

氧化物敏感膜压电晶体乙醇传感器的 气敏特性研究*

罗颖华 周晓宾 蒋晓文

(厦门大学化学系 厦门361005)

摘要 本文在压电晶体上喷涂氧化物,以聚乙二醇400为载体,研制了乙醇的气敏传感器,进行了乙醇气敏特性的测试。选择了氧化硼作氧化物敏感膜,具有较高的灵敏度,响应时间快,性能稳定等特点。

在研究压电石英晶体气敏传感器^[1,2]的基础上,研究在压电晶体上制备一层氧化物敏感膜,能选择性的测定某种气体,乙醇气体传感器以半导体材料制备的厚膜气体传感器^[3]工艺条件比较复杂。本文对乙醇气体压电检测法进行了较深入的研究。选用 B_2O_3 (氧化硼)及聚乙二醇400作为乙醇气体敏感膜材料、检测下限0.2ppm,在1ppm~168ppm(饱和蒸汽)间有良好的线性关系。

实验部分

一、仪器与试剂

石英压电晶体振荡器:采用集成块高效振荡电路(自设计制作)。激励电压 $V_b = 5V$ 。

银电极石英压电晶体:AT切型,10MHz,晶体规格:12.5×12.5mm²,厚度0.2mm,电极直径 $\phi = 8mm$ 。

频率计数器、控温仪、恒温装置与检测池(自制)。聚乙二醇400、1000。氯仿、乙酸乙酯等溶剂及 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 、吡啶。所用试剂均为分析纯。

二、实验方法

1.采用喷涂法和点样蒸发凝结法分别进行试验,前者用微量喷雾器将溶剂:三氯甲烷与氧化物细粉的混合液喷雾于已涂了一层聚乙二醇400薄膜的(涂膜量为 $0.5\mu g$)石英晶体的双面上,即可制成均匀的敏感膜。用点样蒸发凝结法涂膜是制成一定浓度的涂膜液用微量进样器吸取涂膜液滴于电极上,控制点样体积,使液滴扩散后均匀附着在电极表面,然后用红外灯烘干或自然晾干,即可得到均匀的膜。本实验用的 B_2O_3 虽不溶于氯仿,但其粉末可分散于氯仿中形成混浊液。用这两种方法均可得到振荡频率重现性好的膜层。可根据需要采用一次性涂膜,也可用多次涂膜。然后将电极装入有机玻璃检测池中。

*国家自然科学基金资助课题

2. 实验前先测晶体的固有频率 f_0 , 然后在电极表面上涂上敏感膜, 再测其频率 f'_0 , $\Delta f = f_0 - f'_0$ 该值可用以比较同一涂膜量时, 晶体的质量灵敏度。然后将电极密闭于检测池中, 通入一定流速的载气($N_2 \uparrow$), 待频率稳定后, 记下频率值 f_1 , 然后注入待分析气体, 进样完全后, 记下频率下降的最低值 f_2 , $\Delta f = f_1 - f_2$, Δf 即是敏感膜吸附气体而引起的频移值。

结果与讨论

一、膜材料的选择

通过比较几种金属氧化物及高分子化合物, 进行了试验: 1. ZnO与聚乙二醇400为膜材料对乙醇气体有较好的吸附性; 其线性范围在10ppm—100ppm。2. 以吡啶为膜材料, 其线性范围在0.5ppm—98ppm。3. 以 B_2O_3 与聚乙二醇400为膜材料其线性范围在1ppm—168ppm, 且成膜稳定性好。

表1 乙醇气体的敏感材料*比较

材 料	乙醇气体(ppm)	Δf (Hz)	滞后时间(S)
聚乙二醇400 B_2O_3 - $CHCl_3$	16.2	210	10
聚乙二醇1000 B_2O_3 - $CHCl_3$	16.2	180	30
聚乙二醇400	16.2	40	5
ZnO- $CHCl_3$	16.2	137	20
吡啶	16.2	128	18

二、涂膜量试验

膜的厚度及均匀性直接影响测定的灵敏度, 膜层厚度与涂膜量有关。对于9MHz和10MHz的晶体, 当氧化物浓度1mg/1ml溶剂, 涂膜量1—2 μ l时效果最佳, 可得到均匀的敏感层, 传感器响应快, 滞后时间小于10S, 回复基值的时间也快。

三、氧化硼-聚乙二醇400敏感膜的温度试验

将检测池置于自动控温箱中进行, 实验条件: 载气 $N_2 \uparrow$ 流速20ml/min, 饱和乙醇蒸汽进样, 结果表明, 温度在20 $^{\circ}$ C—35 $^{\circ}$ C的范围对响应值影响不大, 但温度提高, 使响应值减少, 以及回复时间减小, 故在室温条件下进行实验即可, 结果见表2

