

复合 ZrO_2/MgO 催化发光丙烯醛气体传感器

刘永慧 曹小安* 陈福高 张润坤

(广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要 设计了基于在纳米 ZrO_2 中掺杂 MgO 的催化发光传感器,以快速检测丙烯醛气体。与纯 ZrO_2 相比, MgO 的掺杂量为 5% 时,丙烯醛的催化发光强度增大了 1.8 倍,干扰气体乙醛的催化发光强度降为原来的约 1/7。传感器在波长 425 nm,温度 279 °C,流速 200 mL/min 条件下,对丙烯醛具有高灵敏度和选择性,发光强度与丙烯醛浓度在 5~5000 mL/m³ 范围内呈线性关系($r=0.9996$),检出限为 1.6 mL/m³,响应时间 12 s。浓度均为 1000 mL/m³ 的 10 种干扰气体通过传感器时,乙醛、甲醇、苯、甲苯和二甲苯的发光强度分别相当于丙烯醛的 6.1%, 2.9%, 2.5%, 2.5% 和 3.0%,其它气体不产生明显信号。本方法可方便、快速测定空气中丙烯醛气体。

关键词 催化发光; ZrO_2 ; 丙烯醛; 气体传感器

1 引言

丙烯醛产生于燃烧、机动车尾气、烹调油烟等^[1,2],是燃烧和火灾的主要污染物之一。具有细胞毒性,可引起 DNA 链的交联与断裂,是多种疾病的标志物。检测丙烯醛,在环境、医学方面具有重要意义。

现场检测空气中丙烯醛常用气体检测管,但是乙醛对检测产生较大干扰。非现场检测可以利用气相色谱直接进样,但样品不方便储存。一般利用 2,4-二硝基苯肼(DPNH)吸收空气中的丙烯醛,形成的丙烯醛腙(ACR-D),再用液相色谱或者分光光度法测定,但 ACR-D 易受其它醛类的影响使结果飘移^[3]。Seaman 等^[4]用焦亚硫酸钠吸收空气中的丙烯醛,用邻-五氟苯基羟胺(PFBHA)衍生化后利用 GC/ECNI MS 测定丙烯醛浓度。Uchiyama 等^[5]将硅胶颗粒依次用水、甲醛、乙腈洗涤,用 2,4-DPNH 盐酸及磷酸的丙酮溶液和乙腈浸泡,获得分别由 DPNH 和对苯二酚饱和的硅胶(DPNH-硅胶,对苯二酚-硅胶)。依次用对苯二酚-硅胶和 DPNH-硅胶吸附空气中的丙烯醛,用乙腈洗脱后,HPLC 分析。以上两种方法解决了传统 DPNH 吸收法的一些问题,但是采样和分析时间长,且涉及较多化学品的使用。

催化发光(CTL)是基于气-固表面的催化反应,除使用少量催化剂外,不涉及其它化学品的使用,因具有响应快、选择性高等特点而备受关注^[6~8]。纳米材料的发展为提高催化发光(CTL)传感器的灵敏度和选择性提供了空间^[9~11]。本研究利用复合 ZrO/MgO 作为 CTL 传感器的催化剂,设计了可实时检测气态丙烯醛的传感器,而且对常见干扰气体乙醛具有良好的选择性。

2 实验部分

2.1 实验装置

实验装置示意图见图 1,样品经空气载入反应室;反应器由表面均匀涂层催化材料的陶瓷管及石英管组成,可以在 150~400 °C 范围内调节反应温度;光信号由微弱发光检测仪(BPCL,中科院物理研究所)检测;滤波片的波长范围 400~535 nm。

2.2 材料与方法

ZrO_2/MgO 混合材料: ZrO_2 (上海珠尔纳高新粉体材料有限公司,平均粒度 10 nm,纯度 99.99%)与 MgO (北京纳辰科技发展有限公司,平均粒度 50 nm,纯度 99.99%)在去离子水中形成悬浮液,搅拌 30 min,离心,干燥,研磨,得到分散均匀的粉体。待用催化剂超声分散于乙醇中,分散均匀后取上清悬浊液,

