

## QCM Gas Sensor Based on Polypyrrole for Trimethylamine Detection \*

LI Guang<sup>1\*</sup>, ZHENG Jun-bao<sup>2</sup>, FU Jun<sup>2</sup>

{ 1. National Key Laboratory of Industrial Control Technology, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;  
2. Department of Biomedical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China }

**Abstract:** Trimethylamine is a good target for the assay of meat freshness, and also of clinical interest. Therefore, detection of trimethylamine is very meaningful. For this reason, we prepared polypyrrole by emulsion polymerization method, and coated it onto a quartz crystal which was used as the sensing QCM. The change of frequency difference between sensing QCM and reference QCM was used to monitor the atmosphere. When the sensor was exposed to trimethylamine vapor at room temperature, it responded rapidly and obviously. The sensor was characterized in its sensitivity, repeatability, selectivity and long-term stability. The results showed that the performance of sensor was excellent, though the method to prepare it was simple.

**Key words:** conducting polymer; polypyrrole; QCM; trimethylamine; gas sensor

EEACC:7230J

## 采用聚吡咯修饰的 QCM 型三甲胺气体传感器 \*

李 光<sup>1\*</sup>, 郑俊褒<sup>2</sup>, 傅 均<sup>2</sup>

(1. 浙江大学工业控制国家重点实验室, 杭州 310027; 2. 浙江大学生物医学工程系, 杭州 310027)

**摘 要:** 三甲胺是评估肉类食品新鲜度的重要指标之一, 并且临床上也比较值得关注, 因而三甲胺的检测具有十分重要的意义。为此, 我们采用乳聚法制备了聚吡咯材料, 并将其涂敷在晶振电极表面后制得敏感石英晶体微天平(QCM)。根据敏感 QCM 和参比 QCM 间的频率差变化来实现气体的检测。在室温条件下, 该气体传感器对三甲胺气体具有较明显的响应。实验从灵敏度、重现性、选择性和稳定性等方面出发, 对该传感器的性能进行了评价。结果表明, 虽然传感器的制备方法简单, 但它的性能优异。

**关键词:** 导电聚合物; 聚吡咯; QCM; 三甲胺; 气敏传感器

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2008)05-0715-04

在屠宰、加工和流通等过程中, 肉类食品往往容易受外界微生物的污染以及酶的作用而腐败。腐败不但使肉的感官性质、颜色、弹性、气味等发生严重的恶化, 而且破坏了肉的营养成分, 同时因微生物生命活动代谢而产生了有害物质。这些有害物质中, 三甲胺具有易挥发性, 其含量的高低已成为评估肉类食品质量的重要标准<sup>[1-2]</sup>。此外, 某些代谢缺陷病的患者体内会积聚比较多三甲胺, 致使其尿、汗和呼吸等有一种鱼腥味, 俗称鱼腥综合症<sup>[3]</sup>。总之, 研究快速、灵敏、低成本的三甲胺气体浓度检测方法具有

比较重要的现实意义。

许多分析手段, 如光测量法、气相色谱、比色法、高效液相色谱和离子迁移谱等等, 可以用来检测三甲胺的浓度<sup>[1-2, 4]</sup>。这些分析手段虽各有优点, 但它们都具有仪器笨重、测试样品准备时间长、对操作者熟练程度要求高等缺点。若利用气敏传感器检测, 就具有快速、方便和成本低等优点。金属半导体氧化物气敏传感器具有测量的气体种类多、灵敏度高、响应时间短、价格低廉、制作简便等优点, 在气体检测方法中占有十分重要的地位。目前已有文献报道

基金项目: “863”计划资助(2007AA042103); 国家创新研究群体科学基金资助(60721062)

收稿日期: 2007-09-07 修改日期: 2007-10-06

以  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$  等金属氧化物作为敏感材料制备三甲胺气敏传感器<sup>[5-7]</sup>。但金属半导体氧化物气敏传感器必须在裸露的状态以及高温的条件下工作,使它具有能耗高、难以实现小型化、集成化等缺点。此外,该类传感器选择性、稳定性差的问题也还不能很好地解决。

