DOI: 10.3724/SP. J. 1096.2011.01406

## 基于纳米 SnO<sub>2</sub> 材料的二维纳米催化发光传感器研制 及其测定甲基叔丁基醚的应用

## 刘名扬<sup>\*12</sup> 周硼<sup>3</sup> 王宏伟<sup>1</sup> 姚家彪<sup>1</sup> 赵景红<sup>1</sup>

1(辽宁出入境检验检疫局技术中心,大连116001)

2(大连交通大学环境与化工学院,大连116028) 3(大连理工大学化工学院,大连116024)

摘 要 以碳纳米管(CNT)为模板,采用液相沉积法可控合成了 SnO<sub>2</sub>-CNT 复合纳米材料、SnO<sub>2</sub> 纳米棒两种 形貌的 SnO<sub>2</sub> 纳米材料,研究了它们对甲醇、MTBE 催化发光的影响。通过考察两种不同形貌 SnO<sub>2</sub> 纳米材料 的结构、比表面积与其催化发光的关系,建立了一种二维纳米催化发光传感器,并测定了 MTBE 产品的纯度和 其中的甲醇含量,甲醇的线性范围为0.050~3.0 g/L,MTBE 的线性范围为0.028~8.0 g/L。

关键词 可控合成; SnO<sub>2</sub> 纳米材料; 催化发光; 二维传感器; 甲基叔丁基醚

### 1 引 言

纳米材料表面催化发光现象已在传感器设计和催化剂活性评价方面得到了系列应用<sup>[1~7]</sup>。催化发 光(CTL) 是指催化反应过程中产生的激发态产物返回到基态时,放射出光量子的现象<sup>[8]</sup>。Breysse 等<sup>[8]</sup> 在 ThO<sub>2</sub> 表面 CO 的催化氧化过程中首次观察到了 CTL 现象;随后,McCord<sup>[9]</sup>和 Konig<sup>[10]</sup>等在不同化学 反应过程中也发现了 CTL 现象; Nakagawa 等<sup>[11]</sup>研究了乙醇和丙酮在γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的发光现象; Zhu 等<sup>[12]</sup> 发现纳米材料可以显著催化气固表面的发光强度,利用乙醇等在纳米 TiO<sub>2</sub>上的 CTL 现象进行了识别研 究,并开展了纳米材料表面 CTL 的系列研究,发现当样品分子通过具有催化活性纳米粒子表面能够发 光,并设计了基于 CTL 的乙醇、乙醛、氨、硫化氢等系列传感器<sup>[13~15]</sup>。

CTL 光谱和强度与气体样品分子的结构和催化剂种类等因素密切相关,已有研究者致力于不同种 类纳米材料的 CTL 研究<sup>[16~18]</sup>,而同一种纳米材料通常具有不同的结构和比表面积,因而催化活性也不 相同,导致 CTL 行为有所不同<sup>[19 20]</sup>。采用碳纳米管(Carbon nanotubes, CNT)为模板,通过液相沉积法 可控合了成 SnO<sub>2</sub>-CNT 纳米复合材料和 SnO<sub>2</sub> 纳米棒<sup>[20]</sup>。SnO<sub>2</sub>-CNT 纳米复合材料可以显著改善甲醇的 CTL 性能 SnO<sub>2</sub> 纳米棒可以显著改善甲基叔丁基醚(MTBE)的 CTL 性能。目前,纳米 CTL 传感器大多 基于一种特定纳米材料的 CTL 传感器,只能测定单一样品的浓度<sup>[13~15]</sup>。

MTBE 具有较高的辛烷值(马达法:101),是车用汽油的理想调合组分,可以显著提高无铅汽油的辛 烷值。目前,许多国家禁止使用含铅汽油。用 MTBE 调制高辛烷值无铅汽油,可以减轻空气污染,具有 良好的市场和应用前景。此外,合成 MTBE 反应剩余的碳四,是生产烷基化汽油和高纯度1-丁烯的原 料;分解 MTBE 的高纯异丁烯是重要化工原料和中间体。MTBE 产品检验的重要指标是 MTBE 纯度和 甲醇含量,目前采用气相色谱法测定。

本研究建立了 SnO<sub>2</sub>-CNT 纳米复合材料和 SnO<sub>2</sub> 纳米棒的二维 CTL 传感器 ,可同时测定 MTBE 纯度 和甲醇含量。深入研究二维 CTL 传感器 ,对进一步探讨纳米 CTL 反应机理具有推动作用 ,同时对研究 高通量多维 CTL 传感器将产生积极的促进作用。

