

4-硝基苯肼薄膜对丙酮气体的检测研究

魏凌锋, 邓 琦, 郑书磊, 白一丹, 程杨华

长春理工大学物理学院, 吉林 长春

收稿日期: 2025年3月4日; 录用日期: 2025年4月3日; 发布日期: 2025年4月14日

摘要

本文利用4-硝基苯肼制备出以玻璃片为基底的气敏薄膜, 通过对吸收光谱以及拉曼光谱的分析对气敏薄膜对丙酮气体的气敏特性进行验证与分析, 并对其反应机理进行分析, 并且所制备的气敏薄膜与丙酮气体反应前后在空气环境中均具有良好的稳定性。本文最终对丙酮气体检测提出了一种新方法。

关键词

丙酮气体, 4-硝基苯肼, 气敏薄膜

Research on the Detection of Acetone Gas Using 4-Nitrobenzene Hydrazine Films

Lingfeng Wei, Qi Deng, Shulei Jia, Yidan Bai, Yanghua Cheng

School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

Received: Mar. 4th, 2025; accepted: Apr. 3rd, 2025; published: Apr. 14th, 2025

Abstract

In this paper, 4-nitrophenylhydrazine was used to prepare a gas-sensitive film based on glass sheets, and the gas-sensitive characteristics of the gas-sensitive film to acetone gas were verified and analyzed by the analysis of absorption spectroscopy and Raman spectroscopy, and its reaction mechanism was analyzed, and the prepared gas-sensitive film had good stability in the air environment before and after the reaction with acetone gas. Finally, a new method for acetone gas detection is proposed.

Keywords

Acetone Gas, 4-Nitrophenyl Hydrazine, Gas-Sensitive Film

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

随着石油产品的普遍使用，人们在工作场所、游乐场所以及居住环境中可以接触到很多挥发性有机化合物(VOCs)。在这些挥发性有机物中，丙酮作为对生命体有毒有刺激的气体，被吸入量超过 173 ppm 时，会造成生命体各种负面生理影响，例如呕吐，痉挛，昏迷，中枢神经系统麻醉和肝损害等[1]。此外工业工厂中储存大量丙酮气罐，若有泄露，则可能与空气中的明火、电花、高热相遇，发生燃烧引发大型爆炸事故[2]。虽然在社会生产生活中有着广泛应用的丙酮气体有一些危害性，但丙酮气体同样是一种极为重要的人体健康标志物，用来检测糖尿病以及心力衰竭等人体疾病[3][4]。在畜牧业中，也可以通过检测乳牛呼气中的丙酮浓度，监测患有酮症的乳牛，并及时采取措施治疗。另外，在食品质量监测方面，可以通过检测食品中挥发的微量丙酮气体的浓度，检查食物是否新鲜以及腐败程度[5]。可见，丙酮的准确检测对于保障生命健康和工业安全具有重要的意义。所以寻找到一种便捷、高效、准确的丙酮气体的检测方法对社会发展以及保障人民的身体健康安全具有重要意义。

目前，针对丙酮气体的检测方法主要有气相色谱 - 质谱法、光谱分析法、半导体气体传感技术以及少量新型的检测技术手段[6][7]。传统的丙酮气体检测方法具备检测限低，检测精度高等优点。但由于传统的丙酮气体传感器的高能耗高工作温度以及设备昂贵不易携带等问题，传统的丙酮气体传感器往往很难走入到寻常百姓的家中，所以人们逐渐将目光放在新型丙酮气体传感器的身上，低能耗室温检测以及便捷性成为了一个新的发展方向。其中比色法作为一种操作简便、低成本的检测方法，近年来在丙酮气体检测领域获得了广泛关注[8][9]。其原理是利用丙酮与特定试剂发生化学反应生成有颜色的化合物，通过颜色变化实现定性和定量的分析[10]。本研究利用 4-硝基苯肼通过一步合成法制备出以玻璃片为基底的高灵敏气敏薄膜，并检测其气敏薄膜在空气中的稳定性，并分析 4-硝基苯肼于丙酮气体进行反应的反应机理。最后利用 4-硝基苯肼对丙酮气体具有气敏特性的特点，实现对丙酮气体的检测。

