

仪器装置与实验技术

二氧化锡气体传感器对有机磷农药残留的动态检测

黄行九^{1,2} 孟凡利² 刘锦淮^{* 2,3} 皮宗新² 余增亮³¹ (中国科学技术大学化学系, 合肥 230026) ² (中国科学院智能机械研究所, 合肥 230031)³ (中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

摘 要 研究了一种快速检测和识别农药敌百虫、乙酰甲胺磷和乐果气体的新方法, 即动态检测方法。这种方法利用单个 SnO_2 气体传感器而非阵列在方波温度调制的状态下可实现 3 种农药气体的快速检测。实验结果表明: 在 0.02 Hz 的调制频率和 250 ~ 300 的温度调制范围, 传感器表现出高的选择性和稳定性; 利用 FFT 频谱和极坐标构建完成对敌百虫、乙酰甲胺磷和乐果的定性和定量检测。

关键词 二氧化锡气体传感器, 温度调制, 农药, 定性和定量分析

1 引 言

有机磷农药杀虫效率高、易分解, 已成为目前最常用的一类农药。但大量使用后, 农药残留通过食物链作用在人体累积容易致畸、致癌、致突变。在食品安全乃至人们的日常生活方面农药残留已成为一个非常严重的问题^[1,2]。近年来, 有很多实验室致力于农残的检测技术研究, 检测方法如气相色谱法、色谱-质谱联用和极谱法等^[3-5]。这些方法虽然有准确的分析结果, 但由于分析时间太长而很难做到现场检测。目前, 农药残留快速检测方法主要有酶抑制显色法和免疫分析法^[6]。但不足之处是酶类传感器受温度等环境影响大, 寿命短, 不易保存, 准确性和重复性比较差, 检测种类也比较单调。而采用化学传感器动态检测农药残留的快速方法与装置尚未见文献报道。

低价格、高灵敏度的 SnO_2 气体传感器得到广泛的应用, 但仍存在稳定性和选择性差的问题^[7-9]。为了克服这些缺点, 人们采用色谱法将混合物分离再进行检测^[10], 不同的制作工艺^[11], 对 SnO_2 进行掺杂处理^[12], 以及表面化学修饰^[13]等以改善传感器的灵敏度, 利用传感器阵列结合模式识别在恒定的温度下对多组分气体混合物进行分析等^[14]。本实验以 SnO_2 半导体化学传感器为基础, 采用了动态检测原理, 利用 FFT 频谱分析和极坐标构建, 实现了敌百虫、乙酰甲胺磷和乐果的定性和定量检测。

2 实验部分

2.1 实验方法

实验采用未掺杂 SnO_2 薄膜敏感材料。薄膜的制备采用溶胶-凝胶方法。将作好电极和引线的陶瓷衬底浸入胶体溶液中, 以 5 cm/min 的速度提拉出液面, 室温下干燥 24 h, 然后置于马弗炉中在 600 °C 下处理 30 min, 得到 SnO_2 薄膜。制备方法详见文献 [15]。

动态测试方法是相对传感器加热温度恒定的静态测试方法而言的, 即对传感器采用周期性变化的加热温度, 如方波加热, 半导体敏感材料的电阻必然随之产生规律性的变化, 这个规律性的变化依赖于气体的本质特性, 而不受外界条件的影响。因此, 不同气体、不同浓度的同种气体的电阻随温度的变化不同, 均存在其特征曲线。关键是测试环境必须是氧气环境^[16]。

2.2 实验装置与试剂

图 1 是实验装置图。空气为载气, 固定流速为 10 mL/s, 采用 HP-7694 顶空进样器注射农药标样气

体进入测试室 ($V=2.5\text{ L}$);采用 HP 6035A 型直流稳压电源和 HP 3325B 型信号发生器输出频率为 0.02 Hz 幅度为 5 V 的方波信号,以保证传感器的工作温度调制范围满足 $250\sim 300$,每次实验整套装置需运行 80 s 后注射农药标样气体,信号采集与数据储存由启天 2000 6C/1G 微型计算机控制,信号采集电路见文献 [15],采集速度 2 点/s 约 8 min 完成测量。农药标样为敌百虫、乙酰甲胺磷和乐果 (分析纯, Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH 公司)。

