

# 卫生洁具配套智能卫生间保健型传感系统研制\*

熊兆贤 薛昊林 丞陈淑娴 叶何兰

(厦门大学材料学院 福建 厦门 361005)

**摘要** 笔者对满足人体生物医学日常保健的智能卫生间系列传感技术的研制作了详细的介绍,此技术的研制成功为卫生陶瓷产品的发展开辟了新途径。

**关键词** 卫生洁具 智能卫生间 保健 传感器

**中图分类号**: TP23 **文献标识码**: A **文章编号**: 1002-2872(2015)11-0027-04

## 前言

一方面,随着人们生活水平不断提高,满足人体生物医学的日常保健产品具有实际需求,可缓解专业医疗机构门诊压力和节约医疗费用,具有重要的社会效益;另一方面,卫生洁具生产企业应对产品恶性降价竞争现状,需要通过更新换代来提高产品附加值,开辟具有技术门槛的“蓝海市场”,使卫生洁具产品向高端化发展。开发智能卫生间系列化产品市场前景广阔,具有可观的经济效益。

本实验室科研人员与厦门大学附属第一医院经过多年合作研究,开发成功了满足人体生物医学日常保健的智能卫生间系列产品技术,已经获得了授权多项国家发明专利,为全国建筑卫生陶瓷标准化技术委员会正在讨论的智能马桶生产检测标准补充新的内容。

## 1 电化学生物传感器的研制

结合电分析技术与生物传感技术的电化学生物传感器具有较高的灵敏度、易微型化、能在浑浊的溶液中操作等许多优势,所需的仪器结构简单价格便宜,因此是生物传感器中非常重要的一类,被广泛应用于各种应用领域。根据电化学检测的方式不同,它又可分为安培型(电流型)、电势型、表面电荷场致效应晶体管

(FETs)型和电导型电化学生物传感器。笔者主要对以下两部分进行论述。

### 1.1 基于聚吡咯/Pt纳米绒毛修饰多孔氧化铝箔电极的生物传感器

研究采用具有高比表面的多孔氧化铝箔电极作为传感器基底。该基底已作为铝电解电容器的阳极被广泛地应用于工业生产中,但是还未有文献报道该材料被应用于生物传感器中。然后再利用一种简单的化学沉积反应,将Pt纳米绒毛沉积在金层上,形成Pt纳米绒毛修饰的多孔氧化铝箔电极。纳米绒毛铂对于 $H_2O_2$ 有很高的催化能力。再结合具有较好生物相容性的聚吡咯薄膜材料,聚吡咯通过电聚合反应沉积于Pt纳米绒毛修饰的多孔氧化铝箔电极上。在上述修饰电极上用戊二醛分别交联固化葡萄糖氧化酶、尿酸氧化酶和胆固醇氧化酶,制得相应的传感器。研究不同聚合时间、不同pH值、不同酶量和不同温度等对传感器响应电流的影响,得到灵敏度高,线性较好,有一定稳定性的传感器,并考察抗干扰能力和时间稳定性。此外还对比基于PPy/Pt纳米绒毛/ $Al_2O_3$ 箔电极传感器和无PPy修饰的Pt纳米绒毛/ $Al_2O_3$ 箔电极传感器的灵敏度、线性范围、检测限、米氏常数、时间、温度稳定性和抗干扰能力,在此基础上对传感器的电子传输机理进行探讨。此外还进行了医院临床血清实验。

