

压电晶体传感器在大气监测中的应用

卢 贤 曜

(武汉大学环境科学系)

早在一百年前人们就发现天然石英晶体的压电效应,主要用于测距与导航.直到本世纪 30 年代末,人造石英晶体的发展,才被广泛用于各个领域.1959 年自 Sauerbrey^[1]提出石英晶体表面沉积物的质量与频率变化的定量关系以后,为石英晶体用于分析化学奠定了理论基础.1964 年 King^[2]首先用涂层石英晶体设计出一种称为“压电吸附探测器”的装置,测定了大气中微量水和碳氢化合物.由于这种探测器具有很好的选择性和很高的灵敏度,体积小,简易价廉,稳定可靠,从而引起人们对以涂层压电晶体为基础的化学传感器产生极大的兴趣,并竞相开展这方面的研究工作. Guiboult 等^[3,5,11,15]用各种涂层材料对大气中不同污染物的选择探测进行大量的研究工作,认为这类传感器正是实现环境现场化和小型化的理想器件.近年来,数种可携带的压电晶体监测器已相继出现,与现代化的数据处理技术及在线微处理机配套使用,可实现连续、自动和遥控监测.

一、工 作 原 理

石英晶体受到应力作用时,晶体的晶格发生形变,正负电荷中心不再重合,形成许多偶极矩,在它的某些表面上出现电荷,应力与面电荷密度呈线性关系,这种现象称为正压电效应.反之,如果在晶体上施加交变电场时,晶格内部发生机械振荡,在晶体的某些方面出现应变,电场强度与应变之间存在线性关系,这种现象称为逆压电效应,其振荡频率为晶体的固有频率.如果把晶体接到振荡电

路的反馈回路中,则晶体的固有频率即为电路振荡频率的决定因素.

通常采用 α 石英晶片,晶片是按单晶主光轴的一定方位切割下来的毛坯,经过腐蚀、清洗、研磨加工而成.晶片的温度系数和频率常数与旋转角度有关,其中 $+35^{\circ}15'$ AT 切割的温度系数为零,故用于分析化学上的主要是 AT 切割晶片.

众所周知,石英晶片表面重量增加时,其振荡频率会降低. Sauerbrey 利用这一原理作为灵敏石英微天平的基础,并推导出晶片表面沉积物质量与频率变化的关系式.此关系式只适用于 AT 切割晶体厚度切变振荡模式(沿 y 轴施加电场).

对同一晶体的基频频率 (f) 可表示为

$$F = \frac{v_r}{2t} = \frac{N}{t} \quad (1)$$

式中, v_r 为横向波在晶体中的传播速度; t 为晶片厚度; N 为频率常数.

根据式(1)并经数学处理, Sauerbrey 得出晶片厚度的变化与频率变化的关系式为

$$\Delta F / F = \Delta t / t \quad (2)$$

由密度与质量的关系

$$t = M / A\rho \quad (3)$$

式中 M 为晶片质量; A 为晶片面积; ρ 为晶片的密度.把(3)式代入(2)式得

$$\frac{\Delta F}{F} = - \frac{\Delta M}{tA\rho} \quad (4)$$

对于晶片切变模式振荡而言,主面上的应变总是为零. Sauerbrey 认为,如果晶片按 x - z 轴方向分成无限个小的晶片,那么,只有

靠近表面的小晶片,其质量对频率有影响,而与它的弹性无关.任何外来物质沉积成薄而均匀的膜,对频率产生的影响相当于同质量的石英层.因此, Sauerbrey 把式(4)改写为更适用的形式:

$$\frac{dF}{F} = - \frac{dM_s F}{AN\rho} \quad (5)$$

式中, dM_s 为沉积物质的质量, AN 切割石英晶片的频率常数 N 为 0.1679, 把各种常数代入式(5)可得

$$dF = -2.3 \times 10^6 F^2 \left(\frac{dM_s}{A} \right) \quad (6)$$

式中, dF 为涂层引起频率的变化(HZ); F 为晶片的基本频率 (MHZ); dM_s 为沉积的涂层质量 (g); A 为涂层面积 (cm^2).

由此,可计算出 9MHZ 石英晶片 ($\phi 8$) 的质量灵敏度约为 $400\text{HZ}/\mu\text{g}$, 检出极限为 10^{-12}g .