2011-01-29 收稿;2011-05-20 接受

本文系国家自然科学基金(No. 21075024)、广东省自然科学基金(No. 8151009101000130)资助项目

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

在空气中挥发干燥,自然沉积于陶瓷加热管表面。

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku, DMAX-2400)和透射电子显微镜(TEM, Hitachi, H-7650)表征 ZrO_2 与 ZrO_2/MgO 。采用 GC(Ultra GC2000, Thermo)测定丙烯醛浓度,采用 Agilent 7890A 型 GC-MS 分析反应后尾气中的产物。

3 结果与讨论

3.1 催化发光材料

MgO , $\gamma-Al_2O_3$ 和 Y_2O_3 是常见的 CTL 材料,对多种有机物产生响应信号^[12~14]。在相同条件下, 35 °C 下气液平衡的 1 mL 丙烯醛饱和蒸气在 ZrO_2 , MgO , $ZrO_2/MgO(95:5, w/w)$, $\gamma-Al_2O_3$ 和 Y_2O_3 表面的 CTL 强度(以信噪比 S/N 表示)见表 1。在纯 ZrO_2 和 $ZrO_2/MgO(95:5, w/w)$ 表面的发光 S/N 最高,在其余催化剂表面的 S/N 较小甚至无明显信号。 ZrO_2 表面同时存在弱酸性和弱碱性位点,被认为是优良的催化剂,在 ZrO_2 中掺杂 MgO 可以提高 ZrO_2 的稳定性和定向催化能力^[15,16]。在不同 ZrO_2 和 MgO 含量的混合催化剂表面,丙烯醛和常见干扰气体乙醛的 CTL 信噪比(S/N)如图 2。相同条件下, MgO 含量为 5% (w/w) 时,丙烯醛的发光强度最大,比纯 ZrO_2 提高了 1.8 倍,同时乙醛的发光强度降到最小,约为纯 ZrO_2 的 1/7。表明 $ZrO_2/MgO(95:5, w/w)$ 作为丙烯醛传感器的 CTL 材料,可以同时提高传感器对丙烯醛的灵敏度和选择性。

表 1 丙烯醛气体在 5 种检测材料表面的催化发光强度(S/N)的比较

Table 1 Comparison of cataluminescence (CTL) intensity (S/N) of acrolein vapor on the sensing materials

材料 Material	ZrO_2	ZrO_2/MgO (95:5, w/w)	MgO	MgO/Y_2O_3	$\gamma-Al_2O_3$
信噪比 (S/N)	19.4	35	4.9	2.8	无信号 No signal

3.2 材料表征

ZrO_2 和 $ZrO_2/MgO(95:5, w/w)$ 的 XRD 和 TEM 表征结果见图 3a 和 b。由图 3a 可见,未出现 MgO 的明显衍射峰。这与其他研究结果类似。Gocmez 等^[17]发现,在 ZrO_2/MgO 固体溶液中, MgO 含量大于 15% (w/w) 时,在 XRD 衍射图中才出现 MgO 的衍射峰。Li 等^[18]发现,在 ZrO_2/MgO 复合催化剂中, MgO 含量低于 6% (w/w) 时,XRD 不能区分纯 ZrO_2 和 ZrO_2/MgO 。由图 3b 可见,在 ZrO_2 中掺杂 MgO 后, MgO 分散于 ZrO_2 颗粒的表面。

3.3 催化发光条件优化 催化温度、载气流速对 CTL 强度和 S/N 有明显影响。温度低,催化剂活性低,产生的光信号小;温度升高,CTL 信号增加,但是由热辐射产生的信号也增加,因而相对发光强度和 S/N 随反应温度的增加一般有最佳值。CTL 较佳波长因催化剂和反应物的不同而有所差异。丙烯醛在 ZrO_2 和 MgO 表面催化发光的条件优化结果如图 4 所示,可以看出较佳 CTL 条件为:温度 279 °C;波长 425 nm;空气流速 200 mL/min。