### 1.2 基于酞菁钴修饰聚吡咯铅笔芯石墨电极的无酶生物传感器

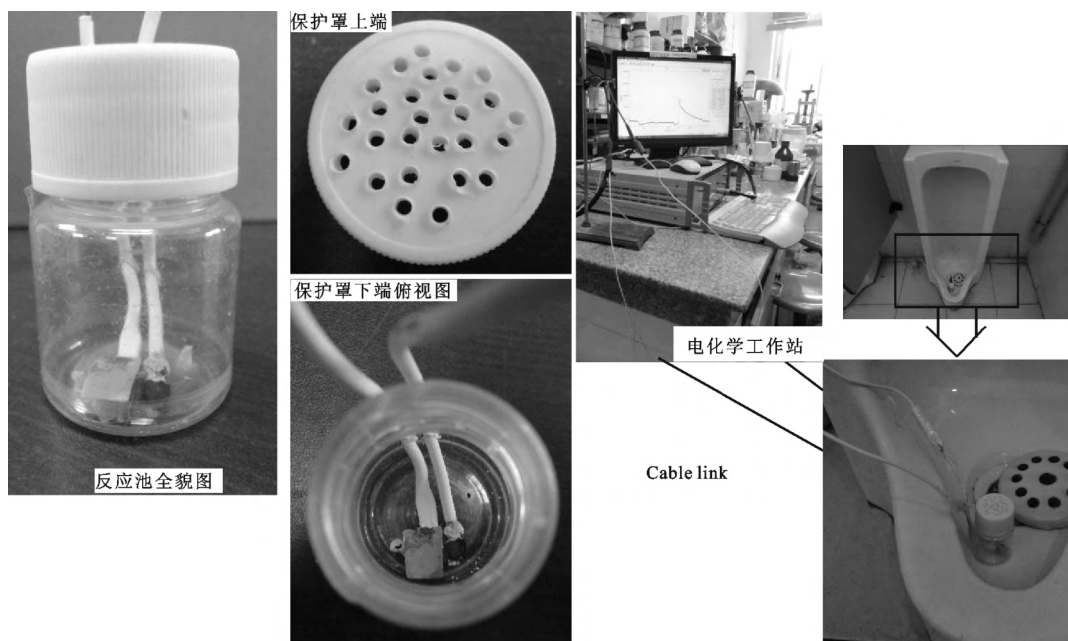
\* 作者简介:熊兆贤(1962—),博士,教授;主要研究方向为功能材料与传感器、微波陶瓷与卫星导航定位天线。

我们采用聚吡咯修饰不同电极(Pt片、镀金、铜片、铁片和铅笔芯石墨电极),考察不同聚合电位、聚合时间和不同电解质等对修饰电极的微观形貌和电化学性能的影响。采用扫描电镜显微镜、循环伏安法和电化学阻抗谱等方法进行表征。对得到的聚吡咯/铅笔芯石墨电极进行过氧化处理,使其表面形成一层带负电的薄膜,并采用酞菁钴进行了修饰,应用新颖的多段吸附法,以提高传感器的响应电流。所得到的传感器无需葡萄糖氧化酶即可直接氧化葡萄糖产生响应电流。传感器具有较高的灵敏度、较快的响应时间、一定的抗干扰能力和较好的时间稳定性。考察不同聚合时

间、分段吸附次数和不同碱性条件等对传感器响应电流的影响,并对传感器形貌对传感器性能的影响以及传感机理等进行讨论。

### 1.3 卫生间智能保健检测系统的测试应用

尿酸传感器可安装于卫生洁具中,具有实现尿液中尿酸测试的应用潜力。图1(a)为开发的新尿液反应池。图1(a)中反应池保护罩上端为尿液入口,下端铺设传感器电极和对电极,底部有1~2个尿液出口,连接电极与仪器的导线穿过反应池侧方孔洞。此反应池可用于洁具中,如图1(b)所示,反应池通过导电连接至电化学工作站,完成电位的施加和数据的采集。



(a) 尿液反应池照片 (b) 尿液现场测试照片

图1 卫生间智能保健检测系统的应用原型

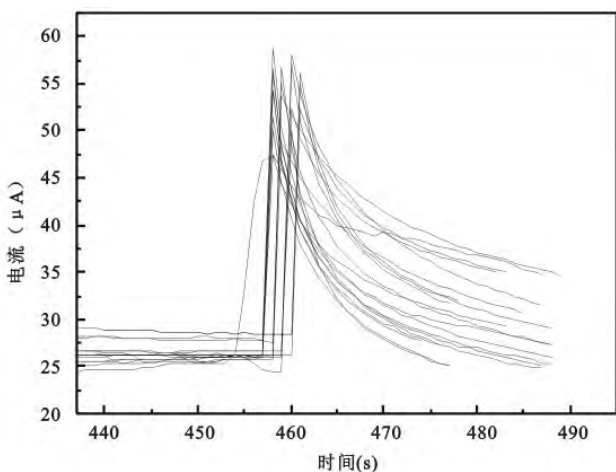


图2 不同尿样的电流-时间曲线

对该套设备进行了初步的数据采集和测试,具体结果见图2。不同尿样具有不同的响应电流,因此该传感器反应池有望应用于实际洁具环境中,在保健方面得到应用。

未来智能卫生间反应池系统的结构设想图如图3所示。测试步骤大致如下:第一步,当没有人使用洁具时,系统处于休眠模式,此模式为节能状态;第二步,当有人使用洁具时,红外探测发出信号,洁具开始冲水,单片机开始工作,系统电流校零,系统进入工作模式;第三步,单片机开始测试,并将相关的测试数据显示于LCD中,如pH值、蛋白、白细胞和尿酸值等;第四步,使用完成后洁具冲水清洗反应池,系统重新进入休眠

