

引用格式:管海翔,陈娟,祁欣. 基于高灵敏度电化学传感器的有害气体检测系统设计[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020,47(2):107-114.

GUAN HaiXiang, CHEN Juan, QI Xin. A measurement system for harmful gases based on a high sensitivity electrochemical sensor[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(2):107-114.

基于高灵敏度电化学传感器的有害气体检测系统设计

管海翔 陈娟* 祁欣

(北京化工大学 信息科学与技术学院, 北京 100029)

摘 要: 针对低浓度有害气体实时监测的问题,采用高精度电化学气体传感器,设计了用于检测低浓度 CO、NO₂ 的环境有害气体检测系统,将卡尔曼滤波与小波滤波相结合对存在噪声的微小信号进行提取,并将嵌入式技术与 Web 技术相结合构建了实时低浓度 CO、NO₂ 的有害气体检测系统。通过研究电化学气体传感器特性,设计了恒电位操作电路和 nA 级电流检测电路。针对标定过程中存在有害气体污染等问题,设计了更加安全的标定实验。所设计系统实现了 10⁻⁶ 级电化学传感器的驱动、检测、信号处理远传和网络查看监控数据等功能,检测系统具有良好的精度和友好的用户界面。

关键词: 电化学传感器; 有害气体; 卡尔曼-小波滤波; 嵌入式系统

中图分类号: TP212.2 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.02.015

引 言

有害气体污染问题在各行业日益受到广泛关注和重视。环保部大气污染物控制标准中对二氧化硫、二氧化氮、一氧化碳、臭氧和颗粒物 5 种物质提出了浓度限值^[1],其中一氧化碳、二氧化氮是化工生产、采矿、密闭空间、生产车间等环境中的主要有害气体^[2-3]。超过控制标准的一氧化碳、二氧化氮会造成人体急性损害目前已成为共识。有研究表明反复接触低浓度的有害气体也会造成严重的慢性损伤^[4-6]。美国加州的一项研究认为 NO₂ 污染物和婴儿死亡有显著相关性^[7]。有研究表明,大气中 NO₂ 浓度每增加 10 μg/m³,非意外急救风险增加 0.42%^[8]。上海一项研究显示 NO₂ 浓度每上升 10 μg/m³,因呼吸疾病新发缺课学生增加 11.65 人^[9]。北京协和医院的相关研究显示,环境中 NO₂ 浓度每增加 10 μg/m³,肺活量降低 10~40 mL^[10]。因此检测未超标或临界超标的有害气体对尽早控制有害气体污染,降低潜在疾病风险,提高人们的健康水平和生活质量有现实

意义。

目前针对一氧化碳的定量检测方法主要有非分散红外法、气相色谱法和电化学法,针对二氧化氮的定量检测方法主要有分光光度法、差分吸收光谱法、气相色谱法和电化学法。其中分光光度法需要通过化学实验采样染色,难以实现在线测量;差分吸收光谱法和非分散红外法检测仪器体积大、价格昂贵;气相色谱设备价格昂贵,且操作复杂,需要专业培训后方能使用,因此难以广泛应用。电化学气体传感器目前虽然存在使用寿命有限、有一定漂移的问题,但传感器体积较小、价格低,已经在许多检测任务中被广泛使用。近年来电化学气体传感器在结构和材料设计上发展迅速^[11-12],可以预见未来其在使用寿命、精度和价格方面相对其他方法的优势将进一步提高。

本文基于电化学气体传感器的检测方法,设计了一种可通用于二、三、四电极的电化学传感器操作电路,该电路可用于氧化或还原反应的电化学气体传感器的驱动。针对 nA 级电流信号检测中的噪声问题,采用将卡尔曼滤波与小波滤波相结合的方法,提取噪声下的有效信号。针对有毒气体标定中存在的安全问题,基于生态环境部大气实时监测数据,设计了一种大气有害气体传感器系统的标定实验方法,降低了实验风险和对实验环境及设备的要求。

收稿日期: 2019-09-17

第一作者: 男,1993 年生,硕士生

* 通信联系人

E-mail: jchen@mail.buct.edu.cn

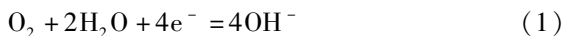
在此基础上,采用嵌入式系统和 Linux 工作站,实现了有害气体的在线测量、数据存储、基于网络远程查看实时检测数据和历史数据分析等功能。

1 电化学传感器原理及选型

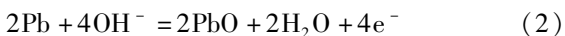
1.1 两电极电化学传感器原理

两电极传感器主要由毛细孔、电解液、工作电极、反电极组成,其工作原理即原电池工作原理,氧气通过毛细孔进入传感器,发生的化学反应为

工作极



反电极



总反应



1.2 三电极、四电极电化学传感器原理

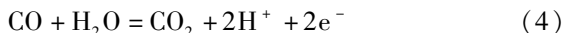
三电极、四电极传感器主要由毛细孔、过滤器、电解液、催化剂组成。气体自由扩散通过毛细孔进入传感器,传感器内部设计有一个过滤层用于过滤硫化氢、二氧化硫、氢气等气体,防止对被测气体带来交叉干扰,以提高传感器的抗干扰能力。被测气体在工作电极与电解液的交界界面上发生反应,并在与反电极之间的回路中形成感应电流。