3.4 传感器寿命和选择性 在优化条件下,在反应室中连续 100 h 通过 1000 mL/ m^3 的丙烯醛气体,每隔 25 h 测定 CTL 强度,5 次测定结果的相对标准偏差为 3.3%,发光强度无明显降低,表明传感器具有较长的使用寿命。这是由于传感器是基于纳米材料的催化作用机理,材料无显著消耗。

在优化条件下,浓度均为 1000 mL/ m^3 的 10 种干扰气体(甲醇、乙醇、乙二醇、甲酸、乙酸、甲醛、乙醛、苯、甲苯和二甲苯)分别通过传感器时,乙醛、甲醇、苯、甲苯和二甲苯的发光信号分别相当于同浓度丙烯醛气体的 6.1%, 2.9%, 2.5%, 2.5% 和 3.0%,其它气体无明显信号(见表 2),体系对丙烯醛具有较好的选择性。

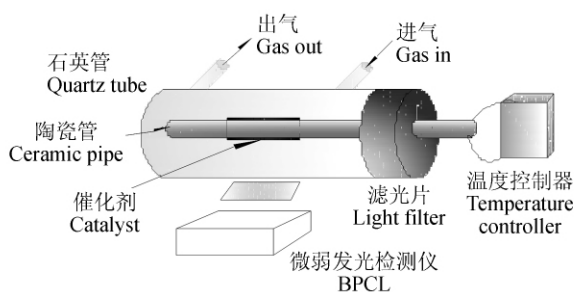


图 1 催化发光传感器示意图

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

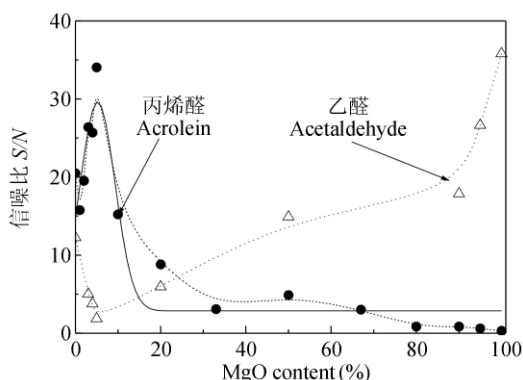


图 2 MgO 含量对催化发光强度的影响

Fig. 2 Effect of doping quantity of MgO on cataluminescence intensity

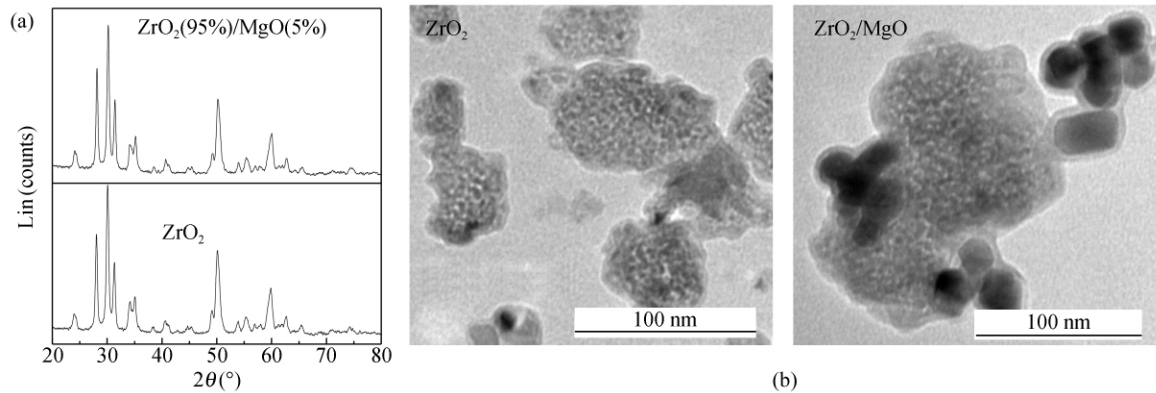


图 3 ZrO₂和 ZrO₂/MgO(95:5, w/w) 的 X 射线衍射图(a)和 TEM 图(b)