2. 实验部分

2.1. 试剂和材料

4-硝基苯肼(4-NPH)购买于上海麦克林生化科技有限公司、盐酸购买于北京化工厂、甲醇购买于上海阿拉丁生化科技有限公司、无水乙醇购买于上海阿拉丁生化科技有限公司、超纯水自制、玻璃片购买于洛阳腾昌旭坤生物科技有限公司，所有试剂均为分析级，无需任何处理或制备即可使用。

2.2. 表征设备及分析仪器

使用紫外 - 可见分光光度计(Carry5000 安捷伦)测试紫外 - 可见吸收光谱(UV-vis)；在使用拉曼光谱仪测试所制备气敏薄膜的拉曼光谱。

2.3. 气敏薄膜的制备

在制备气敏薄膜前首先对所使用的玻璃片基底进行预处理，玻璃片基底尺寸为 1.5 cm × 1.5 cm，厚度为 1 mm。首先将玻璃片基底放入烧杯中，随后加入丙酮对玻璃片基底进行超声清洗 20 min，随后将玻璃片基底取出进行干燥，干燥完毕后向烧杯中加入超纯水对玻璃片基底进行超声清洗 15 min，取出干燥后再次向烧杯中加入无水乙醇对玻璃片基底进行超声清洗 15 min，清洗完成后取出干燥，随后取出干燥

后再向烧杯中加入超纯水进行超声清洗 15 min，清洗完成后取出干燥。随后将干燥后的玻璃片基底进行酸处理，首先配制出 8 mol/L 的盐酸溶液，将清洗好的玻璃片基底放入到配制好的盐酸溶液中浸泡 8 h，随后取出并在氮气环境下干燥 12 h。随后将 0.048 g 的 4-NPH (4-硝基苯肼) 和 500 μ L 的 33.0 wt% HCl 溶解在 30 mL 的 99.5 wt% 的甲醇溶液中，然后将配置好的溶液进行磁力搅拌 20 min，磁力搅拌完成后将经过预处理和酸处理的已经彻底干燥的玻璃片基底投入至所配置溶液中浸泡 12 h，随后取出玻璃片基底放置于氮气环境中干燥 12 h。至此气敏薄膜的制备已经完成。如图 1 所示为制备完成的气敏薄膜。



Figure 1. Gas-sensitive film based on a glass sheet
图 1. 以玻璃片为基底的气敏薄膜

3. 结果与讨论

3.1. 气敏薄膜在空气中的稳定性检测

在气敏薄膜制备完成后，我们通过紫外可见近红外分光光度计对所制备的气敏薄膜进行吸收光谱的检测，如下图 2 所示。气敏薄膜制备完成之后立即对气敏薄膜进行吸收光谱的检测，随后将气敏薄膜暴露在空气环境中，每间隔 10 分钟对气敏薄膜进行一次吸收光谱的检测，在空气环境中持续暴露 110 分钟，最后将检测得到的吸收光谱进行对比，实验结果表明在制备完成后在空气环境中暴露时间从 0~20 分钟这个时间段内所制备的气敏薄膜的吸光度随时间的增长逐渐增加，但在 20 分钟之后吸收光谱几乎就不会再发生改变，为更加方便直观的展现这一特性，如图 3 所示我们选取了在波长为 543 nm 与 603 nm 处两处强吸收峰的峰值进行对比，实验结果证明了所制备的气敏薄膜在空气环境中暴露 20 min 之后有着良好的稳定性。

