

# 微电极及其在水处理研究中的应用

王磊 吕永涛 著



科学出版社

(X-0867.01)

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-042342-9



定价：70.00元

科学出版社 西安分社  
电话：029-89351458  
E-mail: xian@mail.sciencep.com  
销售分类建议：环境工程

# 微电极及其在水处理 研究中的应用

王 磊 吕永涛 著

国家自然科学基金项目(51108367,50178059)

高等学校博士学科点专项科研基金项目(20116120120009)

陕西省自然科学基金项目(2014JQ7243)

联合资助

陕西省科技创新项目(2012KTCL03-06; 2013KTCL03-16)

西安建筑科技大学创新团队项目

科 学 出 版 社

北 京

## 内 容 简 介

本书系统论述了水处理领域常用微电极的测试原理、结构、制作方法、性能表征及在污水生物处理机制研究中的应用。全书包括上、中、下三篇,上篇主要介绍了传感器和微电极的基本定义、分类、原理和特点;中篇主要介绍了水处理领域常用微电极的结构、制作方法及应用概况;下篇主要介绍了废水生物处理中常见的污泥形态结构、特点,以及微电极在不同污泥形态结构系统研究中的应用。

本书可为环境工程、环境科学、给水排水工程专业的研究生、教师和相关科研人员提供参考,也可供环境领域从事生产和研发的广大读者阅读参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

微电极及其在水处理研究中的应用/王磊,吕永涛著. —北京:科学出版社, 2014. 11

ISBN 978-7-03-042342-9

I. ①微… II. ①王… ②吕 III. ①微电极—应用—水处理—研究

IV. ①TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 252474 号

责任编辑:祝 洁 杨向萍/责任校对:胡小洁

责任印制:肖 兴/封面设计:红叶图文

**科学出版社** 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2014 年 11 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 11 月第一次印刷 印张:14 1/2

字数:300 000

定价:70.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 序

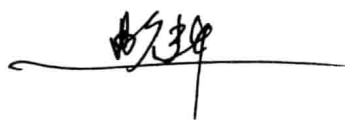
研究方法学是深化科学认知、实现科学突破的关键。在水处理科学和技术的研发和探索当中,人们越来越重视方法学的创新与运用。正是在这样一种认识的驱动下,微电极系统得到了稳健发展,并使我们有机会对生物及物理化学水处理过程中的颗粒表面及作用机制有了更深刻的了解。

《微电极及其在水处理研究中的应用》一书系统地论述了微电极的测试原理、结构特点、制备方法及其在污水处理研究中的应用,为人们从微观层面研究水处理技术的反应机制提供了一种测量精度和分辨率高、测量方法简便的有效手段。

众所周知,生物处理是在水质净化中应用极其广泛的技术。生物处理的主要作用者微生物在不同的反应器内以不同的聚集形式,对水中的污染物质进行着复杂的净化过程。诸多的研究者把研究的角度从反应器的宏观层面深入到了污泥聚集体内微观的作用机制,从本质上探索污染物在污泥基团(或生物膜)内的传递、转化及空间分布规律,以求掌握生物处理过程中污染物的真实净化机制,从而指导反应器的运行条件优化,实现水处理过程的高效节能。

该书从水质生物净化的研究需要出发,广泛地收集了国内外同类研究成果,吸取了其他学科关于微型传感器应用的经验,介绍和论述了多种微电极的制作技术,并对不同条件下的活性污泥、生物膜、颗粒污泥处理污水过程中的物质转化、空间分布及宏观条件的影响关系进行了较为广泛的分析研究,获得了许多启发性的成果,对深化人们理解生物净化理论具有很好的促进作用。

作者将自己课题组近十年的研究成果凝聚于该书当中,甚至一些专利技术以及掌握的大量信息都无私地提供给广大读者。它不仅是对一类水处理研究和观测方法学的系统总结,也是对同类技术的深度挖掘。我深信,该书的出版一定会给从事相关科学研究及专业实践的读者带来意外的启发和帮助。



2014年8月

# 前 言

电化学传感器的发展与应用是目前分析研究中最活跃的领域之一,它采用电极作为换能元件,可将待测物质的浓度转化为电信号输出。基于电化学传感器原理开发的微电极,尖端可细到几微米,能够在微米范围内对物质的浓度进行测定,且测量精度和分辨率都很高,检测限可以达到  $10^{-6}$  mol/L。作为一种重要的分析手段,微电极广泛应用于医学、工业、环境和农业等领域。

