

# 基于先进电化学检测技术和微型传感器的手持式

## 食物品质检测仪

徐余丽<sup>1</sup>, 薛翠丽, 张禹娜, 易成汉, 金涵<sup>2</sup>

(上海交通大学 上海 200030)

**摘要:** 研制了一种通过监测食物气味来评估食物品质的智能手持式化检测仪, 利用先进的光耦合电化学检测技术与敏感材料的设计制备, 实现对食物品质相关气体标志物的高灵敏检测, 利用 XG-Boost模型处理传感器信号, 实现不同食物新鲜度的分析。解决传统食品变质检测技术检测过程复杂、准确性差、检测设备昂贵等系列问题, 该检测仪通过基于光耦合电化学检测技术的微型气体传感器检测食物散发出的气味达到评估食物是否已经发生变质的目的, 具有检测过程简单、检测精准度高、检测环境适用范围广的特点。此外由于采用微型气体传感器, 且检测仪内部的气泵、管路等部件进行专门的小型化改造, 使得该检测仪整体功耗低且体积较小, 适合安装于不同应用场合。

**关键词:** 光耦合电化学检测技术; 微型气体传感器

## Handheld food quality tester based on advanced electrochemical detection technology and micro sensors

Xu Yuli, Xue Cuili, Zhang Yuna, Yi Chenghan, Jin Han

(Shanghai Jiaotong University)

**Abstract:** An intelligent handheld chemical detector for assessing food quality by monitoring food odor was developed to achieve highly sensitive detection of food quality-related gas markers using advanced optically coupled electrochemical detection technology and the design and preparation of sensitive materials, and the XG-Boost model was used to process the sensor signals to achieve the analysis of different food freshness. It resolves a number of issues with existing food spoilage detection technology, including the difficult detection method, subpar accuracy, and pricey detection equipment. The detector detects the odor emitted from food by micro gas sensor based on optical coupled electrochemical detection technology to assess whether the food has deteriorated, which has the characteristics of simple detection process, high accuracy and wide range of detection environment. In addition, due to the use of micro gas

<sup>1</sup> 第一作者信息: (徐余丽, 女, 在读博士生, 气体传感器的研发及系统的构建, yuk0612@sjtu.edu.cn)

<sup>2</sup> 通讯作者信息: (金涵, 男, 长聘教轨副教授, 智能传感器及系统、基于呼气分析的健康预警技术、纳米生物医学材料, jinhan10@sjtu.edu.cn)

sensor, and the internal components of the detector such as air pump, piping and other components for special miniaturization, making the detector overall low power consumption and small size, suitable for installation in different applications.

