

# 基于柔性薄膜的多参数高灵敏汗液传感器研究

张毅<sup>1,2,3</sup>, 黄晶<sup>3</sup>, 魏贵玲<sup>3</sup>, 张祖伟<sup>3</sup>, 李小飞<sup>3</sup>

(1. 中国科学院成都计算机应用研究所, 成都 610041; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中电科芯片技术(集团)有限公司, 重庆 401332)

**摘要:**提出一种全新的基于柔性薄膜材料的高灵敏度、多参数汗液成分分析传感器,对敏感材料的特性及高灵敏度捕获机理进行了研究分析,设计了一种抗干扰信号采集电路,最终完成传感器样品制备,并搭建测试环境,对其关键性能指标进行了测试。结果表明,汗液传感器可实现对钾离子、钠离子、葡萄糖3种汗液成分的实时监测,在检测灵敏度和抗干扰性能上达到较好水平,与传统的检测仪器或单参数汗液传感器检测方法相比,在实用性上有很大的提升。

**关键词:**汗液传感器;可穿戴;柔性传感器;多通道集成

**中图分类号:**TN384 **文献标识码:**A

## Research on Multi-Parameter High-Sensitivity Sweat Sensor Based on Flexible Film

ZHANG Yi<sup>1,2,3</sup>, HUANG Jing<sup>3</sup>, WEI Guiling<sup>3</sup>, ZHANG Zuwei<sup>3</sup>, LI Xiaofei<sup>3</sup>

(1. Chengdu Institute of Computer Application, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Academy of Chips Technology, China Electronics Technology Group, Chongqing 401332, China)

**Abstract:** This paper proposes a new high-sensitivity, multi-parameter sweat composition analysis sensor utilizing flexible thin film materials. The characteristics of the sensitive materials and high-sensitivity capture mechanism were studied and analyzed. Subsequently, an anti-interference signal acquisition circuit was designed. Finally, a sample sensor was prepared, and a test environment was set up to test its key performance indicators. The results showed that the sweat sensor could realize the real-time monitoring of potassium ion, sodium ion, and glucose, which are components of sweat, with good detection-sensitivity and anti-interference-performance levels. The practicability was much better than that of a traditional detection instrument or single-parameter sweat-sensor detection method.

**Key words:** sweat sensor; wearable; flexible sensor; multi-channel integrated

### 0 引言

随着信息技术的发展,无创人体生理状态检测成为一个重要的研究热点<sup>[1-3]</sup>。中科院苏州纳米所研究人员制备了基于多孔离子选择膜的人体湿度传感器<sup>[4]</sup>。该传感器通过检测器件电流变化,实现对人体湿度的传感,湿度范围为10.89%~81.75%。该课题组进一步发展了利用纳米金复合离子选择

膜,实现了对汗液中钾、钠离子的传感,精度可至 $\mu\text{mol/L}$ 级。清华大学研究者制备了叉指电极式葡萄糖传感器<sup>[5]</sup>,在葡萄糖酶帮助下可实现对组织液中 $\mu\text{mol/L}$ 级葡萄糖含量的高灵敏传感。东南大学研究者利用石墨烯与反蛋白石乙酰纤维素构建可穿戴人体运动传感器<sup>[6]</sup>,可实现对人体运动及汗液中NaCl浓度的传感。

收稿日期:2024-01-02

基金项目:国家重点研发计划基金资助项目(2023YFB3209200)

作者简介:张毅(1985-),男,重庆市人,高级工程师,硕士。

目前国内大多数进展仍停留在汗液中 1-2 种生物标记物的检测。本文提出一种全新的基于柔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜材料的高灵敏度、3 参数集成的汗液检测传感器,可在手腕上穿戴,并在滴入牛血清蛋白溶液的干扰环境下,实现汗液中目标离子的特异性选择,达到最低  $\mu\text{mol/L}$  级的高灵敏度离子浓度检测。

