

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.01.020

## 电化学传感技术在海洋环境监测中的应用\*

丁家旺 秦 伟\*\*

(中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所),山东省海岸带环境过程重点实验室,  
中国科学院烟台海岸带研究所,烟台,264003)

**摘 要** 近年来,海岸带环境保护已经引起全球广泛关注.开展近岸海域环境监测能够为海洋环境保护、资源利用和可持续发展提供科学决策依据和技术支撑.随着微电子、材料加工和计算机技术的快速发展,以及新原理、新技术、新材料和新工艺广泛应用,电化学传感器在微型化、集成化、智能化等方向得到快速的发展,多种电化学传感器不断涌现并进入实际应用.本文以应用于海洋环境监测的电化学传感器为主体,按照检测对象的不同,对电化学传感技术在海洋监测中的应用加以综述,探讨其未来发展趋势.

**关键词** 电化学传感,环境监测,海水,电位分析法,电流分析法.

## Applications of electrochemical sensing technologies in marine environmental monitoring

DING Jiawang QIN Wei\*

(Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research (YIC), Chinese Academy of Sciences (CAS), Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, YICCAS, Yantai, 264003, China)

**Abstract:** In recent years, coastal environmental protection has received considerable attention. Coastal environmental monitoring can provide a scientific support for environmental protection and sustainable utilization of resources. With the improvements of electronics, materials and information techniques and the development of new sensing principles, electrochemical sensors and biosensors are becoming smarter and more miniaturized and have proved to be excellent tools for marine monitoring. We review the recent progress in designing electrochemical sensors and biosensors and their applications in marine environmental monitoring.

**Keywords:** electrochemical sensing, environmental monitoring, seawater, potentiometry, amperometry.

海洋是地球生命的发源地,海岸带为人类生存和发展提供了广阔的空间.21世纪我国将着力推动海洋环境保护与资源综合利用,因此海岸带环境的保护已经引起广泛关注.海洋环境监测新技术是海洋环境保护和资源利用的利器.发展海洋环境监测新技术已经成为国际前沿研究热点.

由于海水组分复杂、基体效应大,海水中待测组分含量低且易随海流变化,因而要求分析方法具有良好的选择性、高的灵敏度及快速的检测过程.电化学传感器是基于待测物的电化学性质并将待测物化学量转变成电学量进行检测的一种装置,它具有操作简单、携带方便、对分析物可以进行连续快速检测等优越性能,在生命科学、食品安全、医学检验和环境监测等领域得到广泛应用.按所转换成的电学量类

2013年6月13日收稿.

\* 中国科学院科研装备研制项目(YZ201161);国家自然科学基金(41176081,21207156);山东省“泰山学者”特聘专家支持计划(TS20081159)资助.

\*\* 通讯联系人, Tel: 0535-2109156; E-mail: wqin@yic.ac.cn

型, 电化学传感器常可分为电流、电位、电容及阻抗型传感器. 电化学传感器已经广泛应用于环境样品中无机、有机、微生物、颗粒物等物质的检测以及环境参数的快速、灵敏检测.

当前 随着海岸带区域经济快速发展, 我国海洋环境面临的压力与日俱增, 海洋经济建设对海洋环境监测的需求日趋加大, 国家环境保护目标的实现对海洋环境监测提出了更高的要求<sup>[1]</sup>. 开发和研究适用于海洋环境检测的电化学传感器系统, 实现环境多参数定点、在线、连续长时间监测已成为海洋环境监测工作者面临的挑战<sup>[2]</sup>. 电位型 pH 电极、电流型溶解氧电极在海洋环境监测中的广泛应用及其原位、现场快速监测设备的研发凸显了电化学传感器在海洋环境监测应用中的优势.

随着微电子加工工艺、信号处理技术、计算机技术的发展, 研究者已经发展了多种高灵敏、高选择性的电化学传感体系, 并将其应用于生命科学、食品安全、医学检验以及环境监测等领域. 由于电化学传感器在原位、实时、快速检测以及小型化、智能化等方面具有较突出的优势, 电化学传感器技术在海洋环境监测中的实际应用正受到越来越多的关注.

本文以直接面向海洋环境应用的电化学传感器为主体, 按照检测对象的不同(如图 1 所示), 对电化学传感技术在海洋环境监测中的应用加以综述, 以期对海岸带环境监测技术的发展提供参考.

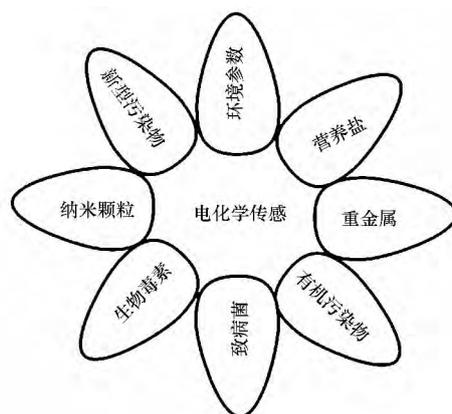


图 1 电化学传感技术在海洋环境监测中应用对象示意图

Fig. 1 Electrochemical sensing of various targets for marine environmental monitoring

## 1 环境参数的检测

目前, 电化学传感器技术不仅广泛应用于海洋环境中的 pH、盐度以及溶解氧的测定<sup>[3-5]</sup>, 该技术亦成功应用于其他海水环境参数如化学需氧量(COD)、生物需氧量(BOD)以及海水中溶解二氧化碳(CO<sub>2</sub>)等的测定.

