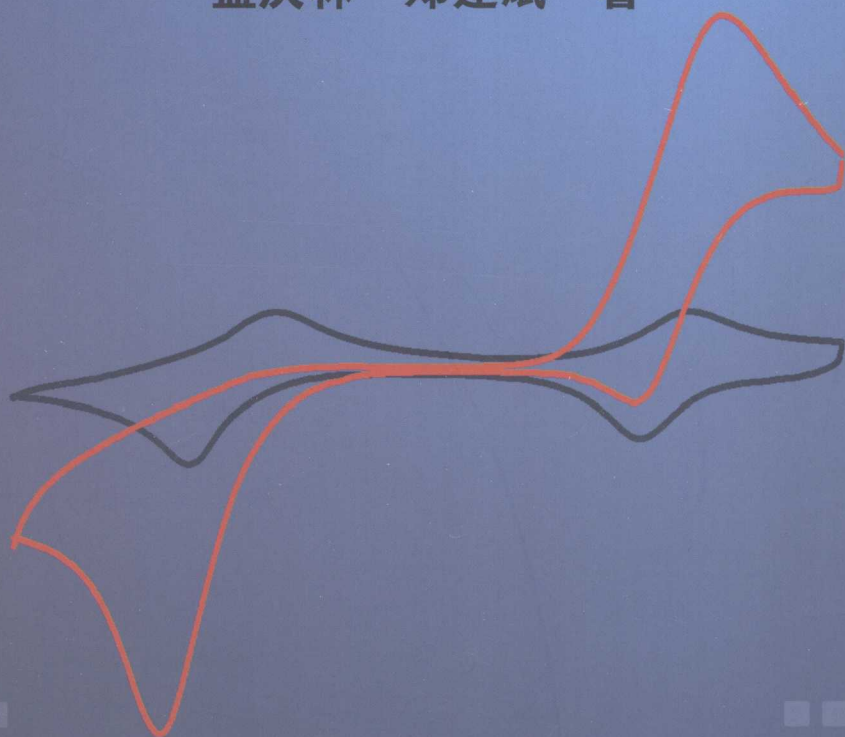


电化学传感器 构置及其应用

FABRICATION AND APPLICATIONS OF
ELECTROCHEMICAL SENSORS

盛庆林 郑建斌 著



科学出版社

014022049

TP212.2
02

电化学传感器构置及其应用

盛庆林 郑建斌 著

国家自然科学基金资助项目(20675062,20875076,21105080,21275116)

陕西省科技计划资助项目(2012JQ2010,2013KJXX-25)

西北大学优秀青年学术骨干支持计划项目

西北大学优秀博士学位论文资助项目(08YYB06)



TP212.2
02

科学出版社

北京



北航

C1706542

内 容 简 介

本书主要论述了电化学传感器中功能传感界面的设计和构建,电子传递行为及传感机理和传感器应用性能的评价。内容包括绪论、溶胶-凝胶衍生的碳陶瓷修饰电极的构置及应用、基于纳米材料的电化学生物传感器研究、基于生物催化的电化学生物传感研究和总结及展望五部分。

本书可为从事电化学传感器研究与应用方面的研究生和科研人员提供帮助和指引,同时也可供在环境、医药、化工和食品等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

电化学传感器构置及其应用/盛庆林,郑建斌著. —北京:科学出版社, 2014. 1

ISBN 978-7-03-039238-1

I. ①电… II. ①盛…②郑… III. ①电化学-化学传感器

IV. ①TP212.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 283167 号

责任编辑:祝 洁/责任校对:刘小梅

责任印制:肖 兴/封面设计:范璧合

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>

文林印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年12月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013年12月第一次印刷 印张:13 1/2

字数:260 000

定价:75.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

分析化学是研究物质的组成和结构,确定物质在不同状态和演变过程中化学成分、含量、时空分布和相互作用的量测科学,是化学科学的分支学科。其中,电化学分析方法由于能够在原子及分子水平上研究界面电荷传递行为,从而为深入研究生命、信息、材料和环境科学四大领域的化学本质提供了平台。利用电化学传感技术结合交叉和边缘学科的原理与技术,围绕新型传感界面构建、界面反应与调控等基础性问题,研究敏感材料结构与响应性能的关系以寻找新型载体与仿生传感材料,研制出高性能电化学与生物传感器件,成为分析化学研究的热点方向之一,并且在生物医学、环境监测、食品医药及能源与材料等领域被广泛应用。

