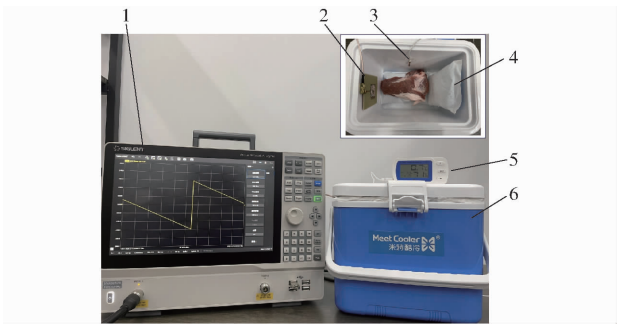


图 11 生鲜农产品氨气测试系统

Fig.11 Fresh agricultural products ammonia testing system

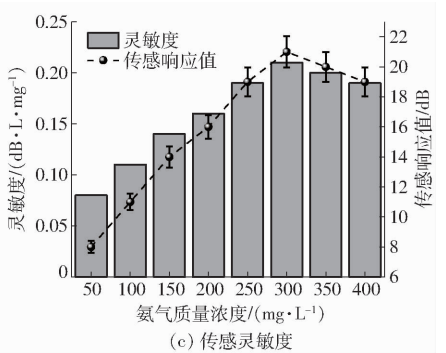
1. 网络分析仪 2. 无芯片 RFID 传感器 3. 温湿度探头 4. 冰袋 5. 温湿度计 6. 冷藏保温箱

将保温箱一端连接到传感器,另一端连接至矢量网络分析仪,最后封闭保温箱。试验中,使用胶头滴管将氨水从瓶中取出,滴入烧杯中,等待氨水挥发产生氨气,用微型注射器抽取氨气,通过保温箱的导入孔注入,等待氨气与传感器表面材料反应,重复注入氨气,记录氨气浓度并观察矢量网络分析仪上的谐振变化。

试验过程中,每隔 5 min 向反应室中导入质量浓度 25 mg/L 的氨气,并记录传感器 S_{11} 值的变化曲线。如图 12a 所示,加载短路与寄生单元的传感器随着氨气浓度上升 S_{11} 呈下降趋势,且变化约为 11 dB ,传感器灵敏度为 $0.11 \text{ dB} \cdot \text{L/mg}$,如图 12b 所示,未加载短路与寄生单元的传感器 S_{11} 变化仅为 6 dB ,灵敏度为 $0.06 \text{ dB} \cdot \text{L/mg}$ 。这表明,经过结构优化的传感器灵敏度显著优于传统微带天线传感器。如图 12c 所示,为进一步评估传感器在不同浓度氨气环境下的灵敏度,传感器灵敏度在氨气质量浓度达到 300 mg/L 后,由于反应室内氨气浓度已接近饱和, ZnO/TiO_2 材料表面可供反应的氧离子不足,限制了与氨气进一步反应,导致传感灵敏度逐渐下降。

2.3 生鲜农产品品质裂变场景测试

将新鲜猪肉、鸡肉、牛肉和虾分别置于烧杯中,用气球密封烧杯口,待生鲜农产品变质后产生挥发



性气体使气球膨胀,再将其置于装有无芯片 RFID 氨气传感器的反应室中。在本研究中,通过气相色谱法评估了生鲜农产品腐败过程中 NH_3 的生成与吸附特性。首先,从变质生鲜农产品的气球中抽取气体,并进行了两次气相色谱分析。图 13a、13b 显示了生鲜农产品腐败过程中 NH_3 、 CO_2 和 H_2S 信号强度的变化趋势。结果表明, NH_3 、 CO_2 和 H_2S 的信号

强度随腐败时间增加,表明腐败过程中释放出大量挥发性气体。图 13c、13d 显示了 ZnO/TiO_2 材料在吸附氨气前后反应室中 N_2 和 O_2 气相色谱检测结果。测试结果显示,氨气吸附后, N_2 信号强度显著增加,而 O_2 信号强度明显减小,进一步验证了 ZnO/TiO_2 材料的氨气吸附机制及其在无芯片 RFID 氨气传感器中的应用可行性。