三电极传感器包括感应电极、反电极和参考电极。被测气体在感应电极上发生氧化还原反应后会产生与气体浓度成比例的恒定电流。反电极上流入电流,用于还原或氧化感应电极上被反应的物质,与感应电极共同形成电化学回路。参考电极用于保持工作电极在恒定的电位。

四电极结构在工作电极、反电极、参考电极的基础上增加了一个辅助电极,辅助电极在设计上不与被测气体反应,但辅助电极与工作电极都会受温度、气压、交叉气体等其他干扰因素的影响。因此通过辅助电极的信号对测量结果进行校准,与三电极传感器相比,从理论上来说四电极传感器在测量低浓度气体时有较高的稳定性和灵敏度。三电极、四电极传感器结构如图 1 所示。

三电极、四电极一氧化碳电化学传感器反应方程如下。

工作极



反电极

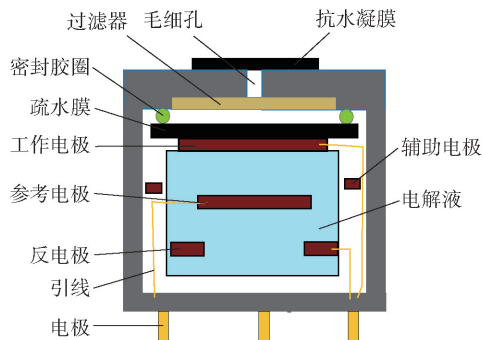
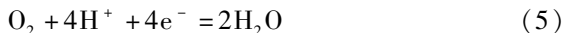


图 1 三电极、四电极传感器结构

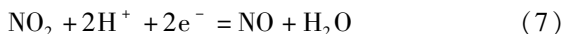
Fig. 1 Structures of the three-electrode and four-electrode sensors

总反应

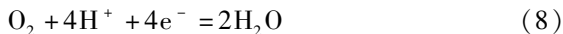


三电极二氧化氮电化学传感器反应方程如下。

工作极



反电极



总反应



1.3 浓度算法

电化学传感器在量程范围内的输出电流信号与气体浓度成线性关系,需要根据相关的公式计算实际气体浓度。

对于采用毛细孔设计的两电极氧气电化学传感器,输出存在轻微的非线性,其特性曲线满足公式

$$S = K \ln \frac{1}{1 - C} \quad (10)$$

式中, S 为纠正零点漂移后的输出信号, C 为氧气实际浓度, K 为系数。则经过零点标定和非线性校正的氧气浓度计算公式为

$$C = 1 - \frac{1}{e^{\frac{S}{K}}} \quad (11)$$

$$S = K_0(y - b) \quad (12)$$

式中, y 为未校准零点时输出, b 为零点输出。根据式(10)~(12)可以计算出气体浓度,这些公式可用于两电极氧气传感器和三电极一氧化碳传感器。

四电极传感器可以通过辅助电极校准输出数据以达到更好的测量效果,四电极二氧化氮传感器输出值计算公式为

$$Y_{\text{gas}} = Y_s - XY_a \quad (13)$$

式中, Y_{gas} 为基线补偿后的气体信号, Y_s 为感应电极信号, Y_a 为辅助电极信号, X 为零点时输出增益。

经过零点标定即可计算出 X 。则当传感器灵敏度为 K 时,测量浓度值为

$$S = KY_{\text{gas}}$$

(14)

四电极一氧化碳传感器与其他四电极传感器略有不同,其感应电极对氢气和一氧化碳均有输出,辅助电极则只对氢气有输出。使用不同浓度的氢气和一氧化碳标定后可以得出一氧化碳浓度计算公式。

输出值计算公式为

$$Y_s = A_{[\text{CO}]} + B_{[\text{H}_2]}$$

(15)

$$Y_a = C_{[\text{CO}]} + D_{[\text{H}_2]}$$

(16)

式中, $A_{[\text{CO}]}$ 为一氧化碳在某一标定气体浓度下的感应电极输出系数, $B_{[\text{H}_2]}$ 为存在氢气干扰时一氧化碳传感器的氢气系数;同理, $C_{[\text{CO}]}$ 和 $D_{[\text{H}_2]}$ 为传感器在另一浓度标定气体中的辅助电极输出系数。

通过计算可解出一氧化碳浓度

$$C_m = \frac{Y_s D_{[\text{H}_2]} - Y_a B_{[\text{H}_2]}}{A_{[\text{CO}]} B_{[\text{H}_2]} - B_{[\text{H}_2]} C_{[\text{CO}]}}$$

(17)

