

综 述

海洋化学传感器研制的动态评述^{*}

赵卫东 宋金明

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

提要 化学海洋学研究数据的获得需要方便、经济、高效的分析测试手段, 化学传感器则是海洋调查和监测 DO、pH、CO₂、NH₃-N 和 S(-II) 等的理想手段和工具。本文评述了 60 年代末以来用于天然水体中 CO₂、NH₃-N 和 S(-II) 检测的化学传感器的研制情况, 进一步讨论了海洋化学传感器研制所需解决的问题和发展方向, 并分析了海洋化学传感器研制进展缓慢的原因。

关键词 海洋 化学传感器 评述

学科分类号 P716

海洋环境的复杂性往往要求对某些组分进行实时(real time)、现场(in situ)或较长时间的连续检测, 海洋化学传感器以其相对廉价、简便、低能耗、高精度和高稳定性成为能满足以上要求的首选测量设备。因而各种海洋化学传感器也始终是海洋环境监测设备研制的热点。

化学传感器应用于污水体系化合物(离子)监测的研究开展较早, 研究对象十分广泛。海水体系和污水体系有某些类似的性质, 在化学传感器的研制方面也存在相似的问题, 如探头污染或膜损坏等, 人们很自然地希望能够将应用于污水体系的化学传感器改进后用于海洋监测和调查。海洋化学传感器的研制侧重于用于营养盐、pH、溶解性气体(如 O₂、CO₂ 和 NH₃ 等)以及其它环境指示元素, 如 -2 价硫和某些痕量金属元素。目前商品化的海洋化学传感器仍很少, 大多处于研究阶段, 其中溶解氧(DO)传感器和二氧化碳传感器的发展较为深入, 已有一些商品化的电极用于实际检测。但是也存在着使用范围受限制或性能不稳定、寿命短等问题。其主要原因是敏感膜材料老化、敏感试剂或内充液的浓度变化、探头的生物附着和化学污染等。本文将以 60 年代以来二氧化碳、-2 价硫和铵(氨)化学传感器研制的状况为例对海洋化学传感器的研制方向及需重点解决的问题作一述评。因为这三种传感器的检测对象形态上较为类似, 即其酸化或碱化形式中有气态自由分子, 不同形态间平衡关系与 pH 值密切相关; 在海洋实际检测中样品的采集和保存也有相似的困难等。

1 二氧化碳传感器

海洋作为 CO₂ 的最大的源和汇, 其与 CO₂ 的交换受到地域、季节及偶发性事件(如 ENSO 等)的影响。20 世纪 60 年代以来, 用于直接检测溶液中离子态或自由态无机碳传

^{*} 国家海洋 863 资助项目, 818-01-01 号。赵卫东, 男, 出生于 1973 年 11 月, 硕士生, E-mail: zwd@ms.qdio.ac.cn

收稿日期: 1999-01-13, 收修改稿日期: 1999-03-23

传感器主要是气敏电极, 将 CO_2 视为天然水体中影响 pH 的决定性因素, 通过测定被测体系中 CO_2 所引起的 pH 变化, 电位计将这种变化转化为 CO_2 分压($p\text{CO}_2$)进而得到体系中实际的总无机碳含量。较早的 CO_2 气敏电极是将 CO_2 选择性透过膜覆于 pH 电极上, 溶液中溶解的 CO_2 以自由扩散的方式通过膜, 引起 pH 电极与膜之间的很小体积内充溶液($10^{-3} - 10^{-1} \text{ mol/L NaHCO}_3$) pH 的变化。所选择的膜主要为硅胶(Stow *et al.*, 1954)、聚四氟乙烯(Severinghaus *et al.*, 1968)等, 使用后者的电极稳定性和敏感性较高; Hertz 等(1959)发现平端 pH 电极上覆聚四氟乙烯膜的响应速度要快于曲面探头。但由于 pH 电极本身的稳定性较差, 气敏电极的稳定性也不太好。此类传感器检测范围为 $15 - 80 \text{ mmHg } p\text{CO}_2$ 。

