

基于催化发光的高选择性的二甲醚传感器

张润坤 曹小安* 陈穗玲 王伟锋 陶颖

(广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘 要 研究了二甲醚气体通过石英加热管表面时的化学发光现象, 利用此发光现象设计了检测二甲醚的传感器。此传感器由反应器、程序升温系统、单色器系统和光电检测及数据处理系统组成。化学发光强度与二甲醚浓度在 $0.59 \sim 118.6 \text{ g/m}^3$ 内呈良好的线性关系 ($r=0.9995$); 检出限为 0.19 g/m^3 。苯、甲醛等气体通过此传感器时, 没有引起干扰。由于此传感器不涉及颗粒态催化剂的制备和固定过程, 因此制造工艺简单、成本经济, 且具有更好的稳定性和更长的寿命。应用本方法可方便快速地测定空气中的二甲醚气体。

关键词 催化发光; 化学发光; 二甲醚; 石英加热管; 气体传感器

1 引言

二甲醚 (Dimethyl ether, DME) 在常温、常压下为气态, 易燃。二甲醚被认为是理想的柴油替代燃料和潜在的发电以及民用燃料, 是一种重要的超清洁能源和环境友好产品。二甲醚可作为城市煤气和液化石油气的代用品, 它比甲醇替代汽车燃料更优越^[1]。二甲醚用途极广, 可作为气雾剂用于日用化学品、喷塑、胶粘剂等^[2,3]。二甲醚有刺激及麻醉作用, 且属易燃物, 与空气混合能产生爆炸性混合物, 遇明火和高热能引起燃烧爆炸^[4], 因此检测空气中二甲醚的浓度是规避事故的重要手段。

气体传感器具有体积小、操作方便和响应快速等优点, 可实现实时、在线监测, 在检测有害物质方面具有独特之处。虽然现在已有二甲醚电化学传感器的报道^[5], 但在选择性方面仍有待于改进。因此设计一种性能优异的二甲醚气体传感器很有必要。

1976 年, Breyse 在 ThO_2 表面 CO 的催化氧化过程中首先观察到了催化发光 (Cataluminescence, CTL) 现象^[6]。20 世纪 90 年代, Nakagawa 等^[7]报道了一些醇、酮类有机化合物在固体材料 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面产生的催化发光现象, 据此设计了乙醇等 CTL 传感器。由于受材料的限制, 并未得到广泛应用。

近年来, 基于纳米材料的 CTL 传感器检测有害物质的研究取得了较大进展。在检测常见气体方面, 报道了一系列乙醇、乙醛、丙酮等 CTL 传感器^[8~15]; 在检测易爆气体方面, 发展了检测丙烷和异丁烷的 CTL 传感器^[16]; 在测定可致癌气体方面, 设计了检测苯系物的 CTL 传感器^[17]。CTL 传感器的一个重要的发展方向是 CTL 阵列传感器, 目前已设计出可以识别三甲胺、硫化氢和乙醇等气体的阵列传感器^[18]。

由于 CTL 传感器不需要光源, 因此易于微型化^[19]。但是制备和固定颗粒态催化材料的过程仍较为繁琐, 有时还会因制备和固定颗粒态催化材料条件的差异而影响重现性。本研究发现, 二甲醚通过石英加热管时会产生很强的发光信号, 据此设计了一种检测二甲醚的传感器。由于此传感器不涉及颗粒态催化剂的制备和固定过程, 因此制造工艺简单、成本经济, 具有选择性极佳的优点, 且这种非颗粒态的催化敏感材料更为经久耐用。

2 实验部分

2.1 实验装置

仪器装置如图 1 所示, 它包括以下 4 个系统: (1) 反应器: 将陶瓷加热棒插在内石英玻璃管中, 构成石英加热管; 石英加热管插在具有气体入口和气体出口的外石英玻璃管内构成化学发光反应室。气体

2009-09-11 收稿; 2009-12-12 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 20677013)、广东省自然科学基金 (No. 8151009101000130) 资助项目

* E-mail: caoxiaoan2003@yahoo.com.cn

样品在石英玻璃管内能与石英加热管充分接触产生催化发光信号;(2)程序升温系统:在 180 ~ 400 °C 范围内控制和调节反应器的温度;(3)单色器系统:采用 7 种滤波片,波长分布为 400 ~ 555 nm 范围内,用于选择检测波长和消除背景干扰;(4)光电检测及数据处理系统:本实验采用中国科学院生物物理研究所研制的微弱发光检测仪(BPCL 系统)改装而成,用于检测和处理微弱化学发光信号。

