

四、结论

1. 人类腺病毒分成许多类型,可在空气、水等介质中稳定存活。它们能够侵犯人们的呼吸道、胃肠道以及眼结膜等器官,造成分布广泛而普遍的腺病毒感染的流行。

因游泳而致的“咽结膜热”的流行,虽然早在二十年代就有德国、美国等国家的研究者作过报道,但直到五十年代采用了腺病毒这一名称后,才确定系腺病毒感染所致。尽管如此,从游泳池池水中却从未分离出病毒^[3,6,7],国内也未见有人作过报道。

2. 我们在 1983 年 8 月份,北京地区儿童咽结膜热的流行高峰时期,从发病率较高地区的游泳池池水中分离出腺病毒,并查明该次流行系由 3 型腺病毒感染所致。为了进一步证实,我们又对曾在该游泳池游泳后被感染致病的患儿,取其咽拭子、结膜拭子及双份血清,分别进行病毒分离和血清学试验,结果查明也是 3 型腺病毒为主的感染所致^[1]。两者一致,从而完全证实,被污染了的游泳池池水就是该次儿童中流行的咽结膜热的主要传染源。

3. 一般情况下监测水中病毒,要经过病

毒浓缩、分离培养、鉴定等三个步骤^[8]。其浓缩的目的在于提高被污染水中病毒的分离率。我们在咽结膜热爆发流行的时期及时地采集游泳池池水标本,并在没有经过浓缩的情况下,直接进行病毒分离,均出现了阳性结果。这就充分表明了当时游泳池池水被腺病毒污染之严重。

4. 由上所述,提示我们,一定要切实注意夏季游泳卫生,严格对游泳池池水进行消毒和检疫工作。发现有流行病患者后,除对患者要及时进行治疗与适当隔离外,还要对被污染了的游泳池进行彻底的消毒工作,以杜绝流行性疾病的传染蔓延。

参 考 文 献

- [1] 刘征利等,微生物学通报,12(3),123(1985).
- [2] 刘征利等,中西医结合杂志,5(8),472(1985).
- [3] 阿·斯·伊文斯著,张安玉等译,人类病毒性传染病,61—64,人民卫生出版社,1984.
- [4] 彭展文等,中华儿科杂志,20(4),248(1982).
- [5] 刘征利等,微生物学通报,10(6),257(1983).
- [6] F. Fenner, *Medical Virology*, 121—125, Academic Press New York and London, 1970.
- [7] 艾·贾维茨等著,邓瑞麟等译,医学微生物学,581,人民卫生出版社,1983.
- [8] 张楚瑜等,环境科学,4(2),54(1983).

微 型 电 导 检 测 器

庞 世 瑄

(中国科学院环境化学所)

在环境监测与环境化学分析中,愈来愈多地采用离子色谱。最方便的是利用微型电导检测器来测量被分离柱分离开的各种离子浓度。目前已能检测出近百种无机阴、阳离子,几十种有机离子,而且,可同时快速测定多种离子。

所谓微型电导检测器是指电导池是微型

的,其池体积仅约 $10^{-1}\mu\text{l}$ — $10\mu\text{l}$,其电极及电极间距都很小。电导池的微型化带来了一些特殊的测量问题^[1]。

微型池电极其溶液-界面双电层电容较小,即使用较高频率交流供电 (1 kHz—10 kHz),其容抗也较大,不能忽略不计,因此这个电导测量体系不能等效为一个纯电阻,

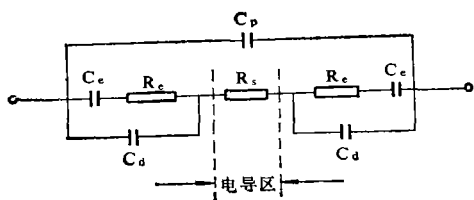


图 1 微电导池等效电路

而是一个 RC 的串、并联等效电路,如图 1 所示。

C_d 为电极—溶液界面双电层电容

R_s 为溶液电导

C_p 为电极间物理电容

R_e, C_e 为电极界面上电化学反应及反应产物 R 和反应粒子 O 的浓度极化等效阻抗 (设电极反应为 $O + ne \rightleftharpoons R$ O 表“氧化态”R 表“还原态”)

