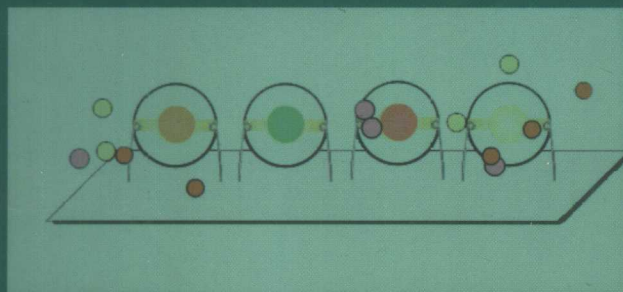


左伯莉 刘国宏 主编

化学传感器原理及应用



清华大学出版社

化学传感器原理及应用

左伯莉 刘国宏 主编

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书共分6章,根据近年来化学传感器的进展,比较系统全面地阐述了化学传感器的基本原理及应用,内容包括光学传感器、电化学传感器、质量传感器、热化学传感器,并介绍了模式识别和分子印迹等新技术在传感器中的应用。

本书内容丰富,取材新颖,重点介绍了各类传感器的原理、结构、特点与应用状况,充分反映了化学传感器研究的新进展与新成果。

本书不仅可供高等院校分析化学专业及相关专业的师生阅读,还可供化学化工、生物技术、医学、药学、农业、环保、质检等部门的科研人员和检验人员参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13501256678 13801310933

图书在版编目(CIP)数据

化学传感器原理及应用/左伯莉,刘国宏主编. —北京:清华大学出版社,2007.6
ISBN 978-7-302-14946-0

I. 化… II. ①左… ②刘… III. 化学传感器 IV. TP212.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第042650号

责任编辑:柳萍 霍志国

责任校对:刘玉霞

责任印制:孟凡玉

出版发行:清华大学出版社

<http://www.tup.com.cn>

c-service@tup.tsinghua.edu.cn

社总机:010-62770175

投稿咨询:010-62770175

地 址:北京清华大学学研大厦A座

邮 编:100084

邮购热线:010-62786544

客户服务:010-62776969

印装者:清华大学印刷厂

经 销:全国新华书店

开 本:170×240 印 张:23.75 字 数:464千字

版 次:2007年6月第1版 印 次:2007年6月第1次印刷

印 数:1~3000

定 价:39.80元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:010-62770177 转 3103 产品编号:023747-01

PREFACE

前言

自 1906 年发明第一支 pH 电极以来,化学传感器至今已经历了 100 多年的发展,由最初的电化学传感器发展到今天形形色色的化学传感器。特别是近十几年来,随着社会和科学技术的进步和多学科的融合发展,化学传感器已成为一门集物理、化学、生物、电子学、计算机及信号处理等多门学科的综合技术,是化学专业重要的研究领域之一。目前,化学传感器的应用已深入人们现代生活的各个环节。化学传感器已成为当代分析化学发展的热点之一,是环境保护与监测、工农业生产、食品、气象、医疗卫生、疾病诊断等领域的重要技术与分析手段,在工农业生产、安全防护与国民经济中发挥着重要作用。

本书共分 6 章。第 1 章绪论简要介绍了化学传感器的概念、基本原理、类型、特点及发展概况与趋势;第 2~5 章分别以光学传感器、电化学传感器、质量传感器和热化学传感器为主题,介绍了光导纤维传感器、荧光传感器、光声传感器、化学发光传感器、表面等离子共振传感器、电位型化学传感器、电流型传感器、电导型传感器、场效应传感器、压电化学传感器、声表面波传感器、悬臂梁化学传感器以及各种热化学传感器的基本原理、分类、特点及近十几年的应用研究进展;第 6 章介绍了模式识别技术、分子印迹技术等新技术在化学传感器中的应用。

本书是作者结合在防化指挥工程学院多年的化学传感器教学和科研经验,在查阅了大量的国内外参考资料的基础上编著而成的。本书以当前化学传感器研究的前沿为选材内容,并配以大量图表,全面系统地介绍了各种化学传感器的特色及发展现状,力求向读者介绍各种传感器的设计思路、结构特点、研制目的和应用方法。因此,该书内容广泛,理论性及系统性强,具有很高的实用价值,不仅可作为高等院校分析化学专业及相关专业的教学参考书,而且对于大学高年级学生进行毕业论文设计、研究生进行论文研究、科研技术人员和分析检验人员从事化学传感器