Creasey 等(1994)在多孔基质表面涂覆金属(Au、Pt、Ag/AgCl)与聚合物薄膜制成电极, 内充液中含该金属的络合物, 扩散进入的 CO_2 使内充液 pH 值改变而使络合物解离, 引起电极电位的变化以检测到自由金属离子的浓度, 通过平衡关系获得总碳含量, 电极稳定性有所提高。

其它膜材料如聚乙烯、聚二氟乙烯和微滤膜等均有应用。但是气敏电极的膜渗透性与内充液的浓度变化始终是矛盾的问题, 渗透性好, 响应速度快, 但内充液浓度变化得也越快, 这是含内充液的电极在使用中遇到的最大问题。

80 年代开始, 人们把注意力转移至比色法分析海水中溶解的总无机碳, 其误差一般小于 0.1% (Johnson *et al.*, 1987), 而后又进一步发展了光纤二氧化碳传感器, 现已成为二氧化碳传感器研制的主要方向。

CO_2 的光纤传感器的原理是样品中离子态或自由态的 CO_2 通过选择性透过膜进入光纤探头, 引起探头内部溶液 pH 值的变化而使其中原有的敏感试剂发出荧光或引起光强度的变化, 信号经光纤传导至船载或陆上的分光光度计得以检测。

8- 羟基- 1, 3, 6- 三磺酸钠苾(HPTS)为目前荧光 CO_2 光纤传感器广泛使用的敏感试剂(Goswami *et al.*, 1990), Goyet 等(1992)为提高敏感性在 HPTS 中混合了作吸收剂的中性红和 DNPA, 置于光纤探头端部, 检测精度为 3% , 检测范围为 $400 \times 10^{-6} - 500 \times 10^{-6} \text{ CO}_2$ 。

敏感试剂浓度变化(流失)的问题依然严重, Lefvire 等(1993)采用了双层硅胶膜的结构来缓解这一问题: 将百里酚蓝显色剂置于一个 $15 \mu\text{L}$ 的显色池中, 池开口端覆硅胶膜, 与传感器探头部位的膜构成双层膜, 极大的减少了试剂流失, 但是响应时间却大大加长了(约 1h)。其检测器技术很先进, 以卤素灯为光源, 分光光度计同时检测 492nm 、 596nm 和 730nm 的光谱变化, 492nm 为测定的基准因素, 同一检测温度下百里酚兰光谱在这一波长的吸收为定值; 596nm 为工作波长, 检测其光谱变化以测得 $p\text{CO}_2$; 730nm 为空白值。检测范围为 $340 - 600 \mu\text{atm}$, 偏差为 $\pm 1 \mu\text{atm}$ 。该传感器可安装于浮标上连续使用 $3 - 4 \text{ d}$ 。Walt 等(1993)发现选择 pH 范围互补、光谱重叠的混合指示剂, 并且同时检测自发荧光和激发光可以显著提高检测的灵敏度。设计中采用 75W 氙灯光源通过光纤照射传感器探头的 HCA-MCP(4- 乙酸- 7- 羟基香豆素- 甲酚红紫)混合指示剂溶液, 检测 390nm 波长的荧光, 检测范围为 $200 - 800 \mu\text{g/mL CO}_2$, 分辨率为 $7 \mu\text{g/mL}$ 。为防止指示剂浓度变化, 指示剂溶液中含 0.67 mol/L NaCl 和 2.31 mmol/L 的 NaHCO_3 以维持高聚物膜上的渗透压。DeGrandpre(1993)则采用毛细管流动注射 HPTS 的方法以保证探头部位指示剂浓度稳定, 检测范围为 $300 - 550 \mu\text{atm}$, 精度达 $\pm 0.8 \times 10^{-6}$, 指示剂注射流速 $\geq 0.2 \mu\text{L/min}$ 条件下工作,

