

# 水热体系化学传感器的研究现状与发展\*

梁晓玲<sup>1,2</sup>, 徐丽萍<sup>1</sup>, 李和平<sup>1</sup>, 李娟<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 高温高压水热体系在科学实验、工业过程和自然界中广泛存在。为得到诸如海底热液、火山口等高温高压环境的准确信息, 原位测量技术成为近年来国内外致力发展的调查研究技术, 而化学传感器则是原位测量装置的重要组成部分。YSZ 和 Zr/ZrO<sub>2</sub> 这类集成式化学传感器可以探测海底热液的 pH 值、H<sub>2</sub> 逸度、H<sub>2</sub>S 逸度。对目前国际上研究较多的 YSZ, Zr/ZrO<sub>2</sub> 和 Ir/IrO<sub>x</sub> 等高温高压化学传感器从设计原理到实际应用进行了详细的介绍, 并对其发展趋势进行了展望。

**关键词:** 高温高压; 水热体系; 原位探测; 化学传感器

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-9787(2012)11-0005-03

## Research status and development of hydrothermal fluids chemical sensors\*

LIANG Xiao-ling<sup>1,2</sup>, XU Li-ping<sup>1</sup>, LI He-ping<sup>1</sup>, LI Juan<sup>1,2</sup>

(1. Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior,

Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The aqueous solutions at elevated-temperatures and pressures exist in scientific experiments, industrial production and the nature world. In order to get accurate information such as hydrothermal reaction, much effort has been devoted to the development of in-situ measurement techniques in recent years, and chemical sensors are important parts of the measuring devices. These sensors can detect the pH value of sea-floor hydrothermal, H<sub>2</sub> fugacity and H<sub>2</sub>S fugacity. The design principles and practical applications of YSZ, Zr/ZrO<sub>2</sub> and Ir/IrO<sub>x</sub> chemical sensor are described. Developmental prospects of the high temperature and high pressure chemical sensors in the future are also discussed.

**Key words:** high temperature and high pressure; hydrothermal fluids; in situ investigation; chemical sensor

### 0 引言

近年来, 对大洋中脊的探测带来了大量的科学发现, 国际生物界已经承认洋中脊是现代生命的起源地。国际海底区域蕴藏着丰富的战略金属、能源和生物资源, 是人类生命维系和社会持续发展的重要支持系统。海底热液体系不仅具有潜在的巨大经济价值, 而且, 对研究地球深部物质运动过程、构造活动、板块运动及生命起源也有积极意义<sup>[1]</sup>。

对海底的地球化学探测就是用各种化学的方法了解海底周围环境和介质中某些元素或组分的异常, 从而确定探测目标的方法。化学传感器具有个体轻便、操作简单、高灵敏度、高反应速率等优点, 与现代数据存储和通信技术相结合后, 能达到原位、实时探测的目的。化学传感器的应用能

极大地促进海洋资源的探测、海洋环境的监测和保护、海洋科学的研究, 对国家的经济和社会的可持续发展具有重要的意义。

### 1 水热体系化学传感器研究现状

由于新材料合成制备技术、地球化学实验与理论的发展, 促进了化学传感器尤其是深海探测用高温高压化学传感器的研制成功<sup>[2]</sup>。在 1995 年, Ding K 和 Seyfried W E 等人<sup>[3]</sup>就已经制作出能原位测定水热体系中 H<sub>2</sub> 含量的 YSZ 电极, 并于 1999 年首次在高达 370 °C 的温度下成功探测了热液流体的主要成分。张荣华等人<sup>[4]</sup>自行研制的 Zr/ZrO<sub>2</sub> 传感器于 2004 年成功进行了海试。另外, 研究较多的还有 Ir/IrO<sub>2</sub>, W/WO<sub>3</sub> 等高温高压传感器。

收稿日期: 2012-04-18

\* 基金项目: 国家“863”计划资助项目(2010AA09Z207); 国家自然科学基金资助项目(41006061); 中国科学院大型设备研制项目(YZ200720)