技术的研究与检测也是一本很有实用价值的参考书。

本书第1~2章中光声传感器和光纤传感器部分由左伯莉编写,荧光传感器和化学发光传感器部分由刘国宏编写,表面等离子共振传感器由余超编写,第3章中电位型传感器由张金芳编写,电流型传感器、电导型传感器和场效应传感器由肖艳华编写,第4章中SAW传感器由陈传治编写,QCM传感器及第5章由张红兴编写,4.3节的悬臂梁化学传感器和6.2节的分子印迹聚合物传感器由李伟编写,6.1节的模式识别在化学传感器中的应用部分由张天编写。本书出版得到清华大学出版社的支持和帮助,特表示感谢。

书中所用单位ppm,ppb,ppt是按照所引文献原文使用的。在溶液中,ppm是指溶质与溶液质量比为 10^{-6} ,ppb是指溶质与溶液质量比为 10^{-9} ,ppt是指溶质与溶液质量比为 10^{-12} 。在气体中,ppm是指体积分数为 10^{-6} ,ppb是指体积分数为 10^{-9} ,ppt是指体积分数为 10^{-12} 。正文中不再专门标注。

由于编写时间仓促,加之编者水平有限,书中错误在所难免,恳请各位读者给予批评指正。

编 者
2006年10月

CONTENTS



1	绪论	1
1.1	化学传感器的基本概念与原理	1
1.2	化学传感器的类型	2
1.3	化学传感器的特点	4
1.4	化学传感器发展概况及趋势	4
2	光学传感器	10
2.1	光导纤维化学传感器	10
2.1.1	光纤的基本知识	10
2.1.2	光纤的性能	12
2.1.3	光纤传感器	13
2.1.4	光纤化学传感器	14
2.1.5	光纤化学传感器的响应机理及应用	17
2.2	荧光传感器	33
2.2.1	原理	34
2.2.2	荧光分光光度计	36
2.2.3	荧光分析传感器应用	38
2.2.4	展望	56
2.3	光声传感器	56
2.3.1	光声光谱理论	58
2.3.2	光声光谱仪	63
2.3.3	光声传感器及其应用	65
2.4	化学发光传感器	85
2.4.1	化学发光分析法原理	87



2.4.2	化学发光仪	91
2.4.3	化学发光传感器及应用	92
2.4.4	化学发光传感器的发展前景	117
2.5	表面等离子共振传感器	117
2.5.1	表面等离子共振传感器的基本原理	118
2.5.2	表面等离子共振传感器的测量方式	119
2.5.3	表面等离子共振传感器的结构	119
2.5.4	表面等离子共振传感器的应用	122
2.5.5	展望	123
	参考文献	124
3	电化学传感器	143
3.1	电位型化学传感器——离子选择电极	143
3.1.1	概述	143
3.1.2	离子选择电极的作用原理及分类	144
3.1.3	离子选择电极的主要性能指标	153
3.1.4	离子选择电极的分析方法及测量仪器	156
3.1.5	离子选择电极的应用	156
3.1.6	离子选择电极的发展前景	166
3.2	电流型传感器	167
3.2.1	电流型传感器的工作原理和电流测量	167
3.2.2	电流型传感器的电极	170
3.2.3	电流型传感器的应用	172
3.3	电导型传感器	178
3.3.1	液体电导型传感器	178
3.3.2	半导体气敏传感器	180
3.3.3	纳米技术在电导型传感器中的发展与研究	188
3.4	场效应传感器	190
3.4.1	金属-氧化物-半导体场效应晶体管	191
3.4.2	ISFET 传感器	194
3.4.3	场效应生物传感器	198
	参考文献	201
4	质量传感器	212
4.1	压电化学传感器	212

