

ПАРОФАЗНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ МИКРОВЕСОВ

© 2012 Ю. Е. Силина¹, Т. А. Кучменко², Я. И. Коренман²

¹Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т. 14, 394026 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр-т Революции 19, 394036 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 11.04.2011 г.

Аннотация. Предложен способ парофазной модификации пьезокварцевых микровесов, позволяющий снизить погрешность на стадии формирования пленки модификатора и повысить чувствительность определения тест-соединений в газовой фазе. Представлены результаты сенсорных и электронно-микроскопических исследований пленок, сформированных из паровой фазы.

Ключевые слова: пьезокварцевые микровесы, модификация, пары сорбентов, легколетучие соединения, метрологические характеристики, сенсоры.

ВВЕДЕНИЕ

Задачами оптимизации условий функционирования пьезокварцевых микровесов в газовой фазе является снижение инструментальных погрешностей измерений и повышение чувствительности определения концентрации паров анализируемой пробы.

Основной вклад в общую погрешность эксперимента (40—50%) вносит стадия модификации электродов пьезорезонатора, что обусловлено растеканием пленки, механическими повреждениями кварцевой пластины, низкой воспроизводимостью поверхности сорбции (неодинаковая толщина пленки модификатора) при нанесении сорбента на тензочувствительную область пьезовесов.

Для модификации электродов резонатора применяются различные способы (термическое, ионно-плазменное и катодное напыление, погружение в раствор, анодирование), широкое практическое применение которых ограничивается сложностью аппаратного оформления и методики нанесения (напыление), неравномерностью формирования пленки сорбента (намазывание), трудностью достижения оптимальной массы пленки (погружение) [1]. Одним из самых распространенных способов нанесения сорбентов на электроды пьезокварцевых резонаторов (ПКР) является «статическое испарение капли», к недостаткам которого относятся формирование неравномерных слоев модификатора, невозможность точного воспроизведения массы покрытия, значительный вклад стадии нанесения пленки в общую погрешность

определений, необходимость применения микрошприца, строгое соблюдение условий испарения растворителя из пленки. В то же время от качества сформированных пленочных покрытий зависят точность и воспроизводимость получаемых результатов [2].

При неоднородности поверхности модификатора первоначально происходит сорбция на центрах с большим адсорбционным потенциалом, а по мере их заполнения проявляется сорбционная способность менее активных. Десорбция, напротив, начинается с менее активных участков поверхности модификатора [3, 4]. При нанесении сорбента микрошприцем на тензочувствительную область ПКР практически невозможно точно воспроизвести морфологию поверхности пленки сорбента или сформировать ее однородной, что априори обуславливает погрешность микровзвешивания.

Цель работы — создание на поверхности ПКР пленок модификаторов упорядоченной структуры и воспроизводимой морфологии. Достижение цели позволит снизить погрешность на стадии формирования пленки и повысить чувствительность микрогравиметрического определения концентрации паров органических веществ в газовой фазе.

Решение поставленной цели возможно при принципиальном изменении способа модификации электродов пьезокварцевых микровесов. В этой связи нами предлагается парофазный способ формирования пленочных покрытий на поверхности электродов ПКР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки сорбентов формировали путем экспонирования обезжиренных ПКР с собственной частотой колебаний 8—10 МГц АТ-среза (напыленные серебряные электроды площадью 0,28 см²) в парах растворов сорбентов, нагретых до температуры кипения в течение 10—30 с. В качестве сорбентов применяли этанольные растворы пчелиного клея (ПК) с массовой долей 20 % и Тритона X-100 (ТХ-100) — 1 % мас. Выбор сорбентов для парофазной модификации электродов ПКР обоснован их высокой летучестью, безопасностью использования и стойкостью при высоких температурах (температура разложения ТХ-100—180 °С, ПК — 90 °С). Выбор этилового спирта в качестве растворителя сорбентов обоснован его низкой токсичностью и высокими концентрационными пределами самовоспламенения [5].

После парофазной модификации излишки сорбентов с периферийных участков кварца удаляли этиловым спиртом. Затем сушили резонаторы с пленками в течение 10—15 мин в горизонтальном положении при 50 °С.

Массу полученных пленок сорбентов рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [6]:

$$m_{\text{пл.}} = \frac{\Delta F_{\text{пл.}} \cdot A}{2,3 \cdot 10^{-6} (F_k)^2},$$

где $m_{\text{пл.}}$ — масса пленочного покрытия, г; $\Delta F_{\text{пл.}}$ — изменение частоты колебания резонатора, вызванное нанесением пленочного покрытия, Гц; A — площадь пленки (приравнивается к площади электродов), см²; $2,3 \cdot 10^{-6}$ — градуировочная константа пьезоэлектрических микровесов; F_k — собственная резонансная частота колебания кварца, МГц.