对于存在氢气干扰的环境,使用不同浓度的氢气、一氧化碳进行标定,则可以得出系数 $A_{[\text{CO}]}$ 、 $B_{[\text{H}_2]}$ 、 $C_{[\text{CO}]}$ 、 $D_{[\text{H}_2]}$ 的值。将以上系数代入式(17)即可计算出一氧化碳浓度。对于不存在氢气干扰的环境,只需要对一氧化碳传感器进行零点标定则可以确定系数的值,再按照四电极标定公式(式(13)、(14))可以完成标定。

1.4 传感器主要性能参数

本文设计的系统主要用于在大气、车间、封闭舱室等条件下检测低浓度有害气体,因此需要选用高

灵敏度、高稳定性的传感器,对于传感器量程的要求较小。经过调研对比目前国内外同类传感器,本文选用了 4 种传感器用于测量氧气、一氧化碳、二氧化氮 3 种气体,它们的参数性能见表 1。

表 1 传感器选型表
Table 1 Sensor selection table

传感器类型	灵敏度	量程	响应时间/s	噪声
两电极氧气	0.2%	0~30%	15	0.1%
三电极一氧化碳	$<1 \times 10^{-6}$	$(0 \sim 2000) \times 10^{-6}$	30	1×10^{-6}
四电极一氧化碳	6×10^{-9}	$(0 \sim 1000) \times 10^{-6}$	25	4×10^{-9}
四电极二氧化氮	15×10^{-9}	$(0 \sim 1000) \times 10^{-6}$	60	15×10^{-9}

2 传感器系统设计

2.1 硬件系统设计

硬件系统由传感器、恒电位电路及信号放大电路、AD 采样电路、微控制器和电源电路组成。传感器恒电位和放大电路用于操作传感器正常的工作状态,并将传感器输出的电流信号转换为合适的电压信号。AD 采样电路使用 ADS1115 芯片,通过 I²C 编程,配置其工作在单端输入,低速转换模式下,采样速率 8 次/s,分辨率 0.062 5 mV,配合放大电路可以满足对传感器信号的测量,下位机数据同时通过 UART 传输至上位机用于数据存储和进一步分析。硬件系统结构如图 2 所示。

2.2 传感器恒电位及放大电路

传感器恒电位电路的好坏影响传感器工作的灵

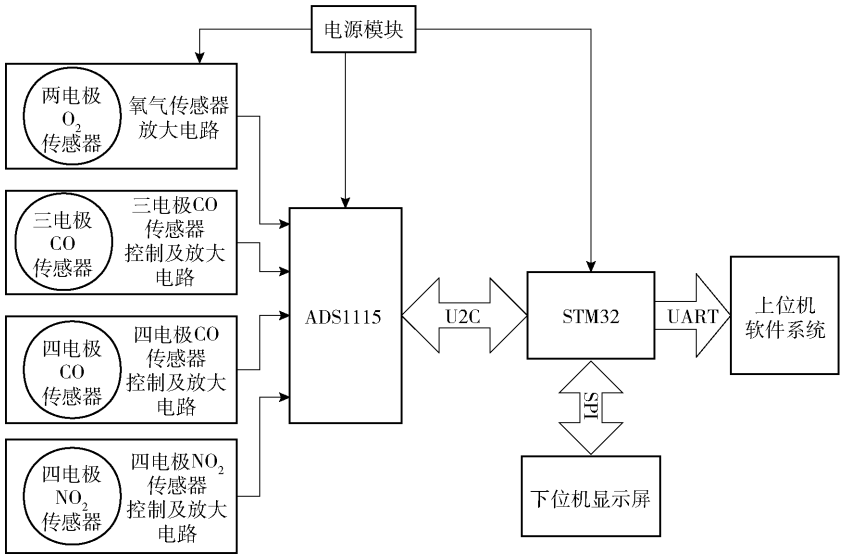


图 2 硬件系统结构图
Fig. 2 Hardware system structure

敏度、线性度、稳定性等指标。传感器放大电路需要将传感器输出的电流信号进行放大,并提供给 AD 采样系统。

两电极氧气传感器为原电池工作原理,不需要控制电路,在空气中输出信号为 0.1 mA 左右的电流信号。三电极、四电极气体传感器为电解型电化学传感器,根据其工作原理,随着反应的进行电极附近的反应物会不断减少,生成物增加,随着浓度的积累电极的电位就会变化。

当电极电位维持在恒电位设计区间时,传感器的输出电流只与被测气体浓度有关,当传感器工作电压偏离,其输出电流不仅与被测气体浓度有关,且受工作电压影响。因此要使得传感器输出信号仅与被测气体浓度相关,需要通过参考电极保持传感器工作极电位稳定。对于有偏置电压的传感器,其工作电极与参考电极之间的电位差为偏置电压,对于无偏置电压的传感器,则要求工作电极与参考电极之间的电位差为 0。因此需要为三电极、四电极电化学传感器设计恒电位电路。恒电位电路需要在反电极上提供足够的电流流入,以保证工作电极上化学反应的正常进行,同时保证电极上电位的稳定^[13]。

