

• 研究论文 •

基于 $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 粉体催化发光甲醇气体传感器的研究

饶志明* 谢静宜 刘林洁 曾玉云 蔡文联

(漳州师范学院化学与环境科学系 漳州 363000)

摘要 发现当甲醇气体通过 $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (质量比为 3 : 1) 粉体表面时, 可被空气中的 O_2 催化氧化产生强烈的化学发光, 基于此研制了一种新型的甲醇气体传感器. 此传感器对甲醇的检测具有较高灵敏度和较强的选择性. 在波长 490 nm 处进行定量分析, 催化发光强度与甲醇浓度在一定范围内呈良好的线性关系, 其线性范围为 $25.74\sim 12870 \text{ mg/m}^3$ ($r=0.9995, n=8$); 检出限为 8.58 mg/m^3 (信噪比=3). 外来物质如正己烷、三氯甲烷、苯、无水乙醇、甲醛、丙酮、氨、甲苯与甲醇共存时, 除了丙酮、乙醇和氨分别引起干扰外, 苯与其它气体不干扰测定. 该传感器工作时间可持续 80 h 以上, 是一种长寿命的、性能稳定的气体传感器, 并成功地实现了对甲醇气体的实时在线检测.

关键词 催化发光; 甲醇; 气体传感器; $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 粉体

Study on Gaseous Methanol Sensor Utilizing Cataluminescence of $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Powder

RAO, Zhi-Ming* XIE, Jing-Yi LIU, Lin-Jie ZENG, Yu-Yun CAI, Wen-Lian

(Department of Chemistry and Environmental Science, Zhangzhou Normal College, Zhangzhou 363000)

Abstract When it passed over the surface of $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ with the mass ratio of 3 : 1, methanol gas was catalytically oxidized by O_2 in air that resulted in intensive chemiluminescence (CL). A novel methanol gas sensor based on this kind of CL was developed. The results showed that the sensor was of high sensitivity and selectivity to the determination of methanol gas. Quantitative analysis was performed at the wavelength of 490 nm. Under the optimized conditions, the linear range of cataluminescent (CTL) intensity versus concentration of methanol vapor was from 25.74 to 12870 mg/m^3 ($r=0.9995, n=8$), with a detection limit of 8.58 mg/m^3 (the signal-to-noise ratio was 3). No interference signals were observed while the added substances passed through the sensor, such as cyclohexane, *n*-hexane, chloroform, benzene, ethanol, formaldehyde, acetone, ammonia and toluene, except acetone, ethanol and ammonia. The gas sensor could be working for more than 80 h and showed the longevity and steady performance and was applied to the online determination of methanol successfully.

Keywords cataluminescence; methanol; gas sensor; $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ powder

1976 年, Breyse 等^[1]发现 CO 在 ThO_2 表面的化学发光现象, 由于发光是在催化过程中产生的, 因而将其命名为催化发光(Cataluminescence). 催化发光传感器发展于 20 世纪 90 年代, Nakagawa 等^[2,3]基于一些醇、酮类的有机化合物在具有催化活性的固体材料 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面发生氧化反应产生化学发光的现象而设计了检测气体

的几种催化发光传感器. 但由于所采用的材料只局限于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体, 应用面很窄. 张新荣等^[4~6]提出利用纳米材料催化发光的特性来检测某些有毒气体, 并取得了一系列的突破性进展, 从而拓宽了用于气体识别和检测的催化发光材料的选择范围. 但是通过实验我们发现, 催化发光传感器的研制, 不论使用的是纳米材料或是一般

* E-mail: raozhm@163.com

Received July 11, 2006; revised October 8, 2006; accepted November 8, 2006.

的粉体材料, 关键在于这种材料对待测气体必须十分敏感. 本文基于 TiO_2 粉体材料(掺杂 Y_2O_3 粉体)对甲醇气体的催化发光特性, 成功研制了检测痕量甲醇气体的传感器.

甲醇毒性中等, 可经呼吸道、皮肤、消化道进入体内. 职业中毒以呼吸道为主. 甲醇为神经毒物, 有明显的麻醉作用, 特别对视神经、视网膜有特殊选择作用. 反复接触中等浓度甲醇可致暂时或永久性视力障碍和失明. 甲醇的毒作用带窄, 因此急性中毒后果严重, 往往造成死亡. 其急性职业中毒, 有一定的潜伏期, 中毒表现与醉酒相似. 根据动物实验结果推至人在接触 $28\sim 46\text{ mL/m}^3$ 的甲醇蒸气中 $30\sim 60\text{ min}$ 是危险的. 甲醇与其他醇类不同, 在体内氧化缓慢, 有明显的蓄积作用. 当缺乏防护时, 在超过国家卫生标准的环境中工作可渐致慢性中毒.

