

二氧化碳气体检测研究进展

袁超¹, 何保山^{2*}, 韩小贤², 谢岩黎², 马斌强¹, 李聪¹, 李富强¹, 郑宝周¹

(1 河南农业大学 理学院 河南 郑州 450002; 2 河南工业大学 粮油食品学院, 河南 郑州 450052)

摘要: 介绍了滴定法、气相色谱法、红外光谱法和电化学传感器检测 CO₂ 的最新研究进展, 并就其工作原理和应用领域进行了阐述。

关键词: CO₂; 气体检测; 滴定法; 气相色谱法; 红外光谱法; 电化学传感器

中图分类号: TP212 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8581(2009)06-0133-04

Research Advance in Detection of Carbon Dioxide

YUAN Chao, HE Bao-shan*, HAN Xiao-xian, XIE Yan-li

MA Bin-qiang, LI Cong, LI Fu-qiang, ZHENG Bao-zhou

(1. College of Sciences Henan Agricultural University Zhengzhou 450002 China

2. College of Food Science and Technology Henan University of Technology Zhengzhou 450052 China)

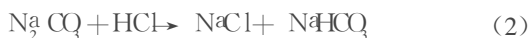
Abstract The recent research progresses in titration, gas chromatography, infrared spectroscopy and electrochemical sensor methods for the detection of carbon dioxide are reviewed in this paper and the working principles and applications of these methods are also discussed.

Key words Carbon dioxide, Titration, Gas chromatography, Infrared spectroscopy, Electrochemical sensor

随着工业的发展和含碳燃料的长期使用, 大气中 CO₂ 的含量日益增多, 其产生的“温室效应”已经一定程度上地破坏了人们的生活环境, 因此对于 CO₂ 含量进行定量的监测与控制已成为一项极具实际意义的任务。此外, 对 CO₂ 浓度进行监控对于农业生产、医疗卫生等领域也有着重要的意义。以农业生产为例, 我国塑料大棚遍及大江南北, 如果能适当地控制其中的 CO₂ 含量, 则可以促进农作物生长、提高产量, 这将获得很大的经济效益^[1]; 在医疗卫生方面, 世界各国都很重视对 CO₂ 的监测和控制, 这对于减少呼吸系统疾病、提高人们的生活水平更有着无法估量的经济效益和社会效益^[2,3]。目前, 检测 CO₂ 的方法主要有滴定法、气相色谱法、红外光谱法和电化学传感器等, 以下分别从工作原理、检测方法和应用领域等方面对上述方法最新研究进展进行介绍。

1 滴定法

滴定法是以酸碱反应为基础的分析方法, 是 CO₂ 气体检测的传统方法^[4,5]。通常选用标准氢氧化钠溶液吸收样品中 CO₂ 生成碳酸钠, 然后在双指示剂的作用下, 用标准盐酸溶液对上述碱液分步滴定。在第一滴定终点时 (指示剂: 酚酞, 滴定终点: 溶液微红色褪至无色), 反应式如下:



继续滴定至第二终点时 (指示剂: 甲基橙, 滴定终点: 溶液由黄色转为橙红色) 相关反应式如下:



根据这一步滴定的盐酸标准溶液的消耗量即可直接计算出试样中 CO₂ 含量^[6]。由于酸碱滴定法具有原料易得, 安全可靠, 价格低廉等优点, 在工农业生产和医药分析方面都有着广泛的用途^[7-9]。虽然酸碱滴定法具有上述优点, 但该法其装置是由复杂的成套玻璃器皿组成, 对不具备条件的单位无法测定; 而且用双指示剂法滴定混碱, 有固有缺点, 如第一步滴定时 CO₃²⁻ 变成 HCO₃⁻, 由于 HCO₃⁻ 是两性物质, 有缓冲性, 从而加大了滴定误差^[10]。为简化测定仪器, 扩大酸碱滴定法的适用范围, 同时尽量减小滴定误差, 国内已有多人运用沉淀分离滴定法对 CO₂ 进行检测研究^[11,12]。如李蓉^[13]利用在碳酸铵试样中加入氢氧化钠和氯化钡, 使 CO₂ 以沉淀的形式存在, 在蒸馏液中捕集氨, 残留液中收集碳酸钡, 再用标准盐酸溶液分别滴定氨和碳酸钡, 消除了氨和 CO₂ 的相互干扰, 实现了一次称样, 连续测定化工原料碳酸铵中氨和 CO₂ 的目标, 实践证明可以满足冶金试验与生产要求。目前各化肥厂测定尿素生产工艺物料中 CO₂ 含量的方法一般采用氯化钡-甲醛法中和滴定, 但准确度和精密度不够理想。2004年, 应贤强^[14]通过改变 CO₂ 测定过程的取样量、标准溶液浓度和试剂加入量以及精