2.3 软件系统设计

软件系统分为上位机软件和嵌入式系统两部分。嵌入式系统程序运行于 STM32 单片机上,主要完成对 ADS1115 芯片的编程,读取模数转换(ADC)芯片的转换结果发送至上位机用于进一步的数据分析和处理。软件系统框图如图 3 所示。

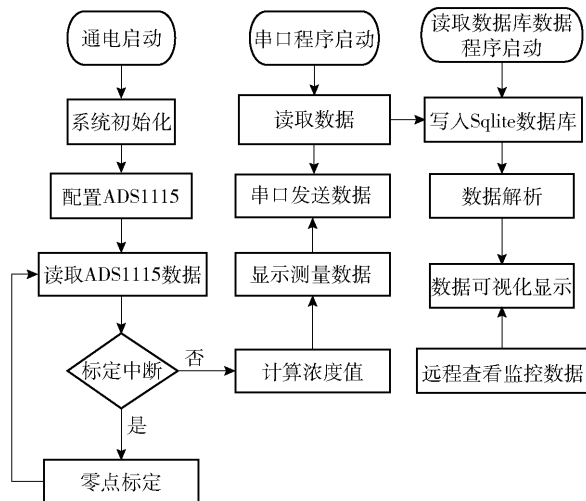


图 3 软件系统结构图

Fig. 3 Software system structure

系统通电后嵌入式系统自动启动,并配置 I²C 接口、显示屏等设备。嵌入式系统依次读取各通道上 AD 采样结果,并发送至上位机。当触发标定中断则进入零点标定程序。

上位机系统实现检测数据保存、历史数据查看分析、远程查看实时数据的功能。上位机系统基于 Linux 和 Python 开发,主要完成数据采集、处理、存储分析和显示的功能。

上位机程序启动后开始读取串口数据,并将从嵌入式系统读取的数据进行数据解析和处理,处理后数据存入 Sqlite 数据库用于进一步分析。本文使用开源软件,搭建了基于 Superset 的数据可视化系统。通过网页可以查看历史数据并导出分析数据。

3 传感器信号滤波

在实验中发现采集的传感器数据存在许多尖峰值,信号高频跳较多。电化学气体传感器响应时间一般在 1~60 s,因此可以判定输出中这些高频信号为放大电路及恒电位电路中的噪声。由于采用的气体传感器输出信号较小,原始信号中的有效信号已经被电路中的噪声覆盖,需要对输出数据进行滤波处理,还原传感器的真实输出信号。放大电路中的噪声主要来源为运放热噪声,其噪声分布满足高斯分布,而气体变化过程相对缓慢,因此可以采用低通滤波对数据进行处理。被测对象为大气中的有害气体,其浓度变化是受多种因素影响的随机过程。在以上前提下,经对比几种常见滤波方法后本文使用基于卡尔曼滤波和小波滤波相结合的信号滤波方法。

卡尔曼滤波是一种可以用于非平稳随机过程的线性滤波器,根据对上一时刻系统状态的预测值和当前时刻的观测值,融合两者的不确定性获得最优估计值,其计算过程分为预测过程和更新过程,计算方程如下。

预测过程

$$\hat{X}'_k = A\hat{X}'_{k-1} + Bu_{k-1} \quad (18)$$

$$P'_k = AP_{k-1}A^T + Q \quad (19)$$

更新过程

$$K_k = P'_k H^T (HP'_k + R)^{-1} \quad (20)$$

$$\hat{X}_k = A\hat{X}'_k + K_k(Z_k - H\hat{X}'_k) \quad (21)$$

$$P_k = (I - K_k H)P'_k \quad (22)$$

式中, \hat{X}'_k 为当前时刻的预测值, \hat{X}'_{k-1} 为上一时刻预测值; u 为控制输入; A 为状态转移矩阵; B 为控制

矩阵; P'_k 为卡尔曼估计的协方差矩阵; Q 是均值为 0,服从正态分布过程噪声的协方差矩阵; H 为测量矩阵; R 是均值为 0,服从正态分布测量噪声的协方差矩阵; \hat{X}_k 为卡尔曼滤波后的预测值。该滤波问题中 A 、 H 为 1,输入 u 为 0。

小波滤波在傅里叶变换的基础上能够更好地保留突变信号,在抑制高频噪声的同时保留变化的信号。采用小波阈值去噪,对经过卡尔曼滤波的信号进行小波分解后采用软阈值函数处理,利用软阈值函数算法可以进一步平滑曲线^[14];再经过小波逆变换重构信号,得到卡尔曼-小波滤波后的信号。对于存在噪声的被测信号,卡尔曼-小波滤波相对其他方法有更好的效果^[15]。

本文对一段共计 26 万点的气体传感器真实测量数据进行滤波处理。

图 4(a) 为未经滤波处理的原始数据,图 4(b)

