

嗅觉仿生的研究

——介绍嗅敏检漏仪

中国科学院上海冶金研究所化学键组

本文简要地介绍了我国研究嗅觉仿生的一项可喜成果——嗅敏仪，目前已在工农业、科学研究和国防建设中得到越来越广泛的应用，结束了过去需要工人用鼻子检查漏气和监测许多有毒气体的历史。它不仅深受工农兵的欢迎和得到应用单位的好评，并且也为发展我国仿生学闯出了一条正确的道路。人造“鼻子”——嗅敏仪的试制成功，充分说明了经过无产阶级文化大革命锻炼的科研人员，实行开门办科研，走与工农兵相结合的道路，急工农兵之所急，坚持理论与实践相结合的方针，从生产实践中寻找科研的课题，用马克思主义指导科研工作，是迅速取得科研成果的必由之路，体现了科研为无产阶级政治服务，为工农兵服务，与生产劳动相结合的正确方向。因此，这也是对“关门搞科研”等奇谈怪论的一个有力批驳，是对右倾翻案风的有力回击。

我们相信将有更多的科学工作者沿着毛主席指引的知识分子与工农群众相结合的道路继续坚定地走下去，为加速实现我国四个现代化作出贡献！

编 者

近年来，我们和上海求精仪表厂、上海市煤气公司合作，试制成功嗅觉仿生仪器——嗅敏检漏仪，并投入生产和推广应用。

嗅觉是动物界功效很大的一种感觉，其详细机理现在尚不十分清楚。已知嗅觉包括三个过程：（一）有气味的分子碰到嗅觉神经末梢，产生电信号；（二）电信号经过神经传入脑中；（三）电信号在脑中进行加工，即能辨识气味种类和相对大小。

分子结构和气体臭味的关系，现在还缺乏完整理论。有人认为分子的形状和臭味有关。另外还可注意到：有 π 电子或孤对电子的分子往往有强烈气味。将乙烷和乙烯对比，乙烷无臭味，含 π 电子的乙烯则有臭味。有孤对电子的某些含氮、硫化合物如吡啶、硫醇等有强烈

臭味。

从电子云的分布看， π 电子和孤对电子的电子云常常延伸到分子以外，即有较慢的径向衰减。我们估计：这种电子云结构或许和嗅觉有某种联系。

周期表后过渡元素和B族元素的氧化物多为半导体，它们遇到多种气体都有电阻变化响应。对于那些有 π 电子和孤对电子的分子组成的气体，其电阻变化往往尤为明显。这类半导体可称为嗅敏半导体（或气敏半导体）。

从原子结构看，这类半导体所含金属离子的d电子云径向衰减较慢，其d电子云多半有显著的“尾巴”延伸到离子半径以外。当嗅敏半导体表面吸附有 π 电子或孤对电子的有臭味分子时，d电子云的“尾巴”或许会和 π 电子云的

“尾巴”重叠,也可能发生有臭味分子和半导体之间的电子转移,引起半导体载流子浓度的变化,这可能是嗅敏效应的一个原因。

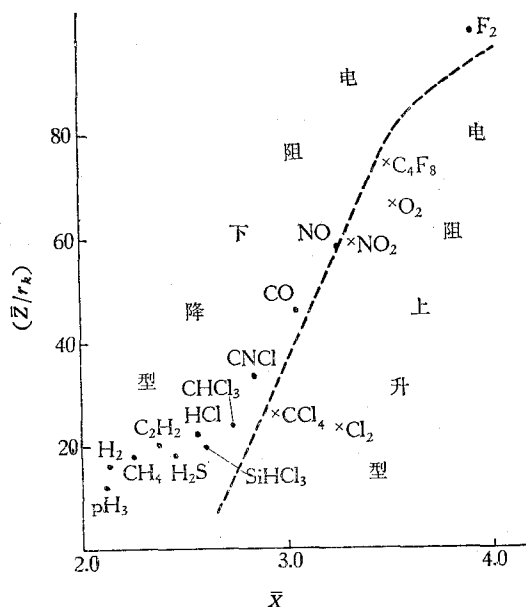
后过渡元素的氧化物虽有嗅敏效应,但同时有较强的热敏效应,在使用时易受温度效应干扰。B族元素的氧化物如氧化锡、氧化锌、氧化铋、氧化铟等,其热敏效应较小,嗅敏效应显著,是较好的嗅敏半导体材料。