**Keywords:** Optically coupled electrochemical detection technology; Miniature gas sensors

## 1 传感器设计背景和应用价值

设计背景：当前，我国食品安全行业仍处在快速发展期，人民对食材的品质要求越来越高，冰箱保鲜、冷链仓储物流、生鲜超市、食物检测部门等均对食材的新鲜度检测具有大量需求。就人民日常生活中常用的冰箱为例，食材在冰箱密闭环境中长时间储藏或部分食材被真菌等感染都会导致食材发生变质，而用户使用冰箱的误区以及存放食物过多导致的遗忘，往往无法及时发现食材变质，一些用户因食用变质食材患上肠胃疾病，甚至中毒。目前，食材新鲜度的主要检测方法为光学法、半导体气体检测法和力学法三种检测方法，相关方法虽然检测精度较高，但是存在前处理步骤复杂、耗时较长、需要专业操作人员操作大型分析仪器等缺点，难以实现现场快速检测，不能满足在低温高湿、气体成分复杂的环境中实时监测需求。随着我国经济水平的不断提高，各种食品的销售量在过去几年一直呈上升趋势，对食品的新鲜程度也要求越来越高。因此急需开发一种能够快速、精准、简便监测食材新鲜度的方法，并在此基础上构建食材变质预警，达到不同场合下食材新鲜度快速评估的目的。食材在腐败的过程中会产生如氨，三甲胺，硫化氢，乙醇，乙烯等多类气体，导致食物产生异味。当冰箱内食材开始腐败后冰箱内异味浓度升高，在线监测冰箱中异味变化趋势可实现食材新鲜度的实时评估。通过监测冰箱中的异味判断食材是否发生变质存在如下的技术难点：食材腐败后所产生的气体浓度极低（十亿分之一至百万分之一，ppb-ppm）；冰箱中混杂的气体种类较多；冰箱环境中湿气较高。上述问题为实时监测特定气体标志物带来了一定的技术难度。此外，考虑到所研发监测仪拟直接搭载于冰箱或食材储存环境内部，该装置需兼顾体积小、价格低廉、结实耐用等要求。其中相关产品最关键的技术难点在于高灵敏度、高特异性微型气体传感器的构建。目前国外代表气体传感器品牌有霍尼韦尔、费加罗、阿尔法等。而国内气体传感器品牌主要集中在郑州炜盛科技公司。但总体而言，冰箱腔室高湿密闭环境下检测 ppb 级别气体仍具有较大挑战。此外，相关预警仪整体结构设计的设计方案也将直接影响评估结果的准确性。应用价值：食物败变质是食品安全问题中最主要的原因之一。据世界卫生组织统计，每年报告的食源性疾病达 6 亿例，有 42 万人死于食源性疾病，其中三分之一是五岁以下的儿童。此外，我国因食物腐烂导致浪费的比例高达 20%，远超发达国家 5% 的比例。食品的腐败变质广泛存在于生产、加工、储存、运输和销售等各个环节，快速准确地预判食品变质有利于保障大众食品安全，减少食材浪费带来的损失。确保食品安全不仅是保护人民生命健康，提高生活质量的基本要求，也是提高我国农业和食品工业竞争力，促进我国食品对外贸易的重要基础。党中央、国务院高度重视食品安全问题，并在十四五规划

中重点强调未来关于严格食品药品安全监管，加强和改进食品药品安全监管制度的必要性。党的十八大以来，以习近平同志为核心的党中央就食品安全风险治理提出了一系列重大理论观点，作出一系列重大制度安排，开启了时代全面治理食品安全风险新的伟大实践，推进了我国食品安全风险治理体系与治理能力现代化，为新时代有效解决人民日益增长的美好生活需要和食品安全供给不平衡不充分之间的矛盾奠定了最为关键的治理基础。当前，我国食品安全工作仍面临一系列困难和挑战。党的十九大报告明确提出实施食品安全战略，让人民吃得放心，尤其指出的食品安全工作在党和国家事业全局中的地位，提出的食品安全工作指导思想。

有食材存储的地方就有食材新鲜度监测需求，冰箱保鲜、冷链仓储物流、生鲜超市、食品检测部门等均对食材的新鲜度分析具有大量需求。据调研数据，家用冰箱市场产量已达8000万台，其中7000元以上的高端冰箱就占总产量的20%，且目前国内冰箱品牌都不含实时监测食材新鲜度功能。食材新鲜度监测迎来前所未有的发展机遇。

按照目前国内现有食品安全技术的普及度以及国家对智能电网水平提升的鼓励政策，本项目产业化后，食材变质预警技术性能将达到国际先进水平，产品性价比高，具有较强的市场竞争力，预计年产值可达亿元以上，产业化前景广阔。

## 2 创新点与优势

### 2.1 创新点

#### 1) 采用对消型光耦合电化学检测技术精准检测食材变质中产生的气体

食材变质中产生的气体浓度极低，尤其是刚开始发生变质时气体极为微量。此外评价食材变质程度的核心气体成分是氨气、硫化氢和乙醇，但食材本身散发出的气体成分较为复杂。因此通过异味实现食材新鲜度的评估需要传感器具有极高的灵敏度、低检测限和良好的气体识别特性。常规半导体气敏传感器对多气体的识别特性较差，而电化学气体传感器的检测限多在ppm（百万分之一）级别，均无法满足上述要求。采用自主研发的对消型光耦合电化学检测技术可显著提高电化学气体传感器的灵敏度和识别性能，并将其检测限拓展至80ppb以内，可实现食材变质初期的快速预警。