Fig. 3 X-Ray diffraction pattern (a) and TEM micrographs (b) of ZrO₂ and ZrO₂/MgO(95:5, w/w)

表 2 ZrO₂/MgO (95:5, w/w)表面气体相对发光强度比较

Table 2 Comparison of relative luminescence intensity on the surface of ZrO₂/MgO (95:5)

物质 Compound	比例 Ratio (%)	物质 Compound	比例 Ratio (%)	物质 Compound	比例 Ratio (%)
甲醛 Methanol	ND*	乙醇 Ethanol	ND	二甲苯 Xylene	3.0
乙酸 Acetic acid	ND	甲醇 Methanol	2.8	乙醛 Ethylal	6.0
甲酸 Formic acid	ND	苯 Benzene	2.5	丙烯醛 Acrolein	100
乙二醇 Glycol	ND	甲苯 Toluene	2.5		

* ND-无明显信号 (Signal non-detectable)。

3.5 工作曲线及检出限

在优化条件下,丙烯醛的 CTL 强度与浓度关系如图 5 所示,在 5~5000 mL/m³ 范围内呈线性相关 $I=1.236C-60.23$ (I 为 CTL 强度, C 为丙烯醛浓度 V/V), $r=0.9996$, 检出限为 1.65 mL/m³, 略低于常见丙烯醛气体检测管的检出限(一般为 2.0~3.0 mL/m³)。在 650 s 内 5 次重复注射 3000 mL/m³ 丙烯醛的标准偏差(RSD, $n=5$)为 1.92%。不同浓度丙烯醛的响应曲线形状相似,通入丙烯醛气体后约 12 s 后,发光强度达到最大值,表明传感器对丙烯醛气体有快速反应性能。

3.6 样品分析

从某个可能存在丙烯醛的铸造车间取空气样品,利用 GC 未检测到丙烯醛。在样品中加入丙烯醛、苯、甲醛和乙醛,形成不同含量的加标样品。CTL 传感器的检测结果如表 3 所示,丙烯醛回收率($n=7$)为 94.7%~101.6%。

表 3 丙烯醛样品分析

Table 3 Analysis of Acrolein samples

样品号 Sample No.	组成 Compositions	标准值 Standard values (mL/m ³)	测量值 Measured values (mL/m ³ , $n=7$)	回收率 Recovery (%)
1	丙烯醛 Acrolein	1000	950.0±9.6	95.0
2	丙烯醛 Acrolein	1000	947.2±8.8	94.7
	苯 Benzene	500		
3	丙烯醛 Acrolein	1000	987.3±8.3	98.7
	苯 Benzene	500		
4	甲醛 Formaldehyde	500	1015.8±7.1	101.6
	丙烯醛 Acrolein	1000		
	苯 Benzene	500		
	乙醛 Acetaldehyde	1000		

3.7 催化发光机理探讨

目前尚未见关于丙烯醛 CTL 机理的报道。Haas 等^[19]在丙烯醛光解过程中检测到 CH₂=CH₂,

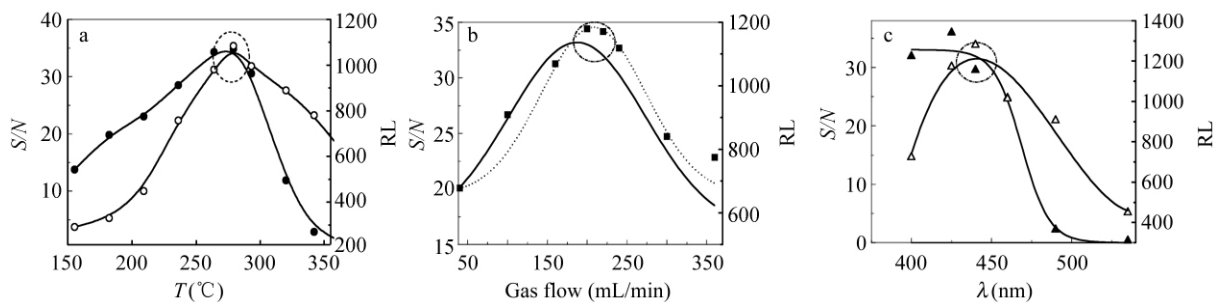


图 4 丙烯醛在 $ZrO_2/MgO(95:5, w/w)$ 表面催化发光条件选择

Fig. 4 Optimization of luminescence conditions of acrolein on $ZrO_2/MgO(95:5, w/w)$

RL. 相对发光强度, S/N . 信噪比. RL-Relative luminescent intensity, S/N -Signal noise ratio.