因此, 对室内空气中微量甲醇的测定及室内空气质量评价具有重要的社会意义. 我国有关甲醇的卫生标准如下: 车间空气中甲醇最高容许浓度为 50.05 mg/m^3 .

测定空气中甲醇有色谱法^[7-10]、电化学法^[11,12]、分光光度法^[13]等. 在短期内, 分光光度法或其改进方法仍然在甲醇监测方法中占有重要地位, 但难于实现实时在线检测. 色谱技术在甲醇监测中的应用将随着其本身的发展而不断加强, 在很长的时间内, 色谱方法仍然是解决复杂组分同时分离分析的最有效手段, 但仪器昂贵、操作复杂. 总之, 发展灵敏度高、选择性好和能够实现现场分析或长期稳定地实时在线监测的新方法和新仪器将是空气中甲醇监测研究的一个重要方向. 化学发光分析法具有灵敏度高、线性范围宽、仪器简单、操作简便等特点, 已广泛地应用于环境、临床、食品和工业分析中^[14,15].

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

BPCL 微弱发光测量仪(中国科学院生物物理研究所), GA2000A 低噪音空气泵(北京中兴汇利科技发展有限公司), 微量进样器(上海高鸽工贸有限公司), 数显恒温水浴锅(江苏省金坛市江南仪器厂), DMLB-2 徕卡生物显微镜(德国徕卡 Leica).

仪器装置包括以下 4 个系统: (1)反应系统由表面烧结一层粉体的陶瓷加热管及石英管(有气体进出口)组成; (2)程序升温系统控制和调节反应器的温度; (3)采用 10 种滤波片, 波长分布为 $400\sim 640\text{ nm}$, 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用于检测和处理微弱化学发光信号. 反应系统见图 1.

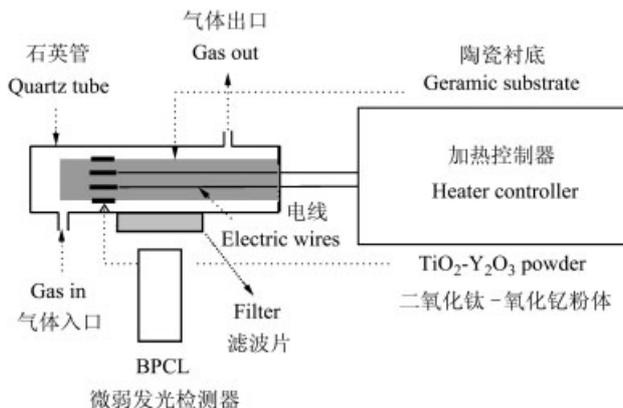


图 1 催化发光反应系统示意图

Figure 1 Schematic diagram of the cataluminescence (CTL) sensing system

主要试剂: 二氧化钛(TiO_2 , 分析纯, 广东汕头市西陇化工厂), 氧化钇(Y_2O_3 , 分析纯, 上海试剂厂), 甲醇(CH_3OH , 分析纯, 华东试剂工业公司).

1.2 检测方法

从反应器入口处以 10 mL/min 的稳定流速将纯净空气经进样阀通过该反应室, 测量时将反应室温度控制在 $185\text{ }^\circ\text{C}$, 用微量注射器将一定量的甲醇溶液注入进样阀, 经气化后由空气载带进入反应室, 产生的催化发光信号用光电检测及数据处理系统进行检测和处理. Leica DMLB 生物显微镜用来分析粉体的粒径.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 , Y_2O_3 粉体的粒径

TiO_2 , Y_2O_3 粉体经徕卡生物显微镜分析(放大 4000 倍), 平均粒径分别约为 $1, 1.25\text{ }\mu\text{m}$, 见图 2 和图 3.

