PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY

OPEN ACCESS

Tomasz ADRIKOWSKI
ORCID: 0000-0001-5984-7669
DOI: 10.15199/48.2025.11.42

Metoda kalibracji zera czujnika elektrochemicznego stężenia NO_2 Alphasense NO2-B43F bazująca na serii pomiarów niskich stężeń w powietrzu atmosferycznym

The zero-offset calibration method of the Alphasense NO2-B43F electrochemical NO2 concentration sensor based on measurements series of low concentrations in atmospheric air

dr inż. Tomasz Adrikowski, Politechnika Śląska, Katedra Elektrotechniki i Informatyki, ul. Akademicka 10, 44-100 Gliwice
Adres do korespondencji: tomasz.adrikowski@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono procedurę kalibracji zera elektrochemicznego czujnika Alphasense NO2-B43F, przeznaczoną do przeprowadzenia cyklicznej korekcji wyników, w trakcie eksploatacji czujnika w zastosowaniu do pomiaru niskich stężeń NO2 występujących w powietrzu atmosferycznym. Procedura wykorzystuje korelacyjną metodę korekcji temperaturowego dryftu zera, która bazuje na statystycznej analizie długoterminowej serii pomiarów oraz wskazań wzorcowych pochodzących z certyfikowanej stacji pomiaru zanieczyszczeń powietrza.

Słowa kluczowe: czteroelektrodowy czujnik elektrochemiczny, czujnik niskich stężeń NO2 Alphasense NO2-B43F, temperaturowy dryft zera, zanieczyszczenie powietrza, monitorowanie dwutlenku azotu w terenie

Abstract: The article presents the zero-offset calibration procedure of the Alphasense NO2-B43F sensor, which is intended for cyclical correction of results during the operation of the sensor in the measurement of low concentrations of NO2 in the atmospheric air. The procedure uses the correlation method of temperature drift correction of the zero-offset, which is based on a statistical analysis of a long-term series of measurements and reference indications from a certified air pollution measurement station.

Keywords: four-electrode electrochemical sensor, low-concentration NO2 sensor Alphasense NO2-B43F, the zero-offset temperature drift, air pollution, in-field nitrogen dioxide monitoring

Wstęp

Elektrochemiczny czujnik Alphasense NO2-B43F [1] jest relatywnie tanim, niewielkim, elektrochemicznym czujnikiem NO_2 o zakresie pomiarowym wynoszącym 10 000 ppb. W związku z tym może mieć zastosowanie w przenośnych urządzeniach pomiaru zanieczyszczeń powietrza. Przeszkodą w tej aplikacji jest znaczący temperaturowy dryft zera [2], [3], [4], [5], o wartości mogącej wielokrotnie przekroczyć odpowiedź na NO_2. Ponadto krzywa dryftu jest unikalna dla danego egzemplarza i wymaga indywidualnego wyznaczenia w celu jej kompensacji. Zastosowanie do pomiaru niskich stężeń NO_2 wyklucza możliwość wyznaczenie krzywej dryftu zera w warunkach laboratoryjnych ze względu na niedostępność odpowiednio czystych próbek powietrza. W artykule zaproponowano procedurę kalibracji zera, złożoną z jednorazowej korekcji temperaturowego dryftu zera oraz powtarzanej okresowo korekcji przesunięcia zera z powodów starzeniowych. Do korekcji dryftu zera zastosowano metodę korelacyjną [2], która bazuje na statystycznej analizie długoterminowej serii pomiarów oraz wskazań wzorcowych pochodzących ze stacji pomiaru zanieczyszczeń powietrza [3], [6], [7], [8].