### 1.1 YSZ 水热体系化学传感器

YSZ 最先由 Niedrach L<sup>[5,6]</sup> 提出用作 H<sub>2</sub> 传感器和参比电极的材料。随着各国科学家对 YSZ 陶瓷研究的深入,它的性能被进一步发掘应用。YSZ 高温高压化学传感器作为目前使用较多的一类化学传感器,可以检测水热体系中 pH 值、H<sub>2</sub> 逸度、O<sub>2</sub> 逸度以及 H<sub>2</sub>S 逸度等参数<sup>[7]</sup>。YSZ 传感器多次在美国深海探测的 ALVIN 潜水艇上被成功使用。

#### 1.1.1 pH 水热体系化学传感器<sup>[8-10]</sup>

该传感器利用 YSZ 的 H<sup>+</sup> 敏感特性,以 Ag/AgCl 作为外参比电极,以 YSZ 作为工作电极,构建如下电化学池: Ag | AgCl | Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O | YSZ | HgO | Hg。在固定温度和压力下,该电池总的电动势  $\Delta E$  与 pH 值呈函数关系,根据测得的电池电动势  $\Delta E$  值,可以求得水热体系中的 pH 值。Ding K 等人<sup>[10]</sup> 在高压釜内温度为 400 °C, 压力为 400 bar 时,用该传感器原位测量 pH 值,响应迅速,可逆性和重复性良好。

#### 1.1.2 H<sub>2</sub> 逸度水热体系化学传感器<sup>[3,9,11-13]</sup>

水热体系中的溶解氢气对于水-岩相互作用中的热力学平衡和动力学过程的研究是一个重要的参数。Ding K 等人报道了一种能检测水热体系中 H<sub>2</sub> 逸度的传感器,其设计原理为: Pt | H<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O | ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) | HgO | Hg。由于 Pt 电极对溶液中溶解 H<sub>2</sub> 具有优异的敏感特性,当 Pt 电极与 YSZ-pH 电极配对使用时,电池的电动势  $\Delta E$  只与溶液中溶解 H<sub>2</sub> 活度有关<sup>[13]</sup>。该电池电动势  $\Delta E$  是 H<sub>2</sub> 逸度 ( $f_{H_2}$ ) 的函数,由测得的电动势即可计算得到溶液中的  $f_{H_2}$ 。Ding K 等人<sup>[13]</sup> 实验表明:传感器在温度 150 °C 左右开始对 H<sub>2</sub> 有响应,在温度 200 ~ 400 °C 和压力 400 bar 以内时所得数据线性度良好,较好地符合 Nerst 方程,且传感器的可逆性良好。

#### 1.1.3 O<sub>2</sub> 逸度水热体系化学传感器<sup>[14-17]</sup>

该传感器采用已知 O<sub>2</sub> 逸度的缓冲剂 M-MOx 作为参考体系,与待测体系构成一氧浓差电池:待测体系, Pt | YSZ | Pt, M-MOx, 整个电池反应的驱动力为 YSZ 两侧的氧化学位梯度。若已知参考体系的 O<sub>2</sub> 逸度,在固定温度下,通过测量 YSZ 氧浓差电池两侧的电动势  $\Delta E$  值,即可求出待测高温高压水热体系中的 O<sub>2</sub> 逸度  $\log f_{O_2}^{sample}$  值。

Hara N 等人<sup>[14]</sup> 使用 Ag 代替 Pt 作为电极,发现该传感器在温度为 200 ~ 330 °C、压力为 11.7 MPa 时对体系内 O<sub>2</sub> 逸度的变化有良好的 Nerst 响应。

#### 1.1.4 H<sub>2</sub>S 逸度水热体系化学传感器<sup>[12,18,19]</sup>

该传感器采用 Ag/Ag<sub>2</sub>S 电极用作检测电极,传感器设计如下: Ag | Ag<sub>2</sub>S | H<sub>2</sub>S, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O | ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) | HgO | Hg。该电池电动势  $\Delta E$  是 H<sub>2</sub>S 逸度  $f_{H_2S}$  的函数,与计算  $f_{H_2}$  的方法类似,利用此传感器,由检测到的电动势  $\Delta E$ ,可以求得 H<sub>2</sub>S