4.1.1	基础理论	212
4.1.2	QCM 传感器的制作	225
4.1.3	压电化学传感器的应用	228
4.2	声表面波传感器	246
4.2.1	SAW 传感器的基本原理	248
4.2.2	SAW 传感器基本组成	254
4.2.3	声表面波传感器的应用	267
4.2.4	展望	281
4.3	悬臂梁化学传感器	281
4.3.1	基本原理	281
4.3.2	应用	284
4.3.3	展望	288
	参考文献	288
5	热化学传感器	303
5.1	温度检测元件	303
5.1.1	热电阻	303
5.1.2	热敏电阻	304
5.1.3	热电偶和热电堆	305
5.2	量热生物传感器	306
5.2.1	热量测定的原理	307
5.2.2	量热生物传感器系统结构形式	308
5.2.3	应用研究现状	314
5.3	催化燃烧式气体传感器	318
5.3.1	基本原理	318
5.3.2	催化燃烧式传感器的操作要素	324
5.3.3	展望	325
5.4	热导装置	326
5.4.1	热导池的结构	327
5.4.2	热导池检测器的基本原理	327
5.4.3	影响热导池检测器灵敏度的因素	329
5.4.4	热导池检测器的应用	330
	参考文献	330

6	化学传感器新进展	334
6.1	模式识别技术在化学传感器中的应用	334
6.1.1	应用范围	334
6.1.2	数据预处理方法	335
6.1.3	模式识别方法	336
6.1.4	模式识别方法的一些应用	337
6.1.5	展望	346
6.2	分子印迹聚合物传感器	346
6.2.1	分子印迹的基本原理	347
6.2.2	分子印迹聚合物的制备	350
6.2.3	分子印迹聚合物传感器的应用	352
6.2.4	展望	361
	参考文献	362

绪论

测量、控制和自动化等现代科学技术的迅速发展极大地推动了信息技术的进步,人类社会已步入了信息时代。作为信息技术三大支柱之一的传感器技术是获取信息的主要手段,在现代科学技术中发挥着越来越重要的作用。化学传感器是现代传感器技术的重要组成部分,在科学研究和工农业生产、环境保护、医疗卫生、安全防卫等方面得到了广泛的应用。

1.1 化学传感器的基本概念与原理

化学传感器已成为化学分析与检测的重要手段,然而化学传感器的定义时至今日在国内外尚无统一规定。国内有的学者将化学传感器定义为能够将各种化学物质(电解质、化学物、分子、离子等)的状态或变化定性或定量地转换成电信号而输出的装置。

在国家标准 GB/T 7665—1987《传感器通用术语》中则将化学传感器定义为“能感受规定的化学量并转换成可用输出信号的传感器”。

在国外也有不同的定义,R. W. Catterall 在其著述中将传感器定义为一种能够通过某化学反应以选择性方式对特定的待分析物质产生响应从而对分析物质进行定性或定量测定的装置。此类传感器用于检测特定的一种或多种化学物质。而 O. S. Wolfbeis 则将化学传感器定义为包含识别元件、换能元件和信号处理器且能连续可逆地检测化学物质的小型装置。他强调化学传感器必须是可逆的,其他不可逆的装置由于只能进行一次检测而应该称为探头。

化学传感器是一种强有力的、廉价的分析工具,它可以在干扰物质存在的情况下检测目标分子,其传感原理如图 1-1 所示,其构成一般由识别元件、换能器以及相应电路组成。当分子识别元件与被识别物发生相互作用时,其物理、化学参数会发生变化,如离子、电子、热、质量和光等的变化,再通过换能器将这些参数转变成与分析物特性有关的可定性或定量处理的电信号或者光信号,然后经过放大、储存,最后以适当的形式将信号显示出来。传感器的优劣取决于识别元件和换能器

的合适程度。通常为了获得最大的响应和最小的干扰,或便于重复使用,将识别元件以膜的形式并通过适当的方式固定在换能器表面。

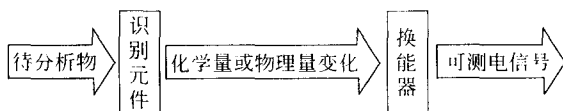


图 1-1 化学传感器原理示意图

识别元件也称敏感元件,是各类化学传感器装置的关键部件,能直接感受被测量(一般为非电量),并输出与被测量成确定关系的其他量的元件。其具备的选择性让传感器对某种或某类分析物质产生选择性响应,这样就避免了其他物质的干扰。换能器又称转换元件,是可以进行信号转换的物理传感装置,能将识别元件输出的非电量信息转换为可读取的电信号。

