

有机玻璃敏感膜氯化氢气体传感器的研究^①

李少霞 王立红 杨芃原 胡荣宗 张荣坤

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 研究了石英压电晶体——有机玻璃敏感膜,测定氯化氢气体的化学传感器,可获得良好的线性响应及其气敏特性,传感器测定氯化氢气体在 $1 \times 10^{-6} \sim 18.5 \times 10^{-6}$ 的范围内呈良好线性,传感器稳定性好,其它气体的干扰少,进一步研究,可用于现场监测.

关键词 气体传感器,压电晶体,盐酸, HCl 蒸汽

中国图书分类号 O 655

化学传感器是一种能量转换元件,由转换器和化学敏感膜组成.结构示意图如图 1.

压电晶体气体传感器是根据传感器表面选择性吸附的被测气体量与在振荡电路中引起改变的频移数成正比作为定量检测的依据,具有灵敏度高、分辨率好、性能稳定等优点.

压电晶体气体传感器的研制已有多篇报道^[1-3],选择对测定物有良好选择性的化学敏感材料,直接影响传感器的气敏特性.文献报道^[4],用锌作涂层可制作氯化氢气体传感器,我们试验,在底银的石英晶体片上,用聚乙二醇 400-Zn 粉(浓度为: 1 g/L ; 0.01 g/mL)涂膜液,以及聚乙二醇 400-Zn(AC)₂ 的涂膜液(比例同前种),进行试验,均可获得较高的灵敏度,但压电晶体表面易被腐蚀,性能不稳定.又在镀金(99.98%)的石英压电晶体表面用上述涂膜液分别进行试验,实验情况未见明显变化.我们采用有机玻璃膜作为传感器的敏感膜材料,明显地使传感器的气敏特性变化,其灵敏度、稳定性和选择性均达到较理想的结果.本文的方法原理及实验装置、测定方法请见文献^[2].

1 实验

1.1 仪器与试剂

石英晶体振荡器:采用集成块高效振荡电路(自制).激励电压 $V_b = 5\text{V}$.金电极石英压电晶体:AT 切型,9 200-9 308 kHz,厚度 0.2 mm,中心金电极直径 8 mm(武汉无线电元件厂研制).频率计数器: E₃₁₂ A 型通用计数器(量程 10 MHz).恒温箱及检测池(自制).氮气瓶及气

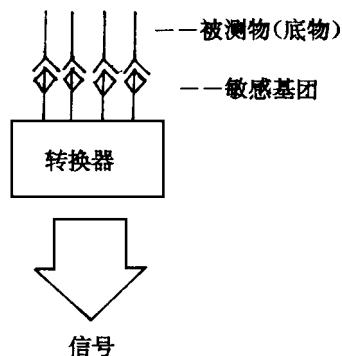


图 1 化学传感示意图

Fig. 1 The schematic diagram of the chemical sensor

^① 本文 1996-02-08 收到; 国家自然科学基金资助项目

体流量计、微量进样器及注射器等。聚乙二醇 400 有机玻璃粉、醋酸丁酯等试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

以高纯氮气作载气,通入测定系统,记下空白的频率值 f_1 ,然后注入盐酸的饱和蒸汽,待频率降至最低值时,记下此频率值 f_2 ,算出频移值 $\Delta f = f_1 - f_2$ 。

1.3 敏感元件的制作

准确称取有机玻璃粉以醋酸丁酯为溶剂,配制成浓度为 2 g/L 的涂膜液,晶体的两面均涂膜,晾干,让溶剂挥发,将晶体放入检测池中。

2 结果与讨论

2.1 膜材料的敏感频移特性及回复时间

试验了几种涂膜液对氯化氢气体的响应,试验时晶体的两面各涂 2.0 μ L 涂膜液, HCl 饱和蒸汽的进样体积为 2 mL (以 N_2 气为载气流速 30 mL/min), 结果见表 1。