CO , $CH_2=CH\cdot$ 和 $HCO\cdot$ 等物质。李来才等^[20]通过计算认为,丙烯醛(CH_2CHCHO)在 193 nm 波长的光激发下,脱羰基生成 CH_2CH_2 和 CH_3CH , CH_3CH 很快重组为 CH_2CH_2 , 所以光解产物中只能检测到 CH_2CH_2 和 CO 。本研究用 GC-MS 检测到丙烯醛在 ZrO_2/MgO 表面催化反应的产物主要有 CO_2 , CH_3CHO , CH_3OH , C_2H_5OH 和 CH_3COOH 等,如图 6 所示,未检测到 CH_2CH_2 和 CO 。推测与光解过程不同, CH_2CHCHO 在催化剂表面主要脱羰生成 CO 和不稳定的 CH_3CH , CH_3CH 快速生成 CH_3CHO , 并进一步生成 CH_3COOH , CH_3COOH 可以继续脱羰基生成 CO 和 CH_3OH , CO 快速生成 CO_2 。空气中的 H_2O 在催化剂表面生成 $OH\cdot$, 可能会存在 $OH\cdot$ 驱动的 CH_2CHCHO 的分解反应^[21], 生成 C_2H_5OH 。CTL 信号主要由激发态 CO_2 和其它产物返回基态时释放。

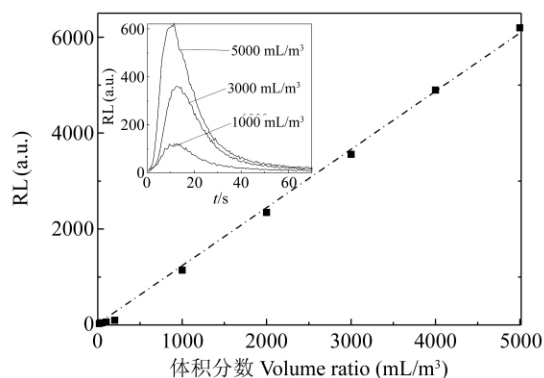


图 5 丙烯醛体积浓度和相对发光强度(RL)工作曲线

Fig. 5 Calibration curve of relative luminescence intensity (RL) v. s. acrolein concentration

