

# 化工企业职业卫生检测中纳米材料传感器的开发与应用

莫智高 王佳丽 王斌

浙江新鸿检测技术有限公司 浙江嘉兴 314000

**【摘要】**文章把巴斯夫作为例证,着眼化工企业职业卫生检测现存的检测对象繁杂、技术方面局限等难题,说明纳米材料传感器开发核心技术,具备表面功能化、复合技术等类别,基于纳米呈现的传感效应,创制由敏感、转换、信号处理单元所组成的传感器,其可于化工领域实时监测有毒有害气体、重金属与污染物、粉尘气溶胶,实验结果显示,纳米材料传感器可明显提升检测精准度与效率。

**【关键词】**纳米材料传感器; 化工企业; 职业卫生检测; 传感器开发; 检测应用

Development and Application of Nanomaterial Sensors in Occupational Health Monitoring for Chemical Enterprises

Mo Zhigao Wang Jiali Wang Bin

Zhejiang Xinhong Testing Technology Co., Ltd. Jiaxing, Zhejiang 314000

**【Abstract】** Using BASF as a case study, this paper addresses challenges in occupational health monitoring within chemical enterprises, including complex detection targets and technical limitations. It highlights the core technologies for developing nanomaterial sensors, such as surface functionalization and composite techniques. Leveraging the sensing effects of nanomaterials, the research creates sensors composed of sensitive, conversion, and signal processing units. These sensors enable real-time monitoring of toxic gases, heavy metals, pollutants, and dust aerosols in chemical industries. Experimental results demonstrate that nanomaterial sensors significantly enhance detection accuracy and efficiency.

**【Key words】** nanomaterial sensors; chemical enterprises; occupational health testing; sensor development; detection application

## 引言:

化工生产环境表现出复杂性,以有毒有害气体、重金属污染物、粉尘气溶胶为主的危害因素威胁从业者健康,传统检测技术在灵敏度、实时性等范畴存在局限,难以达成职业卫生检测要求。纳米材料凭借其独特的物理化学特性,在传感器研发范畴发挥优势,以纳米材料为基础的传感器借由高灵敏度、选择性和响应速度,为化工职业卫生检测找到新法子,在气体、污染物、粉尘检测等范畴有应用潜力。

## 一、项目概况

不妨以巴斯夫(BASF)为实例,身为全球化工领域的巨头,其生产的产品有多种化工品类,面临职业卫生检测方面的大量挑战,当实施化工生产工作,各类化学物质,像苯、甲醛、氨气,再加上复杂生产工艺生成的粉尘、高温、噪声等物理条件,给员工健康埋下潜在隐患。传统检测手段在灵敏度、实时性以及检测范围等方面存有局限,难以精准又及时地对复杂环境中的有害物质开展监测,基于当下这一背景,巴斯夫跟相关科研机构搭伴,着手纳米材料传感器开发项目,以利用纳米材料别具一格的量子尺寸效应、高比表面积等特性为目标,研发可实时在线监测的高灵敏度、高选择性传感器,能精准测定化工生产环境当中的各类有害因子,

为员工职业健康赋予更有效的保障,改善企业职业卫生管理水平,同时契合日益收紧的环保及职业健康法规尺度。

## 二、化工企业职业卫生检测现存问题

### (一) 检测对象复杂性导致覆盖不足

化工生产进程涉及的原料、中间产物与成品包含诸多化学物质,部分生产环节能产生物理性的危害因子,化学物质而言,挥发性有机化合物(VOCs)、重金属、有毒气体的种类多不胜数,部分化学物存在同分异构体及复杂混合物,传统检测设备无法轻易实现全组分的快速分离与准确定量。生产车间的高频电磁辐射、非电离辐射等物理性危害因素,呈现出空间分布不均的现象,目前的检测设备不能对多频段辐射强度做同步监测,生产中产生纳米级的粉尘、气溶胶,传统采样和检测技术无法精准捕捉其粒径分布与浓度的变动,导致职业卫生检测对新兴危害因素的覆盖出现空白点。