海水 COD 和 BOD 是表征海水有机污染物的综合指标, 是海洋水质监测的常规项目之一. 研究者发展了如纳米铜、纳米镍、钴氧化物、合金等多种功能化电极材料以及硼掺杂金刚石等新型电极材料, 用于 COD 的检测<sup>[6-11]</sup>. 测定海水 COD 的电化学传感器通常采用二氧化铅涂层的铂金电极作为工作电极<sup>[12]</sup>. 由于二氧化铅电极具有较高的析氧电位, 在阳极极化下, 工作电极表面产生大量羟基自由基, 羟基自由基能够氧化水体有机物导致电流信号的变化. 通过测定输出的电流信号, 该传感器可以实现海水中 COD 的快速检测.

目前, 研究者已经发展了多种微生物传感器用于 BOD 检测<sup>[13]</sup>. 现有的多数 BOD 电化学传感器难以在海水中应用, 这主要是由于: (1) 海水中 BOD 值通常在  $5 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  左右, 部分传感器的灵敏度难以满足海水监测的要求; (2) 电极表面固定的微生物难以在高盐度条件下使用; (3) 电子媒介体等额外试剂的加入限制了部分传感器的在线使用. 研究者发展了基于 *eukaryote Saccharomyces cerevisiae* 的双媒介体 BOD 传感器, 并将其应用于海水检测, 得到满意的效果<sup>[14]</sup>. 厦门大学陈曦研究组利用具有离子交换功能的聚硅氧烷将电子媒介体-铁氰化物离子固定在电极表面, 该固定方法不仅利于传感器的在线监测使用, 而且提高了传感器的灵敏度. 该传感器通过固定海洋细菌 *Exiguobacterium marius*、*Bacillus horikoshii* 和 *Halomonas marina* 消除了海水盐度的影响, 实现了海水 BOD 的检测<sup>[15]</sup>. 随着新型材料的发展, 电化学

传感器在海水 BOD 检测中的应用将受到越来越多的关注<sup>[16]</sup>。

由于陆地生物圈贮库中碳的含量只有海洋贮库中碳含量的 5% 左右, 如何准确地了解海水中 CO<sub>2</sub> 的含量水平, 研究海洋对大气 CO<sub>2</sub> 的响应, 对全球碳循环以及预测未来大气 CO<sub>2</sub> 含量乃至全球气候变化都具有重要意义。海水中 CO<sub>2</sub> 的电化学传感技术主要是基于对海水中溶解二氧化碳引起的 pH 变化进行测量。近来 Bakker 等发展了一种用于海水中 CO<sub>2</sub> 含量快速测定的新型电位传感器, 电极的响应时间仅需 5 s<sup>[17]</sup>。该传感器由玻璃 pH 电极和碳酸盐离子选择性电极构成。海水中溶解 CO<sub>2</sub> 存在如下离解平衡:



因此海水中 CO<sub>2</sub> 活度 ( $\alpha\text{CO}_2$ ) 能够与 pH ( $\alpha\text{H}^+$ ) 和碳酸根 ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 浓度建立关系式, 如式 (2) 所示, 其中  $K_{a1}$  和  $K_{a2}$  为碳酸的离解常数。

$$\alpha\text{CO}_2 = \frac{\alpha\text{CO}_3^{2-} (\alpha\text{H}^+)^2}{K_{a1} K_{a2}} \quad (2)$$

依据上述离解平衡, 传感系统电极电位响应和海水中溶解 CO<sub>2</sub> 活度线性相关, 如式 (3) 所示。该传感器可以实现海水中溶解 CO<sub>2</sub> 含量的快速电位检测。其中  $K'$  和  $K$  是与电极内充液相关的常数,  $s$  为电极响应斜率。

$$E = K' + \frac{s}{2} \lg(\alpha\text{CO}_3^{2-} (\alpha\text{H}^+)^2) = K + \frac{s}{2} \lg \alpha_{\text{CO}_2} \quad (3)$$

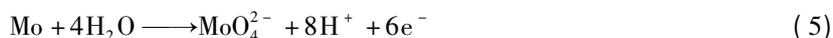
## 2 营养盐的检测

海水中的营养盐物质包括硝酸盐、亚硝酸盐、铵盐、磷酸盐、硅酸盐等。水体中过高浓度营养盐的存在可能引起水体的富营养化, 造成水生植物的大量繁殖, 过多地消耗水体中的溶解氧, 从而破坏海洋的生态环境, 以致引起赤潮等灾害的发生。准确、及时地监控海水营养盐含量对于海洋生态环境变化规律的研究以及生态预警具有重要意义。

磷酸盐不具有电化学活性, 因此电化学传感器无法对磷酸盐进行直接检测。研究表明, 在酸性条件下, 磷酸根能够与钼酸盐发生化学反应, 生成具有电化学活性的磷钼酸化合物, 如式 (4) 所示。



基于上述化学反应, Jońca 等发展了一种用于磷酸盐检测的电化学传感器。该传感系统采用阳极氧化技术原位产生钼酸盐和氢离子, 如式 (5) 所示, 有效避免了额外试剂的加入, 实现了传感器的在线使用。研究者进一步结合膜技术对电解池结构进行了优化设计, 从而有效消除海水中硅酸盐的干扰。采用旋转电极技术以及微分脉冲伏安法, 该传感器能够实现海水中磷酸盐的灵敏检测<sup>[18-19]</sup>。



酸性条件下, 原硅酸同样能够与钼酸盐发生化学反应, 生成具有电活性的硅钼酸化合物, 如式 (6) 所示。基于上述原理, Garçon 等发展了循环伏安法以及基于微电极和超微电极的计时电位检测技术, 用于海水中硅酸盐的检测<sup>[20-21]</sup>。