#### 2) 采用基于锰系参比电极的平板式电化学气体传感器结构

基于钇稳定氧化锆（YSZ）电解质的电化学气体传感器具备较好的抗湿和耐腐蚀能力，长期稳定性较好，但市面上该类传感器因采用白金参比电极导致传感器结构必须设计为内空腔型，传感器制备工艺较为复杂，国内只有少数几家结构掌握了制备工艺。而本项目因采用锰系参比电极，可使得传感器转变为平板式结构，一方面简化了传感器制备工艺，另一方面有利于整体传感器芯片与微加热板的集成。相关技术使得整体传感器体积小、功耗低并且适合规模化制备。

### 3) 发明了基于叠层共烧方法的气体传感器制造技术制备集成化传感器芯片

该制造技术将微加热板、氧化铝衬底、钇稳定化氧化锆（YSZ）电解质、参比电极与敏感电极全部集成为 $2.8\text{cm} \times 0.2\text{cm} \times 0.1\text{cm}$ （长×宽×厚）的薄片，并且各层之间结合良好，具备良好的抗震和耐化学腐蚀能力。采用该技术使得传感器具备优异的稳定性与较高的集成度。

### 4) 采用泵控的方式采集被测对象散发出的气体

以往相关报道的气体采集方式主要是基于气体自主扩散，导致检测速率偏低，检测信号受被测环境气流影响。本项目中设计的预警仪采用专门的微型蠕动气泵恒流抽取定量的气体，使得被测对象的微量气体快速接触传感器阵列提高了检测速率，同时也避免了流速变化带来的噪音，提高了最终信号的可靠性。

### 5) 采用功能模块集成化技术设计制造检测仪

检测仪构建方面采用了传感器、光激发、泵吸等多个功能模块集成化技术。相关设计使得各功能部件成为独立的模块，一方面便于规模化制造，另一方面有利于后期检测仪的维护和升级换代。

## 2.2 优势

相比国内外报道的同类产品，本产品具有如下优势：

(1) 气体检测精准度、小型化、集成度、自动化程度等方面能达到了国内外一线产品的水平，尤其食材早期变质预警方面具有独特的优势。

(2) 在食材变质预警方面，采用了先进的气体检测技术实现食材变质过程中微量气体的精准检测，检测结果无需经过复杂的算法处理，降低了整体数据的处理量，避免了同类产品经常出现的数据处理冗余现象。

(3) 与同类产品相比，本产品能够在高湿密闭环境中长期稳定工作，可实现储藏仓库、冰箱环境下对各种食材新鲜度的在线监测。

(4) 通用模块化结构有利于整体产品的维护、升级和个性化定制，拓宽了产品的适用范畴。

(5) 技术上拥有完全自主知识产权，具有通用性和灵活性，可进行不断的研发，形成完整的产品系列。

## 3 实现方案简介

### 3.1 设计原理

本产品基于自主研发的微型电化学气体传感阵列，结合光耦合技术进一步提高传感阵列检测性能，利用XG-Boost模型处理传感器信号，实现不同食物新鲜度的分析。食

物品质检测仪主要由三部分组成：气体传感器模块、光泵阀加热控制模块、数据采样控制模块。工作流程图如图3.1所示。气体传感器模块将所测传感器数据经数据采集控制模块传输到上位机。通过控制电磁阀和微型采样泵抽取食物密闭环境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）。