废水生物处理以其能耗少、效率高、操作管理方便和无二次污染等优点在污水处理中得到广泛应用。据统计,几乎所有的城市生活污水和 70% 以上的工业废水处理采用生物处理工艺。生物反应机制实际上集中反映在微生物污泥絮体或基团内的微生态环境条件、基质的传质、菌群的原位活性、代谢过程及物质的迁移转化上。科学的运行指导必须深入研究微观层面的反应机制,而微电极能在不破坏污泥形态结构的情况下,连续测定不同污泥形态结构(絮体污泥层、生物膜、颗粒污泥)内部物质浓度的空间分布规律特征,在深化人们对水处理机理的认识、揭示废水生物反应新机制及优化反应器的运行条件等方面具有重要的价值和意义。

课题组自 2004 年承担国家自然科学基金(生物膜内微硫循环及调控机制研究, NO. 50178059)开始,就采用微电极探讨生物膜内的物质转化规律。之后的近十年,在国家自然科学基金(多菌种共生自养脱氮系统  $N_2O$  产生机制与调控研究, NO. 51108367)、多项省部级课题(NO. 20116120120009、NO. 2014JQ7243、NO. 2012KTCL03-06和 NO. 2013KTCL03-16)和西安建筑科技大学创新团队资助下,先后开发了 DO、pH、ORP、 $NH_4^+$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $N_2O$  和  $PO_4^{3-}$  等多种微电极的制作技术,并利用微电极研究了生物硝化、短程硝化、厌氧氨氧化和单级自养脱氮工艺中污泥基团内部物质迁移转化规律、微生物原位活性及脱氮机制,为水质净化机制的研究做了大量探索性工作。

本书以电化学传感器的原理为基础,深入系统地论述了水处理领域常用的 10 种微电极的测试原理、结构、制备方法、性能表征及在水处理中的应用,同时包括了以微电极为主要研究手段在废水生物处理机制研究中取得的成果,凝练了研究人员在微电极开发、制备及探索废水处理微生态机制研究方面多年的辛勤劳动。为了保持内容的系统性,书中还吸收了国内外学者利用微电极作为研究手段取得的典型研究成果,同时详尽地列出了文献,以便读者阅读时参考使用。

全书共 16 章,按内容分上、中、下三篇。上篇绪论,主要介绍了传感器和微电极的基本定义、分类、原理和特点,包括第 1、2 章内容。中篇为微电极的原理与制

作,介绍了水处理领域 10 种常用微电极的结构、制作方法及应用概况,包括第 3~12 章共十章的内容。下篇为微电极在废水生物处理研究中的应用,主要介绍了废水生物处理中常见的絮体、生物膜和颗粒等污泥形态结构及特点,以及微电极在不同污泥形态结构系统研究中的应用,包括第 13~16 章共四章内容。本书可供环境工程、环境科学、给水排水工程专业的师生和相关研究领域的科研人员参考,希望本书的出版能在同仁的工作中起到微薄的作用。

本书各章的作者为:第 1 章、第 2 章:王磊,吕永涛;第 3~5 章:王磊,吕永涛,鞠恺;第 6~9 章:吕永涛,王磊,张雪玲;第 10~13 章:王磊,吕永涛,鞠恺,王旭东;第 14 章、第 15 章:吕永涛,王磊,苗瑞;第 16 章:王旭东,苏含笑。

同时,孟千秋、李志霞、许维、崔星、白晓荣、蔚凡、叶静陶参加过部分前期研究工作;张雪玲、苏含笑、赵洁参与了部分资料的收集和整理工作;西安建筑科技大学环境与市政工程学院重点实验室为前期研究提供了良好的试验条件;西安建筑科技大学王志盈教授对本书的内容进行了详细的审阅,并提出了宝贵意见,在此一并表示衷心感谢!