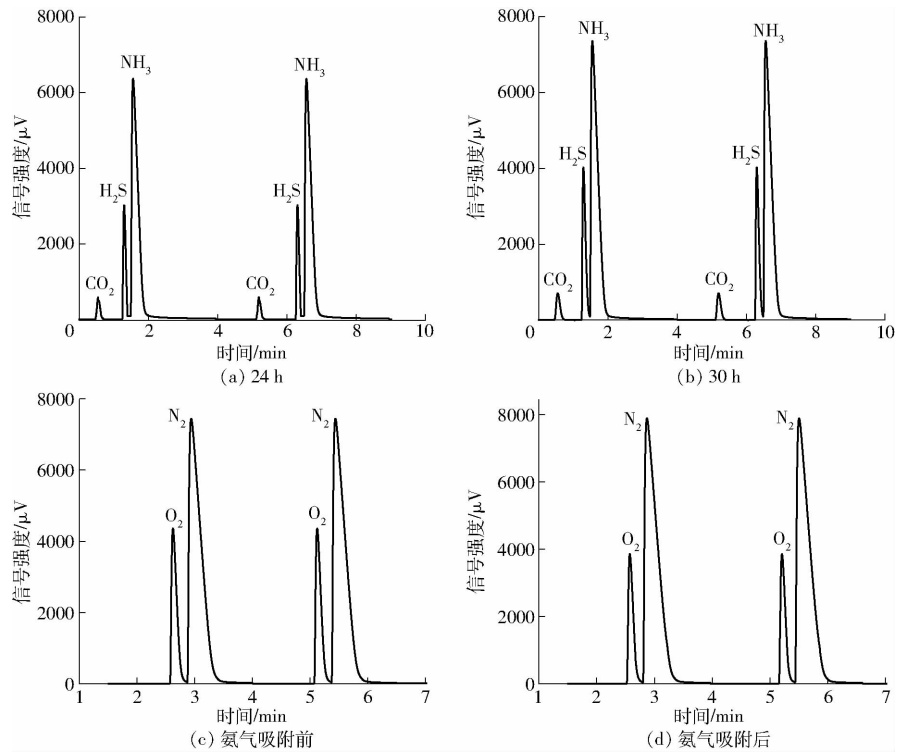


图 13 生鲜农产品腐化气相色谱图

Fig. 13 Gas chromatograms of fresh agricultural product spoilage

图 14a 直观展示了不同种类生鲜肉在变质过程中挥发性气体释放量的差异。通过设置气球密封的对照组,证实了猪肉、牛肉、鸡肉和虾在腐化过程中均释放气体挥发物。另一组肉类样品被置于反应室中,用于检测腐化过程中产生的氨气含量。试验结果表明,鸡肉腐化过程中产生的氨气量高于牛肉和猪肉,这与家禽和家畜在生理代谢及排泄物处理方

式的差异有关。家禽(如鸡)消化系统较短,食物停留时间较短,导致营养吸收效率相对较低。未完全消化的营养成分在粪便中含量较高,腐败菌分解这些成分时会产生更多氨气。此外,家禽通过肝脏和肾脏合成嘌呤并最终形成尿酸,而非通过尿素循环将氨转化为尿素。在脲酶作用下,尿酸在脲酶作用下容易分解为氨气^[25]。相比之下,牛肉和猪肉由于