要实现准确、灵敏、选择、高通量,以至自动获取物质时空组成的性质和含量,构建富有特色和高性能电化学传感器是研究的关键。其中,电催化和分子识别是实现电化学传感分析过程中重要的环节,是实现灵敏、特异性分析检测的重要途径。因此,对电极功能的设计和构筑,除了能够通过揭示分子识别机理中信号通路的规律来解决分子检测中信号转导问题,还能通过对电极界面的修饰来获得具有分子识别、信号放大、选择性催化等功能的界面,并由此构置功能化器件,实现对待测分子的传感。

本书主要以构建高灵敏、高选择性电化学传感器为研究主线,以建立检测生物敏感分子等传感新原理和新方法为目的,在传感器的设计和构建、传感机理和应用研究等方面开展了相关工作。研究内容主要包括:①以溶胶-凝胶衍生的碳陶瓷电极为基体电极,采用吸附、机械固载和电化学沉积法构置了三种修饰电极,研究了碳陶瓷电极在电化学传感器中的应用。②将纳米金、磷酸钨纳米粒子、多孔碳纤维及富勒烯-氮化硼纳米管复合物四种纳米材料分别与葡萄糖氧化酶和血色素类蛋白质等结合,以壳聚糖作为固载膜,构置了五种修饰电极,系统地研究了蛋白质(酶)在复合膜修饰电极上的直接电化学行为和电催化性质。探讨了蛋白质(酶)与纳米材料之间电子传递的机理,建立了伏安法测定葡萄糖和 H_2O_2 等的新方法。③利用生物催化反应诱导纳米粒子和聚合物生成的方式,构置了四种新型电化学传感器,建立了对葡萄糖及 DNA 的高灵敏、高选择性测定的伏安分析新方法。

全书共分为五章,包括绪论,溶胶-凝胶衍生的碳陶瓷修饰电极的构置及应用,基于纳米材料的电化学生物传感器研究,基于生物催化的电化学生物传感研究和总结及展望。作者研制的十余种新型电化学传感器,为环境、食品、药物领域研究,疾病诊断以及生命科学的研究,提供了性能优良的检测器件和分析新方法,并具有

重要的潜在应用价值。本书可为从事电化学传感器研究与应用方面的研究生和科研人员提供帮助和指引,同时也可供在环境、医药、化工和食品等领域从事生产和研发的广大读者阅读、参考。

本书的撰写和涉及的研究工作是在导师郑建斌教授指导下完成的。本书的出版,得到了国家自然科学基金资助项目(20675062、20875076、21105080、21275116)、陕西省科技计划资助项目(2012JQ2010、2013KJXX-25)、西北大学优秀青年学术骨干支持计划项目以及西北大学优秀博士学位论文资助项目(08YYB06)的共同资助,在此一并表示感谢。

由于作者水平有限,书中错误及不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

作 者

2013年8月

目 录

前言

第 1 章 绪 论	1
1.1 传感器简介	1
1.1.1 物理传感器	1
1.1.2 化学传感器	6
1.1.3 生物传感器	10
1.2 电化学传感器概念及分类	15
1.2.1 电化学传感器概念	15
1.2.2 电化学传感器分类	15
1.3 电化学传感器的应用	37
1.3.1 在食品和发酵工业中的应用	37
1.3.2 在环境监测中的应用	38
1.3.3 在医学诊断中的应用	39
1.3.4 在军事中的应用	41
第 2 章 溶胶-凝胶衍生的碳陶瓷修饰电极的构置及应用	42
2.1 溶胶、凝胶及溶胶-凝胶技术	42
2.1.1 溶胶的概念与制备	42
2.1.2 凝胶的概念与制备	43
2.1.3 溶胶-凝胶的概念与制备	44
2.2 溶胶-凝胶衍生的碳陶瓷修饰电极	46
2.2.1 碳陶瓷修饰电极的构置原理	46
2.2.2 碳陶瓷修饰电极的特点及应用	46
2.3 邻苯二酚紫(PCV)修饰碳陶瓷电极的构置及应用	47
2.3.1 CCE、PCV/CCE 的制备及条件优化	47
2.3.2 PCV/CCE 的电化学行为	49
2.3.3 PCV/CCE 对 H_2O_2 的电催化作用	51
2.3.4 计时安培法检测 H_2O_2	53
2.3.5 雨水样品中 H_2O_2 的测定	54
2.3.6 修饰电极的稳定性和重复性	55
2.4 铁氰化钕(NdHCF)修饰碳陶瓷电极的构置及应用	56