由于本书涉及的研究连续时间长、人员交替多,给研究资料收集、整理工作带来一定困难。加之作者水平所限,因此大量不尽如人意甚至错误之处在所难免,恳请广大读者批评、指正。

# 目 录

## 序 前言

## 上篇 绪 论

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 第 1 章 传感器与化学传感器 .....    | 1  |
| 1.1 传感器 .....            | 1  |
| 1.2 化学传感器 .....          | 3  |
| 第 2 章 微电极 .....          | 8  |
| 2.1 微电极基本概念 .....        | 8  |
| 2.2 微电极的分类与特点 .....      | 9  |
| 2.3 微电极的构造 .....         | 10 |
| 2.4 微电极的检测原理 .....       | 11 |
| 2.5 微电极的主要性能指标 .....     | 14 |
| 2.6 微电极在环境领域应用研究进展 ..... | 16 |

## 中篇 微电极的原理与制作

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 第 3 章 氧微电极 .....                  | 19 |
| 3.1 DO 与氧微电极测定的意义 .....           | 19 |
| 3.2 氧微电极测试原理 .....                | 21 |
| 3.3 分离式氧微电极的结构与制备方法 .....         | 22 |
| 3.4 复合式氧微电极的结构与制备方法 .....         | 28 |
| 3.5 氧微电极的标定与性能表征 .....            | 30 |
| 3.6 氧微电极研究进展 .....                | 36 |
| 第 4 章 ORP 微电极 .....               | 41 |
| 4.1 ORP 微电极测试原理 .....             | 41 |
| 4.2 ORP 微电极的结构 .....              | 42 |
| 4.3 分离式 ORP 微电极的制备方法 .....        | 44 |
| 4.4 ORP 微电极的标定与性能表征 .....         | 47 |
| 4.5 ORP 微电极制备技术的发展及在环境领域中应用 ..... | 52 |
| 第 5 章 pH 离子选择性微电极 .....           | 55 |
| 5.1 pH 与 pH 离子选择性微电极的优点 .....     | 55 |
| 5.2 pH 离子选择性微电极测试原理 .....         | 57 |

|        |                                             |     |
|--------|---------------------------------------------|-----|
| 5.3    | pH 离子选择性微电极的结构 .....                        | 59  |
| 5.4    | pH 离子选择性微电极的制备方法 .....                      | 60  |
| 5.5    | pH 离子选择性微电极的标定与性能表征 .....                   | 61  |
| 5.6    | pH 离子选择性微电极的制备与应用 .....                     | 64  |
| 第 6 章  | $\text{NO}_3^-$ 离子选择性微电极 .....              | 68  |
| 6.1    | 硝酸盐与 $\text{NO}_3^-$ 离子选择性微电极测定的意义 .....    | 68  |
| 6.2    | $\text{NO}_3^-$ 离子选择性微电极测试原理 .....          | 75  |
| 6.3    | $\text{NO}_3^-$ 离子选择性微电极的结构与制备方法 .....      | 75  |
| 6.4    | $\text{NO}_3^-$ 离子选择性微电极性能表征 .....          | 77  |
| 6.5    | $\text{NO}_3^-$ 离子选择性微电极在环境领域中的应用 .....     | 81  |
| 第 7 章  | $\text{NO}_2^-$ 离子选择性微电极 .....              | 84  |
| 7.1    | 亚硝酸盐及 $\text{NO}_2^-$ 离子选择性微电极测定的意义 .....   | 84  |
| 7.2    | $\text{NO}_2^-$ 离子选择性微电极测试原理 .....          | 87  |
| 7.3    | $\text{NO}_2^-$ 离子选择性微电极的结构与制备方法 .....      | 87  |
| 7.4    | $\text{NO}_2^-$ 离子选择性微电极的性能表征 .....         | 89  |
| 7.5    | $\text{NO}_2^-$ 离子选择性微电极研究动态及应用 .....       | 92  |
| 第 8 章  | $\text{NH}_4^+$ 离子选择性微电极 .....              | 95  |
| 8.1    | 水处理中的氨及微电极测定必要性 .....                       | 95  |
| 8.2    | $\text{NH}_4^+$ 离子选择性微电极测试原理 .....          | 96  |
| 8.3    | $\text{NH}_4^+$ 离子选择性微电极的结构与制备方法 .....      | 97  |
| 8.4    | $\text{NH}_4^+$ 离子选择性微电极的性能表征 .....         | 98  |
| 8.5    | $\text{NH}_4^+$ 离子选择性微电极研究动态及在环境领域中应用 ..... | 101 |
| 第 9 章  | $\text{N}_2\text{O}$ 微电极 .....              | 104 |
| 9.1    | $\text{N}_2\text{O}$ 及微电极测定的意义 .....        | 104 |
| 9.2    | $\text{N}_2\text{O}$ 微电极测试原理 .....          | 107 |
| 9.3    | $\text{N}_2\text{O}$ 微电极的结构 .....           | 108 |
| 9.4    | $\text{N}_2\text{O}$ 微电极的制备方法 .....         | 108 |
| 9.5    | $\text{N}_2\text{O}$ 微电极的标定与性能表征 .....      | 112 |
| 9.6    | $\text{N}_2\text{O}$ 微电极在环境领域中的应用 .....     | 113 |
| 第 10 章 | $\text{PO}_4^{3-}$ 离子选择性微电极 .....           | 116 |
| 10.1   | 水处理中的磷酸盐及微电极测定的意义 .....                     | 116 |
| 10.2   | $\text{PO}_4^{3-}$ 离子选择性微电极测试原理 .....       | 118 |
| 10.3   | $\text{PO}_4^{3-}$ 离子选择性微电极的结构 .....        | 119 |
| 10.4   | $\text{PO}_4^{3-}$ 离子选择性微电极的制备方法 .....      | 120 |
| 10.5   | $\text{PO}_4^{3-}$ 离子选择性微电极的标定与性能表征 .....   | 121 |
| 10.6   | $\text{PO}_4^{3-}$ 离子选择性微电极在环境领域中应用 .....   | 123 |

