Study on the Gas-Sensing to Toluene Based on Octaethylporphyin Zinc Sensitive Film Optical Waveguide Sensor*

*TAJIGULI Yimamumaimaiti, SAYYARA Koxmak, PATIMA Nizamidin, MARIYA Mamut, SHAWKET Abliz, ABLIZ Yimit**

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi* 830046, *China*)

Abstract: Octaethylporphyrin Zinc film/K^+ exchanged glass optical waveguide sensor was fabricated and the octaethylporphyrin Zinc compound was fixed on K^+ glass optical waveguide surface by the method of spin-coating. The experimental results show that the sensing element has a high sensitivity to toluene. The detection limit was 1×10^{-9} V/V_0 (S/N = 3.88), the response time and recovery time was 2.4 s and 11 s, respectively. In the parallel experiment, the results also had a good linear relationship (R = 0.9948), the relative standard deviation was 1.24%, Meanwhile. the thickness of octaethylporphyrin Zinc film is (120±5) nm, The refractive index is 1.753 5.

Key words: octaethylporphyrin zinc; optical waveguide sensor; toluene; sensitive element

EEACC: 7230 **doi**: 10.3969/j.issn.1004-1699.2019.01.002

八乙基卟啉锌薄膜玻璃光波导传感器的制备及气敏性研究*

塔吉古丽·依马木买买提,赛亚尔·库西马克,帕提曼·尼扎木丁,
玛丽娅·马木提,肖开提·阿布力孜,阿布力孜·伊米提*

(新疆大学化学化工学院,乌鲁木齐 830046)

摘 要:利用旋转-甩涂法(spin-coating)将八乙基卟啉锌薄膜固定在 K^+ 交换玻璃光波导表面,制成八乙基卟啉锌膜/K^+ 交换玻璃光波导敏感元件。优化敏感元件的制备条件,检测了 16 种有机挥发性气体的选择性响应。实验结果表明,该敏感元件对甲苯具有较高的灵敏度,检测限为 1×10^{-9} (V/V_0;V:被检测气体体积,V_0:空气体积)体积比,信噪比 S/N = 3.88,响应时间和回复时间分别为 2.4 s 和 11 s,平行测定五次试验,其结果具有良好的线性关系(R = 0.994 8),相对标准偏差 RSD = 1.24%,八乙基卟啉锌薄膜厚度为(120±5)nm,折射率为 1.753 5。

关键词:八乙基卟啉锌;光波导传感器;甲苯;敏感元件

中图分类号:O657.3 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-1699(2019)01-0008-05

气敏材料是光波导化学传感器最核心的部分,将直接影响于传感器的稳定性、选择性、灵敏度等性能参数[1]。卟啉具有 18 个 π 电子的共轭大环化合物,是一类由四个吡咯环与次甲基键连形成。卟啉类化合物具有芳香性,可以提供 π-π 电子跃迁和电荷转移,构成具有光导性的基础条件,其中心的氮原子和金属原子配位形成金属卟啉衍生物[2]。卟啉和金属卟啉是天然产物叶绿素,血红蛋白等生物大分子的主要部分[3]。卟啉和金属卟啉具有对光、热和化学稳定性[4-5]并且从它结构来看,由于 π-π 作用和 n-π 作用的存在,有利于电子的传递,因而在光敏导体、催化剂、抗癌药物、太阳能电池和化学传感器等新兴技术领域得到了更好的发展[6]。

甲苯是重要的化工原料和有机溶剂,主要用于染料、医药、农药、火炸药、香料等[7]。甲苯的毒性较大,人体接触低浓度甲苯气体,对眼、鼻、喉有刺激作用;接触高浓度甲苯时,可使中枢神经受抑制、有呕吐、头疼和疲劳等症状。国家标准[8]室内空气中甲苯含量为 0.20 mg/m^3,因此甲苯的快速检测尤为重要。目前,检测甲苯气体的方法有色谱法[9-11]、比色法[12]等。朱欣瑶[13]等人利用气相色谱法检测了甲苯气体,其检出限为 7.2×10^{-9} mg/ml (7.2×10^{-3} mg/m^3)。虽然色谱法具有较高的灵敏度和准确性,但相对气体传感器来说仪器设备昂贵,样品前处理