我们常用的嗅敏半导体配方是: PdCl_2 1%, Fe_2O_3 5.6%, 高岭土 4%, 玻璃粉 1%, SnO_2 88.4%。将各组份称好,在玛瑙研钵中加适量蒸馏水磨细混匀,将浆料涂在两根绕圈的白金丝电极上,这两根白金丝即作电阻测试电极用。其中一根还通以加热电流,作为元件加热电阻丝。这样制成的元件“胚”在 680°C 烧结半小时,炉冷,取出,用点焊机将白金电极焊在晶体管座上,上面安装金属丝网防爆罩,即可作为嗅敏探头。

这样制成的嗅敏探头,在合适的加热电流加热时,对多种气体都有电阻变化响应。例如:百万分之一的氢可使其电阻发生显著变化,0.1%的氢可使其电阻下降五至十倍,0.1%的氟利昂可使其电阻下降五倍以上。氢气、氟气、氟化氢、磷化氢、硫化氢、胂、氨、一氧化碳、羰基镍、一氧化氮、二氧化硫、氯化氢、甲烷、乙烯、乙炔、三氯甲烷、溴甲烷、氯乙烯单体、氟利昂 22、乙醇、乙醚、丙酮、丙烯醛、乙酸、丙烯腈、苯、二甲苯、氯苯、硝基苯、城市煤气、液化煤气、燃烧的烟气等气体使其电阻下降,氧、氯、四氯化碳、二氧化氮、全氟异丁烯、氯化苦等气体使其电阻上升。因此嗅敏半导体可将臭味区别为两大类。我们运用化学键参数作图方法^[1,2],可将这两大类气体分别绘在不同区域,如图1。图1对嗅敏半导体的推广应用有一定的参考价值。

嗅敏半导体探头遇到有“味”气体时,几秒钟以内即能作出电阻响应,气体消散后,数十秒钟即复原,即可用于下次检测。

对于不同种的气体,嗅敏半导体有不同的“最佳检测温度”,因元件温度靠加热电流调节,故对不同种气体有不同的“最佳加热电流”。对



嗅敏效应的键参数图

不同气体的最佳加热电流值,应由实验测定。

嗅敏元件的一个缺点是稳定性较差。随着湿度、温度和放置时间不同,元件可吸附不同量的水分,造成元件阻值波动。吸附水分愈多,则元件阻值愈低,其灵敏度(以0.1%氢引起的阻值变化倍数为标志)亦愈低。当元件在潮湿、污浊空气中长期放置时,吸附水汽或其他种蒸汽能使灵敏度下降多倍,此时可将元件通以较大的加热电流(其值可较最佳加热电流大50毫安)加热数分钟,将吸附物质大部分“赶走”,灵敏度即可恢复。

将元件配以合适的电阻测量、报警线路,即可制成嗅敏检漏仪。目前上海求精仪表厂生产的DG-4型嗅敏检漏仪用桥路作电阻检测,用蜂鸣器和灯光报警。我们还试制了差分线路的嗅敏检漏仪,其灵敏度较高。

我们嗅敏半导体的研究工作是1973年开始的。在这以前,我们曾访问了生物物理研究所和上海生理研究所,在他们的支持和鼓励下,我们试制出能“闻”桔子、大蒜、煤气等气味的嗅敏元件。在批林批孔运动的推动下,我们决心走出研究所,和工人相结合。考虑到嗅敏半导体的制造工艺和测试方法都和热敏电阻有些类