|                                            |     |
|--------------------------------------------|-----|
| <b>第 11 章 H<sub>2</sub>S 微电极</b> .....     | 125 |
| 11.1 污水中的 H <sub>2</sub> S 及微电极测定的意义 ..... | 125 |
| 11.2 H <sub>2</sub> S 微电极测试原理 .....        | 129 |
| 11.3 H <sub>2</sub> S 微电极的结构及制备方法 .....    | 130 |
| 11.4 H <sub>2</sub> S 微电极性能的影响因素 .....     | 132 |
| 11.5 H <sub>2</sub> S 微电极在环境领域中应用 .....    | 134 |
| <b>第 12 章 CO<sub>2</sub> 微电极</b> .....     | 136 |
| 12.1 污水处理中 CO <sub>2</sub> 及微电极测定的意义 ..... | 136 |
| 12.2 CO <sub>2</sub> 微电极测试原理 .....         | 139 |
| 12.3 CO <sub>2</sub> 微电极的结构 .....          | 140 |
| 12.4 CO <sub>2</sub> 微电极的制作方法 .....        | 140 |
| 12.5 CO <sub>2</sub> 微电极性能与影响因素 .....      | 142 |
| 12.6 CO <sub>2</sub> 微电极在环境领域中应用 .....     | 143 |

## 下篇 微电极在废水生物处理研究中的应用

|                                              |     |
|----------------------------------------------|-----|
| <b>第 13 章 污水生物处理系统污泥的形态结构与微电极测试系统</b> .....  | 145 |
| 13.1 污泥形态结构与特点 .....                         | 145 |
| 13.2 微电极测试系统 .....                           | 148 |
| 13.3 微电极测试过程影响因素 .....                       | 150 |
| <b>第 14 章 微电极在絮体污泥基团净化机制研究中的应用</b> .....     | 152 |
| 14.1 环境条件对絮体污泥基团内部氮素迁移转化特性影响解析 .....         | 152 |
| 14.2 好氧活性污泥基团内部生化生境及污染物转化特征 .....            | 160 |
| 14.3 微电极在污水厂絮体污泥基团中的研究与应用 .....              | 162 |
| <b>第 15 章 微电极在生物脱氮新工艺处理机制研究中的应用</b> .....    | 165 |
| 15.1 短程硝化启动过程中污泥基团内部微生态特性与氮素迁移转化<br>规律 ..... | 165 |
| 15.2 厌氧氨氧化系统中污泥基团内部微生态特性与氮素迁移转化<br>规律 .....  | 171 |
| 15.3 生物膜中厌氧氨氧化菌的原位活度和空间组织 .....              | 174 |
| 15.4 单级自养脱氮系统中污泥基团内部微生态特性与氮素迁移转化<br>规律 ..... | 177 |
| <b>第 16 章 微电极在其他水处理技术研究中的应用</b> .....        | 180 |
| 16.1 微电极在颗粒污泥功能机制研究中的应用 .....                | 180 |
| 16.2 微电极在污水生物膜净化机制研究中的应用 .....               | 187 |
| 16.3 微电极在水体沉积层的污染物自净机制研究中的应用 .....           | 192 |
| <b>参考文献</b> .....                            | 198 |