收稿日期: 2009-03-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60274038); 河南工业大学博士基金资助项目。

作者简介: 袁超 (1961-) 男, 河南开封人, 副教授, 主要从事精细化工、信息技术研究。*通讯作者: 何保山。

密酸度计替代指示剂指示终点等措施,改进了氯化钡—甲醛法测定方法。改进后的分析方法变异系数小于4%,加标回收率98%以上,相对标准偏差1%以下,提高了准确度,并缩短了分析测定时间。近年来,利用精密酸度计替代指示剂指示终点被广泛地用于CO₂的滴定检测中^[15-16],从而减少了人为判定滴定终点的误差和不确定性,使滴定法检测CO₂的可靠性得到了进一步的提高。

2 气相色谱法

气相色谱是一种物理的分离方法,利用被测物质各组分在不同两相间分配系数(溶解度)的微小差异,当两相作相对运动时,这些物质在两相间进行反复多次的分配,使原来只有微小的性质差异产生很大的效果,而使不同组分得到分离。色谱法从20世纪初发明以来,经历了整整一个世纪的发展到今天已经成为最重要的分离分析科学,广泛地应用于许多领域内CO₂的检测,如石油化工、有机合成、生理生化、医药卫生、环境保护,乃至空间探索等^[17-19]。与传统酸碱滴定法相比,气相色谱法在检测CO₂方面具有如下优点:(1)高灵敏度:可检出10⁻¹⁰g的物质,可作超纯气体痕迹量CO₂分析和空气中微量CO₂的分析,而滴定法测量的浓度范围一般在0.06%以上,难以完成痕量物质检测;(2)高选择性:气相色谱法可把组分复杂的样品分离成单组分,可以从混合气体中检测出单一组分CO₂,酸碱滴定法容易受其他酸性气体干扰;(3)速度快:气相色谱法一般一次分析只需几分钟即可完成,有利于指导和控制生产,滴定法检测CO₂装置连接复杂,测试程序繁琐,完成一次检测通常需要2~3h,其应用受到一定限制。

当今,地球的温室效应为世界瞩目的重大环境问题。CO₂是造成温暖化最主要的原因之一,世界各发达国家近年来对大气的连续监测表明,CO₂的日变化和季节变化在几~几十mL/m³之间,年增长幅度为0.6~1.5mL/m³,因此,对大气中CO₂测试精度要求高达10⁻⁶(v/v)。从测试仪器的普及程度和简便性考虑,用气相色谱法进行测试为国内外同行所共识^[20-23]。

近年来,为提高气相色谱的测试精度,扩大其应用范围,研究者通过对气相色谱仪配备氢火焰检测器(FID)^[24-26]、热导池检测器(TCD)^[27,28]和电子捕获检测器(ECD)^[29]对混合气体中CO₂进行同时检测研究。唐成国^[30]通过对国产SQ-204气相色谱仪合理的改造,加入甲烷化炉,以氮气为载气,使样品中的CO和CO₂在钯、镍催化剂的作用下还原为甲烷,再通过FID定量测定,可检出0.5×10⁻⁶(v/v)CO和1×10⁻⁶(v/v)CO₂,满足精丙烯生产中微量CO和CO₂的控制分析。虽然FID检测灵敏度较高,但在利用气相色谱的FID法测定植物CO₂和乙烯释放量中,由于植物组织产生的CO₂含量较高,而乙烯含量较低,大量的CO₂出峰会掩盖少量的乙