项目来源:国家自然科学基金项目(21765021)

收稿日期:2018-03-21 **修改日期**:2018-10-29

过程繁琐,无法实现实时在线检测[14]等缺点。平面光波导传感器具有响应快、灵敏度高、抗电磁干扰、常温下操作等特点,本课题组将平面光波导技术应用于气体检测方面已取得较大的进展[15-16]。卟啉和金属卟啉作为气敏材料在化学传感器领域的应用已有报道,Suslick K S 等人[17]根据卟啉及金属卟啉对不同挥发性有机气体具有不同的颜色反应,提出了一种"可视嗅觉"的检测方法。Capan I[18]等人利用气体传感器检测不同卟啉的吸附动力学性质。但利用八乙基卟啉锌检测甲苯的文献未尚报道。

本文将八乙基卟啉锌作为敏感材料,通过改变八乙基卟啉锌溶液浓度和匀胶机旋转速度来优化光波导元件的选择性,并对不同挥发性气体进行气敏性检测,制成八乙基卟啉膜/K^+交换玻璃光波导传感元件并对系列浓度的甲苯气体进行了气敏检测。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

SU8019 型场发射扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司);UV-2450 紫外分光光度计(日本岛津公司);真空干燥箱(上海一恒科技有限公司);KW-4A 匀胶机(上海凯美特功能陶瓷技术有限公司);SGC-10 薄膜测厚仪(天津港东公司);TM-0910 型马弗炉(北京盈安美诚公司);载玻片(苏州世泰实验器材有限公司);光波导检测系统(自组装)。

八乙基卟啉锌(分析纯 98%,北京伊诺凯科技有限公司);硝酸钾、无水乙醇,均为分析纯国产试剂。

1.2　敏感元件的制备

光波导元件的制备:盛有 KNO_3 粉末的铁坩埚放置于马弗炉,在高温下直到完全溶解,再将洗净的载玻片沉没在熔融的 KNO_3 中,400 ℃下进行 40 min K^+交换,取出载玻片室温下放置 30 min 冷却后,再用蒸馏水及乙醇洗净,得到 K^+交换玻璃光波导元件,备用。

称取八乙基卟啉锌粉末 0.007 0 g,将其溶于 10 mL 三氯甲烷,超声溶解 10 min,得到浓度为 0.05% 的八乙基卟啉锌溶液。利用旋转甩涂的方法将八乙基卟啉锌溶液固定在 K^+交换的载玻片上,控制匀胶机转速为 1 800 r/min,时间为 30 s。甩涂后在真空干燥器中常温干燥 24 h,备用。

1.3　被测气体的配制

用微量注射器取一定量的被测挥发性有机物液体(分析纯)于 600 mL 标准体积的玻璃瓶中,分别配制气体体积比为(1×10^{-3} V/V_0)的挥发性有机气体,采用逐级稀释法得到(10^{-3} V/V_0 ~ 10^{-9} V/V_0 等一系列体积比的甲苯气体。配制好的气体(1×10^{-3} V/V_0)用相应的检测管(日本 GASTEC)确认其浓度。

1.3　光波导检测系统

光波导检测系统[19](自组装)是由载气、激光光源、反射镜、棱镜、八乙基卟啉膜/K^+交换玻璃光波导敏感元件、光电倍增管和电脑组成(图 1)。将研制出的敏感元件固定在检测系统中,为了使待测气体与敏感元件的敏感膜表面充分接触,采用体积为 2 cm×1 cm×1 cm 流动池,以空气做载气,控制流入流动池的流速为 50 cm^3/min,在棱镜和敏感元件接触表面滴入折射率为 1.74 的二碘甲烷液体,使棱镜紧贴于光波导表面,采用棱镜偶合法激励导波光[20],使 650 nm 的半导体激光输入到导波层,通过棱镜输出,由光电倍增管采集,输出光强度随时间的变化,其输出信号用电脑记录。上述步骤在室温下进行。