2.4.1	NdHCF 的合成及表征	57
2.4.2	NdHCF/CCE 的制备	57
2.4.3	NdHCF/CCE 的电化学性质	58
2.4.4	NdHCF/CCE 的电催化行为	61
2.4.5	计时安培法检测 H_2O_2	63
2.4.6	修饰电极的稳定性和重复性	64
2.5	铁氰化铋(BiHCF)修饰碳陶瓷电极的构置及应用	65
2.5.1	BiHCF 的合成及表征	65
2.5.2	BiHCF/CPE 及 BiHCF/CCE 的制备及表征	66
2.5.3	BiHCF/CCE 的电化学性质	68
2.5.4	在 BiHCF/CCE 上 BiHCF 的电催化行为	69
2.5.5	计时安培法检测 N_2H_4	72
2.5.6	修饰电极的稳定性和重复性	73
第3章	基于纳米材料的电化学生物传感器研究	76
3.1	纳米材料简介	76
3.1.1	纳米材料的概念	76
3.1.2	纳米材料的特性	77
3.2	氧化还原蛋白质(酶)的直接电化学	78
3.2.1	氧化还原蛋白质(酶)简介	78
3.2.2	常见的氧化还原蛋白质(酶)	78
3.2.3	氧化还原蛋白质(酶)的直接电化学	82
3.3	纳米材料在氧化还原蛋白质(酶)直接电化学中的应用	83
3.3.1	金属纳米粒子在氧化还原蛋白质(酶)直接电化学中的应用	84
3.3.2	碳纳米材料在氧化还原蛋白质(酶)直接电化学中的应用	85
3.3.3	金属氧化物在氧化还原蛋白质(酶)直接电化学中的应用	87
3.3.4	量子点在氧化还原蛋白质(酶)直接电化学中的应用	87
3.3.5	金属磷酸盐在氧化还原蛋白质(酶)直接电化学中的应用	88
3.3.6	其他纳米材料在氧化还原蛋白质(酶)直接电化学中的应用	88
3.4	葡萄糖氧化酶在 Au NPs-CHIT 复合膜上的直接电化学研究	89
3.4.1	Au NPs 及 GOD-Au NPs-CHIT 复合膜修饰电极的制备	90
3.4.2	GOD-Au NPs-CHIT 复合膜的表征	90
3.4.3	GOD 在 GOD-Au NPs/CHIT/GCE 的直接电化学	92
3.4.4	GOD-Au NPs-CHIT/GCE 的生物电催化性能	93
3.4.5	GOD-Au NPs-CHIT/GCE 的稳定性及重复性	96
3.4.6	在血样中葡萄糖应用测定	97

3.5	GOD 在 NdPO_4 NPs-CHIT 复合膜上的直接电化学研究	98
3.5.1	NdPO_4 NPs 合成及 GOD- NdPO_4 NPs-CHIT 复合膜修饰电极的制备	98
3.5.2	NdPO_4 NPs 及 GOD- NdPO_4 NPs-CHIT 复合膜的表征	99
3.5.3	GOD- NdPO_4 NPs-CHIT/GCE 的直接电化学	101
3.5.4	溶液 pH 值, NdPO_4 NPs 及 CHIT 对传感器性能的影响	103
3.5.5	GOD- NdPO_4 NPs-CHIT/GCE 的生物电催化性能	103
3.5.6	GOD- NdPO_4 NPs-CHIT/GCE 的稳定性与重复性	106
3.5.7	测定血样中的葡萄糖	107
3.6	GOD 及血红素类蛋白质在 PCNFs-BMIM $\cdot$ PF_6 -CHIT 复合膜上的直接电化学研究	107
3.6.1	GOD 在 PCNFs-BMIM $\cdot$ PF_6 -CHIT 复合膜上的直接电化学	109
3.6.2	三种血红素类蛋白质在 PCNFs-EMIM $\cdot$ PF_6 -CHIT 复合膜上的直接电化学	116
3.7	血红蛋白在 C_{60} -BNNT-CHIT 复合膜上的直接电化学	125
3.7.1	C_{60} -BNNT 及 Hb- C_{60} -BNNT 复合膜修饰电极的制备	126
3.7.2	BNNT、 C_{60} 及 C_{60} -BNNT 的表征	126
3.7.3	C_{60} -BNNT 的电化学行为	129
3.7.4	Hb- C_{60} -BNNT-CHIT/GCE 的直接电化学及电催化性质	129
3.7.5	传感器的稳定性和重复性	132
第 4 章	基于生物催化的电化学生物传感研究	134
4.1	生物催化的定义、分类及特点	134
4.1.1	生物催化的定义	134
4.1.2	生物催化的分类及生物催化剂的来源	134
4.1.3	生物催化的特点	135
4.2	基于生物催化的电化学生物传感器	136
4.2.1	基于生物催化的电化学生物传感器原理	136
4.2.2	基于生物催化的电化学生物传感器特点	136
4.2.3	基于生物催化的电化学生物传感器分类及应用	137
4.3	GOD 催化诱导 NdHCF NPs 生成的电化学生物传感器	141
4.3.1	电极制备及实验方法	142
4.3.2	可行性验证	142
4.3.3	时间及组分浓度对 NdHCF NPs 富集的影响	146
4.3.4	葡萄糖检测	146
4.3.5	葡萄糖测定的抗干扰性能测试	147
4.3.6	8 支电极上 NdHCF NPs 氧化峰电流响应的相对标准偏差	147

