

Study on Cataluminescence Properties of Mg/Fe Nanocomposite System

Dong Cheng¹, Tianyuan Zhao¹, Hongming Zhang², Feifei Hang¹, Mingyang Liu^{1,2,3,4}

¹College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning

²College of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning

³Technology Center of Dalian Customs, Dalian Liaoning

⁴Mohe Laboratory, Heilongjiang Customs, Mohe Heilongjiang

Email: safeicheng93@163.com

Received: Mar. 19th, 2019; accepted: Apr. 9th, 2019; published: Apr. 16th, 2019

Abstract

When the H₂S gas passes through the surface of the nano-MgO-Fe₂O₃, it is catalytically oxidized by O₂ to produce chemiluminescence (CL). In this paper, five different catalytic materials were synthesized and tested. The results show that when the mass of Fe₂O₃ is 15%, the intensity of catalytic luminescence (CTL) is higher than other different proportions of catalytic materials. As a result, an excellent H₂S sensor was optimized. The CTL sensor has high selectivity, only 14.54% interference caused by isopropanol, and methanol, ethanol, acetone and the like do not interfere with the determination of H₂S. Under the optimal experimental conditions of 230°C, 400 nm, and carrier gas flow rate of 200 ml/min, the catalytic luminescence intensity is linear with acetone concentration within 5 to 500 ppm, and the detection limit is 2.8 ppm (S/N = 3), response time: 3 seconds, recovery time: 6 seconds.

Keywords

Cataluminescence, Hydrogen Sulfide, Gas-Sensor, Nanocomposite

Mg/Fe纳米复合材料体系的催化发光性能研究

成 栋¹, 赵田园¹, 张洪铭², 黄飞飞¹, 刘名扬^{1,2,3,4}

¹大连交通大学, 环境与化学工程学院, 辽宁 大连

²大连交通大学, 材料科学与工程学院, 辽宁 大连

³大连海关技术中心, 辽宁 大连

⁴黑龙江海关漠河实验室, 黑龙江 漠河

Email: safeicheng93@163.com

收稿日期: 2019年3月19日; 录用日期: 2019年4月9日; 发布日期: 2019年4月16日

文章引用: 成栋, 赵田园, 张洪铭, 黄飞飞, 刘名扬. Mg/Fe 纳米复合材料体系的催化发光性能研究[J]. 材料化学前沿, 2019, 7(2): 19-27. DOI: 10.12677/amc.2019.72003

摘要

当 H_2S 气体通过纳米 $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 表面时,被 O_2 催化氧化,产生化学发光(CL)。本文合成检测了五种不同配比催化材料,结果表明,当 Fe_2O_3 质量占比15%时,催化发光(CTL)强度高于其它不同配比的催化材料。由此,优化开发了一种优异的 H_2S 传感器。此CTL传感器具有高选择性,只有异丙醇引起14.54%的干扰,甲醇、乙醇、丙酮等均不干扰 H_2S 的测定。在温度为 230°C ,波长为400 nm,载气流速为200 ml/min的最佳实验条件下,催化发光强度与丙酮浓度在5~500 ppm内呈线性关系,检出限为2.8 ppm ($\text{S/N} = 3$),响应时间:3秒,恢复时间:6秒。

关键词

催化发光, 硫化氢, 气体传感器, 纳米复合材料

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着科技的迅猛发展、经济的快速增长、工业化开发程度的提升,人们的生活水平也在稳步提升,在人们大力发展经济、开发利用地球资源的同时,也带来诸多的环境问题。工业生产活动所产生的废弃物,污染周边水、土壤、大气环境的同时,也严重影响着周围人们的健康[1] [2]。