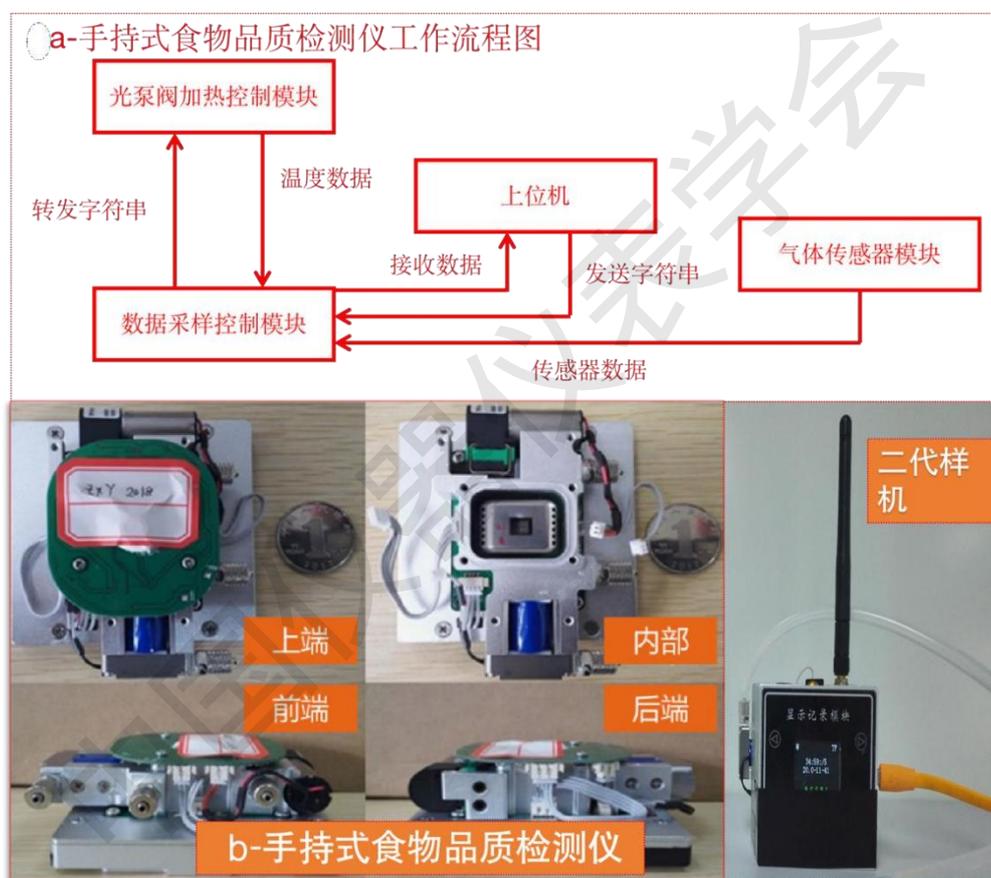


图 3.1 本研究手持式食物品质检测仪:a.手持式食物品质检测仪工作流程图；b.手持式食物品质检测仪实物图

## 3.2 设计方法

### 3.2.1 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，针对与食物新鲜度相关的气味分子的性质研究，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，该传感阵列对硫醇、萘烯类化合物、氨气等食物腐败相关的气味分子具有高选择性响应。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 $27\text{mm} \times 2\text{mm} \times 1\text{mm}$ （长度\*宽度\*厚度），传感器结构与实物图如图3.2所示。