烯出峰,从而使FID很难同时准确测定这两种气体含量。华南师范大学袁敏等^[31]利用TCD不破坏样品的通性,采用双检测器联用技术实现对植物组织CO₂和乙烯的同时测定。其检测过程是样品进样后,经色谱柱分离,进入TCD检测器测定CO₂,在TCD出口处接收集柱,样品继续进入FID进行乙烯测定。本法测定CO₂的最小检测量<30μL/L,线性范围在10~30000μL/L,乙烯的最小检测量<1μL/L,线性范围在1~3000μL/L,完全满足植物材料的要求。王跃思等^[32]采用FID和ECD与气相色谱联用的技术实现了在一台气相色谱仪同时测定陆地生态系统CO₂、CH₄和N₂O的排放,这为估算全球温室气体收支和制定有效的减排措施提供了科学依据。

综上,单一的气相色谱仪目前已不能满足生产发展的需求,与氢火焰检测器(FID)、热导池检测器(TCD)和电子捕获检测器(ECD)等检测器的联用将是气相色谱法检测CO₂的主要发展方向。

3 红外光谱法

自1800年英国物理学家赫谢尔(Herschel)用棱镜使太阳光色散发现红外光以来,直到20世纪70年代后期,研究者用可调激光作为红外光源代替单色器,使红外光谱仪具有更高的分辨力和更高的灵敏度,扩大了其应用范围,在CO₂检测应用方面也有了长足的发展^[33-37]。其基本检测原理是依据不同化学结构的气体分子对不同波长的红外辐射的吸收程度不同,CO₂对4.26μm波长的红外光有强烈的吸收,根据朗伯—比尔定律,当红外光源发出的红外光强度为I₀通过一个长度为L的气室,则透过的红外光强度I与被测CO₂气体浓度C之间满足下式:

$$I = I_0 \exp(-KCL) \quad (4)$$

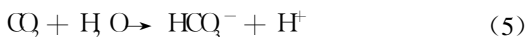
其中,K是气体的红外光吸收系数。当气体的种类一定,则K就确定,通过测出I的大小即可得知被测气体的浓度变化^[38]。在红外光谱测定中,光路结构的安排直接决定检测结果的准确性和稳定性。张广军等^[39]就时间双光束测量法和空间双光束测量法对CO₂气体的检测进行对比研究发现,空间双光束测量方法具有无活动部件这一主要优点,工作更可靠,测试结果再现性好,仪器稳定。为实现人体呼出气体末CO₂分压或浓度的实时监测,李可等^[40]利用非色散红外光谱分析技术和旁气流式测量方法,自行研制了一种医用CO₂体积分数检测装置,测量范围0~10%(v/v)CO₂,可对病人呼出气体CO₂气体体积分数进行连续、无创测量,测试结果在PC机上实时、动态显示,具有较高的推广应用价值。

与滴定法和气相色谱法相比,红外光谱法测定具有分析速度快、无污染、操作简单方便等优点,再现性和重复性优于气相色谱法,特别适用于生产中间控制和在线实时监测^[41-44]。

4 电化学传感器

近年来随着传感器技术的迅速发展, 这为 CO_2 的现场化和实时监测奠定了坚实的基础。当前, CO_2 传感器大致可分为电化学类和非电化学类。在非电化学类中, 常规检测方法主要是红外光谱检测器^[45-46]和 CO_2 比色管^[47-48]; 电化学类中, 按其检测电信号的不同, 归纳起来主要有电位型^[49-50]、电容型^[51]、电流型^[52-54]三类。

50年代末, Stow等^[55]将一疏水透气膜和 H^+ 离子选择性电极相结合构成 CO_2 气敏电极。 CO_2 气体通过透气膜扩散, 进入到中间电解质 NaHCO_3 溶液中, 建立以下平衡:



当采用 H^+ 玻璃电极作为敏感电极时, 电极电位 (E) 与 CO_2 浓度 ($[\text{CO}_2]$) 可由能斯特公式表示如下:

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{F} \lg [\text{CO}_2] \quad (6)$$

式中, E_0 为常数, R 为气体常数, F 为法拉第常数, T 为绝对温度。 CO_2 气敏电极具有价格低廉、操作方便、测量范围较宽 ($10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$) 等优点, 但缺点很明显。一方面由于它实质上是 H^+ 传感器, 因此会受各种酸碱性气体干扰; 另一方面平头 H^+ 玻璃电极中的玻璃膜具有高阻抗, 易受电磁波干扰, 也容易损坏和老化, 并且响应时间较长^[56-57]。直到 90年代初, 日本的 Yao等^[58]使用由陶瓷类固体材料如 $\text{NASICON}(\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12})$ 或 $\text{Na}-\beta\text{-alumina}(\text{Na}^+$ 离子导体) 和薄而多孔的二元碳酸盐 (如 $\text{NaCO}_3-\text{BaCO}_3$) 构成的辅助相作为工作电极, 使传感器的性能有了较大的改进。含双碳酸盐辅助相 (如 $\text{NaCO}_3-\text{BaCO}_3$ ^[59] 或 $\text{LiCO}_3-\text{CaCO}_3$ ^[60]) 比只含单碳酸盐辅助相 (如 K_2CO_3 ^[61]) 的传感器性能优越, 不仅消除了湿度的干扰, 具有更宽的能斯特响应范围, 且室温下不易潮解, 但是存在的缺陷是工作温度较高, 只适用于检测低浓度 CO_2 , 应用前景受到限制。

曾水平等^[62]采用特殊工艺处理过的 CuO 和 BaTiO_3 材料作为制作传感器的原料, 当这两种粉末按一定的比例均匀混合并烧结, CuO 晶粒和 BaTiO_3 晶粒会在晶界处形成异质 P-N 结, 当其表面所吸附的 CO_2 分子不同时, 则其结合界面所形成的阻挡层的厚度也发生变化, 这样就导致了电容器的电容值的变化, 通过测出电容值即可得出 CO_2 的浓度值。由于采用固体半导体材料代替传统的电解质溶液, 从而有效地消除了电容型 CO_2 传感器存在的漏液、干涸等弊端。

一般来说, 与电位型和电容型传感器相比, 电流型传感器具有相对优良的性能受到人们的关注^[63-64]。然而, 对于稳定的 CO_2 气体, 欲在电极上直接还原获取定量的电流信号, 在动力学上是困难的, 即便使用高效电催化剂, 也只有极化到足够负的电位区才能使 CO_2 电还原^[65]。为此, 在水溶液体系, 为避开阴极析氢的干扰, 只

能寻找间接的反应途径来获得与 CO_2 浓度相关的电流信号^[66]; 或者, 采用质子惰性的非水溶剂取代水溶剂。

Sawyer等^[67]研究发现 CO_2 可以在二甲亚砜 (DMSO) 溶剂中定量还原。依据这一发现, 周仲伯等^[68]根据 O_2 和 CO_2 在非水介质中的交叉反应动力学特性, 利用微电极并结合计算机控制的快速电位调制技术, 建立了调制电位脉冲电流法 (MPPA), 成功地将单个气敏电极对多组分气体交叉敏感的致命缺陷转化为快速同时检测多组分混合气体的动力学条件加以利用, 实现了 CO_2 和 O_2 的快速联合检测, 取得了满意的结果。一次测量时间快达 40 ms , CO_2 检测范围 $0 \sim 10\%$ (V/V), O_2 的检测范围不受限制, 而且具有数字信号的远程传输能力, 便于在网络时代实施特定环境或过程的监控, 也为实现分布式远程测控多组分混合气体提供技术基础。