在气体分析中,通常是预先在晶片上涂以一定量的某种物质,当待测气体被涂层物选择吸附时,引起晶片质量增加,频率降低.大气污染物浓度常以 ppm 或 ppb 表示.(6)式则可进一步简化为

$$\Delta F = K\Delta c \quad (7)$$

式中 K 是与石英晶片性质、涂层面积及污染物的质量 (g) 转变成浓度 (ppm 或 ppb) 有关的常数; Δc 为所测气体的浓度 (ppm 或 ppb).

可见,在一定的条件下,压电晶体传感器的频率变化与待测气体的浓度成正比,测量频率的变化便可准确测定污染物的浓度.

二、结构与测量装置

压电晶体传感器的结构与测量装置见图 1, 传感器由石英晶片、电极、支架与外壳构成.常用的 9MHZ 石英晶片是直径 10—16 mm, 厚 0.15mm 的圆片或方片.金属电极为直径 3—8mm, 厚 3000—8000 Å 的金、银、镍或铝的金属镀层,涂层物分别涂在晶片两

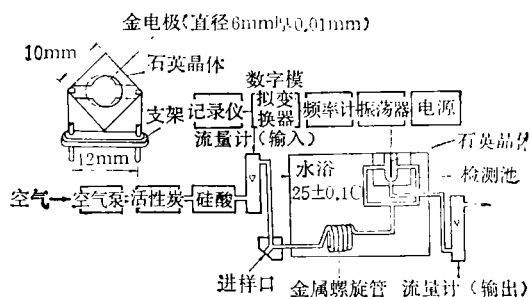


图 1 压电晶体传感器的结构与测量装置

边的金属镀层表面,形成薄膜涂层,置于体积约 1.5ml 的检测池内.晶片通过两根 Ni-W 丝与振荡器接通.

当试样由进样口注入后,随净化的干燥空气(经活性炭和硅胶管)载入检测池,试样被均匀地分成两路同时吹向晶片表面,待测气体即被晶片上的涂层物选择吸附,产生的频率变化由频率计直接读出,或经数模转换器由记录仪记录.

三、在大气监测中的应用

近年来,国外应用压电晶体传感器监测大气中有害气体的研究日益增多,归纳起来,主要有以下几个方面.

1. 无机气体

用于测定大气中无机污染物的研究较多,已报道的有 SO_2 、 NO_2 、 NH_3 、 H_2S 、 H_2 、 HCl 、 CO 、光气、 CO_2 和 Hg 蒸气等.测定 SO_2 的涂层材料主要有各种色谱固定液如: Apiezon N、Silicone SE-30、Silicone QF-1、Carbowax ZOM、三乙醇胺、十二烷基胺、quadrol 等十多种,其中用 quadrol^[3] 涂层晶体制成的便携式监测仪,可用于汽车排气和工业烟气污染源 SO_2 的测定,灵敏度为 375 $\text{HZ}/10\text{ppm}$,线性范围 20—60ppm,检出限 1ppb,主要干扰物是 NO_2 .

Scheide 等^[4]利用金能吸附和汞齐化汞这一特性,采用镀金无涂层压电晶体测定了大气中 ppb 级的汞.已被用作连续测汞的分

析仪器。晶片每次测定后需于 150℃ 进行脱吸。大气中常见气体无明显干扰, Hg 在 0—3ppb 范围内呈线性, 灵敏度为 20HZ/3ppb。

大气中 CO 的测定研究的涂层较多, 利用 $\text{CO} + \text{HgO} \xrightarrow{210^\circ\text{C}} \text{Hg} + \text{CO}_2$ 汞置换反应, 压电晶体测定被释放的汞蒸气, 而间接测定 CO 的方法最为有效^[9], 并已获得成功的应用。检测器的灵敏度取决于取样量, 当取样流速为 30ml/min, 取样 2min 时, CO 的灵敏度为 3HZ/ppm, 线性范围 0—50ppm。由于 HgO 热分解产生的背景值, 可用参考池校正, 晶体使用寿命可达 90 次吸附-解吸附周期。是现有的 CO 分析仪器中最为简便、价廉, 并可携带的 CO 检测器。