本文对传感器敏感材料、电极阵列及信号处理电路进行了研究,并搭建了测试系统,对汗液中的钾、钠及葡萄糖 3 种离子的检测灵敏度及抗干扰性能进行了验证。

### 1 汗液传感器基本原理

多参数高灵敏度汗液传感器由敏感头和信号处理电路组成,如图 1 所示。传感器紧贴皮肤穿戴,通过表面的吸附层采集人体分泌的汗液,再经过敏感材料将对应离子浓度转换成电流或电压信号。敏感头上集成了 3 个敏感电极、2 个参比电极和 1 个温度传感器,敏感电极由特异性敏感材料沉积在柔性 PET 基板上的金电极上制备而成<sup>[7]</sup>,温度传感器采用温敏电阻线形式,用于补偿温度对检测误差的影响,实现对钾离子、钠离子、葡萄糖共 3 种汗液指标参数的高选择性敏感。



图 1 多参数汗液传感器总体框图

信号处理电路实现敏感电极上微弱电信号的高精度处理和无线传输,电路基板采用刚柔结合的方式,使电路板在整体上实现较好的柔性。

### 2 高灵敏柔性薄膜敏感材料选择

对于不同的待测物采用了不同的敏感机理。钾离子和钠离子敏感电极表面沉积了复合离子选择膜材料,只有钾离子和钠离子能够选择性地通过膜材料并到达电极表面,进而改变电极表面电势,

因此钾离子和钠离子敏感电极输出电压信号。葡萄糖敏感电极表面沉积了导电高分子复合敏感材料,可排除汗液中各种蛋白的非特异性吸附干扰,同时其中包埋的相应生物酶可实现对葡萄糖的选择性捕获氧化并产生生物电流信号。因此,葡萄糖敏感电极输出电流信号<sup>[8]</sup>。3 种被检测物对应的输出形式如表 1 所示。不同离子的敏感机理与信号流向如图 2 所示。

表 1 敏感电极输出信号

检测物种类	输出形式
钾离子	电势差
钠离子	电势差
葡萄糖	电流

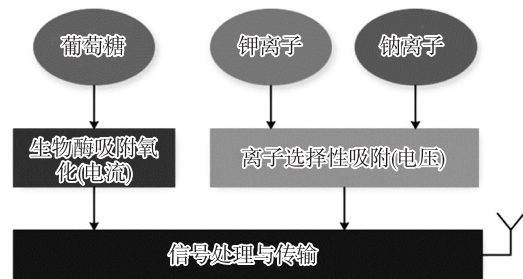


图 2 不同待测物敏感机理

抗干扰及靶向功能化的聚乙烯二氧噻吩及导电聚合物(PEDOT)材料,通过共聚复合,可在高抗干扰背景下实现对靶向生物分子的特异性作用。另外,PEDOT 材料在液相中固-液界面阻抗较低,有助于匹配器件的低功耗设计。在此基础上,合成抗干扰、信号放大、靶向功能化、卟啉功能化 3,4-乙炔二氧噻吩(EDOT)单体,采用 PEDOT 共聚及聚乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)电化学聚合技术,以及与生物酶/抗体复合技术,实现高抗干扰背景下的高灵敏汗液检测<sup>[9]</sup>。

根据以上敏感材料的选择,本文以 Ag/AgCl 电极为参比电极,钾/钠离子、葡萄糖为敏感电极,在超纯水中逐步滴入相应的检测离子作为模拟汗液,利用电化学工作站记录敏感电极与参比电极之间的电势差或电流与溶液中离子浓度变化而呈现的响应,测试结果如图 3 所示。

