

溶解氧传感器探测技术及应用中的若干问题 *

DISSOLVED OXYGEN SENSOR DETECTING TECHNOLOGY AND SOME PROBLEMS IN ITS APPLICATION

彭晓彤^{1,2} 周怀阳²⁽¹⁾ 浙江大学地球科学系 杭州 310027)⁽²⁾ 国家海洋局海底科学重点实验室 杭州 310012)

中图分类号 P716+.5 文献标识码 A 文章编号 1000-3096(2003)08-0030-04

溶解氧是维持海洋生物生存的重要物质,同时也是评价海洋生态环境的一个重要参数。传统的溶解氧探测方法一般是用采样器在海洋中取得样品后,在船上或陆上实验室进行分析。样品在采集和运输过程中不但易受污染,而且由于站位设置时间和经费的限制,传统溶解氧探测方法无法长期、大规模监测海洋溶解氧变化。更重要的是,传统方法对海洋中短期过程(风暴、上升流和生物生产等)中和小尺度(mm级)范围内溶解氧变化的监测无能为力。海洋溶解氧传感器探测技术的发展弥补了传统探测方法的不足,为海洋溶解氧探测提供了良好的时间和空间解决方案。同时,利用传感器对海洋水体和沉积物中溶解氧的生产和消耗率的准确测定,有利于正确理解微生物群落对海洋溶解氧分布的控制和调节作用。本文介绍了近年来海洋溶解氧传感器两大种类——O₂微电极传感器和O₂微光纤传感器的研究现状,对各溶解氧传感器的性能进行了比较,并讨论了溶解氧传感器在应用中需要解决的主要问题。

1 O₂微电极传感器

O₂微电极传感器属于电化学传感器,是海洋学中最常用的原位化学探测设备。O₂微电极传感器可分为阴极型和Clark型传感器两种类型,后者的各项性能和指标均优于前者。O₂微电极传感器的设计原理基于阴极上发生的不可逆的氧化还原反应($4e^- + O_2 + H_2O \rightarrow 4OH^-$)。该反应在参比电极(或阳极)和阴极之间产生一负电压(通常约为-0.8V),从而产生传感器输出信号。Revsbech等^[1]1983年对用于生理学上的阴极型O₂微电极传感器进行了改进,首次研制出Clark型O₂微电极传感器,并将其用于浅海沉积物研究中。1986年,Reimers^[2]成功应用Clark型O₂微电极

传感器对深海沉积物中O₂微剖面进行了测定。为消除内部电解液向传感器尖端的氧扩散,Revsbech等^[3]1989年对Clark型O₂微电极传感器进行了进一步优化,设计出具有双阴极(增加的阴极为保护阴极)的Clark型O₂微电极传感器。据Wallace等^[4]1992年报道,用双阴极Clark型O₂微电极传感器连续监测海洋中溶解氧浓度变化的时间可达数星期至数月之久。

图1为具保护阴极的Clark型O₂微电极传感器结构图。参比电极是具AgCl涂层的Ag丝。保护阴极为直径0.12mm的Ag丝,周围被玻璃毛细管所包围,Ag尖端在KCN溶液中电刻成形。Ag丝与玻璃毛细管之间的间隙用环氧树脂密封。由于保护阴极减少了溶解在电解液中的O₂干扰,从而使零值电流小且恒定。感测电极的尖端部位则采用Pt材料,其上覆盖在碱性溶液中具有有良好的绝缘性和稳定性的Schott 8533玻璃。同时,感测电极尖端顶部镀有10~20μm长的Au层,这使传感器信号更加稳定。传感器内部被碱性电解液所充填,使各电极之间形成回路。海水与传感器内部电解液之间用10μm厚的硅树脂橡胶膜隔离。通过适当的信号放大以及模拟信号向数字信号的转换,该Clark型O₂微电极传感器可探测到0.2μmol/kg氧浓度的变化。

* 国家973计划项目G2000078500号。

第一作者:彭晓彤,出生于1973年,博士研究生,目前参加国家973计划项目“地球圈层相互作用中的深海过程和深海记录”和973“东、黄海生态系统动力学与生物资源可持续利用”项目的研究。通讯地址:浙江省杭州市国家海洋局第二海洋研究所海化室,310012; E-mail: pxt01@citiz.net