在实验中很容易观察到池电流超前于池电压的相角差 α (当用正弦交流供电时) 随浓度变化甚剧可达 70%—80% 以上^[1]。这就给精确的电导测量带来了困难。

一、微型电导池

微型池结构直接影响检测器的转换精度、线性度、稳定性、传递系数、噪声等性能指标。它要求密封好,电极与池体之间不能有漏液或渗液处。池体积要足够小 ($< n \mu l$), 以防将已被分离柱分离开的各种离子再次混合。微池内应尽量减少流动液体的“死体积”。应防止池内产生湍流,紊流阻碍了被分离开的各种离子顺利通过,易造成它们之间的混合。结构形状可以有多种方案,但希望电极面积 A 与池体积 V 之比尽量大,这样池灵敏度较高。若是相同形状的对电极、且电极表面是平行的,则无论是何种形状的电极表面例如:矩形、圆形、环形等,其 $\frac{A}{V} = \frac{1}{l}$, 皆相同。因此,平行电极表面的形状与电导检测基本上无相关性。形状的选择与灵敏度无关,它主要是取决于加工的方便,便于排液、减小死体积、防止湍流出现以及减小噪声等。

为了提高灵敏度,希望电极间距离要近。一般电导 $\delta = \sigma \cdot \frac{A}{l}$ (A 为电极面积、l 为电极间距), 似乎 l 愈小,灵敏度愈高。但在微池中这公式仅在一定范围内大致正确。因为电极附近存在着一个极化区,而且在一定范围内离子浓度愈高,极化区愈宽。一般浓度不高 ($< 10^2$ ppm 左右) 时大约为 0.2 mm—0.3 mm。如果电极间距 < 0.2 mm—0.3 mm 时,电极将会处于彼此的极化区内,此时没有足够的离子参加传质过程,将会出现饱和性的非线性特性^[1]。

减小微电导器的噪声是很重要的,由离子热运动引起的噪声主要是散弹噪声与 $\frac{1}{f}$ 噪声^[2]。噪声的高频分量要较电子热运动引起的要小,淋洗液通过微池时,尽量不要使液流方向改变,湍流的形成也会造成噪声的增大。这种噪声主要影响对极低浓度离子的测量。

由于所使用的溶液中常含有被溶解的气体或其本身会分解出气体如 H_2CO_3 等,当溶液通过微池时,如果压力突然降低,则气体就会逸出形成气泡,使记录的测量曲线出现很多负毛刺。所以在微池内必须保持一定的背压。这需要缩小微池出液管的直径,改变出液管的长度即可相应调整微池内背压值。

微池的构造必须便于排出气泡,因为在换柱子时常会在接头处引进一些气泡,它们经过电导池时会“粘”在电极表面或是“死角”处。它会引起由于泵压力不均匀造成的输出脉动的增大,特别是在高灵敏度档。