逸度。

该传感器在 200 ~ 400 °C, 400 bar 环境下对 H<sub>2</sub>S 逸度的响应呈较好的线性度。Ding K 等人<sup>[12]</sup> 于 2000 年在 Juan de Fuca 海脊进行了海试,结果表明:该电极在短期内能对热液中的 H<sub>2</sub>S 逸度进行有效的监控。

浙江大学叶瑛等人<sup>[18,19]</sup> 将 Ag/Ag<sub>2</sub>S 电极的制备工艺进行改进,以新型 Ag/Ag<sub>2</sub>S 电极为工作电极,传感器响应迅速,探测灵敏度高,且具有更好的低温性能。

### 1.2 Zr/ZrO<sub>2</sub> 水热体系化学传感器<sup>[20-24]</sup>

Zr/ZrO<sub>2</sub> 高温高压化学传感器目前主要用于测定水热体系中 pH 值、H<sub>2</sub> 逸度和 H<sub>2</sub>S 逸度。这几种传感器又可以组合成为测量高温高压水热体系溶液的集成化化学传感器。其测量原理与 YSZ 传感器类似<sup>[20]</sup>。

Zr/ZrO<sub>2</sub>-pH 传感器可直接置于钛制的防酸腐蚀的高压釜中,原位检测高温高压下水流体的 pH 值<sup>[21,22]</sup>。张荣华等人<sup>[23]</sup> 的实验表明:Zr/ZrO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 传感器在盐度为 3.5 % NaCl 溶液、温度在 2 ~ 400 °C 范围之间、压力在 400 bar 以内具有良好的耐腐蚀性,且化学稳定性较好,可以适用于环境苛刻的海底热液系统。Zr/ZrO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 传感器克服了 YSZ 传感器在小于 200 °C 不够灵敏的缺点,可以探测大洋中脊 2 ~ 400 °C、压力为 400 bar 以内的热液中的 H<sub>2</sub> 逸度,该传感器已于 2004 年在南海成功进行海试<sup>[22]</sup>。同样,Zr/ZrO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 传感器也可以用于实验室或者海底热液系统<sup>[24]</sup>。

### 1.3 Ir/IrO<sub>x</sub> 水热体系化学传感器<sup>[18,25-28]</sup>

目前 Ir/IrO<sub>x</sub>-pH 传感器也引起了一些科研工作者的广泛关注,该传感器以 Ag/AgCl 作为参比电极,以 Ir/IrO<sub>x</sub> 电极作为工作电极测量水热体系 pH 值。

浙江大学叶瑛,陈鹰等人<sup>[25,26]</sup> 制作的 Ir/IrO<sub>x</sub> 电极在我国 DY105-12,14 航次中进行了海试,但电极的稳定性不佳,所以,得到的数据只能作为定性依据。叶瑛等人<sup>[27]</sup> 提出了改进方法,在电极表面镀上 Nafion 膜,以抵抗海底中 S 离子的干扰。固态镀膜 Ir/IrO<sub>x</sub> 和 Ag/AgCl 电极对可实现洋中脊热液和大陆斜坡冷泉中 pH 值的原位探测和长期监测<sup>[18,28]</sup>。

### 1.4 W/WO<sub>3</sub> 水热体系化学传感器<sup>[29,30]</sup>

在水热体系化学传感器中,也有关于 W/WO<sub>3</sub> 电极用于 pH 测量的报道,该传感器同样以 Ag/AgCl 作为参比电极。Kriksunov L B 等人<sup>[29]</sup> 研究了 WO<sub>3</sub> 电极在高温下的 pH 响应行为,温度在 200 ~ 300 °C, pH 在 2 ~ 11 范围内有良好的 Nerst 关系,并且测试结果有良好重现性。