100% 响应时间为 11—26min, 流速对响应时间和精度有影响, 通过调节流速可以满足不同测定的需要, 可连续使用 12d。

目前商品化的二氧化碳传感器多为光纤传感器, 是相对较成功的海洋化学传感器。存在突出的问题是寿命短、稳定性差。

2 - 2 价硫传感器

海洋环境中的硫是构成其氧化还原体系最主要的元素之一, 各种形式硫的分布在很大程度上能够灵敏地指示出某一特定海洋环境(如海水、沉积物、间隙水)的氧化还原性质, 尤其是在缺氧的海盆和海洋沉积物中, $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}(-\text{II})$ 是影响和决定其氧化还原特性、重金属体系、自生矿物成因、沉积动力学和沉积环境学等最重要的体系之一。同时, 由于 - 2 价硫是养殖环境恶化的重要指标之一, 也成为养殖底质环境的必测元素。- 2 价硫的研究已成为国际前沿海洋生物地球化学过程研究的重要领域。由于 - 2 价硫在样品采集和保存上有很大困难, 发展能够用于直接测定海水中 - 2 价硫的化学传感器显得尤为重要。

- 2 价硫的仪器检测方法通常是通过检测 S^{2-} 或 H_2S 浓度, 再通过样品 pH 值和平衡关系得到 - 2 价硫的总浓度。

Ag_2S 是极难溶解的硫化物, 具有极高的稳定性和对 S^{2-} 很高的选择性。几乎所有的 S^{2-} 电极(单晶、压片或异相膜)都是基于 Ag_2S 膜的固体电极。Orion 公司研制的 9416 型 S^{2-} 选择性电极采用均相的 Ag_2S 压粉膜于 pH11.5 时能检测到 10^{-7} — 10^{-2} mol/L 范围内 S^{2-} 的 Nernst 线性响应, 几乎所有的阴离子均不干扰测定。Pungor 等(1971)将 Ag_2S 沉淀与硅胶混合压膜制成的异相膜电极, 在 pH>7 环境下工作, 获得较好有 Nernst 响应, 斜率为 30mV/ pS^{2-} , 但响应速度较慢。Mascini 等(1970)则将 Ag_2S 沉淀与聚乙烯混合热压成膜, 对 10^{-5} — 10^{-2} mol/L 的 S^{2-} 离子有较快的稳定的响应。Van Osch 等(1975)利用固态 Ag_2S -Au 电极检测 10^{-7} — 10^{-1} mol/L 的 S^{2-} 。这种 S^{2-} 电极易玷污, 主要用于采集样品的实验室检测, 对样品要做复杂的处理。

Ag/ Ag_2S 电极的化学惰性较 Ag_2S 膜电极要差, 但其制备简单、机械强度大、重现性好的特点更适合海洋现场直接检测。80 年代以后逐渐被用于海洋 S^{2-} 的直接检测, 尤其是用于海洋沉积物(Revsbech 等, 1983)和沉积物间隙水(宋金明等, 1997; Visscher *et al.*, 1991)中 S^{2-} 的直接测定, Ag/ Ag_2S 电极的制备技术改简单的化学涂覆为电沉积, 寿命增长, 检测限达到 10^{-6} mol/L。Visscher 等(1991)将直径 100 μm 的 Ag/ Ag_2S 电极与直径 10 μm Au 片 - Pt 极谱氧电极共同封装于不锈钢管中制成 S^{2-} 与溶解氧复合微传感器探头, 采用硝酸纤维素膜取代传统的硅胶膜, 可获得极快的响应速度, 低浓度(< 100 $\mu\text{mol/L}$)的 S^{2-} 达到 90% 响应时间不到 4s, S^{2-} 大于 100 $\mu\text{mol/L}$ 时, 响应时间 < 1s。