4.4	GOD-CHIT 复合膜催化诱导 NdHCF NPs 生成的电化学生物传感器	148
4.4.1	电极制备	148
4.4.2	实验方法	149
4.4.3	可行性验证	149
4.4.4	NdHCF NPs 的电化学行为	152
4.4.5	实验条件对 NdHCF NPs 生成的影响	152
4.4.6	葡萄糖检测	154
4.4.7	葡萄糖测定的抗干扰性能测试	156
4.4.8	6 支电极上 NdHCF NPs 峰电流响应的相对标准偏差	156
4.5	基于双酶体系生物催化的电化学生物传感器研究	156
4.5.1	HRP-GOD/MWNTs 修饰电极制备	158
4.5.2	实验步骤	158
4.5.3	双酶组装过程表征	158
4.5.4	修饰电极的电化学行为	161
4.5.5	组装时间及组分浓度对电极性能的影响	164
4.5.6	双酶生物传感器在葡萄糖检测中的应用	165
4.6	基于生物催化的 DNA 电化学传感器的配置	166
4.6.1	PCR 引物设计及扩增	168
4.6.2	操作步骤	169
4.6.3	可行性验证	170
4.6.4	组装时间及组分浓度对电极性能的影响	171
4.6.5	电极特异性检测性能测试	173
4.6.6	DNA 生物传感器中 DNA 检测中的应用	174
第 5 章	总结及展望	176
5.1	总结	176
5.1.1	成果	176
5.1.2	不足	176
5.1.3	新挑战	177
5.2	展望	177
5.2.1	新材料的开发应用	177
5.2.2	新技术和工艺	178
5.2.3	新传感效应与仿生化	178
5.2.4	再生化与小型化	178

5.2.5 多维化与多功能化	179
5.2.6 智能化与集成化	179
5.2.7 适应性与市场化	179
参考文献.....	181
缩略词及符号中英对照表.....	203

第1章 绪 论

1.1 传感器简介

人依靠大脑进行思考,依靠五官感知世界,若将计算机比作人类大脑,那么传感器就是人类的五官。因而,传感器是人类探知自然界信息的触角,是人们实现智能化、数字化、网络化不可或缺的器件,尤其是随着人们对信息种类和传递速度的需求不断增加,传感器已成为人类进行生产、生活和研究的重要手段。传感技术是一门关于从自然界获取信息,并对之进行处理和识别的多学科交叉的现代科学与工程。传感技术是新技术革命和信息社会的重要技术基础,同时更是衡量一个国家科学技术现代化程度的重要标志之一。近一个世纪以来,随着自动控制技术、设备监测与诊断技术、机器人技术、计算机信息技术等高新技术的融合,传感技术作为一种与现代科学密切相关的新兴技术得到了迅速发展,并广泛地应用于工业自动化、测量和检测技术,医疗诊断,卫生与环境监测,军事工程等领域。

广义上讲,传感器是能够将各种规定的、被测量的非电量(包括物理量、化学量、生物量等)按一定规律转化成可处理和传输信号的器件或装置的总称。它一般由敏感元件、转换元件、信号调节与转换电路构成。根据输入物理量的不同,传感器常以被测物理量命名,如温度传感器、压力传感器、湿度传感器和速度传感器等;根据工作原理还可以分为应变式、电容式、电感式、热电式、光电式传感器等;根据非电量区分,传感器可分为物理传感器、化学传感器和生物传感器三大类。

1.1.1 物理传感器

常见的物理传感器包括利用诸如压电效应、磁致伸缩现象、离化、极化、热电、光电、磁电等物理效应来实现检测物理量的变化。主要的物理传感器有光电式传感器、热电式传感器、压电式传感器、压阻式传感器、电磁式传感器、光导纤维传感器等。

1. 光电式传感器

光电式传感器是采用光电元件作为检测元件的传感器,主要原理是光电效应,即当光照射到物质上时,物质的电子发射、电导率和电位电流等发生改变,从而把光信号转换为电信号。光电传感器一般由光源、光学通路和光电元件三部分组成。光电检测方法具有精度高、反应快、非接触等优点,而且可测参数多,传感器的结构简单,形式灵活多样。