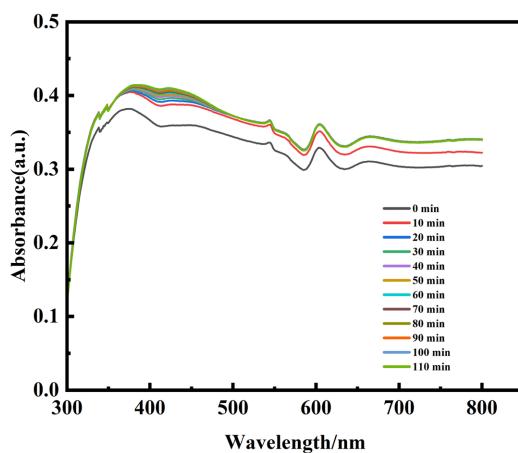


Figure 2. Absorption spectra of gas-sensitive films exposed to air over time
图 2. 气敏薄膜暴露在空气中随时间增长的吸收光谱图

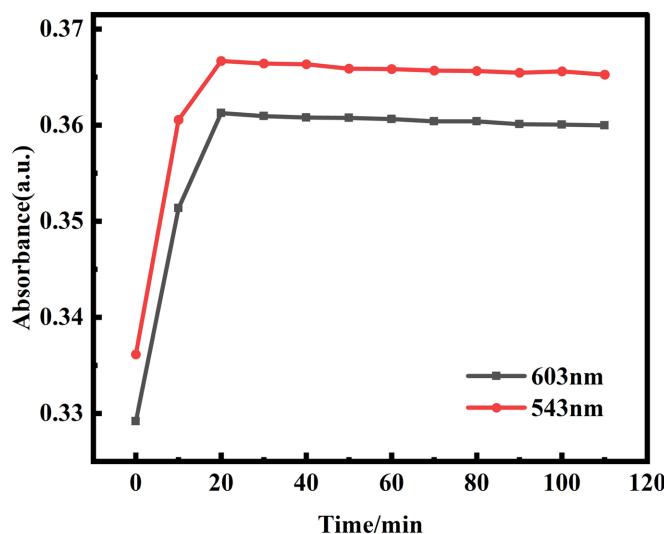


Figure 3. Absorption spectra of gas-sensitive films exposed to air at 543 nm and 603 nm over time
图 3. 气敏薄膜暴露在空气随时间增长的 543 nm 和 603 nm 处的吸收光谱图

3.2. 于丙酮气体反应后的吸收光谱分析

对所制备的同一气敏薄膜进行了制备完成后在空气中暴露 1 小时后在未与丙酮气体发生反应时的吸收光谱检测，随后通入丙酮气体使丙酮气体与此气敏薄膜进行接触发生反应，反应后再次对气敏薄膜进行吸收光谱的检测，将检测结果与未通入丙酮气体前的吸收光谱检测结果进行对比，如图 4 所示，实验结果表明在与丙酮气体发生反应后在波长 380 nm~780 nm 的可见光波长范围内其气敏薄膜的吸光度均全部增加，在波长为 314 nm 处出现了新的强吸收峰，新的强吸收峰为气敏薄膜与丙酮气体发生反应后生成的新物质 Ace-4-NPH 的材料特征峰，并且在波长为 543 nm 与 603 nm 这两强吸收峰处，发现在于丙酮气体反应后其吸收峰峰位不变，峰强增加，实验结果证明所制备的气敏薄膜与丙酮气体会发生反应，使得气敏薄膜的吸光度增加并生成新的材料，证明了气敏薄膜制备成功。