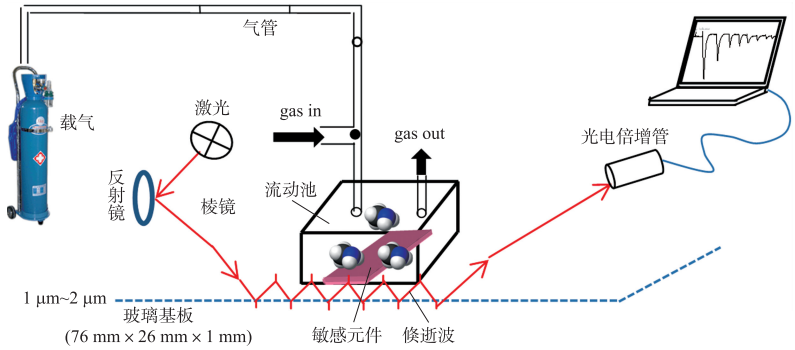


图 1　光波导检测系统

2　结果与讨论

2.1　敏感薄膜的 FE-SEM 表征

将八乙基卟啉锌薄膜进行 SEM 表征,结果如图 2 所示,图中棒状微粒即为八乙基卟啉锌材料。图 2 中可以看出,薄膜表面呈棒状结构,分布较为均匀,这可能是卟啉大环间大环 π-π 堆积作用所致[21]。薄膜表面卟啉颗粒间形成许多空隙,有利于气体在其表面的吸附,由图 2 中可以看出,样品颗粒宽度均在 200 nm~250 nm 之间,卟啉微粒尺寸大小

在 50 μm~100 μm 之间。这种棒状结构的形成,可能是由于八乙基卟啉锌分子之间的非共价键力使其形成了 J(边-边)型聚集体或 H(面-面)型聚集体链状结构[22]。为了更好的探究薄膜的光学性质,利用 SGC-10 薄膜测厚仪对(转速为:1 800 r/min,八乙基卟啉锌溶液浓度为:0.05%敏感元件进行了膜厚度和折射率的测定。在八乙基卟啉锌膜/K^+交换玻璃光波导元件上选取 5 个点,测得膜厚度为(120±5)nm,折射率为 1.753 5。根据光波导表面薄膜厚度与折射率关系的理论值计算[23],薄膜的折射率为 1.7535 时,薄膜光波导元件的最佳膜厚度范围为 115 nm~130 nm,并且光波导元件具有较高表面灵敏度,实际测得的薄膜厚度为(120±5)nm,正好处于该范围之内。在制膜过程中,随着匀胶机速度变大,膜厚变薄,所以控制匀胶机的转速可以调节薄膜厚度,薄膜的厚度直接影响于光学气敏性。

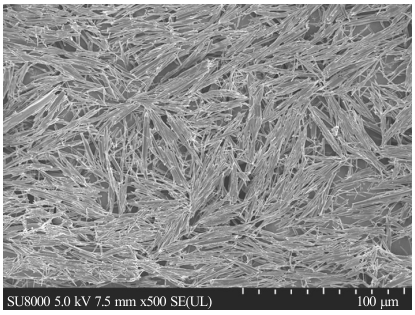


图 2 八乙基卟啉锌薄膜的 FE-SEM 照片

2.2 光源的选择及敏感元件制备条件的优化

利用 UV-2450 紫外可见分光光度计测定了八乙基卟啉锌膜与甲苯气体作用前后的吸光度变化。由图 3 可知,八乙基卟啉锌膜与甲苯气体作用后,波长在 600 nm~680 nm 范围内变化较大,因此波长为 650 nm 的半导体激光作为八乙基卟啉锌膜/K^+交换玻璃光波导元件的光源。

溶液的浓度及转速直接影响传感元件的灵敏度和气敏性,因此对其进行进一步的优化。将不同旋转速度(1 500 r/min、1 800 r/min、2 100 r/min 和 2 400 r/min)和不同溶液浓度(0.03%、0.05%、0.07%)的八乙基卟啉锌膜光波导传感元件对一定