导电聚合物可以在常温下工作,而且可以通过掺杂来改善其选择性,所以它们已经被广泛地应用到气敏传感器领域中<sup>[8-10]</sup>。导电聚合物的共同的结构特征为分子内有着双键交替的共轭电子体系,给载流子-自由电子提供离域迁移的条件。在自然条件下,导电聚合物通常显示出半导体至绝缘体间的某一状态。它的物理性能的差异取决于主链结构、掺杂的对阴离子的种类和掺杂程度等因素。导电聚合物具有掺杂/去掺杂的可逆过程,即可通过导电聚合物与吸附的气体分子间的电子传递来改变其掺杂水平。它们之间的电子传递可以改变导电聚合物的电导率和功函数等物性。此外,导电聚合物还会和气体分子间发生物理吸附、溶胀等作用。这些作用虽然不会改变导电聚合物的氧化水平,但也会改变它的一些物性(如吸光率、质量等)而得知这些气体分子存在的信息。目前基于导电聚合物的传感器一般只是利用那些引起导电聚合物电导率发生变化的作用来对气体进行检测。这类传感器虽具有测量方法简单、使用方便等优点,但其灵敏度不高。另一方面,由于 QCM 对质量负荷变化极其敏感,而且性能稳定可靠,它在传感器中应用也比较广泛<sup>[11-12]</sup>。因此若把导电聚合物和 QCM 这两种技术结合起来,将可以制备出具有常温工作、灵敏度高优势的传感器。本文选用了聚吡咯这种材料作为敏感膜来制备 QCM 传感器,并考察了该传感器对三甲胺气体的响应特性、灵敏度、选择性和寿命等方面的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

吡咯(化学纯);羧甲基纤维素钠 CMC ( $\text{RnOCH}_2\text{COONa}$ );过硫酸铵(分析纯);三甲胺(化学纯);甲醛(分析纯);乙醛(分析纯);乙醇(分析纯);异戊醇(分析纯);所有的溶液都采用去离子水来配置。使用之前,通过减压蒸馏的方法对吡咯进行提纯。其它试剂购买后即使用。

### 1.2 敏感膜材料及传感器的制备

本文采用乳聚法来制备聚吡咯。先按一定比例向反应容器中加入羧甲基纤维素钠(CMC)和去离

子水进行乳化,再加入吡咯单体,充分搅拌;然后边搅拌边滴加过硫酸铵(APS)水溶液。将该乳液静放 12 h 后,即得到黑色的聚吡咯乳液。

先把一个 AT 切型的 6 MHz 晶振拆除封装,然后反复用酒精和去离子水清洗后晾干。再经过旋涂和自然干燥处理,在该晶振的电极表面上制备出一层均匀的、由上述方法制得的聚吡咯薄膜。

### 1.3 气敏传感器性能测试

图 1 为传感器测试实验系统的示意图。测试气室通过两个阀门与高纯氮气瓶、外界环境相通。此外通过注射器,可以往气室内注入一定体积的被检测气体。该气室中安装有两个 QCM:参比 QCM(洁净的晶振)和敏感 QCM(覆盖有聚吡咯薄膜的晶振)。驱动电路使参比 QCM 和敏感 QCM 都在它们的谐振频率下振荡,然后对它们的振荡输出进行差频处理得到频差信号。频率计用来测量由驱动电路所输出的频差信号的频率,并把测试数据通过串口传送给计算机。计算机实时显示并保存测试结果。