Относительную сорбционную емкость пленок определяли по выражению:

$$a = \frac{\Delta F_c}{\Delta F_{\text{пл}}},$$

где ΔF_c — аналитический сигнал пьезовесов, полученный при сорбции тест-соединения, Гц; $\Delta F_{\text{пл}}$ — частота ПКР, нагруженного пленкой сорбента, Гц.

Для оценки работы сенсоров, приготовленных по предлагаемому способу, пьезовесы экспонировали в парах тест-соединений, в качестве которых были выбраны ацетон (А) и фенол (Ф). Выбор тест-соединений обусловлен необходимостью контроля за их содержанием в воздухе и существенным различием концентраций в газовой фазе, что позволяет оценить чувствительность детектирования микровесами, сформированных способом парофазной модификации.

Масс-чувствительность пьезовесов (Гц×м³/мг) рассчитывали по выражению [6]:

$$S = \Delta F_c / c,$$

где c — концентрация определяемого соединения в газовой фазе, мг/м³. Концентрацию паров (мг/м³) в предэлектродном слое рассчитывали по уравнению Менделеева — Клапейрона:

$$c = 1,22 \cdot 10^7 \cdot \frac{Mr \cdot P_{\text{нас.}}}{P_{\text{атм.}} \cdot T}.$$

Поверхность сформированных пленок изучали с применением сканирующего электронного микроскопа GSM 63-80 LV.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучена возможность парофазного формирования пленок сорбентов некоторых других полимерных модификаторов (табл. 1). Установлено, что для полиэтиленгликоль-2000 (ПЭГ-2000) и его некоторых эфиров (ПЭГА, ПЭГС) также возможно формирование пленки сорбентов в парах растворов,

Таблица 1. Сравнительные характеристики некоторых полимерных сорбентов, нанесение которых возможно парофазной модификацией электродов ПКР (время экспонирования в парах 10 с); t_1 — предельная температура работы модификатора, °С; t_2 — температура нагревания раствора, °С

Сорбент	Структурная формула	$m_{\text{пл.}}$, МКГ	t_1	t_2
ПЭГ-2000	HO-(CH ₂ -CH ₂ -O) _n -H	0,7	> 200	78—90
ПЭГА	O-CH ₂ -CH ₂ -O-C=O-(CH ₂) ₄ -C=O) _n	2,8	> 200	78—90
ПЭГС	HO-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O) _n -H	3,1	> 200	78—90
ТХ-100	CH ₃ -C-(CH ₃) ₂ -CH ₂ -C-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₆ -(O-CH ₂ -CH ₂) _n -OH	4,2	> 160	78—90

однако массы получаемых покрытий невелики и не соответствуют интервалу оптимального диапазона, что неблагоприятно для микрогравиметрических определений. Пленка с минимальной массой сорбента образуется при кипячении раствора ПЭГ-2000, что объясняется меньшей летучестью спиртов по сравнению с эфирами и, как следствие, их незначительной концентрацией в паровой фазе. Оптимальная масса пленочных покрытий полимеров ($m_{пл}$) 5—15 мкг; при $m_{пл} < 3$ мкг резко возрастает погрешность стадии модификации электродов вследствие образования на поверхности пьезорезонатора островков неравномерной пленки. При $m_{пл} > 15$ мкг степень упорядоченности слоев пленки снижается, образуются трещины и другие дефекты поверхности [7].

Важным фактором оптимизации предлагаемого способа нанесения сорбента являются положение кварцевой пластины и расстояние экспонирования (k) относительно источника паров. Установлено, что расстояние k от электродов резонатора до поверхности раствора сорбента, нагретого до температуры кипения, не должно превышать 5—7 см. При $k < 5$ см происходит конденсация паров сорбента и его последующее смывание с поверхности; при $k > 7$ см образующиеся пары не достигают электродов ПКР. В обоих примерах масса полученной пленки сорбента незначительна и не соответствует оптимальному интервалу, что увеличивает погрешность микровзвешивания паров тестсоединений. Масса покрытия зависит также от времени экспонирования резонатора в парах раствора сорбента. Для 20% мас. раствора ПК и 1% мас. раствора ТХ-100 оптимальное время экспонирования 10—15 с (рис. 1). При увеличении вре-