微池池体及电极材料应该是惰性的,微池池体材料常采用聚四氟乙烯。实验证明耐酸、碱的特殊不锈钢是合适的电极材料,但必须经过浓硝酸的合适的钝化才能保证测量的稳定性。

电导检测器必须有良好的温度补偿环节。利用珠式热敏电阻能在一定温度范围内补偿电导值随温度的改变。不同溶液电导的温度系数是不同的。但对常用淋洗液其温度

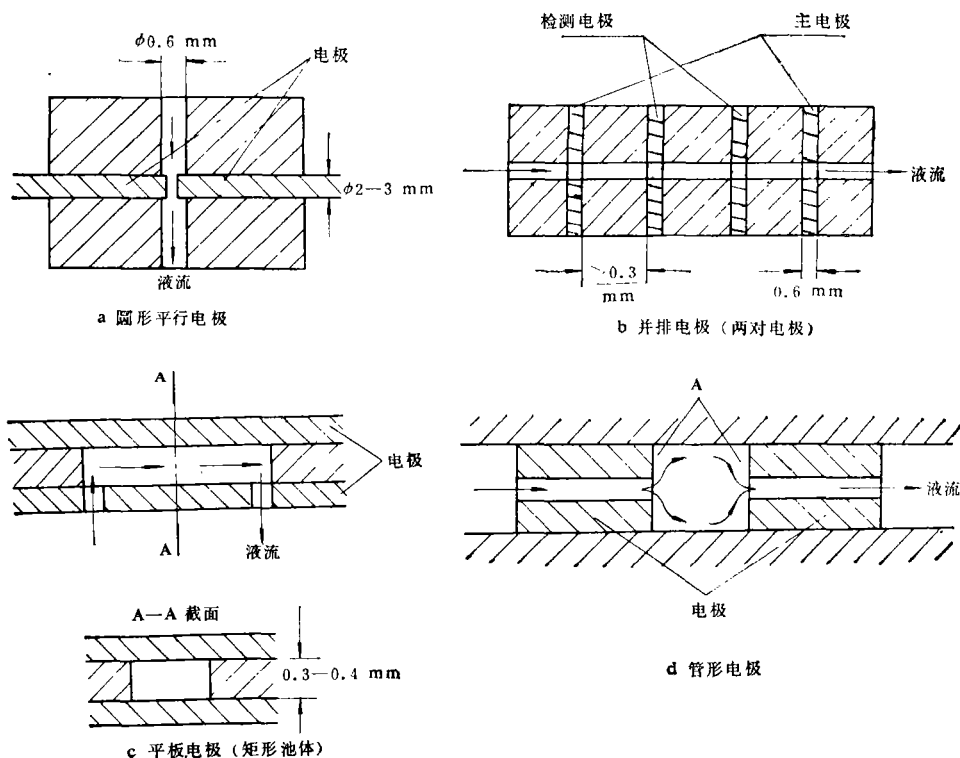


图2 几种微电导池

系数取 1.7% 即可。珠式热敏电阻必须直接与溶液接触,以便能直接测量淋洗液的温度变化,予以补偿。要特别注意保证淋洗液与微池及热敏电阻与线路间引线处于同一温度空间,否则因这些联线导热很快,将严重影响温度补偿的准确性,造成漂移。

池内壁应光滑,电极表面应抛光。

图 2 给出了几种带有相同电极的微池结构示意图。当然二个电极也可以是不同形状和不等表面积的。

图 2-a 相当于相对安装一双圆板形电极。灵敏度的提高要加大电极面积,但池体积过大会造成相邻被分开的离子重新混合,使信号峰变宽,同时也易产生紊流,所以其直径不宜超过 2—3mm。美国 Dionex 公司的离子色谱仪的电导检测器采用了这种结构。

图 2-b 因是并排电极形式,离子导电路程加长,在同样池体积条件下其灵敏度约小

一个数量级左右。加大灵敏度就要加大内径,池体积加大,会造成相邻离子的混合,但因流向不变,既无紊流也无死体积,噪声低。如加大电路的放大倍数,则其灵敏度不低于图 2a 的微池。日本东洋曹达公司 HLC-601 型离子色谱采用了这种结构。

图 2-c 为一对矩形表面平电极,结构简单,用二片白金箔中间夹一层聚四氟乙烯薄膜,在膜上开一个矩形孔作为池体。但液流方向要转二个直角弯,若产生气泡停留在角处,则难以除去,而且噪声较大。

图 2-d 在 A 处存在液流“死角”,附着气泡较难除去。

二、微型电导检测器线路

电导池微型化使得电极的极化影响加大,它使转换精度与输出特性的线性度变坏,改变池结构不能从根本上解决这个问题,必

须从测量线路上采取相应的措施配合加以解决。

1. 采用锁相放大器的方案^[1]