1.2 化学传感器的类型

化学物质种类繁多,性质和形态各异,而对于一种化学量又可用多种不同类型的传感器测量或由多种传感器组成的阵列来测量,也有的传感器可以同时测量多种化学参数,因而化学传感器的种类极多,转换原理各不相同且相对复杂,加之多学科的不断融合,使得人们对化学传感器的认识还远远不够成熟和统一,其分类也各不一样。通常人们按照传感器选用的换能器的工作原理可将化学传感器分为电化学传感器、光化学传感器、质量传感器和热化学传感器,如图 1-2 所示。



图 1-2 化学传感器分类

光学传感器包括光纤、荧光、光声、化学发光、表面等离子共振等五个部分。

光纤化学传感器是以光导纤维为传光元件的传感器,它一般是基于光纤端部覆盖的可与待测物发生光化学反应(荧光、吸收、散射等)的薄膜引起光纤传光特性的改变而进行检测的,具有可塑性好、体积小、使用方便等优点,非常适用于微区、微体积乃至活体的检测。荧光传感器具有极高的灵敏度,在痕量物质的检测中具有独到优势,但因并不是所有的物质均有荧光,因此它的应用受到一定的限制。光声效应是物质吸收调制光后,通过无辐射弛豫产生的热现象,光声传感器具有灵敏度高、散射光不影响其测定等优势,可适用于气、固、液、粉末、薄膜、活体等多种样品,是迄今为止诸化学传感器中适用样品范围最广泛的一种传感器。化学发光传感器是基于物质在化学发光试剂存在下,发生化学发光反应时产生的可见、紫外光来进行分析测定的,近年来在电致化学发光、纳米材料化学发光等方面均有长足的进展。近年发展起来的表面等离子共振传感器是基于金属与石英或玻璃表面产生的等离子体共振现象,一般用于检测棱镜侧面附着的物质来检测其与溶液中待测物质的反应,特别适用于抗原与抗体间反应的实时检测。

电化学传感器是发展最为成熟和应用最广的一类传感器,主要包括电流、电导、电位、场效应等传感器,其中比较重要的是以离子选择电极为代表的电位传感器和近年发展起来的场效应化学传感器。多种离子选择电极传感器已有商品问世,且价廉,在环境监测和生产实践中发挥了重要的作用;场效应管的研究促进了场效应传感器的研究;电导传感器中以半导体气敏传感器为重要。

质量型传感器有 QCM 传感器(石英晶体微天平)、SAW 传感器(声表面波)以及近年发展起来的悬臂梁化学传感器,QCM 传感器和 SAW 传感器均是基于各种压电材料的压电效应受外界质量作用而引起频率的变化来检测的,不同的是 QCM 是在压电晶体上覆以金属电极,而 SAW 是覆以叉指电极,由于 QCM 的共振频率一般为十几兆赫,而 SAW 是几百兆赫,甚至可以更高,因此后者比前者灵敏度可以高几个数量级,制造与研究的费用也相对要高得多。SAW 和毛细管色谱联机,用以检测环境中的污染物,并且已有商品问世,研制的 SAW 化学战剂报警器可对多种化学战剂检测并具有很高的灵敏度,已被美军装备于部队。悬臂梁化学传感器是基于微型晶片上附着待测物引起的质量变化来进行检测的,具有极高的(数量级可达 10^{-12})灵敏度,但传感器的体积太小,制作工艺相对复杂,尚处于发展阶段。