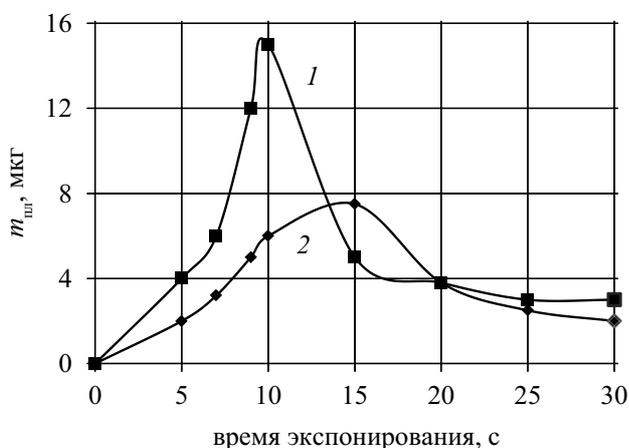


Рис. 1. Зависимость массы пленки от времени выдерживания в парах растворов сорбентов: 1 — ПК, 2 — ТХ-100

мени выдерживания резонатора в парах происходит конденсация капель сорбента на поверхности электродов. Это вызывает смыв пленки сорбента и, как следствие, уменьшение массы сформированного покрытия.

На примере модификатора ПК по результатам газохроматографического анализа показано небольшое снижение концентрации этанола вследствие его испарения после нагревания (табл. 2). Время удерживания основных компонентов ПК изменяется незначительно. Таким образом, можно заключить, что нагревание растворов сорбентов ниже температуры их разложения не влияет на процесс формирования пленок.

Сопоставлены метрологические характеристики способов формирования пленок разными спо-

Таблица 2. Паспорт хроматограмм ПК до и после нагревания

До нагревания			После нагревания		
№	Время, с	Конц.	№	Время, с	Конц.
1	7	13,34	1	6	15,10
2	11	7,23	2	11	7,10
3	20	4,35	3	20	4,44
4	26	2,24	4	26	3,56
5	31	5,89	5	33	9,00
6	44	0,34	6	43	1,20
7	56	5,78	7	56	6,80
8	65	3,67	8	65	4,69
9	80	1,30	9	80	1,28
10	92**	52,16	10	93**	30,25
11	100	1,47	11	100	9,19
12	127	2,23	12	127	7,39
Сумма		100,00	Сумма		100,00

* — условия хроматографирования: неподвижная фаза — Апиэзон-L на хроматоне N-AW-HMDS; длина колонки 3 м, диаметр 5 мм; $V_{пр} = 1$ мкл; температура колонки 100 °С; расход водорода 50 мл/мин; детектор ПИД (10^{10}); давление азота 0,19 МПа; давление водорода 0,09 МПа; расход воздуха 0,16 МПа; метод обработки — внутреннее нормирование: ** — время удерживания этанола.

Таблица 3. Погрешности на стадии нанесения пленок из раствора ПК с массовой долей 20%

Номер Опыта	Испарение капли			Погружение в раствор сорбента			Парофазная модификация		
	V_p^* , мкл	$m_{пл}$, мкг	Δ , %	$\tau_{п}$, с	$m_{пл}$, мкг	Δ , %	τ_s^{**} , с	$m_{пл}$, мкг	Δ , %
1	1,0	9,8	20,6	5	16,3	30,7	10	13,3	17,0
2	1,0	10,8		5	14,2		10	14,2	
3	1,0	11,9		5	18,5		10	14,6	

* — объем сорбента, нанесенный на каждую сторону; ** — время экспонирования пьезокварцевого датчика в парах сорбента с каждой стороны.

собами — испарением капли, погружением в раствор и парофазной модификации (табл. 3). Необходимые условия при формировании пленок сорбентов — соблюдение объема раствора сорбента, наносимого микрошприцем на электроды пьезорезонатора (V_p , мкл), время погружения пьезорезонатора в раствор сорбента ($\tau_{п}$, с) и время экспонирования в парах (τ_s , с).