选择有机玻璃-醋酸丁酯(2 g/L)的涂膜液,可得到较高灵敏度的响应,而且传感器的滞后时间短,回复时间快。

表 1 膜材料选择

Tab. 1 The selection of membranes

膜材料	Δf (Hz)	回复时间 (s)
聚乙二醇~ Zn 粉的乙醇溶液 (2 g/L) (10 g/L)	1 080	1 200
有机玻璃~ 醋酸丁酯溶液 (2 g/L)	200	60
有机玻璃~ 醋酸丁酯溶液 (4 g/L)	125	90

2.2 涂膜方法及涂膜量试验

配制的有机玻璃-醋酸丁酯涂膜液,以浓度为 2 g/L 的效果较好,成膜均匀,响应快,滞后时间小于 10 s,回复时间快。当涂膜液的浓度超过 4 g/L 时,灵敏度下降,回复时间长,当涂膜液的浓度为 6 g/L 时,晶体停止振荡。因此涂膜液的浓度以 2~ 3 g/L 为宜,晶体两面各涂 1.5~ 2.0 μ L 的涂膜液,可获得较稳定的测试结果。注入饱和盐酸蒸汽 2 mL,试验涂膜量与频移值 (Δf) 的影响如图 2 所示。

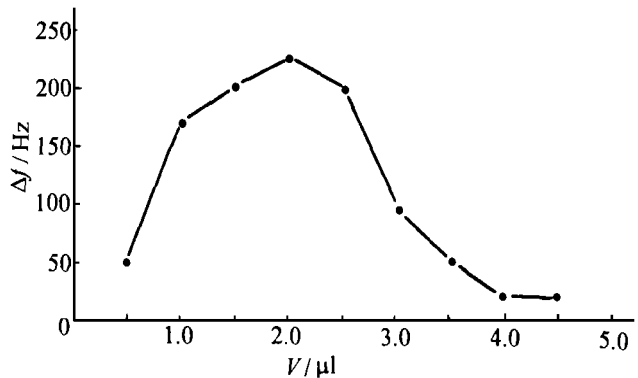


图 2 Δf 值~涂膜量 (μ L) 试验

Fig. 2 The variation of Δf with film amount

2.3 载气流量试验

选择上述最佳条件,以 $N_2 \uparrow$ 为载气,进饱和 HCl 蒸汽 2 mL,在室温 $25^\circ C$ 作流速对测定结果的影响试验结果见表 2.载气流速以 $30 mL/min$ 为适宜.

表 2 $N_2 \uparrow$ 流速的影响
Tab. 2 The effect of N_2 flow rate

氮气流速 (mL/min)	10	20	30	40	50
Δf (Hz)	70	200	250	215	195
响应时间 (t_1)	30''	28''	26''	18''	15''
回复时间 (t_2)	2'	1'30''	1'20''	1'32''	1'45''

2.4 传感器的稳定性试验

重复进样十次的测定数据见表 3 所示.一支传感器涂新膜后可以使用 20 h (第一天测量四次,第二、三天各测量 3 次,时间间隔为 2 h),其测定灵敏度基本不变.再继续使用,其灵敏度明显降低,因此要洗去旧膜涂上新的膜再使用.

表 3 重复进样数据
Tab. 3 The reproducibility

No	Δf (Hz)	Δf (Hz)	Δf (Hz)	Δf (Hz)	Δf (Hz)	Δf (Hz)
1	225	225	224	221	168	102
2	226	223	223	221	169	101
3	225	224	223	223	168	102
4	224	225	224	224	167	100
5	226	226	225	221	168	104
6	226	224	224	221	168	101
7	225	223	223	223	166	99
8	224	224	224	222	167	97
9	226	225	223	223	168	93
10	225	223	221	222	165	95
		← 20 h 内测定数据 →			← 25 h →	← 40 h →

三个月后将晶体重新涂膜在相同的条件下测试 10 次进样的 Δf 值如表 4 所示,在 $1 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6}$ 范围内绘制的工作曲线仍然保持很好的线性.