硫化氢(H_2S)是具有臭鸡蛋气味的有毒气体,产生于很多工业生产活动中,例如石油,采矿,造纸和污水处理行业、有色金属冶炼、染料和橡胶生产制造等[3] [4] [5] [6], H_2S 浓度很低时可以看作无害气体,但浓度稍高,接近 20 ppm,会导致眼睛和呼吸肠道刺激。但当 H_2S 浓度等于或高于 100 ppm 则被认为对生命和健康有直接危害(IDLH),并可导致瘫痪甚至死亡[7] [8]。不仅如此,当 H_2S 与空气按一定比例混合,在高热明火的作用下会引发爆炸[9];在遇到硫酸时会有强烈的化学反应;在遇到某些工业催化剂时,会造成催化剂中毒,影响工业生产[10]。所以,为了最大程度保障工作人员健康,最大限度保证工业生产的正常进行,必须持续监测 H_2S 气体水平。特别是,具有高灵敏度、低检测限、低功耗、便携便移动传感器将变得更加重要。

在开发 H_2S 检测器的十几年中,基于电化学的稀有金属[11] [12]、半导体金属氧化物[13]和金属氧化物[14]便携式传感器的应用最为广泛。通常,电化学式传感器的基本工作原理为:当 H_2S 气体通过检测器时,特殊材料的电导率会发生明显变化,将电导率变化与 H_2S 浓度绘制关系曲线,即可完成对 H_2S 的检测。但是这些传感器除了其高成本之外,其它气体(例如甲醇、乙醇、氨气)会对传感器产生干扰,并使电导率的响应滞后几分钟,影响传感器有效工作。最近,在改善电化学传感器性能(选择性和响应时间)方面,诸多科学家做出了很多努力。Mubeen 等人[15]利用沉积在单壁碳纳米管上的金纳米粒子开发了一种传感器。传感器可在室温下检测 H_2S ,检测限为 3 ppb,响应时间从几分到 10 分钟不等。但是,该传感器只在 25~250 ppb 对 H_2S 浓度呈线性关系,所以该传感器不适用于现场。

综上,目前急需一种安全、稳定、灵敏度高的 H_2S 气体传感器。催化发光(Cataluminescence)是分析物在固体催化剂表面发生催化反应过程中产生的一种化学发光现象[16] [17] [18]。CTL 具有选择性好、响

应快速、操作简便等优点,其发展为设计气体传感器提供了新原理,受到广大研究人员的青睐[19], H_2S 气体传感器性能的差异,气敏材料选用是关键[20]。广泛接受的 CTL 工作原理是,在被检测物形成高活性中间体,高活性中间体的外层电子发生能级跃迁便会产生化学发光。

本文将 H_2S 气体通过纳米复合材料表面,会产生催化发光,据此设计一种检测 H_2S 传感器。通过讨论传感器的催化发光响应/恢复时间,研究其对被检测物的选择性和稳定性。发现所制备的纳米复合材料 $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 对 H_2S 具有良好的催化发光性能,优异的反应特性说明该 CTL 传感器是检测和测定气体污染物的良好的检测方法。此传感器具有灵敏、快速、操作简便等优点,在现场在线监测领域具有良好的应用前景。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与仪器

BPCL 超微弱化学发光测量仪(中国科学院生物物理研究所);扫描电子显微镜(日本电子 JEOL-6360LV);DMAX-X 射线衍射仪(日本理学);调压器(正泰 TDGC2-3KVA);电热恒温干燥箱(上海一恒 101-1A)。

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 尿素, 乙醇, 去离子水(实验所用试剂均为分析纯)。

2.2. 实验装置

催化发光传感器装置示意图如图 1, 主要由四以下部分组成: 第一部分: 催化发光反应室: 由具有气体进出口的石英管与表面涂有纳米催化剂的陶瓷加热棒组成, 陶瓷加热棒放置在石英管内; 第二部分: 温度控制系统: 陶瓷加热棒表面温度可通过调节的工作电压来控制; 第三部分: 分光装置: 采用波长范围为 230~620 nm 的干涉滤波片选择检测波长及降低热背景辐射; 第四部分: 光电检测和数据处理系统: 光电倍增管(PMT)作为光信号检测器, 并通过 BPCL 主机与电脑计算最终直接读出信号。