热化学传感器是基于化学反应中物质的热性质来进行检测的,在生物领域中应用得较多。

另外还可按照传感器敏感对象的特性将化学传感器分为湿敏传感器、离子敏传感器、气敏传感器等。

1.3 化学传感器的特点

化学传感器的特点主要有下述几个方面。

(1) 涉及学科面广,综合性强。化学传感器是一门集物理、化学、电子学、计算机、生物等多门学科的综合技术,它的发展与当代物理、光学、电学、微电子、计算机、信号处理等技术的发展密切相关,化学传感器的水平是建立在上述学科综合水平之上的。总之,20 世纪科技的进步在化学传感器发展史上留下了深深的烙印。可以说,没有激光的发现,就没有光声传感器与拉曼检测的今天;没有光电倍增管等微弱信号探测技术的发展,就没有化学发光传感器的进展;没有通信技术发展,光纤传感器就不会有今天的成熟;没有场效应管的出现,也没有场效应传感器的发展;叉指电极的制造工艺的成熟促使声表面波传感器走向了今天的市场。而悬臂梁、表面等离子共振技术、分子印迹等技术的发展,为化学传感器的发展开辟了一个又一个新的领域。

(2) 使用方法灵活,结构形式多样。化学传感器形状各异,除少量实现商品化外,大部分没有固定的结构形式。一般是根据检测对象的性质、体积、状态,检测方法的特点,检测样品的要求等选择不同的检测方法,并设计合适的传感器的结构形式。基于多种检测原理和多种结构的化学传感器为样品检测选择合适的方法提供了广泛的基础,微电子加工工艺的发展也为设计、研究新型化学传感器提供了广阔的空间,促进了新一代化学传感器的发展,这也正是化学传感器技术优势所在。

(3) 自动化程度高。化学传感器是将化学反应的信号转换成电信号后输出,由于近代微电子学、信号处理技术、计算机技术的发展,使化学传感器的自动化程度得以大幅度提高,用微机检测的传感器信号及影像技术、CCD(电荷耦合器件)等技术的发展,使化学传感器在实时检测、活体成像检测、快速检测等方面得到飞速发展,自动化程度得以极大提高。

1.4 化学传感器发展概况及趋势

化学传感器的产生可以追溯到 1906 年,化学传感器研究的先驱者 Cremer 首先发现了玻璃薄膜的氢离子选择性应答现象,发明了第一支用于测定氢离子浓度的玻璃 pH 电极,从此揭开了化学传感器的序幕。随着研究的不断深入,基于玻璃薄膜的 pH 传感器于 1930 年进入实用化阶段。但在 20 世纪 60 年代以前,化学传感器的研究进展缓慢,其间仅 1938 年有过利用氯化锂作为湿度传感器的研究报

告。此后,随着卤化银薄膜的离子选择应答现象、氧化锌对可燃性气体的选择应答现象等新材料、新原理的不断发现及应用,化学传感器进入了新的时代,发展十分迅速,压电晶体传感器、声波传感器、光学传感器、酶传感器、免疫传感器等各种化学传感器得到了初步应用和发展,电化学传感器则在这一时期得到了长足的发展,占到了所有传感器的90%左右,而离子选择电极曾一度占据主导地位,达到了所有化学传感器的半数以上。直到80年代后期,随着化学传感器方法与技术的扩展和微电子等技术在化学传感器中的进一步应用,基于光信号、热信号、质量信号的传感器得到了充分发展,大大丰富了化学传感器的研究内容,从而构成了包括电化学传感器、光化学传感器、质量传感器及热化学传感器在内的化学传感器大家族,电化学传感器的绝对优势才逐步开始改变,化学传感器进入了百家争鸣时期。

随着化学传感器的不断发展,其具有的高选择性、高灵敏度、响应速度快、测量范围宽等特点得到了人们的广泛重视,成为环境保护与监测、工农业生产、食品、气象、医疗卫生、疾病诊断等与人类生活密切相关的分析技术与手段,并成为当代分析化学主要的发展趋向之一。1981年,由日本学者清山哲郎、盐川二郎、铃木周一、笛木和雄等编著的《化学传感器》一书出版以来,有关化学传感器的国际学术会议经常召开。1983年第1届化学传感器国际学术会议在日本福岡召开,由著名学者清山哲郎等九大名誉教授作为大会的组织委员长,这次大会为国际化学传感器的发展奠定了基础。此后,从1990年第3届国际化学传感器会议开始,该会议每两年召开一次,在欧、美、日以及亚洲轮流,至今已成功召开了11届,表1-1列出了历届化学传感器国际会议的基本情况;同时与化学传感器相关的其他各种国际化学会议如生物传感器国际学术会议、欧洲传感器会议、东亚化学传感器会议等也先后召开,并且化学传感器在国际纯粹化学与应用化学联合会召开的国际化学会议中也占重要地位;我国的全国性化学传感器学术会议亦先后举办了9届。这一切表明,化学传感器的开发研究是当今世界一个十分活跃的领域,非常引人注目。