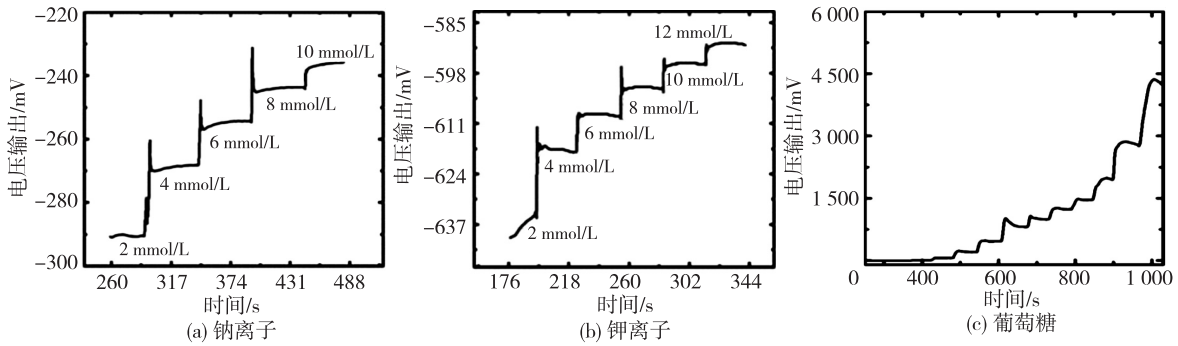


图3 3种离子的响应测试结果

### 3 抗干扰信号处理电路

多参数汗液传感信号处理电路原理如图4所示。主要由3种生物标记物传感信号的调理电路、微控制器(MCU)传感信号处理电路、蓝牙无线传输电路和电源电路组成<sup>[10]</sup>,实现敏感材料输出小信号的提取与干扰信号滤除,使最终传感器达到高灵敏度检测性能。

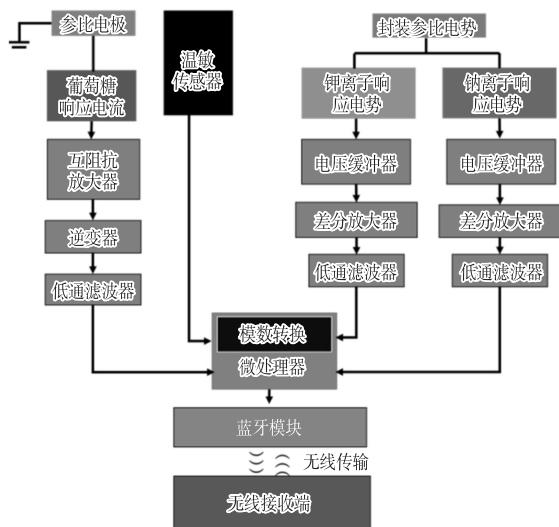


图4 信号处理电路框图

采用的微处理器是一颗32位的微控制器芯片,芯片内置32位基于MIPS架构的CPU,内置256 kbytes片上FLASH,48 kbytes随机存取存储器(RAM)以及UART、SPI、Timer等外围硬件资源。芯片具有普通模式、睡眠模式、深度睡眠模式3种工作模式,在睡眠模式下,芯片会关闭内部高速晶振和所有外设功能,系统内部时钟降低为16 kHz。

每种离子浓度检测输出通过特定的调理电路进行信号放大与滤波,之后信号送入MCU输入端口,由内部ADC采样转换为数字信号,MCU根据不同参数在不同温度下的标定数据和实时测量的

温度值,对采集到的参数进行动态补偿与平滑处理,得到最终的测量数值,该参数值通过蓝牙模块上传到手机终端界面显示,信号处理流程如图5所示。

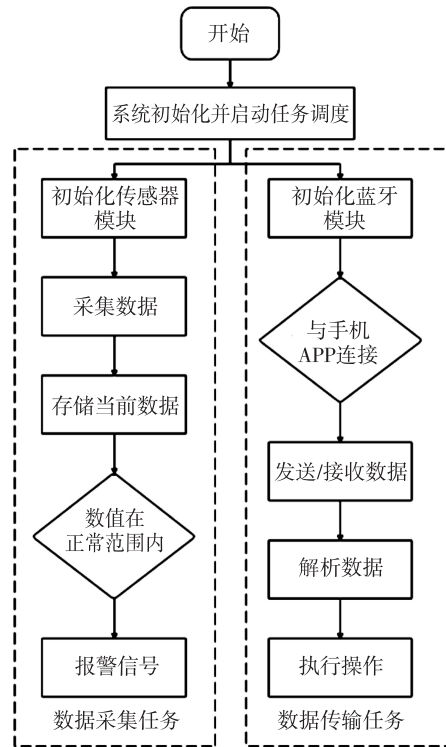


图5 信号处理流程图

### 3.1 信号采集电路设计

汗液传感器中葡萄糖敏感电极输出电流信号,在施加一定电势的情况下,敏感材料作用时输出电流会随之改变,而钾离子和钠离子被离子选择膜捕获后,会改变相对参比的电势。电流或电压信号再通过互阻放大器或差分放大器放大,经低频滤波器滤除电路和环境中存在的高频噪音,进入MCU的模拟信号输入端口进行模数转换,MCU将获得的数字信号进行温度校正后,通过蓝牙模块发送给接

