

基于提取两级催化发光信号以鉴别醚蒸气的传感器

陈景林 曹小安* 邢锐雅 许凌 刘永慧 曾嘉仪

(广州大学环境科学与工程学院 广州 510006)

摘要 本研究基于两个催化敏感材料,建立了一种鉴别不同醚蒸气的新方法.分别让四种醚蒸气经过纳米 MgO(或 ZrO₂)表面进行催化发光(Cataluminescence, CTL)反应(称其为一级反应),产生 CTL 响应信号 I_1 .再让反应后的尾气作为新的反应物经过纳米 MgO(或 ZrO₂)表面进行 CTL 反应(称其为二级反应),产生新的 CTL 响应信号 I_2 .实验发现:在波长 425 nm、流速 220 mL/min、温度 240 °C 的检测条件下,四种醚蒸气分别依次经过 MgO-MgO 和 ZrO₂-MgO 材料时产生的一、二级 CTL 信号比值 I_1/I_2 是常数,不随浓度变化而变化,可以鉴别和区分不同的醚蒸气.通过改变分析气体流经 ZrO₂-MgO 的方向,可以得到每种醚蒸气的四组 CTL 强度比值 I_1/I_2 ,据此可获得多维信息来增强传感器鉴别醚蒸气的能力.该传感器具有稳定性好、造价低和鉴别能力强的优点.

关键词 催化发光; 化学发光; 醚蒸气; 鉴别; 传感器

A Sensor System for Identifying Ether Vapors Based on Extracting Two-stage Cataluminescence Signals

Chen, Jinglin Cao, Xiaolan* Xing, Ruiya Xu, Ling Liu, Yonghui Zeng, Jiayi

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

Abstract The study established a new method of identifying different ether vapors by detecting the cataluminescence (CTL) intensities of both ether vapors and its reaction residual gas (including undecomposed analytes and reaction products) on two catalytic materials. In our work, we designed a sensor system: two cylindrical ceramic heaters (inner diameter=4 mm, length=8 cm) sintered with nanosized MgO or ZrO₂ about 0.2 mm thick on the surface were placed into two quartz tubes (diameter=1 cm, length=10 cm) respectively (the catalytic materials could be the same or different on two ceramic heaters). Two quartz tubes were connected by a polytetrafluoroethylene (PTFE) tube (35 m×0.4 mm×0.3 mm) which ensured that the signal peaks of each ether vapor and its reaction residual gas could be separated. Four kinds of ether vapors (dimethyl ether, ethyl ether, isopropyl ether and *n*-butyl ether) were investigated in the sensor system. Firstly, CTL signal I_1 was generated when each ether vapor passed through nano-MgO or ZrO₂ (the first order reaction). Then residual gas from first reaction was regarded as a new reactant and continued to be oxidized on nano-MgO or ZrO₂, generating new CTL signal I_2 (the second order reaction). The CTL signals were measured using a photomultiplier in the BPCL Ultra Weak CTL Analyzer, and the data was processed by Origin 7.5. It was found that for each ether vapor the ratio of luminescent response signals (I_1/I_2) was constant despite different concentrations of ether vapor under the optimal conditions of wavelength of 425 nm, temperature of 240 °C, and flow rate of 220 mL/min. Therefore the sensor could identify and distinguish different ether vapor. In the research, we obtained four groups of I_1/I_2 values for each ether vapor by changing the direction of gas flow passing through ZrO₂ or MgO (four groups: MgO-MgO, MgO-ZrO₂, ZrO₂-ZrO₂ and ZrO₂-MgO). According to different luminescent intensity ratios of ether vapor on different combinations of sensitive materials, we could enhance the sensor's capacity of distinguishing different kinds of ether vapor by collecting multidimensional data and information. The linear range of four ether vapors was 50~1000 ppm and the detection limits were below the allowable concentration of ether vapor in the air. Furthermore, some common pollutants in the air such as formaldehyde, benzene, toluene and ammonia would not affect the results of the analysis. This method could quickly and easily identify different ether vapors. Meanwhile, the residual gas of dimethyl ether from both first and second order reactions on MgO-MgO surface were analyzed by gas chromatograph to demonstrate the possible mechanism of the CTL reaction in this sensor.

Keywords cataluminescence; chemiluminescence; ether vapor; identification; sensor

1 引言

醚类物质应用广泛,如:二甲醚被广泛用作气雾

剂、抛射剂、制冷剂等^[1,2],且未来极可能成为替代液化石油气的新型清洁能源^[3];乙醚是一种应用极广的溶剂,也是常见的外科手术麻醉药^[4];异丙醚具有高辛烷值及

* E-mail: caoxiaoan2003@aliyun.com; Tel: 39366937

Received May 30, 2013; published July 19, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21075024) and the University Scientific Research Projects Foundation of Guangzhou City (No. 2012A09).

项目受国家自然科学基金(No. 21075024)和广州市属高校科研计划项目(No. 2012A09)资助.