收稿日期:2001-08-27; 修回日期:2001-10-12

Reimers 和 Glud 认为^[5], Clark 型 O₂ 微电极传感器的最大优点在于其尖端尺寸小 (尖端直径通常 < 5 μm), 这种小尺寸的传感器尖端可以在几乎没有物理扰动或因传感器引起的沉积物周围 O₂ 浓度变化情况下进入沉积物中。同时, 从周围环境到电极较短的传输距离, 可确保反应时间小于 2 s, 甚至可达 0.2 s。由于 O₂ 从传感器尖端向电极传输时是通过扩散进行的, 这样便阻止了外部氧向电极的供应, 使传感器具有 < 2% 的搅动敏感度。

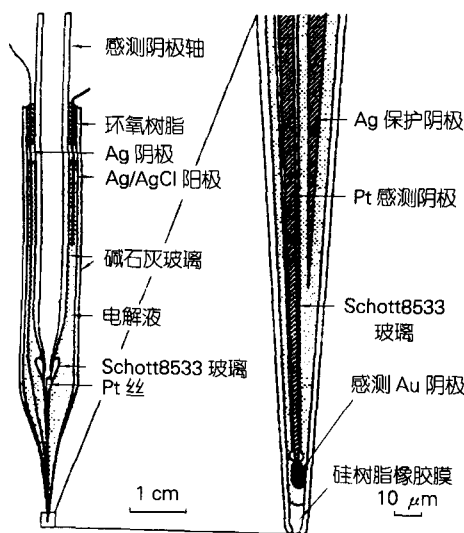


图1 Clark 型 O₂ 微电极传感器结构

然而, 尽管 Clark 型 O₂ 微电极传感器性能与阴极型 O₂ 微电极传感器相比有很大的提高, 但因其结构复杂, 制造 Clark 型 O₂ 微电极传感器不仅费时多, 价格昂贵, 人员需进行特殊培训, 而且一些性能 (如搅动敏感性、长期稳定性和抗干扰性等) 并不很理想。特别是由于信号稳定性不高, Clark 型 O₂ 微电极传感器并不能完全满足海洋长期连续探测的需要。在这种情况下, O₂ 微光纤传感器作为 Clark 型 O₂ 微电极传感器的替代品得到了快速的发展。

2 O₂ 微光纤传感器

O₂ 微光纤传感技术基于 Kautsky 1939 年提出的荧光淬灭原理。基质中氧浓度与荧光淬灭强度以及荧光衰减时间成比例, 用 Stern-Volmer 方程可描述如下:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1 + k_{sv} \cdot C}$$

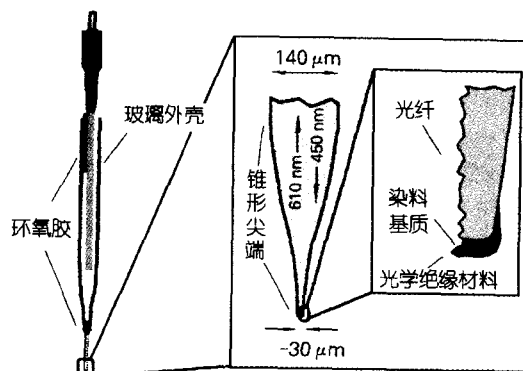


图2 O₂ 微光纤传感器结构

其中 I , I_0 为有氧和无氧时的荧光强度; τ 和 τ_0 为有氧和无氧时的荧光衰减时间; K_{sv} 为淬灭常数, 是反映传感器灵敏度的重要参数; C 为氧浓度。

图2为 O₂ 微光纤传感器结构图。光纤材料选用逐渐变细的二氧化硅或二氧化硅多模光纤。尖端直径长 5 μm 至 100 μm, 这取决于传感器的应用范围。随着传感器尖端直径的减小, 可以测定沉积物中更微小的区域, 同时被测区域不易受传感器尖端的影响, 但缺陷是传感器信号也相应地减小, 而且传感器更易碎。传感器的感测层由疏水聚合物基质和固定于基质中的 O₂ 荧光染料组成, 应用不同的染料和基质可设计出灵敏度可调 (0~800%) 的 O₂ 微光纤传感器。因此, O₂ 微光纤传感器不但能探测几乎厌氧环境中的 O₂ 浓度, 而且能探测 O₂ 过饱和环境 (如光合作用活跃的系统) 中的 O₂ 浓度。由于感测层通常并不能吸收全部的激发光, 因此, 一定数量的蓝绿光可能从传感器尖端发射出来, 对尖端附近环境产生影响。特别是在光合作用环境下, 由于从传感器尖端发射出来的激发光改变了海洋微生物生活的局部光条件, 从而可能导致光合作用的发生, 产生探测误差。解决的方法是在传感器尖端涂上一层光纤绝缘材料 (炭黑硅树脂等), 但响应时间相应增加。例如, 对于不具光纤绝缘层的传感器, 探测 O₂ 空气饱和度从 100% 下降至 10% 的响应时间需 3~5 s, 而涂有光纤绝缘层的传感器的响应时间则需 4~8 s。