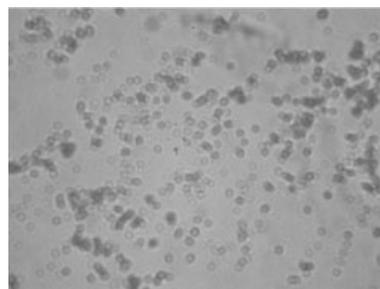


图 2 TiO_2 粉体的徕卡生物显微镜照片

Figure 2 Leica biomicroscopy photo of TiO_2 powder

2.2 催化发光材料的选择

将 $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 等粉体分别作为甲醇气体的催化发光材料进行了比较. 实验结果表明: 使用 $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 作为催化发光材料, 发光信号最强. 实验研究了不同粉体对

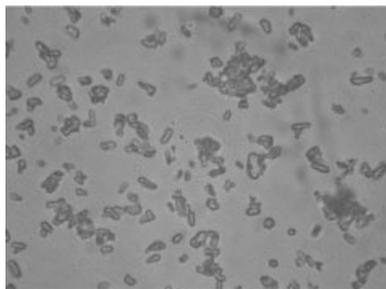


图3 Y₂O₃ 粉体的徕卡生物显微镜照片

Figure 3 Leica biomicroscopy photo of Y₂O₃ powder

发光强度的影响,发现当 TiO₂-Y₂O₃ 的质量比为 3 : 1 的时候,同浓度的甲醇气体发光强度达到最大(见表 1). 在以后的实验中均采用此混合比例的粉体进行研究.

2.3 催化发光响应曲线

以 10 mL/min 的空气流速往反应器入口处通入不同浓度的甲醇气体,控制测量温度为 185 °C,测量波长为 490 nm,绘制催化发光响应曲线(见图 4),由图 4 可知,发光响应信号随浓度增加而增加,但曲线形状是相似的. 通入甲醇气体 4 s 后即出现最大峰值,表明该传感

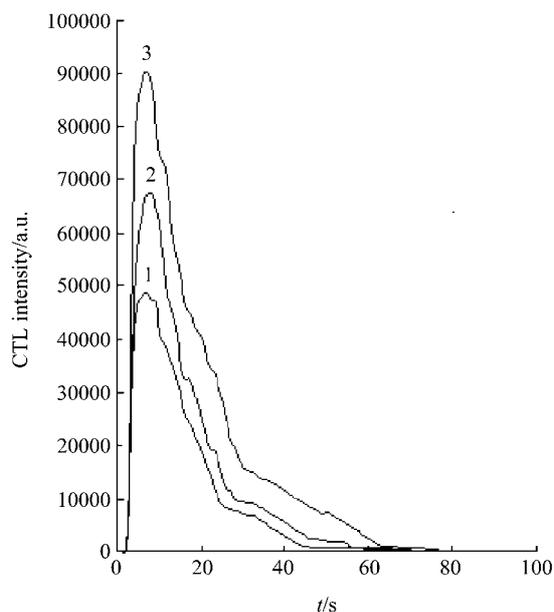


图4 3种不同浓度甲醇的化学发光响应曲线

Figure 4 CTL response profiles of different concentration of methanol

concentration of methanol: (1) 2574 mg/m³, (2) 5148 mg/m³, (3) 102960 mg/m³

表1 甲醇在不同组分的粉体上产生催化发光强度的比较^a

Table 1 Comparison of CTL intensity of methanol on the different powder

Powder	TiO ₂ -Y ₂ O ₃ (3 : 1)	TiO ₂ -Al ₂ O ₃ (1 : 1)	Al ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ (3 : 1)	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -Y ₂ O ₃ (1 : 1 : 1)	Y ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ (1 : 1)
Relative CTL intensity	9185	2014	0	1531	1733

^a 甲醇浓度(concentration of methanol)为 1287 mg/m³, 温度(Temperature)为 185 °C, 采用 490 nm 滤光片(Filter).

器对甲醇气体有快速响应. 曲线发光强度的半衰期约为 2 s.

2.4 最佳发光波长的选择

实验发现,甲醇气体通过 TiO₂-Y₂O₃ 粉体表面时发射光的强度随波长而变化,图 5 是浓度为 1287 mg/m³ 的甲醇气体在载气流速为 10 mL/m³, 测定温度为 185 °C 时,采用波长分布为 400~640 nm 的 10 种干涉滤光片测量这一反应的催化发光光谱. 由图 5 可知,在 490 nm 处发光强度达到最大,因此,在以后的测量中固定 490 nm 作为最佳测量波长.

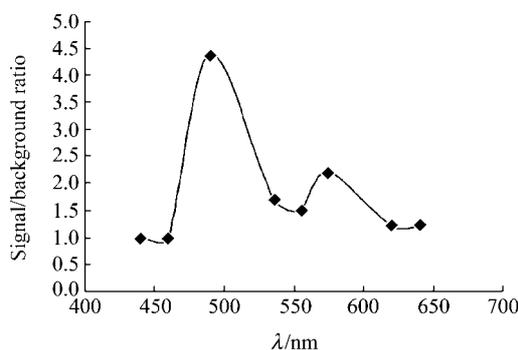


图5 甲醇气体在 TiO₂-Y₂O₃ 粉体上的催化发光光谱图

Figure 5 CTL spectrum of methanol on TiO₂-Y₂O₃ powder surface

2.5 催化发光温度的选择

在 490 nm 波长处,在空气流速为 10 mL/min 条件下考察了浓度为 1287 mg/m³ 甲醇气体的工作温度,结果见图 6. 实验表明,在 185 °C 时发光强度可达最强,所以在以后的实验中均固定 185 °C 作为最佳测量温度.