5 展望

CO_2 气体对于大气环境和人类活动影响甚大, CO_2 浓度的实时监测和分析具有重要的理论意义和实际应用价值。随着社会的发展和科学技术的不断进步, 各行各业对简单、价廉、高精度、快速响应的 CO_2 检测仪的需求将会日益增加, 因此, 便携式的红外光谱检测仪和电化学传感器市场前景将十分广阔。

参考文献:

- [1] 卢翠香, 江枝和, 翁伯琦. 食用菌栽培过程中 CO_2 排放测定方法研究进展 [J]. 福建农业科技, 2008 (2): 88~90
- [2] M K Yamanaka D Y Sığ Comparison of arterial- end- tidal PCO_2 difference and dead space/ tidal volume ratio in respiratory failure [J]. Chest 1987 (92): 832~835
- [3] 刘珊珊, 刘雪白, 李翠萍, 等. 测定呼气末二氧化碳分压在 COPD 患者急性加重期和稳定期的临床意义 [J]. 首都医科大学学报, 2008 29(4): 505~507
- [4] 张克强, 郭云峰, 张金凤, 等. 观赏鱼水体中二氧化碳快速、简便测定方法研究 [J]. 农业环境与发展, 2000 65(3): 42~43
- [5] 李潞芳, 原建慧. 封闭型实验室内 CO_2 浓度的测定 [J]. 数理医药学杂志, 2001 14(6): 562
- [6] 沈锦芳. 尿素装置尿液中二氧化碳含量测定新法 [J]. 大氮肥, 2005 28(4): 286~288
- [7] 马冬云. 氨回收液中二氧化碳的测定 [J]. 理化检验—化学分册, 2002 38(7): 367~368
- [8] 连贵宾, 吴君. 油田注水指标中侵蚀性二氧化碳测定结果误差分析 [J]. 新疆石油科技, 2003 13(4): 38~42
- [9] 刘艳英, 刘再华, 秦龙. 液氧中二氧化碳含量测定结果影响因素的探讨 [J]. 化学分析计量, 2004 13(3): 38~39 45
- [10] 潘正军. 二氧化碳气肥产气率测定方法研究 [J]. 淮阴工学院学报, 2001 10(6): 13~16
- [11] 雷玉平, 刘松翠, 邓克俭, 等. 催化降解水中有机污染物生成 CO_2 的测定 [J]. 中南民族大学学报 (自然科学版), 2005 24(2): 1~4
- [12] 解艳俊. 磷矿粉中二氧化碳含量的简易测定方法 [J]. 磷肥与