Sulaiman 等^[6]也利用 $2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}(\text{SO}_3)_2 + \text{Hg}^0 + 4\text{H}^+$ 汞置换反应, 间接测定大气中 SO_2 , 检出限为 0.08ng。

Webber 等^[7]研究了各种有机氯燃烧残灰的丙酮萃取液, 作为测定大气中 H_2S 的涂层物, 以氯苯酸的灵敏度最高, 涂层晶体使用三个月仍有效, 响应时间 1min, 线性范围 1—60ppm, 但重复性较差, 需每日校正, 大气中 NO_2 、 SO_2 和 NH_3 浓度较高时有干扰。

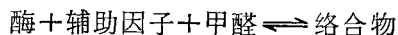
Suleiman 等^[8]选用甲基三辛基磷二甲基磷酸盐作涂层, 测定了大气中 ppb 级的光气, 并已制成携带式仪器。使用六星期涂层损失约 12.5%, 光气在 5—140ppb 范围内呈线性, 高浓度的 HCl 、 NH_3 、 H_2S 与高湿度有干扰。

大气中 NH_3 的测定, 最早研究的涂层是色谱固定液 Ucon-75-H-90000 与 Ucon-LB-3000x。以后又研究了抗坏血酸— AgNO_3 、L-谷氨酸— HCl 、吡哆醇盐酸盐和聚乙烯吡咯烷等涂层, 它们对 NH_3 均有较高的灵敏度。在吡哆醇盐酸盐涂层上 1ppm 的 NH_3 大约有 1190HZ 的频率变化^[9], 对 NH_3 的灵敏度最高, 可测至 ppt 级。湿度的干扰, 可采用硅胶或分子筛预处理柱干燥试样的方法, 但由于吸附作用使结果偏低。也有采用电阻式温度敏感器和 AgCl 涂层晶体测定湿度的校正

方法。最近, Colin 等^[10]对高灵敏的吡哆醇盐酸盐涂层作了改进, 选用一种对 NH_3 吸附很小的高聚物聚乙二醇壬基苯基醚 (Antarox CO-880) 作为该涂层的载体, 从而大大延长了涂层的使用寿命。

2. 有机气体

Guilbault^[11]研究了测定大气中甲醛的涂层, 当存在烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NAD) 与 L-谷胱甘肽 (还原型) 作辅助因子时, 甲醛脱氢的酶可催化氧化甲醛生成甲酸, 以此三元混合物 (等量混合) 作为晶体涂层, 能与气相中甲醛发生可逆反应:



测定甲醛的灵敏度为 500HZ/10ppm, 线性范围 10ppb—10ppm, 1000 倍的 MeOH 、 EtOH 、丙醛、乙醛无干扰。制成的便携式仪器体积为 $20 \times 14.7 \times 9\text{cm}^3$, 重量 1.4kg。但在使用中由于酶的活性损失, 灵敏度很快下降。

大气中甲苯的测定, 研究了两种色谱固定液作涂层, 聚乙二醇 550 和 Fluronic F-68, 对甲苯均具有较满意的灵敏度和选择性, 并先后制成了携带式仪器, Fluronic F-68 涂层^[12]制成的仪器 (体积 $20 \times 14 \times 19\text{cm}^3$, 重 2.5kg), 已用于打印工厂现场测定, 响应和回复时间分别为 40 s 和 30s, 线性范围 1—200ppm。100ppm 的无机气体 (CO 、 NH_3 、 SO_2) 无干扰, 有机气体特别是苯有些干扰, 水蒸气可用 Nafion 渗透膜除去, 仪器使用 2 个月未发现涂层损失。

二异氰酸甲苯 (TDI) 蒸气是一种有毒的催泪性气体, 已研究的涂层有聚乙二醇 400, 聚乙二醇 1540, 双硫脲和三正辛基氧化膦 (TOPO)^[13,14]。其中 TOPO 涂层尤为灵敏, 稳定且具有可逆性, 灵敏度为 75HZ/ppm (0—1ppm 时)。但这些涂层对水蒸气均表现很大的吸附性, 因而研究了一种测定湿度的涂层, 采用 CoCl_2 涂层晶体与试验涂层晶体两个晶体系统校正湿度, 并用微处理

机进行控制,研制成可校正湿度的携带式自动监测仪器,可在相对湿度 30—60% 的环境中测定 0.1—15ppm 的 TD1,成功的用于大气和装载 TD1 的船上作为个体监测。

