

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.01277

基于四氧化三钴材料催化发光的丙醛气体传感器研究

邓灏 吕弋*

(四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要 研究发现,在一定条件下丙醛气体在四氧化三钴材料表面上具有催化发光特性,基于此建立了一种检测空气中痕量丙醛气体的催化发光传感器。在对合成的 3 种形貌四氧化三钴的催化发光性质进行比较的基础之上,对分析方法条件进行了优化,其结果表明:在以微球状四氧化三钴作为传感材料,检测波长 490 nm,反应温度 232 °C,载气流速 400 mL/min 的最优条件下,可测定的丙醛气体浓度的线性范围为 0.3 ~ 171 mg/L ($r=0.9977$, $n=13$)。检出限为 0.1 mg/L ($S/N=3$),测定 4.8 mg/L 丙醛的相对标准偏差为 1.8% ($n=5$)。此外,考察了相同浓度的常见挥发性有机物的干扰情况,其结果表明该传感器具有很好的选择性。连续 80 h 通过 4.8 mg/L 丙醛,发光强度无明显降低,相对标准偏差小于 5%,表明此传感器使用寿命长。并将该传感器成功用于人工合成样品的分析,回收率在 91% ~ 103% 之间,测定浓度值与实际组成基本相符。

关键词 四氧化三钴; 催化发光; 丙醛; 传感器

1 引言

丙醛是精细化工的重要原料之一,是合成正丙醇、丙酸、三羟甲基乙烷等化工产品的中间体,广泛用于医药、涂料、橡胶、塑料,特别是农药、饲料等领域。丙醛的挥发性很强,遇明火、高热极易燃烧爆炸,并且丙醛蒸气的密度比空气大,能沿着较低处扩散,遇火即着火回燃。鉴于丙醛的危险特性,在 2003 年美国工业卫生学家会议上,规定了丙醛的职业接触限值为 20 mg/L (国际化学品安全卡 (ICSC) 编号: 0550)。目前,测定空气中的低浓度丙醛的主要方法有光度法^[1,2]、红外光谱法^[3]、气相色谱法^[4]以及高效液相色谱法^[5]。建立一种可用于空气中丙醛快速直接测定,且操作简便、灵敏度高和选择性好的传感分析方法是很有必要的。

近年来,利用气体分子在固体材料表面催化反应过程中产生化学发光这一现象而建立的催化化学发光传感器的研究备受关注^[6-8],并被用于环境中挥发性有机物分子的检测研究中^[9-12]。随着材料科学的发展,特别是纳米技术的进步,催化发光传感器在灵敏度、选择性和易于微型化方面体现出很大的优势^[13-21]。四氧化三钴 (Co_3O_4) 因其独特的结构及性质被广泛应用于催化剂^[22]、电池材料^[23]、磁性材料^[24]等领域。研究发现,一定条件下,丙醛气体分子在 Co_3O_4 材料表面可产生强烈的催化发光,根据此现象,本研究提出一种简单、快速、灵敏的基于 Co_3O_4 材料催化发光直接测定丙醛气体的分析方法。

2 实验部分

2.1 实验装置

化学发光分析实验装置主要包括以下 5 个部分: (1) 反应器 如文献 [25] 装置图所示,由表面涂有一层纳米材料的陶瓷加热棒和石英管 (有蒸气进出口,直径为 12 mm) 组成,气体样品在载气 (压缩空气) 的驱动下通入石英管内与陶瓷加热棒表面的纳米材料相接触; (2) 温控系统 可在室温 ~ 500 °C 范围内调节; (3) 进样阀 由固定体积的进样瓶以及温控加热套组成,用于控制样品气化的瞬时体积和气化温度; (4) 单色器系统 可用滤光片在 400 ~ 640 nm 范围内选择适当波长的光和消除背景干扰; (5) BPCL 微弱发光测量仪 (中科院生物物理所研制) 用于检测和处理微弱化学发光信号。

2010-01-20 收稿; 2010-04-07 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 20875066) 及教育部“新世纪优秀人才”项目 (No. NCET-07-0579) 资助

* E-mail: lvy@scu.edu.cn

2.2 实验方法

用微量注射器将适量的待测样品注入进样阀,被测组分气化后由载气带入反应器,在一定温度及纳米材料催化下发生反应,产生的发光信号用光电倍增管采集并经数据处理系统输出。新材料在使用前,首先在载气中,300 °C 下加热 10 min,以消除原有吸附物的影响。