硝酸盐是海水中重要的营养盐, 对于海洋初级生产力和海水人工养殖具有重要意义。Aravamudhand 和 Bhansali 采用电化学聚合方法合成了硝酸根掺杂聚吡咯纳米线, 构建了基于功能纳米材料的电位型微流控传感器。聚吡咯纳米线的使用极大地提高了传感器的选择性和灵敏度, 该传感器成功地应用于海水中硝酸盐的检测<sup>[22]</sup>。此外, Kulapina 等发展了基于有机离子交换剂的四烷基铵盐电位型传感器<sup>[23]</sup>, 该传感器为海水中阳离子表面活性剂的检测提供参考。

## 3 重金属的检测

早在 20 世纪 60 年代, 国内外学者就开始了对于全球近岸海域重金属污染的研究工作。目前, 研究者已经发展了多种用于海洋环境中重金属浓度及其形态的检测技术。在已有的诸多检测技术中, 电流型溶出伏安法和电位型离子选择性电极应用最为广泛, 适用于海水中痕量重金属的远程实时监测和船载在线检测。目前已经发展的海水中重金属检测的主要电化学传感方法见表 1。

表 1 海水重金属电化学检测方法

检测方法	电极类型	待测物	检出限/(mol·L <sup>-1</sup> )	线性范围/(mol·L <sup>-1</sup> )	文献
差分脉冲伏安法	滴汞电极	铜、铅、锌	—	—	[24]
方波溶出伏安法	碳粉-醋酸汞印刷电极	铅、镉	铅: $8.7 \times 10^{-9}$ 镉: $2.5 \times 10^{-8}$	$4.8 \times 10^{-8}$ — $9.7 \times 10^{-6}$	[25]
恒电流溶出法	金纤维电极	砷	$< 1 \times 10^{-9}$	—	[26]
催化阴极溶出伏安法	滴汞电极	铁	$1.3 \times 10^{-11}$	$5 \times 10^{-12}$ — $1 \times 10^{-10}$	[27]
阳极溶出伏安法	金微米线电极	汞、铜	铜: $2.5 \times 10^{-11}$ 汞: $1 \times 10^{-10}$	—	[28]
欠电位沉积-溶出伏安法	铂微电极	铜	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$ — $6 \times 10^{-6}$	[29]
离子选择性电极电位法	金属-金属氧化物型电极	铜、铁、汞	—	能斯特响应范围达 20 个数量级	[30]
低检出限离子选择性电极电位法	聚合物敏感膜电极	镉、铅、铜	镉: $2.8 \times 10^{-10}$ 铅: $6.6 \times 10^{-10}$ 铜: $5.1 \times 10^{-10}$	镉: $1.0 \times 10^{-9}$ — $1.0 \times 10^{-7}$ 铅: $3.0 \times 10^{-9}$ — $1.0 \times 10^{-7}$ 铜: $1.0 \times 10^{-9}$ — $1.0 \times 10^{-7}$	[31]

溶出伏安法具有仪器体积小、价格低、检测快速和灵敏度高等优点。此外,该方法能够实现多种重金属元素的同时检测,已经成功用于海水中铅、镉、铜、锌、汞、砷、锰等离子的检测及海水中溶解态金属的形态分析<sup>[24-28, 32-37]</sup>。近年来,纳米技术的引入为电化学传感器的发展提供了新的活力。本研究组合成了新型纳米羟基磷灰石-离子载体以及纳米四氧化三铁-离子载体复合材料,用于电流型传感器的构建。这些功能材料的使用极大地提高了传感器的选择性和灵敏度<sup>[38-40]</sup>。针对溶出伏安法预处理繁琐、重现性差的问题,本研究组发展了基于锡-铋合金新型材料的电化学传感器,实现了海洋环境中重金属离子的快速、灵敏监测<sup>[41]</sup>。需要指出的是,溶出伏安法存在金属离子溶出对振动敏感、溶解氧干扰、溶出电解质要求苛刻等问题。通过减小或消除这些问题的影响,溶出伏安法在海水重金属检测方面的优势将得到更好的发挥。

离子选择性电极是一类电位型电化学传感器,具有灵敏度高、选择性好、携带方便、易微型化、不受海水待测样品颜色和浊度的影响,能用于在线分析和监控等特点。电位型离子选择性电极主要包括金属-金属氧化物、硫属化合物型电极和聚合物膜电极。De Marco 研究组发展了基于辉铜银矿的铜离子选择性电极以及用于海水中三价铁离子和汞离子检测的硫族化合物玻璃电极,研究了上述电极在海水介质中的响应机理<sup>[30, 42-46]</sup>。低检出限聚合物膜离子选择性电极是上世纪 90 年代末发展起来的新技术,该电位传感技术检测灵敏度较传统离子选择性电极提高了 5—6 个数量级,可低至  $10^{-12}$  mol·L<sup>-1</sup><sup>[47]</sup>。其中固态接触式离子选择性电极是近年来发展较快的一项技术<sup>[48]</sup>。该类电极检出限低、耐用、易于小型化且便于仪器集成。随着新传感原理的出现和新材料的使用,电极性能将进一步改善,聚合物膜离子选择性电极电位传感技术在海洋环境监测中将展现出更广阔的应用前景。近年来,低检出限离子选择性电极技术与电化学前处理技术相结合,成功实现了强基体效应条件下重金属离子的高灵敏电位检测,形成一种新的发展方向<sup>[49]</sup>。本研究组进一步将在线样品预处理技术、电化学富集技术与低检出限的离子选择性电极电位分析法相结合,提高了系统的响应性能及分析效率,开发出了能够快速检测海水中重金属浓度的新型传感器技术,原理如图 2 所示<sup>[31]</sup>。通过构建不同种类的离子选择性电极,该方法能够实现海洋环境中多种重金属离子的灵敏检测<sup>[50-52]</sup>。本研究组进一步发展了非主离子活化的电位传感新模式,用于海水等强电解质条件下重金属离子的直接测定。旋转圆盘电极的使用,有效提高了电极的传质速率,电极的检出限达到纳摩尔数量级<sup>[53]</sup>。