为均值滤波处理后的数据,图 4(c) 为中值滤波处理后的数据,纵坐标为 ADC 量化值。可以看出,使用均值滤波、中值滤波的方法在一定程度上减少了噪声信号,但信号波动幅度仍然较大,且两种方法用时较长,影响在线测量效果。

图 4(d) 为使用卡尔曼滤波处理后的数据,卡尔曼滤波用时 2.83 s,滤波后基本消除了峰值噪声,同时曲线趋势明显,能较好地体现变化过程。图 4(e) 为使用小波滤波处理后的数据,小波滤波用时 0.22 s,滤波后还存在一定尖峰噪声。图 4(f) 为卡尔曼-小波滤波方法处理后的信号,结果显示采用卡尔曼-小波滤波能够在卡尔曼滤波的基础上进一步平滑曲线,减少噪声,同时与卡尔曼滤波相比,信号抖动幅度进一步减小,气体真实变化过程得到体现,滤波后信号特点符合电化学气体传感器的实际输出特性。

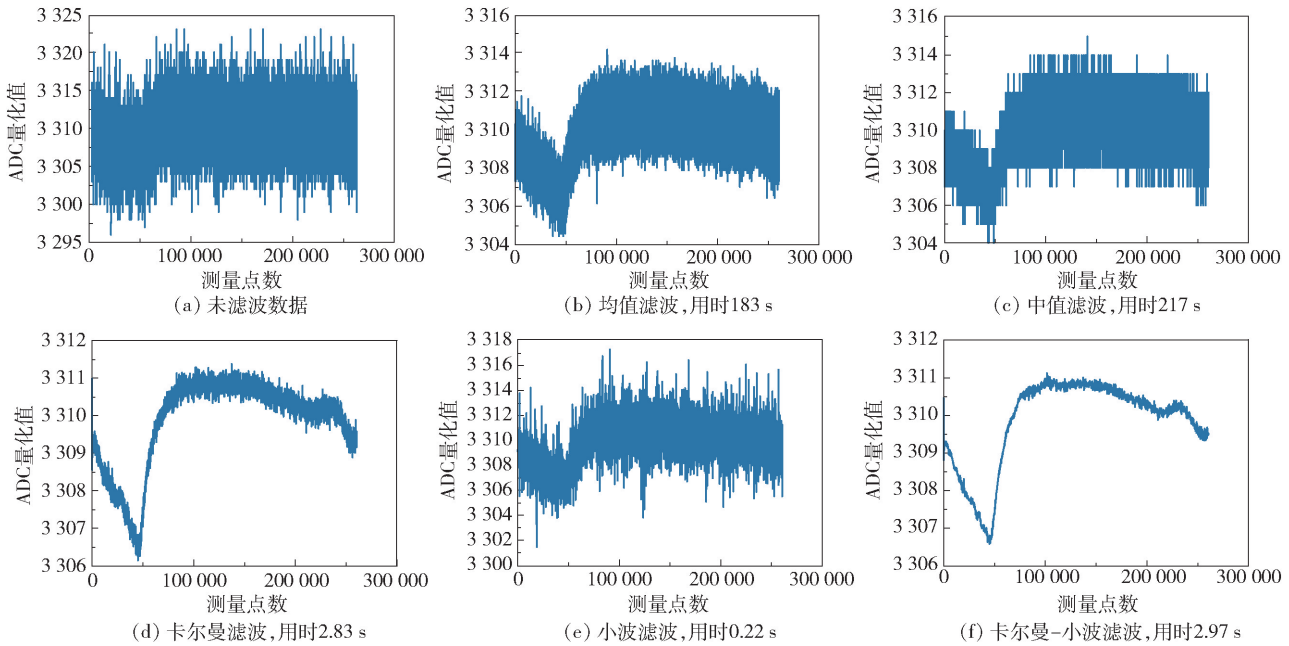


图 4 不同滤波方法的效果及用时比较

Fig. 4 Comparison of the effect of different filtering methods and times

4 标定及验证

为避免损坏传感器,首先在不安装传感器的情况下对硬件电路进行测试,将参考电极与反电极短接后,各电路参考电极与工作电极之间的压差均小于 1 mV,满足无偏置恒电位电路小于 7 mV 的要求。通过信号器发生与示波器测试放大电路,确保放大电路放大倍数与实际计算参数相符,在此基础上安装传感器并对传感器进行标定实验。

4.1 传感器标定

根据国家标准物质规定^[16],一氧化碳标准气体最低有效浓度为 $(1 \sim 5) \times 10^{-6}$,二氧化氮标准气体有效浓度为 $(10 \sim 5\,000) \times 10^{-6}$ 。当前大气一氧化碳浓度一般为 1×10^{-6} 左右,二氧化氮浓度长期保持在 0.5×10^{-6} 以下。使用标准物质存在标定浓度高、有害气体污染等问题。本文基于生态环境部数据中心的大气污染物实时监测数据设计标定实验,对传感器进行标定,以克服目前传感器标定中存在的问题。

