

冠醚涂层压电石英晶体传感器对甲苯、二甲苯的检测研究*

黄载福 解玉华 卢贤曜 林友详 刘运奎

(武汉大学环境科学系, 武汉 430072)

摘要 根据冠醚化合物的结构特点和主-客体分子适应原理以及选择性吸附中性分子的特性, 本文首次选用冠醚作为压电晶体传感器的敏感涂层, 对甲苯和二甲苯进行检测研究, 显示出良好的吸附可逆性和较高的灵敏度, 稳定性、重现性好, 线性响应范围较宽, 对石油裂解气中低分子烃类及低浓度的 CO_2 、 SO_2 和 NH_3 都不产生干扰作用。

关键词 冠醚, 压电晶体, 甲苯, 二甲苯。

涂层压电石英晶体传感器具有灵敏度高、装置简单、易于实现连续检测等优点, 是检测空气中痕量污染物的一种新型器件。现已有检测 SO_2 、 H_2S 、 CO 、 NO_x 、汞蒸气甲苯等多种气体的研究报道^[1,2]。我国在这方面的研究尚较薄弱。

在该传感器的研究中, 涂层物质的选择是极端重要的, 它应能高效、专一可逆地吸附待测气体, 还应具有低蒸气压和强粘附力。近期文献中使用的涂层物大多是气相色谱固定液, 笔者将冠醚用于气相色谱固定液, 有效分离了不同结构的有机混合物^[3,4]。本文使用冠醚作为涂层物对甲苯、二甲苯进行了检测研究, 取得了较好的实验结果。

甲苯和二甲苯是重要的化工原料和溶剂, 也是常见的污染物, 其检验方法主要有气相色谱法和硝化比色法, 前者灵敏度高, 已被广泛采用, 但仪器设备复杂, 不便于携带和不易于实现连续自动监测; 后者操作复杂, 重现性差且灵敏度低。因此研究新型传感器用于现场监测是非常重要的。

1 工作原理

石英是一种优良的压电晶体, 呈各向异性, 晶片的切割方向决定了晶片的压电活性、振动模式及频率温度系数等特性。一般采用温度为 537°C 的 α 石英晶片, Y-X1 型、 $35^\circ 15'$ AT 切割的晶片压电活性高, 且频率温度系数在 $-10 \sim +$

50°C 范围内近似为零, 因此常以此来制作化学传感器。

当任何外界物质均匀地沉积到石英表面上, 将导致振动频率下降, 其频率下降值与增加相同质量的一薄层石英所引起的频率下降值相等, 与沉积物的物理性质无关。因此在石英晶片上均匀涂上一薄层活性物质, 其振动频率可达一稳定值, 当待测气体在涂层上吸附后质量增加, 振动频率下降 ΔF , 在一定条件下, 涂层吸附待测气体所引起频率下降值与气体浓度 c 成正比, 即:

$$\Delta F = Kc$$

式中, K 为仪器灵敏度, 与晶体基频、涂层厚度、涂层面积、涂层物的性质以及待测气体在涂层上的吸附情况有关。因此从振动频率的变化值就可以准确测量待测气体的浓度。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

GFC-8010G 型频率计(台湾 GW 仪器公司); 函数记录仪(上海大华仪表厂); 石英晶片 5MHz-AT 切型(市售商品), 内径 8mm, 镀金电极内径 6mm, 电极先在 50°C 、50mA 电流下均匀镀上一薄层镍, 然后在 10mA 电流下镀金, 使频率下降至 4.8—4.9MHz, 挑选两个频率相差约 6—

* 湖北省自然科学基金项目

1993 年 5 月 18 日收到修改稿

10kHz 的镀金晶片,将频率高的涂上冠醚薄层作为工作晶片,另一作为参比晶片,检测池及有关玻璃仪器均为自己设计、加工而成,振荡器及频压转换电路也是自己设计和组装。

3 种新型冠醚是自己合成的,分别标记为 A、B、C,其结构均经 IR、 ^1H NMR、MS 等分析数据所证实。其它化学试剂均为分析纯。

2.2 实验装置

整个装置由载气净化、配气和检测 3 个系统组成。经固体石蜡、变色硅胶、分子筛、活性炭干燥净化的空气或高纯氮气作为载气。配气进样可采用间歇式针筒法(如图 1 所示)和饱和蒸气稀释法(如图 2 所示)。