3 结果与讨论

3.1 乐果、敌百虫和乙酰甲胺磷的动态响应特征

图 2 是 SnO_2 气体传感器对空气的动态响应信号和对不同浓度的乐果、敌百虫和乙酰甲胺磷的动态响应信号。已有实验证明 [16~18],在对乐果、敌百虫和乙酰甲胺磷进行静态测试 (加热温度 300) 时,除观察到响应时间快、测试起始和终止时的传感器的电阻变化,很少得到其它有关反应过程的化学信息,而且静态测试还存在“漂移效应”。从图 2 所示的乐果、敌百虫和乙酰甲胺磷的动态信号可以看出,3 种农药气体的动态响应信号轮廓明显不同,这说明动态信号中包含丰富的反应过程中的特征化学信息,检测灵敏度较高。

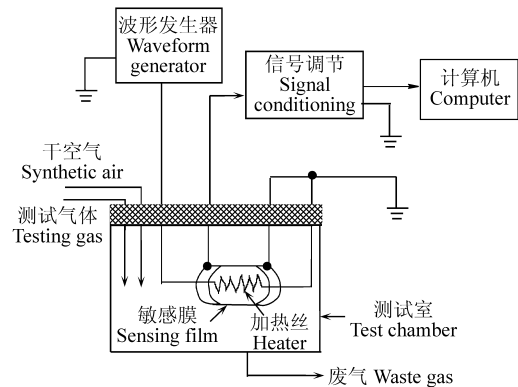


图 1 测试装置图

Fig.1 Diagram of experimental setup

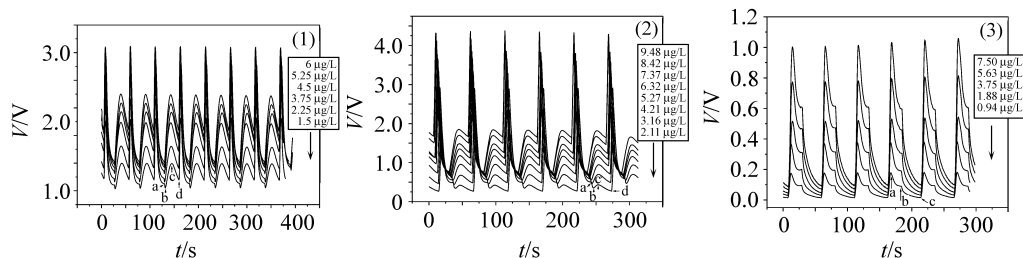


图 2 SnO_2 气体传感器对不同浓度农药残留的动态响应曲线

Fig.2 Response curves of the SnO_2 gas sensor to pesticide residues under the different concentrations

a. 乙酰甲胺磷 (acephate); b. 敌百虫 (trichlorphon); c. 乐果 (dimethoate)。调制温度 (temperature): $250\sim 300$; 调制频率 (frequency): 0.02 Hz

测试过程中, SnO_2 半导体表面上吸附氧存在如下平衡: $\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2^-(\text{ad}) \rightleftharpoons \text{O}^-(\text{ad}) \rightleftharpoons \text{O}^{2-}(\text{ad})$, 温度变化会直接引起平衡移动导致敏感材料表面吸附氧的种类 (O_2^- , O^- , O^{2-}) 的变化, 在低温侧的吸附属于 O_2^- , 高温侧的吸附属于 O^{2-} , 同时高温下的吸附伴随有来自氧化物内部的金属离子的移动, 一部分 O^{2-} 与移动到表面的金属离子结合形成晶格氧 [19], 因此, 对乐果、敌百虫和乙酰甲胺磷的敏感而言, 虽然机理不是非常清楚, 但从出现各自不同的特征响应信号可以推测出三者的最佳反应温度不同, 与之反应的吸附氧的种类不同。这也是传感器的选择性得到明显提高的根本原因。实验结果还表明: 乐果、敌百虫和乙酰甲胺磷在本实验温度调制范围内总有一个点对应电阻-温度变化分布图中的最大值, 因此, 大大减小了漂移效应的影响, 提高了传感器信号响应的稳定性。