经计算可证明,微池等效电路化简后的总电阻分量基本上正比于离子浓度的倒数。采用锁定放大器(LIA)来测量微池内溶液的电阻式电导分量是行之有效的。

当采用恒交流电压对微池供电,如果微池中电极-溶液体系可等效为RC并联电路时,按图3-a接法,一般情况下采用此接法是足够准确的。当浓度极低时,有时近似等效于串联RC电路,按图3-b接法。若离子浓度变化很大,且微池电极参数选择不当时,只用一种线路会造成较大误差。用恒交流电流供电则可避免此种情况发生。

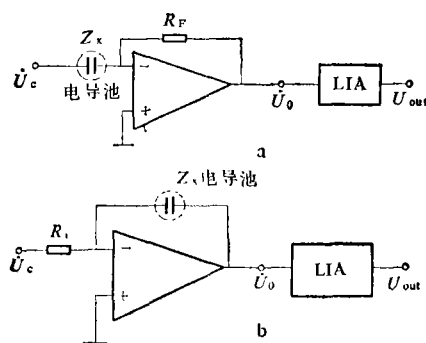


图3 LIA 方案

采用恒交流电流供电,可强迫电极过程,即电化学反应过程及浓度传质过程保持在一定范围之内。如电流值合适, α 角可保持很小。对不同离子浓度, α 值基本不变。但直接测量的是电压,即直接测出的是电阻值而不是电导。有时这使线路复杂化。

使用LIA还可提高测量的信噪比。当测极低浓度的离子时噪声有可能淹没信号,而LIA抑制热噪声能力极强,这样就可以提高检测器的灵敏度。

2. 采用两对电极的方案一

微池电极附近是极化区,若在极化区外的纯电导区两端另加一对检测电极,就可以

直接测出电导区的电压降 U_s ,它只与溶液本身电导有关,不受极化电压波动的影响。一般测量电压的实用电路大多要取一些电流,这个电流就会造成检测电极的极化,所以检测电路所取的电流必须远远小于主电极的电流,至少要不小2-4个数量级。这样,可近似认为检测电极是非极化电极。

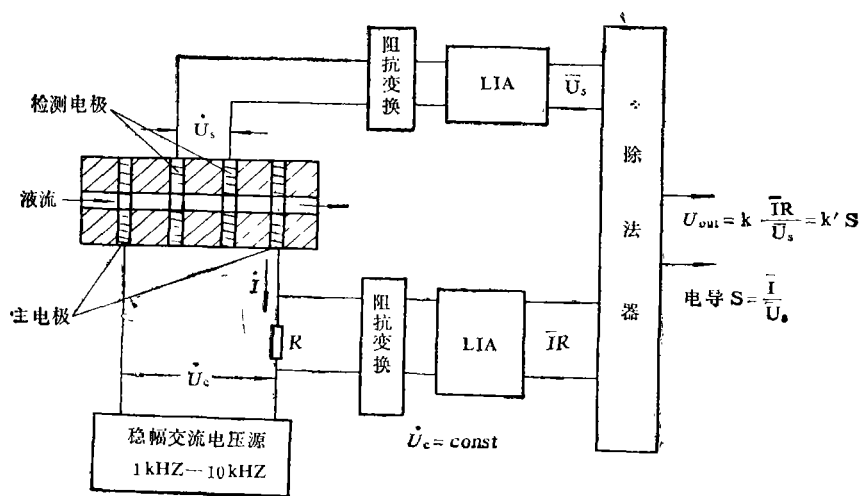
为了在主电极之间加一对检测电极,就不能采用相对电极结构而只能采用并排电极结构如图2(b)所示。显然,检测电极与主电极之间距离至少 $\geq 0.2\text{mm}-0.3\text{mm}$ 。

当池为恒电压交流供电时,图4a为一种线路方案。检测电极测量出电导区电压降,主电极则测量出池电流值。为了提高输出信号的信噪比,采用LIA处理信号,其输出经除法器得正比于电导的电压输出。