研究表明, 染料的选择和染料的固定是控制 O₂ 微光纤传感器灵敏度的关键因素。Holst 等^[6]将作为 O₂ 微光纤传感器指示剂的染料归为两类: 以钌 (II) 为中心原子的钌络合物染料和以铂或钯为中心原子的卟啉染料。这些染料在蓝或蓝绿光谱范围内的激发值最大, 并且发出强的桔红或红色荧光。但由于相对较

短的荧光衰减时间,钕络合物染料的氧灵敏度低于卟啉染料。为避免样品中 pH 值变化或其它离子干扰所产生的影响,设计中通常将对 O₂ 敏感的染料固定于离子不能渗透的基质中。硅树脂和聚苯乙烯是 O₂ 微光纤传感器中常用的基质。由于氧在硅树脂中的溶解度比聚苯乙烯高,前者更为有效。近年来,因在制备过程中可调节溶胶-凝胶物质的渗透性,该类物质也已作为基质广泛应用于 O₂ 微光纤传感器中^[7]。

Klimant 等^[8]1995 年认为, O₂ 微光纤传感器优点在于坚固、信号稳定、结构简单、不受电磁噪声和 pH 值干扰。Glud 等^[9]研究表明,尽管使用时要进行压力校准,但 O₂ 微光纤传感器测定的光强度在海洋全部深度范围内均与氧浓度呈线性函数关系,且校准曲线仅通过两个校准点就能准确确定(其中一点为缺氧环境下的光强度),这使其特别适用于海洋原位探测。Wang 等^[10]认为, O₂ 微光纤传感器信号不易受盐度影响,因而该类传感器也适用于盐度变化大的河口水体中溶解氧的探测。由于 O₂ 光纤微传感器处于一种热动力平衡中,而非如 O₂ 微电极传感器那样处于稳定

状态,因此, O₂ 光纤微传感器在测定过程中不会产生氧耗,同时传感器信号也与流速的变化无关。另外, O₂ 光纤微传感器的校准函数仅与传感器的感测层相关,因此可以选择不同的染料,设计出具有不同灵敏度的 O₂ 微光纤传感器。目前, O₂ 微光纤传感器已成功应用于海洋 O₂ 微剖面的原位探测和海洋底部总 O₂ 交换率的原位探测中。

3 3 种传感器的性能对比

根据现有资料,可对目前应用于海洋研究中的溶解氧传感器各项性能和指标作一对比(表 1)。从表中可以看出, O₂ 微光纤传感器与两种 O₂ 微电极传感器相比,不仅检测范围宽,稳定性和抗干扰性高,无搅动敏感性,其响应时间也从最初 > 2 s 提高到目前 < 1 s。其它各项性能指标与阴极型和 Clark 型 O₂ 微电极传感器相比也更为优越。随着光纤技术的飞速发展, O₂ 微光纤传感器的性能价格比在不断提高, O₂ 微光纤传感器将有可能取代 O₂ 微电极传感器而成为海洋溶解氧原位探测的主要设备。

表 1 各种类型溶解氧传感器的性能和技术指标

性能指标	O ₂ 微电极传感器 (阴极型)	O ₂ 微电极传感器 (Clark 型)	O ₂ 微光纤传感器
检测范围 (空气饱和和百分比)	1 ~ 500	1 ~ 500	0.05 ~ 800
响应时间(T95)	< 1 s	< 1 s	< 1 s
校准曲线	线性	线性	线性或双曲线
横向敏感性	H ₂ S, pH, Fe, Ca ²⁺ , Mg ²⁺	H ₂ S	SO ₂
长期稳定性	差	中等	好
耐储存性	中等	中等	好(标准曲线稳定 > 1 a)
搅动敏感性	高	中等	无影响
微环境干扰	机械干扰,电或电磁信号干扰	机械干扰	轻微机械干扰