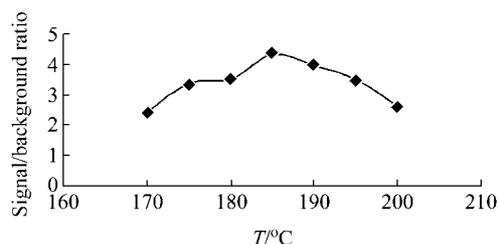


图6 甲醇气体的催化发光强度与温度的关系曲线

Figure 6 Temperature dependence of the CTL intensity of methanol vapor

实验中还发现如果在检测前将甲醇预加热到 81 °C 会极大提高催化发光强度, 从而可以有效提高传感器的灵敏度, 在同条件下做空白实验无催化发光信号.

2.6 载气流速的影响

在 185 °C, 490 nm 波长处测定了浓度为 1287 mg/m³ 甲醇气体的载气流速影响催化发光的强度, 实验发现当载气流速较低时, 发光信号较低, 随载气流速增强, 发光信号也随之增高, 载气流在 10 mL/min 左右时发光强度达到饱和值而且灵敏度较高. 因此, 选择 10 mL/min 为本实验的载气流速.

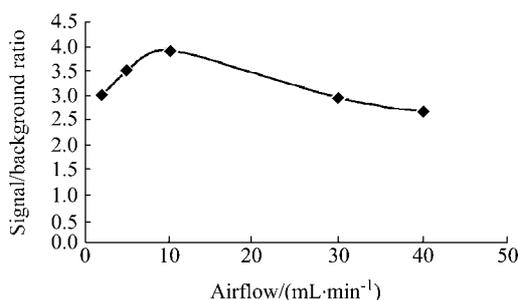


图7 载气流速对甲醇气体催化发光强度的影响

Figure 7 Effect of flow rate on CTL intensity of methanol

2.7 工作曲线及检出限

在上述最佳的测定条件下研究了化学发光强度与甲醇浓度的关系, 发现在 25.74~12870 mg/m³ 范围内甲醇气体浓度与化学发光强度呈良好的线性关系. 回归方程为 $I=3.81375C+1.79382$ (I 为 CTL 强度, C 为甲醇气体浓度); 线性相关系数 $r=0.9995$; 检出限为 8.58 mg/m³. 对甲醇气体发光强度平行测定了 11 次, 其相对标准偏差为 2.5%.

2.8 传感器的寿命

该传感器工作时间可持续 80 h 以上, 其催化发光强度没有明显变化, 表明这种基于 TiO₂-Y₂O₃ 粉体的传感器是一种长寿命的化学发光传感器.

2.9 选择性

众所周知, 选择性对气体传感器来说很重要, 为此, 本研究试验了正己烷、三氯甲烷、苯、乙醇、甲醛、丙酮、氨、甲苯等气体与甲醇气体同浓度共存时(1287 mg/m³)对本体系发光强度的影响. 结果表明, 除了乙醇引起约 10.7%的正干扰, 丙酮引起约 19.6%的正干扰, 氨引起约为 17.1%的负干扰外, 苯等其它气体不干扰测定.

2.10 样品分析

为了实现在有其它微量杂质气体存在下对甲醇的检测, 人工合成了两种含有甲醇、苯、甲醛和氨的气体

样品, 其方法是用微量注射器精确取样(分析纯的液态试剂)注入固定容积、干净的瓶子里进行配气(完全气化), 然后根据加入的该试剂的质量与瓶子的容积换算成常温常压下(298 K, 1.01×10⁵ Pa)相应的气体密度(mg/m³). 另外, 本实验主要是通过接有 70%硫酸的洗气装置来吸收氨等杂质气体, 进行了两组混合气体的样品分析, 包括甲醇、甲醛、氨、苯几种主要室内污染气体. 分析结果如表 2 所示, 甲醇的回收率分别为 104%和 101%, 结果满意.