收端,接收端可以实时监测对参数。葡萄糖和钾钠离子的信号采集流程如图 6 所示。

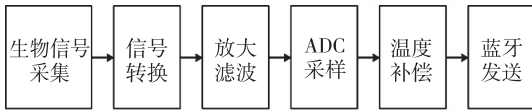


图 6 信号的采集流程

### 3.2 滤波电路设计

汗液传感器佩戴在手腕上将以下的信号干扰:

- 1) 手腕佩戴摩擦带来的信号波动。
- 2) 离子选择膜吸附效应带来的信号突变。
- 3) 电路本身对原始微弱信号的干扰。

为提高汗液传感器的数据测量灵敏度与准确性,设计了四阶的低通滤波电路滤除干扰信号<sup>[11]</sup>,整个通路的截止频率为 1 kHz,运放器件的工作电压为  $V_{cc} = +5\text{ V}$ ,  $V_{ee} = -5\text{ V}$ 。滤波电路的原理图如图 7 所示。

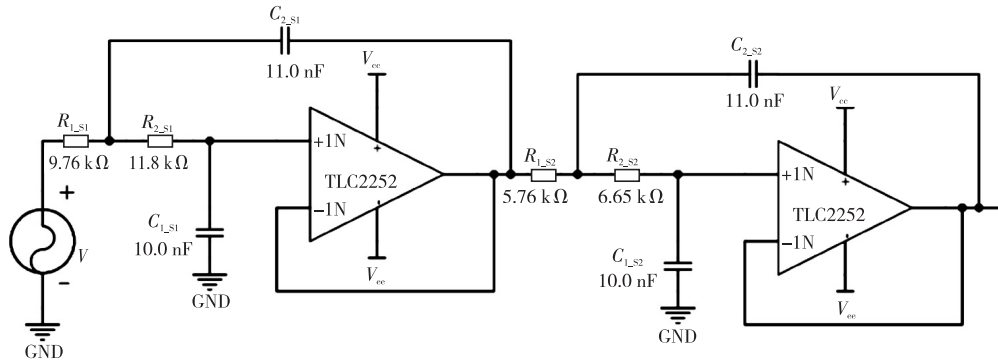


图 7 滤波电路原理图

对应的数学计算式:

$$G(s) = \frac{-R_{2\_S1} C_{1\_S1} s}{(R_{1\_S1} C_{1\_S1} s + 1)(R_{2\_S1} C_{2\_S1} s + 1)} \cdot \frac{-R_{2\_S2} C_{1\_S2} s}{(R_{1\_S2} C_{1\_S2} s + 1)(R_{2\_S2} C_{2\_S2} s + 1)} \quad (1)$$

对滤波电路进行仿真计算,计算参数如表 2 所示。最终得到的低通滤波器响应如图 8 所示。

表 2 滤波电路参数

$C_{1\_S1}/\text{nF}$	$C_{2\_S1}/\text{nF}$	$R_{1\_S1}/\text{k}\Omega$	$R_{2\_S1}/\text{k}\Omega$
10.0	11.0	9.76	11.8
$C_{1\_S2}/\text{nF}$	$C_{2\_S2}/\text{nF}$	$R_{1\_S2}/\text{k}\Omega$	$R_{2\_S2}/\text{k}\Omega$
10.0	26.1	5.76	6.65

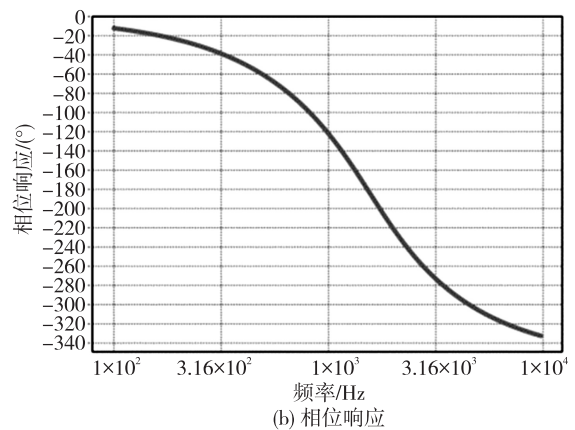


图 8 滤波器幅度和相位响应仿真结果

使用 Oscilloscope 软件对电路进行了仿真实验,测试波形为在 300 Hz 的基波频率 ( $V_{pp} = 2\text{ V}$ ) 上叠加了 50 kHz 高频干扰信号 ( $V_{pp} = 0.6\text{ V}$ ) 的组合波形,其经过上述滤波电路前后的波形如图 9 所示。