4 应用中存在的若干问题

4.1 校准和漂移

由于传感器直接或间接对温度和压力敏感,因此有必要在与应用环境相似的条件对传感器进行校准,最简单的方法是进行传感器原位校准。对于应用于海底沉积物微剖面测定的 O₂ 微电极传感器和 O₂ 微光纤传感器,一个重要的校准点在底层水中。在大部分的深海区域(除热液通道附近),由于底层水在深度几十米的范围内大体一致,并且在底部氧浓度测定时,底层水的化学性质基本保持不变,因此,校准相对简单。但在浅海环境, O₂ 传感器从沉积物中返回底层

水中时的读数可能并不与进入沉积物前的读数一致,从而产生传感器漂移现象,使原位校准复杂化。传感器漂移现象主要由底层水温度变化引发,也有可能是由于响应曲线的退化造成的。传感器漂移的消除,可在使用前在实验室测试传感器 24 h 以上来排除不稳定传感器或在使用前 30 min 将传感器置于底层水中以评价其漂移率^[5]。

4.2 水动力干扰

O₂ 传感器在进入沉积物中时,其载体或本身受下降过程产生的涡流影响将不可避免地沉积物产生扰动。这种扰动能破坏沉积物表层结构,改变沉积

物最上层几毫米深度内的 O_2 通量和分布。Reimers^[11] 等认为,解决方法是在传感器进入沉积物后推迟几小时进行测定,在这段时间内,表面 O_2 浓度梯度可调整到受扰动前的状态。另据 Boudreau 等^[12] 报道,传感器本身也能对邻近沉积物表层的扩散边界层 (DBL) 产生重要物理影响。Gundersen 等^[13] 1990 年研究认为,由于 O_2 浓度在 0.3~1.5 mm 厚的 DBL 中明显呈线性梯度分布,传感器对 DBL 的压缩可导致对 O_2 浓度的高估。Glud 等^[14] 研究后发现,位于传感器尖端下端的 DBL 可被传感器压缩约 25%~45%。这种压缩使 O_2 扩散梯度变陡,并导致对 DBL 中 O_2 扩散通量的高估。但 DBL 压缩仅在沉积物中的 O_2 渗透深度小于 1.5 mm 时才产生重要影响,并可通过 DBL 因子校正。在大部分的海岸带和深海沉积物 (O_2 渗透深度 > 1.5 mm) 中对预测通量的高估小于 5%~10%^[5]。

4.3 搅动影响

在 O_2 微电极传感器中,海水中的 O_2 通过渗透膜和电解液向阴极输送,传感器产生的信号取决于 O_2 的供给,但由于传感器的尖端被 DBL 包围,因而阻止了 O_2 向阴极的供应。而影响传感器信号的 DBL 厚度取决于周围介质的流速,这种介质流速对传感器信号的影响被 Hale 等^[15] 称为“搅动影响”。Reimers 等^[16] 1987 年认为,在实际应用中应确保传感器的搅动敏感度 < 1%~2%。在海岸带环境中,DBL O_2 浓度通常比底层水 O_2 浓度下降了 10%~30%,1%~2% 的搅动影响在如此大的浓度梯度变化中仅占很小一部分,因此,在计算 O_2 扩散交换率时可以不考虑搅动影响。但在深海环境中,由于 DBL O_2 浓度比底层水 O_2 浓度仅下降了几个百分点,1%~2% 的搅动敏感度可能使沉积物表面和 DBL O_2 浓度测定无效。Revsbech 等^[3] 1989 年认为,在这种情况下,最好使用极低搅动敏感度 (如 0 搅动敏感度) 的传感器。由于 O_2 光纤微传感器上涂有炭黑硅树脂,阻止了发射光从沉积物颗粒上的后向散射, O_2 光纤微传感器不存在搅动影响问题^[6]。

5 结语

经历了 O_2 微电极传感器和 O_2 微光纤传感器二个阶段的发展,海洋溶解氧传感器探测技术日趋成熟。尽管 O_2 微电极传感器目前仍是海洋中最常用的原位探测设备,但由于 O_2 微电极传感器存在的诸多缺陷,制约了其在海洋溶解氧原位探测中更广泛的使用。目前商业化的 O_2 微电极传感器与十多年前研制成功的 Clark 型 O_2 微电极传感器相比,性能并未有明显提高,长期稳定性较低、抗干扰能力较差和存在搅