气敏 H_2S 电极通过 H_2S 透过膜后改变电极内敏感试剂的氧化还原电位来检测 - 2 价硫的浓度, 但其稳定性很差, 需要配备专门的校准溶液和检测仪器。比色法和基于此方法的光纤 - 2 价硫传感器可能是可用于海洋现场检测的最灵敏、最稳定的方法和检测器, 但开展得较少, 尚无找到合适的敏感试剂。总体来讲, 海洋 - 2 价硫传感器的研制工作开展得不多。- 2 价硫本身在海洋中普遍较低的浓度、极易氧化和平衡受 pH 控制等特性对 - 2

价硫传感器的设计、制造及校准等方面都提出了很高要求。

3 铵(氨)传感器

氨及铵盐在氮营养盐循环中扮有重要角色。氨是水体中常见的有毒物质,对鱼类的毒害作用很大。抗生素膜的 NH_4^+ 选择电极从 70 年代开始用于直接测试水体中的 NH_4^+ 浓度(Scholer 1971),线性响应范围为 10^{-5} — 10^{-1} mol/L 寿命为 14d。Guilbault 等(1973)则在抗生素膜表面固定脲酶以提高对 NH_4^+ 选择性。但相对于海洋中较高浓度的 Na^+ 、 K^+ 其选择性还是不够好,因而不适合于海水中铵离子检测。天然水体中铵的测定往往是通过检测氨间接实现的。

Orion 公司的 95-10 型氨电极采用了与 Severinghaus(1968)二氧化碳传感器相类似的原理,电极仅对非离子态的 NH_3 响应,Nernst 响应斜率为 0.02—2.0mg/L(以 N 计)。其灵敏度与准确度可与吲哚苯酚兰法相媲美,而且用样少,检测范围宽。但检测低于 0.1mg/L NH_3 的响应时间太长,故不适合低浓度 NH_3 的检测。英国 EIL 公司设计的类似的 8002 电极检测限为 0.01—100mg NH_3 -N/L,但是受所加试剂纯度的影响,使用不稳定,在温度、电流较稳定时可控制 $\pm 5\%$ 的误差。Anfalt 等(1975)设计的氨气敏电极采用金属-氨配合物体系为内参比, Ag_2S 、 CuS - Ag_2S 或 HgS 为敏感电极,检测由 NH_3 浓度变化引起的自由态金属浓度的变化,检测下限为 $10^{-3.5}$ mol/L,响应时间为 12s。Gilbert 等(1973)改进了 95-10 型气敏电极,采用多层疏水气渗膜、0.1mol/L NH_4Cl 内充液和玻璃 pH 电极的设计检测碱性水样中 NH_3 的浓度,大于 150×10^{-9} 的 NH_3 响应时间小于 3min,标准偏差 $< 2\%$,最低能检测海水中 10×10^{-9} NH_3 。Ruzicka(1974)采用“气隙”(air-gap)替代膜选择性通过 NH_3 ,但是由于参比溶液与样品接触,受到污染的可能性较大,后来极少使用。

70 年代中期出现了光纤 NH_3 传感器,其原理类似二氧化碳光纤传感器,对 NH_4^+ 的选择性要高于以往的任何选择性电极。Giuliani 等(1983)研制了基于 脲高氯酸盐与 NH_3 可逆反应的光纤 NH_3 传感器,检测范围为 0 — $1\,000 \times 10^{-6}$ (体积比浓度)。Wolfbeis 等(1986)较为系统的研究了几种以 pH 试剂为敏感试剂的光纤传感器,包括 HPTS、吡啶橙、萘酚磺酸盐,结果发现光纤传感器内敏感试剂与被测组分反应的可逆性受工作条件的影响很大,例如, HPTS 在 $\text{pH} < 8$ 时与 NH_3 反应的可逆性差,而采用萘酚磺酸盐的传感器对 NH_3 的响应最好,工作 pH 范围 7.1—8.7,检测下限为 10^{-5} mol/L,响应时间为 2—5min。Arnold 等(1986)则采用硝基苯酚为敏感试剂,检测范围为 10^{-5} — 10^{-2} mol/L,响应时间为 1min。