- 复肥, 2003 18(4): 64
- [13] 李蓉. 化工原料碳酸铵中氮和二氧化碳的测定[J]. 冶金分析, 2004 24(1): 78~79
- [14] 应贤强. 尿素生产工艺物料中二氧化碳测定方法的改进[J]. 化肥工业, 2004 34(6): 46~48
- [15] 马美范, 宋学周. 电位滴定法测定啤酒中二氧化碳含量[J]. 酿酒, 1999 (1): 56~57
- [16] 黄亮. 电位滴定法连续测定尿素溶液中 NH_3 和 CO_2 含量及可行性探讨[J]. 贵州化工, 2007 32(3): 19~21
- [17] 赵敏, 迟国新. 高纯气体的分析——高纯气体中 CO CH_4 、 CO_2 测定[J]. 低温与特气, 1999 (2): 67~69
- [18] 吴友根, 陈金印, 庞会忠. 气相色谱法对翠冠梨中二氧化碳含量的检测[J]. 江西农业大学学报, 2003 25(2): 178~180
- [19] 刘长庚, 唐耀远, 陈桂龄, 等. 涵洞内氧、二氧化碳、硫化氢的检测与分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2004 14(1): 22~24
- [20] F W Williams, F J Woods, M E Umstead. Determination of carbon dioxide in the parts-per-million range with gas chromatography[J]. J Chromatogr Sci, 1972 10(12): 570~572
- [21] H J Rath, D Schmidt, J Wimmer. Determination of traces of carbon dioxide in hydrogen chloride by gas chromatography[J]. Chromatographia 1979 12(8): 567~568
- [22] 于爱民, 杨广德, 王锐, 等. 一种用于空气中二氧化碳现场测定的新方法[J]. 高等学校化学学报, 1994 15(1): 47~48
- [23] 方方, 翟福东, 崔金锐. 用气相色谱精确测定大气中的 CO_2 [J]. 北京工业大学学报, 1994 20(4): 119~121
- [24] 叶信火. 反应—气象色谱法测定微量一氧化碳和二氧化碳气体的研究[J]. 广东有色金属学报, 1994 4(2): 153~155
- [25] 林传俊. 气相色谱法同时连续测定空气中一氧化碳和二氧化碳[J]. 理化检验—化学分册, 1996 32(6): 358~359, 361
- [26] 王超, 韩统昌, 林洁. 乙烯产品中微量测定的探讨[J]. 广东化工, 2002 (1): 49~50, 20
- [27] 马茜. 化学转化顶空气相色谱法测定煤中碳酸盐二氧化碳[J]. 分析化学, 2001 29(10): 1202~1204
- [28] 许国龙. 气相色谱法测定电石炉气中氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙炔气体含量[J]. 福建分析测试, 2001 10(1): 1345~1350
- [29] 邹建文, 焦燕, 王跃思, 等. 稻田 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 排放通量测定方法研究[J]. 南京农业大学学报, 2002 25(4): 45~48
- [30] 唐成国. 精丙烯中微量 CO 和 CO_2 的色谱法测定[J]. 应用技术研究, 2000 (6): 10~12
- [31] 袁敏, 张铭光, 吴育槐. 二维气相色谱法测定植物 CO_2 及 C_2H_4 释放量[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2000 3(3): 45~48
- [32] 王跃思, 刘广仁, 王迎红, 等. 一台气相色谱仪同时测定陆地生态系统 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 排放[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003 4(10): 84~90
- [33] E Ohteki. Application of an infrared carbon dioxide and humidity instrument to studies of turbulent transport[J]. Boundary-Layer Meteorology 1984 29(1): 85~107
- [34] R L Kozodoy, R H Michels, J A Harrington. Small-bore hollow waveguide infrared absorption cells for gas sensing[J]. Applied Spectroscopy 1996 50(3): 415~417
- [35] 张玉春, 许积年. 总有机碳测定仪的新用途——测气体中 CO_2 的研究[J]. 环境工程, 1995 13(4): 37~39, 30
- [36] 宋钊, 万方, 陈晓婷, 等. 非分散红外线气体法测定生活垃圾填埋气中二氧化碳[J]. 环境监测管理与技术, 2008 20(3): 47~49
- [37] 高程达, 孙向阳, 栾亚宁. 土壤表面通量的原位测定方法[J]. 土壤通报, 2008 39(3): 718~720
- [38] 白泽生. 基于红外传感器的 CO_2 气体检测电路设计[J]. 仪表技术与传感器, 2007 (3): 59~60
- [39] 张广军, 吕俊芳, 周秀银, 等. 二氧化碳浓度红外测量方法综述[J]. 实用测试技术, 1995 (1): 8~11
- [40] 李可, 陈荣松, 叶继伦, 等. 医用 CO_2 体积分数检测装置的研制[J]. 传感器技术, 2003 22(8): 30~31, 34
- [41] 杨泽静. TOC测定 MEA溶液中二氧化碳含量的方法研究[J]. 化学世界, 2002 (增刊): 45~48
- [42] 赵美霞, 闫师杰, 肖丽霞, 等. 红外 CO_2 分析器测定果实呼吸强度参数初探[J]. 现代仪器, 2002 (2): 30~32
- [43] 邓大跃, 蔡金岩, 周西西, 等. 教室内二氧化碳污染和新风量测定[J]. 环境科学与技术, 2007 30(9): 45~47
- [44] 沙洪, 汪磊, 韦军, 等. 主流式 CO_2 浓度检测模块研制[J]. 现代检验医学杂志, 2008 23(2): 63~65
- [45] N Oskansson, K Pålsson, H Ólafsson, et al. Experimental monitoring of carbon dioxide by low power IR-sensors: solid-gassing in the Fumas Volcanic Centre, Azores[J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 1999 92(1~2): 181~193
- [46] 张广军, 武晓利. 新型高性能红外二氧化碳传感器[J]. 红外与激光工程, 2002 31(6): 540~544
- [47] 陈士清, 李官贤, 张华山, 等. 低浓度二氧化碳检测管的研制[J]. 中国环境监测, 1998 14(4): 35~37
- [48] 周小其, 王道, 许秋龙, 等. CO_2 快速测定方法的应用研究[J]. 内陆地震, 2002 16(1): 76~83
- [49] J W Severinhaus, A F Bradley. Electrodes for blood PO_2 and blood PCO_2 determination[J]. J Appl Physiol 1958 13(3): 515~520
- [50] 王彪, 刘奎学, 何月华, 等. 新型 CO_2 传感检测仪的研制[J]. 仪器仪表学报, 2006 27(8): 835~839
- [51] 廖波, 刘宏专, 杨建红, 等. CO_2 气敏元件特性检测装置[J]. 传感器技术, 1997 16(5): 43~45
- [52] J Evans, D Pletcher, P R G Warburton, et al. Amperometric sensor for carbon dioxide: design, characteristics and performance[J]. Anal Chem 1989 61(6): 577~580
- [53] J S Lee, J H Lee, S H Hong. Solid-state amperometric CO_2 sensor using a lithium-ion conductor[J]. Sensors and Actuators B 2003 89(3): 311~314
- [54] 何保山, 冯良东, 周仲伯. 用于实时动态检测多组份气体的电化学传感器系统的设计与实现[J]. 传感技术学报, 2003 (3): 309~312, 317
- [55] R W Storey, R F Buer, B F Randall. Rapid measurement of the tension of carbon dioxide in blood[J]. Arch Phys Med Rehabil 1957 38(10): 646~650