3.2 农药气体动态响应特征与其浓度的关系

图 2 描述了在 $250\sim 300$ 、温度调制频率为 0.02 Hz 的实验条件下, 不同浓度的乐果、敌百虫和乙酰甲胺磷的动态响应曲线。由图可见, 随着乐果、敌百虫和乙酰甲胺磷浓度的变化, 动态响应曲线也出现规律性的变化。为了清楚地反映这些变化, 以敌百虫和乙酰甲胺磷为例, 分别取每一种浓度下对应于图 2 曲线中 a b c d 4 点的特征响应值来进行分析。即 V_a/V_0 、 V_c/V_0 和 V_d/V_0 。具体分析结果如图 3 所示。

图 3 中, 两种农药的 V_a/V_0 和 V_c/V_0 值均随浓度的增大而增大, 而 V_d/V_0 则随浓度增大而减小。不同点在于: 敌百虫的 V_a/V_0 和 V_c/V_0 值增大的趋势较缓慢, V_d/V_0 值减小的趋势也较缓慢。当敌百虫的浓度增大到一定浓度时, 此三者的值会趋于一定值, 说明在 $250\sim 300$ 和 0.02 Hz 的温度调制频率下,

传感器对敌百虫的吸附和反应会达到动态平衡状态。乙酰甲胺磷则不同, V_d/V_b 和 V_c/V_b 值随浓度增大的趋势较敌百虫显著, V_a/V_b 值减小的趋势也较明显, 可以推断在本实验条件下, 传感器对乙酰甲胺磷的特征响应范围大于敌百虫。

3.3 农药气体的动态特征响应特征与温度的关系

图 4是在 250 ~ 300 °C 温度调制频率为 0.02 Hz 条件下, SnO_2 传感器在一定浓度的乐果、敌百虫、乙酰甲胺磷及敌百虫和乙酰甲胺磷的混合气体中, 电阻随温度的变化关系。3种农药气体具有明显不同的特征变化。

3.4 FFT 频谱分析及极坐标构建

可以采用极坐标的形式来定量分析农药气体的浓度。每一种农药气体的响应信号的特征数据利用快速傅里叶变换 (FFT) 来提取。传感器响应信号提取的变量是 FFT 频谱中的幅度值, 即对应于频率为 0 Hz 的电阻补偿幅度、对应于调制频率为 0.02 Hz 的基频幅度和 4 个谐频幅度。图 5 表示了用以定量分析的极坐标的构建方法。图中 S_i ($i=0 \dots 5$) 数据

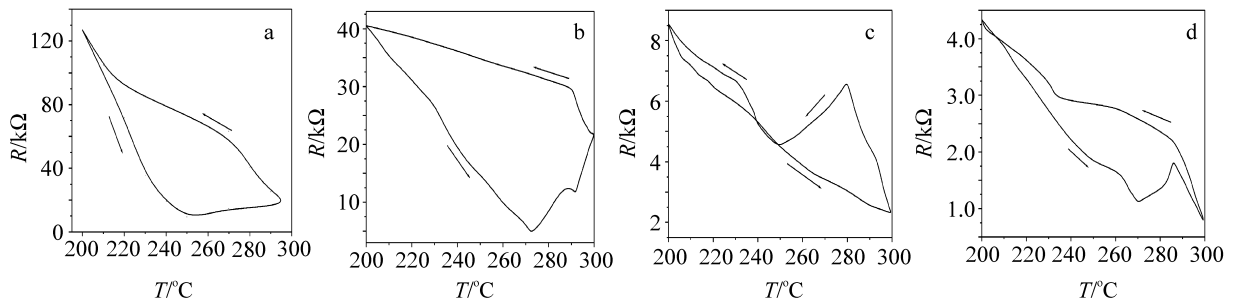


图 4 SnO_2 气体传感器对农药残留动态响应电阻和温度的关系

Fig.4 Characteristic response of resistance versus temperature curves for pesticide residues

a. 0.94 $\mu\text{g/L}$ 乐果 (dimethoate); b. 0.75 $\mu\text{g/L}$ 乙酰甲胺磷 (acephate); c. 10.53 $\mu\text{g/L}$ 敌百虫 (trichlorphon); d. 0.75 $\mu\text{g/L}$ 乙酰甲胺磷和 10.53 $\mu\text{g/L}$ 敌百虫混合物 (mixture of 0.75 $\mu\text{g/L}$ acephate and 10.53 $\mu\text{g/L}$ trichlorphon)。调制温度 (temperature): 250 ~ 300 °C; 调制频率 (frequency): 0.02 Hz。