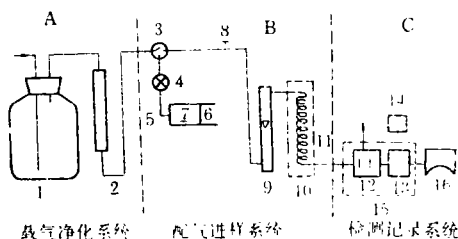


图 1 压电晶体气体检测器间歇式进样装置示意图

1. 稳压瓶 2. 干燥净化管 3. 三通活塞 4. 两通活塞
5. 出样口 6. 注射器 7. 搅拌磁子 8. 针形阀 9. 转子流量计 10. 恒温管 11. 进样口 12. 气体检测池 (内有二个晶片) 13. 振荡、差频及频/压转换电路 14.
- 5VDC 稳压电源 15. 恒温及金属屏蔽罩 16. 记录仪

图 1 中的 6、7 是文献[5,6]所介绍的针筒配气法(配制标准浓度气体)的改进装置,把稀释法配气与进样连为一体,并采用聚四氟乙烯磁子磁力搅拌,使气样混合均匀,大大简化了操作。不论采用哪一种配气进样方法,都应注意气样在管道中的吸附和装置中的死空间体积尽量小。

通过调节图 2 中的针形阀 4、5 及控制蒸发瓶的温度,可得到不同浓度的标准气样,这样操作比较简便,适用于现场连续监测,但对气体流量的控制和蒸发瓶温度精确度要求较高,对获得准确低浓度的气样相应要难些。

2.3 检测记录系统

图 3 为气体检测池的结构示意图。检测池的结构对仪器的灵敏度有影响。气体分成两路垂直吹向工作晶片,参比晶片侧置于检测池内。这种

装置能提高涂层的吸附效率。

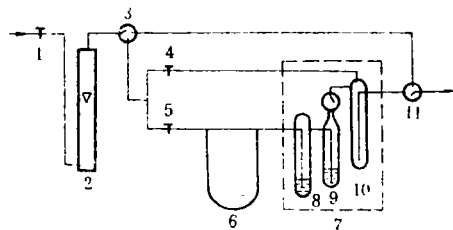


图 2 饱和蒸气稀释配气连续进样示意图

- 1,4,5. 针形阀 2. 转子流量计 3,11. 三通活塞 6. 毛细管气体流量计 7. 恒温室 8,9. 蒸发瓶 10. 混气瓶

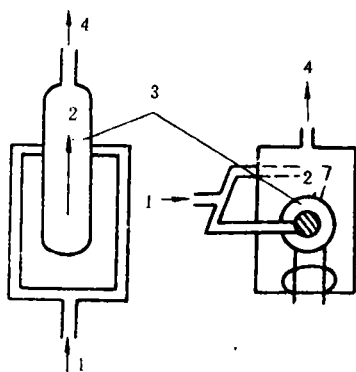


图 3 检测池的结构示意图

1. 进样口 2. 石英晶片(有两片) 3. 镀金电极 4. 出气口

2.4 实验操作

(1)晶片涂层的制备 将冠醚化合物溶于适当溶剂中,用微量注射器在晶片的两面小心均匀地涂上一薄层溶液,待溶剂蒸发后老化,涂层厚度的控制以使其振荡频率下降 8—9kHz 为宜,并使之与参比晶片的频率相近,再通过微调电容,使两晶片差频约 200Hz。

(2)流量计校正 用皂膜流量计对本实验所用的流量计都要进行精确校正,并作出校正曲线。

(3)操作程序 采用图 1 装置,当仪器温度恒定后,用微量注射器取一定体积的待测气体从取样口注入配气筒内,加热使之气化,再用载气稀释,混匀后,从取样口取一定体积的气样注入进样口到检测系统。然后按所需气样浓度,连续用载气稀释针筒内的气体,依次进入检测系统,