标定实验中,传感器首次连接操作电路,通电 1 h 后待传感器稳定开始标定实验。使用氮气以 150 mL/min 的流速通过标定装置,待传感器稳定后,记录此时输出,重复 5 次取平均值,该值即为传感器零点。对于氧气传感器取另一标定点为浓度 20.9%、以大气为底气的氧气,从连续多日的测量结果中取 5 段测量数据,取平均值作为 20.9% 标定点。二氧化氮、一氧化碳传感器则根据生态环境部大气数据中心的实时监测数据,以最近的监测站点数据为标准数据。选择测得的最大 1 h 浓度数据作为另一标定点进行标定,其中一氧化碳为 1 mg/m^3 浓度点,二氧化氮为 $262 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 浓度点。根据标定公

式(10)、(13)、(14)、(17)可完成对传感器的标定工作。标定后在实验测量数据的范围内对传感器端点线性误差和最大相对误差进行评价对比。如图 5(a)所示,三电极一氧化碳端点线性误差为 6.5%,最大相对误差为 9.7%;图 5(b)中四电极一氧化碳端点线性误差为 1.5%,最大相对误差为 3.4%;图 5(c)中四电极二氧化氮端点线性误差为 24%,最大相对误差为 69%。

四电极一氧化碳传感器在辅助电极的补偿下,线性度和相对误差明显好于三电极。二氧化氮化学传感器由于在实验条件下有臭氧干扰,存在较大误差,需要对臭氧干扰进行补偿。

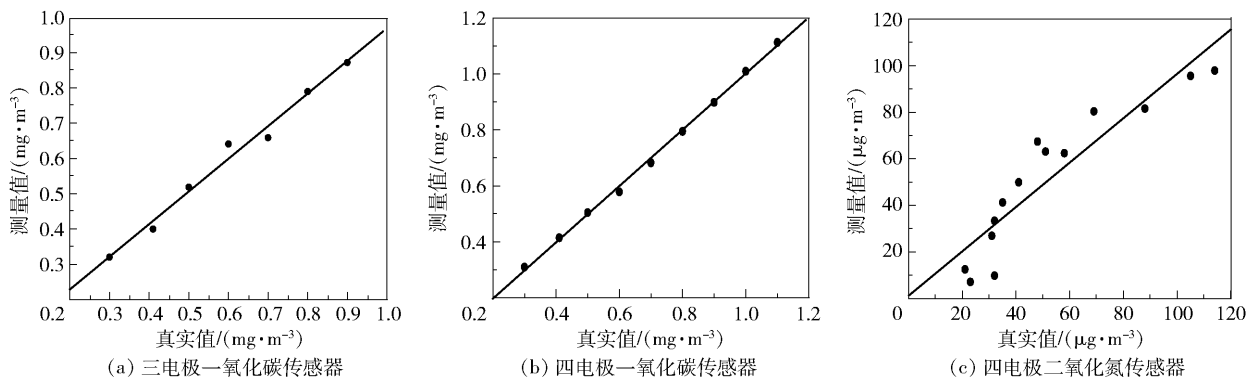


图 5 传感器标定数据

Fig. 5 Sensor calibration data

4.2 验证

以 2019 年 7 月 12 日 17 点至 7 月 13 日 10 点数据作为验证对象。验证数据如图 6 所示。

图 6(a)为氧气传感器输出,氧气传感器在大气中输出值应当稳定在 21% 附近。验证时间段内氧气传感器输出值为 21.5%,氧气传感器输出极差为 0.0124%,标准差为 0.0008%。

图 6(b)为三电极一氧化碳传感器的测量值和真实值。三电极一氧化碳传感器在验证时间段内输出变化范围为 $0.5 \sim 1.1 \text{ mg/m}^3$,表明验证时间段内测量值较好地跟踪了真实值的变化过程。测量值与真实值均方误差(MSE)为 0.0042 mg/m^3 。

图 6(c)为四电极一氧化碳传感器的测量值和真实值。四电极一氧化碳传感器在验证时间段内输出变化范围为 $0.5 \sim 1.2 \text{ mg/m}^3$,显示出验证时间段内测量值较好地跟踪了真实值的变化过程。均方误差为 0.0074 mg/m^3 。

图 6(d)为四电极二氧化氮传感器的测量值,图 6(e)为二氧化氮真实值,可以看出二氧化氮传

感器在验证时间段内趋势相同,但部分输出值偏离较大,主要原因为电化学二氧化氮传感器受臭氧交叉干扰较大。图 6(f)为臭氧浓度。选择臭氧浓度较低的部分验证二氧化氮传感器数据,在 2019 年 7 月 13 日 0 点到 4 点区间大气中臭氧浓度低于 $20 \text{ }\mu\text{g/m}^3$,二氧化氮测量值与真实值均方误差为 $92.09 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ 。