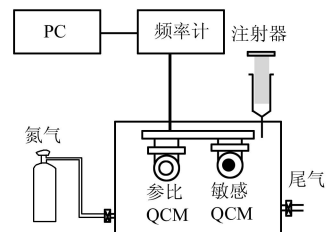


图 1 传感器测试系统示意图

所有传感器测试实验都在室温条件下进行,采用静态顶空法来获得确定浓度的待测气体。测试时,用高纯氮气吹扫测试气室一段时间,直至两个 QCM 间的频率差达到一个稳定值  $f_0$ 。此时,往气室中注入一定体积确定浓度的待测气体。待这两个 QCM 的频率差达到另外一个稳定值  $f_1$  后,再用高纯氮气吹扫测试气室一段时间,直至两个 QCM 间的频率差又达到一个稳定值  $f_2$ 。传感器的响应  $R$  定义为:注入待测气体前后这两个 QCM 间频率差的变化值即  $f_1 - f_0$ 。实验中,首先测试了传感器对浓度范围为  $25 \times 10^{-6}$  至  $250 \times 10^{-6}$  (即 25 ~ 250 ppm) 的三甲胺气体的响应,每个浓度测试了 4 次;其次测试了传感器对  $200 \times 10^{-6}$  的三甲胺、甲醛、乙醛、乙醇和异戊醇等气体的响应,以了解它对这些气体的选择性;最后测试传感器在一个月对  $150 \times 10^{-6}$  三甲胺气体响应的变化,以了解它的长时间稳定性。

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 响应特性

由于敏感 QCM 和参比 QCM 采用的是同厂家

同型号的晶振,可以认为它们的温度系数等参数比较接近。因而参比 QCM 和敏感 QCM 间的频率差几乎不受温度、压力等因素的影响。敏感 QCM 的电极表面涂覆有对被测气体分子敏感的材料,使其电极表面质量负荷受周围环境中被测气体成份含量高低的影响。而参比 QCM 电极表面未作修饰,其电极表面质量负荷几乎不受周围环境的影响。因此测量出参比 QCM 和敏感 QCM 间的质量负荷变化差即可检测出周围环境中被测气体成份含量高低。已有的研究表明,石英晶体表面质量的增加将导致振荡器频率下降,并且频率变化值与质量改变量之间呈简单的线性关系<sup>[13]</sup>。所以通过测量敏感 QCM 和参比 QCM 间的频率差,即可知这两个 QCM 间的质量负荷变化差。实验中,测试并记录了聚吡咯薄膜修饰的 QCM 与参比 QCM 在各种气体环境下的频率差。在高纯氮气氛围中,两 QCM 间的频率差为  $6\ 789\ \text{Hz} \pm 5\ \text{Hz}$ 。该频率差为敏感 QCM 电极上所涂覆聚吡咯薄膜所导致的。往测试气室中注入三甲胺气体后,两 QCM 间的频率差变大,说明聚吡咯薄膜吸附三甲胺气体分子而使敏感 QCM 的质量负荷变大。再用高纯氮气吹扫气室,发现两 QCM 间的频率差得到恢复,说明吸附的三甲胺气体分子已经脱附。实验结果表明,聚吡咯薄膜对三甲胺气体具有敏感特性。图 2 为传感器对  $150 \times 10^{-6}$  三甲胺气体的响应曲线。

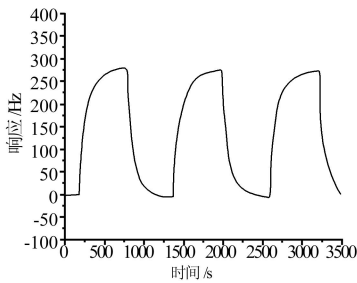


图 2 传感器对 150 ppm 三甲胺气体的响应

本实验中,聚吡咯的合成是在酸性条件下进行的,因此所得到的产物为质子化的聚吡咯,被认为是典型的 P 型材料。聚吡咯的气敏机理较为复杂,根据以往的研究结果<sup>[14]</sup>,认为聚吡咯对三甲胺的敏感机制为如下所述。三甲胺是一种电子给体材料。聚吡咯和三甲胺分子接触后,电子从三甲胺分子向聚吡咯转移,三甲胺分子吸附在聚吡咯长链上并且带正电以平衡掺杂阴离子所带的负电荷。另外,杂环上的质子会受三甲胺分子而脱离聚吡咯分子,并且与其结合成三甲铵离子,即去质子化过程。若三甲铵离子与掺杂阴离子间相互作用比较弱,一旦周围环境中不含三甲胺分子,去质子化的逆过程将会发生。若聚吡咯炭链