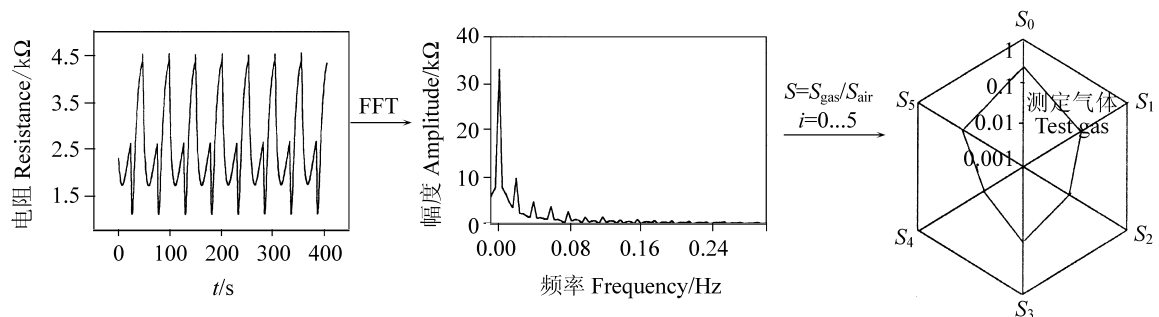


图 5 极坐标曲线构建示意图

Fig.5 Illustration showing the way in which the polar plots were constructed

传感器变量: 对应于 0 Hz 的幅度, 对应于基频 (0.02 Hz) 的幅度和 4 个谐频; 极坐标曲线上的值均是测试气体的每一个变量对空气的相应幅度归一化处理得到 (sensor variables used: the amplitude corresponding to 0 Hz frequency, the amplitude corresponding to the fundamental frequency and the first four harmonics, the values in the polar plot were obtained by normalizing each component to the corresponding amplitude in air)。

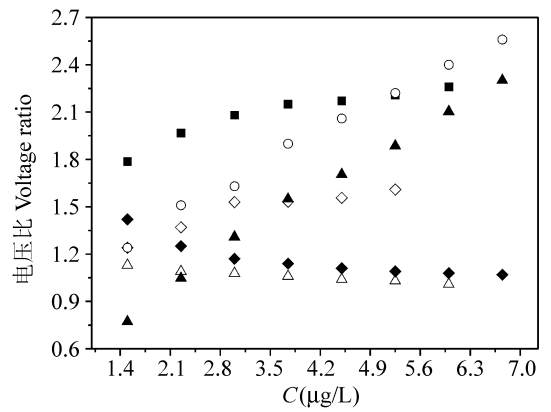


图 3 SnO_2 气体传感器对敌百虫和乙酰甲胺磷气体响应的电压比和浓度的关系

Fig.3 Voltage ratio of the tin oxide gas sensor as a function of trichlorphon and acephate gas concentration respectively

(○) V_d/V_b 敌百虫 (trichlorphon); (□) V_c/V_b 敌百虫 (trichlorphon); (△) V_a/V_b 敌百虫 (trichlorphon); (◇) V_d/V_b 乙酰甲胺磷 (acephate); (▽) V_c/V_b 乙酰甲胺磷 (acephate); (▽) V_a/V_b 乙酰甲胺磷 (acephate)。

的获取通过测试气体的动态曲线的 FFT 频谱中的上述 6 个幅度值对空气的相应幅度归一化处理得到, 即相对强度 $S_i = S_{gas} / S_{air}$ ($i=0 \dots 5$)。图 6 是通过图 5 所示的方法得到的敌百虫和乙酰甲胺磷及其混合物的典型极坐标图谱。显然, 在农药气体不同动态响应信号的基础上, 通过 FFT 频谱分析, 图 7 更清楚地显示了敌百虫和乙酰甲胺磷的特征区别。