表 1-1 历届化学传感器国际会议的主题内容及其论文数量

年 份	主 题	入选论文篇数	会议地点
1983 年 (第 1 届)	半导体气敏传感器 固体电解质气敏传感器 湿敏传感器 场效应化学传感器 离子选择电极 生物传感器 新方法新系统	132	日本福岡(Fukuoka)



续表

年 份	主 题	入选论文篇数	会议地点
1986 年 (第 2 届)	半导体气敏传感器 固体电解质气敏传感器 湿敏传感器 场效应化学传感器 离子选择电极 生物传感器 新检测机理 新器件	177	法国波尔多 (Bordeaux)
1990 年 (第 3 届)	气湿敏传感器 离子敏场效应晶体管 声表面波器件 生物传感器 传感器技术 电化学传感器/光敏传感器 光敏传感器和敏感材料	160	美国克利夫兰 (Cleveland)
1992 年 (第 4 届)	气敏传感器 生物敏传感器 离子敏传感器 湿敏传感器 光纤化学传感器 声化学敏传感器 传感器系统 环境检测 医疗应用 化学传感器制造技术 检测原理和机理	294	日本东京(Tokyo)
1994 年 (第 5 届)	气体传感器 生物传感器 光学传感器 声学传感器 湿度传感器 离子共振传感器 电化学传感器 传感器系统 化学场效应管 离子敏场效应管 传感器技术与材料	320	意大利罗马(Roma)

续表

年 份	主 题	入选论文篇数	会议地点
1996 年 (第 6 届)	气体传感器 生物传感器 声传感器 湿度传感器 敏感原理和机制 电化学器件 光学器件 传感器制造技术 新材料发展 环境检测与控制 传感的新研究 离子选择电极与离子共振传感器 信号处理技术 过程控制传感器	313	美国盖德斯堡 (Gaithersoburg)
1998 年 (第 7 届)	气体传感器 电子鼻与电子舌 新材料发展 生物传感器 气体选择性 环境控制 原理和机制 湿度传感器 传感器制造技术 声表面波器件 电化学器件 离子选择电极 光学器件 医学器件	315	中国北京(Beijing)
2000 年 (第 8 届)	传感原理及机制 新材料 新型传感技术 分子印迹聚合物 信号处理 光学器件 电化学器件 生物传感器 声学器件 气体传感器 微系统分析环境监测 光可寻址电位测量传感器 味觉/嗅觉传感器	484	瑞士巴塞尔(Basel)

续表

年 份	主 题	入选论文篇数	会议地点
2002 年 (第 9 届)	阳离子检测 物化传感器 传感器理论与模型 传感器阵列 小分子传感器 气体传感器 湿度传感器 传感器检测方法 汽车用传感器 金属氧化物传感器 环境检测 生物传感器	204(分组报告数)	美国波士顿(Boston)
2004 年 (第 10 届)	气体传感器 湿度传感器 离子共振传感器 生物传感器 光电器件 电化学传感器 新型材料 电子鼻 信号处理 传感器制造技术	473	日本筑波(Tsukuba)
2006 年 (第 11 届)	传感原理与机制 新材料进展 传感器制造技术 光学器件 电化学传感器 声波器件 半导体/阻抗传感器 生物传感器 微全分析系统 传感器系统 信号处理与数据分析 纳米材料与纳米结构	424	意大利布雷西亚 (Brescia)

随着当代科学技术的迅猛发展,学科之间相互渗透和促进,化学传感器的基础研究日益活跃。随着各种新技术、新材料、新方法的不断出现与应用,加之微加工工艺的不断发展与完善,特别是分子印迹技术、功能化膜材料、模式识别技术、微机械加工技术等技术的融合,可实现将传感器敏感阵列元件、神经网络芯片、模式识别芯片集成在一起,用神经网络理论和模式识别技术对传感器阵列响应信号进行分析处理,并通过传感器网络进行传输,从而显著提高化学传感器的检测性能与远