流动注射分析技术近 20 年来发展迅速,与其他现场检测方法相反,管路传输的是试样而不是信号,结合 70 年代以来发展的以分光光度计为检测器的自动分析仪或高性能的选择性电极,极大的提高了海洋营养盐现场检测的准确度,降低了检测限,实现了多组分的同时检测。Jones 等(1991)采用流动注射分析技术,将真光层海水抽提至甲板,能够同时检测温度、盐度及营养盐(NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等)的浓度。Hall 等(1992)应用流动注射法,实现了同时检测海水中的总无机碳(ΣCO_2)和 NH_4^+ ,所耗样品少(ΣCO_2 , 20 μL ; NH_4^+ , 50 μL),检测范围宽(ΣCO_2 , 0.1—20mmol/L; NH_4^+ , 0.1—100 $\mu\text{mol/L}$),相对标准偏差 $< 1\%$ 。Keronel 等(1997)基于 NH_3 与邻苯二醛和亚硫酸盐的反应原理,研制了海水与河

口水中痕量 NH_3 的自动分析仪, 该仪器分析的重现性及灵敏度均很高。在寡营养盐区域, 检测下限达 1.5 nmol/L ; 采用同步稀释技术, 可以检测高至 $250 \mu\text{mol/L}$ 的 NH_3 。一级胺干扰 $< 0.5\%$, 只有 S^{2-} 干扰测定, $0-35$ 盐度范围内盐度效应小于 3% 。

4 讨论

二氧化碳光纤传感器设计的相对成功对 -2 价硫和铵(氨)传感器的设计有很好的启示意义, 光纤传感器在检测灵敏度和选择性上要好于一般的离子选择性电极。由于 Ag_2S 膜对 S^{2-} 的高选择性响应使 -2 价硫传感器设计目前仍以 Ag_2S 基为主, 但更高灵敏度的 -2 价硫极谱传感器和光纤传感器的研究也可能有所突破。铵(氨)传感器设计的主要困难在于选择性, 海洋中 Na^+ 、 K^+ 等主体一价阳离子浓度较高, 要求铵(氨)传感器对其的选择性系数要达到 10^5-10^7 以上, 铵(氨)光纤传感器的研制近几年来成为一个主要方向, 有望解决阳离子干扰的问题。

近年来, 流动注射分析开始与化学传感器结合起来应用于海洋调查和监测, 并已成为一个重要的发展方向。其特点是: 所耗样品少, 分析速度快, 电极响应不需要达到平衡即可完成检测; 能够集成多种传感器连续自动地分析水体中的多种物质; 同时, 样品被载液均匀隔开, 二者依次通过传感器探头, 使探头表面获得了一个冲洗的过程, 传感器的稳定性、灵敏度、抗干扰能力及抗污染能力均大大提高, 克服了许多传感器在设计和使用方面难以解决的问题, 可能会成为未来海水分析最可信的方法之一。这种结合包括与自动分析仪的联用所显示出的巨大优点使得科技人员在研究提高海洋化学传感器性能的同时, 也越来越重视发展与其相匹配的检测方法和技术, 相信这将成为今后一个重要的发展方向。

海洋化学传感器研制的另一个主要方向是多种方法的应用, 其在原理上已不仅仅局限于由离子选择电极所代表的电位法, 应用电流、极谱、比色(光纤)库仑等多种原理设计的传感器都已有报道。相对于不同的物质, 这些传感器可能表现出突出的选择性、灵敏性和稳定性。

海洋化学传感器的研制在提高其自身性能和检测集成化、自动化程度的同时, 应当重视相配套的载体的发展, 使传感器能够满足陆基、船载、CTD、锚泊、AUV、浮标等不同检测的需要, 这也是未来海洋化学传感器发展所应着重解决的问题。