似,我们决定找一家生产热敏电阻的工厂,这样既能“借”助于工人老师傅生产热敏电阻的丰富经验,又可以不用多少投资就能在原有设备基础上投产。因此我们找到了上海求精仪表厂,得到了工人和工厂领导的热情支持,建立了联合试验组。联合试验组一成立,工人老师傅就提出:必须研究、试制、使用三结合。他们说:“我们是生产工厂,我们做一种新产品,必须了解用户的要求,否则就会无的放矢”。他们的话给我们很大的教育,我们就一起到化工厂、煤气公司等单位作社会调查。上海煤气公司的同志听说有能闻煤气的嗅敏半导体后,对我们说:“我们十几年来一直想找一种代替鼻子闻煤气的仪表,现在可有办法了!”。原来上海市有五十公里长的地下煤气管道,地下管道漏气是个老大难问题,不但损失大量煤气,而且有时引起居民中毒。为了查漏补漏,煤气公司有几支查漏队,每天在马路上巡逻,看见路边树叶黄了,就是长期漏气使树中毒的症候,就用一把榔头,一根铁钎,在马路上打了洞用鼻子闻,由于煤气有毒,这种做法对工人健康有危害,十几年来一直想找代替鼻子的仪器。因此他们听到嗅敏半导体的情况后,感到非常高兴,就立即参加了我们的协作。这样,就组成了三个单位的联合试验队伍,依靠集体智慧,工作进展大大加快。只用了一个半月时间,就造出两台可携式的嗅敏检漏仪样机。样机制出后,煤气工人主张用来作地下管道查漏,他们提出了“革掉鼻头,扔掉榔头”的豪迈口号,要求不打洞,用嗅敏检漏仪在沥青路面“闻”出地下管道漏气。经过实地试验,证明嗅敏检漏仪在地面上是可以“闻”出漏气点的,但由于汽车排气的干扰,常有误报现象。为了解决误报问题,煤气工人设计了一种小型抽气泵,将橡皮罩罩在沥青路面,用泵抽气给嗅敏半导体“闻”,这样就解决了汽车排气干扰问题。从1974年8月开始,上海煤气工人就开始使用嗅敏检漏仪作地下管道和明管煤气查漏,效果很好。不久,上海求精仪表厂也拉起了嗅敏检漏仪的生产线,进行批量生产。煤气工人自豪地宣布:“上海煤气工人一百年来用鼻子闻煤

气查漏的历史,已经一去不复返了!”

嗅敏检漏仪在煤气行业推广后,许多化工、油田、电缆、粮食保管、机械等行业的工厂企业纷纷找到求精仪表厂,都迫切要求我们协助他们解决各式各样的检漏问题。这时,我们深感光靠我们三个单位的力量是不够的,为了推广嗅敏检漏仪,必须依靠使用部门的广大群众以使用单位为主体,我们则以供应仪器、提建议等方式,大力协作,共同进行试验。经过一年多努力,推广工作进展很快,取得了丰富多彩的成果。

在煤气部门,除城市煤气外,对天然煤气和液化煤气的检漏都已获得成功。

目前在铁道、电信及其他通讯部门,都有很长的地下电缆,由于雷击或其他原因,造成地下电缆漏气,影响通讯的可靠性。地下电缆查漏是个老大难问题。最近上海铁路局等单位将地下电缆充入一大气压(表压)的氢气,试用嗅敏检漏仪在地面(不打洞)查漏,也获得成功,结果相当满意,现已有几台嗅敏检漏仪在现场试用中。长春电信局试用嗅敏检漏仪查地下电缆漏气,结果也很好。

上海一些粮食仓库用化学药剂熏蒸粮食,熏蒸时,发现有漏气现象,影响杀虫效率,现已用嗅敏检漏仪查漏,效果良好。他们还用嗅敏检漏仪监测毒气,保证工人安全。

因嗅敏检漏仪对氟利昂²²较灵敏,所以上海冰箱厂等单位试用作冰箱和冷冻机查漏,证明其灵敏度较原有的查漏灯高得多,看来这方面的应用也颇有前途。

化工行业是有毒、易爆气体集中的部门,用嗅敏检漏仪查漏,解决了不少问题。但也有些化工厂检修力量不够,查出漏来没力量补漏,造成矛盾。为了解决这一问题,我们找到有土法补漏经验的上海制药二厂,这个厂的工人创造了一种用环氧树脂补漏的简易方法。因此,我们就将检漏和堵漏方法一起推广,检漏又补漏,解决上述矛盾,很受欢迎。