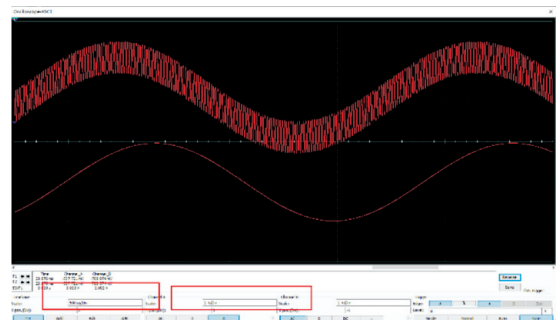
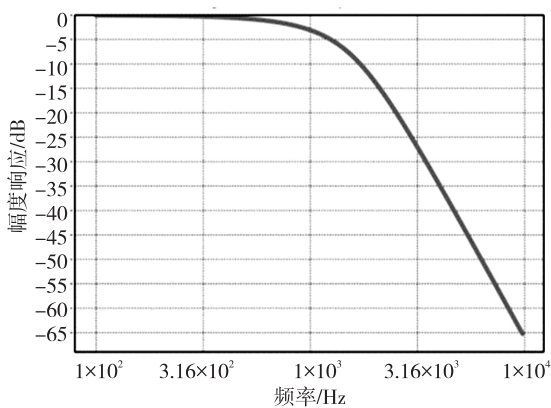


图 9 滤波电路仿真结果

仿真结果表明,该滤波电路能够很好保留有用的低频基波信号,滤除掉不需要的高频干扰信号,使汗液传感器输出精度及灵敏度得到提升。

#### 4 低功耗电路设计

考虑手腕佩戴的场景,传感器通常由小容量电池提供能源,因此需要设计低功耗处理电路,以实现传感器的长时间待机或工作。

对每种生物标记物参数进行分时轮询的时序,在非测量时间内关闭不需要的电路供电,以降低系统的总功耗,对关键路径采用流水线技术来加快数据的传输及减少处理时间,从而降低功耗<sup>[12]</sup>,低功耗工作框图如图 10 所示。

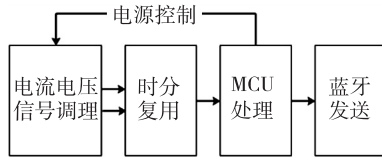


图 10 低功耗工作框图

根据以上低功耗设计,汗液传感器 1 min 采样 1 次,预估功耗如表 3 所示。

表 3 功耗设计

工作单元	工作电流/A	1 h 工作时长	1 h 电流消耗/A
MCU(待机)	$3 \times 10^{-6}$	60 min	$3 \times 10^{-6}$
信号采集	$5 \times 10^{-3}$	$60 \times 1$ s	$8 \times 10^{-5}$
MCU(工作)	$10 \times 10^{-3}$	$60 \times 4$ s	$6.6 \times 10^{-4}$
蓝牙无线模块	$5 \times 10^{-3}$	$60 \times 2$ s	$1.6 \times 10^{-4}$

传感器 1 h 电流消耗总量  $I_t$  为

$$I_t = I_{M,S} + I_A + I_{M,W} + I_B = 0.9003(\text{mA})$$

式中: $I_{M,S}$  为 MCU 待机 1 h 消耗的电流, $I_A$  为信号采集电路 1 h 消耗的电流, $I_{M,W}$  为 MCU 工作 1 h 消耗的电流, $I_B$  为蓝牙无线收发电路 1 h 消耗的电流。

以 CR2032 电池,标称 210 mAh 容量来计算,那么采用低功耗设计的汗液传感器可连续工作时长  $H_w$  为

$$H_w = 210 / 0.9003 \approx 233(\text{h})$$

#### 5 汗液传感器设计

可穿戴的无线汗液传感器硬件由敏感头和处理电路两部分组成,并配有专用的手机 APP 软件,可将电路检测的数据结果通过无线传输到 APP 界面上进行实时显示。汗液传感器敏感头尺寸为