## 2 水热体系化学传感器的实际应用

在地球化学实验中,pH 值、H<sub>2</sub> 逸度和 O<sub>2</sub> 逸度均是极为重要的物理和化学变量。它是所在体系温度、压力和化

学组成的综合描述,可借助其了解体系的各种性质、状态和一些地质过程的发生和发展。

浙江大学叶瑛等人<sup>[27]</sup>研制的 pH 传感器经过多年来不断的改进,可以作为一种具有实用价值的深海 pH 传感器。笔者所在研究组在高温高压水热实验和海底黑烟囱 O<sub>2</sub> 逸度/活度原位测量需求的驱动下,近几年一直致力于 O<sub>2</sub> 逸度传感器的研发工作<sup>[31,32]</sup>。Ding K 等人<sup>[10]</sup>将 YSZ 集成式化学传感器应用于大洋中脊海底喷口处的水热流体中 pH 值、H<sub>2</sub>S 浓度、H<sub>2</sub> 逸度的原位测定。张荣华等人<sup>[33]</sup>自行研制的高温高压化学传感器海试装置于 2004 年乘科考船在中国南海进行 3300 m 深海实验,同年 12 月再次海试成功。

深海实验表明:这些化学传感器能适用于深海异常环境的热水或者大幅度变化热水环境探测,适合在走航器和深海潜水器上使用;根据化学传感器的相关特性,它可能还适用于地热区、热电站、核电站的环境监测以及深井、油井等钻探工程中的井中数据测量。

### 3 结束语

近年来,对大洋中脊的探测带来了大量的科学发现,为了研究洋中脊极端条件下的水热过程,需要在高温高压环境中原位获取数据,这就需要利用稳定、灵敏的化学传感器。YSZ 电位型电化学参数传感器已经在深海探测中使用,且在深海探测中取得了很多重要的数据。但 YSZ 化学传感器在 200 °C 以下灵敏度降低,Zr/ZrO<sub>2</sub> 化学传感器较好地弥补了这一缺陷。相对来说,Ir/IrO<sub>x</sub> 电极的制备工艺并不是很成熟,在深海探测中存在老化漂移的现象,制备高性能的 Ir/IrO<sub>x</sub> 电极是科研工作者目前需要解决的问题。