从频率计读数,可直接绘制校正曲线。也可将频率信号转换成电压信号驱动 X-Y 记录仪,然后根据峰高或峰面积绘制校正曲线。

采用图 2 动态配气连续进样装置,旋转三通活塞,调节针形阀,使一定浓度的气样进入检测池。控制载气流速和蒸发瓶温度,可获得不同浓度的标准气体,按上述方法绘制校正曲线。

测量时,先通载气至振动频率稳定,再通一定浓度的甲苯或二甲苯气体,使频率降低 ΔF 至稳定值,然后关闭甲苯或二甲苯气流,再通载气解吸,使频率回升至一稳定值,得到吸附可逆响应曲线。

3 结果与讨论

3.1 响应速度与可逆性

本实验所采用的 3 种冠醚涂层中,A 和 B 分别对甲苯和二甲苯具有良好的吸附可逆性。图 4 是用图 2 所示连续进样的方法检测甲苯的典型

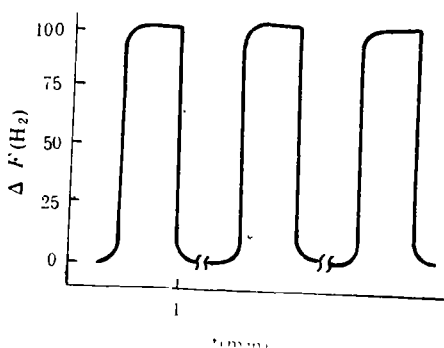


图 4 检测甲苯的响应曲线
甲苯浓度 213mg/m³, 检测池温度 30℃
载气流 100ml/min

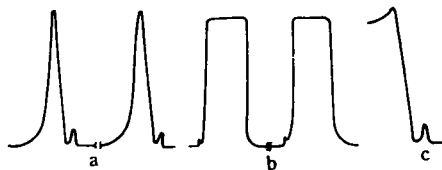


图 5 检测二甲苯的响应曲线(进气样 2.0ml)
a. 静态配气(图 1 所示)法 b. 动态配气(图 2 所示)法
c. 为静态配气,有干扰气体 NO₂(浓度大于 435mg/m³)存在

响应曲线。从开始响应到振动频率达稳定值一般为 30s,通载气完全解吸(回复到基线)也仅需 30s,说明冠醚 A 涂层对甲苯的响应迅速而又完全可逆。检测池的温度愈高,载气流速愈快,吸附和解吸时间愈短。

图 5 是在不同条件下检测二甲苯的响应曲线。图中 a 前面的小峰为进样峰,与二甲苯的浓度无关,与进样体积和速度有关。在室温(25℃)和载气流速为 100ml/min 的条件下,响应和回复时间分别为 2s 和 1s,峰宽为 10s。提高载气流速或检测池温度,响应峰形变窄。图中 b 为连续进样的响应峰,从响应到振动频率稳定需 30s,完全解吸需 50s。同样说明冠醚 B 涂层对二甲苯的吸附是完全可逆的。图中 c 为不可逆响应曲线,说明 NO₂ 被该涂层吸附后,通载气不再回复,但将 NO₂ 的浓度降低至 435mg/m³ 以下,峰形又变为与 b 相似的可逆吸附。

3.2 响应功能

将响应峰高 h (mm)和二甲苯不同浓度 c (mg/m³)进行一元线性回归方程 $h = ac + b$ 处理。式中 a 为仪器灵敏度(mm·mg⁻¹·m³), b 为回

表 1 冠醚涂层对二甲苯的响应功能(载气流速 100ml/min)

冠醚种类	实验编号 ¹⁾	检测池温度 (℃)	改变浓度数 n	线性范围 (mg/m ³)	回归方程 $h = ac + b$		
					灵敏度(mm·mg ⁻¹ ·m ³)	b (mm)	相关系数
A	A ₁	25	5	68—940	0.033	18.1	0.9993
	A ₂	25	5	1100—22000	0.15	49.3	0.9998
B	B ₁	25	7	226—5300	0.057	243	0.9997
	B ₂	30	5	135—5600	0.047	88.4	0.9994
	B ₃	35	6	130—8600	0.037	43.4	0.9999
C	C	25	5	790—5600	0.041	208.8	0.998