2.2 检测方法

调节化学发光反应室气体进、出口处的流速为 210 mL/min,选定 425 nm 的滤波片,测量时将反应温度控制在 293 °C,用注射器将一定量的二甲醚气体注入进样阀,经空气载带进入反应室,与石英加热管充分接触,产生的 CTL 信号,通过光电检测及数据处理系统进行检测和处理。

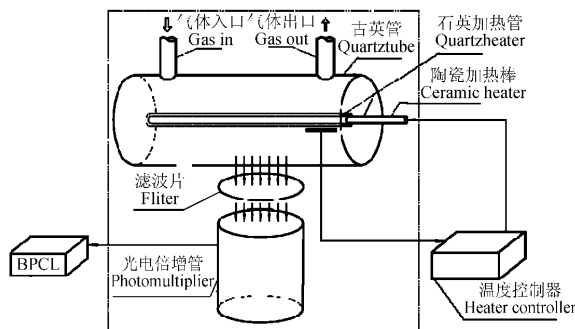


图 1 催化发光反应系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of cataluminescence (CTL) sensing system

3 结果与讨论

3.1 催化发光响应曲线

以 210 mL/min 的空气流速往反应器入口处通入 0.59, 5.9 和 88 g/m³ 二甲醚气体,控制反应温度为 293 °C,检测波长为 425 nm,绘制二甲醚 CTL 响应曲线。由图 2 可知,CTL 信号随二甲醚浓度增加而增加,但曲线形状是相似的。通入二甲醚气体 2.5 s 后即出现最大值,表明该传感器对二甲醚气体有快速反应性。

3.2 最佳发光波长的选择

在空气流速为 210 mL/min,反应温度为 293 °C,二甲醚浓度为 42 g/m³ 的条件下,采用波长分布在 400 ~ 555 nm 的 7 种干涉滤波片测量二甲醚的 CTL 光谱,结果见图 3。由图 3 可知,波长在 400 ~ 555 nm 时,CTL 强度随波长增大而增大,但由于在高温下产生的热辐射噪音信号也随波长增大而增大,故在波长为 425 nm 时,信噪比 (S/N) 达到最大值。因此,选择 425 nm 波长为最佳检测波长。

3.3 最佳发光温度的选择

在流速为 210 mL/min,波长 425 nm 处,注入 42 g/m³ 二甲醚蒸汽,测定温度对二甲醚 CTL 强度的影响。由图 4 可知,随着温度的升高,CTL 强度显著升高,但由于热辐射导致的背景信号也显著升高,当温度调节在 293 °C 时,信噪比最大,因此选择 293 °C 作为最佳测量温度。

3.4 载气流速的影响

在温度 293 °C,波长 425 nm 处,注入 42 g/m³ 二甲醚蒸汽,测定载气流速对二甲醚 CTL 强度的影响。由图 5 可知,载气流速在 50 ~ 210 mL/min 时,CTL 强度随载气流速的增加而增大;流速大于 210 mL/min 时,CTL 强度随载气流速增加而有所降低,由于 CTL 强度在载气流速为 160 ~ 250 mL/min 之间达到最大值且变化小,故选 210 mL/min 为最佳载气流速。

3.5 传感器的寿命

在 100 h 内,每隔 10 h 测定 42 g/m³ 二甲醚气体的 CTL 信号一次,测定的相对标准偏差 (RSD, $n = 11$) 为 2.3%,表明此传感器是一种长寿命的 CTL 传感器。这主要归因于此传感器所基于的催化发光机理,又以非颗粒态的敏感材料为催化剂,因而不会因试剂的消耗或脱落问题而使 CTL 信号明显下降。

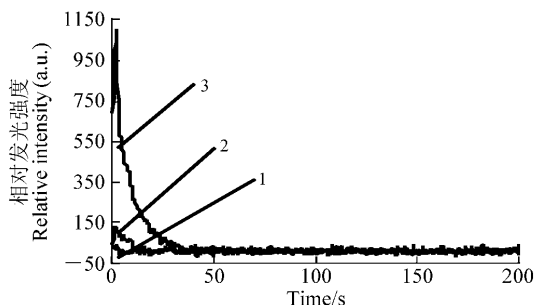


图 2 3 种不同浓度的二甲醚气体的 CTL 响应曲线

Fig. 2 CTL response profiles of different concentrations of dimethyl ether (DME) vapor