Zastosowanie czujnika Alphasense NO2-B43F do monitoringu jakości powietrza

Wybrany do pomiaru stężenia NO_2 amperometryczny elektrochemiczny czujnik Alphasense NO-2-B43F [8] ma cztery elektrody:

- elektroda robocza W reagująca z gazem docelowym, generująca prąd I_W zawierający składową proporcjonalną do stężenia gazu oraz pasożytniczą składową zerową $I_{offset\text{-}zero}$, zależną od parametrów środowiskowych, w tym przede wszystkim od temperatury,
- przeciwelektroda C dostarczająca prąd I_C równoważący prąd generowany przez elektrodę pracującą I_W,
- elektroda odniesienia R ustalająca potencjał roboczy elektrody W,
- dodatkowa elektroda pomocnicza A o identycznej budowie jak elektroda W lecz odseparowana od mierzonego gazu, generuje prąd I_A zawierający tylko składową zerową $I_{offset\text{-}zero}$ zależną od parametrów środowiskowych.

Ponieważ składowa ta tylko częściowo pokrywa się ze składową obecną na elektrodzie W, odjęcie prądu I_A od I_W nie przynosi zadowalających rezultatów kompensacji składowej zerowej $I_{offset\text{-}zero}$, co wymusza przeprowadzenie kompensacji uzupełniającej.

Wybrane parametry czujnika NO2-B43F zebrano w tabeli 1.

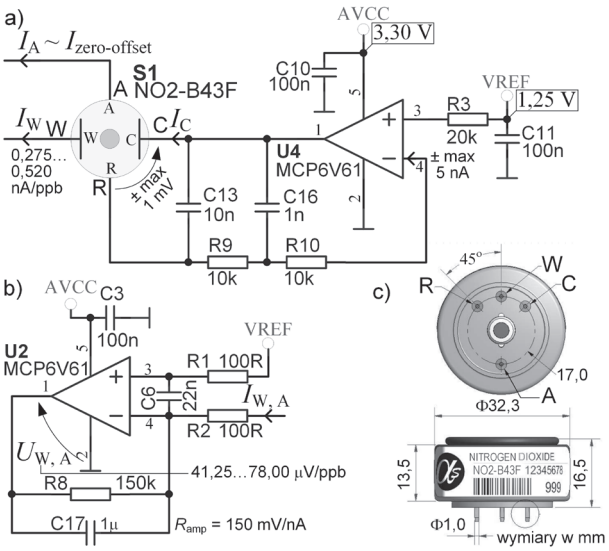
Tabela 1. Parametry czujnika NO2-B43F

Parametr	wartość
Czułość, nA/ppb	–0,200 ...–0,650
Zakres, ppb	20 000
Szum (±1 odchylenie standardowe), ppb	7,5
Dopuszczalna temperatura otoczenia, °C	–30 ... 40
Dopuszczalna wilgotność względna, %	15 ... 85
Starzeniowy dryft czułości, % /rok	–20 ... –40
Starzeniowy dryft zera, ppb/rok	0 ... +20

Stężenie NO_2 w powietrzu typowo nie przekracza wartości 100 ppb czyli 1/200 zakresu czujnika NO2-B43F. Jednocześnie mając na uwadze szum wynoszący 7,5 ppb (przy pojedynczym odchyleniu średniokwadratowym), należy mieć świadomość, że otrzymane wyniki pomiarów będą miały znacząco ograniczoną dokładność. Mianowicie 68% wyników będzie obarczone niepewnością graniczną ± 3,75 ppb stanowiącą ±3,75% spodziewanej największej wartości mierzonego stężenia. Jednocześnie należy zaznaczyć, że prezentowany czujnik w porównaniu do innych dostępnych modeli czujników elektrochemicznych charakteryzuje się najmniejszym zakresem i szumem. Istotną zaletą czujnika jest dołączany przez producenta wynik pomiaru rzeczywistej wartości czułości, co sprawia, że zbędna staje się kalibracja wzmocnienia toru pomiarowego. Pomiar tak niskich stężeń NO_2 wymaga zastosowania precyzyjnych wzmacniaczy pomiarowych cechujących się wyjątkową stabilnością parametrów.