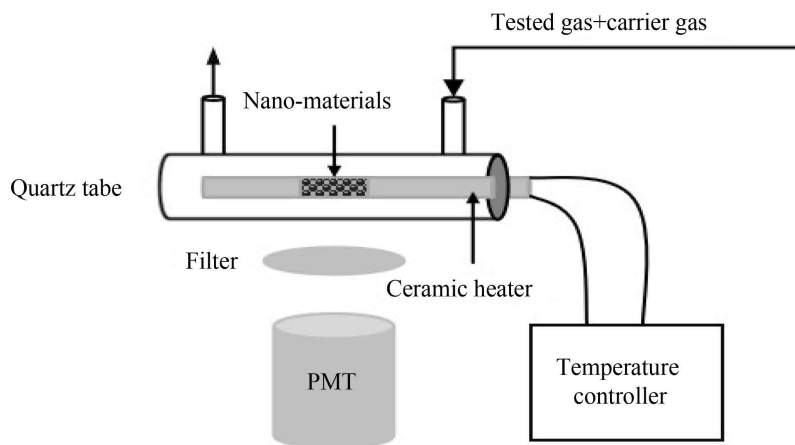


Figure 1. Experimental device schematic

图 1. 实验装置示意图

2.3. 材料的合成

采用水热法合成纳米 $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料,按比例计算并准确称取 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 100 mL 烧杯中,用少量去离子水超声至完全溶解,并加入一定量尿素,尿素用量(mol):金属离子总摩尔数(Fe^{3+} , Mg^{2+}) = 3:1,将所得溶液置于 100 ml 的聚四氟乙烯罐中并放置于水热反应釜中。将水热反应釜置于 150℃

的恒温干燥箱中加热 4 h，将水热反应所得产物抽滤，并用乙醇与去离子水交替洗涤数次，在 100℃下进行干燥，干燥后的前驱体放于马弗炉内与 650℃煅烧 6 h，表 1 为 MgO-Fe₂O₃ 复合材料编号及 Fe₂O₃ 含量对照表，MF-x，x 为 Fe₂O₃ 所占质量百分比。如表 1 中所示，共合成了五种比例纳米材料。

Table 1. Material content ratio

表 1. 材料含量占比

样品	含量	Fe ₂ O ₃ 质量百分比	Fe ₂ O ₃ 质量(g)	金属离子摩尔总数 (mol)
MF-01		1%	0.01	0.0246
MF-05		5%	0.05	0.0241
MF-10		10%	0.1	0.0236
MF-15		15%	0.15	0.0229
MF-20		20%	0.2	0.0223

2.4. 合成材料的催化发光性能测试

在对材料进行表征之前，对所合成的材料进行了催化发光的性能测试。结果如图 2。

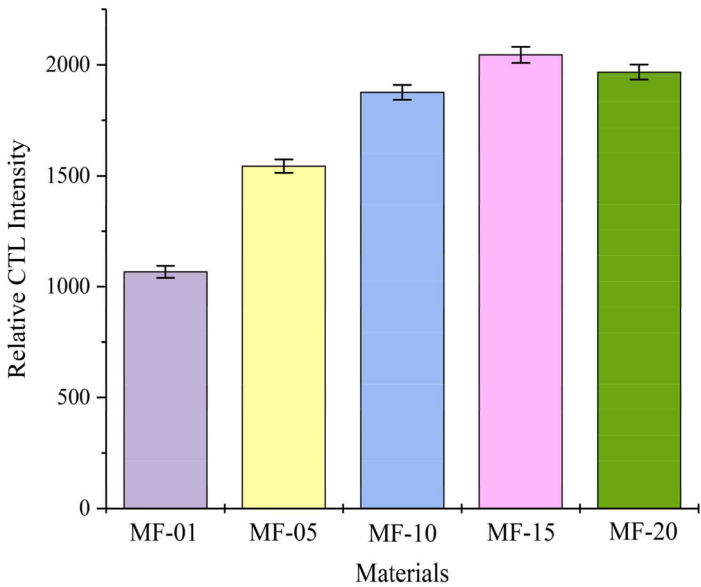


Figure 2. The effect of different ratios on cataluminescence

图 2. 不同对比对催化发光的影响

从图 2 中看出，随着 MgO-Fe₂O₃ 复合材料中，Fe₂O₃ 的比例的增加，相对催化发光强度也会有所提升，当 Fe₂O₃ 质量分数为 15%时，相对催化强度达到最大，当 Fe₂O₃ 质量分数为 20%时，相对催化发光强度却有所降低。