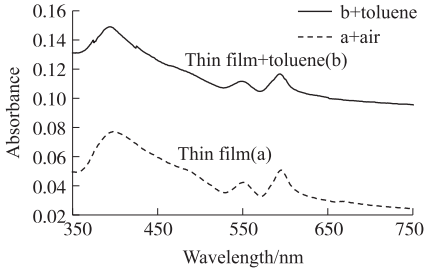
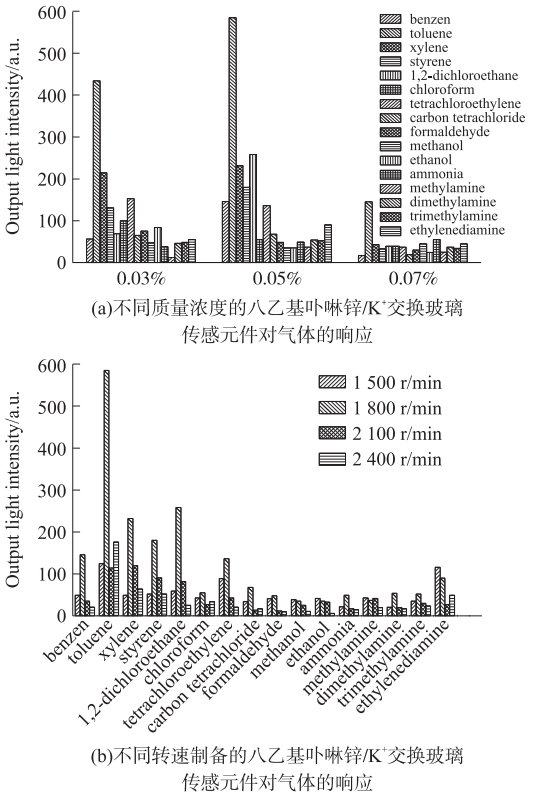


图 3 八乙基卟啉锌膜与气体作用前后的 UV-vis 图

体积比浓度(1×10^{-3} V/V_0)的挥发性有机物等 16 种气体进行气敏测试,对各种有机挥发性气体的响应结果如图 4(a)、4(b)所示。



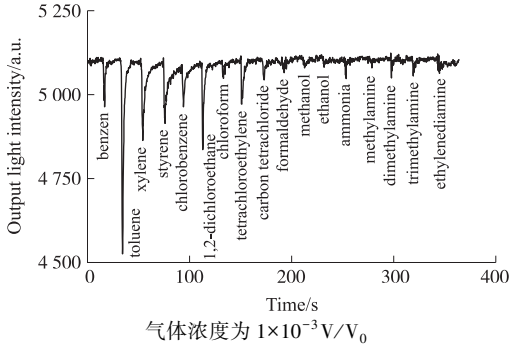
(a)不同质量浓度的八乙基卟啉锌/K^+交换玻璃传感元件对气体的响应

(b)不同转速制备的八乙基卟啉锌/K^+交换玻璃传感元件对气体的响应

图 4 八乙基卟啉锌/K^+交换玻璃传感元件对气体的响应

根据输出光强度的变化值(响应,$\Delta I = I_{空气} - I_{气体}$)筛选出最佳制膜条件。从多组实验结果可知,溶液浓度为 0.05%,转速为 1 800 r/min 时,敏感元件对挥发性气体均有一定的响应,如图 5 所示,其对甲苯的响应变化值最大,因此可确定该条件为制备薄膜最佳的条件。从多次的实验结果可以推断出该敏感元件对甲苯的响应较大,敏感元件对甲苯气体的响应值分别是二甲苯、苯、氨、甲醇和氨响应值的 2.5 倍、4.1 倍、9.7 倍和 15 倍。

卟啉和金属卟啉化合物作为一种路易斯酸[24-25],广泛应用于传感器领域。根据敏感材料的光学性质,气敏现象的本质是薄膜表面与被测气体



气体浓度为 $1\times10^{-3}V/V_0$

图 5 相同浓度的不同挥发性有机蒸气的响应图

吸附反应引起的导带自由电子浓度和迁移率的变化。八乙基卟啉锌分子是共轭 π 环平面结构,Zn(Ⅱ)离子具有 d^{10} 价电子排布结构,略微突出于大环平面,有利于轴向配体从一侧与之配位。八乙基是给电子取代基,可通过卟啉环与中心金属形成电子给体-共轭体系-电子受体(D-π-A)体系,具有较大的极性,并容易与带有芳香环的分析对象发生 π-π 作用[26],进而影响各光学参数,如消光系数、折射率等发生变化[27],使卟啉分子两个能级间的能量差发生变化[28],其可见光吸收光谱发生改变,从而导致在敏感层及其表面倏逝波的损失增大而输出光强度减弱。此结果与紫外可见光谱和光波导传感器测试结果完全吻合。