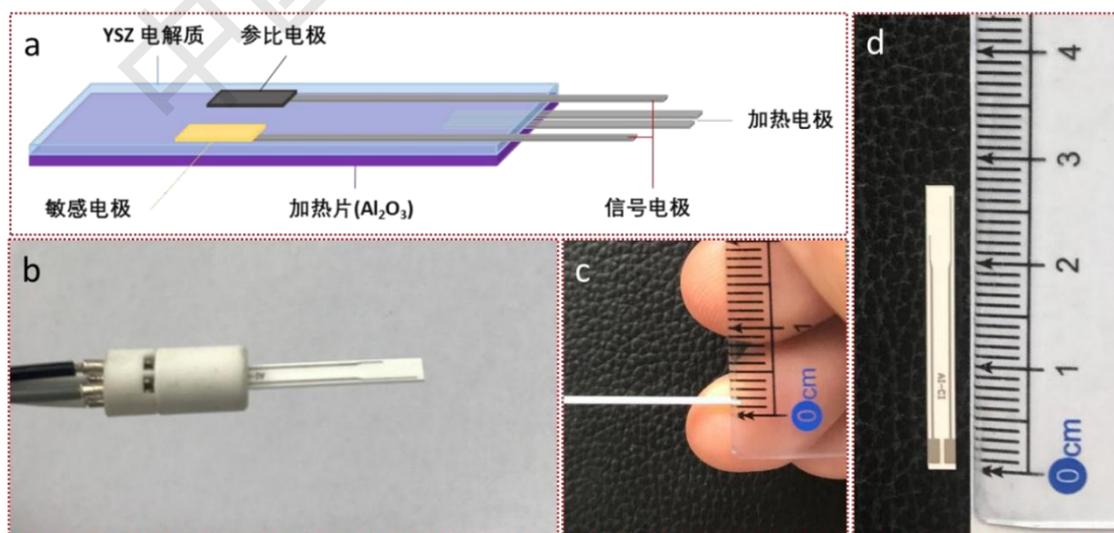


图 3.2 基于 YSZ 固体电解质的食物品质检测传感器: a.传感器结构图; b.传感器外形; c-d. 传感器尺寸

### 3.2.2光泵阀加热控制系统

本项目设计的光泵阀加热控制系统主要包括紫外控制电路、三通阀控制电路、控温电路、测温电路、负压泵控制电路。通过控制三通阀和微型采样泵抽取一定量的待测食品附近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，检测完毕后控制三通阀和微型采样泵将样品室中的气体排出。其中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。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。1.紫外光控制电路和三通阀控制电路的原理一样，12V电压经过LDO后直接接紫外光灯和三通阀，有LDO的使能端控制其通断；2.控温电路使用12V电压接到一个大大功率开关（VN920B-E）上，由使能端控制其通断形成PWM波去控制陶瓷加热片；3.测温电路由铂测温电阻负责测温，将铂测温电阻接到运放的负反馈回路里，测温电阻在测温过程中温度改变导致其电阻改变从而影响运放增益，导致运放输出电压发生变化，然后由ADC去采集其电压然后反馈到PWM占空比的变化。4.负压泵电路。STM32的ADC无法直接驱动负压泵，在负压泵和STM32的ADC之间加上跟随器提高带载能力。