### (二) 检测技术灵敏度与时效性受限

诸如传统气相色谱-质谱联用(GC-MS)、高效液相色谱(HPLC)之类的检测技术,虽说具备一定精准度,只是样品前处理过程十分繁杂,得经历萃取、浓缩、净化等阶段,耗时多达数小时甚至数天,无法满足化工生产实时监测方面的需求<sup>[1]</sup>。诸如电化学气体传感器的便携式检测设备,受温度、交叉气体和湿度干扰的影响十分显著,在复杂化工环境中开展目标气体检测,误差大较明显,特别是针对低浓

度有毒有害气体开展检测之际,因灵敏度欠佳,难以及时察觉潜在危害,传统生物标志物检测需借助实验室的大型仪器,不能做到现场快速检测这一要求,不能迅速展现员工健康暴露水平。

### (三) 检测标准与方法的适配性问题

现行化工行业职业卫生检测标准的更新跟不上生产工艺的发展步伐,部分标准其制定时间相对较早,针对新兴化工材料及工艺产生的危害因素,没有相应的针对性检测指标,不同区域及国家职业卫生标准有区分,跨国化工企业要统一检测标准与管理流程并非易事。实际应用中,检测方法存在一定局限性,就如开展粉尘浓度检测的滤膜称重法,无法鉴别不同化学成分粉尘健康危害的差异点;噪声检测仅仅聚焦于声压级,未就噪声频率成分与员工听力损伤的关联性进行评估,使得检测结果无法精准为职业卫生防护措施制定提供指引。

### (四) 检测设备维护与人员操作困境

化工企业职业卫生检测设备长时间处于高温、高湿及有腐蚀性气体的环境里,传感器元件容易老化与中毒,设备故障出现的概率不低,企业缺少专业设备维护相关团队,部分企业把设备维护事宜外包处理,造成维护响应时间滞后,设备校准的周期有所延长,降低检测数据的精准度。检测人员专业素养参差不齐,部分人员对新型检测仪器操作规范的掌握不熟练,采样进程里存在布点不合理、采样时间及频率不符合规范等问题,若样品在运输与储存环节处理不妥,很容易造成样品污染及变质,让最终检测数据无法真切反映工作场所职业卫生情形。

## 三、纳米材料传感器开发核心技术

### (一) 纳米材料表面功能化技术

在硅烷偶联剂实施改性操作中,把二氧化硅纳米颗粒放入含氨基硅烷偶联剂的乙醇水溶液里,借助水解缩合反应于颗粒表面引入氨基基团,得到硅氧烷的化学键;羧基硅烷偶联剂经相似途径在表面布置羧基活性位点,为生物分子、识别探针构建共价结合的部位。采用巯基-金特异性相互作用对金纳米颗粒表面功能化处理,把带有巯基的DNA链或多肽融入缓冲溶液,与金纳米颗粒混合再振荡,金原子与巯基缔造稳定Au-S键,碳纳米管而言,采用由浓硫酸和浓硝酸配成的混酸溶液做氧化处理,通过超声辅助让强氧化性酸与碳纳米管表面的碳原子起反应,引入如羟基、羧基之类的官能团,优化其在水溶液中的分散表现,提供后续功能化修饰的契机。

### (二) 纳米材料复合技术

采用水热合成法开展金属-金属氧化物复合纳米材料制备时,把金属盐跟金属氧化物前驱体当成原料,溶解在去离子水里后添加表面活性剂,置入高压反应釜里面,以120-200℃高温及自生压力作条件反应6-24小时,让金属离子于金属氧化物表面发生还原沉积以形成复合结构。凭借静

电纺丝技术制备聚合物/纳米颗粒复合纤维薄膜,把纳米二氧化钛颗粒分散到聚偏氟乙烯(PVDF)的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的溶液里面,经超声处理造就均一分散的体系,以高压电场作用令溶液射流固化成纤维膜,利用化学气相沉积法对二维材料实施复合时,采用甲烷作为碳源,钼源与硫源气体作为原料,在高温管式炉的空间里,因甲烷分解产生的碳原子在基底沉积,最终形成石墨烯,钼源跟硫源气体起反应,生成二硫化钼,实现两种材料原位复合这一结果。