5 结语

海洋化学传感器的发展总体上较为缓慢, 其原因是多方面的。首先, 与其它天然水体相比, 海洋具有更加复杂的物理、化学和生物的环境, 其温度压力变化范围大, 化学成分及元素形态复杂, 主成分含量相对稳定而远大于次成分的含量, 生物的种类和生产能力均很大, 这些都决定了海洋化学传感器必须具有较好的对环境的广泛适应性和抗干扰(物理、化学、生物)能力、较高的选择性和稳定性以及较快的响应速度, 同时也意味着面向其它天然水体(江湖、污水等)设计的化学传感器不能直接应用于海洋环境的直接监测; 其次, 海洋环境的重现性差, 海上调查和试验费用很大; 第三, 对海洋的重要性认识不足也阻碍了包括海洋化学传感器在内的仪器的发展。由于海洋资料缺乏, 国际上海洋研究的步伐明显滞后于对陆地的研究, 陆地资源的大量消耗和海洋灾害的频繁发生已引起了世界各国

对海洋研究的重视,并将其视为下一世纪科学研究的重点方向之一。许多大型的海洋调查与研究计划已开始实施,对海洋仪器的需求必将大大推动包括海洋化学传感器在内的海洋仪器的发展。

参 考 文 献

- 宋金明, 1997. 中国近海沉积物-海水界面化学. 北京: 海洋出版社, 1—222
- Anfalt T, Granelli A, Jagner D, 1975. Potentiometric gas sensors for ammonia based on ion- selective electrodes for silver(I), Copper(II) and Mercury(II) . *Anal Chem Acta*, 76: 253—259
- Arnold M A, Ostler T J, 1986. Fiber optic ammonia gas sensing probe. *Anal Chem*, 58: 1 137—1 140
- Creasey M R, Varney M S, 1994. The development of a thick-film electrochemical sensor and instrumentation for in- situ detection of $p\text{CO}_2$ in marine environment. *IEEE Conf Publ*, 394: 124—128
- DeGrandpre M D, 1993. Measurement of seawater $p\text{CO}_2$ using a renewable- reagent fiber- optic sensor with colorimetric detection. *Anal Chem*, 65(4): 331—337
- Gilbert T R, Clay A M, 1973. Determination of ammonia in aquaria and in seawater using the ammonia electrode. *Anal Chem*, 45(9): 1 757—1 759
- Giuliani J F, Wohltjen H, Jarvis N L, 1983. Reversible optical waveguide sensor for ammonia vapors. *Opt Lett*, 8(1): 54—56
- Goswami K, Kennedy J A, 1990. A fiber optic chemical sensor for carbon dioxide dissolved in seawater. *Proc SPIE- Int Soc Opt Eng*, 2 068: 1 172
- Goyet C, Walt D R, 1992. Development of a fiber optic sensor for measurement of $p\text{CO}_2$ in seawater. *Deepsea Res Part A*, 39 (6A): 1 015—1 026
- Guillbault G G, Nagy G, 1973. Improved urea electrode. *Anal Chem*, 45: 417—419
- Hall P O J, Aller R C, 1992. Rapid small-volume flow injection analysis for ΣCO_2 and NH_4^+ in marine and freshwater. *Limnol Oceanogr*, 37(5): 1 113—1 119
- Hertz C, Siesjö B, 1959. A rapid and sensitive electrode for continuous measurement of $p\text{CO}_2$ in liquids and tissue. *Acta Physiologica Scandinavica*, 47: 115—23
- Johnson K M, Sieburth J M, 1987. Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies, automation and calibration. *Mar Chem*, 21(2): 117—133
- Jones P M, Harrison P J, 1991. A computer- based system for the acquisition and display of continuous vertical profiles of temperature, salinity, fluorescence and nutrients. *Water Research*, 25(12): 1 545—1 548
- Keronel R, Aminot A, 1997. Fluorometric determination of ammonia in sea and estuarine waters by direct segmented flow analysis. *Mar Chem*, 57(3—4): 265—275
- Lefvire N, Giabrini J P, 1993. A new optical sensor for $p\text{CO}_2$ measurements in seawater. *Mar Chem*, 42(3—4): 189—198
- Mascini M, Liberti A, 1970. Preparation and some analytical applications of a new sulfide- selective heterogeneous membrane electrode. *Anal Chem Acta*, 51: 231—237
- Pungor E, Schmidt E, 1971. Studies on sulfide selective membrane electrodes. *Anal Lett*, 4: 641—653
- Revsbech N P, Blackburn T H, Cohen Y, 1983. Microelectrode studies of the photosynthesis and O_2 , H_2S , and pH profiles of a microbial mat. *Limnol Oceanogr*, 28: 1 062—1 074
- Ruzicka J, Hansen E H, 1974. A New Potentiometric Gas Sensor —The air- gap electrode. *Anal Chem Acta*, 69: 129—141
- Scholer R P, Simon W, 1971. Antibiotic- membrane electrode for selective evaluation of ammonium ion activity. *Chimia*, 24: 372—374
- Severinghaus J W, Bradley A F, 1968. Electrodes for blood $p\text{CO}_2$ and $p\text{O}_2$ determination. *J App Phys*, 13: 515—520
- Stow R W, Randall B F, 1954. Electrical measurement of the $p\text{CO}_2$ of blood. *Amer J Phys*, 179: 678
- Van Osch G W S, Griepink B, 1975. Use of a gold- containing membrane for ion- selective electrode and their application in analyzing systems. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 273: 271—274