由光通量对光电元件的作用原理不同所制成的光学测控系统是多种多样的,

按光电元件(光学测控系统)输出量性质可分模拟式光电传感器和脉冲(开关)式光电传感器两类。模拟式光电传感器是将被测量转换成连续变化的光电流,它与被测量间呈单值关系。光敏二极管是最常见的光传感器,其结构与一般二极管相似,只是管壳上开有一个嵌着玻璃的窗口,以便于光线射入。为增加受光面积,PN结的面积做得较大,光敏二极管在电路中,通常工作在反向偏置的状态下,并与负载电阻相串联,当无光照时,它与普通二极管一样,反向电流很小,称为光敏二极管的暗电流;当有光照射时,载流子被激发,产生光生电子-空穴对,称为光电载流子。在外电场的作用下,光电载流子参与导电,形成比暗电流大得多的反向电流,该反向电流称为光电流。光电流的大小与光照强度成正比,于是在负载电阻上就能得到随光照强度变化而变化的电信号。光敏三极管除了具有光敏二极管将光信号转换成电信号的功能外,还有对电信号放大的功能。光敏三极管的外形与一般三极管相差不大,一般光敏三极管只引出两个极——发射极和集电极,基极不引出,管壳同样开窗口,以便光线射入。为增大光照,光敏三极管基区面积做得很大,发射区较小,入射光主要被基区吸收。工作时集电结反向偏置,发射结正向偏置。在无光照时,光敏三极管中流过的电流为暗电流(很小),比一般三极管的穿透电流还小;当有光照时,激发大量的光生电子-空穴对,使得基极产生的电流增大,此刻流过三极管的电流称为光敏流,因此光敏三极管要比光敏二极管具有更高的灵敏度。

光电式传感器可作为烟尘浊度监测仪,环保工作中可实现对工业烟尘污染的实时监测。检测烟道里的烟尘浊度就是利用光在烟道传输过程中的变化来实现的。如果烟道浊度增加,光源发出的光被烟尘颗粒吸收和折射也增加,到达光检测器的光减少,因此光检测器输出信号的强弱便可反映烟道浊度的变化。另外,在光电检测和自动控制方面,光电池可以作为光电探测器使用,且由于光电池工作时不需要外加电压,光电转换效率高,光谱范围宽,频率特性好,噪声低,已广泛地应用于光电读出、光电耦合、光栅测距、激光准直、电影还音、紫外光监视器和燃气轮机的熄火保护装置等。

2. 热电式传感器

热电式传感器是将温度变化转换为电量变化的装置,它是利用某些材料或元件的性能随温度变化的特性来进行测量的。例如,将温度变化转换为电阻、热电动势、热膨胀、磁导率等的变化,再通过适当的测量电路达到检测温度的目的。把温度变化转换为电势的热电式传感器称为热电偶,把温度变化转换为电阻值的热电式传感器称为热电阻。

热电偶是利用热电效应制成的温度传感器。所谓热电效应,就是两种不同材料的导体(或半导体)组成一个闭合回路,当两接点温度 T 和 T_0 不同时,则在该回路中产生电动势的现象。由热点效应产生的电动势包括接触电动势和温差电动势。接触电动势是由于两种不同导体的自由电子密度不同而在接触处形成的电动

势,其数值取决于两种不同导体的材料特性和接触点的温度。温差电动势是同一导体的两端因温度不同而产生的一种电动势,其产生的机理为:高温端的电子能量要比低温端的电子能量大,从高温端跑到低温端的电子数比从低温端跑到高温端的要多,结果高温端因失去电子而带正电,低温端由于获得多余的电子而带负电,导体两端便形成了温差电动势。热电阻传感器是利用导体电阻值随温度变化而变化的原理进行测温的。热电阻广泛用于测量 $-200\sim 850^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度,少数情况下,低温可测量至 -272.15°C ,高温可测量至 1000°C 。

3. 压电式传感器

压电式传感器是利用压电效应制成的传感器。所谓压电效应是指某些电介质沿某一方向受到外力作用而发生形变(包括弯曲形变和伸缩形变)时,由于内部电荷的极化,会在其表面产生电荷的现象。

压电材料可分为压电单晶材料、压电多晶材料和有机压电材料。压电式传感器中用得最多的就是属于压电多晶材料的各类压电陶瓷和压电单晶材料中的石英(二氧化硅)晶体。其他压电单晶材料还有适用于高温辐射环境的铌酸锂、钽酸锂、镓酸锂和锆酸铋等。目前,压电式传感器中主要使用的压电材料包括石英、酒石酸钾钠和磷酸二氢铵,其中石英是一种天然晶体,压电效应就是在这种晶体中发现的。在一定的温度范围之内,石英的压电性质一直存在,但超过这个温度范围之后,其压电性质就完全消失(这个高温就是所谓的“居里点”)。由于石英随着应力的变化电场变化微小(也就是说压电系数比较低),所以逐渐被其他压电晶体替代。酒石酸钾钠具有很高的压电灵敏度和压电系数,但是它只能在室温和湿度比较低的环境下才能够应用。磷酸二氢铵属于人造晶体,能够承受高温和高湿度,所以被广泛应用。

