

SO₂ Detection by Triethanolamine Complexes of Copper Doped PVA Composite Film / K⁺ Ion-Exchanged Glass OWG Sensor Element *

Mamatimin MA HMUT, Adalat ABDURA HMAN, Mariya MAMUT, Abliz YIMIT *
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract : The transmittance of triethanolamine complex of copper thin film changes when exposed it to sulfur dioxide gas and an optical sulfur dioxide gas sensor element can be fabricated by coating triethanolamine complex of copper doped polyvinyl alcohol composite film on a potassium ion-exchanged glass optical waveguide (OWG). The results show that the sensor element has rapid and good liner response to low concentration ($500 \times 10^{-9} \sim 15 \times 10^{-6}$) of sulfur dioxide. The low concentration of HCl, NO₂, H₂S, NH₃ gases and vapor of VOCs has no interference to detecting SO₂ gas. The present sensor element is selective detection to sulfur dioxide gas and its characteristic features include highly sensitivity, simple structure and simple fabrication.

Key words : glass optical waveguide; evanescent wave; gas sensor; triethanolamine complexes of copper; sulfur dioxide

EEACC :7230L

掺杂三乙醇胺铜配合物的 PVA 复合薄膜 / K⁺ 交换玻璃光波导器件检测 SO₂ 气体 *

麦麦提依明·马合木提, 阿达来提·阿不都热合曼,
玛丽娅·马木提, 阿布力孜·伊米提 *

(新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘 要 : 三乙醇胺铜配合物气敏性研究发现, 该配合物与二氧化硫气体作用时透光率发生变化。以此结果为依据在 K⁺ 交换玻璃光波导表面固定三乙醇胺铜配合物掺杂的聚乙烯醇复合薄膜, 研制出了二氧化硫气体传感元件, 并在光波导传感检测系统中测定其传感特性。实验结果表明, 本传感元件对低浓度 ($500 \times 10^{-9} \sim 15 \times 10^{-6}$) 二氧化硫气体有良好的线性快速可逆响应, 低浓度氯化氢、硫化氢、二氧化氮、氨气以及挥发性有机物蒸汽对二氧化硫气体的检测没有干扰, 具有灵敏度和选择性高、可逆性好、结构简单和易制作等特点。

关键词 : 玻璃光波导; 消失波; 气体传感器; 三乙醇胺铜配合物; 二氧化硫

中图分类号 : TP212.2

文献标识码 : A

文章编号 : 1004-1699(2008)10-1665-04

二氧化硫(SO₂)气体是引起大气污染的有害气体之一。在燃烧煤、石油和有些化学工业生产过程中都产生大量的 SO₂ 并排放到大气中。SO₂ 气体不仅对生态环境有严重影响, 还对人类健康造成危害。为尽可能减轻这一危害, 必须对污染源进行现

场快速检测, 及时掌握污染的发生和发展情况。因此, 需要一系列新型、微型气体传感和测量技术^[1]。目前, 空气中 SO₂ 气体的检测方法主要有电化学法、分光光度法^[1-3]; 由于这些检测方法需要大中型仪器, 并且通过气体富集或浓缩气体等前处理, 不便

基金项目 : 国家自然科学基金资助项目(20665004); 新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2008022801)

收稿日期 : 2008-03-07 修改日期 : 2008-07-11

于现场和在线检测。

光波导不仅在光通讯中起重要作用,而且近年来已被用于高灵敏光波导化学传感器中^[4-8]。与传统的电化学传感器和分光光度法相比,光波导传感器具有机械强度大、抗电磁干扰、体积小、灵敏度高、响应快、可常温下操作等特点。因此在环境监测、冶金、化工、医疗和军事等诸多领域有着广泛应用前景。

光波导技术应用到化学传感器中时,其导波层表面需要固定敏感试剂(膜)。适当选择敏感层及其固定方法,可使传感器检测不同被测物质。本文选择三乙醇胺铜配合物((TEACu)₄)为敏感试剂,聚乙烯醇(PVA)为载体在 K⁺ 交换玻璃光波导表面制备复合薄膜,并研究了 SO₂ 气体的响应特性。

1 实验部分

1.1 敏感元件的制备

在 400 °C 下熔化的 KNO₃ 中浸没基板(显微镜载玻片,76 mm × 26 mm × 1 mm)。经 30 ~ 40 min 后,取出玻璃基板待完全冷却后洗净备用。