### (三) 纳米结构构筑技术

模板法制备多孔纳米材料时,用阳极氧化铝(AAO)作硬模板,把金属盐或金属氧化物前驱体溶液填充到AAO模板纳米孔道内,经高温煅烧或化学还原处理,除去模板后得到多孔纳米结构;软模板法借助表面活性剂形成的胶束或液晶结构当模板,引导纳米材料生长与组装。自组装技术制备纳米颗粒超晶格结构,将纳米颗粒分散于有机溶剂里,通过调控溶剂挥发速率、温度和浓度,让纳米颗粒在溶液表面或界面自发排列成有序结构<sup>[2]</sup>。化学气相沉积法生长碳纳米管阵列,以铁、钴等金属纳米颗粒为催化剂,通入乙炔、乙烯等碳源气体,在高温下碳源气体分解,碳原子在催化剂表面扩散沉积生长垂直取向的碳纳米管阵列。

### (四) 纳米材料与生物分子偶联技术

碳二亚胺法(EDC/NHS)偶联抗体与纳米颗粒,先把含羧基的纳米颗粒和EDC、NHS于缓冲溶液里混合来活化羧基,接着加入抗体溶液,通过氨基和活化羧基反应形成酰胺键达成共价偶联。适配体与纳米金的非共价偶联,将适配体溶于含氯化钠的Tris-HCl缓冲溶液,加入纳米金溶液,依靠静电作用和碱基堆积力让适配体吸附在纳米金表面,酶-纳米材料偶联运用戊二醛交联法,把酶溶液和纳米材料混合,加入戊二醛当交联剂,戊二醛分子两端的醛基分别与酶以及纳米材料表面的氨基反应形成席夫碱,实现酶在纳米材料表面的固定化。

### (五) 纳米传感器信号放大技术

酶催化放大技术里,辣根过氧化物酶(HRP)经共价偶联或物理吸附固定在纳米颗粒表面,检测时HRP催化底物3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)与过氧化氢反应,生成大量显色产物或催化鲁米诺产生化学发光信号。金属增强荧光技术把金属纳米颗粒和荧光纳米材料通过静电吸附或共价偶联结合,借助金属表面等离子体共振效应增强荧光纳米材料的激发效率与发射强度。电化学检测中,通过电聚合在电极表面制备聚苯胺/纳米金复合膜,利用聚苯胺的氧化还原活性及纳米金的高比表面积增加电活性物质负载量;核酸检测的滚环扩增技术以环状DNA为模板,在Phi29DNA聚合酶作用下,引物进行指数级延伸扩增,再通过纳米金标记的探针与扩增产物杂交实现信号放大。

## 四、纳米材料传感器的开发

### (一) 纳米传感效应作用原理

基于纳米材料量子尺寸效应,调节量子点粒径控制能级差,目标分子结合时产生荧光强度与光谱位移,构建荧光检测机制。利用纳米材料高比表面积特性设计气敏或化学传感器,目标气体或化学物质吸附于表面,改变材料电子云结构,引起电阻、电容等电学参数变化,实现电学信号转换。借助金属纳米颗粒局域表面等离子体共振效应,目标分子吸附导致周围介质折射率改变时,共振波长发生位移,通过光谱检测获取目标物质浓度信息。

### (二) 纳米传感器功能模块构成

纳米材料传感器含敏感单元、转换单元和信号处理单元。敏感单元用纳米线、纳米颗粒或纳米薄膜,直接与待测物质发生物理吸附、化学反应或生物特异性结合,产生可检测的物理化学变化。转换单元借场效应晶体管(FET)、压阻元件或光电二极管,把敏感单元的响应转为电信号、光信号或其他可处理信号,信号处理单元有放大器、滤波器、模数转换器,对微弱信号做放大、降噪和数字化处理,方便数据采集与分析,部分传感器集成微处理器实现信号实时处理。