5 结论

本文针对低浓度有害气体在线检测的相关问题,基于新型高精度电化学传感器的工作原理,设计了可用于二、三、四电极的电化学气体传感器控制及测量电路,并将卡尔曼-小波滤波的方法运用于气体传感器输出信号,有效地提取出测量结果。针对低浓度有害气体传感器标定的相关问题,提出了利用大气污染物监测数据在大气中标定的方法对传感器进行标定,并将以上方法依托计算机技术构建了用于低浓度有害气体的实时检测系统。该系统对氧气测量稳定性标准差达到 0.0008%,对一氧化碳测

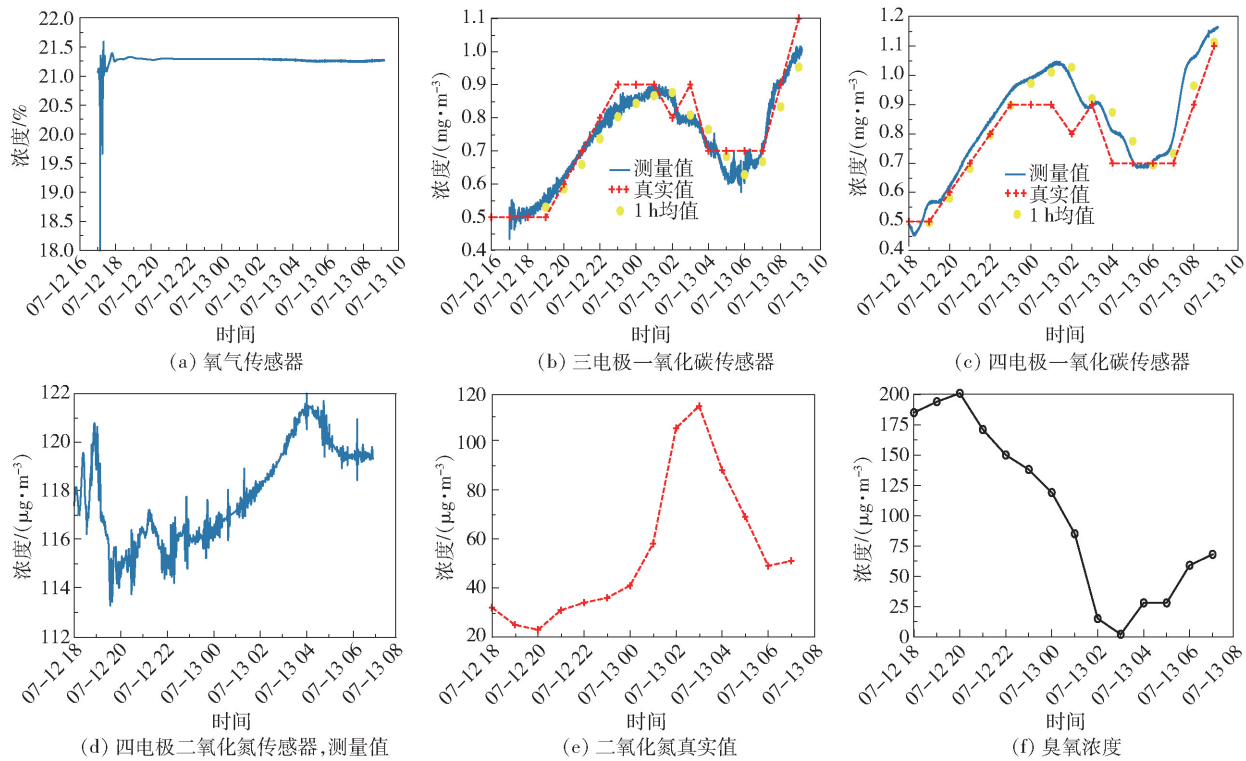


图 6 传感器验证数据

Fig. 6 Sensor validation data

量均方误差小于 0.0074 mg/m^3 ,对二氧化氮在臭氧浓度小于 $20\text{ }\mu\text{g/m}^3$ 时均方误差达 $92.09\text{ }\mu\text{g/m}^3$ 。以上结果表明本文的检测系统能够达到对低浓度一氧化碳、二氧化氮有害气体检测的精度要求,并且系统可以通过网络远程查看,历史记录可用于分析,为低浓度有害气体在线监测提供了一种解决方法。

参考文献:

[1] 环境保护部. 环境空气质量标准: GB3095—2012 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012: 3–4.
Ministry of Environmental Protection. Ambient air quality standards: GB3095—2012 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2012: 3–4. (in Chinese)

[2] MIHAJLOVIĆ Ž, MILOSAVLJEVIĆ V, MAODUŠ N, et al. System for monitoring concentration of NO₂ and CO gasses on landfill sites [C]// MIPRO, 2012 Proceedings of the 35th International Convention. New York: IEEE, 2012: 189–192.

[3] 牛玉红, 王国宏. 某水泥厂年产 100 万吨水泥粉磨站工程项目职业病的危害因素识别与分析[J]. 中国医药指南, 2016, 14(35): 293–294.
NIU Y H, WANG G H. Identification and analysis of occupational hazards in a cement plant project with annual output of 1 million tons of cement grinding station[J].