#### 2 实验部分

2.1 仪器与试剂

BPLC 超微弱发光仪(中国科学院生物物理研究所): 不同波长下 CTL 信号通过更换附带的一套干

<sup>2011-05-05</sup> 收稿; 2011-07-12 接受

本文系国家质检总局科研项目(Nos. 2010 IK025, 2011 IK034)资助

<sup>\*</sup> E-mail: liumy@ mail. tsinghua. edu. cn

渉滤波片(Filter) 检测,滤波片波长分别为400,425,440,460,490,555,575,620,640,680,705和745 nm。GA5000A 空气泵(北京中兴汇利科技发展有限公司): AC 220 V,150 W。SnCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O(分析纯,北京化工厂)。多壁碳纳米管(MWCNTs 清华大学北京绿色工程技术重点实验室):比表面积为200~300 m<sup>3</sup>/g。其它试剂均为国产分析纯试剂。

2.2 纳米材料的合成<sup>[20]</sup>

将新配制的 200 mL 30% HNO<sub>3</sub> 溶液加入盛有 5 g 多壁碳纳米管(MWCNTs) 的 500 mL 圆底烧瓶 中 将圆底烧瓶置于硅油浴中,在磁力连续搅拌下,在 140 ℃回流加热 24 h,活化 CNT;将 10 g SnCl<sub>2</sub>• 2H<sub>2</sub>O 加入活化后的 CNT 体系中,在室温下超声 1 h;在快速搅拌下,缓慢将 50 g/L NaOH 溶液滴加入体 系中,直到 pH = 10 离心,以蒸馏水反复洗涤该体系,去掉 Na<sup>+</sup>,得到前驱体。将前驱体置于烧杯中,在 60 ℃干燥,干燥物在马弗炉中 480 ℃煅烧 1 h,产物均分为两份:其一为 a<sup>#</sup>;其二为 b<sup>#</sup>,在通入 N<sub>2</sub> 的条 件下,于马弗炉中 750 ℃再煅烧 1 h。

#### 2.3 纳米催化发光传感器的制备

分别将合成材料 a<sup>#</sup>和 b<sup>#</sup>涂于可加热的两个陶瓷棒上。将两个陶瓷棒分别置于两个透明石英管内, 陶瓷棒与石英管用四氟乙烯带封紧,陶瓷棒内部有电阻丝与加热电源连接,通过调节电压可以实现对陶 瓷棒加热温度的控制,透明石英管有进气孔和出气孔,从而得到两个 CTL 传感器。CTL 传感器以空气 为载气,样品被空气载入纳米材料表面,发生 CTL, <sub>样品</sub>

CTL 信号与样品浓度线性相关。

2.4 二维纳米 CTL 传感器及其检测系统

组装二维纳米 CTL 传感器及其检测系统: 由空 气泵、进样瓶、四通阀、CTL 室、BPLC 超微弱发光仪 及滤光片等构成(如图1)。其中,CTL 室内部有 CTL sensor a 和 CTL sensor b 两个传感器, CTL sensor a 是在石英玻璃管内的陶瓷加热棒上涂有一层 a<sup>#</sup>材 料,CTL sensor b 是在石英玻璃管内的陶瓷加热棒上 涂有一层 b<sup>#</sup>材料。将适量 MTBE 产品注入进样瓶 中 经过加热器迅速气化,被空气载入气路中,依次 经过四通阀, MTBE 样品蒸气依次进入 CTL 室内部 CTL sensor a 和 CTL sensor b 中,在纳米材料 a<sup>#</sup>和 b<sup>#</sup>



图 1 二维纳米 CTL 传感器及其检测系统 Fig. 1 Schematic diagram of two-dimensional cataluminescence (CTL) sensor and detection system

表面分别发生催化氧化 产生的 CTL 被 BPLC 检测 信号通过串口输入计算机进行分析记录。

将 5 μL MTBE 注入进样瓶中 .在空气流速为 340 mL/min、460 nm 滤光片、130 V 加热电压(陶瓷棒 温度约为 160℃) 的测试条件下 .研究二维 CTL 传感器的发光强度和光谱。