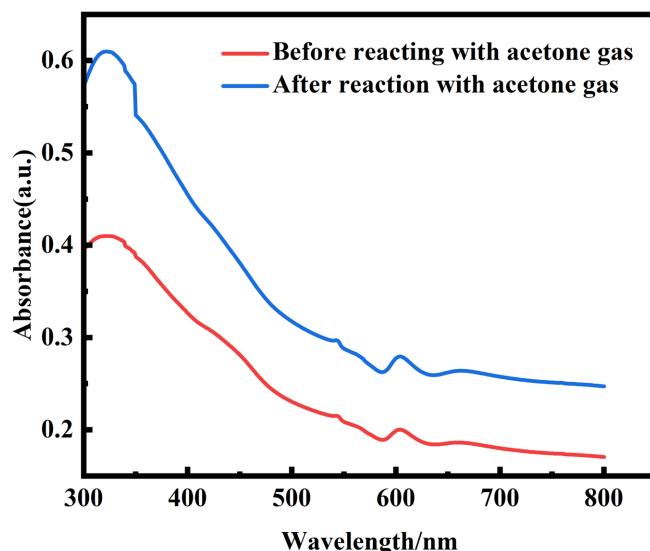


Figure 4. Comparison of absorption spectra before and after the reaction between gas-sensitive films and acetone gas
图 4. 气敏薄膜与丙酮气体反应前后吸收光谱图对比

3.3. 反应机理

接下来我们对气敏薄膜与丙酮气体的的反应机理进行分析。所制备的气敏薄膜与丙酮气体反应的反应机理为气敏薄膜上的 4-NPH 中的氮氢键断裂与与丙酮气体中的羰基发生反应，生成 Ace-4-NPH 为一种黄色衍生物和少量的水，反应被称之为 Semicarbazide 试剂法或苯肼试验[11]。其反应机理示意图如下图 5 所示。

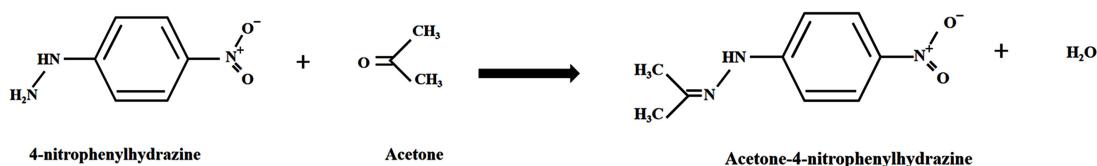


Figure 5. Diagram of the reaction mechanism between the gas-sensitive film and acetone gas
图 5. 气敏薄膜与丙酮气体的反应机理图

如下图 6 所示为所制备气敏薄膜与丙酮气体反应前后的实物对比图，通过观察实物可以明显的观察到气敏薄膜的颜色变化，颜色加深，由淡黄色变为深黄色，并且在薄膜各位置发生的反应程度均衡，从而保证了薄膜颜色变化的均一性，也验证了此气敏薄膜制备的成功。

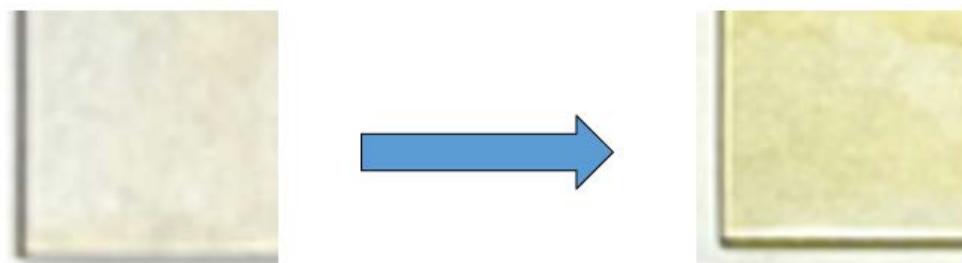


Figure 6. Comparison of the actual product before (left) and after (right) reaction between the gas-sensitive film and acetone gas
图 6. 气敏薄膜与丙酮气体反应前(左图)后(右图)的实物对比图