Na rys. 1 pokazano układ pomiarowy, który przetwarza mierzone przez czujnik NO2-B43F [1], [9] stężenie NO_2 w zakresie 0 … 10 000 ppb na napięcie zmieniające się w zakresie 1,25 … 2,50 V. Wzmacniacz operacyjny U2, U4: MCP6V61 spełnia z zapasem następujące wymagania:

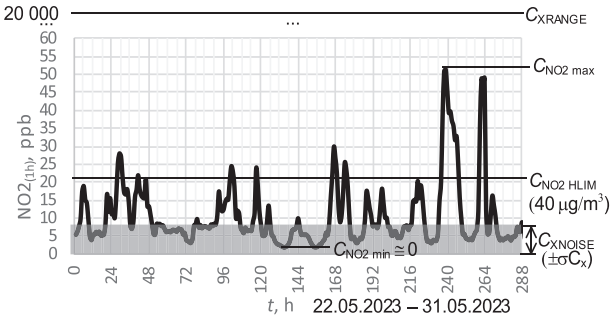
a) maksymalne wejściowe napięcie niezrównoważenia: ± 100 μV – ze względu na dopuszczalne wahania napięcia między elektrodami C i R: ± 1 mV,
b) maksymalny wejściowy prąd polaryzacji < 5 nA – ponieważ obciążenie elektrody C przez wejście odwracające większym prądem mogłoby spowodować zaburzenie odpowiedzi wynoszące co najmniej kilka ppb.



Rys. 1. Układ pomiarowy przetwarzający wartość stężenia NO_2 w zakresie 0 ... 1000 ppb na napięcie: a) schemat obwodu potencjostatycznego utrzymującego stałe napięcie pomiędzy elektrodą W a elektrodą R czujnika NO2-B43F, b) schemat wzmacniacza transrezystancyjnego, c) opis wyprowadzeń oraz wymiary czujnika NO2-B43F

Mierniki stężenia gazów stosowane w stacjach pomiarowych GIOŚ (Główny Inspektorat Ochrony Środowiska) bazują na precyzyjnych, lecz kosztownych technikach, głównie chemiluminescencyjnych lub dyspersyjnych. Na rys. 2 przedstawiono przykładowy przebieg średnich wartości 1-godzinnych stężenia NO_2 zarejestrowany przez stację GIOŚ w Katowicach (ul. Kossutha 6) w okresie 22.05.2023 – 31.05.2023 r.

Dopuszczalny poziom zawartości NO_2 w powietrzu uznawany za bezpieczny $C_{NO2\ HLIM}$ wynosi odpowiednio: 40 µg/m³ i po przeliczeniu na względną liczbę cząstek wynosi: 20,92 ppb. Zarejestrowana wartość minimalna $C_{N02\ min} \approx 0$, co przyjmuje się za powtarzalne dla każdej dostatecznie długiej serii wyników – za którą uznaje się z zapasem serię co najmniej 30-dniową. W prezentowanym okresie odnotowano maksymalne stężenie $C_{N02\ max} \approx 50$ ppb.



Rys. 2. Przykładowy przebieg średnich 1-godzinnych wartości stężenia NO_2 zarejestrowany przez stację GIOŚ w Katowicach: $C_{N02\ HLIM}$ – dopuszczalna wartość progowa ze względu na szkodliwość na zdrowie (40 µg/m³ ≈ 21 ppb), $C_{N02\ min}$, $C_{N02\ max}$ – zarejestrowane wartości minimalna i maksymalna, na tle parametrów czujnika NO2-B43F: C_{xRANGE} = 20 000 ppb – zakres, C_{xNOISE} = 7,5 ppb – szum

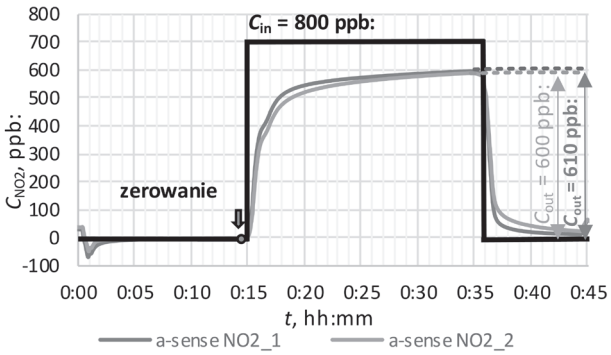
Temperatura, zwłaszcza powyżej 10 °C, istotnie wpływa na składową zerową, czyli reakcję czujnika NO2-B43F na czyste powietrze. Temperaturowy dryft zera wykazuje spory rozrzut w poszczególnych egzemplarzach. Wyznaczenie unikalnej krzywej dryftu zera w warunkach laboratoryjnych jest trudne do przeprowadzenia, ponieważ:

- butle z czystym powietrzem zawierają zanieczyszczenia, w tym NO_2 na poziomie od kilku do kilkudziesięciu ppb,
- powietrze dostarczane z butli ma bardzo niską wilgotność, poniżej 20%, co powoduje wysychanie elektrolitu skutkujące dodatkową zmianą odpowiedzi czujnika,
- pojawia się problem zużycia gazu przez elementy toru zasilania i mieszania gazu (węże, zawory, reduktory, mieszacz), w wyniku czego do czujnika dociera próbka o znacznie niższej wartości (rys. 3).

W związku z tym do wyznaczania unikalnej krzywej dryftu zera i jej kompensacji zastosowano metodę korelacyjną opierającą się na długiej serii wyników pomiarów z czujników o dużej rozdzielczości czasowej (odczyt wyników co 1 s, z uśrednianiem co 5 min). Metoda została szczegółowo opisana w pracy [2].

Procedura kalibracyjna

Proces kalibracyjny składa się z dwóch etapów. W pierwszej kolejności jednorazowo w okresie około 30-dniowym czujnik jest zainstalowany obok wzorcowego miernika na terenie stacji GIOŚ. Uzyskana długa seria wyników w funkcji temperatury otoczenia pozwala z użyciem metody korelacyjnej [2] na wyekstrahowanie indywidualnej krzywej bazowej temperaturowego dryftu zera czujnika. W 30-dniowym okresie rejestracji wyników temperatura otoczenia powinna się zmieniać w możliwie najszerszym zakresie, obejmując przede wszystkim wartości większe od 5 °C. Dlatego też do przeprowadzenia 1 etapu kalibracji odpowiednie są miesiące wiosenne, letnie i jesienne.



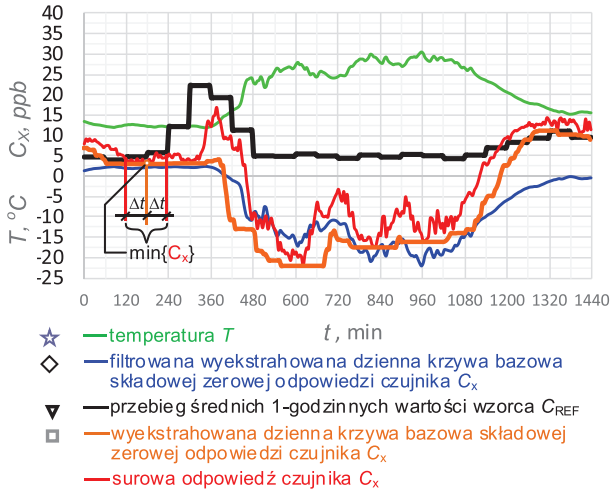
Rys. 3. Zmniejszona odpowiedź C_{NO2} dwóch przykładowych czujników NO_2 na podanie próbki gazu o stężeniu C_{in} = 800 ppb

Po wprowadzeniu korekty krzywej dryftu zera z biegiem czasu obserwuje się wyłącznie przesunięcie zera o pewien niezależny od temperatury offset, rzędu kilku, kilkunastu ppb. Jednocześnie z dużą regularnością odnotowuje się dodatnie przesunięcie w okresie od zimnej do ciepłej pory roku i odwrotnie ujemne przesunięcie w okresie przejścia z pory ciepłej do zimnej. W związku z tym drugi etap kalibracji sprowadza się do okresowego przeprowadzenia korekty offsetu, co ok. 6 miesięcy, o ile to możliwe – w porze letniej i zimowej. Do tego celu można wykorzystać metodę korelacyjną [2], lecz bez konieczności porównywania ze wzorcem bądź poprzez wychwycenie minimum serii odpowiednio uśrednionych wyników.