动敏感性依然是困扰 O_2 微电极传感器使用的主要问题。 O_2 微光纤传感器具有微电极传感器无法比拟的优点,其质地坚固,信号稳定,结构简单,无搅动敏感性,不受电磁噪声和 pH 值干扰,是今后国际上海洋溶解氧传感器探测技术的主要研究方向。随着光纤、基质和染料等性能的进一步提高, O_2 微光纤传感器将取代微电极传感器成为海洋溶解氧原位探测的主要设备。值得一提的是,作为海洋大国,我国尚未自行研制开发包括溶解氧传感器在内的多种海洋化学传感器,海洋化学原位探测能力亟待提高,这在一定程度上也制约了我国海洋科学的进一步发展。我国海洋溶解氧传感器的研制,应在重视引进现有成熟技术的同时,力图在国际上研究较为薄弱的深海溶解氧传感器 (应用于高温、高压和低温、高压环境) 的研制方面有所突破,形成具有我国自主知识产权的海洋化学传感器探测技术。

参考文献

- 1 Revsbech N P, Jorgensen B B. Photosynthesis of benthic microflora measured with high spatial resolution by the oxygen microprofile method: Capabilities and limitations of the method. *Limnol Oceanogr*, 1983, 28: 749-756
- 2 Reimers C E, Fischer K M, Merewether R, et al. Oxygen microprofiles measured in situ in deep ocean sediments. *Nature*, 1986, 320: 741-744
- 3 Revsbech N P. An oxygen microelectrode with a guard cathode. *Limnol Oceanogr*, 1989, 34: 474-478
- 4 Wallace D W R, Wirrick C D. Large air-sea gas fluxes associated with breaking waves. *Nature*, 1992, 356: 694-696
- 5 Reimers C E, Glud R N. In situ chemical sensor measurements at the sediment-water interface. In: Varney M S (eds). *Chemical sensors in oceanography*. Singapore: Glodon and Breach Science Publishers, 2000. 249-282
- 6 Holst G, Klimant I, Kuhl M, et al. Optical microsenors and microprobes. In: Varney M S (eds). *Chemical sensors in oceanography*. Singapore: Glodon and Breach Science Publishers, 2000. 143-188
- 7 McDonagh C, MacCraith B D, McEvoy A L. Tailoring of sol-gel films for optical sensing of oxygen in gas and aqueous phase. *Sensors and Actuators B*, 1998, 7: 45-50
- 8 Klimant I, Meyer V, Kuhl M. Fiber-optic oxygen microsenors, a new tool in aquatic biology. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40, 1: 159-165
- 9 Glud R N, Klimant I, Holst G, et al. Adaptation, test and in situ measurements with O_2 microoptrodes on benthic landers. *Deep Sea Research*, 1999, 46: 171-183

(下转第 42 页)

(上接第 33 页)

- 10 Wang W, Reimers C E, Wainright S C. Applying fiber-optic sensors for monitoring dissolved oxygen. *Sea Technology*, 1999, 40(3): 69-72
- 11 Reimers C E, Luther G W, Løvalbo D, et al. In situ boundary layer measurements. In: Boudreau B, Jørgensen B B(eds). *The benthic boundary layer transport and biogeochemical processes*. Oxford: Oxford University Press, 1999. 101-132
- 12 Boudreau B P, Guinasso J N L. The influence of a diffusive sublayer on accretion, dissolution, and diagenesis at the sea floor. In: Fanning K A, Manheim F T(eds). *The dynamic environment at the ocean floor*. Lexington: Lexington Books, 1982. 115-145
- 13 Gundersen J K, Jørgensen B B. Microstructure of diffusive boundary layers and the oxygen uptake of the sea floor. *Nature*, 1990, 345: 604-607
- 14 Glud R N, Gundersen J K, Revsbech N P, et al. Effects on the benthic diffusive boundary layer imposed by microelectrodes. *Limnology and Oceanography*, 1994, 39: 462-467
- 15 Hales J M. Factors influencing the stability of polarographic oxygen sensors: aquatic and physiological applications. Heidelberg: Springer Verlag, 1983. 3-17
- 16 Reimers C E. An in situ microprofiling instrument for measuring interfacial pore water gradients: methods and oxygen profiles from the North Pacific Ocean. *Deep-Sea Research*, 1987, 34: 2 017-2 035

(本文编辑:张培新)