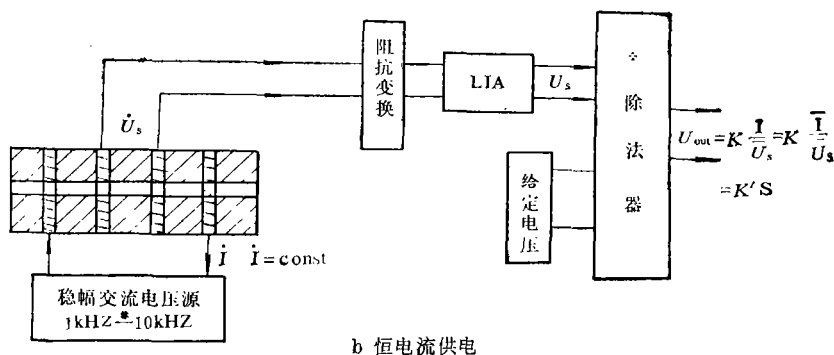
当池为恒电流供电时,线路可更简便些,池电流已知,可省去主电极测池电流的环节。图4-b示出一种线路方案,这时除法器实际上只要取 U_s 的倒数即可。

3. 采用两对电极的方案二

考虑到微池的极化电压 U_p 随离子浓度而变化,如果对电极加恒交流电压 U_c ,则加于电导区的电压 U_s 也随之波动并不恒定: $U_s \downarrow = U_c - U_p \uparrow$ 于是对一般使用运算放大器的电导测量电路所测电导 s 也改变,这就造成电导测量的误差。我们希望能使加于电导区上的电压 U_s 保持恒定。如果在原有的测量电导的电路上加一个补偿电路,它的输入信号为 U_s 。当 $U_p \rightarrow U_p + \Delta U$,不加补偿时 $U_s \rightarrow U_s - \Delta U$,加补偿后,它自动使池电压 $U_c \rightarrow U_c + \Delta U$ 来保持 U_s 不变。电导池是交流供电,补偿电压存在相位关系问题,不便于直接相加。图5是采用闭环无差调节系统来达到保持 U_s 恒定的目的。电导区压降 U_s 经高输入阻抗运算放大器 A_1 及LIA放大后输出的直流信号加到比较回路与 $\bar{U}_s$ 的给定值即欲保持的数值相比较,如有偏差 ΔU_s ,则差值积分放大器 A_2 将 ΔU_s 积分,



a. 恒电压供电



b 恒电流供电

图4 采用两对电极的线路方案一

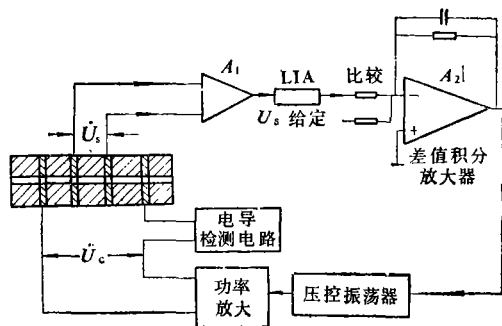


图5 采用两对电极的线路方案二

A_2 输出控制压控振荡器使其输出幅度不断变化。经功率放大后加到微池主电极上做为池电压 $\dot{U}_c$ 。直到 $\dot{U}_c$ 改变到使实际的 $\dot{U}_s$ 恢

复到原来的值, $\Delta U_s \rightarrow 0$, A_2 的输出便不再增加, 达到新的稳定状态。

4. 池电压采用矩形波的方案

将微池体系等效电路化简后, 一般可变换为图6-a的简单形式, 如池电压采用矩形波供电, 则池电流 i 波形如图6-b所示。

如果矩形波宽度 $>(3-5)T$ (T 为等效电路时间常数), 则脉冲后沿的幅值仅取决于电阻分量。利用微处理器控制切去每一脉冲的前沿部分, 仅测量电流 I 每一个脉冲的后沿幅度。这就避开了等效电路中电容分量的影响, 测出其电阻分量。因为等效极化电阻分量基本上正比于离子浓度^[1]。所以测出的电导值正比于离子浓度。