Jednorazowe wyznaczanie krzywej temperaturowego dryftu zera metodą korelacyjną

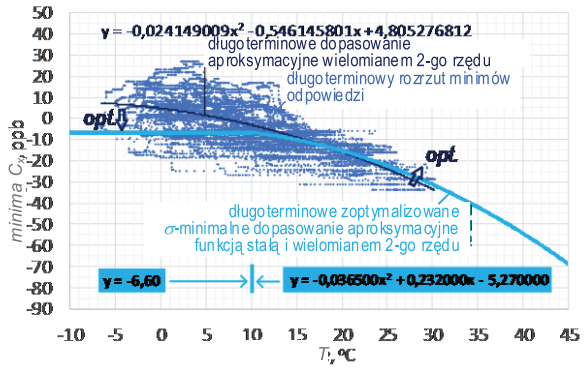
Istotą metody korelacyjnej [2], [3] jest wyekstrahowanie krzywej bazowej temperaturowego dryftu zera poprzez wyznaczenie przebiegu minimów odpowiedzi w optymalnym przedziale czasowym $\pm\Delta t$, który dobiera się pod kątem maksymalizacji współczynnika korelacji R^2 z przebiegiem temperatury. Na rys. 4 pokazano przykładowy dobowy przebieg minimów odpowiedzi czujnika.

Wartości minimów odpowiedzi w ujęciu dobowym i ostatecznie obejmującym cały okres rejestracji są następnie w funkcji temperatury aproksymowane



Rys. 4. Dobowy przebieg minimów odpowiedzi skorelowany z przebiegiem temperatury dla przykładowego egzemplarza N0, z dnia 8.08.2022, optymalny przedział czasowy wychwytywania minimów: $\pm\Delta t = \pm$ 60 min

(filtrowane) wielomianem 2-go stopnia. Przykładowe długoterminowe dopasowanie wielomianowe kompletnego zbioru minimów dla egzemplarza N0 pokazano na rys. 5.



Rys. 5. Długoterminowa aproksymacja wielomianem 2-go stopnia minimów odpowiedzi w funkcji temperatury dla przykładowego egzemplarza N0 (wiosna 2022: 2022.03.07-2022.05.05)

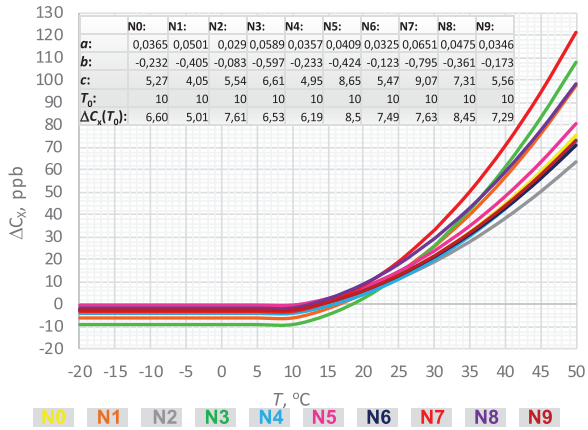
Ostatecznie wielomian aproksymacyjny jest optymalizowany wg kryterium minimalnego błędu średniokwadratowego między przebiegiem odpowiedzi i wzorca oraz przyjmując, że dla temperatury poniżej 10 °C składowa zerowa nie zmienia się:

$$(1)\quad C_{Xz}(T) = \begin{cases} a_z \cdot T^2 + b_z \cdot T + c_z \text{ dla } T > T_0,\ T_0 = 10^\circ\text{C} \\ a_z \cdot T_0^2 + b_z \cdot T_0 + c_z \text{ dla } T \le T_0. \end{cases}$$