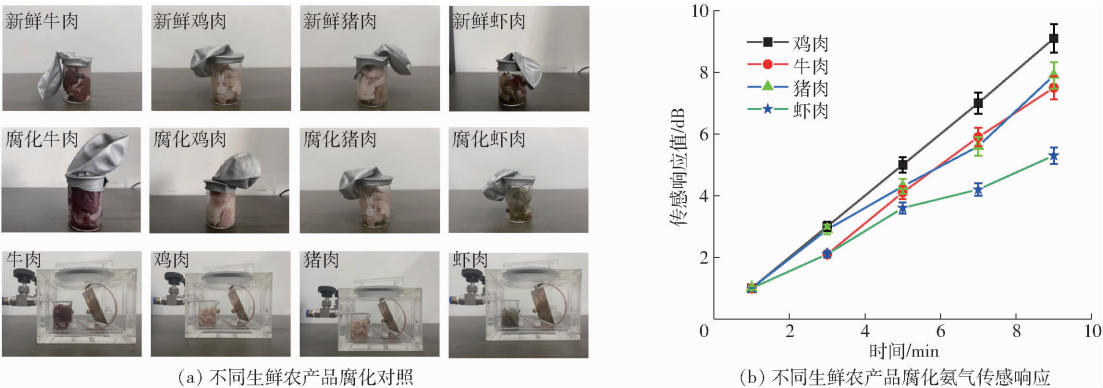


图 14 生鲜农产品腐化氨气测试结果

Fig. 14 Fresh agricultural product spoilage ammonia test charts

消化系统较长,食物停留时间较长,营养吸收效率较高,未消化的营养成分较少。腐败菌分解后产生的氨气量较低,虾的氨气释放量最低,这是由于其蛋白质含量低于鸡肉、猪肉和牛肉,而蛋白质分解是腐化过程中氨气产生的主要来源之一。

根据文献[26]得出传感器传感响应值。图 14b 展示了 4 种不同肉类在腐化过程中产生的氨气对传感器 S 参数的影响,随着时间的变化,生鲜农产品腐化加剧,鸡肉腐化产生氨气响应值相较于牛肉和猪肉较大,达到 9.0 dB,虾肉最小,为 4.5 dB。

2.4 交叉敏感性和温湿度特性分析

在生鲜农产品品质裂变过程中,除了氨气外,还会产生硫化氢(H_2S)、甲烷(CH_4)、二氧化碳(CO_2)等非目标气体。为评估干扰气体对氨传感器响应的影响,本研究进行了干扰气体测试,试验在温度 25℃、相对湿度 40% 的室内环境下进行,通过重复 3 次试验,并使用流动空气清洗反应室,测量得到的 S 参数结果作为传感器的响应。随后,对 4 种干扰气体响应进行了 Pearson 相关分析,结果如图 15 所示。试验结果表明, H_2S 、 CO_2 、 CH_4 和 C_2H_5OH 与氨气响应值相关系数绝对均值分别为 0.37、0.16、0.22 和 0.17,均未超过 0.5,表明 4 种干扰气体对氨传感器的影响较小。其中, H_2S 相关系数绝对均值最大,但其对氨传感精度影响依然较弱。因此,非目标气体产生的干扰较小,传感器对氨气的响应最为敏感。

为明确温度、湿度和气体浓度对传感器响应的

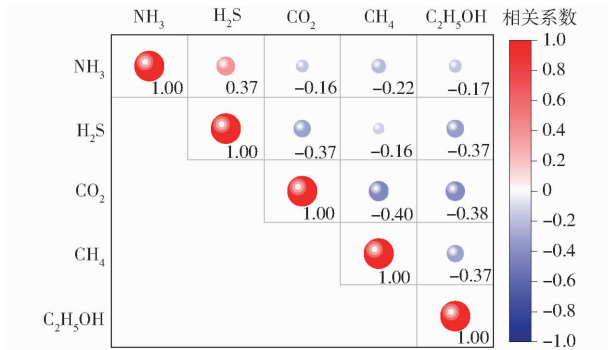


图 15 干扰气体影响分析图

Fig. 15 Analysis of impact of sensing interference gases

独立影响并降低串扰,采用控制变量法,逐一分析各因素对传感器响应的作用机制。在此基础上,利用支持向量回归模型构建多特征回归关系,将温度、相对湿度和气体质量浓度作为输入变量,传感器传感响应值作为目标输出。通过高斯核函数有效捕捉输入变量与输出响应值之间的复杂非线性关系,该方法不仅提升了预测精度,还增强了模型对不同参数影响的分辨能力^[27]。如图 16a 所示,气体质量浓度升高显著增强传感器传感响应值,当气体质量浓度达到饱和后,响应趋于平缓。湿度增加会提升 ZnO/TiO₂ 纳米复合材料表面羟基的数量(图 16b),通过形成氢键增强对氨气的敏感性,但湿度过高时表面水膜阻碍了氨分子与材料的直接接触,导致响应值下降。温度升高则通过提高氨分子平均动能及其扩散速率,增加吸附位点接触效率,从而提高传感器传感响应值(图 16c)。综合分析表明,温湿度和气体