抗冻性能,可用作汽油掺合剂^[5]。然而,当醚类蒸气浓度超过一定值时会对生产和生活造成潜在的威胁:二甲醚属易燃物,接触热、火星、火焰或氧化剂易燃烧爆炸,与空气接触或在光照条件下可生成具有潜在爆炸危险性的过氧化物^[6];乙醚极易挥发,长期低浓度吸入,有头痛、头晕、蛋白尿、红细胞增多症等^[7],对其进行实时在线监测是保障人们生命财产安全的重要手段。

催化发光(Cataluminescence, CTL)传感器具有体积小、响应迅速、操作简便等优点,其在检测有毒有害气体方面的研究引起了科研人员的极大兴趣。20世纪90年代, Nakagawa等^[8,9]首次设计了乙醇、丙酮等CTL传感器。为了提高传感器的灵敏度等性能,张新荣课题组首先把纳米材料引入到CTL传感器中,报道了一系列甲醛^[10]、乙醇^[11]、硫化氢^[12]、氨气^[13]等CTL传感器。CTL传感器也用于检测醚类物质:曹小安等^[14]报道了一种检测二甲醚的CTL传感器。这种传感器对二甲醚具有较高的选择性,但对乙醚和正丁醚有不同程度的响应,不能有效区分醚类;刘继青等^[7]报道了基于纳米 Co_3O_4 测定乙醚的CTL传感器,该方法具有检出限低、工作温度低的特点,但不能鉴别分析物。CTL传感器阵列广泛应用于物质鉴别和区分。张新荣等^[15]基于分析物在不同的纳米材料阵列表面的发光强度不同,综合各个发光强度组成指纹图谱来对分析物进行区分:设计了识别三甲胺、硫化氢和乙醇的CTL传感器阵列;另外,他们将发光强度指纹图谱结合线性鉴别分析模型,设计了可以区分香烟中芳香气体的CTL传感器阵列,成功识别6种不同品牌的香烟^[16]。娜娜等^[17]通过对烃类物质进行等离子体激活,以增强烃类物质的CTL响应信号,利用3行4列组成的CTL传感器阵列快速识别烃类物质,成功区分了癌症病人和健康人群的呼出气体。虽然传感器阵列在环境监测、生命科学临床诊断、危险爆炸物检测等领域具有很大的应用潜力,但是它们都是由多个传感单元组成,一旦其中一个传感元件发生漂移就需要重新校准,其工作繁琐且不利于仪器的稳定^[18]。因此,发展一种采用尽可能少的传感元件就能鉴别分析物的方法很有必要。

CTL传感器通常是采用流通反应室,气态分析物被载气携带进入反应室,在催化材料表面被瞬间氧化而产生发光信号,反应后的剩余物(含反应产物以及未分解的分析物)直接排放到空气中,只产生单峰的响应图谱,不能识别分析物。

我们课题组^[19]报道了一种基于不流通反应室的单个CTL传感器鉴别分析物的方法。该方法让CTL反应在密闭的反应室中进行,使反应物和反应产物能与催化敏感材料多次接触而彻底被氧化,连续产生发光信号而形成多峰特征谱图对分析物进行区分,已成功用于药物口服液等样品鉴别。

因此我们设想,在流通反应室,分析气体在催化材

料表面发生CTL反应后(称其为一级反应),反应尾气(含一级反应产物以及剩余分析物)仍有可能在催化材料上再次发生CTL反应(称其为二级反应)而得到发光信号。研究结果表明上述思路是正确的。研究还发现,不同气体一级和二级反应的CTL信号比值 I_1/I_2 ,在特定的敏感元件上有不同的特征值,且不随浓度的变化而变化。依据不同的特征值可对分析物进行鉴别和区分^[20]。本研究将此思路应用于鉴别不同种类的醚蒸气,设计了基于纳米 MgO 和 ZrO_2 两个催化敏感元件的CTL传感器。

2 结果与讨论

2.1 最佳检测条件的选择

均以二甲醚经过纳米 MgO 的CTL反应为例,测定其一级反应的发光强度与噪声随波长、温度和流速的变化情况(分析物二级反应的最佳检测条件与一级反应基本一致),以确定最佳的检测条件。

在载气流速220 mL/min,温度240 °C的条件下,注入600 ppm二甲醚,分别采用波长分布在400~575 nm的8种干涉滤波片,测量二甲醚的CTL光谱。由图1(a)可知,CTL信号强度(S)在400 nm至460 nm之间呈上升趋势,但是在高温下产生的热辐射噪音信号(N)随波长增大而增大。当波长大于425 nm时,S/N随波长增大而减少。因此选择S/N最大时的425 nm为最佳检测波长。

固定载气流速为220 mL/min,波长为425 nm,注入600 ppm二甲醚,在160~320 °C范围内考察最佳测定温度。结果见图1(b),在160~240 °C, S/N随着温度升高而增大;温度大于240 °C时, S/N随着温度升高而减少。因为随着温度的升高,热辐射导致的噪音信号也显著升高。当240 °C时S/N最大,因此采用240 °C作为最佳检测温度。

调节温度为240 °C,在波长425 nm的条件下,注入600 ppm二甲醚蒸气,测得载气流速与二甲醚CTL强度的关系曲线。如图1(c)所示:载气流速在60~220 mL/min时,CTL强度随载气流速的增加而增大;流速大于220 mL/min时,CTL强度随载气流速增加而降低。这表明在较低流速时,可能二甲醚分子的扩散速度小于二甲醚的反应速度,所以随着流速的增大发光强度也变大;而当载气流速大于220 mL/min时,发光反应的速度趋于恒定,流速过大以至二甲醚分子没有在敏感材料上充分反应而流失,所以在流速较大时随着流速的增大发光强度减少。因此确定220 mL/min为最佳载气流速。