1)A₂ 样采用图 2 所示的方法进样,其余均是用间歇式的进样法

归直线截距,其响应功能如表 1 所示。

表 1 说明:在表中所给出的二甲苯浓度范围内,检测池的温度为 25—35℃,响应峰高 h 与其浓度 c 均具有良好的线性关系。除涂层 c 处。相关系数均 >0.999 ;在相同的实验条件下,3 种冠醚涂层对二甲苯的检测灵敏度 $B>C>A$;同一涂层 A,连续进样法的灵敏度高于间歇式进样法,这是因为涂层吸附二甲苯到达平衡需一定的时间,间歇式进样的二甲苯尚未达到平衡时就被载

气带走或稀释所致;同一涂层 B,检测池温度由 25℃ 升至 35℃,灵敏度略有降低,这是由于温度升高,涂层的吸附率降低所致。

3.3 选择性

本工作选用苯、甲苯等 9 种气体分别在 A、B、C 涂层上进行选择性的检测试验,实验结果如表 2 所示。为便于比较,将二甲苯的响应峰高定为 100,其它干扰气体在相同浓度下的响应峰高为相对值列入表 2 中。

表 2 3 种冠醚涂层对干扰气体的相对响应

冠醚种类	气体浓度 (mg/m ³)	相对响应值									
		二甲苯	乙苯	甲苯	苯	乙醇	甲醇	丙酮	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄
A	3.4×10^2	100	—	130	40	55	50	15			
B	7.8×10^2	100	79	29	11	24	12	6	3		
C	8.3×10^2	100	93	41	16	43	24	8	4	5	6

试验条件:载气流速 100ml/min,检测池温度 25℃

表 2 说明,冠醚 A 对甲苯的响应值最大,这与我们前一工作的实验结果是一致的^[7]。冠醚 B 对二甲苯的选择性最好,但乙苯、甲苯、乙醇等有较强的干扰。水汽、高浓度 CO₂、SO₂ 亦有干扰,但为可逆吸附,当其浓度稀释至 43000mg/m³ 以下时和石油裂解气(低分子烃)不干扰二甲苯的测定。

3.4 重现性

取同一浓度的气体,在同一涂层上进样 ≥ 5 次,其峰高变异系数 $<4\%$ 。

3.5 涂层稳定性

冠醚 A、B 涂层长时间工作 ($>40d$),未发现涂层流失现象;但 C 涂层有明显流失,表明其稳定性差。

3.6 检测可靠性

使用冠醚 B 涂层测定一个未知浓度的二甲苯气样,其浓度为 215mg/m³,同时用气相色谱仪测定为 212mg/m³。

4 结论

本文首次采用冠醚涂层压电石英晶体传感

器来检测甲苯、二甲苯。冠醚 A、B 分别对甲苯和二甲苯具有良好的吸附可逆性、稳定性、准确性、重现性和灵敏度,对干扰气体的选择性有待进一步提高,这也是目前该类传感器普遍存在的问题。选用冠醚 A、B 为涂层作为甲苯、二甲苯污染源的监测或报警,是有实用价值的。由于冠醚的种类繁多、结构的可调性大,因此选择特定结构的冠醚为新型涂层的压电晶体传感器,用于环境监测不同对象,其前景是非常广阔的,也是值得深入研究的。

参考文献

- 1 Mc Clallum J J. Analyst. 1989,114:1173
- 2 卢贤曜. 环境科学,1989,10(1):67
- 3 Fu Ruonong, Huang Zaifu et al. J. Microcolumn sep. 1991,3 (2):121
- 4 Zeng Zhaorui, Huang Zaifu et al. J. Chromatogr. 1992,589:369
- 5 杨正文. 空气检验. 成都:四川科学出版社,1988:9
- 6 Namiesnik J. J. Chromatogr. 1984,300:79
- 7 Huang Zaifu, Xie Yuhua et al. Chinese Chem. Lett. 1991,2 (6):487

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Emission of Isoprene from Deciduous Forest. Zhang Fuzhu, Miao Hong, Lu Chun (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 1—5