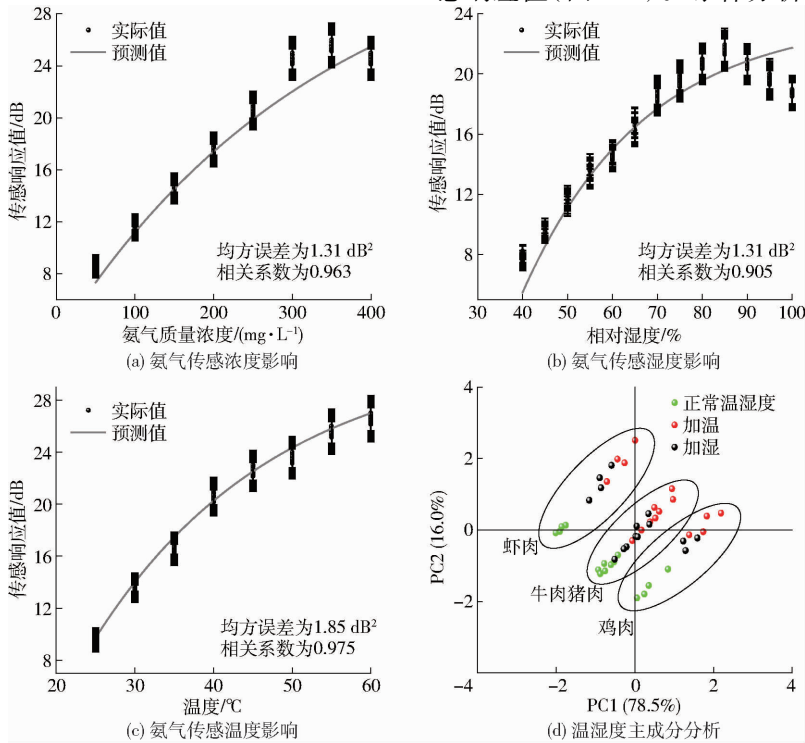


图 16 干扰分析图

Fig. 16 Diagrams of ambient interference analysis

浓度对传感器响应的影响得到了有效区分,且温度对响应的相关性最高。此外,利用主成分分析法(Principal component analysis,PCA)处理不同生鲜农产品挥发的氨气检测数据(图 16d),结果显示温湿度显著影响了氨气释放的传感响应分布。鸡肉初始分布于第四象限,牛肉和猪肉位于第三象限,虾肉则分布于第二象限。随着温湿度增加,各类肉制品腐化释放氨气的区域分布呈现方向性变化。然而,牛肉与猪肉的响应比存在重叠,无芯片 RFID 氨传感器在区分两种肉类腐化过程中产生氨气方面的能力相对较弱。

为了验证传感器的稳定性,在室温环境下进行 5 次重复性测试,每次试验间隔 2 d。如图 17a 所示,随着试验次数的增加,传感器传感响应值仅出现轻微波动,表明其检测稳定性良好。为了模拟低温

高湿的冷链环境,将生鲜肉类、无芯片 RFID 传感器、温湿度探头置于冷藏保温箱中,并利用加湿器增加冷藏保温箱中的湿度。测试传感器在低温高湿环境下的响应能力,并与室温环境下的响应进行对比。在冷链环境下进行了 3 次试验,如图 17b 所示,尽管在低温高湿环境下,材料表面氧离子与氨气的反应速率降低,导致传感器的响应能力下降,但响应时间、恢复时间、传感响应效果与室温环境下几乎保持一致,表明传感器在低温高湿条件下依然能够有效完成氨气检测任务。

3 结 论

(1)通过监测无芯片 RFID 传感器的 S_{11} 变化可以实现氨气检测。传感器天线辐射单元能够动态调整谐振频率,通过在辐射贴片和馈电点处加载金属短路,改变传感器天线的电流分布和磁场分布,从而减小了传感器天线电场垂直面的交叉极化。同时,通过添加外部寄生单元,加强了电流右旋轨迹,提高了传感器天线的增益,进一步提升了传感器的检测性能。

(2)ZnO/TiO₂ 纳米复合材料因其高比表面积和良好的导电性,在室温下对氨气表现出优异的检测能力。当氨分子与材料表面接触时,传感器的电阻发生显著变化,导致 S_{11} 下降。通过仿真试验发现,传感器表面电阻增加会引起 S_{11} 的显著变化。优化后的无芯片 RFID 氨气传感器在氨气质量浓度 0 ~ 100 mg/L 环境中灵敏度达到 0.11 dB·L/mg,相较于优化前显著提升。