2.2 醚类蒸气的鉴别

我们研究了醚类蒸气在 MgO-MgO 和 $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 上的CTL信号及信号比值。在波长425 nm,温度240 °C,流速220 mL/min的最佳检测条件下,分别将不同浓度的二甲醚、乙醚、异丙醚、正丁醚蒸气经空气载带进入反应室,产生CTL信号。由图2可知:不同浓度的四种

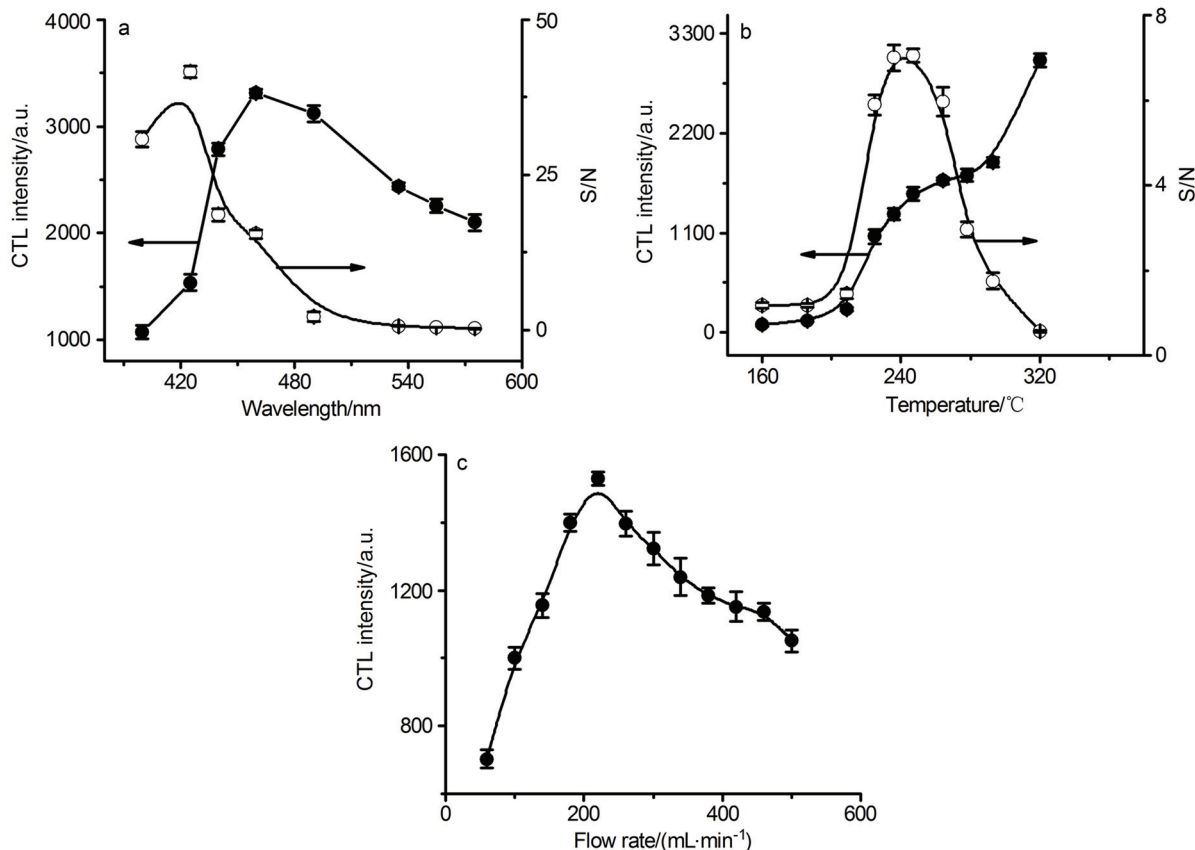


图1 二甲醚在纳米MgO表面一级CTL反应条件的选择

Figure 1 Optimization of luminescence conditions of dimethyl ether on nano-MgO of the first order reaction

醚蒸气在特定组合催化材料上产生响应信号的 I_1/I_2 是一个定值, 如在 MgO-MgO 上, 二甲醚的 I_1/I_2 值是 (2.24 ± 0.03) , 乙醚的 I_1/I_2 值是 (17.33 ± 0.04) , 异丙醚的 I_1/I_2 值是 (1.02 ± 0.05) , 不随浓度变化. 同种醚蒸气分别在 MgO-MgO 和 ZrO₂-MgO 表面产生响应信号的 I_1/I_2 值也不同, 如正丁醚在 MgO-MgO 上的 I_1/I_2 值是 (4.18 ± 0.05) , 而在 ZrO₂-MgO 上的 I_1/I_2 值是 (0.70 ± 0.08) .

我们推断, 由于不同的醚类分子产生一级 CTL 现象来源于气体分子被催化氧化生成一级产物, 而产生二级 CTL 现象可能来源于一级产物被催化氧化生成二级产物, 以及剩余的样品分子被催化氧化. 由于不同的醚的分子结构不同, 因此逐级 CTL 反应生成的产物不同. 这些产物在催化材料上的吸附性能、反应活性和反应速率不同, 因此各级 CTL 反应产生的发光强度也不同, 导致不同醚蒸气在同一催化材料组合上的 I_1/I_2 值不同(详见本文的 2.6 节, CTL 反应机理). 由于同种醚分子在不同的催化材料上的发光效率、反应速率和转换速率是不同的, 所以同种醚蒸气在不同催化材料组合上的 I_1/I_2 值也不同. 因此根据 I_1/I_2 特征值可以鉴别性质相近的醚蒸气. 值得注意的是, 各种醚蒸气在实验选定的浓度 (50~1000 ppm) I_1/I_2 值维持不变, 这对于传感器的实际

应用非常有利.