按文献[9]方法制备了(TEACu)₄ 配合物并测定红外和紫外可见光谱进行了表征。将 0.1 g (TEACu)₄ 配合物溶解在 10 mL 聚乙烯醇(PVA)的水溶液,得到蓝色透明的溶液;用匀胶机(KW-4A, CHEMAT TECHNOLOGY)在 K⁺ 交换玻璃光波导表面固定(TEACu)₄ - PVA 混合物得无色、透明的复合薄膜。匀胶机的转速为 700 rpm/min,时间为 30 s。用 UV-2450 型紫外分光光度计(日本岛津公司)测定薄膜在与 SO₂ 气体作用前和作用时的透光光谱(参见图 2)。

1.2 气体检测

在氮气置换的容器(600 cm³)里用无水亚硫酸钠与稀硫酸反应制备 SO₂ 气体,从该容器取出一定量的气体注入另一个容器(600 cm³)里稀释配制所需浓度的 SO₂ 气体,并用气体检测管(日本 GASTEC 公司制)确定浓度。为了使 SO₂ 气体与敏感层充分接触,采用体积为 2 cm × 1 cm × 1 cm 的流动池,氮气流入流动池的速度为 100 cm³/min。

(TEACu)₄-PVA 复合薄膜/K⁺ 交换玻璃光波导器件固定在图 1 所示的光学测试系统。使波长为 633 nm 的氦-氖激光通过玻璃棱镜输入到 K⁺ 交换玻璃光波导。通过辐照计检出输出光强度随时间的变化并用电脑(记录仪)记录。待测气体用氮气作为载体流入到光波导测试系统,并进行测量。

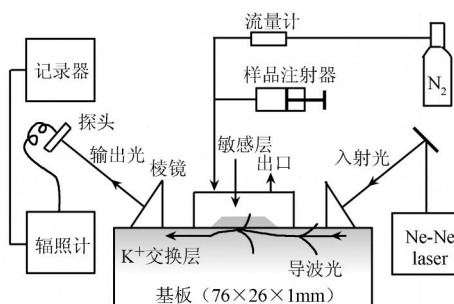


图 1 光波导检测系统

2 结果与讨论

2.1 玻璃光波导

制备光波导的材料种类很多,其中 K⁺ 交换玻璃光波导具有容易制备、机械强度高、光的传播损失小等特点。玻璃中的 MgO、CaO、Na₂O、K₂O 等氧化物不能进入 SiO₂、GeO₂、Li₂O、BaO 等构成的网络结构,而是处于网络之外。且其化学键容易断裂,形成游离的金属离子。将含有 1 价金属离子的中性盐,加热至熔点以上,再将一般的显微镜载玻片浸没于其中。常用的中性盐有 AgNO₃(熔点为 225 °C)、KNO₃(熔点为 339 °C)等。离子交换玻璃光波导表面的折射率变化 n 是随着金属离子的电子极化率大小而变。由于 K⁺ 的电子极化率远大于玻璃中 Na⁺ 的电子极化率,经 30 ~ 40 min 进行 K⁺ 交换后,玻璃表面附近的 Na⁺ 被溶液中的 K⁺ 取代而形成厚度为 1 ~ 2 μm,折射率从玻璃内部向表面逐渐增大(从 1.510 增加到 1.518)的 K⁺ 交换导波层^[10]。

2.2 响应曲线

激光通过玻璃棱镜输入到玻璃光波导层时,由于 K⁺ 交换层的折射率高于上层(空气)和下层(基板),因此激光在 K⁺ 交换层与上下界面之间发生全内反射而传播(见图 1)。筛选对某一被测物(气或液)有选择性响应(吸光度、透光度、折射率或膜厚发生变化)的敏感试剂,并将其固定在导波层表面。当薄膜的折射率大于 K⁺ 交换层的折射率,并其厚度满足一定的条件时,在 K⁺ 交换层全反射传播的主波的一部分进入到薄膜层全反射传播。如果薄膜层的折射率小于 K⁺ 交换层,则光在 K⁺ 交换层与薄膜的交界面反射时发生 Goos-Hänchen 位移^[11],光波渗透到薄膜层形成指数衰减的消失波(倏逝波, evanescent wave)。因为在本研究选择的(TEACu)₄-PVA 复合薄膜的折射率(1.432)小于 K⁺ 交换层的折射率,因此只有消失波进入敏感层薄膜。被测物质与敏感层的相互作用都会引起主波或消失波变化,从而导致导波光强度(相位或波长)的变化并反