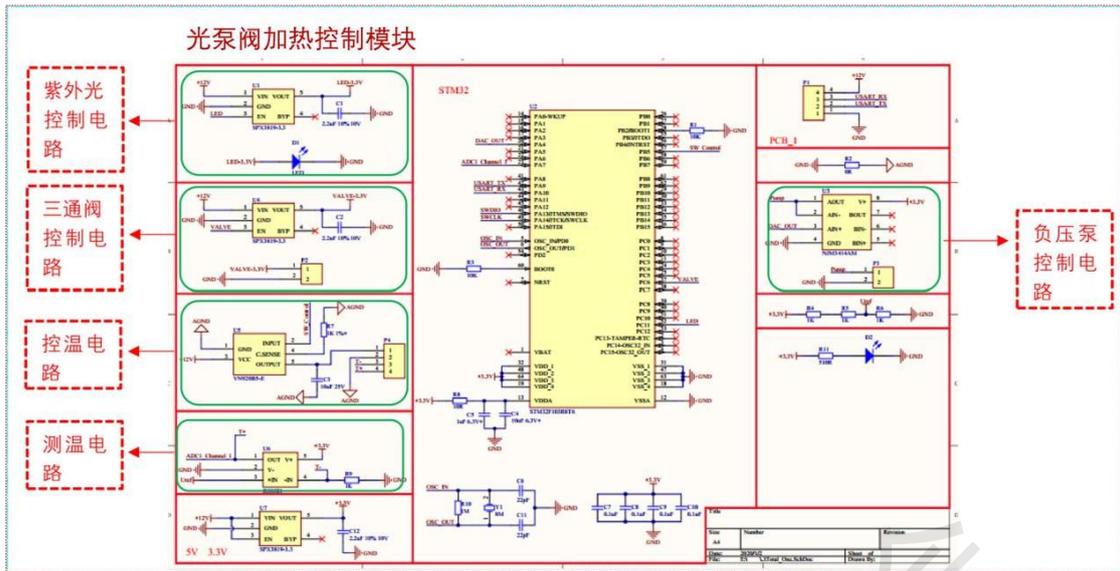


图 3.3 光泵阀加热控制模块电路图

### 3.2.3 数据采集控制系统

本项目设计的数据采集控制系统主要包括电源电路、采样电路、串口通信电路。电源电路由12V输入，分别由电源芯片生成+5V、-5V、3.3V、+2.5V、-2.5V电压，3.3V给单片机供电，+2.5V、-2.5V主要给AD620仪表运放供电；采样部分由六个仪表运放组成，共六路。每一路信号先经由AD620前面的RC低通滤波器，然后输入到AD620，增益为一，之后在接入STM32的ADC1（ADC1共用16路通道）的其中一路采样通道中，将采集到的数据在结果八阶巴特沃斯低通数字滤波器中再一次滤波。

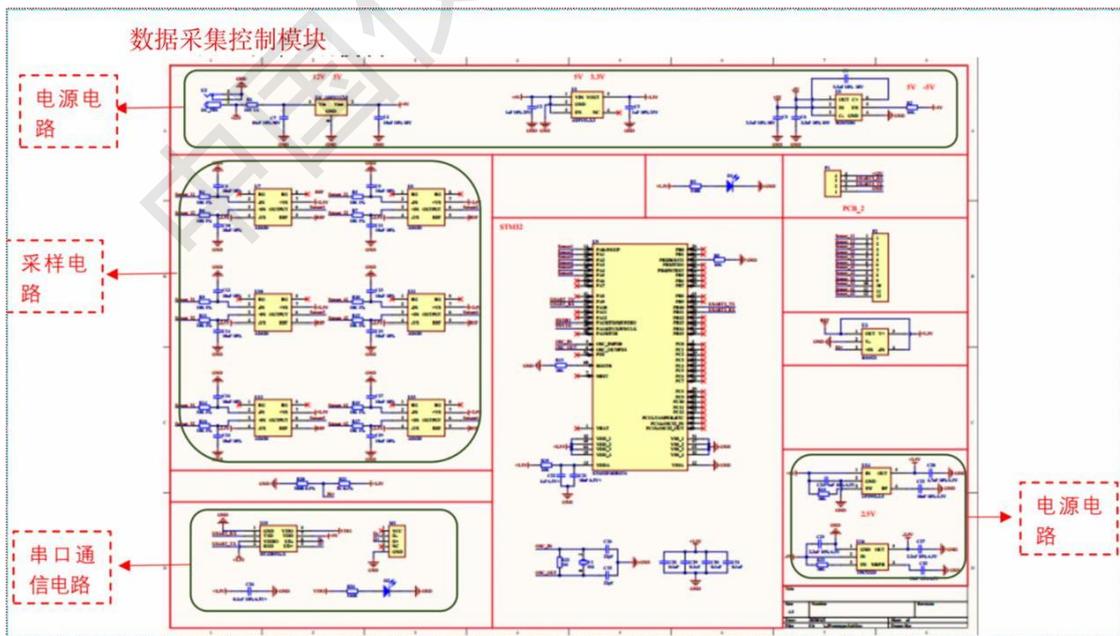


图 3.4 数据采集控制模块电路图

## 4 实验验证过程

### 4.1 模拟气体测试

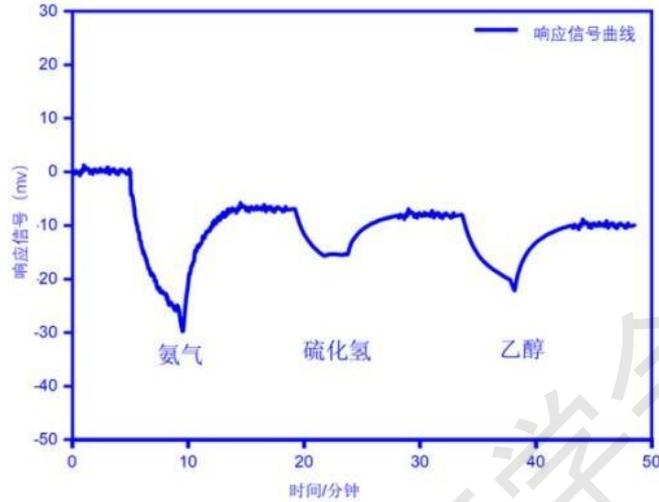


图 3.5 检测仪对三种气体标志物的响应信号

为了表征传感器对食物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食材新鲜度相关的模拟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，测试结果如图3a所示。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0.8ppm氨气最为敏感，响应信号达30mV，对同浓度乙醇和硫化氢的响应值分别为15mV和10mV。