2.3 传感材料的制备

本实验所用试剂均为分析纯,水均为二次蒸馏水。

材料 a: 在剧烈搅拌下,往 1 mol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 中滴加 17% 氨水至溶液 pH = 8.0,陈化过夜。移入高压釜中,180 °C 条件下反应 8 h。自然冷却至室温,取出物料,抽滤,用水洗涤 3 次。烘干后,400 °C 煅烧 3 h。即可得到材料 a。

材料 b: 称取 1 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶于 1.5 mL 正戊醇和 30 mL 环己烷的混合溶液中。室温下磁力搅拌 30 min。将 10 mL 0.5 mol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 0.02 mol 尿素加入上述混合溶液中,继续搅拌 1 h。转入反应釜中,100 °C 恒温反应 8 h。冷却至室温,将得到的粉红色沉淀进行抽滤,用水和无水乙醇反复淋洗,50 °C 下干燥 24 h 后,300 °C 煅烧 2 h。即可得到材料 b。

材料 c: 称取 5.16 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 60 mL 乙二醇中,以 5 °C/min 的升温速度将溶液从室温升至 160 °C。冷却后,在氮气的保护下,加入 200 mL 0.2 mol/L Na_2CO_3 溶液,搅拌 1 h。过滤,用水反复洗涤,50 °C 下真空干燥过夜,再在 450 °C 下煅烧 4 h,即可得到材料 c。

3 结果与讨论

3.1 纳米材料的表征及选择

3 种材料都用 X 射线衍射仪(XRD)以及扫描电镜(SEM)进行表征,结果如图 1 所示。从图 1 的 XRD 图中可以看出 3 种材料的衍射峰与 JCPDS-65-3103 中的 Co_3O_4 图谱一致,无明显的杂质峰,表明合成材料均为 Co_3O_4 。3 种材料的形貌如图 1 的 SEM 图所示。材料 a 形貌呈无规则条状;材料 b 表面呈有序片状结构;材料 c 表面是呈微球紧密排列。

将不同形貌的纳米 Co_3O_4 材料分别作为丙醛气体的催化发光材料进行了发光强度的比较。由图 2 可知,当相同浓度的丙醛样品经过 3 种材料表面时,材料 c(微球状)的发光信号相对最强,且信噪比也最好。Nakagawa 等^[26]认为在纳米材料表面的催化发光机制主要包括气体分子在材料表面的吸附、吸附分子的氧化反应和发光中间体形成等几个重要历程,因而纳米材料的组成、晶体结构以及形貌上差异将对催化发光有重要的影响。本研究组曾发现组成相同而形貌不同的 Mn_3O_4 对于丙酮气体分子体现出不同的催化发光性质^[19]。目前关于材料表面特征对其表面反应特性的影响,还需要深入的研究^[27]。因此,尽管 Co_3O_4 材料的 XRD 显示,上述 3 种材料具有相同的晶体特征,但其形貌上的差异使得三者对于丙醛的催化发光响应体现出显著的差异。

表 1 丙醛在不同形貌 Co_3O_4 材料 a, b, c 上的催化发光强度及信噪比
Table 1 Effect of different Co_3O_4 materials on the cataluminescence (CTL) intensity and S/N ratio

Co_3O_4 材料 Co_3O_4 materials	相对发光强度 Relative CTL intensity	信噪比 S/N
Material a	1176	235
Material b	2003	401
Material c	13112	524

丙醛浓度(Concentration of propanal): 9.6 mg/L; 温度(Temperature): 232 °C; 载气流速(Air flow rate): 400 mL/min。

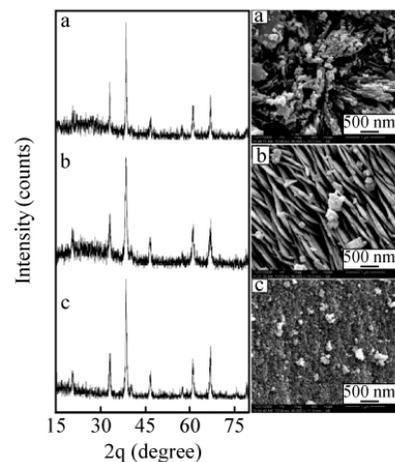


图 1 不同形貌的 Co_3O_4 材料的表征

Fig. 1 Morphology of Co_3O_4 with material a, b and c

左边(Left): X 射线衍射图(XRD); 右边(right): 扫描电镜图(SEM)。

3.2 催化发光响应曲线

以 400 mL/min 的流速往反应器入口处通入不同浓度的丙醛,控制反应温度为 232 °C,绘制催化发光响应曲线(图 2)。发光响应信号随浓度增加而增加,且曲线形状是相似的。通入丙醛样品 3 s 后即出现最大峰值,在 40 s 以内恢复到背景值,表明该传感器对丙醛响应快速。

