

催化发光测定水溶液中硫代双乙醇研究

唐荣军, 江颖

(中国人民解放军 78668 部队 四川成都、610203)

摘要: 基于 MgO 纳米材料催化硫代双乙醇产生催化发光的现象, 建立了一种检测水溶液中微量硫代双乙醇的方法。在分析波长 460nm 处检测, 线性范围 80 μ g/mL~5500 μ g/mL, $R=0.9993$, 检出限为 50 μ g/mL ($S/N=3$)。应用本方法可以快速测定环境中微量硫代双乙醇。

关键词: 纳米材料; 催化发光; 硫代双乙醇。

0 引言

硫代双乙醇是糜烂性毒剂芥子气的前体和水解产物之一, 其气溶胶对大气具有潜在的威胁性[1], 因此对其进行检测方法研究具有重要意义。1976 年, Breyse 等[5]报道了催化发光现象。20 世纪 90 年代, 日本学者[2]报道了有机气体在通过 γ - Al_2O_3 时, 也能够产生催化发光, 但是所用的材料种类受到很大的限制。清华大学研究者[4]课题组首次把纳米材料引入到催化发光研究中, 极大推动了催化发光领域的发展。实验发现, 硫代双乙醇气溶胶在纳米 MgO 有较强的催化发光现象, 由此设计了一种以气溶胶的形式快速、简便、直接测量水样中硫代双乙醇含量的检测方法。

1 实验部分

1.1 纳米氧化镁的表征

研究采用的是绍兴市纳诺高科有限公司生产的纳米氧化镁材料。纳米材料有多种表征方法^[1], 我们对其进行了透射电镜表征 (TEM)。纳米氧化镁的 TEM 图如下, 可以看出: 氧化镁呈颗粒线状, 直径约为 10nm 左右。

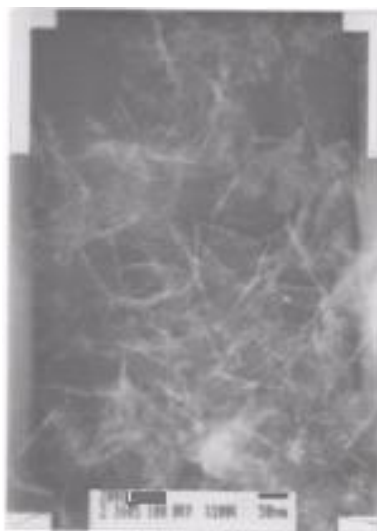


图 1 氧化镁纳米材料 TEM 图

1.2 检测实验装置

实验装置主要包括以下 5 部分: (1)气溶胶发生系统 由雾化器和旋流雾室组成, 可以将水溶液雾化成为颗粒很小的气溶胶; (2)化学发光室 由表面涂有一层纳米材料的陶瓷加热棒和有气体进出口的石英管组成, 气溶胶样品与纳米材料在石英管内能有效接触; (3)温度控制系统 室温~600 $^{\circ}C$ 范围可以调节; (4)分光系统

滤波片在400~640nm范围内选择适当波长的光；(5)光电检测及数据处理系统 由光电倍增管、前置放大器、脉冲计数器和数据采集处理器组成,本实验采用中科院生物物理所研制的微弱发光测量仪(BPCL系统)。