2.5. 材料表征

材料的表征采用 XRD 与扫描电镜针对，MF-15 与 MF-20 进行表征，考察催化发光性能较低的原因。图 3(a)是 MF-15 的 XRD 图 3(b)是 MF-20 的 XRD 图，图 4(a)是 MF-15 的 SEM 图 4(b)是 MF-20 的 SEM 图。从图 3(a)与图 3(b)中可以看出 MgO 相在 2θ 角为 36.939、42.915、62.307、74.692、78.632 出现特征

峰, 并与 JCPDS 标准卡片 45-0946 一致; 在 MF-15XRD 图谱图 3(a)中 Fe_2O_3 相中展现出 5 个峰, 与三氧化二铁的 JCPDS 标准卡片 89-0599 所对应 2θ 角一致, 在 MF-20XRD 图谱, 图 3(a)中 Fe_2O_3 展现出 6 个特征峰, 说明配比比例的增加致使 Fe_2O_3 朝更多的方向生长, 同时在图 3(b)中, 在 2θ 角为 30.066° 出现了峰高很小的特征峰, 经分析此 2θ 角与 JCPDS 标准卡片 89-0599 一致, 为铁酸镁相。对于铁酸镁对 H_2S 的催化发光响应, 没有相关报道, 所以推测时铁酸镁相的出现, 影响了复合材料的催化发光性能。

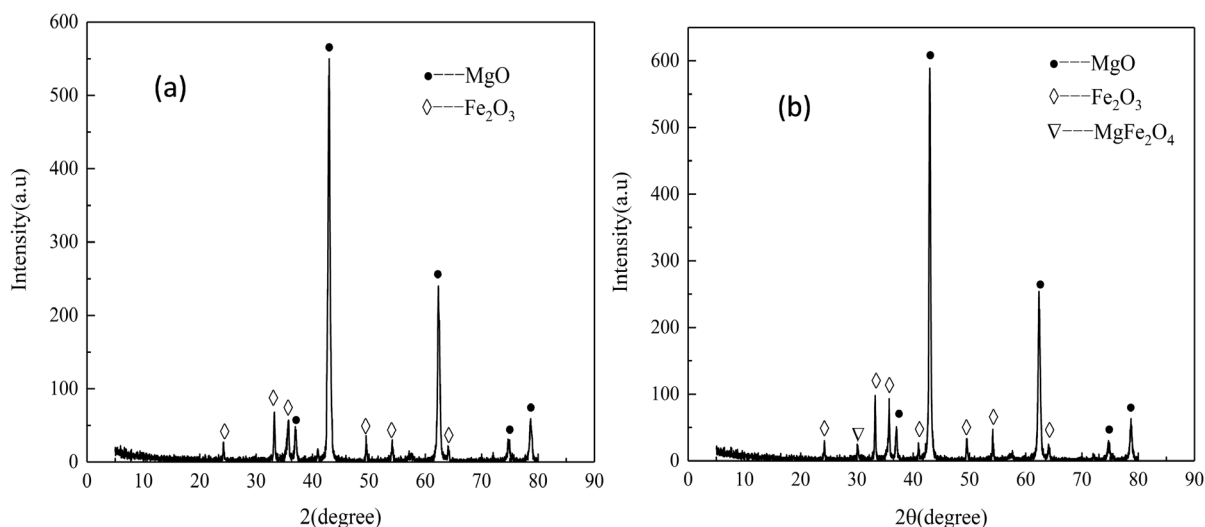


Figure 3. XRD pattern of the material MF-15 (a); XRD pattern of the material MF-20 (b)