骨架受到亲核进攻后,此过程将为不可逆。比较和分析传感器对同一浓度三甲胺气体的 3 次响应,发现 3 次响应的幅度几乎差不多,而且用氮气吹扫后基线也差不多。这说明该传感器的响应很容易通过氮气吹扫来恢复,具有较好的重现性。

传感器的响应定义为注入被检测气体后,两 QCM 间的频率差增加值  $R$ 。定义响应时间为传感器接触气体后,频率差上升了  $R$  的 90% 所需要的时间;同理,定义恢复时间为传感器脱离被测气体后,频率差下降了  $R$  的 90% 所需要的时间。该传感器的响应时间为 250 s 左右,恢复时间为 200 s 左右,说明该传感器对三甲胺的响应比较快。

### 2.2 灵敏度

灵敏度是传感器最为重要的一项指标。为考察传感器响应与气体浓度间的关系,我们测试了传感器在 7 个三甲胺浓度条件下传感器的响应,每个浓度重复测量 5 次。实验结果如图 3 所示,每个点表示传感器在对应浓度下 5 次响应的平均值和方差。可见该传感器输出的频率响应与气体浓度成很好的线性比例关系,其关系式为  $R = 13.07 + 1.804 \cdot C$ ,拟合相关系数为 0.99 686,检测灵敏度可达到  $1.804\ \text{Hz}/10^{-6}$ 。传感器的下检出限(3 倍基线噪声)为  $3 \times 10^{-6}$ 。

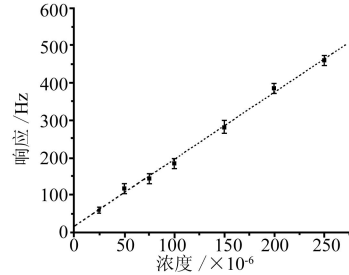


图 3 传感器响应与三甲胺浓度间的关系

### 2.3 选择性

图 4 为传感器对相同浓度 ( $200 \times 10^{-6}$ ) 的三甲胺、甲醛、乙醛、乙醇和异戊醇气体的响应。可见,传感器对三甲胺最为敏感,具有一定的选择性。当然,通过变化掺杂物质、掺杂浓度及制备条件等可以继续提高聚吡咯薄膜的气敏选择性和灵敏度。也可以采

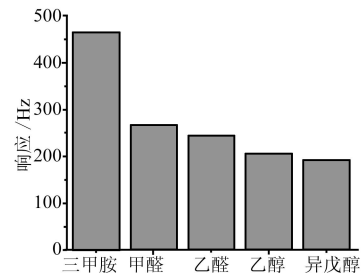


图 4 传感器对三甲胺、甲醛、乙醛、乙醇和异戊醇等气体响应的比较

用传感器阵列、模式识别算法等手段来弥补其选择性上的缺陷。因此虽然目前该传感器的选择性不是很好,但它仍具有一定的实用价值和较好的发展前景。

#### 2.4 稳定性

经过聚吡咯修饰的 QCM 传感器保存在室温条件下,并隔几天测试该传感器对  $150 \times 10^{-6}$  三甲胺气体的响应情况,测试结果如图 5 所示。从图可知,92 d 内该传感器对三甲胺气体响应的准确度和灵敏度都没有明显下降,即聚吡咯修饰的 QCM 传感器具有较好的稳定性,只要使用标准气体对传感器进行校正,该传感器保存 92 d 后仍可以很好地测定三甲胺气体的浓度。