2.5 标准工作曲线

选用有机玻璃作敏感膜材料,测定盐酸饱和蒸汽,有较低检出限,线性范围较宽.说明 HCl 在 $1 \times 10^{-6} \sim 18.5 \times 10^{-6}$ 内,可定量测定.最低检出限为 0.96×10^{-6} .工作曲线见图 3.

表 4 三个月后重新涂膜,重复进样数据

Tab. 4 The stability after three months

No	$\Delta f(\text{Hz})$
1	128
2	123
3	125
4	127
5	130
6	126
7	123
8	128
9	124
10	122

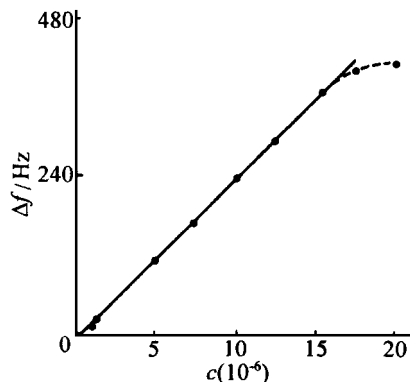


图 3 标准工作曲线

Fig. 3 The linear dependence between Δf and concentration

2.6 干扰实验

在实验条件下,以进样体积 2.0 mL 的饱和 HCl 蒸汽(相当于 10×10^{-6} 的浓度)与其它物质作比较,从得到的 Δf 值可以看出表中所列物质基本上不产生干扰.在线性范围内将表所列的干扰气体混入盐酸蒸气也不影响测试结果.

表 5 HCl 气体检测的干扰实验

Tab. 5 The examination for disturb gas

气 体	HCl	香精	乙醇	NH ₃	CO ₂	SO ₂	醋酸丁酯	NO ₂	H ₂ S	CHCl ₃	HAC
$C \times 10^{-6}$	10	100	150	1 200	120	240	500	100	500	50	10
$\Delta f(\text{Hz})$	235	8	2	3	2	4	0	3	9	3	5

3 结 论

选择有机玻璃材料作为敏感膜,研制的氯化氢气体传感器,有良好的气敏特性,传感器的最低检出限为 0.96×10^{-6} ,性能稳定,抗干扰,进一步研究可用在现场的监测中.

参 考 文 献

- 张荣坤,周晓宾,罗颖华等. 高分子膜 TNT 传感器的研究. 化学传感器, 1993, 13(1): 28~ 31
- 罗颖华,周晓宾,蒋晓文. 氧化物敏感膜压电晶体乙醇传感器的气敏特性研究. 化学传感器, 1993, 14(2): 111~ 113
- 罗颖华,李少霞,张荣坤. 有机敏感膜香气压电晶体传感器的研制及应用, 化学传感器, 1993, 14(2): 113~ 116
- Glen G. Neuburger. Detection of Ambient Hydrogen Chloride with a Zinc-Coated piezoelectric Crystal Resonator operating in a Frequency-Time Differential Mode. *Anal. Chem.*, 1989, 61(14): 1 559~ 1 563

The Study of the Hydrogen Chloride Gas Sensor Based on Polymethyl Methacrylate Film

Li Shaoxia Wang Lihong Yang Pengyuan Hu Rongzong Zhang Rongkun
(Dept. of Chem., Xiamen Univ, Xiamen 361005)

Abstract The HCl gas sensor has been reported in this paper. The sensor is a PAS type one coated by polymethyl film. Under the optimum operation condition, the sensor was found to be fast response, high sensitivity, and long stability. A good linearity was obtained with the HCl concentration ranged from 1×10^{-6} to 18.5×10^{-6} . Less interferences from other gases were observed on the HCl gas sensor. Thus, the sensor is satisfied for practical application.

Key words Gas sensor, Piezoelectric crystal, Hydrogen chloride