图 3. (a)是 MF-15 的 XRD 图; (b)是 MF-20 的 XRD 图

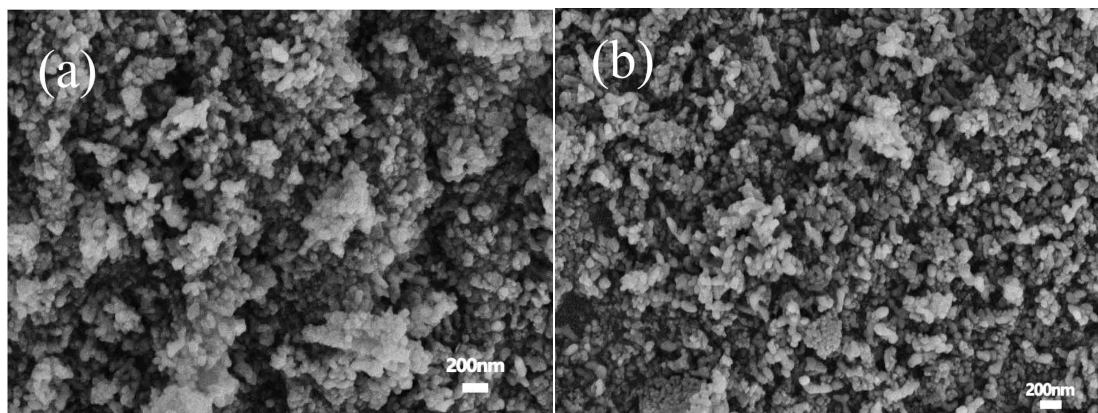


Figure 4. SEM pattern of the material MF-15 (a); SEM pattern of the material MF-20 (b)

图 4. (a)是 MF-15 的 SEM 图; (b)是 MF-20 的 SEM 图

图 4(a)与图 4(b)为材料的扫描电镜图, 从图中可以看出, 球状纳米材料减少, 逐渐向着蠕虫状, 类椭圆型的形貌生长, 表明 Fe_2O_3 的掺杂影响 MgO 的生长; 同时, 材料 MF-20 较 MF-15 更加分散, 但铁酸镁相的出现影响了复合材料对 H_2S 的催化发光性能, 所以 MF-20 更加分散, 但性能却没有得到提升。

3. 催化发光实验及条件优化

3.1. 催化发光响应曲线

以 200 mL/min 的载气流速将不同浓度的硫化氢气体通入反应室, 控制反应室温度为 230°C , 滤波片

波长选择为 400 nm, 得催化发光响应曲线。曲线分别表示的是浓度为 25 ppm, 100 ppm 和 250 ppm 时所测得的发光强度。由图 5 可得, 催化发光信号强度随丙酮浓度的增大而增强, 所得三条曲线的形状相似, 且注入 H_2S 3 s 后开始出现光信号, 在 6 s 光信号恢复到基线, 表明 H_2S 在该传感器上的响应速度很快。