压电式传感器主要应用于加速度和压力等物理量的测量中。压电式加速度传感器是一种常用的加速度计,具有结构简单、体积小、重量轻、使用寿命长等优点。压电式加速度传感器在飞机、汽车、船舶、桥梁和建筑的振动和冲击测量中已经得到了广泛应用,特别是航空和航天领域中更有其特殊地位。压电式传感器也可以用来测量发动机内部燃烧压力和真空度。同时,也可以用于军事工业。例如,用压电式传感器来测量枪炮弹在膛中击发瞬间膛压的变化和炮口冲击波的压力。压电式传感器也广泛应用于生物医学测量中,比如心室导管式微音器等。

4. 压阻式传感器

压阻式传感器是利用单晶硅材料的压阻效应和集成电路技术制成的传感器。单晶硅材料在受到力的作用后,电阻率发生变化,通过测量电路就可得到正比于力变化的电信号输出。压阻式传感器用于压力、拉力、压力差和可以转变为力变化的其他物理量(如液位、加速度、重量、应变、流量、真空度等)的测量和控制中。当有力作用于硅晶体时,晶体的晶格产生变形,使载流子从一个能谷向另一个能谷散

射,引起载流子的迁移率发生变化,扰动了载流子纵向和横向的平均量,从而使硅的电阻率发生变化,这种变化随晶体的取向不同而异。因此,硅的压阻效应与晶体的取向有关。硅的压阻效应不同于金属应变计,前者电阻随压力的变化主要取决于电阻率的变化,后者电阻的变化则主要取决于其几何尺寸的变化(应变),而且前者的灵敏度比后者大 50~100 倍。

压阻式传感器广泛地应用于航天、航空、航海、石油化工、动力机械、生物医学工程、气象、地质、地震测量等各个领域。在航天和航空工业中压力是一个关键参数,对静态和动态压力,局部压力和整个压力场的测量都要求有很高的精度。压阻式传感器是用于该方面较理想的传感器。例如,用于测量直升机机翼的气流压力分布,测试发动机进气口的动态畸变、叶栅的脉动压力和机翼的抖动等。在飞机喷气发动机中心压力的测量中,使用专门设计的硅压力传感器,其工作温度可达 500℃ 以上。在波音客机的大气数据测量系统中,采用了精度高达 0.05% 的配套硅压力传感器。在尺寸缩小的风洞模型试验中,压阻式传感器能密集安装在风洞进口处和发动机进气管道模型中,单个传感器直径仅 2.36mm,固有频率高达 300kHz,非线性和滞后均为全量程的 $\pm 0.22\%$ 。在生物医学方面,压阻式传感器也是理想的检测工具。已制成 $10\mu\text{m}$ 的扩散硅膜,外径仅 0.5mm 的注射针型压阻式压力传感器和能测量心血管、颅内、尿道、子宫和眼球内压力的传感器。压阻式传感器还被用于爆炸压力和冲击波的测量,真空测量,监测和控制汽车发动机性能和诸如枪炮弹道压力、发射冲击波等兵器方面的测量。此外,在油井压力测量、随钻测向和测位、地下密封电缆故障点的检测及流量和液位测量等方面都广泛应用压阻式传感器。随着微电子技术和计算机的进一步发展,压阻式传感器的应用还将迅速发展。

5. 电磁式传感器

电磁式传感器是最古老的传感器,指南针是磁传感器最早的一种应用。但是作为现代的传感器,为了便于信号处理,需要磁传感器将磁信号转化成为电信号输出。应用最早的是根据电磁感应原理制造的磁电式传感器,这种磁电式传感器曾在工业控制领域作出了杰出的贡献,但是到今天已经被以高性能磁敏感材料为主的新型磁传感器所替代。

在各类电磁式传感器中,电磁式浓度传感器和电磁式旋转传感器是最常用的传感器。电磁式浓度传感器是利用电磁感应原理来测量液体电导率和其浓度关系的一种传感器,它具有测量数据的连续性。使用电磁浓度传感器可以实现在线测量,从而可以持续地观测到溶液浓度,给操作人员提供了连续稳定操作的数据保证。由于电磁浓度传感器是非接触式测量,避免了接触式测量中由于电极发生极化,导致电极表面形成双电层或在电极附近溶液的浓度发生变化而产生误差的情况,也可以避免由于电极被污染而出现电极信号误差导致测量准确性降低的情况,