模式。

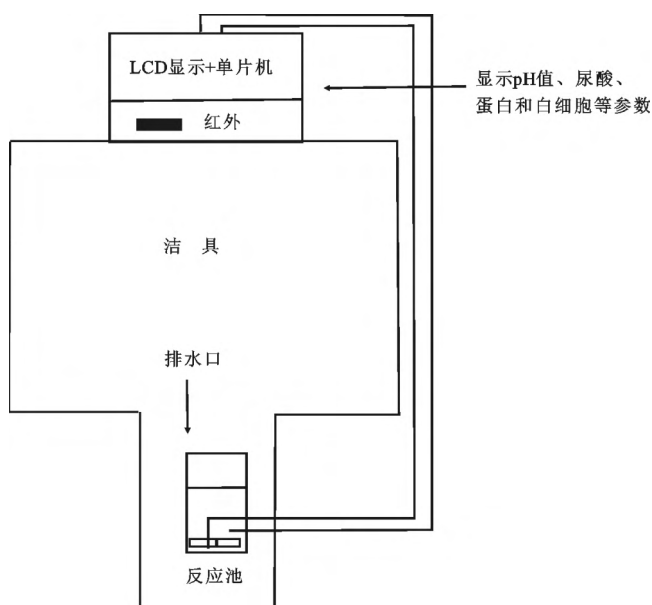


图3 智能卫生间反应池系统结构原理图

## 2 荧光光纤生物传感器的研制

本研究基于荧光猝灭原理的光纤生物传感器的制备与应用,包含葡萄糖传感器和尿酸传感器。人体体液中的各种成分的含量是评价人体健康情况的重要信息,其中葡萄糖和尿酸的检测对于糖尿病、痛风等疾病的诊断和治疗具有重要的意义。

传统的检测方法需要通过医院的大型器械设备,不利于实时在线的预防与监测。目前家用型检测设备精度低、价格昂贵,难以普及。光纤生物传感器灵敏精确、轻巧便携,在医疗检测方面具有广泛的发展应用空间。目前文献报道的基于荧光猝灭原理的尿酸传感器较为少见,基于荧光猝灭原理的葡萄糖传感器也尚无成品出现,仍停留在采用大型荧光光度计或昂贵的光纤光谱仪实现荧光检测的阶段。本研究采用电子元器件实现了光电转换,搭建了经济实用的小型光纤生物传感系统,具有较高的应用价值和经济效益。荧光光纤生物传感器的研究内容主要分为以下3个部分:

### 2.1 光学尿酸传感材料的制备与性能研究

本研究以TEOS为先驱体,通过溶胶-凝胶法包埋荧光指示剂联吡啶钼和尿酸酶,制备基于荧光猝灭原理的凝胶尿酸传感材料。讨论了溶胶-凝胶反应参

数及敏感物质添加量对其性能的影响。并考察不同条件因素对尿酸传感材料荧光响应的影响,得到了灵敏度高,线性较好,有一定稳定性的传感器。

### 2.2 光学葡萄糖传感材料的制备与性能研究

本研究采用丙酮和醋酸纤维素制备了氧敏感膜,并采用戊二醛交联葡萄糖氧化酶,通过包埋-交联法制备基于荧光猝灭原理的光学葡萄糖传感膜。讨论不同成膜方法对其性能的影响,并考察不同条件因素对葡萄糖传感膜荧光响应的影响,得到了灵敏度高、线性较好、有一定稳定性的传感器。以TEOS为先驱体,PVA为改性剂,通过溶胶凝胶法包埋荧光指示剂联吡啶钼和葡萄糖氧化酶,制备基于荧光猝灭原理的光学葡萄糖传感材料。讨论PVA的掺杂及敏感物质添加量对其性能的影响,并考察不同条件因素对葡萄糖传感材料荧光响应的影响,得到灵敏度高,线性较好,有一定稳定性的传感器。

### 2.3 多功能光纤生物传感系统的搭建与应用

本研究采用光源、光纤、光强检测及光电转换电路板、信号采集卡和计算机,结合不同的光学生物传感材料元件制成的探头搭建多功能光纤生物传感系统并设计光路及信号转换流路。以此为硬件平台,通过拟定标准公式和分析算法编制了软件,可用于葡萄糖和尿酸的浓度检测。将光纤生物传感系统作为“卫生间智能保健检测系统”的一部分,应用于智能卫生间,初步实现对尿液中指标参数的检测。

## 3 气体生物传感器的研制

笔者从传感器的气敏材料和氨气敏感性能这两方面开展研究工作。气敏材料的选择、制备以及表征构成气敏材料的研究内容;氨气敏感特性及对气敏机理的探讨则构成敏感性能的研究内容。聚合物及其复合物材料的制备和表征是基础,改进及敏感机理是研究的重点。主要包括以下3部分内容:

### 3.1 聚吡咯的制备与气敏测试

本研究采用化学聚合法制备聚吡咯,并对聚吡咯粉末进行TG-DTA、FTIR、XRD和SEM等表征,探讨反应时间、反应压力、反应温度以及有机溶剂对聚吡咯电导率的影响,研究出最佳的工艺条件。研究采用多孔陶瓷制备的基底,直接将气敏材料聚吡咯反应于

上得到气敏元件。并利用搭建的气体敏感测试体系,对传感元件进行氨气的敏感响应测试、解吸附测试和重复性测试,并对不同温度下传感元件对氨气的敏感行为进行测试。另外,对于聚吡咯的导电机理和气体敏感性机理进行讨论分析。

### 3.2 聚吡咯/二氧化锡复合材料的制备与气敏测试

本研究采用原位聚合法制备聚吡咯/二氧化锡复合材料,并对复合材料进行材料表征。将复合材料应用于氨气敏感测试,讨论二氧化锡含量对敏感行为的影响,并对制得的不同基底和不同气敏材料的传感元件的响应时间进行统计分析,此外也进行传感元件时间稳定性的测试。笔者在机理讨论方面对二氧化锡对氨气敏感性的影响以及对传感元件响应时间的影响进行初步分析讨论。

### 3.3 气体传感系统的设计及应用

为了使传感器满足集成化和应用便携式,本研究后期工作整合了电源、传感元件和数据采集卡,并搭建氨气敏感系统和电子线路及信号转换流路;然后以此为硬件平台,通过拟定标准公式和分析算法编制软件,应用于氨气气体的检测;最后把氨气敏感系统作为“卫生间智能保健检测系统”的一部分,探索其在智能卫生间的初步应用。

## 4 结语

本实验室科研人员与厦门大学附属第一医院经过多年合作研究,开发成功满足人体生物医学日常保健的智能卫生间系列传感器技术,已经获得了授权多项国家发明专利,初步应用于“卫生间智能保健检测系统”。

### 参考文献

- 1 司士辉. 生物传感器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 2 建中, 周衍. 电化学生物传感器的进展[J]. 传感器世界, 1997, 3(4): 1~8
- 3 李毓琦, 李学东. 生物电化学传感器研究进展[J]. 生物医学工程学杂志, 1994, 11(1): 65~70
- 4 张先恩. 生物传感器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006
- 5 姚守拙. 化学与生物传感器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006
- 6 陈安宇. 医用传感器[M]. 北京: 科学出版社, 2008
- 7 Ye Y K, Zhao J H, Yan F. Electrochemical behavior and detection of hepatitis B virus DNA PCT production at gold electrode[J]. J Histochem Cytochem, 2003, 18(12): 373~382
- 8 Kasili P M, Song J M. Optical sensor for the detection of caspase-9 activity in a single cell[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(9): 799~806
- 9 Kreuzer M P, Sullivan C K, Pravda M. Development of an immunosensor for the determination of allergy antibody (IgE) in blood samples[J]. Anal Chim Acta, 2001, 442(1): 45~53
- 10 Joseph W. Glucose biosensors: 40 years of advances and challenges[J]. Eletrnanalysis, 2001, 13(12): 983~988
- 11 Eggins B R. Chemical sensors and biosensors[M]. John Wiley & Sons Ltd, 2005
- 12 Updike S J, Hicks G P. The Enzyme Electrode [J]. Nature, 1967, 214(5092): 986~988
- 13 Leung A, Shankar P M, Mutharasan R. A review of fiber-optic biosensors [J]. Sensors and Actuators, 2007, B (125): 688~703
- 14 Taguchi R. Japanese patent. 1962, No. 45-38200.
- 15 Seiyama T, Kato A, Fujishi K, et al. A new detector for gaseous using semiconductor thin films [J]. Anal Chem, 1962, 34: 1502~1505
- 16 Gardner J W, et al. Transducers, 95, 1995: 671~674
- 17 Hodgins D. The development of an electronic nose for industrial and environmental applications[J]. Sens & Actu B, 1995, 27(1~3): 255~258
- 18 Emsley J. Crystal nose sniffs out nasty disease. New scientist. 1995, 11(5): 21~22
- 19 Phania A R, Manoramab S, Rao V J. Preparation, Characterization and electrical properties of SnO<sub>2</sub> based liquid petroleum gas sensor [J]. Materials Chemistry and Physics, 1999, 58: 101~108