表2 温度影响

T ($^{\circ}$ C)	15	20	25	30	35	40	50	60
Δf (Hz)	735	668	646	638	626	602	510	402

四、载气流速的影响

从表3可以看出选择流速为30—40ml/min为宜。

* 氧化物与氯仿虽无化学反应, 但是可以帮助氧化物吸附在电极表面, 而溶剂通过烘烤而挥发。

表3 N_2 ↑ 流速影响

N_2 ↑ 流速 (ml/min)	10	20	30	40	50	60
Δf (Hz)	664	678	688	697	659	648
响应时间 (t_1)	1'	50"	30"	28"	28"	26"
回复时间 (t_2)	1'10"	64"	40"	40"	40"	40"

五、标准工作曲线

在上述确定的条件下, 以10MHz晶体测定乙醇饱和蒸汽, 浓度范围在1ppm—168ppm有良好的线性见图1。

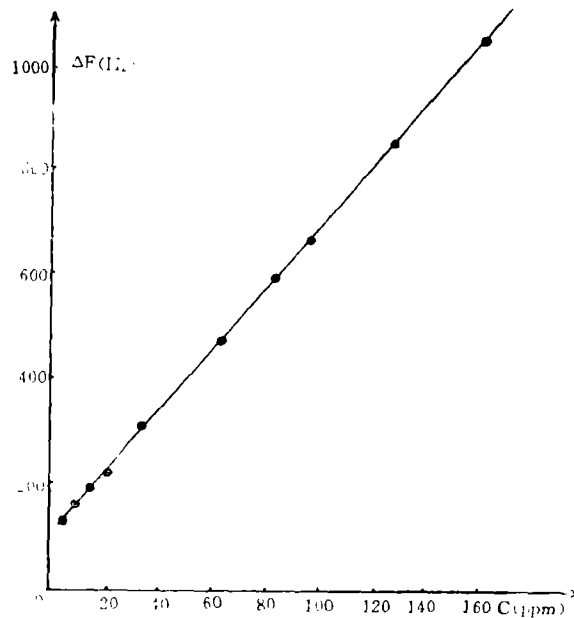


图1 测定乙醇气体的标准工作曲线

六、干扰实验

在已确定的实验条件下, 试验了其它醇蒸汽的响应, 结果见表4

表4 其它醇的响应

气 体	乙 醇	甲 醇	正 丙 醇	正 丁 醇	正 戊 醇
Δf (Hz)	805	143	201	185	124

结 论

研制的氧化硼—聚乙二醇400高分子氧化物敏感膜—压电晶体乙醇气体传感器, 有测

(下转第116页)

表明,流速在35—40ml/min的范围有较稳定的响应,有较快的响应时间(30S~40S)和回复时间(1'1"~1'25")。因此载气流速选择在35ml/min为宜。

4.工作曲线

在上述测定条件下测定了三种纯香精的工作曲线分别为图2中的(1)(2)(3)所示。

5.样品测定

分别测定了几种香水、香盒及天然花头作为样品,测定香水时扣除了配制香水时所用醇类的基质,用天然花头作样品时,为了克服其水份对测定的影响,将所称取的玉兰花用环乙烷浸泡,封闭于瓶中,测定时扣除环乙烷本底的频移值。其它香物均取其饱和蒸汽测定。测定的频移值于表2

表2

测 定 样 品		$\Delta F(\text{Hz})$
香	古龙	191
	柠檬	182
	桂花	102
水	法国 1	201
	法国 2	163
	法国 3	192
香	茉莉	100
	桂花	163
盒	玫瑰	135
	玉兰	110
鲜花头	紫丁香提取液	56
	玉兰花提取液	72

参 考 文 献

- [1] 张荣坤、周晓宾、罗颖华等,《化学传感器》,Vol.13, No.1(1993)
- [2] 周晓宾、张荣坤,《化学传感器》,Vol.13, No.3.(1993)
- [3] 周晓宾、硕士研究生毕业论文,厦门大学(1993)
- [4] G. Sauerbrey. Z physik 155, 206(1959)

(上接第113页)

定快速、准确、选择性好、灵敏度高的特性,可连续使用半个月再重新涂膜,重现性一致。

参 考 文 献

- [1] 张荣坤,周晓宾,罗颖华,王博,化学传感器Vol. 13, No.1(1993)
- [2] 周晓宾,张荣坤,化学传感器Vol. 13, No.3(1993)
- [3] 陈祖耀,张配,朱朝晖,钱逸泰,化学传感器Vol. 8, No.2(1988)