2.3　敏感元件对甲苯的响应曲线图

在最优条件制备的传感元件对系列浓度的甲苯气体进行进一步的测试(图 6)。当载气进入流动池时,输出光强度(信号)没有变化。当一定浓度的甲苯气体流入到流动池时,与卟啉薄膜相互作用其吸光度增大,引起光波导元件的输出光强度快速减小,空气将甲苯气体带出流动池时输出光强度恢复到初始强度。证明该传感元件对甲苯具有较好的可逆性。

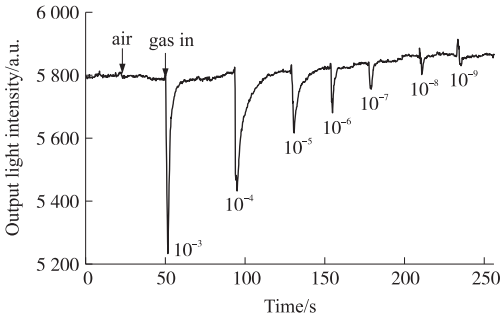


图 6　八乙基卟啉锌膜/K^+交换玻璃光波导元件对不同浓度的甲苯蒸汽响应曲线图

信噪比(signal-to-noise ratio)是描述信号中有效成分与噪声成分的比例关系参数[29]。该气体传感器灵敏度较高,可以检测到(1×10^{-9} V/V_0)体积比浓度的甲苯气体,因此,为了验证数据的可靠性进行信噪比的计算。如图 7 所示,甲苯的响应动态曲线图,浓度为(1×10^{-9} V/V_0)体积比,利用式(1)得到 SNR:

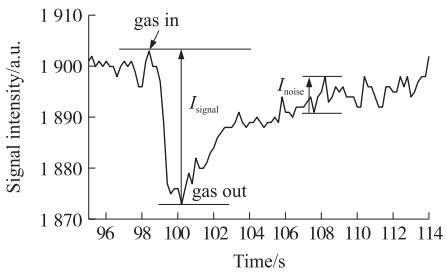


图 7　敏感元件对甲苯的相应曲线图

$$SNR = I_{signal}/I_{noise} = (I_{max} - I_{gas})/(I_{max} - I_{air}) \quad (1)$$

其气体体积比为(1×10^{-9} V/V_0)时,响应时间为 2.4 s 恢复时间为 11 s,信噪比(S/N)为 3.88。因此,证实了该传感器检测甲苯气体的准确性。

做相同条件下的五组平行试验,以 5 次实验的标准偏差作为 Y 轴误差,浓度的对数作为 X 轴,做误差棒图(图 8)。由实验数据可知,5 次测定平均值之间线性关系较好,线性方程为:$Y=(3.35\pm0.037)+(0.2\pm0.009)\lg C$,由图可知,随着气体浓度的增大,误差越大,$10^{-6}$ V/V_0 ~ 10^{-8} V/V_0 之间的线性关系较好($R=0.996\ 9$),相对标准偏差 RSD 为 1.24%(RSD<2%)证明了该元件对甲苯气体检测的准确性。

