

基于 TVOC 的气体传感器用于监测冰箱内食材新鲜度

薛翠丽, 张禹娜, 徐余丽, 周源, 金涵

(上海交通大学, 上海 200240)

摘要: 通过监测冰箱中的异味判断食材是否发生变质; 方法: 构建高灵敏度、高特异性微型气体传感器; 结果: 提出了一种可在高湿密闭环境下高性能检测总异味浓度的微型全固态电化学气体传感器, 在此基础上搭建了食材新鲜度检测仪; 结论: 所搭建的检测仪对不同新鲜度的食材具有准确的判别效果。

关键词: TVOC; 气体传感器; 食材新鲜度

TVOC-based gas sensor used for the freshness monitoring of food in the refrigerator

Xue Cuili, Zhang Yuna, Xu Yuli, Zhou Yuan, Jin Han.

(Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240)

Abstract: The proposed sensor could determine whether the food materials deteriorate by monitoring the odor in the refrigerator. Methods: A high sensitivity and specificity micro gas sensor was constructed. Results: A miniature all-solid-state electrochemical gas sensor with high performance was proposed to detect the concentration of total odor in high humidity and closed environment. On this basis, a food freshness detector was built. Conclusion: The established detector has an accurate discriminative effect on food materials with different freshness.

Keywords: TVOC; Gas sensor; food freshness

1 传感器设计背景和应用价值

1.1 设计背景

食品新鲜度与人类健康息息相关。在日常生活中, 食物通常会被储存于冰箱以延长其保质期。然而随着储存时间增加, 冰箱冷藏室中保存的食材也可能会变质, 由于冰箱相对密封的环境, 人们往往无法及时察觉到食材已变质。冰箱中的食材腐烂不仅会造成不必要的食物浪费, 更重要的是误食已经腐败的食物会对人体的健康会带来极大危害, 例如导致食物中毒

甚至致癌¹。因此，检测冰箱中的食物新鲜度对我们日常生活具有重大意义。传统食品新鲜度评估方法包括感官评价方法（国际标准化组织感官分析），物理化学评价方法（电子舌、PH、总挥发性盐基氮 TVB-N）和微生物学方法（细菌菌落总数）等²。然而，这些食品新鲜度评价方法操作较复杂，耗时长、实验环境要求高，难以实现现场快速检测，尤其是在冰箱这种高湿、密闭环境下甄别食材的新鲜度。

1.2 应用价值

近期有研究报道表明食物腐败过程中会产生如氨，三甲胺，硫化氢，乙醇，乙烯等多类气体，导致食物产生异味（如表格 1）³。当冰箱内食材开始腐败后，冰箱内的异味含量升高，而异味成分多具有极性或强还原性（如氨气、硫醇、硫化氢等），因此当特殊设计的传感器暴露在这些成分中时，由于界面吸附与化学催化反应作用，传感器将会表现出较大的信号变化。基于上述特征，传感器对冰箱内异味的响应信号可以反映冰箱食材新鲜度相关异味成分的总体浓度，可作为食材新鲜度的判断依据。

2 创新点与优势

- 1) 独特敏感电极材料的设计与合成，基于固相熔融烧结模型合成了具有稳定形貌的金属氧化物敏感材料，对食物腐败相关的 VOC 具有高度选择性。利用该传感器检测冰箱食材腐败中特殊标志物总含量实现冰箱食材新鲜度的快速分析，相关研究未见报道。
- 2) 首次提出的新型光耦合电化学检测方式，能够通过光催化作用进一步提高灵敏度与选择性。样机中优化了气体管路，使得食材的气体可以快速到达检测腔与传感器反应，加快了检测速度。
- 3) 传感器采用叠层式平面型结构以及锰系参比电极，实现了集成化和微型化，加工的传感器芯片尺寸为 27 mm*2 mm*1 m。基于 YSZ 固体电解质的传感器芯片具有优异的热/化学/机械稳定性，能够在多种不同的环境下稳定工作。

3 实现方案简介

3.1 设计原理

本项目基于自主研发的微型电化学气体传感器，结合光耦合技术进一步提高传感器检测性能，利用 XG-Boost 模型处理传感器信号，实现不同食材新鲜度的分析。食材新鲜度分析仪由三部分组成：气体传感器模块、光泵阀加热控制模块、数据采样控制模块。其中，气体传感器模组包含气体传感器（由敏感材料阵列、陶瓷加热片、测温元件构成）、微型采样腔、微型采样泵、电磁三通阀。

3.2 设计方法

气体传感器:

本项目设计的传感器包含基于氧化钇稳定氧化锆（YSZ）的固体电解质，以及位于电解质两端的敏感电极（SE）与锰系参比电极（RE），当传感器暴露在待测气体氛围中时，敏感电极与固体电解质在界面处发生电化学反应，同时敏感电极层发生异质气相催化反应，直接测量电极之间与电解质中可移动离子一致的电势差信号作为传感器的响应值。

本项目中传感器的第一个优势在于敏感电极材料的设计与合成，针对与食材新鲜度相关的 VOC 的性质研究，设计一种独特的敏感电极材料，基于固相熔融烧结模型合成了具有稳定形貌的金属氧化物敏感材料，并用于本传感器的敏感电极，该敏感材料具有高效三相反应界面，增加了电化学反应稳点的数量。经过多次实验验证，该传感器对硫醇、萜烯类化合物、氨气等食物腐败相关的 VOC 具有高选择性响应。此外，本传感器采用锰系参比电极，简化了整体传感器的制备工艺与结构复杂度，使得传感器体积得以小型化。