# 上篇 绪 论

## 第 1 章 传感器与化学传感器

随着科技的不断进步,越来越多的高新技术进入人们的生活,成为人类认识自然、改造世界的有力工具。作为高新技术发展的基石——传感器,起到了探知自然界信息和构建信息化社会的重要作用。传感器技术是一门多学科交叉的复合型技术,也是国家间科技竞争力水平的标志之一。自 20 世纪 40 年代以来,传感器技术得到了迅猛发展,并不断与自动控制、计算机和微细加工技术相融合,广泛地应用到测量技术、医疗卫生和环境监测等领域。

根据不同的工作原理和输入物理量,传感器分为许多种类,其中尤以化学传感器的发展与应用更加引人注目。化学传感器与人类生活息息相关,人们使用化学传感器来监测水源中的污染物成为确保公共饮用水卫生的重要手段。还通过化学传感器监测大气中  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和  $\text{H}_2\text{S}$  等毒害气体,以了解空气的质量水平。另外,借助化学传感器能够让人类更加深入地认识自然,探索未知领域,如使用电化学传感器测定生物组织中特定物质的浓度以分析其代谢活动机理。

本章通过对传感器与化学传感器的介绍,以了解传感器的基本组成与工作原理,并着重阐述化学传感器的特点、研究发展及在水质净化原理研究中的意义。

### 1.1 传 感 器

通常,传感器是一种生物器官或物理装置,能够探测、感受外界的信号、物理条件(如光、热、湿度)或化学组成(如烟雾),并将探知的信息传递给其他装置或器官(张先恩等,1987)。例如,人的鼻子就是一种传感器,能将闻到的“有气味的样品”,通过嗅觉传至大脑进行分析。然而,为了研究更多的自然现象和规律,单靠人自身的感觉器官是远远不够的,这就需要开发使用更多的传感器。

根据传感器通用术语标准(GB/T 7665—2005),传感器被定义为“能够感受规定的被测量并按照一定规律转换成可用输出信号的器件和装置”。其物理意义为:能感受到被测量的信息,并能将检测感受到的信息,按一定规律变换成为

电信号或其他所需形式的信息输出,以满足信息的传输、处理、存储、显示、记录和控制等要求。

### 1.1.1 传感器及特征

传感器的主要内涵和特征包括以下几个方面(陈文静,2010;左伯莉等,2007):

(1)对传感器输入端而言,一个指定的传感器只能感受或响应规定的物理量,即传感器对规定的被测量具有很大的灵敏度和最好的选择性。因此,不希望具有单一功能的电流传感器同时还受环境温度或其他因素的影响。传感器能够感受或响应规定的物理量既可以是电量,也可以是非电量。

(2)对输出端而言,传感器的输出信号为可用或可测信号。传感器的输出信号中载运着待测的原始信息,最常见的是电信号,如电压、电流、电容和电阻等,输出信号的形式由传感器的原理确定。

(3)对输入与输出关系而言,这种关系应具有一定规律。这意味着传感器的输入与输出应是相关的,而且这种规律是可重复出现的。

### 1.1.2 传感器的组成

根据传感器通用术语标准(GB/T 7665—2005),传感器通常由敏感元件和转换元件组成。敏感元件是直接感受被测量,并输出与被测量具有某种确定关系量的元件;转换元件是把输入敏感元件的输出量转换成电路参量的元件。

实际上,有些传感器很简单,有些则较复杂。简单传感器的敏感元件可同时兼转换元件,它感受被测量时直接输出电量,如热电偶;有些复杂传感器转换元件不止一个,要经过若干次转换。另外,能够感受或响应规定的物理量是电量的传感器,转换电路也是其重要组成之一,因为这类传感器要通过转换电路之后才能输出电量信号(彭承琳,1992)。

一般情况下,转换电路后面的后续电路,如信号放大、处理、显示等电路并未包括在传感器范围之内。

### 1.1.3 传感器的分类

传感器的分类方法很多,国内外尚无统一的分类方法。一般可按如下几种方法进行分类(Meyerhoff et al., 1982):

(1)根据传感器信号转换原理,可分为物理传感器和化学传感器两大类,即分别利用物理或化学效应把被测量的物理量转化为输出信号的传感器。常见的物理传感器有光电式传感器、压电式传感器等;常见的化学传感器有离子传感器、湿度传感器等。