3.4. 拉曼分析

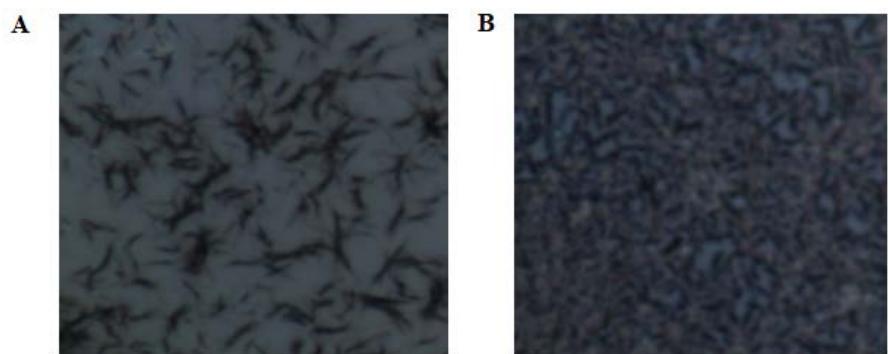


Figure 7. Before and after (A) and (B) before and after the reaction of the gas-sensitive film with acetone gas
图 7. 气敏薄膜与丙酮气体反应前后，(A) 反应前；(B) 反应后

随后我们利用拉曼光谱仪对所制备的气敏薄膜进行表征与拉曼光谱分析,如图7所示,图7中(A)图所示为所制备的气敏薄膜未与丙酮气体发生反应前利用拉曼光谱仪拍摄的光学图片,在图片中可以看到所制备的气敏薄膜具有良好的均一性,并且4-NPH呈现出树枝状均匀分布于薄膜表面,良好的分散性有利于在后续实验中使所制备的气敏薄膜可以与丙酮气体更加充分快速的进行反应。

图7中(B)图所示为所制备的气敏薄膜在与丙酮气体反应结束后利用拉曼光谱仪拍摄的光学照片,在图片中可以看到所制备的气敏薄膜与丙酮气体发生了充分、均匀的反应,其反应前气敏薄膜上的呈树枝状的分散的4-NPH经过与丙酮气体的反应转变为黄色的致密的Ace-4-NPH(丙酮-4-硝基苯肼是一种黄色衍生物),此外在图中还可以看到一些呈现为杆状的物质,为未彻底反应的4-NPH。实验结果可以证明所制备的气敏薄膜具有可以和丙酮气体发生反应的气敏特性。

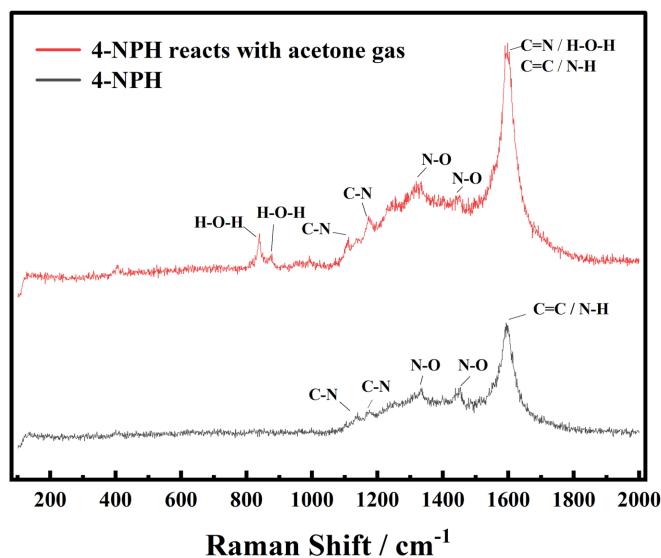


Figure 8. Raman spectra of gas-sensitive films before and after the reaction with acetone gas
图 8. 气敏薄膜与丙酮气体反应前后的拉曼光谱图