$30 \text{ mm} \times 22 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ,如图 11 所示。

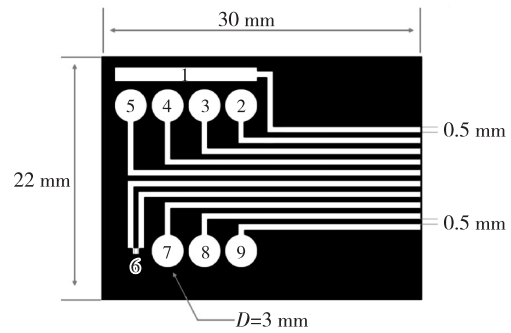


图 11 敏感头尺寸图

敏感头上面分布了 Ag/AgCl 参比电极、葡萄糖传感电极、温敏电极、钾离子传感电极和钠离子传感电极 5 种,其余位置为备用电极。

本文对处理电路进行功能划分,分为信号调理和信号传输两部分,每部分的主要元器件使用刚性电路板进行支撑,而每个部分之间使用柔性电路板进行信号互连,如图 12 所示。

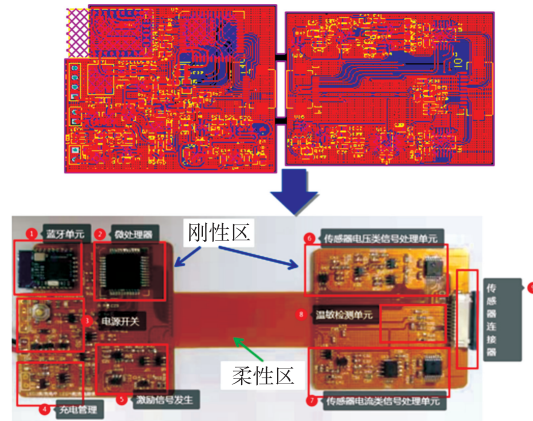


图 12 信号处理板实物图

由信号处理板得到的检测物结果信息通过蓝牙无线发送到手机 APP 端,APP 中可查看每种离子检测物的浓度值,如图 13 所示。

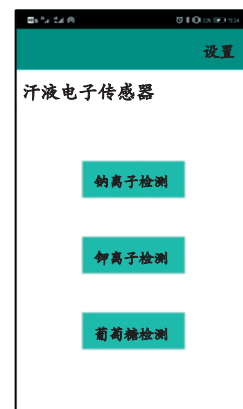


图 13 APP 软件界面

## 6 检测灵敏度测试及结果

在人工汗液中掺入不同浓度的生物标记物(钾离子、钠离子、葡萄糖),配置成 3 种待测溶液,如图 14 所示。详细过程如下:

1) 钠离子人工汗液。称取一定量的氯化钠倒入 100 mL 的超纯水中,配置成特定浓度的钠离子人工汗液。

2) 钾离子人工汗液。称取一定量的氯化钾倒入 100 mL 的超纯水中,配置成特定浓度的钾离子人工汗液。

3) 葡萄糖人工汗液。称取一定量的葡萄糖倒入 100 mL 的缓冲液(含 2 mmol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 8 mmol/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 136 mmol/L  $\text{NaCl}$ , 2.6 mmol/L  $\text{KCl}$ )中,配置成特定浓度的葡萄糖人工汗液。

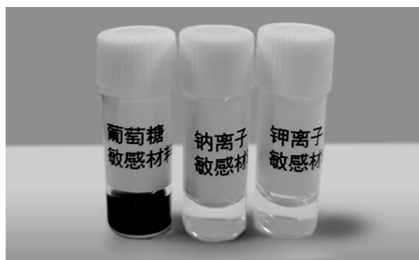


图 14 含不同标记物的人工汗液

测试方法如图 15 所示。将混有生物标记物的人工汗液滴至传感器敏感头上,利用手机 APP 读取测试结果并显示。



图 15 传感器测试图

使用 2 只汗液传感器,对其检测灵敏度性能进行测试,样品 1# 和样品 2# 的测试结果如表 4 所示。

表 4 检测物种类与检测灵敏度测试

检测物种类	检测灵敏度/(mol. L <sup>-1</sup> )	
	样品 1#	样品 2#
钠离子	$9.95 \times 10^{-3}$	$10.00 \times 10^{-3}$
钾离子	$0.99 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-3}$
葡萄糖	$10.05 \times 10^{-6}$	$9.95 \times 10^{-6}$