Składową zerową należy skompensować, dodając do odpowiedzi czujnika niezbędną poprawkę $\Delta C_x(T)$:

$$(2)\qquad \Delta C_X(T) = -C_{Xz} \qquad \text{czyli:}$$

$$(3)\quad \Delta C_X(T) = \begin{cases} -a_z \cdot T^2 - b_z \cdot T - c_z \text{ dla } T > T_0,\ T_0 = 10^\circ\text{C} \\ -a_z \cdot T_0^2 - b_z \cdot T_0 - c_z \text{ dla } T \le T_0. \end{cases}$$



	N0:	N1:	N2:	N3:	N4:	N5:	N6:	N7:	N8:	N9:
a:	0,0365	0,0501	0,029	0,0589	0,0357	0,0409	0,0325	0,0651	0,0475	0,0346
b:	-0,232	-0,405	-0,083	-0,597	-0,233	-0,424	-0,123	-0,795	-0,361	-0,173
c:	5,27	4,05	5,54	6,61	4,95	8,65	5,47	9,07	7,31	5,56
T_0:	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
$\Delta C_x(T_0)$:	6,60	5,01	7,61	6,53	6,19	8,5	7,49	7,63	8,45	7,29

Rys. 6. Indywidualne krzywe korekcji temperaturowego dryftu zera egzemplarzy N0 ÷ N9 czujników NO2-B43F

Indywidualne krzywe korekcji temperaturowego dryftu zera poszczególnych egzemplarzy N0 ÷ N9 czujników pokazano na rys. 6.

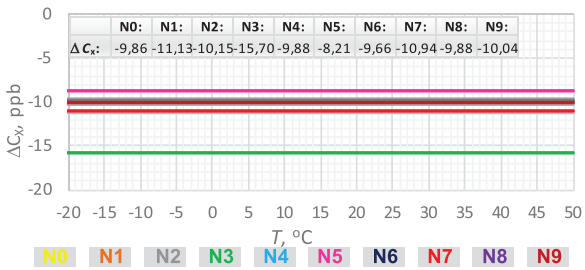
Okresowe wyznaczanie przesunięcia zera

W odstępie kolejnych około 6. miesięcznych okresów wyznaczono indywidulane przesunięcia składowej zerowej. Analizę przeprowadzono z użyciem metody korelacyjnej [2] (bez konieczności odniesienia się do wzorca) oraz alternatywnie poprzez wychwycenie minimum ze średniej 1-godzinnej z serii wyników. Uzyskane wartości offsetu są w obu przypadkach zbliżone. Na rys. 7 przedstawiono krzywe korekcji offsetu egzemplarzy N0 ÷ N9 przy przejściu z pory zimnej do ciepłej, po upływie ok. 5 miesięcy od przeprowadzenia 1 etapu kalibracji.

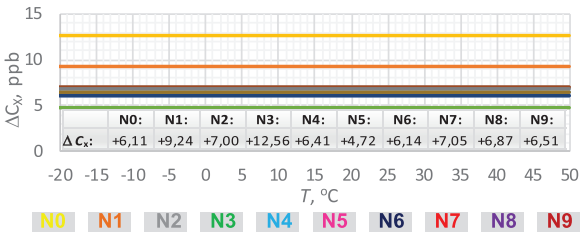
Na rys. 8 przedstawiono krzywe korekcji offsetu egzemplarzy N0÷N9 przy przejściu z pory ciepłej do zimnej, po upływie ok. 7 miesięcy od przeprowadzenia poprzedniej korekty offsetu.

Wyniki

Odpowiedzi czujników po korekcie dryftu zera obserwowane na przebiegach dobowych jak i wielodobowych, na każdym etapie kalibracji, wykazują dużą zbieżność z odpowiedziami wzorca z błędem średniokwadratowym wynoszącym ok. ±6 ppb. Oznacza to, że statystycznie 68% wartości skorygowanych odpowiedzi mieści się w granicach błędu ±6 ppb, 95% wartości w granicach błędu ±12 ppb, itd. Mając na uwadze, że gwarantowany szum obejmujący 68% populacji odpowiedzi wynosi ±3,75 ppb, uzyskane wyniki korekcji należy uznać za zadowalające. Przykładowy dobowy przebieg skorygowanej odpowiedzi czujnika przedstawiono na rys. 9.