### 参考文献:

- [1] Zhang R H, Hu S M. Hydrothermal study using a new diamond anvil cell with in situ IR spectroscopy under high temperatures and high pressure[J]. *Supercritical Fluids*, 2004, 29: 185–202.
- [2] Hulrich G W V, Jens Z. Effects of Pt | YSZ electrode sintering temperature on its characteristics[J]. *Measurement Science and Technology*, 2009, 42(2): 1–3.
- [3] Ding K, Seyfrid W E Jr. In-situ measurement of dissolved H<sub>2</sub> in aqueous fluid at elevated temperatures and pressures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(22): 4769–4773.
- [4] Zhang X T, Zhang R H, Hu S M, et al. Zr(Zr/ZrO<sub>2</sub>) high temperature chemical sensors for in-situ investigation of deep ocean hydrothermal fluids[J]. *High Technology Letters*, 2004, 10: 360–363.
- [5] Niedrach L. A new membrane-type pH sensor for use in high temperature high pressure water[J]. *Electrochem Soc*, 1980, 127: 2122–2130.
- [6] Niedrach L. Oxygen ion-conducting ceramics: A new application in high-temperature high-pressure pH sensors[J]. *Science*, 1980, 207(4436): 1200–1202.
- [7] Macdonald D D, Hettiatichi S, Lenhart S J. The thermodynamic viability of yttria-zirconia pH sensors for high temperature aqueous solutions[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1988, 17(8): 719–732.
- [8] Macdonald D D, Hettiatichi S, Song H, et al. Measurement of pH in subcritical and supercritical aqueous systems[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1992, 21(8): 849–881.
- [9] Ding K, Seyfrid W E Jr. In situ measurement of pH and dissolved H<sub>2</sub> in mid ocean ridge hydrothermal fluids at elevated temperatures and pressures[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 601–622.
- [10] Ding K, Seyfrid W E Jr. Direct pH measurement of pH in aqueous of NaCl bearing fluid with an in situ sensor at 400 °C and 40 megapascals[J]. *Science*, 1996, 272(5268): 1634–1636.
- [11] Ding K, Seyfrid W E Jr, Zhang Z, et al. The in situ pH of hydrothermal fluids at mid-ocean ridges[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237(1–2): 167–174.
- [12] Ding K, Seyfrid W E Jr, Tivey M K, et al. In situ measurement of dissolved H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in high-temperature hydrothermal vent fluids at the main endeavour field, Juan de Fuca ridge[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 186: 417–425.
- [13] Ding K, Seyfrid W E Jr. Gold as a hydrogen sensing electrode for in situ[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1996, 25(5): 421–432.
- [14] Hara N, Macdonald D D. Oxygen response of yttria-stabilized zirconia sensors in gaseous and aqueous systems[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144: 4198–4160.
- [15] 徐丽萍. 高温高压水热体系中氧逸度测量传感器的研制与应用[D]. 贵阳: 中国科学院研究生院地球化学研究所, 2005.
- [16] 徐丽萍, 李和平, 张磊, 等. YSZ 传感器用于超临界水中氧逸度原位测量的研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2009, 26: 520–521.
- [17] Dou J, Li Heping, Xu Liping, et al. Preparation of YSZ solid electrolyte by slip casting and its properties[J]. *Rare Metals*, 2009, 28(4): 372–377.
- [18] 黄霞. 海底原位地球化学传感器的制备及性能表征[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [19] 叶瑛, 黄霞, 韩沉花, 等. 海底热液扩散流溶解硫化物的原位观测: 电极的制备与性能标定[J]. *传感技术学报*, 2008, 21(1): 5–8.
- [20] 张荣华, 胡书敏. 一种高温高压 pH 化学传感器及其制作方法: 中国, CN200510011317. 6[P]. 2005–12–21.
- [21] Zhang R H, Zhang X T, Hu S M, et al. Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> thin films as electrode materials using in high temperature-pressure chemical sensors[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(25/26): 3170–3174.

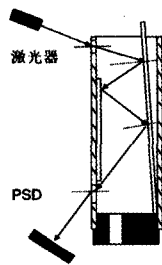


图3 光电测试系统示意图

Fig 3 Diagram of photoelectric detecting system

水溶液作为研究对象,利用去离子水作为缓冲溶液,冲去在流动池残留盐溶液。从图4可以看出:不同质量分数NaCl溶液在PSD上响应信号是不同,响应时间也不同,质量分数大的NaCl溶液在PSD上响应幅度大,而质量分数小的在曲线上响应幅度小。利用多次反射式光路测质量分数响应比利用微梁传感器测质量分数响应好。如图4所示,可以检测最小质量分数为0.1%。多次反射可以加快角度增加,并可以通过多次折射增加光线在溶液中的光程值。同时,对特定测试需要时,还可继续加大流动池 $h$ 值,也可以提高检测灵敏度。

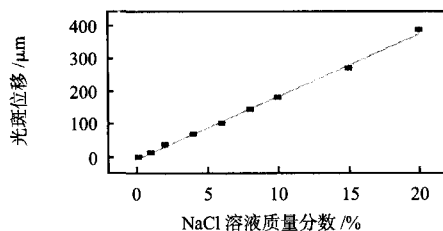


图4 不同质量分数NaCl溶液测试曲线

Fig 4 Test curve of different mass fraction NaCl solution

### 3 结论

本文理论分析了基于一定倾角的多次反射方式的光电装置检测透明溶液质量分数光路,结果表明:经过多次反射的光路可以有效增加转角和加大光线在液体中光程,进而有效提高检测透明溶液质量分数的灵敏度。按多次折射方式设计新型探测质量分数装置在检测灵敏度上明显优于单次反射的效果。