近来, Bakker 等发展了一种基于银/氯化银阳极氧化的小型脱盐系统。由于电极阳极氧化促使样品溶液中的氯离子以氯化银形式沉积在银电极表面,钠离子进入到全氟磺酸-聚四氟乙烯共聚物(Nafion)膜相中,溶液中氯化钠浓度迅速降低。采用流动注射电解模式,该系统能够将  $0.6$  mol·L<sup>-1</sup>氯化钠样品脱

盐至  $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  [54]。因此, 将在线脱盐技术等前处理技术与聚合物膜离子选择性电极技术相结合, 将进一步促进聚合物敏感膜电极电位传感技术在海洋环境监测中的应用。

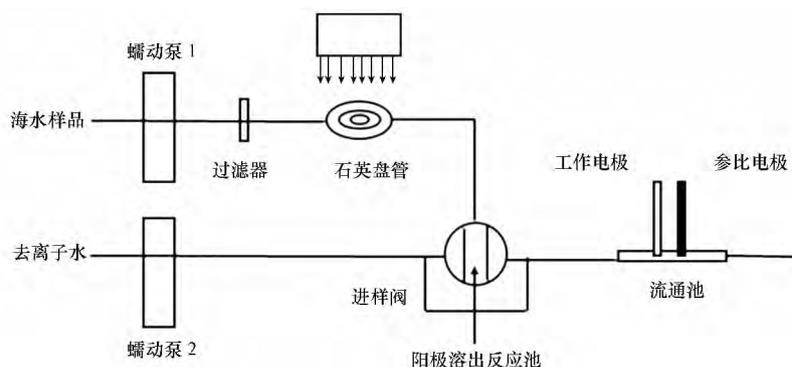


图 2 检测海水重金属污染物的高灵敏离子选择性电极系统<sup>[31, 49]</sup>

Fig. 2 On-line potentiometric sensing system for heavy metal ions in seawater<sup>[31, 49]</sup>

#### 4 有机污染物的检测

随着我国工农业生产和海洋油气产业的加速发展, 海洋环境污染问题日益突出, 在种类繁多的海洋环境污染物中, 有机污染物正引起人们越来越多的关注。典型的有机污染物包括多环芳烃、多氯联苯、二噁英、有机农药等。电化学免疫传感器以其特异性强、灵敏度高等优点, 在海洋有机污染物的检测中受到关注。Centi 报道了一种基于丝网印刷电极的海洋沉积物中多氯联苯电化学免疫传感器, 采用免疫磁珠实现了样品中多氯联苯的高效率、高选择性分离, 传感器对 Aroclor 1248 PCB 的检出限达到  $0.4 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  [55]。基于酶抑制法的生物传感器检测有机污染物已有报道, 本课题组发展了基于有机磷农药对乙酰胆碱酯酶活性抑制原理的电位传感新技术。该传感器能够实现有机磷农药的高灵敏测定<sup>[56-57]</sup>, 但是海水的盐度、pH、温度等因素严重干扰酶的活性, 导致这类生物传感器使用寿命短、稳定性差、线性范围窄<sup>[58]</sup>。Pumera 等通过石墨烯功能化的玻碳电极实现了海水中 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) 的直接检测<sup>[59-60]</sup>。需要指出的是, 多数有机污染物电化学性质比较稳定, 不能够在功能化电极表面直接产生电化学响应。然而, 多数有机化合物经过电化学氧化、还原或在线消解等衍生化过程能够产生具有电化学活性的物质, 结合电化学传感器具有高的灵敏度, 以及快速的电化学响应特性, 发展在线快速检测电化学传感器具有广阔的应用空间<sup>[61]</sup>。本课题组采用分子印迹技术, 以待测的电中性有机分子为模板, 合成出具有规则形状、分子印迹聚合物颗粒, 并将其作为分子识别位点溶于离子选择性电极聚合物膜中; 同时利用与模板分子具有相似结构的有机离子化合物传导电位信号, 指示分子印迹聚合物与待测有机分子之间的分子识别过程, 从而实现离子选择性电极对电中性有机分子有机磷农药的高选择性、高灵敏度检测<sup>[62]</sup>。该方法具有一定的通用性, 可扩展到其他有机污染物的检测。

#### 5 致病菌及生物毒素的检测

海水中的致病菌有来自陆源的如大肠杆菌、志贺氏菌、单增李斯特菌和沙门氏菌等, 也有源自自然海水的如副溶血性弧菌、霍乱弧菌、创伤弧菌等。海水中致病菌的污染不仅会对水产养殖业带来巨大的危害和损失, 而且威胁人们的健康安全。