二甲醚浓度 (Concentration of DME) : 1, 0.59 g/m³; 2, 5.9 g/m³; 3, 88 g/m³

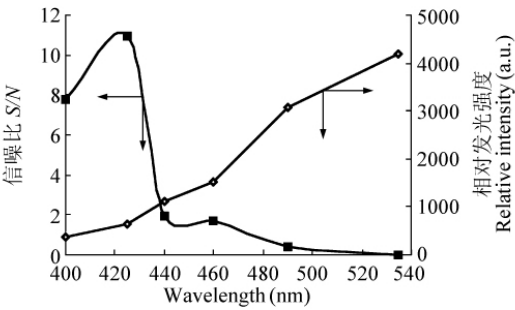


图 3 二甲醚气体的 CTL 光谱图
Fig. 3 CTL spectrum of DME

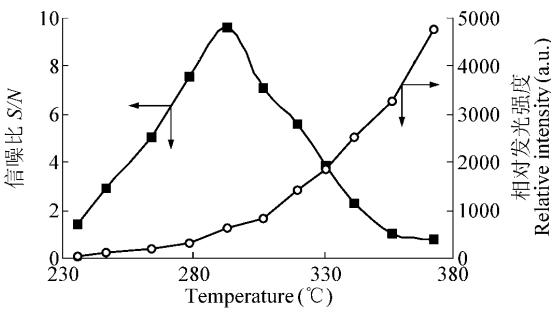


图 4 二甲醚气体的催化发光强度与温度的关系曲线
Fig. 4 Temperature dependence of CTL intensity of DME vapor

3.6 选择性

当七氟醚、乙醛、乙酸乙酯、丙酮、乙醇、甲醛、甲醇、氨水、苯、乙酸、正丁醇、环己烷、三氯甲烷、乙二醇甲醚、异丙醚和液化石油气 (Liquefied petroleum gas , LPG) 经过此传感器时没有产生 CTL 信号。可见,这一体系对二甲醚具有极佳的选择性。乙醚在此体系下有强发光信号^[19],但在一般情况下乙醚和二甲醚在空气中共存的机会不多,不会对二甲醚浓度的测定带来大的影响。

3.7 工作曲线及检出限

在最佳测定条件下,研究了 CTL 强度与二甲醚分子浓度的关系。结果表明,二甲醚浓度在 0.59 ~ 118.6 g/m³ 范围内与 CTL 强度呈良好线性关系。回归方程为 $I = 11.74C + 60.67$ (I 为相对发光强度, C 为二甲醚浓度) 线性相关系数为 $r = 0.9995$; 检出限为 0.19 g/m³。500 s 内 5 次重复注射 42 g/m³ 二甲醚进行重现性实验,相对标准偏差 (RSD, $n = 5$) 为 2%,表明此传感器具有很好的稳定性。

3.8 合成样品的分析

为考察本体系的实用性,配制 3 个气体样品进行二甲醚回收率测定,分析结果见表 1,回收率满意。虽然目前我国未对二甲醚在空气中的容许浓度作相关规定,但根据英国车间空气中有害物质的最高容许浓度标准所作的规定,二甲醚长期暴露和短期暴露的容许接触量分别为 0.77 和 0.96 g/m³^[20]。由于本传感器对二甲醚的检出限低于以上标准,因此这种新型的二甲醚传感器可应用于工业及环境监测。

表 1 二甲醚合成样品分析
Table 1 DME vapor analysis in artificial samples

样品号 Sample No.	样品组成 Compositions	标准值 Standard values (g/m ³)	测量值 Measured values (g/m ³ $n = 5$)	二甲醚回收率 Recovery (%)
1	二甲醚 Demethyl ether	2.92	2.94	100.7
	甲醇 Methanol	2.05	—	
2	二甲醚 DME	2.92	2.86	97.9
	苯 Benzene	4.99	—	
	甲醛 Formaldehyd	1.92	—	
3	二甲醚 DME	2.92	2.89	99.0
	甲酸 Methacrylic acid	2.89	—	
4	二甲醚 DME	2.92	2.95	101.0
	液化石油气 LPG	0.17	—	

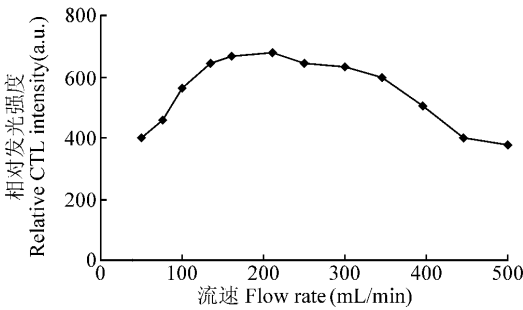


图 5 载气流速对二甲醚气体的催化发光强度的影响
Fig. 5 Effect of flow rate of carrier gas on CTL intensity of DME vapor