3. 有机磷农药

测定大气中有机磷农药的涂层材料,Guilbault 与其同事做了许多工作。研究的涂层有无机盐(如 HgBr_2 等)、2-吡啶乙醛肟甲基碘化物和异硝基苯甲酰丙酮两种肟类, XAD-4- Cu^{2+} 二胺和三元混合物 (31% 3-PAD, 56% -Triton-x-100, 13% NaOH) 等^[5],后两种涂层物与磷脂均有较好的亲和力,而且是可逆性的结合,以二异丙基甲基磷(DIMP)作为有机磷的代表物,其灵敏度分别为 2.6HZ/ppbDIMP/ μg 涂层和 1.9HZ/ppbDIMP/ μg 涂层。三元混合物涂层对马拉硫磷(MaLathion)和对硫磷(1605 农药)两种农药的灵敏度分别为 24HZ/1.5ppm 和 64HZ/1ppm。使用 XAD-4- Cu^{2+} 二胺涂层时,先在晶片上涂一层对试样吸附很小的高聚物聚甲基丙烯酸十六烷基酯作为载体,可增加涂层在晶片表面的粘附性。大气中常见气体 CO 、 NH_3 、 H_2S 、 SO_2 、苯等干扰不显著,而三元混合物涂层则应考虑 CO_2 、 SO_3 、 H_2O 的干扰问题。

4. 爆炸物

Tomita 等^[6]研究了聚乙二醇 1000 作涂层,测定大气中 ppb—ppm 级一硝基苯(MNT)并可指示挥发性小的三硝基苯是否存在。此法是目前测定 MNT 仪器中最为简便、价廉的方法。响应快(10s),大气中常见气体无干扰,但有机溶剂如 CHCl_3 、甲苯、丙酮等因能溶解涂层而有干扰。采用恒定湿度的大气作载气校正湿度,但长期使用,仪器基线仍会漂移。

压电晶体传感器除对单个组分的气体测定以外,最近 Carey 等^[17]研究了一种用于测定多组分有机混合气体的集成装置,该装置中每片晶片涂层对不同的有机蒸气有选择性

吸附。并用二、三种已知量的混合气体,采用多元线性回归和偏最小二乘法的校正技术,对该集成装置进行了评价。

四、尚待解决的问题

压电晶体传感器在大气监测中的应用,尚处于发展阶段,仍存在一些有待进一步研究的问题。

(1) 湿度的干扰是该传感器用于大气监测的共同问题。已研究了各种物理除湿方法(如亲水膜过滤器、选择性过滤膜和各种预处理柱等),以及使用第二晶体参考池和使用某种湿度敏感元件自动校正湿度的方法。但是,还应考虑在变化较大的湿度范围内(10—90%)对低浓度气体测定的影响问题。

(2) 传感器的质量灵敏度决定于晶体的振荡频率,而它的选择性则决定于涂层材料的选择。因此,尚需研究特效的新型涂层材料,以提高传感器的选择性和抗干扰能力。冠醚除可以选择性络合阳离子和阴离子外,还可以选择性吸附中性分子,因此,冠醚有可能充当新型涂层这一角色。

(3) 由于气流流过涂层表面而引起涂层流失等问题,影响传感器的使用寿命,须进一步研究和探讨。

(4) 在以前的研究中,人们对测定结果的重现性、晶体涂层的重现性以及定量校正工作等方面,尚缺少系统的实验数据。

尽管如此,科学家们认为,压电晶体传感器在环境监测中的应用,仍具有广阔的发展前景,潜力很大,目前除广泛地用于气相测定以外,还可用于生物样品的监测和液相中痕量金属离子和氰化物的测定。压电晶体传感器最适宜制成小型轻便的携带式监测器,甚至小到可装在工作衣袋里,方便地用于现场直接监测和个体监测。

参 考 文 献

[1] Sauerbrey, G. Z., Z. Phys., 155, 206(1959).