实验结果表明: 浓度对极坐标特征图形的影响表现在图形面积大小的变化, 即随农药浓度的增大, 特征图形的面积会减小, 而大致的形状则不会发生改变 (图略)。综上分析, 通过 SnO_2 气体传感器对乐果、敌百虫和乙酰甲胺磷的动态检测, 利用 FFT 频谱提取数据特征, 采用极坐标图形可对农药气体进行定性和定量分析。

以敌百虫为例, 在极坐标图形的基础上, 敌百虫 FFT 频谱中高次谐波中第 2 个谐频的实分量 (R_2) 和虚分量 (I_2) 随浓度的直接变化关系如图 7a 所示。从图中可以看出, 能反映敌百虫敏感特征的 R_2 和 I_2 随浓度的增大逐渐减小。显然, 可以根据图中高次谐波强度的变化来判断敌百虫的浓度。图 7b 是不同浓度比的敌百虫和乙酰甲胺磷的混合物 FFT 频谱中 R_2 和 I_2 的变化曲线。结果发现, 保持一种农药的浓度不变, R_2 和 I_2 均随另一种农药的浓度的增大而减小; 同时, 比较 1:5 和 2:1, 3:1 的变化 (图中虚线所示) 发现, 乙酰甲胺磷对 R_2 和 I_2 的变化影响更显著。由此可以推出, 对同浓度的此两种农药, SnO_2 传感器对乙酰甲胺磷的响应要更加灵敏。

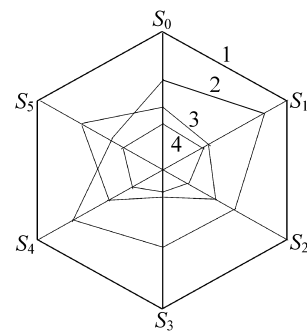


图 6 乙酰甲胺磷、敌百虫及其混合物的极坐标曲线
Fig.6 Polar plots of acephate, trichlorphon and their mixture

1. 空气 (air); 2. 0.75 $\mu\text{g/L}$ 乙酰甲胺磷 (acephate);
3. 10.53 $\mu\text{g/L}$ 敌百虫 (trichlorphon); 4. 0.75 $\mu\text{g/L}$ 乙酰甲胺磷和 10.53 $\mu\text{g/L}$ 敌百虫的混合物 (mixture of 0.75 $\mu\text{g/L}$ acephate and 10.53 $\mu\text{g/L}$ trichlorphon).

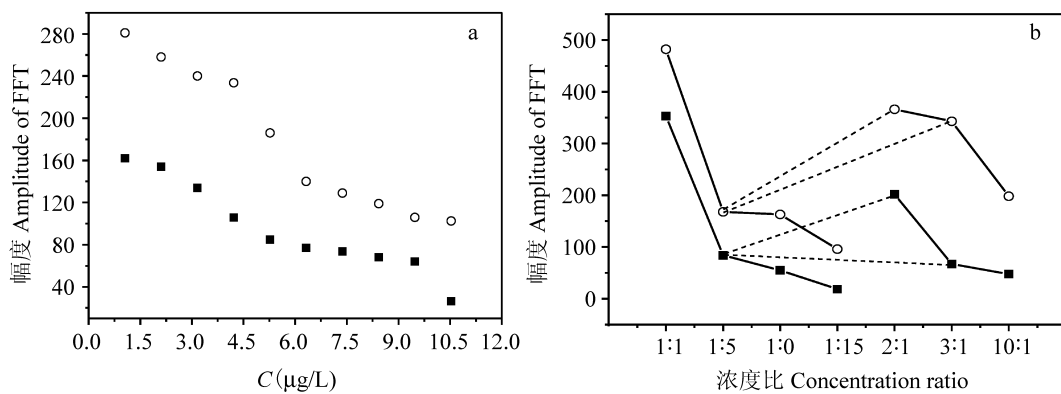


图 7 敌百虫 (a) 及其与乙酰甲胺磷混合物 (b) 动态响应快速傅里叶变换后高次谐波第二谐频幅度变化曲线

Fig.7 Concentration-dependence of the amplitude of second harmonics in fast Fourier transform (FFT) for trichlorphon (a) and the mixtures of trichlorphon and acephate (b)

() 实分量 (real component) (R_2); () 虚分量 (imaginary component) (I_2).