映在输出光强度的变化上。检测这些变化可得到被测物及其浓度有关的信息。

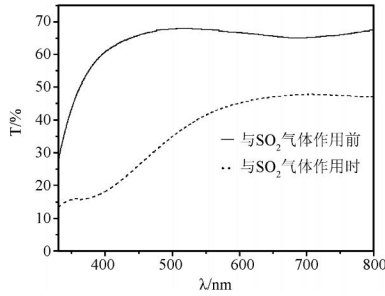


图 2 传感元件与 SO₂ 气体作用前作用时的透光光谱

分别测定薄膜与 SO₂ 气体作用前和作用时的透光光谱,发现薄膜与 SO₂ 气体作用时在可见光区(400~750 nm)的透光度变小(图 2),在 632 nm 处的透光度变化就较大。薄膜透光度与薄膜的折射率以及光在薄膜中的传播损失有关,透光率与折射率的关系为^[12]:

$$T = 4n / (n + 1)^2 \quad (1)$$

薄膜透光度大时折射率小,进入薄膜的消失波的电场强度较弱,光的传播损失小,从传感元件输出的光强较大;薄膜与 SO₂ 气体作用时,薄膜的透光度变小折射率变大,进入薄膜的消失波的电场强度也变大,从而导致薄膜中光的传播损失变大,从传感元件输出的光强变弱。

将传感元件安装在自装的光波导测试系统中检测 SO₂ 气体,检测结果如图 3 所示。纯氮气通过流动池时,输出光强度不发生变化;向流动池注射 SO₂ 气体,输出光强度变小;注射过程中流动池内 SO₂ 气体的浓度基本保持稳定,输出光强度也基本稳定;停止注射 SO₂ 气体,输出光强度迅速变大恢复到原来的强度。这个实验结果与前面的理论解释很好地吻合。输出光强度的减弱程度是由气体的浓度所决定;SO₂ 气体浓度低时输出光强度的变化小,SO₂ 气体浓度高时输出光强度的变化大。图 3 中可以很清楚的看到薄膜对不同浓度的 SO₂ 气体的响应时间均为 < 2 s,响应快、可逆性很好。

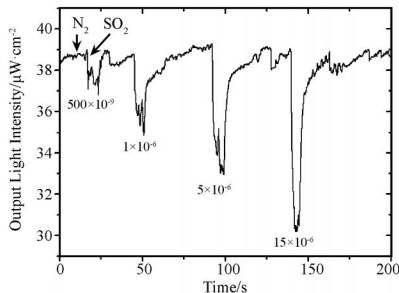


图 3 不同浓度 SO₂ 气体响应曲线

本传感元件的信号定义为 $S = \log(\log(I_0 / I))$

(I_0 为初始光强度, I 为薄膜与 SO₂ 气体作用后的光强度), 对 SO₂ 气体浓度的对数 $\log C$ 的关系如图 4 所示。从图 4 可知,传感元件的信号与 $\log C$ 有良好的线性关系 ($R = 0.9982$), 线性关系式为:

$$Y = (-2.901 \pm 0.069) + (0.483 \pm 0.020) \text{Log}C \quad (2)$$

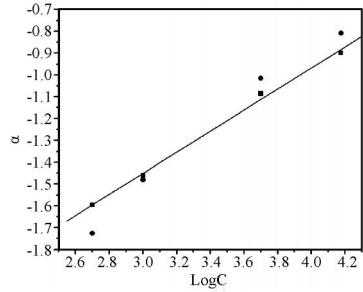


图 4 传感元件信号与 SO₂ 气体浓度的 LogC 的关系曲线

同一光波导检测片进行二次平行测试结果表明,输出光强度的变化与 SO₂ 气体浓度有良好的线性关系,并且重复性良好,每一次测试的方差分别为 0.1768()和 0.1057()。

本传感元件对 HCl、NO₂、H₂S、NH₃ 等气体的响应结果如图 5 所示。该元件对低浓度 HCl、NO₂ 不响应,只有当 HCl(12 mol/l 溶液饱和蒸汽)、NO₂ (1×10^{-2}) 气体浓度很高时才有响应,但响应较弱,信号方向(向上)与跟 SO₂ 气体作用时的信号方向(向下)相反;研究发现,传感元件对这两种气体的响应是由配合物 (TEACu)₄ 在酸性条件下的最大吸收向长波长方向移动所致^[9]。低浓度的 NH₃ 气体和氨水蒸汽均无响应。对浓度为 15×10^{-6} 的 H₂S 气体有微弱的响应,响应程度小于浓度为 500×10^{-9} 的 SO₂ 气体的响应程度。在对挥发性有机物检测研究中发现,传感元件对饱和乙醇蒸汽有一定响应,但对其它挥发性有机气体均无响应。混合相同浓度 (1×10^{-6}) 的 SO₂ 和 H₂S 气体检测时的输出光强度的变化与检测 1×10^{-6} 的 SO₂ 气体时一样。