#### 3 结果与讨论

3.1 两种纳米 SnO<sub>2</sub> 材料的表征

合成材料  $a^{*}$ 和  $b^{*}$ 及纯 CNT 的 TEM 见图 2。图 2a 是在 CNT 的表面复合一层细小的纳米粒子,即复 合纳米材料  $a^{*}$ ;图 2b 是纳米棒  $b^{*}$ ,其中的插图是单晶纳米棒的电子衍射图;图 2c 是纯 CNT 样品。两种 合成材料以及纯 CNT 样品的 XRD 谱图见图 3。纯 CNT 的衍射峰只有 1 个;与 SnO<sub>2</sub> 标准的 XRD 相比,  $a^{*}$ 是 SnO<sub>2</sub>-CNT 复合材料,并且 SnO<sub>2</sub> 晶体的粒径很小,其衍射峰宽泛;  $b^{*}$ 是典型的 SnO<sub>2</sub> 晶体材料,并且 其晶体结构明显,衍射峰尖锐。

综上可知  $SnO_2$  纳米棒  $b^*$ 的  $SnO_2$  晶体粒径明显大于  $SnO_2$ -CNT 纳米复合材料  $a^*$ 的 CNT 表面  $SnO_2$  纳米粒子。进一步对两种材料进行 XPS 分析,两种材料各峰位与标准峰位的比较结果见表1,  $a^*$ 材料的 C, Sn 和 O 原子浓度比见表 2。



# 图 2 SnO<sub>2</sub>-CNT 复合纳米材料(a)、SnO<sub>2</sub> 纳米棒(b) 及纯 CNT(c) 的 TEM (b) 的插图是单晶 纳米棒的电子衍射图

Fig. 2 TEM of SnO2-carbon nanotube ( CNT) nanocomposites ( a) , SnO2 nanorods ( b) and pris-

tine CNT (c) , the inset in (b) shows the single SnO<sub>2</sub> nanorod electron diffraction pattern

表 1 合成样品的峰位与标准峰位的比较 Table 1 Comparison of fabrication sample peak and standard (eV)						
	Sn <sub>3d5</sub>	Sn- <sub>MNN</sub>	$O_{1s}$			
SnO	530.1	486.0~486.9	-			
$SnO_2$	530.6	486.7	1054.0			
a# \b#	529.82	485.89	1053.84			

#### 表 2 合成样品 a<sup>#</sup>的 XPS 分析

Table 2 Analysis of sample a <sup>#</sup> in XPS result								
原子 Atom	原子浓度 Concentration (%)	E ( eV)						
C <sub>1s</sub>	39.19	0.314						
$O_{1s}$	40.62	0.733						
Sn <sub>3d5</sub>	20.19	4.890						

由表 1 和表 2 可见,从 Sn 和 0 原子浓度比 (0/Sn = 2)及样品峰位分析,a<sup>#</sup>材料应含有 Sn<sup>4+</sup>和



图 3 SnO<sub>2</sub>-CNT 复合纳米材料(a), SnO<sub>2</sub> 纳米棒(b) 及纯 CNT(c)的 XRD

Fig. 3 XRD Patterns of  $SnO_2$ -CNT nanocomposites ( a) , SnO<sub>2</sub> nanorods ( b) and pristine CNT ( c)

C ,而不含有  $Sn^{2+}$  ,也就是反应物  $SnCl_2$  为  $Sn^{2+}$  ,而产物变成  $Sn^{4+}$  ,即只含  $SnO_2$  和 CNT ,不含 SnO; 由于  $b^{*}$ 材料是  $a^{*}$ 材料在 750℃条件下煅烧产生的 ,此时 CNT 灰化 ,因此  $b^{*}$ 材料只含有  $SnO_2$ 。

通过 XPS 分析 結合 TEM 和 XRD 表征 ,进一步得出结论: a<sup>#</sup>材料是包附 SnO<sub>2</sub> 粒子的 CNT ,即 SnO<sub>2</sub>-CNT 纳米复合材料; b<sup>#</sup>材料为 SnO<sub>2</sub> 纳米棒。

#### 3.2 两种纳米 SnO<sub>2</sub> 材料的合成机理

根据以上分析,参考2.2节纳米材料的合成,CNT-SnO<sub>2</sub>复合纳米材料和SnO<sub>2</sub>纳米棒的合成过程可以分为活化CNT模板(Step 1)、CNT模板吸附金属离子(Step 2)、化学沉降法制备CNT模板-前驱体(Step 3)、煅烧生长(Step 4 Step 5)等过程(图4)。