随后我们对所制备的气敏薄膜的拉曼光谱进行与丙酮气体反应前后的对比分析。如图8所示,图中黑色曲线为所制备的气敏薄膜上的4-NPH的拉曼光谱,红色曲线为所制备的气敏薄膜上的4-NPH与丙酮气体反应后的拉曼光谱。我们对与丙酮气体反应前后的拉曼光谱进行对比,与反应前的进行对比,与丙酮气体反应后的拉曼光谱中在 840 cm^{-1} 处以及 876 cm^{-1} 处出现新的拉曼特征峰,此处的拉曼特征峰是由于气敏薄膜与丙酮气体反应后生成的液态水中的H-O-H键的对称拉伸振动所产生的拉曼特征峰,此处拉曼特征峰的出现有力的证明了所制备的气敏薄膜与丙酮气体成功反应并且出现了反应后的生成物水。

在与丙酮气体反应后的拉曼光谱图中的 1600 cm^{-1} 处出现的拉曼特征峰,其拉曼特征峰峰强相较于反应前有极大增强,这是由于所制备的气敏薄膜在与丙酮气体反应后所生成的产物Ace-4-NPH中出现了腙基团,而腙基团中的C=N双键的伸缩振动会在 1600 cm^{-1} 处产生拉曼特征峰,此特征峰是所制备的气敏薄膜与丙酮气体成功反应后的强有力证明之一,并且在所制备的气敏薄膜在与丙酮气体反应后还会产生另一种生成物液态水,而液态水中的H-O-H键的弯曲振动会在拉曼光谱中 1600 cm^{-1} 处产生拉曼特征峰,液态水的出现同样是所制备气敏薄膜与丙酮气体成功过反应的重要标志之一,这两种原因导致了所制备气敏薄膜在与丙酮气体反应后的拉曼光谱图中在 1600 cm^{-1} 处的拉曼特征峰的峰强远高于与丙酮气体反应前。

综上所述，通过对所制备薄膜的在与丙酮气体的反应前后的拉曼光谱进行对比分析，可得出结论。所制备的气敏薄膜可用来检测丙酮气体。

3.5. 气敏薄膜在与丙酮气体反应后在空气中的稳定性研究

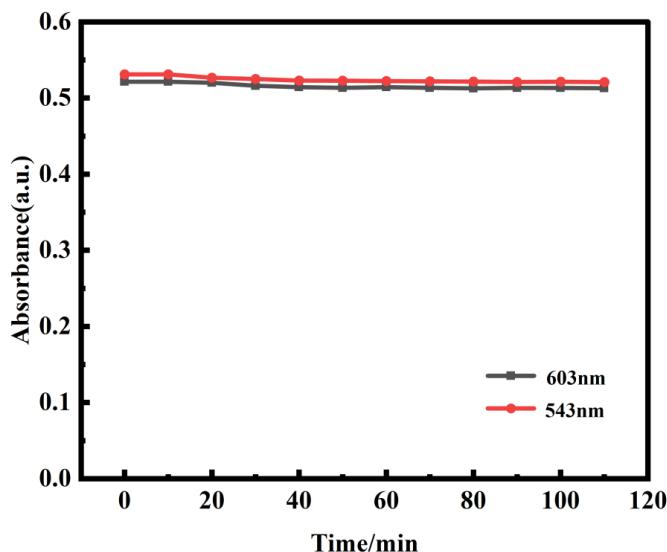


Figure 9. Absorption spectra of gas-sensitive films exposed to air at 543 nm and 603 nm after reaction with acetone gas
图 9. 气敏薄膜在与丙酮气体发生反应后暴露在空气中 543 nm 和 603 nm 处随时间变化的吸收光谱图

如图 9 所示为将所制备的气敏薄膜在与丙酮气体反应结束后将气敏薄膜暴露在空气环境中，对气敏薄膜每间隔 10 分钟进行一次吸收光谱的检测，同样选取了波长为 543 nm 和 603 nm 处的两处强吸收峰峰值，在空气环境中暴露 110 分钟后将所测得的吸收光谱进行对比，根据实验结果表明所制备的气敏薄膜在与丙酮气体发生反应结束之后暴露在空气环境中时，其吸收光谱中波长为 543 nm 和 603 nm 两处强吸收峰峰值几乎不随暴露在空气中的时间的变化而变化，证明了所制备的气敏薄膜在与丙酮气体发生反应后暴露在空气环境中后仍然有着极高的稳定性。对于丙酮气体的检测不会出现反复波动。此气敏薄膜具有极高的可靠性。