Парофазная модификация электродов обеспечивает формирование более равномерной поверхности пленки сорбента (рис. 2а), чем модификация способом «статического испарения капли» (рис. 2б) и погружения в раствор сорбента (рис. 2в). Снижение относительной погрешности формирования пленки заданной массы в парах по сравнению с другими способами модификации связано с образованием регулярных структур. Методом «сеток» установлено, что поверхность пленок, сформированных из паровой фазы, является фракталом (для ПК фрактальная размерность $D=1,57$; для ТХ-100 $D=1,41$). За счет регулярной и воспроизводимой структуры пленок происходит равномерная сорбция молекул газа на поверхности модификатора, что объясняется увеличением поверхностной энергии, числа доступных для сорбции активных цен-

тров и, как следствие, возрастанием сорбционной емкости пленки сорбента, табл. 4. Структура пленки, образованной парофазной модификацией, не способствует длительному удерживанию молекул сорбата в порах сорбента и обуславливает способность покрытия к полной регенерации. Поэтому при парофазной модификации электродов ПКР увеличивается число сорбций на пленке без обновления поверхности и сокращается общая продолжительность анализа.

Известно, что свойства тонких пленок в значительной степени определяются качеством подложки, использующейся для осаждения (взаимодействие типа «апельсиновой кожуры»). Микроструктурными исследованиями установлено, что напыленная при производстве ПКР серебряная подложка (электроды ПКР) имеет регулярную шероховатость толщиной 0,9 нм [8]. В виду того, что кристаллическая решетка напыляемого серебра закономерно ориентирована относительно кварцевой подложки, можно констатировать, что пленка электродов ПКР является эпитаксиальной. При осаждении на такую поверхность сорбента из газовой фазы равномерная шероховатость подложки ПКР передается многослойной структуре [9].

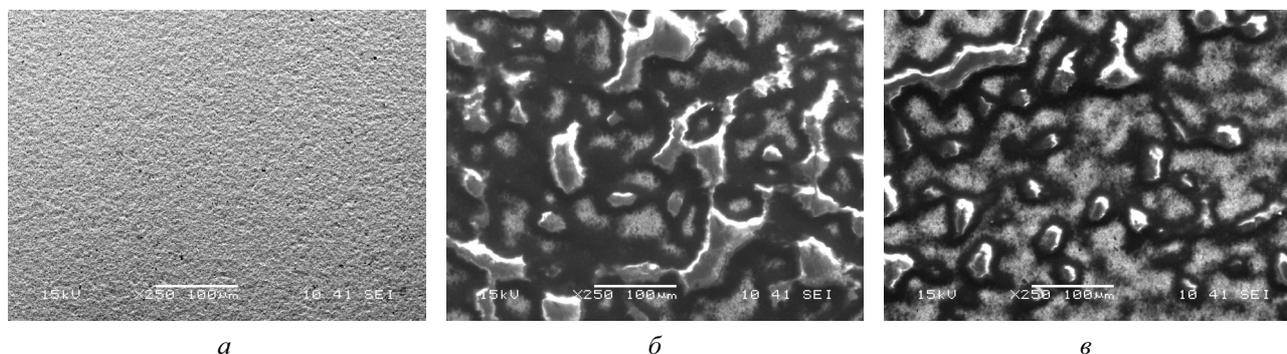


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок ПК, сформированных по способу парофазной модификации (а), «статического испарения капли» (б), погружения в раствор сорбента (в)

Таблица 4. Сравнительная характеристика способов статического испарения капли и парофазной модификации

Способ модификации	$m_{пл}$, МКГ	Δ^* , %		S , Гц \times м ³ /мг		$a \times 10^3$		Число сорбций без обновления пленки	Время сушки, мин
		А	Ф	А	Ф	А	Ф		
испарение капли ПК	18,01	4,5	8,1	7,8	4833	3,3	1,6	10000	45—60
испарение капли ТХ-100	4,06	6,9	6,3	2,6	3500	5,0	5,2	8700	60—120
парофазный (ПК)	14,39	3,4	2,4	10,6	9100	5,5	3,9	12000	10—15
парофазный ТХ-100	4,20	5,4	4,4	3,3	5166	6,1	7,6	9000	20—35

* — погрешность детектирования тест-соединений, %.

Таким образом, морфология поверхности пленки, сформированной парофазной модификацией, имеет выраженную геометрическую направленность, равномерно покрывает всю поверхность электродов ПКР, для ее фрагментов характерна одинаковая форма и ориентация. Образование пленки на поверхности электродов инициируется структурой электродов, а ее морфология обусловлена проявлением анизотропии диффузионных процессов и осаждением сорбента из газовой фазы на поверхность ориентированного материала [10]. Образование подобных пленок на поверхности носителей возможно по механизму Ван-дер-Мерве, иллюстрирующему слоевое зарождение пленки при выполнении соотношения:

$$\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{12},$$

где σ_1 — поверхностная энергия подложки; σ_2 — поверхностная энергия пленки; σ_{12} — межфазная энергия границы раздела [11].

