

类敏感。而笔者试验的结果是：硝酸稀土对隆线蚤的 24 小时和 48 小时 TLm 值与对草鱼、金鱼的 24 小时和 48 小时 TLm 值近似。这到底是由稀土元素本身的特性决定的，还是由于试验条件不同造成的，有待进一步探讨。

3. 本文做了部分慢性试验，观察了硝酸稀土对隆线蚤的生殖能力、生存率及生命期限等的影响，证明了硝酸稀土在 0.390 毫克/升以下的浓度范围内，对蚤的繁殖不会有明显的不良影响。此类慢性试验，在目前国内外研究稀土元素对水生生物的毒性的文献中尚未见过。

参 考 文 献

[1] 郭伯生等, 化肥工业, 1, 14—18, (1980).

- [2] David, W. B. et al., *Toxicology and Applied Pharmacology*, **5**, 750—759 (1963).
- [3] 铃木间左支, 新金属工业 (日), 221, 127—137, (1974).
- [4] R. M. 格鲁什科 (钟祥浩译), 工业污水中的有毒金属及其无机化合物, 第 196 页, 科学出版社, 1979 年.
- [5] 胡泗才等, 环境科学, 2, 60—62, (1980).
- [6] 同[4], 第 101 页.
- [7] 郑重, 浮游生物学概论, 第 279 页, 科学出版社, 1964 年.
- [8] 湖南医学院卫生学教研组, 卫生毒理实验方法, 第 183—186 页, 人民卫生出版社, 1979 年.
- [9] 张昌绍等, 药理学, 第一卷, 总论, 第 392—393 页, 人民卫生出版社, 1965 年.
- [10] 湖北省水生生物研究所, 环境保护与水生生物研究报告, 13, (1975).

石英压电晶体检测器作大气中 SO₂ 的测定

郑 鹤 鸣 汪 厚 基

(中国科学院上海冶金研究所)

石英压电晶体在分析化学中用来检测与测定微量物质，特别是气体，有不少报道，Hlavay 已做了详细评述^[1]。石英晶体金属膜涂层电极重量与频率变化关系可用公式 $\Delta F = -2.3 \times 10^6 F^2 (\Delta M_s / A)$ 表示^[2,3]。式中 ΔF 为涂层重量变化引起频率的变化 (Hz)， F 为石英晶片频率 (MHz)， ΔM_s 为涂层质量 (g)， A 为涂层面积 (cm²)。King^[4] 应用与被测气体有选择性吸附的材料涂复于晶体的金属膜电极上，被测气体吸附后由 ΔM_s 变化导致晶体频率变化，从而设计出供气相色谱用检测器。

空气中 SO₂ 测定也做过不少工作^[5-14]，包括试过许多不同涂层材料，但水汽及 NO₂ 均有强烈干扰。其中三乙醇胺 (TEA)^[11-13, 18]

与 quadrol^[9, 10] 应用较多。国内复旦大学也做了试探工作^[15]。本文对单晶片切割与频率、温度、三乙醇胺的挥发和排除干扰等方面进行了试验，作出了初步的组装仪器，在实验室条件下已能作为检测之用。本工作极限灵敏度为 40ppb。

实 验

一、石英晶体谐振器及检测池制作

选用商品 AT 切割 9MHz 半成品石英晶片，在真空涂膜仪上涂金，作为压电电极。然后封装制成石英谐振器，测量各谐振器的温度系数，选出温度相近的二个石英谐振器，取出晶片，安装在玻璃检测池内，见图 1。

晶片两面用微量注射器施加 1% 三乙醇



图 1 检测池

胺乙醇溶液, 获得 3—5 kc 被回频率, 溶剂挥发后装入检测池, 通氮气干燥, 氮气流量为 200ml/min, 约半小时可将乙醇、水汽全部除尽。

二、实验系统装置及基本操作

实验系统如图 2 所示。第 1 氮气钢瓶系统为检测池工作载气, 本实验选用 100ml/min

流量。氮气经稳压阀后以稳定流速通过分子筛脱水经流量计进入检测池, 调节稳压阀可得需要的恒定流量。第 2 氮气钢瓶系统为 SO_2 标准气源。氮气同上处理后进入 SO_2 渗透管恒温室带出 SO_2 ^[16,17]。改变载气流量可得不同浓度 SO_2 气源。为了获得 ppb 级 SO_2 气源, 使用第 3 氮气钢瓶系统, 经多级稀释 SO_2 配气系统获得。标准浓度的 SO_2 用注射器从贮气室采样口用注射器抽取, 由进样口注入, 随工作载气引入检测池。浓度为 ppb 级 SO_2 经多级稀释配气系统输出, 进入四通进样阀定体积进样, 大气样品由注射器从进样口送入测定。 SO_2 含量较低的大气样品用定体积管在四通进样阀送入。频率数据由 E312 型电子计数式频率计测量。