2.3 醚类蒸气的定量分析

在波长 425 nm, 温度 240 °C, 流速 220 mL/min 的最佳检测条件下, 研究了 CTL 强度与醚蒸气浓度的关系. 结果表明, 以 MgO-MgO 和 ZrO₂-MgO 为传感元件时, 四种醚蒸气均可在 50~1000 ppm 较宽范围内与 CTL 强度呈良好线性关系. 回归方程及线性相关系数如图 3 所示. 在不同组合的催化材料上, 每种醚蒸气的两个线性方程都可以用来进行定量计算, 但是检出限则取决于斜率相对低的线性方程. 实验证明, 四种醚蒸气的检出限均可达到 20 ppm, 低于我国工作场所职业接触限值 (GBZ2.1-2007, 乙醚 150 ppm, 其它醚无标准), 也低于英国工作场所有害物质最高容许浓度标准^[21](二甲醚: 400 ppm; 乙醚: 100 ppm; 异丙醚: 250 ppm). 可用于工作场所等室内外环境的实时检测.

2.4 获取多通道信息的 ZrO₂-MgO 传感器阵列

为了增强传感器的鉴别能力, 在 ZrO₂-MgO 两种催化材料上, 通过改变分析气体流经催化材料的方向, 我们得到了醚类蒸气在两两组合的敏感材料(MgO-MgO, MgO-ZrO₂, ZrO₂-ZrO₂ 和 ZrO₂-MgO)上的四组发光强度比值, 如图 4 所示. 其中在 MgO-MgO(或 ZrO₂-ZrO₂)上获得的组合数据是当分析气体通过 MgO(或 ZrO₂)发生