在模拟汗液中加入 1 mg/mL 牛血清蛋白溶液,对比干扰溶液加入前后传感器输出信号作为抗干扰性能,结果如表 5 所示。

表 5 抗干扰性能测试

检测物种类	信号响应度(加入干扰后)/%	
	样品 1#	样品 2#
钠离子	93.5	92.88
钾离子	92.44	93.18
葡萄糖	91.11	91.39

测试结果显示,针对不同离子,汗液传感器的检测灵敏度分别为 10 mmol/L(钠离子)、1 mmol/L(钾离子)、约 10  $\mu\text{mol/L}$ (葡萄糖),在加入干扰溶液牛血清蛋白后,抗干扰功能化导电聚合物 PEDOT 和信号采集电路实现了高效率的信号捕获,信号响应幅度为原信号的 90% 以上。

## 7 结束语

本文研究的多参数高灵敏度汗液传感器,与国内 1-2 种生物标记物检测传感器相比,在实现多种离子检测功能一体化集成的前提下,检测灵敏度和抗干扰性能均达到了较高水平。但是汗液传感器的检测机理是通过敏感材料与生物离子标记物反应产生电信号,需进一步开展敏感材料长期活性、一致性和可靠性的研究。

## 参考文献:

- [1] KAYA T, LIU G, HO J, et al. Wearable sweat sensors: background and current trends[J]. *Electroanalysis*, 2019, 31(3): 411-421.
- [2] GAO W, EMAMINEJAD S, NYEIN H Y Y, et al. Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis [J]. *Nature*, 2016, 529(7587): 509-514.
- [3] BARIYA M, NYEIN H Y Y, JAVEY A. Wearable sweat sensors [J]. *Nature Electronics*, 2018, 1(3): 160-171.
- [4] GE C, WANG Y, WANG M, et al. Silk fibroin-regulated nanochannels for flexible hydrovoltaic ion sensing [J]. *Advanced Materials*, 2024: 2310260.
- [5] CHEN Y, LU S, ZHANG S, et al. Skin-like biosensor system via electrochemical channels for noninvasive blood glucose monitoring [J]. *Adv*, 2017, 3(12): e1701629.

- [6] 徐华,路一飞,项建新,等.基于石墨烯/反蛋白石纤维素膜的多功能可穿戴传感器用于人体运动和汗液的同时监测研究[C]//青岛:中国化学会第十六届胶体与界面化学会议论文摘要集——第二分会:功能微纳米材料,2017.
- [7] 杨亚杰.导电聚合物纳米材料的制备及特性研究[D].成都:电子科技大学,2007.
- [8] 张鲁宁.化学气相聚合制备导电聚合物复合纳米材料[D].成都:电子科技大学,2014.
- [9] 梁琨,李银辉,李朋伟.异质三明治结构柔性薄膜压电纳米发电机研究[J].压电与声光,2022,44(5):741-745.  
LIANG Kun, LI Yinhui, LI Pengwei. Investigation on flexible thin film piezoelectric nanogenerator with heterogeneous sandwich structure [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2022, 44(5): 741-745.
- [10] 辛毅,刘涛,朱剑锋,等.基于PVDF的可穿戴生理信号监测系统[J].压电与声光,2020,42(4):529-532.  
XIN Yi, LIU Tao, ZHU Jianfeng, et al. Wearable physiological signal monitoring system based on PVDF [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2020, 42 (4): 529-532.
- [11] 张胜,黄若琳,王宁宁,等.具有高共模抑制特性的微带差分带通滤波器[J].压电与声光,2023,45(2):174-182.  
ZHANG Sheng, HUANG Ruolin, WANG Ningning, et al. Microstrip differential bandpass filter with high common mode suppression characteristics [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2023, 45(2): 174-177.
- [12] 朱海洋,张合,马少杰.低功耗声/超声复合传感器节点设计[J].仪器仪表学报,2014(10):2223-2230.