免疫生物传感器具有快速、便携、特异性强、制作简单、识别灵敏等特点, 因此成为致病菌检测领域的研究热点。Sharma 等发展了一种电化学酶联免疫传感器, 实现了海水中霍乱弧菌 (*Vibrio cholerae*) 的检测<sup>[63]</sup>。然而复杂的抗体制备过程限制了其广泛应用。核酸适体 (Aptamer) 是利用体外筛选技术——指数富集的配体系统进化技术 (SELEX) 从核酸分子库中得到的寡核苷酸片段, 是近年来发展的新型识别分子<sup>[64]</sup>。由于核酸适体对目标靶分子具有强亲和性、高选择性, 且核酸适体稳定性好, 可以抵抗检测的恶劣环境, 因此核酸适体是海水检测应用中的理想分子识别体。本课题组发展了一种基于核酸适体识别的免标记、免固定化电位型传感器, 实现了海水中致病菌的快速检测<sup>[65]</sup>。以单增李斯特菌为例, 该电位型

传感器的灵敏度达到  $10 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ <sup>[66]</sup>。此外,化学合成的分子印迹聚合物具有很强的稳定性,可以抵抗检测的恶劣环境,因此它是海水检测应用中的另一类理想识别分子<sup>[67]</sup>。有研究者以细菌为模板合成细菌调控的印迹生物膜,采用电化学阻抗技术实现了海洋硫酸盐还原菌的快速检测<sup>[68]</sup>。

随着水产业的迅速发展和有害赤潮的频繁爆发,藻类和贝类等生物毒素成为人们日渐关注的问题。研究者已经报道了多种生物传感器技术用于海洋生物毒素的检测<sup>[69-70]</sup>。Kennedy 等综述了免疫传感器在致病菌以及相关毒素检测中的应用前景和局限性,详细论述了海洋藻毒素免疫生物传感器的研究进展<sup>[71]</sup>。Guilbault 等发展了免疫传感器用于海产品中毒素岗田酸、赤潮毒素、软骨藻酸、河豚毒素的检测,检出限达到纳摩尔级<sup>[72]</sup>。

## 6 发展趋势

随着纳米科技的发展,纳米材料广泛应用于工业生产和社会生活中的各个领域。以纳米银为例,它具有独特的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应等,呈现出优于普通材料的电学、磁学、光学、催化性能及优良的生物相容性等,其中最为突出的是纳米银的抗菌性能。许多含纳米银的产品已经逐渐渗透到人们的日常生活中。环境水体中纳米材料的分离测定,已经成为环境监测的热点领域之一<sup>[73]</sup>。Compton 研究组发展了新的纳米粒子检测技术——阳极粒子库仑法。通过观察氧化破坏电极表面纳米颗粒过程的法拉第电子转移,不仅能够实现溶液中纳米粒子的浓度测量,亦能确定纳米粒子的尺寸以及聚集程度<sup>[74]</sup>。随着环境中新型污染物的出现,电化学传感技术将在新型污染物快速检测、识别方面实现新的突破。

当前环境污染尤其是复合污染问题日益受到重视,发展用于海洋环境多参数、在线、快速电化学传感器检测系统是一项紧迫任务。Wang 等研发了一套用于潜水时穿戴的电化学传感器系统,该系统能够实时监测海水环境中重金属离子、酚类化合物以及微量爆炸物 TNT 的含量<sup>[75]</sup>。此外,单一污染物的含量分析难以确定样品的毒性效应和环境风险<sup>[76]</sup>。因此发展复合污染物毒性快速评价的电化学传感器及系统具有重要意义。本研究组以固定化细菌滤膜为生物反应器、聚合物膜离子选择性电极为检测器,发展了基于氨氧化细菌的微生物传感器用于快速检测水体毒性<sup>[77]</sup>。目前,发展基于生物和电化学传感的毒性评价新技术,提高评价方法的准确性,将为海洋环境监测提供新的技术平台。

微电极是指电极的一维尺寸为微米甚至更小的一类电极,可用于微区检测<sup>[29]</sup>。由于边缘效应,微电极具有很高的传质效率,很大的电流密度以及较小的 IR 降和充电电流;同时微电极具有响应速度快、温度滞后效应小、抗压等优点。作为电化学和电分析化学的前沿领域,微电极具有许多新的特性,为人们物质的微观结构进行探索提供了一种有力手段。因此,发展基于电化学微电极的传感技术为海洋环境监测提供了一条新的思路<sup>[78]</sup>。

此外,海洋环境监测存在样品基质复杂、待测组分低且易随海流变化等难点,因而样品前处理成为海洋环境快速监测的关键环节。随着新材料的出现和新技术的发展,固相微萃取等多种前处理技术更加成熟。纳米材料、免疫吸附、分子印迹和核酸适体等新技术的采用,将极大提高前处理的选择性和回收率<sup>[79-80]</sup>。发展与电化学传感器技术联用的在线前处理技术将极大推动电化学传感器技术在海洋环境监测中的应用。

## 7 结语

当前,我国的海洋环境监测已从单一的水质监测发展到今天的水质、沉积物、生物体内污染物含量监测并举。尽管很多传感体系对于海洋分析具有潜在的应用价值,然而专门为海洋环境监测设计的电化学传感体系依然有限。已经开发的多种电化学传感器主要应用于海水环境监测,且一些传感器尚有不少技术问题需要解决。人们需要针对海洋环境监测的需求以及特点,深入开发海洋环境现场快速检测技术,以期实现对不同介质、多种参数的高灵敏、高选择性监测。