(2) 根据输入物理量, 可分为位移传感器、压力传感器、速度传感器、温度传感器及气敏传感器等。

(3) 根据传感器的工作原理, 可分为电阻式、电感式、电容式及电势式传感器等。

(4) 根据输出信号的性质, 可分为模拟式传感器和数字式传感器。模拟式传感器输出模拟信号, 数字式传感器输出数字信号。

(5) 根据能量转换原理, 可分为有源传感器和无源传感器。有源传感器将非电量转换为电能量, 如电动势、电荷式传感器等; 无源传感器不起能量转换作用, 只是将被测非电量转换为电参数的量, 如电阻式、电感式及电容光焕发式传感器等。

## 1.2 化学传感器

化学传感器通常被描述成一种能够连续获得数据信息的“分析方法”或“感觉系统”, 其核心是利用化学效应把被测量的物理量转化为输出信号的一类传感器, 国内外至今尚无统一的定义。国外学者 Catterall (2006) 认为化学传感器是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一种装置。

### 1.2.1 化学传感器的功能

化学传感器必须具有两个功能: ① 对待测化学物质的形状或分子结构选择性俘获的功能(接受器功能)。② 将俘获的化学量有效转换为电信号的功能(转换器功能)。化学传感器是一种既对特种化学物质敏感, 又能将其浓度转换为电信号进行检测的仪器。化学传感器大体对应于人的嗅觉和味觉器官, 但并不是单纯的人体器官的模拟, 还能感受人体器官不能感受的某些无色无味的物质, 如  $H_2$ 、 $CO_2$ 。

化学传感器能够检测及测量特定的某种或多种化学物质, 因此常用于生产流程分析和环境污染监测。在矿产资源的探测、气象观测和遥测、工业自动化、医学上远距离诊断和实时监测、农业上生鲜保存和鱼群探测、防盗、安全报警和节能等各方面, 化学传感器都有重要的应用(于兆林, 1992)。

### 1.2.2 化学传感器基本原理

化学传感器能够选择性地俘获某种化学量, 并可将这种化学量的微小变化转换成电信号, 可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(李志霞, 2008; 邹绍芳, 2006)。



图 1-1 化学传感器原理示意图

当识别元件与被识别物发生相互作用时，其化学参数会发生变化，如离子、电子、热、质量和光等，再通过转换元件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信号（如电信号、光信号等），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转换元件的合适程度。通常为了获得最大的响应和最小的干扰，或便于重复使用，将识别元件以选择性透过膜的形式固定在转换元件表面，这样就避免了其他物质的干扰（王常珍，2000；Macleod，1981）。

### 1.2.3 化学传感器的分类

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项化学参数，因而化学传感器的种类极多，转换原理也各不相同，其分类方法也不统一。

根据传感器的不同结构形式，化学传感器可分为分离型传感器和一体化传感器。由于分离型传感器把信号的接收和转换部位分离开，故有利于对每种功能分别进行优化，如离子传感器。半导体气体传感器是将分子俘获功能与电流转换功能组装在同一部位，此类传感器称为一体化传感器，它有利于化学传感器的微型化（杜晓燕等，2002）。

根据检测对象的不同，化学传感器可分为气体传感器、湿度传感器、离子传感器和生物传感器。气体传感器的传感元件多为氧化物半导体。该传感器将半导体以膜状固定于绝缘基片或多孔烧结体上做成传感元件。对于电子给予性的还原性气体，如氢气、一氧化碳、烃类气体等，用 N 型半导体做传感元件；对接受电子性的氧化性气体，如氧气，用 P 型半导体做传感元件。湿度传感器是测定气氛中水气含量的传感器，分为电解质式、高分子式、陶瓷式和半导体式湿度传感器。离子传感器是利用离子选择性电极，对离子选择性响应的膜产生膜电位（王刚等，1999）。生物传感器是对生物物质敏感并将其浓度转换为电信号进行检测的仪器，其优点是对生物物质具有分子结构的选择功能。