在 480 °C 时, CNT 稳定存在,  $\operatorname{Sn}^{2+}$  变成  $\operatorname{Sn}^{4+}$ ,并且只含  $\operatorname{SnO}_2$ ,在 CNT 的表面复合了一层细小的纳米  $\operatorname{SnO}_2$  粒子, 即 a<sup>\*</sup>是 CNT-SnO<sub>2</sub> 复合纳米材料; 温度在 750 °C 以上时, CNT 很快燃烧掉, 只含 SnO<sub>2</sub>, 没有 CNT 此时细小的纳米 SnO<sub>2</sub> 粒子团聚生长成一个棒状晶体,即 b<sup>\*</sup>是 SnO<sub>2</sub> 纳米棒。因此, 仅通过改变煅烧前驱体的温度,即可实现两种 SnO<sub>2</sub> 纳米材料的可控合成。

#### 3.3 两种纳米 SnO<sub>2</sub> 材料的比表面积分析

两种  $SnO_2$  纳米材料 a<sup>#</sup>和 b<sup>\*</sup>的比表面积分别为 11.6131 ~ 24.9849 m<sup>3</sup>/g 和 0.7439 m<sup>3</sup>/g。两种合成 材料的比表面积明显变小,这与 TEM 和 XRD 的分析结果相符合 相应的  $SnO_2$  晶体的粒径变大 ,即  $SnO_2$ 晶体纳米尺寸变大 ,其比表面积相应变小。



图 4 两种纳米 SnO<sub>2</sub> 材料的合成机理

Fig. 4 Formation mechanism of SnO<sub>2</sub> nanomaterials

#### 3.4 甲醇和 MTBE 在二维纳米 CTL 传感器表面的发光特性

在空气流速为 340 mL/min 的条件下,分别进样 5 μL 甲醇和 5 μL 纯 MTBE, 依次进入 CTL sensor a 和 CTL sensor b 传感器,研究甲醇和 MTBE 分别在二维 CTL 传感器表面上的 CTL 行为。

在陶瓷加热棒大约 200 °C 的条件下,在 490~620 nm 波长范围内,甲醇在 CNT-SnO<sub>2</sub> 复合纳米材料 (CTL sensor a) 表面产生明显的 CTL;甲醇在 SnO<sub>2</sub> 纳米棒(CTL sensor b) 的表面几乎不产生 CTL;此时, 几乎检测不到 MTBE 在两种传感器表面产生的 CTL。因此可以认为,CTL sensor a 只对甲醇产生 CTL 3 次平行实验的信号稳定(图 5a)。

在陶瓷加热棒大约 160 ℃的条件下 在 400 ~ 460 nm 波长范围内,MTBE 在 CTL sensor a 表面几乎 检测不到 CTL; MTBE 在 CTL sensor b 的表面产生 CTL; 此时,甲醇在两种传感器表面几乎都检测不到 CTL。因此可以认为,CTL sensor b 只对 MTBE 产生 CTL 3 次平行实验的信号稳定(图 5b)。

实验表明,纯 CNT 对甲醇和 MTBE 都不 产生 CTL,可以认为 SnO<sub>2</sub>-CNT 复合纳米材料 a<sup>\*</sup>对甲醇和 MTBE 的 CTL 是由 CNT 表面包附 的 SnO<sub>2</sub> 纳米粒子引起的。

由图 5 可见,甲醇和 MTBE 在二维纳米 CTL 传感器产生了特征 CTL,且甲醇浓度 (0.05~3.0 g/L)和 MTBE 浓度(0.03~8.0 g/L)均与其 CTL 强度呈线性关系。

3.5 二维纳米 CTL 传感器对 MTBE 产品的 测定分析

在空气流速为 340 mL/min、CTL sensor a 加热温度为 200 ℃、检测波长 490 nm,CTL



图 5 二维 CTL 传感器的发光强度 Fig. 5 CTL intensity of two-dimensional CTL sensor

sensor b 加热温度为 160 ℃、检测波长 425 nm 的条件下 进样 5 μL MTBE 依次进入二维纳米 CTL 传感器 ,分别测定甲醇和 MTBE 的 CTL ,平行测定两次 ,利用工作曲线测定甲醇和 MTBE 的浓度。5 个批次 MTBE 产品同时进行气相色谱仪分析 ,其分析结果与二维纳米 CTL 传感器的测定值见表 3。