我们冶金研究所化学键组是一个搞基础理论研究的小组。几年来,我们在研究化学键理

(下转第21页)

沼气池肥比施用普通粪肥增产 27%。

通过试验结果看,采用沼气池发酵,不仅增加速效氮的含量,而且可以提高有效磷,从而对农作物的作用有良好的增产效果。

2. 沼气池肥料的组成及性质

沼气发酵用的原料种类很多,牲畜粪、秸秆、杂草、树叶、稻草、麦秸、谷糠、薯秧、有机垃圾等有机物质,此外还有污泥及石灰等。所以沼气池肥料不但含有氮、磷、钾,而且还含有钙、镁、铁及一些微量元素。

这些有机物质,由于在嫌气条件下进行发酵,其中含氮有机物质分解而成氨态氮,因为空气隔绝不能进行硝化,所以不能生成硝酸态氮。有机质中的硫生成硫化氢或与钾、钙等生成硫化物沉淀。由于发酵温度较低,有机物质分解缓慢,留下来的腐植质较多,可以增加土壤有机质,改良土壤物理性。

3. 沼气池肥料的保存

由于沼气池肥料含有较多的易挥发的氨态氮,如果处理不当,肥分就要受到损失。据日本试验资料,发酵后的沉淀物经干燥处理,总氮量及氨态氮含量显著减少,特别是氨态氮减少更为明显(见表 8)。

因此,最好在出料时随时施到地里,并紧跟

表 8 发酵沉淀物经不同处理含氮量变化表

发 酵 沉 淀 物	灰分%	总氮量%	氨态氮%
未经处理的发酵沉淀物	69.98	6.80	4.96
干燥处理后的发酵沉淀物	64.01	2.31	0.70
损 失 量	5.97	4.49	4.26

覆土。如当时不用,应储存在不漏水的池子里,加盖防止蒸发。同时加入 0.1—0.2% 的过磷酸钙使氨态氮变成磷酸一铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)或磷酸二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 。磷酸一铵和磷酸二铵是比较稳定的,磷酸二铵只有在高温下才能分解失去氮而转化为磷酸一铵。所以发酵液中加入过磷酸钙可以保存氨态氮。如没有储存池,可用土吸收或倒入粪堆里,将堆拍紧保存。有泥炭资源的地方,用泥炭吸收更好。

4. 沼气池肥料的施用

发酵过的熟料,一般都是液体或半液体状态,所含固体物质不多,可以按液体肥施用,做追肥和底肥,每亩 2000—4000 斤。在水浇地里,可结合灌水,直接施用。在旱地最好沟施,紧跟耕翻,不要让太阳曝晒,以免养分损失。据有关资料介绍,分期施用比一次做基肥较好,这样不仅提高肥效,并且可以减少液肥储存和运输上的困难。

(上接第 24 页)

论的同时,用部分精力搞与理论有关的应用研究。在这些应用研究中,我们采取开门办所的方针,走出去和工人结合,坚决依靠工人的智慧和经验,大搞群众运动。在这段科研实践中我们深深体会到:毛主席关于“知识分子如果不和工农民众相结合,则将一事无成”的教导是一条颠扑不破的真理。几年来,我们和工人一起,除了科研业务方面的收获之外,更重要的是学

习工人阶级的好思想好作风,在改造世界观方面也有了新的收获。今后我们决心沿着毛主席指引的这条路继续走下去,为赶超国际先进水平贡献一份力量。

参 考 资 料

- [1] 陈念贻,郑龙如:化学通报,1975,6。
- [2] 陈念贻:中国科学,1974,6,580。