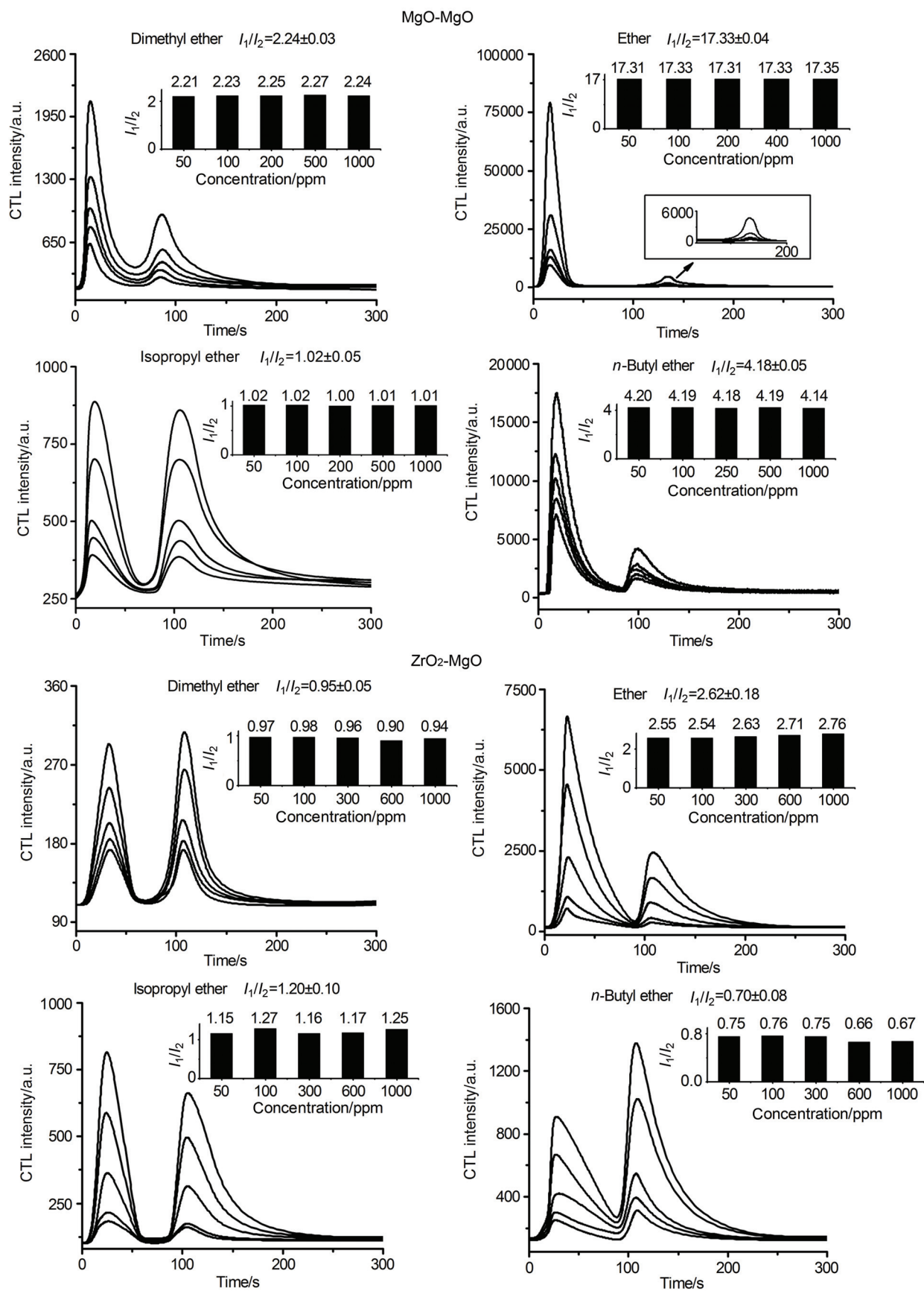


图2 四种醚蒸气在 MgO-MgO 和 ZrO₂-MgO 的 CTL 响应曲线及信号比值 I_1/I_2

Figure 2 CTL response profiles of four kinds of ether and signal ratio I_1/I_2 on MgO-MgO and ZrO₂-MgO

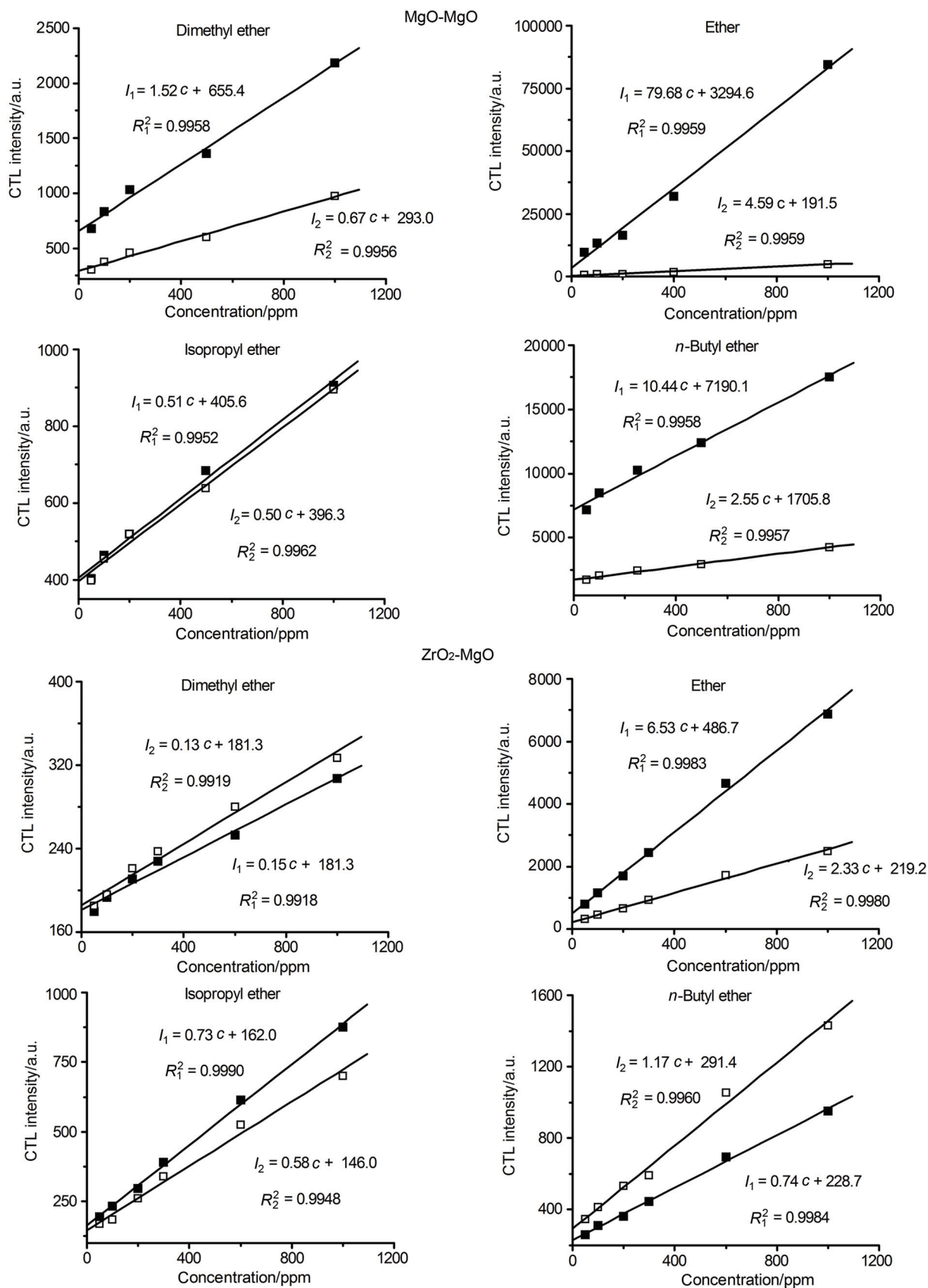


图3 在 MgO-MgO 和 ZrO₂-MgO 传感系统中醚蒸气 I_1 或 I_2 与浓度的工作曲线

Figure 3 The calibration curve between I_1 (or I_2) intensity and concentration of ether detected using MgO-MgO or ZrO₂-MgO sensor system

一级反应后进入聚四氟乙烯管,将产生的尾气逆方向再次通过 MgO (或 ZrO_2)发生二级反应获得. MgO-ZrO_2 (或 $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$)的组合数据是通过改变分析气体流经这两种材料的先后顺序(将气体进气口和出气口对调)获得. 这样通过简单的气路变换,每一种醚蒸气在 $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 敏感材料上均可获得四组特征的 I_1/I_2 值,构成了鉴别这些气体的“指纹”图谱,提高了鉴别未知物的准确性.