由表 3 可见 ,本方法检测的 MTBE 的纯度略偏低于气相色谱的检测结果 ,甲醇的含量略高于气相色 谱的检测结果 ,基本都可以满足日常检验的要求。

#### 表 3 MTBE 产品的二维纳米 CTL 传感器分析结果

Table 3 Analytical result of methyl tert-butyl ether (MTBE) product by two-dimensional CTL sensor

	MTBE 含量	MTBE 含量 MTBE (wt %)		甲醇含量 Methanol (wt %)		其它 Else (wt %)	
	GC 分析 by GC	二维 CTL 分析 by 2-D CTL	GC 分析 by GC	二维 CTL 分析 by 2-D CTL	GC 分析 by GC	二维 CTL 分析 by 2-D CTL	
0920-1	93.38	93.31	0.30	0.31	6.32	6.38	
0824-6	98.97	98.95	0.23	0.24	0.80	0.81	
0713-2	98.75	98.70	0.36	0.38	0.89	0.92	
0611-1	92.55	92.51	0.65	0.68	6.80	6.81	
0513-1	97.08	97.05	0.47	0.49	2.45	2.46	

#### 3.6 温度对二维纳米 CTL 传感器的影响

温度是影响催化反应的重要因素。在空气流速为 340 mL/min ,CTL sensor a 检测波长 490 nm、CTL sensor b 检测波长 425 nm 的条件下,逐渐改变两个 CTL 传感器的陶瓷加热棒的加热温度,分别进样 5 µL 甲醇和 5 µL MTBE,依次进入两个 CTL 传感器,研究甲醇和 MTBE 分别在二维 CTL 传感器表面上的 CTL 强度随温度变化的趋势。结果表明 在 150 ~ 250 ℃范围内,在二维 SnO<sub>2</sub> 纳米 CTL 传感器表面,随着催化温度升高,甲醇和 MTBE 的 CTL 发光强度增大,并且最佳催化反应温度不同。

3.7 二维纳米 CTL 传感器的使用寿命和再生

二维 CTL 传感器在空气流速为 340 mL/min, 于 150 ~ 250 ℃连续使用 100 h,基本稳定。每次检测 样品运行 100 s 后,即可以进行下一次检测。在分析实际样品时,催化剂中毒是传感器失效的一个重要 因素,为防止部分检测样品滞留在传感器内,每平行检测一个浓度的样品后,二维 SnO<sub>2</sub> 纳米 CTL 传感 器在 250 ℃ 加热 3 min,可以充分活化二维 SnO<sub>2</sub> 纳米 CTL 传感器。

3.8 小结

通过活化 CNT 模板、模板吸附金属离子、化学沉降法制备模板-前驱体,仅仅改变煅烧前驱体的温度,可以实现两种 SnO<sub>2</sub>纳米材料的可控合成。

利用合成的 SnO<sub>2</sub> 纳米棒、SnO<sub>2</sub>-CNT 复合纳米材料建立二维 SnO<sub>2</sub> 纳米 CTL 传感器,可以实现对 MTBE 产品中 MTBE 纯度和甲醇含量的快速同时测定。二维纳米 CTL 传感器价格便宜、运行成本低 在 实际商品检测领域具有广泛的应用前景。

#### References

- 1 Liu D , Liu M Y , Liu G H , Zhang S C , Wu Y Y , Zhang X R. Anal. Chem. , 2010 , 82(1): 66 ~68
- 2 Na N, Zhang S C, Wang S A, Zhang X R. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(45): 14420~14421
- 3 Yang P, Ye X N, Lau C, LI Z, Liu X, LU J. Anal. Chem. , 2007, 79(4): 1425 ~ 1432
- 4 Wang X, Na N, Zhang S C, Wu Y Y, Zhang X R. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(19): 6062 ~ 6063
- 5 CAO Xiao-An, LI Xiao-Wei, LI Jin-Wen, PENG Yan(曹小安,李晓蔚,李锦文,彭燕). Chinese J. Anal. Chem. (分 析化学), 2008, 36(7): 925~929
- 6 ZHANG Run-Kun), CAO Xiao-An, WANG Wei-Feng, TAO Ying(张润坤,曹小安,王伟锋,陶颖). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2009, 37(Suppl.): B004
- 7 ZHANG Li-Chun, ZHOU Qin, JIA Yun-Zhen, LV Yi, HOU Xian-Deng(张立春,周琴,贾云桢,吕弋,侯贤灯). Chi-nese J. Anal. Chem. (分析化学), 2009, 37 (Suppl.): C002
- 8 Breysse M , Claudel B , Faure L , Guenin M , Williams R J J , Wolkenstein T. J. Catal. , 1976 , 45: 137 ~144
- 9 Mccord P , Yau S L , Bard A J. Science , 1992 , 257: 68  $\sim\!69$
- 10 Konig L , Rabinl I , Schulze W , Ertl G. Science , 1996 , 274: 1353 ~ 1355
- 11 Nakagawa M, Kawabata S, Nishiyama K. Sensors and Actuators B, 1996, 34(1-3): 334 ~ 338
- 12 Zhu Y F , Shi J J , Zhang Z Y , Zhang S C , Zhang X R. Anal. Chem. , 2002 , 74(1): 120 ~ 124
- 13 Zhang Z Y , Zhang C , Zhang X R. Analyst , 2002 , 127(6): 792 ~ 796
- 14 Shi J J , Li J J , Zhu Y F , Wei F , Zhang X R. Anal. Chim. Acta , 2002 , 466(1): 69 ~78