- Visscher P T, Beukema J, 1991. In- situ characterization of sediments measurement of oxygen and sulfide profiles with novel combined needle electrode. *Limnol Oceanogr*, 36(7): 1 476—1 480
- Walt D R, Gabor G, 1993. Multiple- indicator fiber- optic sensor for high- resolution $p\text{CO}_2$ seawater measurements. *Anal Chim Acta*, 274: 47—52
- Wolffbeis O S, Posch H E, 1986. Fiber optic fluorescing sensor for ammonia. *Anal Chim Acta*, 185: 321—327

PROGRESS IN THE DEVELOPMENT OF MARINE CHEMICAL SENSORS

ZHAO Wei- dong, SONG Jin- ming

(*Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071*)

Abstract Relatively simple, economical and reliable methods of analysis are highly desirable in marine chemistry researches. Chemical sensors are such that they play important roles in measuring concentrations or activities of some chemical species. Developments of $p\text{CO}_2$, sulfide and $\text{NH}_3\text{-N}$ marine chemical sensors are reviewed in this article. Fiber-optic sensors were developed to measure $p\text{CO}_2$, $\text{NH}_3\text{-N}$, DO etc. Ion- selective electrode based on Ag_2S is still a prior choice for an improvement to the sulfide sensor. However, few commercially available chemical sensors can be used in marine surveying and monitoring. The main difficulties of upgrading marine chemical sensors are the poor selectivity and stability caused by membrane aging and inner reagent concentration change. Complicated physical, chemical and biological conditions in marine environments and neglecting the importance of marine condition may be the main reasons for slow development of marine chemical sensors. A discussion of strategies to forward the marine chemical sensors is also provided. Sensors based on optical colorimetry, ISE, amperometry, polarography and coulometry etc. have been reported recently. Flow- injected analysis and automatic analyzer with improved technology of chemical sensors had enhanced instrumental measurement greatly. New sensitive sensors combined with advanced measure techniques will be one head direction of developing marine chemical sensors. In addition, development of integrated sensors applied on different carriers should be another main aspect.

Key words Marine Chemical sensors Development

Subject classification number P716