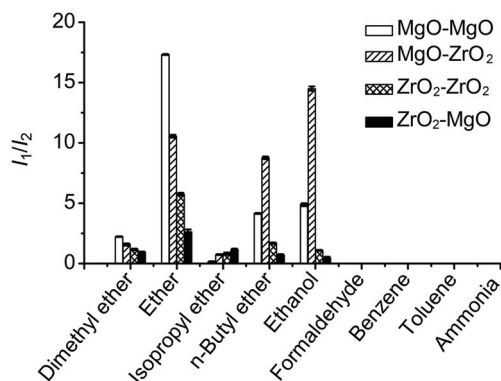


图 4 9 种分析物(100 ppm)在 MgO-MgO , MgO-ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 传感系统中三次测量的 I_1/I_2 平均值

Figure 4 The value of I_1/I_2 for 9 kinds of compounds (100 ppm) detected by the MgO-MgO , MgO-ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-ZrO}_2$ and $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ sensor system with an average of three parallel measurements

由图 4 可知,与醚蒸气相同浓度(100 ppm)的空气中常见的污染物,如苯、甲苯和氨水在这一体系检测不到发光信号;甲醛在 $\text{ZrO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 表面均检测不到发光信号;在 MgO-MgO 和 MgO-ZrO_2 表面,一级反应有微弱的发光信号(分别三次测定的一级反应发光信号的平均值为 $I_1=71$; $I_1=78$),而二级反应中检测不到发光信号.说明甲醛达到一定浓度时对醚蒸气的检测有轻微干扰.本文的合成样品分析实验中,甲醛的浓度为异丙醚浓度的 1/4 时,不影响醚蒸气的检测(详见本文的 2.5 节,合成样品的分析).另外,乙醇蒸气可藉 I_1/I_2 值与醚类蒸气不一样被区分.

表 1 醚蒸气的合成样品分析

Table 1 Ethers vapor analysis in artificial samples

No	Compositions	Actual c/ppm	Average of five measurements c/ppm	Recovery/%	Signal ratio I_1/I_2	Confidence interval
1	Dimethyl ether	200	206	103%	2.24	(2.24 $\pm$ 0.03)
	Benzene	80	—			
2	Ether	200	197	98.5%	17.30	(17.33 $\pm$ 0.04)
	Water vapor	227	—			
3	n-Butyl ether	200	202	101%	4.12	(4.18 $\pm$ 0.05)
	Toluene	100	—			
4	Isopropyl ether	200	208	104%	1.03	(1.02 $\pm$ 0.05)
	Formaldehyde	50	—			
	Ammonia	100	—			

2.5 合成样品的分析

为了考察本传感体系的实用性,将一定量(微升级)的混合液体样品注入经载气吹扫过的 600 mL 密闭顶空瓶中,然后把顶空瓶中的分析物放进 80 °C 的烘箱气化,分别配制 4 个气体样品进行醚类蒸气的回收率及 I_1/I_2 值的测定. 其中,样品 1 中含有已知浓度的二甲醚和苯,样品 2 中含有已知浓度的乙醚和水蒸汽,样品 3 中含有已知浓度的正丁醚和甲苯,样品 4 中含有已知浓度的异丙醚、甲醛和氨气. 合成样品选择这几种物质是因为苯、甲苯、甲醛和氨气是空气中常见的污染物,容易与醚类共存. 另外,选择水蒸汽是因为传感器的性能易受空气湿度的影响.

分析结果如表 1 所示,各种醚蒸气在这一体系中有很好的回收率,而且空气中苯系物、甲醛和氨气及水蒸汽的少量存在不影响 I_1/I_2 值,不干扰该传感器对醚蒸气的鉴别分析.

2.6 CTL 反应机理研究

我们用气相色谱仪监测了二甲醚经过纳米 MgO-MgO 表面发生一级和二级 CTL 反应后的剩余物质,探究醚蒸气在这一体系的发光机理. 由图 5 可知:二甲醚经过 MgO-MgO 表面发生一级和二级 CTL 反应后的剩余物成分相同,都有剩余的二甲醚及其氧化生成的少量甲醛. 二级 CTL 反应没有检测到新的产物,只是剩余的二甲醚和甲醛的浓度比一级 CTL 反应的要少. 这表明:醚蒸气在这一体系发生一级 CTL 反应后的剩余物可以在催化材料上再次发生反应.

根据气相色谱实验,我们推断二甲醚在纳米 MgO 表面的一级 CTL 反应的机理为:二甲醚分子在 MgO 表面被氧化产生激发态的甲醛分子(一级产物),处于激发态的甲醛分子跃迁回基态时便产生发光信号. 由于经过二级 CTL 反应后,二甲醚和甲醛的浓度都相应地减少了. 因此,我们推断二级 CTL 发光信号是由一级 CTL 反应所剩余的二甲醚分子、生成的一级产物甲醛分子和其它分子(可能由于存在时间太短,而无法被检测到)

共同在 MgO 表面继续氧化的结果. 由于一级产物甲醛的含量较低, 我们没有检测到甲醛分子继续氧化生成的二级产物(也可能由于该产物存在的时间太短, 无法进行检测).