- 15 Zhang Z Y , Xu K , Xing Z , Zhang X R. Talanta , 2005 , 65(4): 913 ~ 917
- 16 Lv Y , Zhang S C , Liu G H , Huang G M , Zhang X R. Anal. Chem. , 2005 , 77(5): 1518 ~ 1525
- 17 Na N , Zhang S C , Wang X , Zhang X R. Anal. Chem. , 2009 , 81(6): 2092 ~ 2097
- 18 YE Qing, GAO Qi, ZHANG Xin-Rong, XU Bo-Qing(叶青,高歧,张新荣,徐柏庆). Chem. J. Chinese Universities(高 等学校化学学报), 2006, 27(4): 726~730
- 19 Sun Z Y , Yuan H Q , Liu Z M , Han B X , Zhang X R. Adv. Mater. , 2005 , 17: 2993 ~ 2997
- 20 LIU Ming-Yang, ZHAO Jing-Hong, ZOU Ming-Qiang, LIU Da(刘名扬,赵景红,邹明强,刘达). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2011, 32(5): 1112~1117

## Two-Dimensional Cataluminescence Sensor Based on Nano-SnO<sub>2</sub> Materials for Determination of Methyl Tert-Butyl Ether

LIU Ming-Yang<sup>\* 1 2</sup>, ZHOU Peng<sup>3</sup>, WANG Hong-Wei<sup>1</sup>, YAO Jia-Biao<sup>1</sup>, ZHAO Jing-Hong<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (Centre of Technique , Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau , Dalian 116001)

<sup>2</sup> (College of Environment and Chemical Engineering , Dalian Jiaotong University , Dalian 116028)

<sup>3</sup>(College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

**Abstract** Two kinds of morphologies Nano-SnO<sub>2</sub> materials , SnO<sub>2</sub>-CNT nanocomposites and nanorods , were controllably synthesized by liquid deposition method using CNT as a template. Cataluminescence ( catalytic chemiluminescence , CTL) characteristic of methyl tert-butyl ether ( MTBE) and methanol catalyzed on nanosized SnO<sub>2</sub> with two kinds of morphologies was studied. BET surface area of the SnO<sub>2</sub> nanomaterial was very important for the CTL. The relationship between two kinds of morphologies nano-SnO<sub>2</sub> materials and CTL of MT-BE and methanol was established. A new kind of two-dimensional CTL sensor has been developed based on the CTL mentioned above. The purity of MTBE and the content of methanol in MTBE product have been simultaneously determined using the two-dimensional CTL sensor.

**Keywords** Controlled synthesis; Nano-SnO<sub>2</sub> materials; Cataluminescence; Two-dimensional sensor; Methyl tert-butyl ether

(Received 5 May 2011, accepted 12 July 2011)

## 《工厂化验员速查手册》(第二版)

该手册简明扼要地汇集了工矿企业中化学分析常用有关检测技术图表资料及基本知识。全手册分为十二章:常用 玻璃仪器及其他器皿和用品,天平,计量单位与常用理化数据,常见化学物质的物理、化学特性,水、试剂及溶液,标准、检 测标准、标准物质和标准样品,取样规则和样品的分解,化学分析方法,分离和富集,误差、数据处理和常用计算公式,仪 器分析方法,化验室安全知识。该手册深受工厂化验室及有关的技术人员和化验员欢迎。新版又有新的补充与修订。 该书(ISBN 978-7-122-06758-6)由化学工业出版社出版,李启华、余锦、宋祥江、陈毅芳编著,定价38.0元。