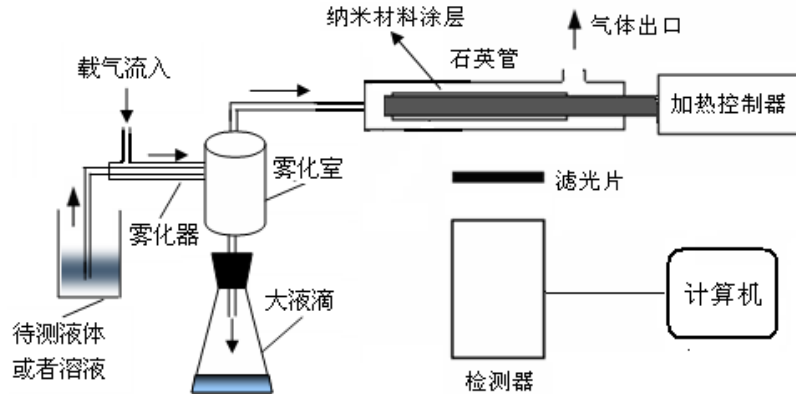


图 2 试验装置示意图

1.3 检测方法

将样品由雾化器雾化，产生的气溶胶由载气（空气）带入化学发光室，与纳米敏感材料接触，产生的光辐射经过滤光片，只允许特定波长的光通过。通过滤光片的光辐射被光电倍增管接收，将光信号转换成电信号，再经过前置放大器和脉冲计数器由计算机记录。

2 结果与讨论

2.1 材料的选择

检测硫代双乙醇的催化发光情况，下表浓度为 0.9mg/mL 的硫代双乙醇在各种材料表面的催化发光强度，可以看出硫代双乙醇在纳米 MgO 表面的发光最强。因此选择其作为检测的敏感材料。

表 1 不同材料的发光情况

| 纳米材料 | 相对发光强度 | 筛选条件 |
|--------------------------------|--------|------------------|
| Al ₂ O ₃ | 540 | |
| TiO ₂ | 40 | |
| MgO | 1370 | 0.9mg/mL, 300℃, |
| SiO ₂ | 70 | 470mL/min, 460nm |
| Co ₂ O ₃ | 0 | |
| ZrO ₂ | 590 | |

2.2 发光光谱的研究

图 3 是在流速为 500mL/min、温度为 290℃ 时，浓度为 1.5mg/mL 硫代双乙醇的催化发光光谱图。采用波长分布为 400nm~575nm 的 8 种滤光片来测量的。从相对发光强度(RI)系列中可以看出，在 460nm 以前，RI 随着波长的增加而增加，在 460nm 以后，RI 随着波长的增加而减少。从信噪比(S/N)系列可以看出，在 460nm 处，信噪比最大。基于信噪比最大的原则，实验选择 460nm 为检测波长。

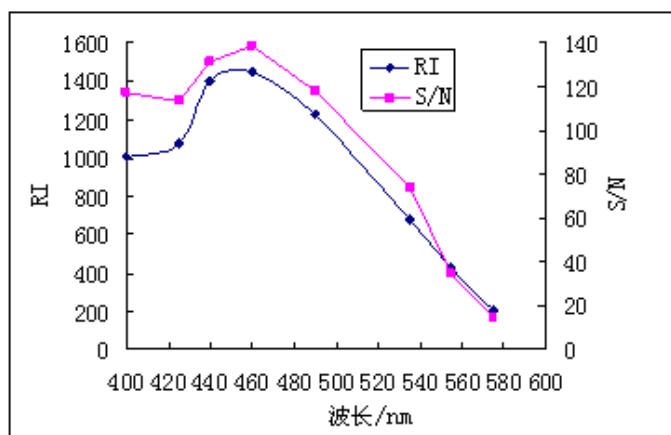


图 3 波长对催化发光强度的影响

2.3 工作曲线和检测限

实验研究了催化发光强度随硫代双乙醇溶液浓度的变化的关系。实验结果表明,线性方程为: $I = 1.1012C - 24.383$; $R = 0.9993$ (I 为催化发光强度, C 为硫代双乙醇水溶液浓度, 单位为 $\mu\text{g/mL}$, R 为线性相关系数)。线性范围为 $80\mu\text{g/mL} \sim 5500\mu\text{g/mL}$; 检出限为 $50\mu\text{g/mL}$ ($S/N=3$)。