结 果 与 讨 论

一、石英晶片切型与频率温度关系

石英晶片的频率与晶体的物理量纲及被复电极的厚度有关。石英晶体的切型也是重要因素^[18,19]。Guillault^[7] 指出 AT 切割石英

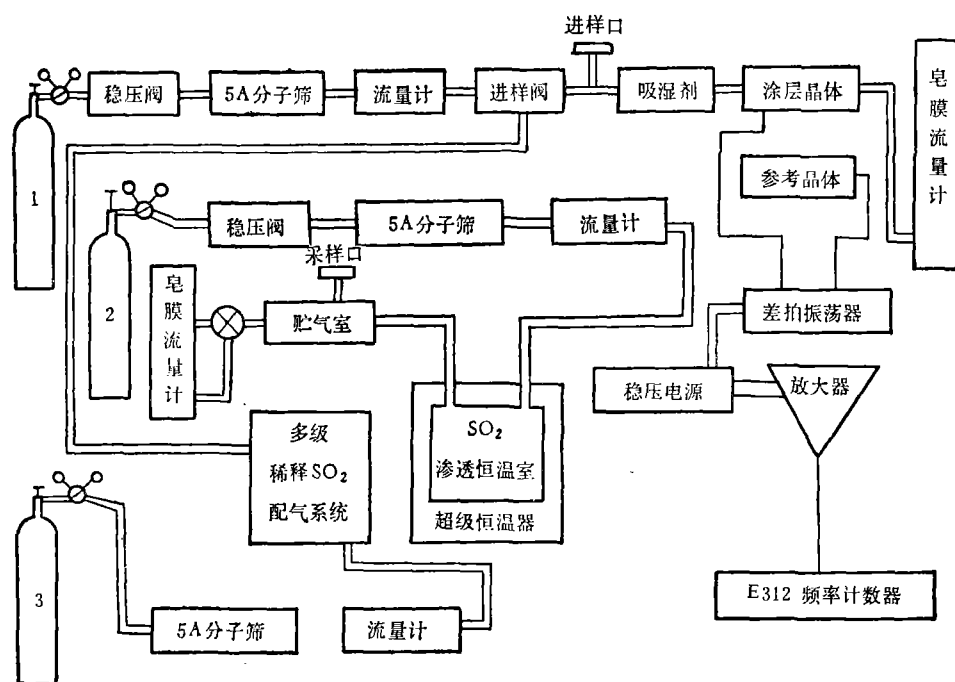


图 2 实验系统方框图

晶体在 20—40℃ 温度系数为 2.67Hz/℃, Cheneg^[12,13] 测量 9mH₂ 石英晶体 10—35℃ 的温度系数为 2.84Hz/℃, 后者认为在工作中有必要保持恒温。King^[20,21] 在应用石英晶体作吸附检测器工作中早就注意到由于晶体切型不同其温度系数有差别, 因此他提出 AT 切割二石英谐振器置于差拍振荡回路中以消除温度对测量的影响^[21]。

曾注意到即使选用切型度数相同频率相近的二个晶体组成差拍振荡器也不能完全消除温度影响。为此对各晶体作了温度系数的测量, 从中选出不仅切型及频率相同而且温度系数相同的二晶体置于差拍振荡回路中, 彻底地消除了室温波动带来的测量误差。这方面的工作过去往往被忽视。

二、三乙醇胺涂层对二氧化硫频率响应

在选定的晶片上根据灵敏度需要加入一定量三乙醇胺, 本实验中三乙醇胺的施加量获得被回频率为 4—5kc。灵敏度还与进样体积有关, 在较高浓度下进样体积与频率响应呈线性。但在低浓度 SO₂ 测定中灵敏度与进样体积不呈线性。为了控制各级浓度的 SO₂ 最高频率响应在 200Hz 以下, 这里采用不同进样体积, 分别求得 SO₂ 浓度频率响应曲线, 见图 3、图 4。由于最高频率响应受到

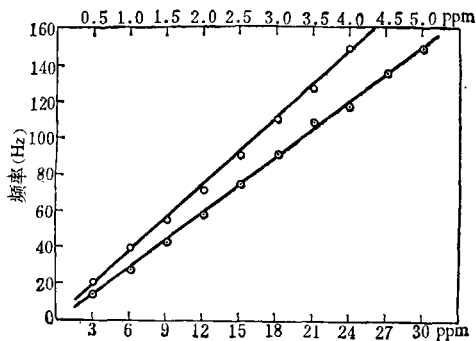


图 3 频率响应

- 3—30ppm SO₂ (5ml 注射进样)
 □ 0.5—4.0ppmSO₂ (25ml 进样管进样)

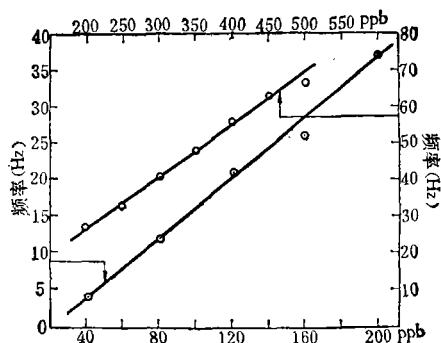


图 4 频率响应

- 40—200ppb SO₂ (400ml 进样管进样)
 □ 200—500ppbSO₂ (100ml 进样管进样)