3.3 载气流速的影响

在 232 °C 和 490 nm 条件下,以 4.8 mg/L 丙醛考察了载气流速在 100 ~ 800 mL/min 范围内对发光强度的影响。当载气流速过小时,可能由于样品无法迅速到达材料表面而使发光强度下降;当载气流速为 400 mL/min 时,发光强度达到最大值;继续增加载气流速,发光强度和重现性都略微下降,可能是过快的流速使样品与材料之间接触时间短,反应不充分。因此,选择 400 mL/min 为本实验的最佳载气流速。

3.4 催化发光温度的选择

温度是催化发光反应过程中重要因素。在空气流速为 400 mL/min 条件下,考察了反应温度对丙醛发光信号的影响。通过控温装置改变陶瓷加热棒的电压,使催化发光反应的温度在 159 ~ 309 °C 范围内变化。发光强度在 285 °C 时可达最大,但背景热辐射噪音在 270 °C 以上显著增加(图 3)。因此,选择具有最佳信噪比温度 232 °C 作为最佳反应温度。

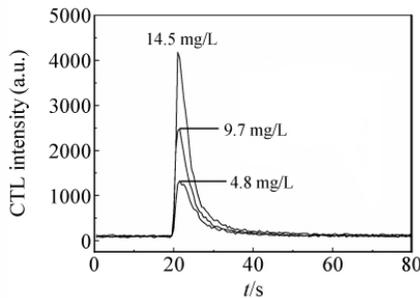


图 2 不同浓度丙醛的催化发光响应曲线

Fig. 2 Temporal profiles of CTL emission in different concentration of propanal

波长(Wavelength): 490 nm; 温度(Temperature): 232 °C; 载气流速(Air flow rate): 400 mL/min.

3.5 发光光谱特征

实验发现,丙醛通过材料表面时发射光的强度随波长变化。在载气流速为 400 mL/min,温度为 232 °C 时,丙醛浓度为 4.8 mg/L 的条件下,采用波长分布为 400 ~ 640 nm 的 10 种干涉滤波片测量这一反应的催化发光光谱。在 490 nm 处发光强度达到最大,选择作为最佳测量波长。

3.6 传感器的选择性和寿命

实验发现,不同蒸气在 Co_3O_4 材料上具有不同的催化活性。在波长为 490 nm,温度为 232 °C,空气流速为 400 mL/min 的最佳条件下,选择了丙醛与甲醇、乙醇、正丙醇、乙腈、乙酸乙酯、甲醛、乙醛、丙酮、苯、二氯甲烷、环己烷(浓度均为 60 mL/m³) 的化学发光强度进行了比较实验。如表 2 所示,丙醛的发光强度远大于这些可能共存物质的发光强度,除丙酮的影响是 6.7%,其它气体基本不产生发光现象。可见,此传感器对丙醛具有较好的选择性。

表 2 丙醛传感器的选择性

Table 2 Selectivity of propanal sensor

反应物 Reactant	相对发光强度 Relative CTL intensity	反应物 Reactant	相对发光强度 Relative CTL intensity	反应物 Reactant	相对发光强度 Relative CTL intensity
甲醇 Methanol	0	乙醇 Ethanol	1	丙醇 Propanol	2
乙酸乙酯 Ethyl acetate	1	乙腈 Acetonitrile	2	丙酮 Acetone	30
甲醛 Formaldehyde	0	乙醛 Acetaldehyde	2	丙醛 Propanal	445
苯 Benzene	0	二氯甲烷 Methylene dichloride	1	环己烷 Cyclohexane	0

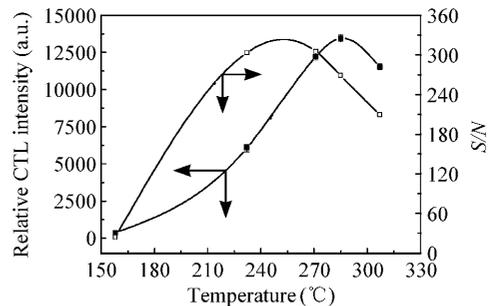


图 3 丙醛蒸气的化学发光强度和信噪比与温度的关系曲线

Fig. 3 Effect of temperature on the CTL intensity and S/N ratio

载气流速(Air flow rate): 400 mL/min; 丙醛浓度(Concentration of propanal): 9.6 mg/L.