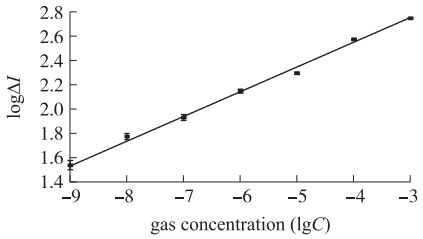


图 8　Y 轴误差棒图

2.4　实际样品的检测

油漆溶剂的主要成分是苯、甲苯和二甲苯等苯类挥发性有机物,所以在室内空气污染物中苯类气体的含量较多。因此,本研究中将 20 mL 油漆在室温条件下放置于 600 mL 标准体积的玻璃瓶中 1 d、3 d、5 d、7 d、15 d、20 d 所产生的混合气体与敏感元件接触时光波导响应。从图 9 可以看出,该敏感元件与油漆放置第一天所挥发产生的混合气体接触时,输出光强度发生很大的变化($\Delta I=594$)说明苯类挥发性气体浓度较高。响应-恢复时间分别为 3 s 和 14 s。平行实验之间(3 次)输出光强度的变化量表现出较好的重复性。从图 9 可知,随着放置时间的变长,敏感元件与油漆挥发产生的混合气体接触后表现出来的输出光强度变化变小。该结果说明,随着油漆存放时间的变长,所产生的混合气体的含量慢慢变小并浓度降低,因此,光波导传感器输出的信号值也随之减小。据本实验结果可以确定,该敏感元件在室内污染物的检测方面有较高的应用价值。

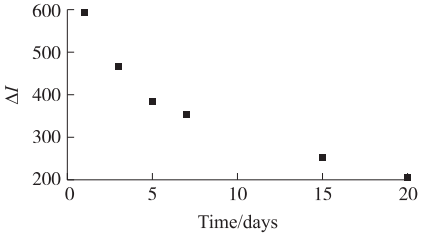


图 9　敏感元件对 1 d~20 d 所产生的混合气体的输出光强度变化图

3 结论

本文将八乙基卟啉锌作为敏感材料,利用旋转甩涂法研制了一种新型的甲苯光波导传感元件,该敏感元件可检测 10^{-9} V/V_0 体积比的甲苯气体。八乙基卟啉锌膜/K^+交换玻璃光波导传感元件具制备容易操作简单、检测速度快、检出限低、响应和恢复周期短等优点。该传感元件应了油漆挥发混合气体的检测当中,实验结果说明八乙基卟啉锌膜/K^+交换玻璃光波导传感元件在环境监测、有毒有害气体检测等领域有较好的应用前景。

参考文献:

[1] 徐艳平,顾铮先,陈家璧. 光化学传感器及其最新进展[J]. 光学仪器,2004,26(4):57-61.

[2] 史婷婷,姬东方,于艳敏. 卟啉聚集行为的研究进展[J]. 材料导报,2017,31(5):46-52.

[3] 马红,韩士田. 卟啉在催化剂方面的应用研究进展[J]. 河北工业科技,2009,26(3):205-209.

[4] 胡建新,李凤清,周雪琴,等. 卟啉-多肽超分子组装体系的研究进展[J]. 材料导报,2017,31(11):128-137.

[5] 徐海云,胡春华,冯翠兰. 卟啉类有机化合物在染料敏化太阳能电池的应用研究进展[J]. 应用化工,2011,40(8):1451-1457.

[6] Bernini R,Tonezzer M,Mottoa F,et al. Volatile Organic Compounds Detection Using Porphyrin-Based Metal-Cladding Leaky Waveguides [J]. Sensors and Actuators B,2007,B(127),231-236.

[7] 何育苗. 甲苯硝化间位选择性的研究[D]. 南京:南京理工大学,2008.

[8] 吕天峰,袁懋,吕怡兵,等. 2007-2015 年北京市室内环境空气污染状况及防治措施[J]. 环境化学,2016,35(10):2191-2196.

[9] Lee C, Yoon J. UV-A Induced Photochemical Formation of Nnitrosodimethylamine(NDMA)in the Presence of Nitrite and Dimethylamine [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry,2007,189(1):128-134.

[10] Xu S X,Zhang L L,Zhang H C,et al. A Salt-Assisted Graphene Oxide Aggregation Method for the Determination of Dimethylamine and Trimethylamine by Ion Chromatography with Conductivity Detection[J]. Analytical Methods,2016,8(8):1828-1835.

[11] 王慧文. 高效液相色谱技术在药品检验中的应用及进展[J]. 安徽医药,2008,12(11):1087-1091.

[12] Lander B Z, Alejandro B. A Novel Liquid Chromatography-Mass Spectrometric Method for the Simultaneous Determination of Trimethylamine, Dimethylamine and Methylamine in Fishery Products [J]. Food Chem,2016,196,1207-1214.

[13] 朱欣瑶,赛永竹,张晓静,等. 实验室中有害气体苯、甲苯、甲醇和丙酮的检测分析[J]. 中国中医药现代远程教育,2013,11(4):157-160.