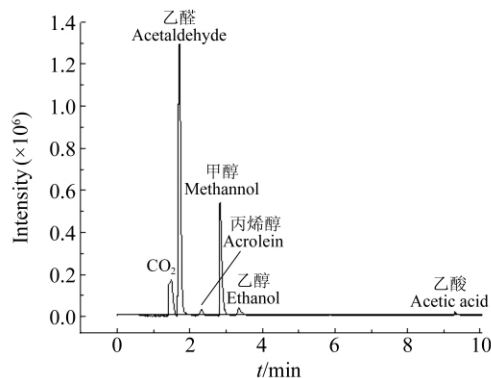


图 6 丙烯醛氧化产物 GC-MS 检测分析

Fig. 6 Analysis of oxidant products with GC-MS

References

- 1 YANG Dan-Feng, XI Zhu-Ge, ZHANG Hua-Shan, LI Guan-Xian, LIANG Zeng-Hui (杨丹凤, 袭著革, 张华山, 李官贤, 梁增辉). *Chin. J. Public Health* (中国公共卫生学报), **1999**, 18(2): 110~111
- 2 Faroon O, Roney N, Taylor J, Ashizawa A, Lumpkin M H, Plewak D J. *Toxicol. Ind. Health.*, **2008**, 24(7): 447~490
- 3 Olivella S, Sole A. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, 4(6): 1549~9618
- 4 Seaman V Y, Charles M J, Cahill T M. *Anal. Chem.*, **2006**, 78(7): 2405~2412
- 5 Uchiyama S, Inaba Y, Kunugita N J. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(26): 4383~4388
- 6 Zhu Y F, Shi J J, Zhang Z Y, Zhang S C, Zhang X R. *Anal. Chem.*, **2002**, 74(1): 120~124
- 7 Lv Y, Zhang S C, Liu G H, Huang M W, Zhang X R. *Anal. Chem.*, **2005**, 77(5): 1518~1525
- 8 Mohammad R A, Na N, Wen F, Zhang S C, Zhang X R. *Anal. Chem.*, **2010**, 82(9): 3457~3459
- 9 Shi J J, Zhu Y F, Zhang X R, Willy R G B, Ana M G. *Trends. Anal. Chem.*, **2004**, 23(5): 351~360

- 10 ZHANG Run-Kun, CAO Xiao-An, CHEN Hui-Ling, WANG Wei-Feng, TAO Ying(张润坤, 曹小安, 陈穗玲, 王伟锋, 陶颖). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2010**, 38(4): 589~592
- 11 Zhou Q, Zhang C L, Fan H Y, Wu L, Lv Y. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **2010**, 144(1): 192~197
- 12 Tao Y, Cao X A, Peng Y, Liu Y H. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **2010**, 148(1): 292~297
- 13 Yu C, Liu G H, Zuo B L, Tang Y J, Zhang T. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 618(2): 204~209
- 14 RAO Zhi-Ming, CAI Ya-Ping, FANG Liang-Zhou(饶志明, 蔡亚萍, 方良周). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(6): 832~834
- 15 Aramendia M A, Borau V, Jimenez C. *Colloid Surface A*, **2004**, 234(1-3): 17-25
- 16 Joshi V Y, Sawant M R. *Catal Commun.*, **2008**, 8(12): 1910~1916
- 17 Gocmez H, Fujimori H. *Mater. Sci. Eng. B-Adv*, **2008**, 148(1-3): 226~229
- 18 Li F, Wang Y J, Xue W, Zhao X Q. *J. Chem Technol Biot.*, **2007**, 82(2): 209~213
- 19 Haas B M, Minton T K, Felder P, Huber J R. *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95(13): 5149~5159
- 20 LI Lai-Cai, HUANG Zhong-Ping, TANG Zuo-Hua(李来才, 黄忠平, 唐作华). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), **1998**, 56(8): 742~746
- 21 Asatryan R, Silva D G, Bozzelli J W. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114(32): 8302~8311

A Gaseous Acrolein Sensor Based on Cataluminescence Using ZrO_2/MgO Composite

LIU Yong-Hui, CAO Xiao-An*, CHEN Fu-Gao, ZHANG Run-Kun

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

Abstract A new cataluminescence (CTL) sensor using nanosized ZrO_2 doped with MgO was developed to monitor gaseous acrolein promptly. When the mass content of MgO was about 5%, acrolein CTL intensity over ZrO_2/MgO was 1.8 times higher than that of pure ZrO_2 , moreover, the CTL intensity of acetaldehyde, a main disturbing material was only about one 7th of pure ZrO_2 . The proposed sensor showed high sensitivity and selectivity to acrolein at optimal conditions of: temperature at 279 °C, wavelength at 425 nm; and gas flow rate at 200 mL/min. Under the optimal condition, the linear range of the CTL sensor versus acrolein concentration was 5–5000 mL/m³, with a detection limit of 1.65 mL/m³ and response time of 12 s. Among ten tested species under the concentration of 1000 mL/m³, the CTL intensity of acetaldehyde, methanol, benzene, toluene, dimethylbenzene were only 6.1%, 2.9%, 2.5%, 2.5%, 3.0% of acrolein, respectively, while no obvious signal was monitored for the others. The sensor can be applied to facilitate rapid detection of acrolein in the air.

Keywords Cataluminescence; Zirconium dioxide; Acrolein; Gas sensor

(Received 29 January 2011, Accepted 20 May 2011)