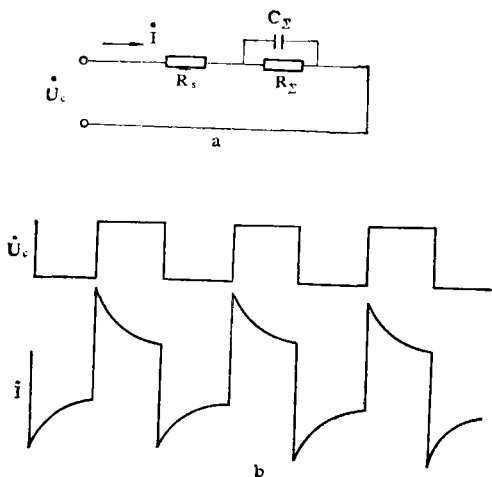


图 6 矩形波供电电压电流波形

使用微处理机还可以实现本底电导的自动扣除, 温度补偿系数的选择; 泵电机调速以减少压力的脉动等其他整机自动化要求。Dionex 公司最新的 2000 系列离子色谱仪即采用此种原理。

微型电导检测器线路的第二个关键部分是本底电导扣除电路。经抑制柱出来的淋洗液本底电导有时仍然较高, 在测量电路中必须加补偿环节来扣除本底电导。

(上接第 48 页)

地球化学特征存在差异相一致, 南端上述元素检出值相对增高, 致使大小差别悬殊, 同时也与 Mn、Fe 元素本身特性有关, 其他元素变异系数均在 70% 以内, 在水中趋向于分散。

四、结 语

1. 贺兰山区天然水中微量元素的时空变化明显, 即随着地域的差异、季节、水期的变化, 水中元素含量都有明显的差异。

2. 本次调查所得结果基本可以代表该保护区天然水的自然含量, 但引用此数据时请注意区域范围小这一特殊性。

3. 本次调查工作由于水平、条件所限, 布点数少, 未进行过滤样(0.45 μ m 滤膜过滤)原水样同时测定, 样品未进行富集处理, 使部分

本底电导扣除电路应加于检测器线路的输入端, 而不应放于检测器的输出端。其道理与带抑制柱的离子色谱的抑制电导法的测量精度与灵敏度高于用一般电导法的不带抑制柱的离子色谱是相类似的。

设淋洗液本底电导为 S_B , 样品电导为 S_s , 检测器的误差为 $\beta\%$ 。若本底电导扣除电路设在检测器的输入端, 则进入检测器的信号为: $[(S_s + S_B) - S_B] = S_s$; 输出信号为 $k(S_s \pm \beta\% S_s)$ (其中 k 为检测器传递系数)。如若本底电导扣除电路置于检测器输出端, 则检测器输入信号为 $(S_B + S_s)$ 输出信号为:

$$k\{[S_B + S_s] \pm \beta\%(S_B + S_s)] - S_B\} \\ = k[S_s \pm \beta(S_B + S_s)]$$

所以输出信号误差增大, 同时也降低了检测灵敏度。

当然, 若把本底电导扣除电路即补偿电路放于检测器输入端, 交流电压的相减, 要涉及到相位问题, 线路要复杂些。

参 考 文 献

- [1] 庞世瑄、王清、徐克达, 环境化学, 2, 64—71, 1983.
- [2] C. D. Motchenbacher, F. C. Fitchen, *Low-Noise Electronic Design*, Chapter 1. John Wiley & Sons, Inc 1973.

元素精度不能满足要求, 对各环境要素背景值未能同时进行工作, 难以进行相关分析比较。所以本次调查研究仅能反映贺兰山自然保护区东坡水中微量元素的一些情况, 需要将来的工作不断验证和完善。

参加踏勘采样: 杨盛荣、施寿昌、李天鹏、孙金通、杨春兰、王质彬、白兴魁、王明亮、杨国前、薛全福、张宁保、王树利等。

致谢: 中国科学院长春地理所余中盛工程师、吉林环保监测站张书贤工程师曾给予帮助指导, 宁夏地质学会秘书长徐国相工程师、地矿局史近程工程师审阅全文并提出宝贵意见。特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 李振声, 环境科学丛刊, 6(2), 40(1985).