### (三) 纳米材料复合修饰工艺

采用化学气相沉积技术在高温管式炉中,以碳纳米管、石墨烯为基底,通入金属或金属氧化物前驱体气体,于基底表面生长异质结构纳米颗粒,优化材料表面活性与载流子传输性能。自组装工艺借巯基-金、氨基-羧基等特异性结合,把生物探针(抗体、适配体、寡核苷酸)或功能分子修饰到纳米颗粒表面,通过控制溶液浓度、温度和反应时间实现探针定向、高密度固定。静电纺丝制备复合纤维膜时,将纳米材料分散于聚合物溶液,通过高压电场使溶液射流固化成膜,提升传感器机械性能与稳定性。用硅烷偶联剂、碳二亚胺等试剂对纳米材料表面功能化,通过水解、缩合等化学反应引入活性基团,增强与目标分子的结合能力。

## 五、纳米材料传感器在化工职业卫生检测中的应用

### (一) 有毒有害气体实时监测

化工车间反应釜、储罐区及管道连接处部署基于金属氧化物纳米材料的电阻式气体传感器,SnO<sub>2</sub>、ZnO等纳米颗粒涂覆在叉指电极表面,接触苯、甲苯、二甲苯等挥发性有机化合物(VOCs)及硫化氢、氨气等有毒气体时,纳米材料

表面发生氧化还原反应,改变载流子浓度与迁移率,致使电阻值变化,经信号处理模块转换为数字信号,实现ppm级浓度实时监测<sup>[1]</sup>。基于表面等离子体共振(SPR)原理的纳米金膜传感器,在玻璃棱镜表面沉积纳米金膜,目标气体吸附改变金膜表面折射率,引发共振波长位移,可对低浓度氯气、光气等腐蚀性气体高灵敏度检测,响应时间达秒级。

### (二) 重金属与化学污染物检测

化工废水排放口及车间地面冲洗水收集系统,用基于碳纳米管修饰电极的电化学传感器检测汞、镉、铅等重金属离子,羧基化碳纳米管与离子选择性膜材料混合涂覆玻碳电极表面,重金属离子在电极表面发生氧化还原反应产生特征伏安电流信号,结合方波伏安法实现痕量检测,检测限可达μg/L级。针对化工生产残留的有机磷农药、多环芳烃等污染物,用量子点荧光传感器检测。功能量子点与特异性抗体偶联,目标污染物与抗体结合引起量子点荧光淬灭,通过荧光光谱仪测量荧光强度变化,实现复杂基质中有机污染物快速定量分析。

### (三) 粉尘与气溶胶浓度检测

在化工原料粉碎、筛分及包装车间应用基于纳米纤维膜的光散射式粉尘传感器,静电纺丝技术制备聚丙烯腈/二氧化钛复合纳米纤维膜,构建高比表面积的粉尘捕集与检测界面,含尘气流通过时,粉尘颗粒被纳米纤维膜捕获,激光照射纤维膜表面,粉尘颗粒引发的光散射信号经光电探测器转换为电信号,结合米氏散射理论计算粉尘质量浓度与粒径分布,可对PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>及纳米级气溶胶实时在线监测。化工生产中产生的生物性粉尘(如微生物孢子、蛋白类粉尘),采用免疫纳米传感器,将纳米金标记的特异性抗体固定于微流控芯片表面,通过抗原-抗体特异性结合引起局部表面等离子体共振信号变化,实现生物性粉尘定性与定量检测。

## 结语:

化工企业职业卫生检测关联员工健康和企业发展,纳米材料传感器依托独特技术长处,有力解决传统检测难题。表面功能化至复合修饰,传感原理到模块构成,其开发技术持续完善;气体、污染物、粉尘检测里,应用成效显著。技术不断创新下,纳米材料传感器会在化工职业卫生检测领域发挥更关键作用,推动行业职业健康防护体系升级。

## 参考文献

[1]汪联辉.纳米电化学传感器在公共卫生监测中的应用研究[J].南京邮电大学学报(自然科学版),2020,40(05):52-63.

[2]杨培伦.磁性荧光纳米传感器的制备及在检测和去除铜离子中的应用[D].济南大学,2014.

[3]刘清玲,岳小欣.纳米材料在化工方面的应用[J].新乡师范高等专科学校学报,2005,(02):26-27.

作者简介:莫智高(1993—),身份证号码:330424199304011615,男,汉族,浙江嘉兴,本科,中级工程师,从事工作为化工安全技术与管理。