China Medical Guidelines, 2016, 14 (35): 293–294. (in Chinese)

[4] GOZUBUYUK A A, DAG H, KACAR A, et al. Epidemiology, pathophysiology, clinical evaluation, and treatment of carbon monoxide poisoning in child, infant, and fetus [J]. North Clin Istanbul, 2017, 4(1): 100–107.

[5] 韩明, 李广科, 桑楠. 慢性吸入二氧化氮诱发大鼠 DNA-蛋白质交联和微核效应[J]. 应用与环境生物学报, 2013, 19(6): 941–944.
HAN M, LI G K, SANG N. DNA-protein crosslinks and micronuclei induced by chronic nitrogen dioxide inhalation in rats [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2013, 19(6): 941–944. (in Chinese)

[6] 侯美伊. 二氧化氮吸入暴露对大鼠心肌线粒体损伤作用的研究[D]. 太原: 山西大学, 2015.
HOU M Y. The damage effect of NO₂ inhalation exposure on myocardial cell mitochondria in rats [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2015. (in Chinese)

[7] KLONOFF-COHEN H, LAM P K, LEWIS A. Outdoor carbon monoxide, nitrogen dioxide, and sudden infant death syndrome [J]. Archives of Disease in Childhood, 2005, 90(7): 750–753.

[8] 胡悦, 关茗洋, 赵冬, 等. 石家庄市大气 SO₂ 和 NO₂ 浓度与急救人次关联的时间序列分析[J]. 中华预防医学杂志, 2017, 51(4): 358–361.

- HU Y, GUAN M Y, ZHAO D, et al. Time-series analysis of association between SO_2 , NO_2 pollution and daily emergency room visits in Shijiazhuang [J]. Chinese Journal of Preventive Medicine, 2017, 51(4): 358–361. (in Chinese)
- [9] 应圣洁, 顾怡勤, 汪曦, 等. 大气污染与上海市闵行区学生因呼吸道疾病缺课关系的时间序列研究[J]. 环境与职业医学, 2018, 35(5): 394–399.
- YING S J, GU Y Q, WANG X, et al. Time-series analysis on association between air pollution and student absence caused by respiratory disorders in Minhang District of Shanghai [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2018, 35(5): 394–399. (in Chinese)
- [10] 王科富. 空气污染与肺部健康[D]. 北京: 北京协和医学院, 2016.
- WANG K F. Air pollution and lung health [D]. Beijing: Peking Union Medical College, 2016. (in Chinese)
- [11] MADURAIVEERAN G, SASIDHARAN M, GANESAN V. Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2018, 103: 113–129.
- [12] WAN H, YIN H Y, MASON A J. Rapid measurement of room temperature ionic liquid electrochemical gas sensor using transient double potential amperometry [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 242: 658–666.
- [13] 柯盼盼, 高云鹏, 何湘衡, 等. 新型低功耗宽量程精密恒电位仪设计[J]. 电子测量与仪器学报, 2017, 31(9): 1467–1474.
- KE P P, GAO Y P, HE X H, et al. Design of novel wide-range precision potentiostat with low power dissipation [J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2017, 31(9): 1467–1474. (in Chinese)
- [14] CHEN L M, XIE B. A new signal denoising method based on wavelet threshold algorithm [C] // 2016 2nd IEEE International Conference on Computer and Communications. New York: IEEE, 2017: 1961–1964.
- [15] CHEN Y, ZHAO Q L, HU B, et al. A method of removing ocular artifacts from EEG using discrete wavelet transform and Kalman filtering [C] // 2016 IEEE International Conference on Bioinformatics and Biomedicine. New York: IEEE, 2017: 1485–1492.
- [16] 国家标准物质管理委员会. 中华人民共和国标准物质目录[M]. 北京: 中国计量出版社, 2010: 155–156, 192–193.
- National Standard Material Management Committee. Catalogue of standard material of the People's Republic of China [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2010: 155–156, 192–193. (in Chinese)

A measurement system for harmful gases based on a high sensitivity electrochemical sensor

GUAN HaiXiang CHEN Juan* QI Xin

(College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to overcome difficulties in the real-time monitoring of low concentrations of harmful gases, we have used a high-precision electrochemical gas sensor to design a detection system for environmentally harmful gases and used the device to detect low concentrations of CO and NO_2 . A Kalman filter and a wavelet filter were combined to extract weak signals from noise. Embedded technology and Web technology were combined to build a real-time harmful-gas detection system. By studying the characteristics of the electrochemical gas sensor, a potentiostatic operation circuit and a nA current detection circuit were designed. Furthermore, in order to tackle the problems of harmful gas pollution during the calibration process, a safer calibration experiment was designed. The system realizes the functions of a 10^{-6} level electrochemical sensor, detection, signal processing, and data monitoring by means of the network. The detection system has good precision and a user-friendly interface.

Key words: electrochemical sensor; harmful gases; Kalman-wavelet filtering; embedded system