在两周时间内,连续 80 h 通过 4.8 mg/L 丙醛,发光强度无明显降低,相对标准偏差小于 5%,表明此传感器的使用寿命较长。

3.7 方法的分析特性

在上述最佳条件下,考察了丙醛浓度与化学发光强度的关系,发现丙醛浓度在 0.3 ~ 171 mg/L 的范围内,丙醛浓度与化学发光强度呈良好的线性关系。回归方程为 $y = 172.69x + 364.29$,线性相关系数 $r = 0.9977$,检出限($S/N = 3$)为 0.1 mg/L。对 4.8 mg/L 丙醛气体平行测定 5 次发光强度的相对标准偏差为 1.8%。

3.8 合成样品分析

为了考察该法测定复杂组分中丙醛的可行性,人工合成了添加不定量的丙酮、乙醛、乙腈、乙酸乙酯、乙醇等杂质的样品。测定结果如表 3 所示,回收率在 91% ~ 103% 之间,测定浓度值与实际组成基本相符。

表3 合成样品中丙醛的分析

Table 3 Determination result of propanal in artificial samples

样品号 Sample No.	样品组成 Composition	加标值 Spiked values (mg/L)	测定值 Measured values (mg/L)	回收率 Recovery (%)	样品号 Sample No.	样品组成 Composition	加标值 Spiked values (mg/L)	测定值 Measured values (mg/L)	回收率 Recovery (%)
1	丙醛 Propanal	19.4	19.0 ± 0.5	98	3	丙醛 Propanal	17	15.4 ± 0.1	91
	丙酮 Acetone	4.8				乙醇 Ethanol	2.4		
	丙醛 Propanal	7.3				乙腈 Acetonitrile	2.4		
2	乙醛 Acetaldehyde	1.9	7.5 ± 0.5	103		乙酸乙酯 Ethyl acetate	2.7		
	水汽 Water	3.64							

* 平均值 ± 标准偏差 (Average ± S. D.) ($n = 3$)。

References

- 1 Afkhami A, Parham H, Rezaei M. *Anal. Lett.*, **2000**, 33(3): 527 ~ 538
- 2 BI Ru-Qi(毕汝麒), XIA Zong-Xi(夏宗熙), WU Ting-Yu(吴廷余), GUO Meng-Lin(郭梦麟). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **1987**, 15(12): 1103 ~ 1105
- 3 ZHANK Yun(张云), HONG Qun-Fa(洪群发), XU Guo-Wang(许国旺), ZHANK Yu-Kui(张玉奎). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **1998**, 26(8): 950 ~ 954
- 4 Romeu-Nadal M, Castellote A I, López-Sabater M C. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1046(1-2): 235 ~ 239
- 5 Saitoh T, Suzuki S, Hiraide M. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1134(1-2): 38 ~ 44
- 6 Utsunomiya K, Nakagawa M, Tomiyama T, Yamamoto I, Matsuura Y, Chikamori S, Wada T, Yamashita N, Yamashita Y. *Sensors & Actuators B*, **1993**, 11(1-3): 441 ~ 445
- 7 Shi J J, Zhu Y F, Zhang X R, Baeyens W R G, Garcia-Campana A M. *Trac-Trends Anal. Chem.*, **2004**, 23(5): 351 ~ 360
- 8 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: S299 ~ S302
- 9 Zhu Y F, Shi J J, Zhang Z Y, Zhang C, Zhang X R. *Anal. Chem.*, **2002**, 74(1): 120 ~ 124
- 10 ZHOU Kao-Wen(周考文), ZHANG Xin-Rong(张新荣). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2004**, 32(1): 25 ~ 28
- 11 CAO Xiao-An(曹小安), ZHANK Zhen-Yu(张振宇), ZHANG Xin-Rong(张新荣). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2004**, 32(12): 1567 ~ 1570
- 12 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
- 13 Lv Y, Zhang S C, Liu G H, Huang M W, Zhang X R. *Anal. Chem.*, **2005**, 77(5): 1518 ~ 1525
- 14 Na N, Zhang S C, Wang S, Zhang X R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(45): 14420 ~ 14421
- 15 Wu Y Y, Na N, Zhang S, Wang X, Liu D, Zhang X R. *Anal. Chem.*, **2009**, 81(3): 961 ~ 966
- 16 Na N, Zhang S C, Wang X, Zhang X R. *Anal. Chem.*, **2009**, 81(6): 2092 ~ 2097