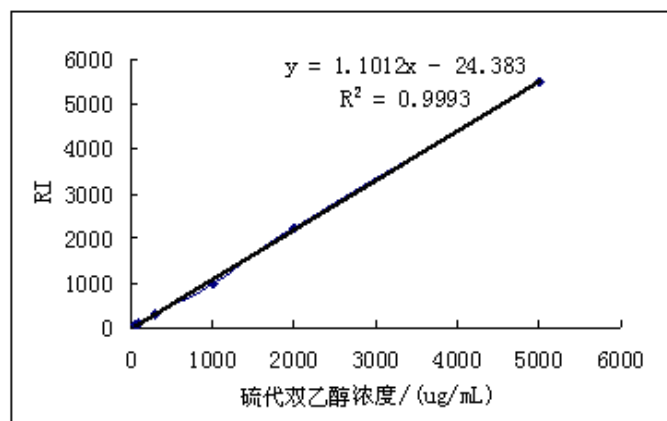


图 4 催化发光强度相对硫代双乙醇浓度的线性关系

2.4 重现性测试

图 5 显示了 8 次进样相同浓度硫代双乙醇的发光响应曲线, 可以看到相同浓度硫代双乙醇的发光强度基本一致, 相对标准偏差小于 1.5%, 硫代双乙醇响应很快, 每次从峰值恢复到基线大约需要 800S, 表明这种催化发光传感器具有很好的重现性。

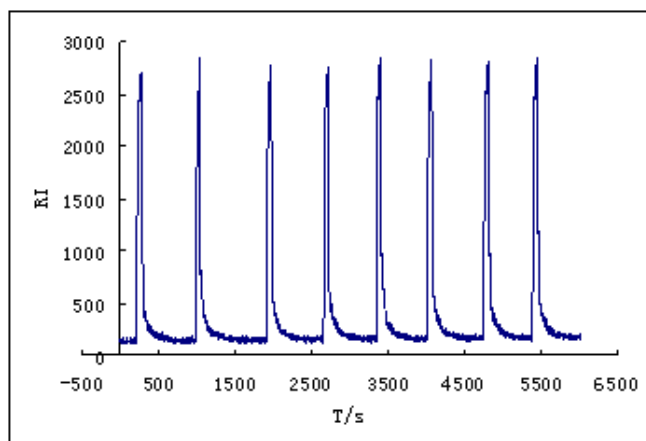


图 5 重现性测试曲线图

3 结论

基于硫代双乙醇在纳米 MgO 上发生催化氧化的现象, 建立了快速检测水样品中硫代双乙醇的方法, 筛选了检测材料, 进行了光谱研究和重现性测试。对硫代双乙醇的线性范围为 $80\mu\text{g/mL}\sim 5500\mu\text{g/mL}$, 检出限为 $50\mu\text{g/mL}$ ($S/N=3$)。应用本方法可以快速测定水环境中的硫代双乙醇含量。

参考文献:

- [1] P.A. D'Agostino, L.R. Provost, J.R. Hancock, Analysis of mustard hydrolysis products by packed capillary liquid chromatography–electrospray mass spectrometry .[J].Catal, 1976, 45: 137, Journal of Chromatography A, 808 (1998) 177–184
- [2] Breyse M, Claudel B, Faure L, et al. Wolkenstein, Chemiluminescence during catalysis of carbon monoxide oxidation on a thoria surface, [J].Catal, 1976, 45: 137
- [3] K. Utsunomiya, M. Nakagawa, N. Sanari, et al., Continuous determination and discrimination of mixed odor vapors by a new chemiluminescence-based sensor system[J]. Sensors and Actuators B 24–25 (1995) 790.
- [4] Zhu YF, Shi JJ, Zhang ZY, Zhang C, Zhang XR, Anal. Chem. 2002, 74 (1): 120-124
- [5] Zhang ZY, Zhang C, Zhang XR, Development of a chemiluminescence ethanol sensor based on nanosized ZrO₂. Analyst. 2002, 127 (6): 792-796