### 参考文献:

- [1] 李芬蕾. 基于旋光效应测量溶液浓度的实验改进[J]. 化学工程师, 2011, 184(1): 27-28.
- [2] 刘海霞, 张浩勤, 刘金盾, 等. 分光光度法测定不同分子量聚乙二醇浓度[J]. 河南化工, 2004(5): 36-37.
- [3] Yeh Y L, Lin Y P. High-precision measurement system based on laser interferometer for determining alcohol concentration of liquid solution[J]. Optics Communications, 2008, 281(4): 744-749.
- [4] Yin D C, Inatomi Y, Wakayama N I, et al. Measurement of temperature and concentration dependences of refractive index of hen-egg-white lysozyme solution[J]. Crystal Research and Technology, 2003, 38(9): 785-792.
- [5] 赵明富, 廖强, 罗渝微, 等. 光电式生物量浓度在线检测传感器研究[J]. 压电与声光, 2006, 28(6): 650-653.
- [6] 郑龙江, 李鹏, 秦瑞峰, 等. 气体浓度检测光学技术的研究现状和发展趋势[J]. 激光与光电子学进展, 2008, 45(8): 24-32.

### 作者简介:

薛长国(1978-),男,黑龙江绥化人,博士,讲师,主要研究方向为光电探测研究和应用。

(上接第7页)

- [22] 张雪彤, 张荣华, 胡书敏, 等. 大洋中脊热水探测与新型传感器[J]. 地质评论, 2006, 52(6): 843-847.
- [23] Zhang R H, Zhang X T, Hu S M. High temperature and pressure chemical sensors based on Zr/ZrO<sub>2</sub> electrode prepared by nano-structured ZrO<sub>2</sub> film at Zr wire[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 149: 143-154.
- [24] 张荣华, 胡书敏. 一种高温高压 H<sub>2</sub>S 化学传感器及其制作方法: 中国, CN200510011318.0[P]. 2005-12-21.
- [25] 浙江大学. 一种 Ir/IrO<sub>x</sub> 电极的制备方法: 中国, CN200810162185.0[P]. 2009-04-29.
- [26] Chen Y, Ye Y, Yang C J. Integration of real-time chemical sensors for deep sea research[J]. China Ocean Engineering, 2005, 19(1): 129-137.
- [27] 潘依雯, 叶瑛, 韩沉花. 用于深海极端环境下的 pH 电极制备方法改进[J]. 海洋学报, 2010, 32(2): 73-77.
- [28] 浙江大学. 抗干扰的金属/金属氧化物 pH 电极及制备方法: 中国, CN200610052138.1[P]. 2006-11-29.

- [29] Kriksunov L B, Macdonald D D. Tungsten/tungsten oxide pH sensing electrode for high temperature aqueous environments[J]. Corrosion, 1991, 47: 420-423.
- [30] Yao L A, Gan F X, Zhao Y X, et al. Microelectrode monitoring the crevice corrosion of titanium[J]. Journal of Electrochemistry Society, 1994, 141(10): 3002-3005.
- [31] 张磊, 李和平, 徐丽萍, 等. 钇稳定氧化锆传感器在地质实验中的应用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2009, 28(4): 384-388.
- [32] 张磊, 李和平, 徐丽萍, 等. 高压水热体系中氧逸度/活度测量与控制技术的回顾与展望[J]. 矿物学报, 2009, 29(4): 516-520.
- [33] Zhang X T, Zhang R H, Hu S M, et al. Zr(Zr/ZrO<sub>2</sub>)-high temperature chemical sensors for in-situ investigation of deep ocean hydrothermal fluids[J]. High Technology Letters, 2004, 10: 360-363.

### 作者简介:

梁晓玲(1987-),女,湖南邵阳人,硕士研究生,主要研究方向为化学传感器的研制与应用。