传感器的第二个优势在于使用了 YSZ 固体电解质，在高温下具有良好的氧离子导电性和良好的热/化学/机械稳定性，与传统的液态电化学传感器相比，可以有效避免传感器长期使用过程中的腐蚀和泄露问题，使得传感器能够在多种不同的复杂环境中稳定工作，延长了器件的使用寿命。

传感器的第三个优势在于其叠层式平面型结构，传统的管式混成电位型气体传感器需要将敏感电极单独暴露在目标气体中，而参比电极则置于空气中，这种传感器结构相对复杂且难以小型化。本研究设计了一种平面型 YSZ 基传感器，敏感电极和参比电极同时暴露在待测气体氛围中，通过测量敏感电极和参比电极的电势差来获得传感器的敏感信号，与管式期间相比结构更为简单，加工成本低且更易实现微型化和商业化。为将传感器进一步实现集成化，本项目设计了叠层式平面型结构，将加热片，敏感电极，参比电极与 YSZ 固态电解质即成为一体式结构，只需将电极引脚接出便可实现温度控制与相应信号获取，集成后的传感器尺寸约为 27 mm * 2 mm * 1 mm（长度*宽度*厚度）。

光泵阀加热控制系统:

分析仪由四部分组成：气体传感器模组、数据采样控制模块、光泵阀加热控制模块。其中，气体传感器模组包含气体传感器（由敏感材料阵列、陶瓷加热片、测温元件构成）、微型采样腔、微型采样泵、电磁三通阀。

通过控制电磁阀和微型采样泵抽取一定量的冰箱中的气体至样品测试腔体，加热测试腔体，使用气敏电化学传感器阵列对气体样品进行检测，检测完毕后控制电磁阀和微型采样泵

将样品室中的气体排出。结合传感器检测到信号进行物理化学性质综合分析，对样品进行精确鉴定。其中，气体传感器（由敏感材料阵列、陶瓷加热片、测温元件构成）位于微型采样腔之内，微型采样泵和电磁三通阀分别位于微型采样腔的两边。由光泵阀加热控制模块控制微型采样泵电磁三通阀（气体切换），紫外光灯（诱发传感器表面光耦合电化学反应），陶瓷加热片和测温元件（温控）。

系统主要部件包括：亚德客三通电磁阀（DC 12v）、卡默尔微量采样泵 KLVP3-SB-12V、250ml 样品室、12V（100W）硅橡胶加热带、宇电自动 PID 温控系统、12V 光耦合继电器、1/8 英寸钢管。采样泵功率 2.5w，通过调整 PWM 占空比可以将流速控制在 0-1.5L/min。样品室为不锈钢内抛光，对气体吸附性小，利于系统的循环工作。温控系统能够在室温到 100°C 范围内有效控制样品室的温度，温控精度可达 0.1°C。

3.4 实验验证过程

人们在日常生活中能够接触最多的食物可分为三类：肉类、蔬菜和水果，这三类食物的常见人为感官评估标准如表所示。本文主要研究目标为：食品在冰箱的冷藏室储存期间，利用本团队开发的视频新鲜度检测仪。用于检测食品腐败挥发的目标气体变化，从而确定食物的新鲜度评级：新鲜、次新鲜和腐败。

为了表征传感器对食品新鲜度相关气体的响应灵敏度，首先选取了三种相同浓度的新鲜度相关气体对传感器的响应信号进行测试：氨气、硫化氢和乙醇，分别为三类食物肉类、蔬菜和水果的标志气体，测试时使用空气作为背景气。从测试结果可以看出，传感器对三种选定气体均有较高响应，对 0.8 ppm 氨气最为敏感，响应信号达 30 mV，对同浓度乙醇和硫化氢的响应值分别为 15 mV 和 10 mV。为了表征传感器对真实食材的判别准确度，将三种不同新鲜程度的食材放置于冰箱内 1 h 后，采集冰箱内的气体，使用制备的传感器系统进行测试。随着食材由新鲜到次新鲜到腐败的演变，由于冰箱内与食材腐败后特征气体的逐渐增多与累积，传感器暴露在三种混合气体氛围中时响应信号呈明显的升高趋势。在实际应用中，用户可以根据自身的具体情况设置警报阈值，当传感器的响应信号（对应食材腐败程度）高于这个阈值时，将提醒信息告知用户，从而避免因误食不新鲜食材造成的问题。虽然实验中只选取了三个新鲜层次，但在实际应用中，随着食物腐败的加重，传感器信号响应值呈连续变化趋势，因此可以根据用户实现定制化服务。

参考文献：

[1] Lambert, A. D., Smith, J. P. & Dodds, K. L. Shelf life extension and microbiological safety of

fresh meat — a review. *Food microbiology* 8, 267-297, doi:10.1016/S0740-0020(05)80002-4 (1991).

[2] Chen, L. & Opara, U. L. Texture measurement approaches in fresh and processed foods — A review. *Food research international* 51, 823-835, doi:10.1016/j.foodres.2013.01.046 (2013).

[3] 王敏. 智能电子鼻在冰箱食品新鲜度实时检测及评价中的应用研究, 浙江大学.

中国仪器仪表学会