## 参 考 文 献

- [1] 许丽娜,王孝强. 我国海洋环境监测工作现状及发展对策[J]. 海洋环境科学 2003 22(1): 63-68
- [2] Mills G, Fones G. A review of *in situ* methods and sensors for monitoring the marine environment[J]. Sensor Review 2012 32: 17-28
- [3] Jalukse L, Leito I, Mashi A, et al. Estimation of uncertainty in electrochemical amperometric measurement of dissolved oxygen concentration [J]. Accreditation and Quality Assurance 2004 9: 340-348
- [4] Abdur Rub Abdur Rahman, Bhat S, Bhansali S. Design, fabrication, and impedance characterization of a capacitance-based salinity sensor for marine applications[J]. Journal of Electrochemical Society 2008 155 (12): J355-J360
- [5] Zhang R H, Zhang X T, Hu S M. Zr/ZrO<sub>2</sub> sensors for *in situ* measurement of pH in high-temperature and -pressure aqueous solutions [J]. Analytical Chemistry 2008 80: 2982-2987
- [6] Zhou Y S, Jing T, Hao Q L, et al. A sensitive and environmentally friendly method for determination of chemical oxygen demand using NiCu alloy electrode [J]. Electrochimica Acta 2012 74: 165-170
- [7] Jing T, Zhou Y S, Hao Q L, et al. A nano-nickel electrochemical sensor for sensitive determination of chemical oxygen demand [J]. Analytical Methods 2012 4: 1155-1159
- [8] Wang J Q, Wu C, Wu K B, et al. Electrochemical sensing chemical oxygen demand based on the catalytic activity of cobalt oxide film [J]. Analytica Chimica Acta 2012 736: 55-61
- [9] Yang J Q, Chen J W, Zhou Y K, et al. A nano-copper electrochemical sensor for sensitive detection of chemical oxygen demand [J]. Sensors and Actuators B-Chemical 2011 153: 78-82
- [10] Cheng Q, Wu C, Chen J W, et al. Electrochemical tuning the activity of nickel nanoparticle and application in sensitive detection of chemical oxygen demand [J]. Journal of Physical Chemistry C 2011 115: 22845-22850
- [11] Yu H B, Ma C J, Quan X, et al. Flow injection analysis of chemical oxygen demand (COD) by using a boron-doped diamond (BDD) electrode [J]. Environmental Science & Technology 2009 43: 1935-1939
- [12] 边晓娜, 赵立志, 刘波粒. 船载海 COD 值的检测系统 [J]. 舰船科学技术 2008 30: 98-100
- [13] Ponomareva O N, Arlyapova V A, Alferova V A, et al. microbial biosensors for detection of biological oxygen demand (a review) [J]. Applied Biochemistry and Microbiology 2011 47: 1-11
- [14] Nakamura H, Suzuki K, Ishikuro H, et al. A new BOD estimation method employing a double-mediator system by ferricyanide and menadione using the eukaryote *Saccharomyces cerevisiae* Talanta [J]. 2007 72: 210-216
- [15] Chen H L, Ye T X, Qiu B, et al. A novel approach based on ferricyanide-mediator immobilized in an ion-exchangeable biosensing film for the determination of biochemical oxygen demand [J]. Analytical Chimica Acta 2008 612: 75-82
- [16] Ivandini T A, Saepudin E, Wardah H, et al. Development of a biochemical oxygen demand sensor using gold-modified boron doped diamond electrodes [J]. Analytical Chemistry 2012 84: 9825-9832
- [17] Xie X J, Bakker E. Non-severinghaus potentiometric dissolved CO<sub>2</sub> sensor with improved characteristics [J]. Analytical Chemistry 2013, 85: 1332-1336
- [18] Jońca J, León Fernández V, Thouron D, et al. Phosphate determination in seawater: Toward an autonomous electrochemical method [J]. Talanta 2011 87: 161-167
- [19] Jońca J, Giraud W, Barus C, et al. Reagentless and silicate interference free electrochemical phosphate determination in seawater [J]. Electrochimica Acta 2013 88: 165-169
- [20] Lacombe M, Garçon V, Thouron Nadine Le Bris D, et al. Silicate electrochemical measurements in seawater: Chemical and analytical aspects towards a reagentless sensor [J]. Talanta 2008 77: 744-750
- [21] Giraud W, Lesven L, Jońca J, et al. Reagentless and calibrationless silicate measurement in oceanic waters [J]. Talanta 2012 97: 157-162
- [22] Aravamudhana S, Bhansali S. Development of micro-fluidic nitrate-selective sensor based on doped-polyppyrrrole nanowires [J]. Sensors and Actuators B-Chemical 2008 132: 623-630
- [23] Kulapina E G, Makarova N M, Bazhanova L A, et al. Potentiometric sensors based on organic ion exchangers for determining tetraalkylammonium salts [J]. Journal of Analytical Chemistry 2012 67: 537-542
- [24] Cobelo-García A, Prego R. Chemical speciation of dissolved copper, lead and zinc in a ria coastal system: The role of resuspended sediments [J]. Analytical Chimica Acta 2004 524: 109-114
- [25] Güell R, Aragay G, Fontàs C, et al. Sensitive and stable monitoring of lead and cadmium in seawater using screen-printed electrode and electrochemical stripping analysis [J]. Analytical Chimica Acta 2008 627: 219-224
- [26] Hua C, Jagner D, Renman L. Automated determination of total arsenic in sea water by flow constant-current stripping analysis with gold fiber electrodes [J]. Analytical Chimica Acta 1987 201: 263-268
- [27] Obata H, van den Berg C M G. Determination of picomolar levels of iron in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry [J]. Analytical Chemistry 2001 73: 2522-2528
- [28] Salauin P, van den Berg C M G. Voltammetric detection of mercury and copper in seawater using a gold microwire electrode [J]. Analytical Chemistry 2006 78: 5052-5060