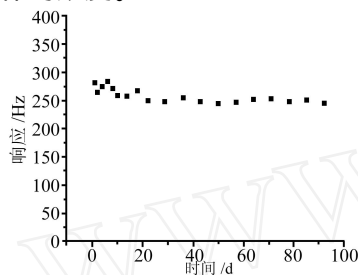


图 5 传感器 92 天内对 150 ppm 三甲胺气体响应的变化

### 3 结论与展望

通过乳聚法制备了聚吡咯,并用它作为敏感材料制作了三甲胺 QCM 气敏传感器。用一个未被修饰过的 QCM 作为参比,测量系统可以方便地检测出传感器对气体的响应。常温条件下,传感器对三甲胺灵敏度可达到  $1.804 \text{ Hz}/\times 10^{-6}$ ,下检出限为  $3 \times 10^{-6}$ 。通过氮气的吹扫,传感器对气体的响应可以很好地被恢复,具有较好的重现性,传感器的响应时间为 250 s 左右,恢复时间为 200 s 左右。该传感器对三甲胺、甲醛、乙醛、乙醇和异戊醇等气体的响应具有一定的选择性。传感器的准确度和灵敏度在 92 d 内没有发生明显下降,说明其长时间稳定性比较好。本文所叙述的三甲胺传感器的制备具有简便、成本低等优点,而且所制的传感器性能良好、稳定。

为使该传感器更具有实用性,我们下一步的将就如何提高该传感器的选择性、响应恢复和灵敏度等方面性能进行进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] Chan S T, Yao M W Y, Wong Y C, et al. Evaluation of Chemical Indicators for Monitoring Freshness of Food and Determination of Volatile Amines in Fish by Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J], Eur. Food Res. Technol. 2006, 224: 67-74.
- [2] Kaniou I, Samouris G, Mouratidou T, et al. Determination of Biogenic Amines in Fresh Unpacked and Vacuum Packed Beef Dur-

ing Storage at  $4 \pm$  [J], Food Chem. 2001, 74: 515-519.

- [3] Bain M A, Faull R, Fornasini G, et al. Accumulation of Trimethylamine and Trimethylamine-N-Oxide in End-Stage Renal Disease Patients Undergoing Haemodialysis[J], Nephrol. Dial. Transplant. 2006, 21: 1300-1304.
- [4] Bota G M, Harrington P B, Direct Detection of Trimethylamine in Meat Food Products Using Ion Mobility Spectrometry[J]. Talanta 2006, 68: 629-635.
- [5] Hammond J, Marquis B B, Michaels R, et al. A Semiconducting Metal-Oxide Array for Monitoring Fish Freshness [J]. Sens. Actuator B: Chem. 2002, 84 (2-3): 113-122.
- [6] 徐甲强,王晓华,王国庆等. 氧化铟纳米材料的水热合成、结构表征及其气敏性能研究[J], 传感技术学报, 2007, 20(1): 22-27.
- [7] 董向兵,程知萱,潘庆谊等. 氧化铟纳米棒的气敏特性[J], 硅酸盐学报, 2006, 34(10): 1191-1194.
- [8] Rosa R M, Szulc R L, Li R W C et al. Conducting Polymer-Based Chemiresistive Sensor for Organic Vapours[J]. Macromolecular Symposia, 2005, 229: 138-142.
- [9] Bai H, Shi G Q. Gas Sensors Based on Conducting Polymers [J]. Sensors 2007, 7(3): 267-307.
- [10] Ma X, Li G, Wang M, et al. Unusual Electrical Response of a Poly(Aniline) Composite Film on Exposure to a Basic Atmosphere and Its Application to Sensors [J]. Green Chem. 2006, 8: 63-691.
- [11] 应智花,蒋亚东,王华等. 基于 PVDF 膜的 QCM 对 DMMP 的气敏特性研究[J], 传感技术学报, 2006, 19(5): 2081-2083.
- [12] Matshuguchi M, Kadowaki Y, Tanaka M, A QCM-Based NO<sub>2</sub> Gas Detector Using Morpholine-Functional Cross-Linked Copolymer Coatings [J], Sens. Actuator B: Chem. 2005, 108: 572-575.
- [13] Sauerbrey G, The Use of Quartz Oscillators for Weighing Layers and for Microweighing[J], Z. Phys. 1959, 155: 206-222.
- [14] Kemp N T, Kaiser A B, Trodahl H J, et al. Effect of Ammonia on the Temperature-Dependent Conductivity and Thermopower of Polypyrrole [J], J. Polym. Sci. B 2006, 44: 1331-1338.



李光(1965-),男,教授,博士生导师,研究方向为医学仪器和传感器,guangli@zju.edu.cn



郑俊寰(1978-),男,博士研究生,研究方向为气敏传感器、智能仪器, zjb@zj165.com