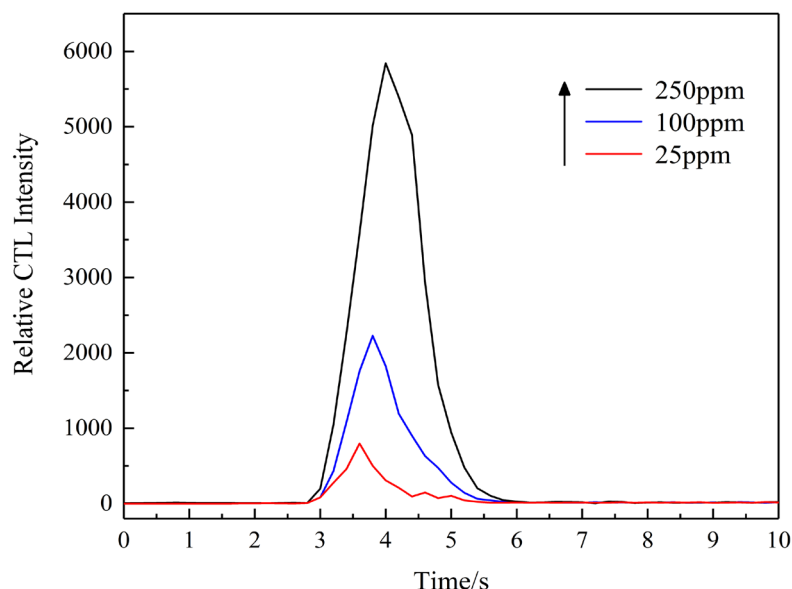


Figure 5. CTL response curves of H_2S on composite material
图 5. 催化发光的响应曲线

3.2. 催化发光条件优化

滤波片的选择(λ/nm), 反应室温度(T), 载气流速(L)都是影响催化反应效率的重要因素, 所以研究了三个条件对 H_2S (100.0 ppm)相对催化发光强度的影响。当在一定温度、载气流速下, 在选择波长为 400 nm 滤波片时, 相对发光强度最大, 随着波长的降低相对发光强度也将降低, 随着波长的增加背景噪声也随之增加。在波长在 400 nm 下, 载气流速一定时, 测试了温度在 160°C ~ 260°C 范围内的相对发光强度变化, 随着温度的升高相对发光强度也随着升高, 当温度在 230°C 相对发光强度还在继续升高, 但是背景噪声增长过快, 致使信噪比下降, 所以选择 230°C 为最佳反应温度。

在 400 nm 滤波片、 230°C 反应温度的条件下, 考察了流速从 50 ml/min 到 600 ml/min 的复合材料的催化发光性能, 结果表明相对催化发光先增强后降低, 在 200 ml/min 时到达最大, 所以选择 400 nm 滤波片、 230°C 反应温度、200 ml/min 为实验最佳条件。

3.3. 性能测试

对在最佳实验条件下, 研究了纳米 $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 表面催化发光的分析特性, 分析结果, 催化发光强度与 H_2S 气体浓度在 5.00~500 ppm 范围内呈良好线性关系, 检出限为 2.8 ppm ($S/N = 3$)。线性方程为: $y = 21.234x + 236.478$ (y 为相对发光强度, x 为 H_2S 气体的浓度), 相关系数 $R^2 = 0.9981$ 。校准曲线如图 6 所示。

为了检测基于 $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 设计的传感器的稳定性与选择性, 本节研究在最佳实验条件下, 通入 H_2S (100.0 ppm) 气体, 在 100 h 之内非连续测试 11 次, 根据 11 次测试结果数据计算得相对标准偏差为: 3.63%, 说明此传感器稳定性良好。将相同浓度的甲醇, 乙醇, 异丙醇, 丙酮等其被测样品通入该传感器, 检测结果纳米 $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 材料对 H_2S 响应最高, 对甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮具有一定的响应, 产生的干扰

分别为：4.48%、3.97%、14.54%、2.37%，但除了异丙醇的发光信号大于底噪噪声的 3 倍之外，其他产生干扰的信号均未能大于底噪噪声的 3 倍，所以认为除了异丙醇之外，其他三种物质所产生的信号均可忽略不计。由此可见，该催化材料对 H₂S 有很好的选择性。

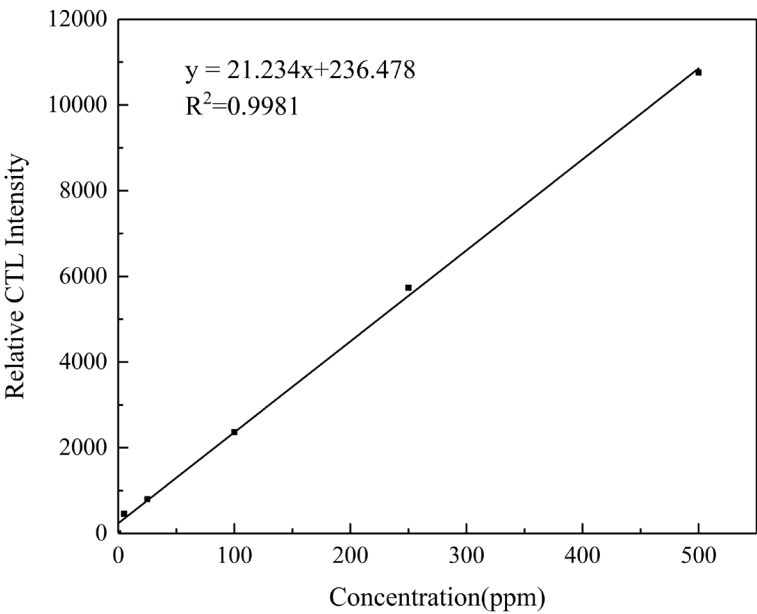


Figure 6. Calibration curve between CTL intensity and concentration of H₂S
图 6. 催化发光强度与 H₂S 浓度的线性相关曲线