控制, 因此脱附时间大大降低, 对实际测量工作带来很大好处。

三、涂层的流失

TEA 涂层在载气连续流动下会有一定的损失, 为降低 TEA 的损失, 有用三异丙醇胺溶于 TEA 中或加盖聚四氟乙烯薄膜^[13]。但灵敏度降低, 且不完全解决涂层流失, 故我们采用标准比较法, 即在分析试样进样完毕后再用 SO₂ 标准气送入, 测得频率值, 以此计算分析试样浓度。

四、吸附与脱附

吸附和脱附与载气流量有关, 也取决于测定气体的浓度和进样体积 (即 SO₂ 总重量)。本实验载气流量为 200ml/min, 在 3—30ppm 范围内, 吸附在几秒钟内就能达到平衡, 而脱附时间则在 1—5 分钟内。为了减少涂层的流失, 载气流量常用 100ml/min, 此时脱附时间延长到 15 分钟左右。

五、干扰的排除

NO₂ 及水汽对涂层有一定程度干扰, 有人用 4 层疏水膜 ANH₂₀₀ (孔径 0.2μ) 以排除水汽影响, 但是灵敏度降低 4 倍^[9,10]。本文改用无水高氯酸镁为去水剂, 则灵敏度不降低, 脱水效果比 5A 分子筛好^[22,23], 且实验证明不

吸收 SO_2 , 同时排除 NO_2 干扰。其他气体如 H_2S 、 CO_2 、 CO 、 NH_3 、 O_2 及潮湿空气等一般都没有干扰。 NO_2 在无水高氯酸镁上的吸附很快, 脱附极慢其速度慢到在 TEA 涂层里不显示有吸附响应, 从而不产生干扰。

应 用

利用本方法对上海硫酸厂的几个工作点进行了采样测定, 采集的气样每份约 700—1300ml, 用 5ml 注射器抽取三次作本工作平行测定, 余下部分气体以四氯汞钠溶液吸收, 用盐酸副玫瑰苯胺比色法测定, 结果见表 1。

表 1 上海硫酸厂大气中 SO_2 污染情况数据
(1979 年 12 月)

采样地点	大气中 SO_2 浓度 (ppm)	
	石英压电晶体法	比色法*
1 号贮库	4.3	4.4
	5.7	5.9
	5.0	5.2
	8.6	8.7
沸腾炉附近	5.8	5.6
	5.7	6.1
	8.3	8.8
	2.9	2.8
2 号贮库	7.6	7.4
	6.7	7.3
贮库走廊	1.9	1.7
	1.9	1.6

* 上海标准计量管理局测定。

参 考 文 献

- [1] Hlavay, J. et al., *Anal. Chem.*, **49**, 1890(1977).
- [2] Sauerbrey, G. Z., *Z. Phys.*, **155**, 206(1959).
- [3] Sauerbrey, G. Z., *Z. Phys.*, **178**, 457(1964).
- [4] King, W. H., Jr., *Anal. Chem.*, **36**, 1735(1964).
- [5] Frechette, M. W. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **7**, 1135(1973).
- [6] Frechette, M. W. et al., *Anal. Chem.*, **45**, 1765(1973).
- [7] Guilbault, G. G. et al., *Environ. Lett.*, **2**, 35(1971).
- [8] Karmarkar, K. H. et al., *Anal. Chim. Acta*, **71**, 419(1974).
- [9] Karmarkar, K. H. et al., *Environ. Lett.*, **8**, 345(1975).
- [10] Karmarkar, K. H. et al., *Anal. Chim. Acta*, **81**, 265(1976).
- [11] Janghorbani, M. et al., *Anal. Chem.*, **45**, 325(1973).
- [12] Cheney, J. L. et al., *Anal. Lett.*, **8**, 175(1976).
- [13] Cheney, J. L. et al., *Sci. Total Environ.*, **5**, 69(1976).
- [14] Cheney, J. L. et al., *Anal. Lett.*, **9**, 361(1976).
- [15] 钱君贤, 上海市化学化工学会 1979 年年会报告。(1979).
- [16] Searingelli, F. P. et al., *Anal. Chem.*, **42**, 871(1970).
- [17] Lucero, D. P., *Anal. Chem.*, **43**, 1744(1971).
- [18] Heisiny, R. A., *Quartz Crystal for Electrical Circuits*, Van Nostrand, New York, N. Y., 1964, p. 24.
- [19] 山东大学物理系等编, 石英谐振器的设计和创造, 国防工业出版社, 1979, 29 页。
- [20] King, W. H., Jr., *Res/Dev.*, **20**(4), 28(1969).
- [21] King, W. H. Jr., *Res/Dev.*, **20**(5), 28(1969).
- [22] Trusell, F. T. et al., *Anal. Chem.*, **35**, 674(1963).
- [23] Bower, J. H., *Bur. Sta. J. Research*, **12**, 241(1934).