- [29] Zhang Z B ,Xing L ,Jiang L Q , et al. The electrochemical determination of nitric oxide in seawater media with microelectrodes [J]. *Sensors* , 2003 ,3: 304-313
- [30] De Marco R ,Clarke G ,Pejic B Ion-selective electrode potentiometry in environmental analysis [J]. *Electroanalysis* 2007 ,19: 1987-2001
- [31] 宋文璟 ,王学伟 ,丁家旺 ,等. 海水重金属电化学传感器检测系统 [J]. *分析化学* 2012 ,40( 5) : 670-674
- [32] 苏庆梅 ,秦伟. 海水中重金属铅的检测方法研究进展 [J]. *海洋科学* 2009 ,33: 105-111
- [33] Bisetty K ,Gumede N J ,Escuder-Gilbert L , et al. Determination of lead and cadmium in seawater by differential pulse anodic stripping voltammetry: Fit-for-purpose partial validation and internal quality aspects [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2008 ,392: 277-286
- [34] Noyhouzer T ,Mandler D. A new electrochemical flow cell for the remote sensing of heavy metals [J]. *Electroanalysis* 2013 ,25: 109-115
- [35] Khairy M ,Kadara R O ,Kampouris D K , et al. Disposable bismuth oxide screen printed electrodes for the sensing of zinc in seawater [J]. *Electroanalysis* 2010 ,22: 1455-1459
- [36] Salimi A ,Hyde M E ,Banks C E , et al. Boron doped diamond electrode modified with iridium oxide for amperometric detection of ultra trace amounts of arsenic( III) [J]. *Analyst* 2004 ,129: 9-14
- [37] Ciglenc̆ki I ,Bura-Nakic̆ E ,Inzelt G. Voltammetry as an alternative tool for trace metal detection in Peloid marine sediments [J]. *Electroanalysis* 2007 ,9: 1437-1445
- [38] Pan D W ,Wang Y E ,Chen Z P , et al. Nanomaterial/ionophore based electrode for anodic stripping voltammetric determination of lead: An electrochemical sensing platform toward heavy metals [J]. *Analytical Chemistry* 2009 ,81: 5088-5094
- [39] Wang Y E ,Pan D W ,Qin W. Ionophore-based bismuth film electrode for the determination of lead [J]. *Analytical Letter* 2009 ,42: 1000-1013
- [40] 姜婷婷 ,潘大为 ,王元娥 ,等. 纳米四氧化三铁/离子载体修饰电极检测海水中痕量重金属铅 [J]. *海洋科学* 2011 ,35( 3) : 50-54
- [41] Pan D W ,Zhang L ,Qin W , et al. New application of tin-bismuth alloy for electrochemical determination of cadmium [J]. *Material Letter* , 2012 ,68: 472-474
- [42] De Marco R ,Pejic B ,Cook S. Continuous flow analysis of mercury using a chalcogenide glass ion-selective electrode [J]. *Laboratory Robotics and Automation* 2000 ,12: 194-199
- [43] De Marco R ,Mackey D J. Calibration of a chalcogenide glass membrane ion-selective electrode for the determination of free  $Fe^{3+}$  in seawater I. Measurements in UV photooxidised seawater [J]. *Marine Chemistry* 2000 ,68: 283-294
- [44] Eriksen R S ,Mackey D J ,De Marco R , et al. Continuous flow methods for evaluating the response of a copper ion selective electrode to total and free copper in seawater [J]. *Journal of Environmental Monitoring* ,1999 ,1: 483-487
- [45] De Marco R ,Eriksen R ,Zirino A. Electrochemical impedance spectroscopy study of the response mechanism of the jalpaite  $Cu(II)$  ion-selective electrode in seawater [J]. *Analytical Chemistry* ,1998 ,70: 4683-4689
- [46] De Marco R ,Pejic B. Electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study of the response mechanism of the chalcogenide glass membrane iron( III) ion-selective electrode in saline media [J]. *Analytical Chemistry* 2000 ,72: 669-679
- [47] Sokalski T ,Ceresa A ,Pretsch E , et al. Large Improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes [J]. *Journal of American Chemical Society* ,1997 ,119: 11347-11348
- [48] Bobacka J ,Jvaska A ,Lewenstam A. Potentiometric ion sensors [J]. *Chemical Reviews* 2008 ,108: 329-351
- [49] Chumbimuni-Torres K Y ,Calvo-Marzal P ,Wang J , et al. Electrochemical sample matrix elimination for trace-level potentiometric detection with polymeric membrane ion-selective electrodes [J]. *Analytical Chemistry* 2008 ,80: 6114-6118
- [50] Yu S Y ,Li F H ,Qin W. A solid-contact  $Pb^{2+}$ -selective electrode using poly( 2-methoxy-5-( 2'-ethylhexyloxy) -*p*-phenylene vinylene) as ion-to-electron transducer [J]. *Analytical Chimica Acta* 2011 ,702: 195-198
- [51] Yu S Y ,Li F H ,Qin W. An all-solid-state  $Cd^{2+}$ -selective electrode with a low detection limit [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical* , 2011 ,155: 919-922
- [52] Yin T J ,Pan D W ,Qin W. A solid-contact  $Pb^{2+}$ -selective polymeric membrane electrode with Nafion-doped poly( pyrrole) as ion-to-electron transducer [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2012 ,16: 499-504
- [53] Qin W ,Liang R N ,Fu X L , et al. Trace-level potentiometric detection in the presence of a high electrolyte background [J]. *Analytical Chemistry* 2012 ,84: 10509-10513
- [54] Grygolicz-Pawlak E ,Sohail M ,Pawlak M , et al. Coulometric sodium chloride removal system with nafion membrane for seawater sample treatment [J]. *Analytical Chemistry* 2012 ,84: 6158-6165
- [55] Centi S ,Laschi S ,Fr̆anek M , et al. A disposable immunomagnetic electrochemical sensor based on functionalised magnetic beads and carbon-based screen-printed electrodes ( SPCEs) for the detection of polychlorinated biphenyls ( PCBs) [J]. *Analytical Chimica Acta* , 2005 ,538: 205-212
- [56] Ding J W ,Qin W. Current-driven ion fluxes of polymeric membrane ion-selective electrode for potentiometric biosensing [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2009 ,131( 41) : 14640-14641
- [57] Ding J W ,Qin W. Potentiometric sensing of butyrylcholinesterase based on *in situ* generation and detection of substrates [J]. *Chemical Communications* 2009: 971-973
- [58] Zhang S P ,Shan L G ,Zheng Y , et al. Study of enzyme biosensor for monitoring carbamate pesticides in seawater [C]. 7th Asia-Pacific