(3)不同生鲜农产品腐化过程中氨气检测结果表明,鸡肉展现出最高的氨气传感响应值,其次是猪肉和牛肉,虾肉氨传感响应值则相对最低。同时,传感器受干扰气体影响较小,主成分分析结果显示不同肉类腐化氨传感响应值随温湿度单调变化,通过模拟冷链环境,验证了传感器在低温高湿条件下的稳定性。

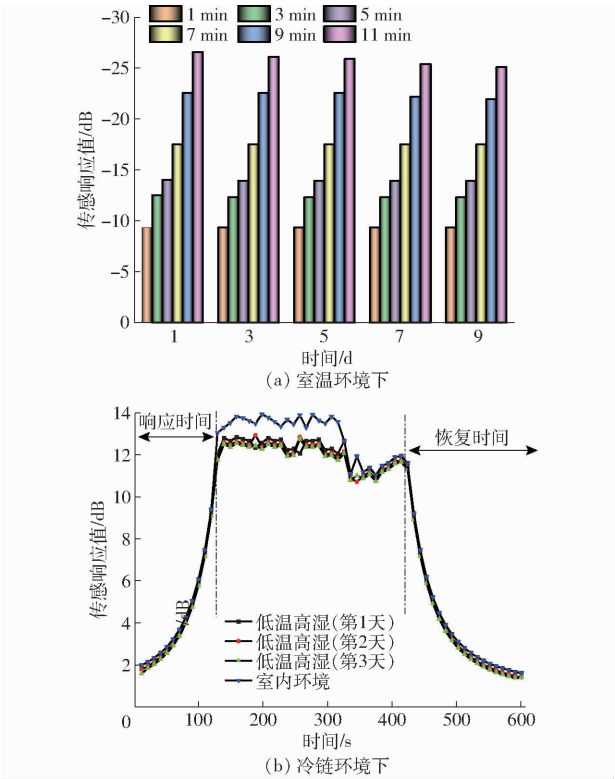


图 17 氨气传感稳定性测试结果
Fig. 17 Ammonia sensor stability testing

参 考 文 献

[1] 谢秋菊,马超凡,王圣超,等. 猪舍氨气与二氧化碳浓度变化时序预测模型优化[J]. 农业机械学报,2023,54(7):381-391.
XIE Qiuju, MA Chaofan, WANG Shengchao, et al. Optimal prediction model for gas concentrations of NH₃ and CO₂ time-series in pig house[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2023, 54(7): 381-391. (in Chinese)

[2] 贺清尧,廖婷,陈号迁,等. 畜禽粪污处理中氨气膜接触器回收的传质及选择性研究[J]. 农业机械学报,2024,55(2):338-345.
HE Qingyao, LIAO Ting, CHEN Haoqian, et al. Mass transfer and selectivity of ammonia recovery using membrane contactor during manure treatment[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024, 55(2): 338-345. (in Chinese)

[3] 窦应铂,徐莹莹. 大气氨气浓度、来源及危害研究进展[J]. 石化技术,2022(5):178-180.
DOU Yingbo, XU Yingying. Progress in research on atmospheric ammonia concentration, sources and hazards [J]. Petrochemical Industry Technology, 2022(5): 178-180. (in Chinese)

[4] DONG K, GUAN Y F, WANG Q, et al. Non-destructive prediction of yak meat freshness indicator by hyperspectral techniques

in the oxidation process[J]. Food Chemistry: X, 2023, 17: 100541.

[5] ANDRE R S, FACURE M H M, MERCANTE L A, et al. Electronic nose based on hybrid free-standing nanofibrous mats for meat spoilage monitoring[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 353: 131114.

[6] YANG H, HOPKINS D L, ZHANG Y, et al. Preliminary investigation of the use of Raman spectroscopy to predict beef spoilage in different types of packaging[J]. Meat Science, 2020, 165: 108136.

[7] 郭庆辉,彭彦昆,李永玉,等. 肉品无损检测光学传感器设计与试验[J]. 农业机械学报,2020, 51(增刊2):484 – 490. GUO Qinghui, PENG Yankun, LI Yongyu, et al. Design and test of optical sensor for meat non-destructive detection[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(Supp.2): 484 – 490. (in Chinese)

[8] BRUCE J, BOSNICK K, HEIDARI E K. Pd-decorated ZnO nanoflowers as a promising gas sensor for the detection of meat spoilage[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 355: 131316.