- [11] Haramoto E, Katayama H, S Ohgaki. Detection of Noroviruses in Tap Water in Japan by Means of a New Method for Concentrating Enteric Viruses in Large Volumes of Freshwater [J. Appl Environ Microbiol, 2004 (70): 2154 ~ 2160
- [12] Griffin DW, Donaldson K A, Paul J H, et al. Rose. Pathogenic Human Viruses in Coastal Waters [J. Clin Microbiol Rev, 2003 (16): 129 ~ 143.
- [13] Jiang S, Noble R, W P, Chui. Human Adenoviruses and Coliphages in Urban Runoff Impacted Coastal Waters of Southern California [J. Appl Environ Microbiol, 2001 (67): 179 ~ 184.
- [14] Noble R, T J A, Fulman. Enteroviruses Detected by Reverse Transcriptase Polymerase Chain Reaction from the Coastal Waters of Santa Monica Bay, California. Low Correlation to Bacterial Indicator Levels [J. Hydrobiologia, 2001 (460): 175 ~ 184.
- [15] Enriquez C E, C P, Gerba. Concentration of Enteric Adenovirus 40 from Tap, Sea and Waste Water [J. Water Res, 1995 (29): 2554 ~ 2560.
- [16] Li P, E K, Lukasik J J, B Rose. Human Enteric Viruses and Parasites in the Marine Environment [J. Methods Microbiol, 2001 (30): 559 ~ 588.
- [17] Green D H, G D, Lewis. Comparative Detection of Enteric Viruses in Wastewater Sediments and Oysters by Reverse Transcription PCR and Cell Culture [J. Water Res, 1999 (33): 1195 ~ 1200.
- [18] Donaldson K A, Griffin DW, J H Paul. Detection, Quantitation and Identification of Enteroviruses from Surface Waters and Sponge Tissue from the Florida Key Siting Real-time RT-PCR [J. Water Res, 2002 (36): 2505 ~ 2514.
- [19] Ko G, Croneans T L, M D, Sobsey. Detection of Infectious Adenovirus in Cell Culture by mRNA Reverse Transcription-PCR [J. Appl Environ Microbiol, 2003 (69): 7377 ~ 7384.
- [20] Thurston-Enriquez J A, Haas C N, Jacangelo J, et al. Gerba. Inactivation of Feline Calici Virus and Adenovirus Type 40 by UV Radiation [J. Appl Environ Microbiol, 2003 (69): 577 ~ 582.
- [21] Parveen S, Portier K M, Robinson K, et al. Tamplin Discriminant Analysis of Ribotype Profiles of Escherichia Coli for Differentiating Human and Nonhuman Sources of Fecal Pollution [J. Appl Environ Microbiol, 1999 (65): 3142 ~ 3147.
- [22] Scott T M, Rose J B, Jenkins T M, et al. Microbial Source Tracking: Current Methodology and Future Directions [J. Appl Environ Microbiol, 2002 (68): 5796 ~ 5803.
- [23] Pina S, Puig M, Lucena F, et al. Viral Pollution in the Environment and in Shellfish: Human Adenovirus Detection by PCR as an Index of Human Viruses [J. Appl Environ Microbiol, 1998 (64): 3376 ~ 3382.