A measurement of isoprene emission from deciduous forest was finished in North China. Three groups were classified according to their isoprene emission rates. The high emission species, Liaodong Oak, was found to have an obvious variation from day to night. There were the maximum emission rates ($1.92\mu\text{g/g} \cdot \text{h}$) at 14:00 and the minimum (-0) at 2:00. In several environmental factors, light has significant correlation ($r=0.86$) with the emission rates of Liaodong Oak. Factors could be ranked by the following order in terms of the degrees of their impacts on plant emission: light > leaf temperature > ambient temperature > humidity. In deciduous broadleaf forest, the concentration of isoprene varied from 13.6×10^{-6} to 26.7×10^{-6} with time and height. By the energy balance ratio method, the flux of isoprene above canopy was about $4800 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ in the morning. This research collected a new gas analysis system. Using GC-PID gas chromatograph, the untreated air samples could be measured directly.

Key words: isoprene, emission, deciduous forest.

Determination of Toluene and Xylene using a Piezoelectric Crystal Sensor Coated with Crown Ethers. Huang Zaifu, Xie Yuhua et al. (Department of Environmental Science, Wuhan University 430072); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 6—9

The vibrational frequency of a piezoelectric crystal will be decreased as a gaseous pollutant is absorbed on its coat, and under the test conditions, the decrease of frequency is proportional to the concentration of the gas. In this paper, three of the crown ethers were used as a coat for monitoring toluene and xylene first, and they can selectively adsorb the particular gas, the concentration of that gas can be determined quantitatively. The absorption-desorption is reversible process rapidly, the response sensitivity is quite good. The low molecular hydrocarbons do not interfere with this determination.

Key words: crown ether, piezoelectric crystal, toluene, xylene.

Metabolic Model of Plankton Communities in Eutrophication Classification in The Waters of Shanghai. Yin Haowen, Zhao Huaqing (Shanghai Research Institute of Environmental protection, Shanghai 200233); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 10—14

Under the standard conditions, the oxygen production rates (P) and respiratory rates (R) of natural plankton communities were measured. Meanwhile, chemical and biological characteristics were tested in water, such as T-N, T-P, CHLa. Data sets were handled by means of variance analysis, correlation analysis, and multiple regression. The F value, $\text{SQRT}(P \times (P/R))$, was determined as the suit metabolic rate index in evaluating eutrophication. Having based on probability, the opening classification with F and a judgement model which could partition nutrient type were set up quickly and accurately.

Key words: plankton communities, eutrophication, judgement model, waters of Shanghai.

Experimental Studies on Removal of SO_2 and NO by Positive Pulse Corona and Ammonia Spirit. Ning Cheng, Li Jin et al. (Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 15—18

Pulse corona for removing SO_2 and NO from Coal-burning exhaust gas is a newly developed technology. Removal of SO_2 and NO from a simulated flue gas, which was made by combining SO_2 and NO with air, was studied to understand the relationship between removal efficiency, the amount of added ammonia spirit, corona, and temperature, by utilizing high voltage positive pulse produced by a nanosecond pulse voltage generator. Removal efficiency for SO_2 was 95%. The same efficiency can be obtained even if the gas temperature is higher by increasing amount of injected ammonia spirit. Pulse corona enhanced the reaction of ammonia and sulfur oxides and raised the stability-heat of by products. NO can't be removed by ammonia alone. Oxidation efficiency of NO was 31% by using pulse corona.

Key words: pulse corona, SO_2 , NO, ammonia spirit.

Study and Preparation of Environmental Soils Standard Reference Materials. Li Baomin (Environmental Monitoring Centre of Heilongjiang Province); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 19—24

The samples of sandy soil, dark soil and dark brown podzolic soil were collected, dried at 120°C for 30 hours, and then ground in a high-alumina ceramic ball mill. X-ray fluorescence spectrometry was used to test the homogeneity of Cu, Zn, Fe, Mn, Ti, Sr, V, Zr, etc. A two-level nested variance analysis and comparison, F-test and t-test were carried out. The results showed that the samples were homogeneous. Eighteen different techniques were used for certification, including plasma spectrometry, atomic