[9] ASHIQ J, SAEED U, LI Z, et al. Advances in meat spoilage detection: a review of methods involving 2D-based nanomaterials for detection of spoiled meat[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2024, 132: 106295.

[10] POTYRAILO R A, NAGRAJ N D, TANG Z X, et al. Battery-free radio frequency identification (RFID) sensors for food quality and safety[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(35): 8535 – 8543.

[11] ANAM H, ABBAS S M, COLLINGS I B, et al. Development of passive chipless RFID temperature sensor[C]//2024 18th European Conference on Antennas and Propagation (EuCAP). IEEE, 2024: 1 – 5.

[12] MIAO F, ZHANG X, TAO B, et al. Wireless chipless RFID temperature and humidity sensor based on $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Co}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2/\text{rGO}$ composites[J]. Materials Science and Engineering: B, 2024, 307: 117549.

[13] LASANTHA L, KHAN S I, RAY B, et al. Chipless RFID sensory array for IoT dielectric sensing and material characterisation [J]. IEEE Internet of Things Journal, 2024, 11(24): 40278 – 40292.

[14] WAN G, JIANG Z, XIE L. A multi-parameter integration method and characterization study of chipless RFID sensors with spiral shape[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2023, 72: 9511911.

[15] SHI G, SHEN X, HE Y, et al. Passive wireless detection for ammonia based on 2.4 GHz square carbon nanotube-loaded chipless RFID-inspired tag[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2023, 72: 9510812.

[16] WU G, ZHANG Y, GONG Z, et al. A mini-resonant photoacoustic sensor based on a sphere-cylinder coupled acoustic resonator for high-sensitivity trace gas sensing[J]. Photoacoustics, 2024, 37: 100595.

[17] TAO B, YAO T, MIAO F, et al. Passive RFID microstrip photosensitive sensor based on $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{CuO}$ composite[J]. Vacuum, 2023, 208: 111736.

[18] MIAO F, TIAN P, TAO B, et al. Passive RFID microstrip antenna sensor for temperature monitoring[J]. Vacuum, 2022, 201: 111108.

[19] ABDULKAWI W M, SHETA A F A. Chipless RFID sensors based on multistate coupled line resonators[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2020, 309: 112025.

[20] 邓芳明,吴翔,李兵,等. 基于无源 RFID 传感标签的农田土壤环境监测技术研究[J]. 农业机械学报,2018,49(8):187 – 193. DENG Fangming, WU Xiang, LI Bing, et al. Monitoring technology of farmland soil environment based on passive RFID sensor tag[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(8): 187 – 193. (in Chinese)

[21] BRINKER K R, ZOUGHI R. Tunable chipless RFID pressure sensor utilizing additive manufacturing-model, simulation, and measurement[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2023, 72: 1 – 13.

[22] JADHAV A, BIRADAR N, BHALDAR H, et al. Multiband, circular microstrip patch antenna for wireless applications[J]. Wireless Personal Communications, 2023, 128(1): 173 – 186.

[23] XUE Y B, HOU B J, WANG S, et al. A highly sensitive paper-based chipless RFID humidity sensor based on graphene oxide [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2023, 358: 114457.

[24] CHAIYO P, MAKHACHAN C, NUTARIYA J, et al. Electrical and sensitivity properties of ZnO/TiO_2 heterojunction nanocomposites for ammonia gas sensor[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1259(1): 012005.

[25] 丁露雨,吕阳,李奇峰,等. 融合多环境参数的鸡粪氨气排放预测模型研究[J]. 农业机械学报,2022,53(5):366 – 375. DING Luyu, LÜ Yang, LI Qifeng, et al. Prediction model of ammonia emission from chicken manure based on fusion of multiple environmental parameters[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2022, 53(5): 366 – 375. (in Chinese)

[26] XUE S, JI Y, XU J, et al. Electromagnetic enhanced microwave gas sensor for room temperature detection of ammonia[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2024, 73: 1 – 11.

[27] HUANG W, YIN M, XIA J, et al. A review of cross-scale and cross-modal intelligent sensing and detection technology for food quality: mechanism analysis, decoupling strategy and integrated applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2024,151: 104646.