4. 机理讨论

论为了研究 H₂S 在复合材料 MgO-Fe₂O₃ 上的发光机理，实验收集尾气采用气相色谱-质谱进行分析测试。测试结果表明为尾气中的主要物质为 SO₂，根据所查文献，测试中光信号主要为被测物质所产生的中间体所产生[21]，H₂S 可能产生两种发光中间体 S₂^{*} 和 SO₂^{*}，同时这两种中间体都在 400 nm 波长附近处有主峰的出现，经过查阅文献[22]，S₂^{*} 从激发态回到基态所产生的信号不与 H₂S 的浓度成线性关系，而是呈 2 次方的关系，但是激发态的 SO₂^{*} 与 H₂S 浓度呈线性关系，据此推测 H₂S 催化发光机理如下，发光中间体为 SO₂^{*}，但详尽的发光机理还需要进一步研究。

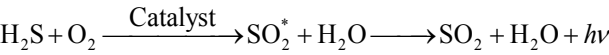


Table 2. Mixed sample and recovery analysis
表 2. 混合样品及回收率分析

样品号	组成成分	加标值(ppm)	测量值(ppm)	回收率%
1	H ₂ S	50	53.9	107.8
	异丙醇	100	—	—
2	H ₂ S	50	49.1	98.2
	甲醇	100	—	—
3	H ₂ S	50	51.3	102.6
	丙酮	100	—	—

5. 混合样品测试

表为了实现其他气体共存时对 H_2S 气体的检测, 配置了 3 个含有不同浓度 H_2S 的混合气体样品进行分析, 样品 1 是由一定量的 H_2S 和异丙醇配制而成; 样品 2 是由一定量的 H_2S 和甲醇配制而成; 样品 3 是由一定量的 H_2S 和丙酮配制而成; 3 个混合样品的分析结果如表 2, 从表中可以看出该传感器对 3 个混合样品均有较好的回收率。

6. 结论

本论文采用简单的水热法制备了 $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米复合材料, 并合成了 Fe_2O_3 质量配比为 1%、5%、10%、15%、20% 不同配比的纳米材料, 测试了其催化发光性能, 结果表明: MF-15 (Fe_2O_3 质量占比 15%) 的催化发光性能最好, 且响应速度快、稳定性高、选择性好、灵敏度强。对开发 H_2S 在线连续检测的气敏传感器有着重要意义。