表2 甲醇气体样品的分析^a

Table 2 Methanol gas analysis in artificial samples

Sample No	Composition	Concentration/(mg·m ⁻³)	Measured value/(mg·m ⁻³), (n=5)	Recovery/%
1	Methanol	514.80	535.11±9.72	104
	Ammonia	11.44	—	
	Formaldehyde	11.44	—	
2	Methanol	514.80	517.80±12.58	101
	Benzene	11.44	—	
	Ammonia	11.44	—	

^a The condition of the analysis in gas samples is 1.01×10⁵ Pa and 298 K, and the concentration of every composition in artificial sample is conversion by analytical reagent.

3 结论

初次研究了甲醇在催化剂(TiO₂-Y₂O₃)上的催化发光行为, 据此设计了一种甲醇传感器, 此传感器对甲醇具有较高的灵敏度和较好的选择性, 响应速度快, 工作时间可持续 80 h 以上, 是一种长寿命、性能稳定的气体传感器, 并能实现实时在线检测. 今后, 还可以通过选择新的催化剂来进一步提高此传感器的灵敏度和选择性. 另外, 甲醇的催化发光机理有待探索.

致谢 本文得到了清华大学张新荣教授的悉心指导和帮助, 在此表示衷心的感谢!

References

- Breyse, M.; Claudel, B.; Faure, L.; Guenin, M.; Williams, R. J. *J. Catal.* **1976**, *45*, 137.
- Nakagawa, M.; Yamamoto, I.; Yamashita, N. *Sens. Actuators, B* **1995**, *24*, 790.
- Nakagawa, M.; Yamamoto, I.; Yamashita, N. *Sens. Actuators, B* **1998**, *51*, 159.
- Zhang, Z.-Y.; Ke, X.; Willy, R. G. Baeyens; Zhang, X.-R. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *535*, 145.
- Zhang, Z.-Y.; Jiang, H.-J.; Xing, Z.; Zhang, X.-R. *Sens. Actuators, B* **2004**, *102*, 155.
- Rao, Z.-M.; Shi, J.-J.; Zhang, X.-R. *Acta Chim. Sinica* **2002**,

- 60(9), 1668 (in Chinese).
(饶志明, 施进军, 张新荣, 化学学报, **2002**, 60(9), 1668.)
- 7 Ma, N. *Nitrogenous Fertilizer Progress* **2004**, 62 (in Chinese).
(马宁, 中氮肥, **2004**, 62.)
- 8 Liu, W.-W.; Zong, R.-F. *Occup. Health* **2005**, 21, 1333 (in Chinese).
(刘文卫, 宗荣芬, 职业与健康, **2005**, 21, 1333.)
- 9 Zhao, B.-H.; Zhang, H. *Anhui Prev. Med.* **1999**, 5, 290 (in Chinese).
(赵本海, 张辉, 安徽预防医学杂志, **1999**, 5, 290.)
- 10 Xu, C.-Y.; Guo, J.; Han, S.-X.; Liang, Y.-Y.; Wang, L.; Cao, N.-B. *Chin. J. Health Lab. Technol.* **2005**, 15, 954 (in Chinese).
(许彩芸, 郭建, 韩淑霞, 梁玉英, 王岚, 曹乃斌, 中国卫生检验杂志, **2005**, 15, 954.)
- 11 Liao, F.; He, X.-Y.; Cai, Z.-C. *J. Hebei Normal Univ. Sci. Technol. College* **2005**, 19, 16 (in Chinese).
(廖钊, 何晓英, 蔡铎昌, 河北科技师范学院学报, **2005**, 19, 16.)
- 12 He, X.-Y.; Zhu, W.-S.; Zhu, L.; Dong, J.; Cai, Z.-C. *Chem. Res. Appl.* **2005**, 17, 520 (in Chinese).
(何晓英, 朱文帅, 朱林, 董军, 蔡铎昌, 化学研究与应用, **2005**, 17, 520.)
- 13 Zhou, Z.-Y. *Anhui Chem. Ind.* **2003**, 54 (in Chinese).
(周志英, 安徽化工, **2003**, 54.)
- 14 Zhao, L.-X.; Li, Z.-J.; Wei, Y.-L.; Lin, J.-M. *World SCI-Tech. R&D.* **2004**, 26(4), 24 (in Chinese).
(赵利霞, 李振甲, 魏彦林, 林金明, 世界科技研究与发展, **2004**, 26(4), 24.)
- 15 Lin, J.-M. *Chemiluminescence—Basic Principle and Applications*, Chemical Industry Press, Beijing, **2004**, pp. 1~10 (in Chinese).
(林金明, 化学发光基础理论与应用, 化学工业出版社, 北京, **2004**, pp. 1~10.)

(A0607112 ZHAO, X. J.; FAN, Y. Y.)