综上所述, 被分析气体的一级 CTL 信号来源于气体分子在材料表面被催化氧化生成一级产物; 而二级 CTL 信号来源于一级产物和剩余的气体分子的进一步催化氧化反应. 由于各级反应产生的发光信号均与气体分子的自身结构和反应特性紧密相关, 具有独立性和互补性, 因此各级 CTL 信号比值在固定反应条件下是分析气体的特征常数. 然而催化发光反应是一个复杂过程, 其详细的反应机理还有待于深入研究.

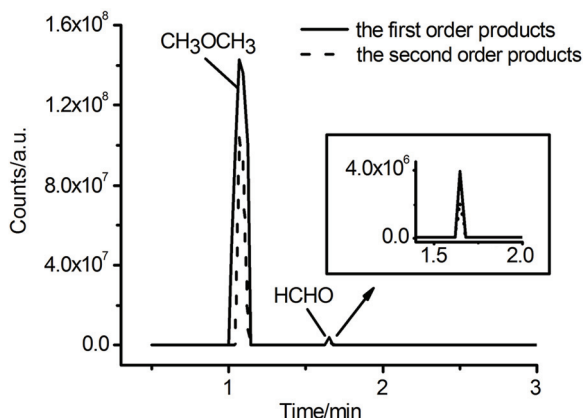


图5 二甲醚经过 MgO-MgO 表面的一级和二级催化氧化反应后的产物气相色谱图

Figure 5 GC chromatogram from the first and the second order catalytic oxidation of dimethyl ether on MgO-MgO surfaces

3 结论

研究表明, 通过提取醚类蒸气在催化材料 MgO 和 ZrO₂ 上的一级和二级反应的 CTL 信号比值 I_1/I_2 , 依据比值的特征性可以区分不同的醚分子. 醚类蒸气的一级 CTL 信号来源于气体分子在材料表面被催化氧化生成一级产物; 而二级 CTL 信号来源于一级产物和剩余的气体分子的进一步催化氧化反应. 通过改变各种醚类蒸气流经敏感材料的方向, 仅用纳米 MgO 和 ZrO₂ 两种催化材料组合, 可获得四组特征的 I_1/I_2 值, 大大增强了传感器区分不同醚蒸气的能力. 空气中常见的污染物, 如甲醛、苯、甲苯和氨气的少量存在不影响分析结果. 四种醚蒸气在较宽浓度范围内与 CTL 强度呈良好线性关系, 检出限均低于其在空气中的允许浓度. 该传感器可以对性质相近的醚蒸气进行定性和定量分析. 由于该传感器只需要两个敏感元件, 提高了传感器的稳定性. 可以推断, 该方法若用于其它不同材料组合的传感器阵列, 通过提取不同材料与分析物之间逐级作用而产生的多通道信息, 均可大大提高传感器鉴别和区分气体的能力. 若结合化学计量学的方法, 具有鉴别组分复杂的混合物的潜力.

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

4.1.1 仪器

BPCL 微弱发光测量仪(中国科学院生物物理研究所); GA3000 低噪音空气泵(北京中兴汇利科技发展有限公司); TDGC 接触式调压器(华通机电集团有限公司); 气相色谱仪(TRACE GC ULTRA); 顶空瓶(600 mL, 常州市常顺精细化学品有限公司).

仪器装置包括以下 4 个系统: (1)反应器: 将两根烧结有纳米 MgO(或者 ZrO₂)的陶瓷加热棒分别插在两支具有气体进出口的石英玻璃管内, 构成化学发光反应室. 两根石英玻璃管之间用聚四氟乙烯(35 m×0.4 mm×0.3 mm)连接. (2)程序升温系统: 在 160~320 °C 范围内控制和调节反应器的温度; (3)单色器系统: 采用 8 种滤波片, 波长分布为 400~575 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: 用于检测和微弱化学发光信号. 反应系统如图 6 所示.

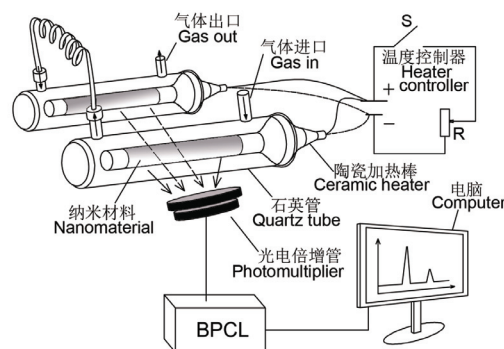


图6 同时检测 I_1 和 I_2 的催化发光系统示意图

Figure 6 Schematic diagram of CTL sensing system by simultaneous detection of I_1 and I_2

4.1.2 试剂

MgO 50 nm, 纯度>99.99% (北京纳辰科技发展有限公司); ZrO₂ 10 nm, 纯度>99.99% (上海珠尔纳高新粉体材料有限公司); 以下试剂均为分析纯: 99.0%二甲醚(深圳深岩燃气有限公司); 99.0%乙醚溶液(天津市富宇精细化工有限公司); 99.0%异丙醚溶液(天津市福晨化学试剂厂); 99.0%正丁醚溶液(天津市博迪化工有限公司); ≥99.7%乙醇溶液(天津市大茂化学试剂厂); ≥99.8%苯溶液(天津市科密欧化学试剂开发中心); ≥99.8%甲苯溶液(天津市科密欧化学试剂开发中心); 37.0%~40.0%甲醛溶液(广州化学试剂厂); 25.0%~28.0%氨水(广州化学试剂厂).