尤其在强腐蚀性和高浓度溶液中其优越性更加突出,为测量数据的真实性提供了保证。另外,电磁浓度传感器还有较好的抗干扰能力。传感器磁头部分采用耐腐蚀的封装材料进行封装,可以避免酸碱溶液腐蚀性的影响,电磁式的测量方法对由于外界工作环境变化带来的电干扰、噪声干扰等也具有很高的抑制作用。

电磁旋转传感器主要由半导体磁阻元件、永久磁铁、固定器、外壳等几个部分组成。典型结构是将一对磁阻元件安装在一个永磁体的磁极上,元件的输入输出端子接到固定器上,然后安装在金属盒中,再用工程塑料密封,形成密闭结构,这个结构具有良好的可靠性。磁旋转传感器有许多半导体磁阻元件无法比拟的优点,除了具备很高的灵敏度和很大的输出信号外,还有很强的转速检测范围。另外,这种传感器还能够应用在很大的温度范围中,工作寿命长,抗灰尘、水和油污的能力强,因此耐受各种环境条件及外部噪声的影响。所以,这种传感器在工业应用中受到广泛重视,其应用正在渗透到国民经济、国防建设和人们日常生活的各个领域,随着信息社会的到来,其地位和作用必将更加突出。

6. 光导纤维传感器

光导纤维传感器(简称光纤传感器)是20世纪70年代迅速发展起来的一种新型传感器。光纤最早用于通讯,随着光纤技术的发展,光纤传感器得到进一步发展。从传感器的机理上来说,光纤传感器可分为振幅型(强度型)和相位型(干涉型)两种。振幅型传感器的原理是利用待测的物理扰动与光纤敏感元件相互作用,直接调制光强。其优点是结构简单,具有与光纤技术的相容性,信号检测也比较容易,但是灵敏度较低。相位型传感器的原理是在一段单模光纤中传输相干光,因待测物理场的作用,产生相位调制。其优点是灵敏度要比现有的传感器高出几个数量级,并可通过改变光纤上的涂层来改变其传感的物理量。

光纤传感器技术是一门多学科性技术,涉及的知识面广泛,如纤维光学、光电技术、弹性力学、电磁学、电子技术和微型计算机应用等。按工作原理可将光纤传感器分为功能型和非功能型两大类。

光纤在功能型(或称物性型、传感型)光纤传感器中不仅作为光传播的波导,而且具有测量功能。由于光纤既是电光材料又是磁光材料,所以可以利用克尔效应、法拉第效应等,制成测量强电流、高电压等的传感器;其次可利用光纤的传输特性把输入量变为调制的光信号。因为表征光波特性的参量,如振幅(光强)、相位和偏振态会随着光纤的环境(如应变、压力、温度、电场、射线等)而改变,故利用这些变化特性便可实现传感测量。

光纤在非功能型(或称结构型、传光型)光纤传感器中只作为传光的介质,还需加上其他敏感器件才能组成传感器。非功能型传感器的特点是结构比较简单,能够充分利用其他敏感器件和光纤本身的优点,所以发展速度较快。

物理传感器的应用范围非常广泛,而且随着科技的快速发展,物理传感器已经

越来越多地走进了人们的生活。光电式传感器是最常见的一种传感器,如家用电器的遥控装置,就是利用遥控器上的红外发射器产生红外光,被电视机等电器的红外接收器接收,再经译码器和微电脑进行解码及数/模转换,以直流电压的形式去控制相关电路,从而完成预设的各种功能。以物理传感器在生物医学中的应用为例,血压测量是医学测量中最为常规的一种,血压测量的传感器是一种能将压力信号转变成膜片的变形,然后再根据膜片的变形转换成相应电信号的一种装置。又如测量呼吸频率使用的热敏电阻式传感器,其作用方式是当呼吸气流从热敏电阻表面流过时,通过热敏电阻的变化来实现对呼吸频率的测量,从而成为临床诊断肺功能的重要依据之一。事实上,物理传感器有着各种各样的应用,并逐渐向着多功能、成像和智能化发展。物理传感器作为传感器家族中最普通的传感器类型,是工业生产乃至家庭生活必不可少的器件,并将在未来创造出类型更丰富、性能更完善的产品。

1.1.2 化学传感器

在科学研究、工农业生产、环境监测及医学诊断等领域中,化学量的检测与控制技术正得到越来越广泛的应用,并已深入到现代生产生活的各个方面。其中,化学传感器是实现这个过程的关键环节,它丰富和发展了分析化学、仪器分析的研究内容和研究领域,形成了独立的学科领域。Catterall(1997)在其 *Chemical Sensors* 的著作中将化学传感器定义为: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,从而对特定的某种或多种化学物质进行定性或定量测定的一种装置。