- Conference on Medical and Biological Engineering ,Beijing ,China 2008
- [59] Shuhua Goh M ,Pumera M. Graphene-based electrochemical sensor for detection of 2,4,6-trinitrotoluene ( TNT) in seawater: The comparison of single- few- and multilayer graphene nanoribbons and graphite microparticles [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* , 2011 ,399: 127-131
- [60] Ong B K ,Poh H L ,Chua C K ,et al. Graphenes prepared by hummers ,staudenmaier and hofmann methods for analysis of TNT-based nitroaromatic explosives in seawater [J]. *Electroanalysis* 2012 24: 2085-2093
- [61] Li H B ,Li J ,Yang Z J ,et al. A novel photoelectrochemical sensor for the organophosphorus pesticide dichlofenthion based on nanometer-sized titania coupled with a screen-printed electrode [J]. *Analytical Chemistry* 2011 83: 5290-5295
- [62] Liang R N ,Song D A ,Zhang R M ,et al. Potentiometric sensing of neutral species based on uniform-sized molecularly imprinted polymer as receptor [J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2010 49: 2556-2559
- [63] Sharma M K ,Goel A K ,Singh L ,et al. Immunological biosensor for detection of *Vibrio cholerae* O1 in environmental water samples [J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 2006 22: 1155-1159
- [64] Mayer G. The chemical biology of aptamers [J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2007 48: 2672-2689
- [65] Ding J W ,Chen Y ,Wang X W ,et al. Label-free and substrate-free potentiometric aptasensing using polycation-sensitive membrane electrodes [J]. *Analytical Chemistry* 2012 84: 2055-2061
- [66] 丁家旺 雷佳宏 马霞 等. 核酸适体电位型生物传感器用于海水中致病菌的检测 [C]. 第十一届全国分析化学年会 ,青岛 2012
- [67] Kou L J ,Liang R N ,Wang X W ,et al. Potentiometric sensor for determination of neutral bisphenol A using a molecularly imprinted polymer as a receptor [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2013 405( 14) : 4931-4936
- [68] Qi P ,Wan Y ,Zhang D. Impedimetric biosensor based on cell-mediated bioimprinted films for bacterial detection [J]. *Biosensors and Bioelectronics* 2013 39: 282-288
- [69] 尹秀丽 薛钦昭 秦伟. 生物传感技术在海洋监测中的应用 [J]. *海洋科学* 2011 35: 113-117
- [70] LaGier M J ,Fell J W ,Goodwin K D. Electrochemical detection of harmful algae and other microbial contaminants in coastal waters using hand-held biosensors [J]. *Marine Pollution Bulletin* 2007 54: 757-770
- [71] Byrne B ,Stack E ,Kennedy R O ,et al. Antibody-based sensors: Principles ,problems and potential for detection of pathogens and associated toxins [J]. *Sensors* 2009 9: 4407-4445
- [72] Kreuzer M P ,Pravda M ,O'Sullivan C K ,et al. Novel electrochemical immunosensors for seafood toxin analysis [J]. *Toxicon* 2002 40: 1267-1274
- [73] Liu J F ,Chao J B ,Liu R ,et al. Cloud point extraction as an advantageous preconcentration approach for analysis of trace silver nanoparticles in environmental waters [J]. *Analytical Chemistry* 2009 81: 6496-6502
- [74] Stuart E J E ,Rees N V ,Compton R G ,et al. Direct electrochemical detection and sizing of silver nanoparticles in seawater media [J]. *Nanoscale* 2013 5: 174-177
- [75] Malzahn K ,Ray Windmiller J ,Wang J ,et al. Wearable electrochemical sensors for *in situ* analysis in marine environments [J]. *Analyst* , 2011 ,136: 2912-2917
- [76] 王春霞 朱利中 江桂斌主编. 环境化学学科前沿与展望 [M]. 北京: 科学出版社 2011
- [77] Zhang Q Y ,Ding J W ,Kou L J ,et al. A potentiometric flow biosensor based on ammonia-oxidizing bacteria for the detection of toxicity in water [J]. *Sensors* 2013 ,13: 6936-6945
- [78] Moujahid W ,Eichelmann-Daly P ,Strutwolf J ,et al. Microelectrochemical microelectrochemical systems on silicon chips for the detection of pollutants in seawater [J]. *Electroanalysis* 2011 23: 147-155
- [79] Song X L ,Li J H ,Xu S F ,et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta* 2012 99: 75-82
- [80] 庄乾坤 刘虎威 陈洪渊主编. 分析化学学科前沿与展望 [M]. 北京: 科学出版社 2012