References

- 1 GE Qing-Jie (葛庆杰), HUANG You-Mei (黄友梅), LI Shu-Ben (李树本). *Petrochemical Technology* (石油化工), **1997**, 26(8): 560 ~ 564
- 2 HOU Zhao-Yin (侯昭胤), FEI Jin-Hua (费金华), ZHENG Xiao-Ming (郑小明). *Petrochemical Technology* (石油化工), **1999**, 28(1): 59 ~ 62
- 3 WANG Fa-Ming (王发明), LIU Xue-Hua (刘学华), LI Huan-Wen (李焕文), CAO Guang-Qiang (曹光强). *Tianjin Chemical Industry* (天津化工), **2008**, 22(6): 46 ~ 48
- 4 *The Present Situation of the Application for Dimethyl Ether* (二甲醚的应用现状), <http://news.chemnet.com/item/2007-04-25/499715.html>, **2007**
- 5 Kanokorn Photinon, Wang Shih-Han, Li u Chung Chiun. *Biosensors and Bioelectronics*, **2006**, 22(4): 501 ~ 504
- 6 Breyse M, Claudel B, Faure L, Guenin M, Williams R J J, Wolkenstein T. *J. Catal.*, **1976**, 45: 137 ~ 144
- 7 Nakagawa M, Kawabata S, Nishiyama K. *Sensors and Actuators B*, **1996**, 34(1 ~ 3): 334 ~ 338
- 8 Zhu Y F, Shi J J, Zhang Z Y, Zhang C, Zhang X R. *Anal. Chem.*, **2002**, 74(1): 120 ~ 124
- 9 Wu Y Y, Zhang S C, Na N, Wang X, Zhang X R. *Sensors and Actuators B*, **2007**, 126(2): 461 ~ 466
- 10 Shi J J, Li J J, Zhu Y F, Wei F, Zhang X R. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 466(1): 69 ~ 78
- 11 Cao X A, Wu W F, Chen N, Peng Y, Liu Y H. *Sensors and Actuators B*, **2009**, 137(1): 83 ~ 87
- 12 Cao X A, Wu C Z, Wen Q, Wang Z H, Gao Q Q, Zhu H C. *Talanta*, **2009**, 79(5): 1223 ~ 1227
- 13 Tang L, Li Y M, Xu K L, Hou X D, Lv Y. *Sensors and Actuators B*, **2008**, 132(1): 243 ~ 249
- 14 Xuan Y L, Hu J, Xu K, Hou X D, Lv Y. *Sensors and Actuators B*, **2009**, 136(1): 218 ~ 223
- 15 CAO Xiao-An (曹小安), LI Xiao-Wei (李晓蔚), LI Jin-Wen (李锦文), PENG Yan (彭燕). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2008**, 36(7): 925 ~ 929
- 16 CAO Xiao-An (曹小安), LI Jin-Wen (李锦文), PENG Yan (彭燕). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(2): 299 ~ 302
- 17 ZHOU Kao-Wen (周考文), ZHAO Yan-Xia (赵艳霞), XU Zheng (徐峥), TONG Yue (佟岳). *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (分析试验室), **2006**, 25(1): 13 ~ 16
- 18 Na N, Zhang S C, Wang S, Zhang X R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(45): 14420 ~ 14421
- 19 Hu J, Xu K L, Jia Y Z, Lv Y, Li Y B, Hou X D. *Anal. Chem.*, **2008**, 80(21): 7964 ~ 7969
- 20 EH40/2005, Workplace exposure limits, <http://www.hse.gov.uk/coshh/table.pdf>, **2007**

A High Selective Dimethyl Ether Sensor Based on Cataluminescence

ZHANG Run-Kun, CAO Xiao-An^{*}, CHEN Sui-Ling, WANG Wei-Feng, TAO Ying

(Environmental Science and Engineering Institute, Guangzhou University, Guangzhou 510006)

Abstract A sensor for detecting dimethyl ether gas was designed based on the cataluminescence phenomenon when dimethyl ether gas was passing through the surface of the quartz heater. The sensor was constituted by reactor, temperature-programmed system, monochromator and optoelectronic measuring and data processing system. The linear range of cata versus concentration of dimethyl ether is 0.59 ~ 118.6 g/m³, with a detection limit of 0.19 g/m³. No interference was observed while the foreign substances such as benzene, formaldehyde etc were passing through the sensor. Because the sensor does not need to prepare and fix with the granular materials, it has the advantage of simple manufactory technology, low cost, good stability and long life for work. The method has been applied to rapidly detect the dimethyl ether in the air.

Keywords Cataluminescence; Chemiluminescence; Dimethyl ether; Quartz heater; Gas sensor

(Received 11 September 2009; accepted 12 December 2009)