化学传感器的分类方法较多,原理各异,检测对象几乎涉及各种参数。通常根据原理不同化学传感器可分为电化学传感器、光化学传感器、热化学传感器和场效应管传感器等;根据传感方式不同化学传感器可分为接触式和非接触式化学传感器;根据待分析物的物相不同化学传感器还可大致分为气体传感器、液体传感器和固体微粒传感器。化学传感器的结构形式主要包括分离型传感器和组装一体化传感器。例如,离子传感器属于分离型化学传感器,其用于传感的液膜或固体膜在完成电信号的转换时具有接收器功能,即膜的接受和转换部位是分离的,这种结构形式更有利于对每种功能分别进行优化。而对于半导体气体传感器,由于其传感过程中的分子俘获与电流转换功能能够在同一部位进行,因此被归为组装一体化传感器,这种组装一体化传感器在传感功能的集成化、检测对象的专一化以及器件制造的微型化方面展现出独特的优势。

由于化学传感器检测的对象是化学物质,大多数情况下是测定物质的分子变化,尤其是实现对特定分子高选择性的响应,这就要求传感器的敏感材料必须具有分子识别和分子转化的功能。与人的感觉器官相比,化学传感器不单是对人的嗅觉和味觉器官的模拟,还能感受人的器官所不能感受的物质,如 H_2 、 CO 、 H_2S 、 CH_4 等。瑞士一家公司利用离子液体吸水后电导增加的原理,成功地开发了一种

空气湿度传感器,这种基于离子液体为敏感单元的湿度传感器与已有的基于聚合物膜为敏感单元的湿度传感器相比,具有更快的响应时间和更强的抗干扰能力。Buzzeo 等(2004)研究发现,尽管利用离子液体制备的传感器具有响应速度慢的缺点,但由于离子液体具有较宽的液态范围、难挥发、难分解及较好的电导能力等特性,使得此类传感器寿命长,可用于特殊条件下(如高温高压)气体的检测。例如,美国加州大学圣迭戈分校的生物学和化学教授 Sailor 研究小组(2009)研发出了一种可用于手机上,称为“硅鼻”的微型化学传感器,可在第一时间检测出空气中的有害气体,并自动发出气体的种类和传播范围等信息。其原理是在具有纳米孔的硅芯片上集成数百个独立的微型传感器,这些传感器可辨别出特定的有毒气体分子并作出响应。目前,该传感器已成功用于分辨水杨酸甲酯和甲苯。预计在不久的将来,该传感器还将识别出更多的有害物质,为人们第一时间掌握有害物质的存在地点、范围以及危害程度等提供更快、更多、更准确的信息。

1. 光化学传感器

光化学传感器是把特定的化学物质的种类和浓度变成电信号的功能元件。该传感器主要利用光敏材料与被测物质中的分子、离子或生物物质相互接触时直接或间接地引起电极电势等电信号的变化,使很少的化学物质加入体系后,会有放大了许多倍的信号被检出,借此可以获得某种化学物质的浓度。

在光化学传感器中,荧光化学传感器是最常见的一种光化学传感器,其组成一般包括产生荧光的传感件、激励传感件的光源及对传感器荧光作出反应的光电探测器。在典型的设计中,该体系往往由一个可配合成键的底物和可产生荧光信号的光活性组分组成。发荧光的荧光体,大多数为有机芳香族化合物。常见的用作报告器的发光化合物有吡啶、荧光素、罗丹明、香豆素、萘酰亚胺、蒽、蒽醌和三联吡啶钌及其衍生物、偶氮类化合物等,最近又报道了二吡咯氟硼、喹啉、二苯乙烯类化合物。这类化合物在紫外光区和可见光区的吸收光谱和发射光谱,都是由该化合物分子的价电子重新排列(跃迁)引起的。当分子因吸收光而被激发到电子激发态后,它可能以一系列不同途径失去本身过剩能量而返回电子基态,这些途径有发射荧光、非辐射衰减(内转换)、光化学反应。荧光化学传感器具有灵敏度高、选择性好、设备简单等优点,使其在生命科学、药物分析、生产实践、军事科学、环境科学中发挥着重大作用。美国佛罗里达大学的 Tan 研究小组(2007)以无机金属配合物三联吡啶钌化合物为内核材料,制备了核壳荧光纳米颗粒,并利用基于核壳荧光纳米颗粒的荧光标记法成功地对 DNA 进行了超灵敏检测。Shi 等(2007)成功地将有机荧光染料异硫氰酸罗丹明,包埋到硅壳纳米颗粒中,并将制得的荧光纳米颗粒用于识别早期凋亡细胞。段菁华等(2003)制备了吡啶类菁染料嵌入的核壳荧光纳米颗粒,利用纳米颗粒尺寸小、光稳定性好和比表面积大等优良特性,将其用于流感病毒 DNA 的高灵敏检测。Swager 等(2010)设计合成了带有三维刚性结构的