基金项目

大连市标准化资助奖励项目(DLBZH-ZJ 2015-12045)。

参考文献

- [1] Moon, C.H., Zhang, M., Myung, N.V. and Haberer, E.D. (2014) Highly Sensitive Hydrogensulfide (H_2S) Gas Sensors from Viral-Templated Nanocrystalline Gold Nanowires. *Nanotechnology*, **25**, 135-205.
- [2] Asad, M. and Sheikhi, M.H. (2014) Surface Acoustic Wave Based H_2S Gas Sensors Incorporating Sensitive Layers of Single Wall Carbon Nanotubes Decorated with Cu Nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **198**, 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.03.024>
- [3] Yamazoe, N. (2005) Toward Innovations of Gas Sensor Technology. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **108**, 2-14. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.075>
- [4] Tanda, N., Washio, J., Ikawa, K., et al. (2007) A New Portable Sulfide Monitor with a Zinc-Oxide Semiconductor Sensor for Daily Use and Field Study. *Journal of Dentistry*, **35**, 552-557. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2007.03.003>
- [5] Sakai, G., Matsunaga, N., Shimanoe, K. and Yamazoe, N. (2001) Theory of Gas-Diffusion Controlled Sensitivity for Thin Film Semiconductor Gas Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **80**, 125-131. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00890-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00890-5)
- [6] Patil, L.A. and Patil, D.R. (2006) Heterocontact Type CuO -Modified SnO_2 Sensor for the Detection of a ppm Level H_2S Gas at Room Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **120**, 316-323. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.02.022>
- [7] Choi, S.W., Zhang, J., Akash, K. and Kim, S. (2012) H_2S Sensing Performance of Electrospun CuO -Loaded SnO_2 Nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **169**, 54-60. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.054>
- [8] Jin, C., Yamazaki, T., Ito, K., Kikuta, T. and Nakatani, N. (2006) H_2S Sensing Property of Porous SnO_2 Sputtered Films Coated with Various Doping Films. *Vacuum*, **80**, 723-725. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.11.002>
- [9] Liu, Y., Tang, F., Kang, C.J., et al. (2012) Detection of Hydrogen Sulphide Using Cataluminescence Sensors Based on Alkaline-Earth Metal Salts. *Luminescence*, **27**, 274-278. <https://doi.org/10.1002/bio.1345>
- [10] Liu, J., Yee, K.K., Lo, K.W., et al. (2014) Selective Ag(I) Binding, H_2S Sensing, and White-Light Emission from an Easy-to-Make Porous Conjugated Polymer. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 2818-2824. <https://doi.org/10.1021/ja411067a>
- [11] Mubeen, S., Zhang, T., Chartuprayoon, N., et al. (2010) Sensitive Detection of H_2S Using Gold Nanoparticle Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes. *Analytical Chemistry*, **82**, 250-257. <https://doi.org/10.1021/ac901871d>
- [12] Zheng, W., Lu, X., Wang, W., et al. (2009) Assembly of Pt Nanoparticles on Electrospun In_2O_3 Nanofibers for H_2S Detection. *Journal of Colloid and Interface Science*, **338**, 366-370. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.041>
- [13] Liu, H., Gong, S.P., Hu, Y.X., Liu, J.Q. and Zhou, D.X. (2009) Properties and Mechanism Study of SnO_2 Nanocrystals for H_2S Thick-Film Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **140**, 190-195. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.027>
- [14] Zhang, F., Zhu, A., Luo, Y., et al. (2010) CuO Nanosheets for Sensitive and Selective Determination of H_2S with High

- Recovery Ability. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 19214-19219. <https://doi.org/10.1021/jp106098z>
- [15] Mai, L., Xu, L., Gao, Q., *et al.* (2010) Single β -AgVO₃ Nanowire H₂S Sensor. *Nano Letters*, **10**, 2604-2608. <https://doi.org/10.1021/nl1013184>
- [16] Wan, X., Wu, L., Zhang, L., *et al.* (2015) Novel Metal-Organic Frameworks-Based Hydrogen Sulfide Cataluminescence Sensors. *Sensors & Actuators B: Chemical*, **220**, 614-621. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.125>
- [17] Cai, P., Wei, B., Zhang, L., *et al.* (2012) Hierarchical Hollow Microsphere and Flower-Like Indium Oxide: Controllable Synthesis and Application as H₂S Cataluminescence Sensing Materials. *Materials Research Bulletin*, **47**, 2212-2218. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.06.002>
- [18] Yuan, H., Li, L., Zhang, L. and Lv, Y. (2017) Dielectric Barrier Discharge Plasma-Assisted Fabrication of g-C₃N₄-Mn₃O₄ Composite for High-Performance Cataluminescence H₂S Gas Sensor. *Sensors & Actuators B: Chemical*, **239**, 1177-1184. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.082>
- [19] Wang, Q., Xie, L., Zhu, B., *et al.* (2013) Harmful Gas Recognition Exploiting a CTL Sensor Array. *Sensors*, **13**, 13509-13520. <https://doi.org/10.3390/s131013509>
- [20] Wang, C., Chu, X. and Wu, M. (2006) Detection of H₂S Down to ppb Levels at Room Temperature Using Sensors Based on ZnO Nanorods. *Sensors & Actuators B: Chemical*, **113**, 320-323. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.03.011>
- [21] Beauchamp, R.O., Bus, J.S., Popp, J.A., *et al.* (1984) A Critical Review of the Literature on Hydrogen Sulfide Toxicity. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, **13**, 25-97. <https://doi.org/10.3109/10408448409029321>
- [22] Shearer, R.L. (1992) Development of Flameless Sulfur Chemiluminescence Detection: Application to Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*, **64**, 2192-2196. <https://doi.org/10.1021/ac00042a030>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2331-012X, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: amc@hanspub.org