Пьезовесы, приготовленные способом парофазной модификации, характеризуются большей стабильностью «нулевого» сигнала по сравнению с пьезовесами, полученными другими способами. Например, при «статическом испарении капли» высока вероятность нанесения на обе стороны электродов пленок разной массы. В результате возникает одноосная нагрузка ПКР [12]. При нанесении сорбента на одну из сторон ПКР (одноосная нагрузка) способом «статического испарения капли» добротность колебательной системы значительно снижается, дрейф нулевого сигнала достигает 30—60 Гц/мин. Это следствие внутреннего трения кристалла, вызванного неравномерным

односторонним гашением волны и нарушением целостности колебательной системы [13]. Однако при одноосной нагрузке пьезовесов пленкой сорбента, сформированной в парах, добротность колебательной системы по сравнению с двусторонней нагрузкой пьезовесов не изменяется (при эквивалентных массах пленки), дрейф «нулевого» сигнала в пределах 2—4 Гц/мин. Высокая стабильность системы при одноосной нагрузке подтверждает предположение о том, что образующаяся при кипячении раствора сорбента пленка имеет тонкую однородную поверхность и встроена в структуру самих электродов, поэтому вследствие равномерного приращения массы кристалла потери энергии в кварце минимальны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, парофазная модификация электродов ПКР, по сравнению со способом «статического испарения капли» позволяет: повысить чувствительность микровзвешивания определяемых компонентов; снизить относительную погрешность стадий формирования пленки и определения тест-соединений; упростить методику нанесения пленок; снизить продолжительность стадии модификации электродов резонатора за счет сокращения времени сушки и увеличить число сорбций сенсора без обновления поверхности (табл. 4).

Предлагаемый способ парофазной модификации электродов ПКР может быть рекомендован для формирования равномерных пленочных покрытий спирто- и водорастворимых, низкомолекулярных сорбентов небиологической природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кучменко Т. А.* Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: изд-во. Воронеж. гос. технол. акад., 2001. 280 с.
2. *Холин Ю. В., Никитина Н. А., Пантелеймонов А. В. и др.* Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом. Х.: Тимченко, 2008. 128 с.
3. *Киселев А. В., Яншин Я. И.* Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. С. 256.
4. *Король А. Н.* Изучение фазового равновесия методом газовой хроматографии. Киев: Наукова думка, 1985. 201 с.
5. *Беспамятов С. М.* Предельно допустимые концентрации веществ. М.: Химия, 1982. 398 с.
6. *Кучменко Т. А., Коренман Я. И., Кочетова Ж. Ю. и др.* // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 8. С. 866—873.
7. *Егоров А. И., Казаченко В. П., Рогачев А. В.* // Журн. физ. химии, 2001. Т. 76. № 11. С. 2085—2089.
8. *Зяблов А. Н., Калач А. В., Максимов М. С. и др.* // Журн. Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 5. С. 869—874.
9. *Брук М. А., Павлов С. А.* Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990. 130 с.
10. *Штерн Ю. И.* // Журнал неорганический синтез и технологии неорганических производств. 2007. С. 546—549.
11. *Тушинский Л. И., Плохов А. В., Токарев А. О. и др.* Методы исследования материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий: уч. пособие для вузов. М.: Мир, 2004. 384 с.
12. *Малов В. В.* Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.
13. *Орлов Ю. Г., Малов В. В.* Нелинейная теория пьезокварцевого микровзвешивания. Сборник научн. тр. Воронеж. технич. унив-та, 1986. С. 523—547.

Силина Юлия Евгеньевна — к.х.н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2359168, (906) 6707418, e-mail: mssila@yandex.ru

Silina Yalia E. — PhD (chemical sciences), associate professor of chemistry department, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2359168, (906) 6707418, e-mail: mssila@yandex.ru

Кучменко Татьяна Анатольевна — д.х.н., профессор, заведующая кафедрой физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (473) 2550762, e-mail: tak@vgta.vrn.ru

Kuchmenko Tatyana A. — grand PhD (chemical sciences), professor, chief of physic and analytical chemistry chair, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (473) 2550762, e-mail: tak@vgta.vrn.ru

Коренман Яков Израильевич — д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий; e-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Korenman Jacov I. — grand PhD (chemical sciences), professor of physic and analytical chemistry, Voronezh State University of Engineering Technologies; e-mail: korenman@vgta.vrn.ru