[14] 李涛,胡青大,唐冬宝. 新型 C[6]/SiO_2/CdTe NPs 荧光探针对乙二胺的识别和检测[J]. 化工管理,2015(16):184-185.

[15] 姑力米热·吐尔地,帕提曼·尼扎木丁,燕音,等. 四苯基卟啉薄膜/K^+交换玻璃光波导传感器的研制及其气敏性研究[J]. 传感技术学报,2016,29(7):966-970.

[16] 王佳明,姑力米热·吐尔地,燕音,等. 基于四苯基卟啉铁敏感膜的玻璃光波导传感器对乙二胺的响应特性[J]. 应用化学,2017,34(7):847-854.

[17] Rakow N A,Suslick K S. A Colorimetric Sensor Array for Odour Visualization[J]. Nature,2000,406(6797):710.

[18] Capan İ,Erdoğan M,Stanciu G A,et al. The Interaction between the Gas Sensing and Surface Morphology Properties of LB Thin Films of Porphyrins in Terms of the Adsorption Kinetics[J]. Materials Chemistry & Physics,2012,136(2-3):1130-1136.

[19] Nizamidin P,Yimit A,Itoh K. Synthesis and Optical-Electrochemical Gas Sensing Application of Ni-Doped $LiFePO_4$ Nano-Particle[J]. New Journal of Chemistry,2016,40(1):295-301.

[20] YASIN,Patime,YIMIT,et al. Cyclodextrin Polymer Films Optical Waveguide Sensor for Volatile Organic Gas Detection [J]. Chemical Resarch in Chinese University,2012,28(4):682-685.

[21] 侯长军,刘琛,霍丹群,等. 四苯基卟啉钢纳米材料的制备及其光学传感性能研究[J]. 功能材料,2011,42(6):1155-1158.

[22] Ghosh A,Selvamani T,Jose D A,et al. Generation of Nanostructures by the Aggregation of Porphyrin Derivatives with Long Alkane Chain in Mix-Solvent[J]. Journal of Nanomaterials,2007(1):1-8.

[23] Nizamidin P, Yimit A, Wang J D, et al. Optical Properties and Sensing Applications of Lithium Iron Phosphate Thin Films[J]. Thin Solid Films,2012,520(19):6250-6255.

[24] Janzen M C,Ponder J B,Bailey D P,et al. Colorimetric Sensor Arrays for Volatile Organic Compounds[J]. Analytical Chemistry,2006,78(11):3591-3600.

[25] Askim J R,Mahmoudi M,Suslick K S. ChemInform Abstract:Optical Sensor Arrays for Chemical Sensing:The Optoelectronic Nose[J]. Chemical Society Reviews,2013,42(22):8649-8682.

[26] Abdelhamid R F,Obara Y,Uchida Y,et al. Pi-Pi Interaction between Aromatic Ring and Copper-Coordinated Imidazole Regulates the Blue Copper Active-Site Structure[J]. Journal of Biological Inorganic Chemistry,2007,12(2):165-173.

[27] 杨菁菁,刘俊刁. SnO_2 薄膜的电学气敏特性与光学气敏特性研究[J]. 化学传感器,1999(2):32-35.

[28] Gouterman M. Spectra of Porphyrins[J]. Journal of Molecular Spectroscpy,1961,6,138-163.

[29] Núñez-Nieto X, Solla M, Gómez-Pérez P, et al. Signal-to-Noise Ratio Dependence on Ground Penetrating Radar Antenna Frequency in the Field of Landmine and UXO Detection[J]. Measurement,2015,73:24-32.

塔吉古丽·依马木买买提(1992-),女,维吾尔族、分析化学专业硕士研究生、主要从事光波导化学传感器的研究,1985487497@qq.com;

阿布力孜·伊米提(1960-),男,维吾尔族、工学博士、教授、博士生导师,主要从事高灵敏复合光波导元件及光化学(生物)传感器、纳米薄膜及各种气敏材料的研究。主持完成了国家自然科学基金等 8 个项目,在 Anal. Chem.等国内外刊物上发表 150 余篇研究论文,ablizyimit@xju.edu.cn。