根据传感器选用转化元件的工作原理不同，即转化后输出信号的不同，可将化学传感器分为光化学传感器、电化学传感器、质量传感器和热化学传感器，如图 1-2 所示。

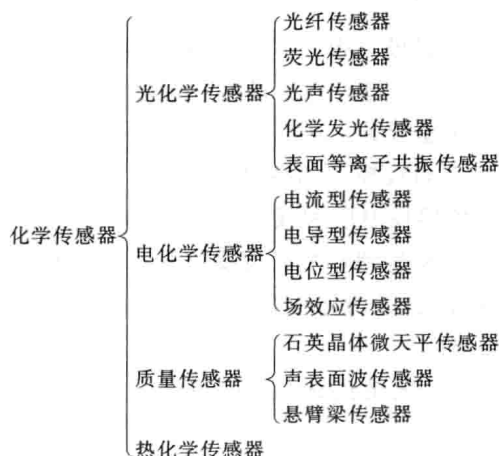


图 1-2 化学传感器按输出信号不同的分类

### 1.2.4 化学传感器的特点

化学传感器有以下特点（邹绍芳等，2004；程金平等，2001）：

（1）涉及学科面广，综合性强。化学传感器涉及物理学、化学、电子学、计算机、生物学等多门学科，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。化学传感器的发展水平建立在上述学科综合发展的水平之上。例如，若没有激光的发现，就没有光声传感器与拉曼检测；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；没有通信技术的发展，就不会有今天成熟的光纤传感器；没有场效应管的出现，就没有场效应传感器的发展；电极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（何希才等，2001）。化学传感器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、状态以及检测方法的特点和检测样品的要求等选择不同的检测方法，设计传感器的结构形式。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，促进了化学传感器的不断发展，这也正是化学传感器的技术优势所在。

（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。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(司士辉,2003)。

(4) 具有较高的选择性。选择性也被称为灵敏度,这种特性在对特定化学物质的分析与测定中是非常重要的,因为灵敏度会影响测量的重复性和可靠性,所以理想化学传感器应具有高选择性和高灵敏性。

(5) 受环境温度、传感器温度和载气流速的影响。传感器温度会随环境温度而变化,测试精度就很容易受到环境温度变化带来的影响。一般标准实验室的环境温度波动为  $4\sim 5^{\circ}\text{C}$ ,这会给传感器的温度带来漂移。漂移对高阻隔材料的测试数据会产生很大的影响。

(6) 使用寿命短。在正常的连续高阻隔测试情况下,化学传感器的使用寿命只有一年左右。

### 1.2.5 化学传感器的研究与发展趋势

化学传感器的产生可以追溯到1906年,化学传感器研究的前驱者 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研究的序幕。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,仅1938年有过利用氯化锂作为湿度传感器的研究报告。20世纪60年代以后,随着卤化银薄膜的离子选择应答现象、氯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,且发展十分迅速,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。这一时期,电化学传感器得到了长足的发展,其应用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,其应用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得到了充分体现(蒋中华等,1995)<sup>306</sup>。

近年来,随着纳米材料科学和微电子技术的快速发展,以及新原理、新技术、新材料和新工艺的广泛采用,传感器在小型化、微型化、智能化方向得到了日新月异的发展,具有特殊性能和优点的电化学传感器不断涌现并进入实际应用。在欧美国家,应用于电化学传感器的伏安法已经取代了传统的原子吸收法大量应用于医药、生物和环境分析领域(蒋中华等,1995)<sup>308</sup>。

采用纳米技术提高电化学传感器的选择性、灵敏度和多目标同时测定,成了

国内外研究的热点。目前,碳纳米管和石墨烯传感器的制备和产业化备受关注(杨海朋等,2009)。

碳纳米管被认为是一种性能优异的新型功能材料和结构材料,世界各国均在其制备和应用方面投入大量的研究开发力量,期望能占领该技术领域的“制高点”。碳纳米管传感器是目前纳米传感器的最重要平台,在航天、机械、仪器仪表、汽车制造、油气勘探、电子工程及医疗器械行业都有广泛用途,并已经成为相关技术发展的基础条件。而石墨烯的出现虽比碳纳米管晚,但近几年已经超越了碳纳米管成为国际新研究热点。

另外,随着人们环境保护意识的增强和污染事故的频发,化学传感器尤其是电化学传感器在环境领域的研究和应用也越来越广泛,在环境质量的常规监测及对突发污染事故的跟踪监测等方面有着极广泛的应用前景。

我国在“十二五”规划发展期间,环保设备和监控设备领域的市场目前达5000亿元,并且以每年15%的速度增长。可以预见,紧密结合中国市场的实际情况,利用新技术和新材料,开发简单、实用、自动化程度高、免维护的传感器,在水质、大气、工业过程监测和健康监控领域将具有十分广阔的市场。