(下转第 94 页)

酸 雨 与 癌 发 病 率 有 关

加利福尼亚州的科研人员发现,癌发病率的上升与酸雨有关。酸雨中挟带的二氧化硫和硫酸颗粒物据信可阻碍到达地面的紫外光,减少人体自然合成维生素 D。研究者说,维生素水平不足,使机体组织不能充分避免吸收镉,于是导致癌的发生。这一相关关系是通过流行病学研究而确立的。

加州大学流行病学家 Cedric Garland 博士参加了这一研究。他说:已知某一地区的 SO_2 水平,研

究者就能预测出结肠癌发生率,精确度达 60%。该研究还发现 SO_2 与乳癌和卵巢癌有相关关系,但与结肠癌的关系最密切。

据 Memorial Sloan-Kettering 癌症中心的 Richard Rivlin 的研究表明,癌发病率和死亡率的增加与大气中硫酸盐水平有“非常密切的地区相关性”。

世文 译自 Ecology, USA, March 14, 1988.

利用尿素脱除烟道气中 NO_x 的新技术

最近,美国燃料技术 (Fuel Tech) 公司的专家认为,利用尿素可以有效地来解决发电站、蒸汽发生器和其它矿物燃料燃烧源所产生的氮氧化物 (NO_x) 的脱除问题。如果他们的方法能够实现,那么在解决 NO_x 大气污染,这个被人们视为是引起酸雨主要原因的尖锐政治和社会问题方面将前进一大步。

这项技术的名称叫做 NO_xOUT ,曾在瑞典和联邦德国的一些发电厂中作了试验,证明效果确实。该项技术的具体做法是在燃烧系统的某几个部位中注入尿素水溶液与一些专有的反应促进剂。尿素与氧化氮发生反应,生成二氧化碳、氮气和水。另外还有微量的氨生成,后者在洗气工段加以脱除,采用这项技术,据报道,排出的 NO_x 可以脱除 80% 或更多。

NO_xOUT 的适用温度范围为 600—1100℃。但

目前的工作表明,它在 400℃ 左右亦能使用。这样它的适用范围就可以扩展到在许多小型工业锅炉中能够使用。

NO_xOUT 同日本开发的 SCR (选择催化还原) 技术相比较,在经济上具有明显的优点。用 NO_xOUT 系统脱除 1 公斤 NO_x 所需的成本只需 50 美分至 2 美元,而 SCR 需 3 至 10 美元。上述成本包括投资、安装和操作费用,以及化学品的费用。 NO_xOUT 工艺中所用的尿素和有关化学品虽然价格较高,但这项工艺免去了 SCR 催化剂定期更换的费用,并且节省了克服催化床压降所需的附加能量,所以平衡下来还是很合算的。

晨雁 摘译自 Chemical and Engineering News, 66(16), 22(1988)。

(上接第 70 页)

- [2] King, W. H., Jr., *Anal. Chem.*, **36**(9), 1735 (1964).
- [3] Karmarker, K. H. et al., *Anal. Chim. Acta*, **81**(2), 265(1976).
- [4] Scheide, E. P. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **8**(13), 1097 (1974).
- [5] Ho, M. H. et al., *Anal. Chem.*, **54**(12), 1998 (1982).
- [6] Suleiman, A. A. et al., *Anal. Chem.*, **56**(14), 2964 (1984).
- [7] Webber, L. M. et al., *Anal. Chim. Acta*, **97**(1), 29 (1978).
- [8] Suleiman A. A. et al., *Anal. Chim. Acta*, **162**(3), 97(1984).
- [9] Hlavay, J. et al., *Anal. Chem.*, **50**(8), 1044(1978).
- [10] Colin, S. I. Lai, et al., *Analyst*, **111**(5), 511(1986).
- [11] Guilhault, G. G., *Anal. Chem.*, **55**(11), 1684 (1983).
- [12] Ho, M. H. et al., *Anal. Chem.*, **55**(11), 1830(1983).
- [13] McCallum, J. J. et al., *Anal. Chim. Acta*, **162**(8), 75(1984).
- [14] Fielden, P. R. et al., *Anal. Chim. Acta*, **162**(8), 85(1984).
- [15] Guilhault, G. G. et al., *Anal. Chem.*, **53**(13), 2057 (1981).
- [16] Tomita, Y. et al., *Anal. Chem.*, **51**(9), 1475(1979).
- [17] Carey, W. P. et al., *Anal. Chem.*, **59**(11), 1528 (1987).

(收稿日期: 1987 年 12 月 15 日)