References

- 1 Maekawa T, Suzuki K, Takada T, Egashira M. Sensors and Actuators B, 2001, 80: 51 ~ 58
- 2 Lee D-S, Jung J-K, Lin J-W. Sensors and Actuators B, 2001, 77: 228 ~ 236
- 3 Torres C M, Pico Y, Manes J. J. Chromatogr. A, 1996, 754: 301 ~ 331
- 4 Heilig A, Barasan N, Weimar U, Schweizer-Beverich M, Garcher J W, Gopel W. Sensors and Actuators B, 1997, 43: 45 ~ 51
- 5 Hans J S. Journal of Chromatography A, 2000, 892: 347 ~ 377
- 6 Anatoliy V Z, Boris B D, Janna N T. Anal. Chim. Acta, 1997: 347(1-2): 131 ~ 138
- 7 Gopel W, Schierbaum K D. Sensors and Actuators B, 1995, 26-27: 1 ~ 12
- 8 Nakata S, Nakasuji M, Ojima M, Kitara M. Applied Surface Science, 1998, 135: 285 ~ 292

- 9 Liu J H, Huang X-J, Ye G. *Sensors*, 2003, 3: 110 ~ 118
- 10 Ortega A, Marco S, Perera A, Sundic T. *Sensors and Actuator B*, 2001, 78: 32 ~ 39
- 11 Weinar U, Gopel W. *Sensors and Actuators B*, 1995, 26: 13 ~ 18
- 12 Aigner R, Dietl M, Kattelcher R, Klee V. *Sensors and Actuators B*, 1996, 33: 151 ~ 155
- 13 Wada K, Egashira M. *Sensors and Actuators B*, 1998, 53: 147 ~ 154
- 14 Corcoran P, Lowery P, Anglesea J. *Sensors and Actuators B*, 1998, 48: 448 ~ 455
- 15 Jiao Zheng(焦正), Bian Lifeng(边历峰), Liu Jinhui(刘锦淮). *Chinese Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2001, 32 (1): 67 ~ 68
- 16 Huang Xingjiu, Liu Jinhui. *Sensors and Actuators B*, 2003, 96 (3): 630 ~ 635
- 17 Huang Xingjiu(黄行九), Sun Yufeng(孙宇峰), Liu Jinhui(刘锦淮), Pi Zongxin(皮宗新), Yu Zengliang(余增帝). *Chinese Journal of Sensors and Actuators(传感技术学报)*, 2003, 16 (4): 495 ~ 500
- 18 Huang Xingjiu, Liu Jinhui, Pi Zongxin, Yu Zengliang. *Sensors*, 2003, 3: 361 ~ 370
- 19 Rigin V I. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 327(2): 139 ~ 143

Study of Dynamic Detection of Organophosphorus Pesticide Based on Tin Oxide Gas Sensor

Huang Xingjiu^{1,2}, Meng Fanli², Liu Jinhui^{2,3}, Pi Zongxin², Yu Zengliang³

¹ (Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

² (Hefei Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

³ (Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract A new rapid detecting method (called dynamic measurements) was reported to detect and distinguish organophosphorus pesticide residues such as acephate, trichlorphon and dinethoate in the ambient atmosphere. The method employed only a single SnO₂-based gas sensor in a rectangular temperature mode to perform the qualitative analysis of pure pesticide gas and a binary gas mixture (acephate and trichlorphon) in air. Experimental results showed that high selectivity of the sensor achieved in the range of 250 ~ 300 °C and modulating frequency of 0.02 Hz. The quantitative analysis between the pure pesticide gas and mixture was performed by fast Fourier transform (FFT). The higher harmonics of the FFT characterized the nonlinear properties of the response at the sensor surface. The amplitudes of the higher harmonics exhibited characteristic changes which depended on the concentration and the kinetics of gas species on the sensor surface.

Keywords Tin oxide gas sensor, modulating temperature, pesticide residue

(Received 28 August 2003; accepted 30 December 2003)