(上接第 136页)

- [56] 夏毅, 管国锋, 董谊英. 气敏电极测定液相中 CO_2 浓度 [J. 南京化工大学学报, 1998, 20(3): 74 ~ 78.
- [57] 陈松劲, 王真, 张田新, 等. 电极法测定血清总二氧化碳 [J. 化学传感器, 2002, 22(4): 58 ~ 60.
- [58] S Yao, Y Shimizu, N Miura, et al. Solid electrolyte CO_2 sensor using binary carbonate electrode [J. Chem Lett, 1990 (11): 2033 ~ 2036.
- [59] N Miura, S Yao, Y Shimizu, et al. Carbon dioxide sensor using sodium ion conductor and binary carbonate auxiliary electrode [J. J Electrochem Soc, 1992, 139(5): 1384 ~ 1388.
- [60] S Yao, S Hosohara, Y Shimizu, et al. Solid electrolyte CO_2 sensor using Na and Li based binary carbonate electrode [J. Chem Lett, 1991, 20(11): 2069 ~ 2072.
- [61] M Guathier, A Chamberland. Solid state detectors for the potentiometric determination of gaseous oxides [J. J Electrochem Soc, 1977, 124: 1579 ~ 1583.
- [62] 曾水平, 曾铮, 秦建民, 等. 高浓度二氧化碳气体成份检测系统研究 [J. 仪器仪表学报, 2005, 26(8): 328 ~ 329.
- [63] S C Chang, J R Stetter, C S Cha. Amperometric gas sensors [J. Talanta, 1993, 40(4): 461 ~ 477.
- [64] 何保山, 周仲伯, 蔡乃才, 等. 用于实时、动态检测多组分气体的多传感器技术与电化学传感器系统 [J. 测控技术, 2004, 23(5): 16 ~ 17, 20.
- [65] I Taniguchi. Electrochemical and photoelectrochemical reduction of carbon dioxide [J. Modern Aspects of Electrochemistry [C]. New York: Plenum Press, 1989: 327 ~ 400.
- [66] J Evans, D Pletcher, P R G Warburton, et al. A new electrochemical sensor for carbon dioxide. Part 2. Study of the sensor chemistry [J. J Electroanal Chem, 1989 (262): 119 ~ 126.
- [67] J L Roberts, D T Sawyer. Voltammetric determination of carbon dioxide using dimethylsulfoxide as a solvent [J. J Electroanal Chem, 1965 (9): 1 ~ 7.
- [68] Z B Zhou, B S He, L D Feng, et al. Multi-sensor technique and solid-state electrochemical sensor system for real-time and dynamic monitoring of multi-component gases [J. Sensors and Actuators B, 2005 (108): 370 ~ 383.