### 4.2 不同食材新鲜度检测

为了表征传感器对真实食材的判别准确度，经实验室标定分别选取三种不同新鲜程度的食材，使用本项目中的手持式食品检测仪进行测试，得到三种新鲜程度对应的响应结果如图3.6所示。随着食材由新鲜到次新鲜到腐败的演变，由于食材腐败后特征气体的释放逐渐增多，以及在食材在周围的累积，传感器暴露在三种新鲜程度的食材释放出混合气体氛围中时响应信号呈明显的升高趋势。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。

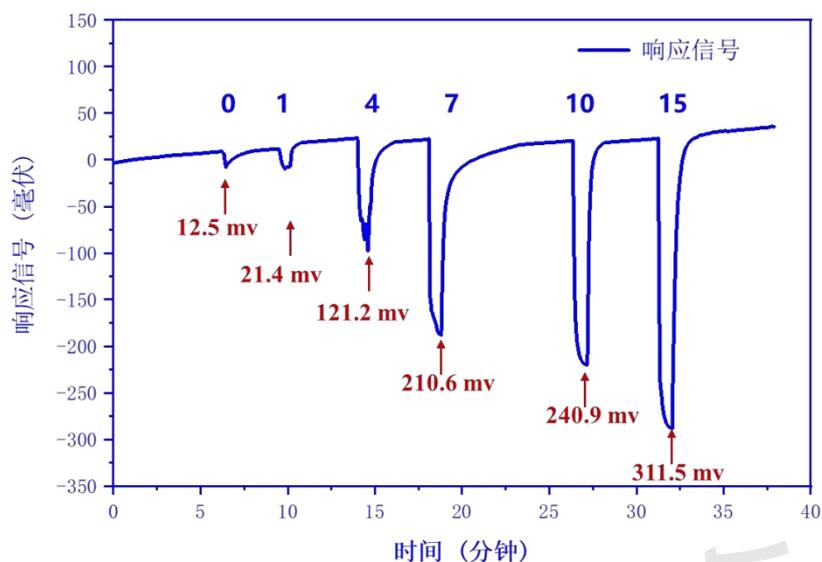


图 3.6 检测仪对食材挥发出来的气味的连续监测

食品品质检测仪还可以用于针对食材新鲜程度的连续性监测，可以放置在食材储存空间周围，设置为间隔一段时间进行气味采集与新鲜度分析，采集到的传感器响应信号值与设定的阈值进行比较。如图3.7所示，针对一份新鲜食材（包括水果、蔬菜、肉类），储存在冰箱中，设置食品检测仪使其分别在第0、1、4、7、10、15天采集食材周围的气味信号，在储存期间传感器的响应信号逐渐增加，表明食材腐败相关的气味分子释放加剧。在实际应用中，用户可以根据自身对食材新鲜程度的要求情况设置警报阈值，当传感器的响应信号（对应食物腐败程度）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。

#### 参考文献:

- [1] 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[D]. 浙江:浙江大学,2019.
- [2] Marshall D L , Wiese-Lehigh P L , Wells J H , et al. Comparative Growth of *Listeria monocytogenes* and *Pseudomonas fluorescens* on Precooked Chicken Nuggets Stored under Modified Atmospheres 1[J]. *Journal of Food Protection*, 1991, 54 ( 11 ) :841-843.
- [3] Alaejos M S , Verónica Pino, Afonso A M . Metabolism and toxicology of heterocyclic aromatic amines when consumed in diet: Influence of the genetic susceptibility to develop human cancer. A review[J]. *Food Research International*, 2008, 41 ( 4 ) :327-340.