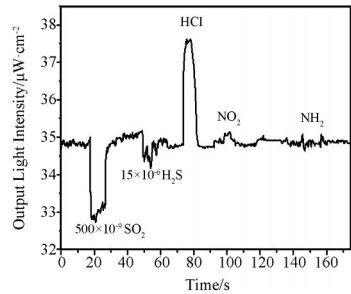


图 5 传感器对不同气体的响应曲线

3 结论

利用光波导传感技术制备了在 K⁺ 交换玻璃光波导表面固定 (TEACu)₄-PVA 复合薄膜的气体传

感元件。本传感元件对低浓度(500×10^{-9}) SO_2 气体迅速可逆响应,而 H_2S 、 HCl 、 NH_3 、 NO_2 气体以及挥发性有机物气体对检测低浓度 SO_2 气体没有干扰。本文研制的传感元件具有一定的选择性,容易制备、可逆性好、响应与恢复时间短等特点。

参考文献:

- [1] 王莉田,王玉田,郑龙江. 差动吸收式 SO_2 光纤传感器的研究. 自动化与仪表[J],2000,2:1-3.
- [2] 蔡琪,鲜跃仲,李辉,张明,汤杰,金利暹. 采用离子液体的二氧化硫电化学传感器的研究. 华东师范大学学报(自然科学版)[J],2001,3:57-60.
- [3] Achim Stangelmayer, Ingo Klimant, Otto S. Wolfbeis. Optical Sensors for Dissolved Sulfur Dioxide [J]. Fresenius J Anal Chem, 1998, 362:73-76.
- [4] Zourob M, Mohr S, Brown B J T, Fielden P R, McDonnell M, Goddard N J. The Development of a Metal Clad Leaky Waveguide Sensor for the Detection of Particles[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 90(1-3):296-307.
- [5] Yimit A, Rossberg A G, Amemiya T, Itoh K. Thin Film Composite Optical Waveguides for Sensor Applications: a Review [J]. Talanta, 2005, 65:1102-1109.
- [6] Mamtimin Mahmut, Abliz Yimit, Abdukadir Abudukayum, Mariya Mamut, and Kiminori Itoh. Highly Sensitive and Selective Optical HCl Gas Sensor Based on Polymer Thin Film with Immobilized Congo Red [J]. Sensors Letters, 2008, 6(2):290-294.
- [7] Abdukader Abdukayum, Abliz Yimit, Mamtimin Mahmut and Kiminori Itoh. A Planar Optical Waveguide Sensor for Hydrogen Sulfide Detection [J]. Sensors Letters, 2007, 5(2):395-397.
- [8] 阿不都卡德尔·阿不都克尤木,肖开提·阿布力孜,阿布力孜·伊米提. 高灵敏光波导传感器检测 H_2S 气体. 传感技术学报[J],2007,20(9):1937-1939.
- [9] Kenton H. Whitmire J. Chris Hutchison, Anna Gardberg, Chris Edwards. Triethanolamine Complexes of Copper [J]. Inorganica Chimica Acta, 1999, 294:153-162.
- [10] Ramaswamy R V, Sriwastave R J. Ion-Exchanged Glass Waveguides: A Review [J]. Lightwave Technol, 1988, 6(6):984-1002.
- [11] 曹庄其. 导波光学[M]. 北京:科学出版社,第一版,2007:9.
- [12] 陈凯,吴文鹏,郑顺铤. ZnO/TiO_2 多层薄膜氨气敏光学特性研究. 激光技术[J],2001,6(3):209-213.



麦麦提依明·马合木提(1974-),男,维吾尔族,讲师,应用化学专业博士研究生。主要从事功能高分子材料、光波导化学传感器以及纳米薄膜材料的研究, subhijan@yahoo.com.cn



阿布力孜·伊米提(1960-),男,教授,工学博士,毕业于日本横滨国立大学研究生院,主要从事复合光波导及高灵敏化学传感器研究, Abliz05@yahoo.com.cn