4.2 实验方法

4.2.1 醚蒸气检测方法

选定 425 nm 的滤波片, 温度控制在 240 °C, 调节化学发光反应室气体进、出口处的流速为 220 mL/min, 用注射器将一定量的分析物气体注入进样阀, 经空气载带

进入反应室. 分析气体样品先经过其中一支石英玻璃管, 在纳米材料 MgO 或者 ZrO₂ 表面进行反应(检测到的 CTL 强度为 I_1), 并让第一次反应后的尾气经过聚四氟乙烯管, 使第一次检测的发光信号回到基线后, 尾气经过另一支石英玻璃管的 MgO 纳米材料表面进行反应(检测到的 CTL 强度为 I_2).

4.2.2 气相色谱检测方法

在柱温初始温度 65 °C, 保留 1 min, 再以 10 °C/min 的速率升温到 90 °C, 保留 3 min, FID 检测器温度 250 °C, 进样口温度 150 °C, 空气流速 350 mL/min, 氢气流速 35 mL/min, 载气(氮气)流速 30 mL/min 的气相色谱条件下, 分别将二甲醚经过 MgO-MgO 表面发生一级和二级催化氧化后的剩余物质(0.5 mL)注入 DB-Wax 毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm; 0.50 μm), 分离检测其剩余物质的成分.

References

- [1] Hou, Z. Y.; Fei, J. H.; Zheng, X. M. *Petrochem. Technol.* **1999**, 28, 59. (侯昭胤, 费金华, 郑小明, 石油化工, **1999**, 28, 59.)
- [2] Wang, F. M.; Liu, X. H.; Li, H. W.; Cao, G. Q. *Tianjin Chemical Industry* **2008**, 22, 46. (王发明, 刘学华, 李焕文, 曹光强, 天津化工, **2008**, 22, 46.)
- [3] Ge, Q. J.; Huang, Y. M.; Li, S. B. *Petrochem. Technol.* **1997**, 26, 560. (葛庆杰, 黄友梅, 李树本, 石油化工, **1997**, 26, 560.)
- [4] Wade Jr., L. G. *Organic Chemistry*, 5th ed., Chemical Industry Press, Beijing, **2005**, pp. 552~556.
- [5] 异丙醚作用与用途, <http://baike.baidu.com/view/127619.htm>.
- [6] 二甲醚的毒性, <http://baike.baidu.com/view/8134691.htm>.
- [7] Liu, J. Q.; Zhang, Y. T.; Yuan, Y. F.; Zuo, W. W. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 102. (刘继青, 张琰图, 袁亚飞, 左伟伟, 化学学报, **2013**, 71, 102.)
- [8] Utsunomiya, K.; Nakagawa, M.; Tomiyama, T.; Yamamoto, I.; Matsura, Y.; Chikamori, S.; Wada, T.; Yamashita, N.; Yamashita, Y. *Sens. Actuators B-Chem.* **1993**, 14, 627.
- [9] Okabayashi, T.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I.; Utsunomiya, K.; Wada, T.; Yamashita, Y.; Yamashita, N.; Nakagawa, M. *Sens. Actuators B-Chem.* **2000**, 64, 54.
- [10] Zhou, K. W.; Zhou, Y.; Sun, Y.; Tian, X. J. *Acta Chim. Sinica* **2008**, 66, 943. (周考文, 周宇, 孙月, 田雪娇, 化学学报, **2008**, 66, 943.)
- [11] Ye, Q.; Gao, Q.; Zhang, X. R.; Xu, B. Q. *Acta Chim. Sinica* **2006**, 64, 751. (叶青, 高岐, 张新荣, 徐柏庆, 化学学报, **2006**, 64, 751.)
- [12] Zhang, Z. Y.; Jiang, H. J.; Xing, Z.; Zhang, X. R. *Sens. Actuators B-Chem.* **2004**, 102, 155.
- [13] Rao, Z. M.; Shi, J. J.; Zhang, X. R. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 1668. (饶志明, 施进军, 张新荣, 化学学报, **2002**, 60, 1668.)
- [14] Zhang, R. K.; Cao, X. A.; Liu, Y. H.; Peng, Y. *Talanta* **2010**, 82, 728.
- [15] Na, N.; Zhang, S. C.; Wang, S.; Zhang, X. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14420.
- [16] Wu, Y. Y.; Na, N.; Zhang, S. C.; Wang, X.; Liu, D.; Zhang, X. R. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 961.
- [17] Na, N.; Liu, H. Y.; Han, J. Y.; Han, F. F.; Liu, H. L.; Ouyang, J. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 4830.
- [18] Kish, L. B.; Vajtai, R.; Granqvist, C. G. *Sens. Actuators B-Chem.* **2000**, 71, 55.
- [19] Zhang, R. K.; Cao, X. A.; Liu, Y. H.; Chang, X. Y. *Anal. Chem.* **2011**, 23, 8975.
- [20] Zhang, R. K.; Cao, X. A.; Liu, Y. H.; Chang, X. Y. *Anal. Chem.* **2013**, 85, 3802.
- [21] EH40/2005, Workplace exposure limits, <http://www.hse.gov.uk/coshh/table.pdf>, **2011**.

(Cheng, B.; Lu, Z.)