4. 总结与展望

本文通过一步合成法制备出以玻璃片为基底的高灵敏气敏薄膜，随后通过对吸收光谱的分析，证明所制备的气敏薄膜在空气环境中暴露 20 min 后其吸收光谱几乎不发生改变，气敏薄膜在空气中具有良好的稳定性。通过与丙酮气体反应前后的吸收光谱图对比以及拉曼光谱图的对比，验证了所制备的气敏薄膜与丙酮气体具有气敏特性，并对反应机理进行分析。最后因为气敏薄膜与丙酮气体的反应为不可逆反应，并通过吸收光谱图进行分析可以得出与丙酮气体反应结束后的气敏薄膜在空气中具有极高的稳定性。

参考文献

- [1] 张素芳. 面向丙酮检测的铁酸镍基气体传感器研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [2] Wang, C. and Sahay, P. (2009) Breath Analysis Using Laser Spectroscopic Techniques: Breath Biomarkers, Spectral Fingerprints, and Detection Limits. *Sensors*, **9**, 8230-8262. <https://doi.org/10.3390/s91008230>
- [3] Miekisch, W., Schubert, J.K. and Noeldge-Schomburg, G.F.E. (2004) Diagnostic Potential of Breath Analysis—Focus on Volatile Organic Compounds. *Clinica Chimica Acta*, **347**, 25-39. <https://doi.org/10.1016/j.cccn.2004.04.023>

-
- [4] Bhardwaj, R. and Hazra, A. (2021) MXene-Based Gas Sensors. *Journal of Materials Chemistry C*, **9**, 15735-15754. <https://doi.org/10.1039/d1tc04085e>
 - [5] Nakhleh, M.K., Amal, H., Jeries, R., *et al.* (2017) Diagnosis and Classification of 17 Diseases from 1404 Subjects via Pattern Analysis of Exhaled Molecules. *ACS Nano*, **11**, 112-125.
 - [6] Phillips, M., Herrera, J., Krishnan, S., Zain, M., Greenberg, J. and Cataneo, R.N. (1999) Variation in Volatile Organic Compounds in the Breath of Normal Humans. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, **729**, 75-88. [https://doi.org/10.1016/s0378-4347\(99\)00127-9](https://doi.org/10.1016/s0378-4347(99)00127-9)
 - [7] Wang, D., Zhang, F., Prabhakar, A., Qin, X., Forzani, E.S. and Tao, N. (2020) Colorimetric Sensor for Online Accurate Detection of Breath Acetone. *ACS Sensors*, **6**, 450-453. <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c02025>
 - [8] Mohar, M. (2019) 2,4,7-Triaminofluorenone as a Multi-Analyte Colorimetric Sensor of Fluoride, Acetone Vapor, and Other Harmful Compounds. *ChemistrySelect*, **4**, 8061-8067. <https://doi.org/10.1002/slct.201901923>
 - [9] Yu, J.J., *et al.* (2021) Detection of Transdermal Biomarkers Using Gradient-Based Colorimetric Array Sensor. *Biosensors & Bioelectronics*, **195**, Article ID: 113650.
 - [10] Ito, K., Kawamura, N., Suzuki, Y. and Yamada Maruo, Y. (2020) Colorimetric Detection of Gaseous Acetone Based on a Reaction between Acetone and 4-Nitrophenylhydrazine in Porous Glass. *Microchemical Journal*, **159**, Article ID: 105428. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105428>
 - [11] Wang, Z., Sun, J. and Zhang, J. (2022) Breath Acetone Sensors Based on Metal Oxide Semiconductors: A Review. *Sensors*, **22**, Article No. 1653.