- 17 Wang X , Na N , Zhang S C , Wu Y Y , Zhang X R. *J. Am. Chem. Soc.* , **2007** , 129(19) : 6062 ~ 6063
- 18 Hu J , Xu K L , Jia Y Z , Lv Y , Li Y B , Hou X D. *Anal. Chem.* , **2008** , 80(21) : 7964 ~ 7969
- 19 Zhang L C , Zhou Q , Liu Z H , Hou X D , Li Y B , Lv Y. *Chem. Mater.* , **2009** , 21(21) : 5066 ~ 5071
- 20 Wu C C , Cao X A , Wen Q , Wang Z H , Gao Q Q , Zhu H C. *Talanta* , **2009** , 79(5) : 1223 ~ 1227
- 21 Cao X A , Wu W F , Chen N , Peng Y , Liu Y H. *Sens. Actuator B-Chem.* , **2009** , 137(1) : 83 ~ 87
- 22 Xie X W , Li Y , Liu Z Q , Haruta M , Shen W J. *Nature* , **2009** , 458(9) : 746 ~ 749
- 23 Lou X W , Deng D , Lee J Y , Feng J , Archer L A. *Adv. Mater.* , **2008** , 20(2) : 258 ~ 262
- 24 Martin-Gonzalez M S , Fernandez J F , Rubio-Marcos F , Lorite I , Costa-Kramer J L , Quesada A , Banares M A , Fierro J L G. *J. Appl. Phys.* , **2008** , 103(8) : 083905
- 25 Xuan Y L , Hu J , Xu K L , Hou X D , Lv Y. *Sens. Actuator B-Chem.* , **2009** , 136(1) : 218 ~ 223
- 26 Nakagawa M , Yamashita N , *Springer Ser. Chem. Sens. Biosens.* , **2005** , 3: 93 ~ 132
- 27 Potyrailo R A , Mirsky V M. *Chem. Rev.* , **2008** , 108(2) : 770 ~ 813

A Novel Propanal Sensor Based on Cataluminescence on Co_3O_4

DENG Hao , LÜ Yi*

(College of Chemistry , Sichuan University , Chengdu 610064)

Abstract On the basis of characteristic of cataluminescence (CTL) in the air on the surface of Co_3O_4 , a novel and sensitive sensor for the determination of propanal was developed. The CTL characteristics and the optimal conditions for the sensor , including Co_3O_4 morphology , air flow rate (400 mL/min) , working temperature (232 °C) and wavelength (490 nm) were investigated. Under the optimized conditions , the linear range of CTL intensity versus concentration of propanal was 0.3 – 171 mg/L ($r=0.9977$, $n=13$) , with a detection limit of 0.1 mg/L ($S/N=3$) . The relative standard deviation (RSD) for 4.8 mg/L propanal ($n=5$) was 1.8% . Interference experiment showed that there was no or weak response from common foreign substances , and the present sensor can be used for the continuous determination of 4.8 mg/L propanal more than 80 h over two weeks with a RSD of less than 5% . Meanwhile , this sensor was successfully applied to determine propanal in artificial samples with recoveries from 91% to 103% .

Keywords Cobalto-cobaltic oxide; Cataluminescence; Propanal; Gas sensor

(Received 20 January 2010; accepted 7 April 2010)

《稀土元素及其分析化学》

该书详述了稀土元素的基本性质、稀土化合物的性质与合成、稀土化学反应的基本原理与应用以及稀土分析化学的基本知识。全书内容包括稀土元素的电子结构和镧系收缩、磁学和光学性质、各价态化合物的性质、制备、分析及分析方法; 稀土金属的性质和制备; 稀土配位化学和稀土元素配合物的某些规律性。附所有稀土基本性质。

该书可作为有关院校稀土工程、冶金和化学、化工、材料类相关专业本科生及研究生的教学用书,也可作为有关人员学习稀土知识的参考资料。

该书由李梅、柳召刚等编著,化学工业出版社出版,定价39.00元。