Rys. 7. Indywidualne krzywe korekcji offsetu zera egzemplarzy N0 ÷ N9 czujników NO2-B43F po przejściu z pory zimnej do ciepłej (lato 2022: egzemplarzy N0 ÷ N9)



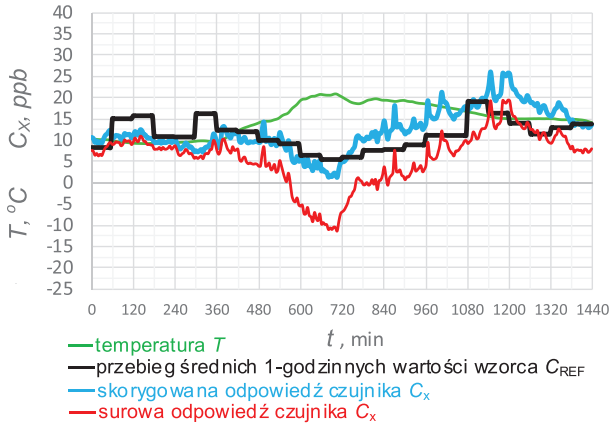
Rys. 8. Indywidualne krzywe korekcji offsetu zera czujników NO-2-B43F po przejściu z pory ciepłej do zimnej (wiosna 2023: 2023.02.28-2023.04.03)

Z kolei na rys. 10 pokazano przykładowy długoterminowy przebieg skorygowanych średnich 1-godzinnych odpowiedzi.

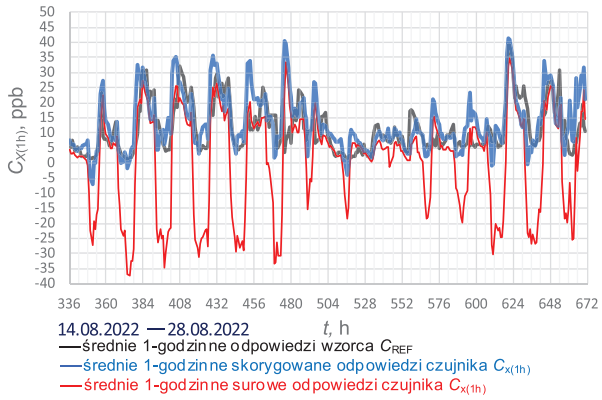
Przykładowy dobowy wycinek z długoterminowego przebiegu skorygowanych średnich 1-godzinnych odpowiedzi z rys. 10 przedstawiono na rys. 11. Wskutek wprowadzonej korekty temperaturowego dryftu zera, błąd średniokwadratowy średnich 1-godzinnych odpowiedzi czujnika zmniejszył ok. 2-krotnie, z ±13,5 ppb do ±7,0 ppb.

Podsumowanie

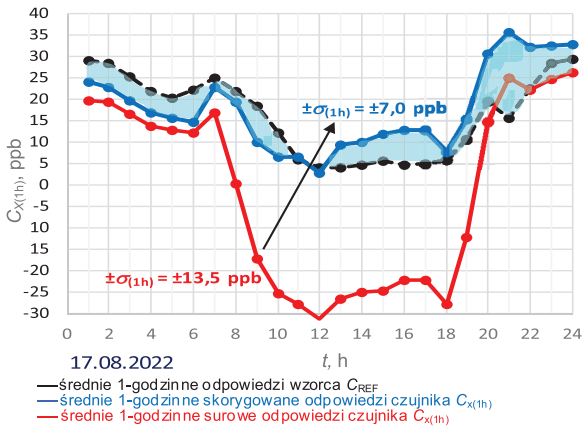
Temperaturowy dryft zera czujnika NO2-B43F może przekraczać wartości odpowiedzi na stężenie NO_2 zawarte w powietrzu. Ponadto krzywa dryftu jest unikalna dla danego egzemplarza i wymaga indywidualnego wyznaczenia w celu jej kompensacji. Zaprezentowana w pracy metoda kalibracji zera czujnika NO2-B43F bazuje na statystycznej analizie długoterminowej serii pomiarów oraz wskazań wzorcowych pochodzących ze stacji pomiaru zanieczyszczeń powietrza. W jej rezultacie dla każdego egzemplarza zostaje wyznaczona indywidualna krzywa korekcji temperaturowego dryftu zera. Po zastosowaniu korekcji błąd wskazań poszczególnych czujników zmniejsza się w stopniu zadawalającym. Statystycznie 95% wszystkich odpowiedzi mieści się w granicach błędu ±12 ppb. Tym samym indywidulana kompensacja dryftu zera umożliwia zastosowanie czujnika NO2-B43F do monitorowania stężenia NO_2 w powietrzu atmosferycznym, które typowo zawiera się w przedziale od kilku do kilkudziesięciu ppb.



Rys. 9. Dobowy przebieg skorygowanej odpowiedzi egzemplarza N0 czujnika NO2-B43F (8.08.2022)



Rys. 10. Długoterminowy przebieg skorygowanych średnich 1-godzinnych odpowiedzi egzemplarza N0 czujnika NO2-B43F (14.08.2022 – 28.08.2022 r.)



Rys. 11. Dobowy przebieg skorygowanych średnich 1-godzinnych odpowiedzi (17.08.2022)

Praca powstała w ramach projektu współfinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, POIR.04.01.04-00-0060/19.

Przyjęto: 03.11.2025, **zaakceptowano:** 04.11.2025, **opublikowano:** 24.11.2025

LITERATURA

[1] NO2-B43F Nitrogen Dioxide 4-Electrode Sensor, Technical Specification, Alphasense Ltd., 2019
[2] Adrikowski T., Correlation method of compensating the zero temperature-drift of four-electrode low-range electrochemical NO2 and SO2 gas concentration sensors, Przegląd Elektrotechniczny, 99 (2023), nr 3, 79–85.
[3] Popoola O. A. M., Stewart G. B., Mead M. I., Jones R. L., Development of a baseline-temperature correction methodology for electrochemical sensors and its implications for long-term stability, Atmospheric Environment, 147 (2016), 330–343.
[4] Cross E. S., Williams L. R., Lewis D. K., Magoon G. R., Onasch T. B., Kaminsky M. L., Worsnop D. R., Jayne J. T., Use of electrochemical sensors for measurement of air pollution: correcting interference response and validating measurements, Atmospheric Measurement Techniques, 10 (2017), No. 9, 3575-3588.
[5] Li J., Hauryliuk A., Malings C., Eilenberg S. R., Subramanian R., Presto A. A., Characterizing the Aging of Alphasense NO2 Sensors in Long-Term Field Deployments, ACS Sensors, 6 (2021), No. 8.
[6] Hagan D. H., Isaacman-Van Wertz G., Franklin J. P., Wallace L. M. M., Kocar B. D., Heald C. L., Kroll J. H., Calibration and assessment of electrochemical air quality sensors by co-location with regulatory-grade instruments, Atmospheric Measurement Techniques, 11 (2018), 315–328.
[7] Rogulski M., Badyda A., Gayer A., Reis J., Improving the Quality of Measurements Made by Alphasense NO2 Non-Reference Sensors Using the Mathematical Methods, Sensors, 22 (2022), 3619-3635.
[8] Russell H. S., Frederickson L. B., Kwiatkowski S., Mendes Emygdio A. P., Kumar P., Schmidt J. A., Hertel O., Stanley Johnson M., Enhanced Ambient Sensing Environment – A New Method for Calibrating Low-Cost Gas Sensors, Sensors, 22 (2022), 7238-3266.
[9] AAN 105-03 Designing A Potentiostatic Circuit, Alphasense Application Note AAN 105-03, Alphasense Ltd., 2009.