

ПРИМЕНЕНИЕ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПАРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2016 г. Т.С. ВОРОНОВА, А.Д. ПУДАЛОВ, В.Г. МАЗУР

Ангарский государственный технический университет
e-mail: puddim@rambler.ru

В современных методах аналитического контроля достаточно активно используется метод пьезокварцевого микровзвешивания [1].

Основу кварцевых микровесов составляет вырезанная из монокристалла кварца под определенным углом к оптической оси тонкая кварцевая пластина, на обе плоские стороны которой наносятся электроды. Подключение к этим электродам переменного напряжения возбуждает механические колебания сдвига по толщине в пластине за счет явления обратного пьезоэффекта. При определенной частоте переменного напряжения в такой колебательной системе наступает резонанс.

Осаждение на поверхность электродов вещества массой Δm воспринимается кварцевым резонатором как увеличение толщины кварцевой пластины, что приводит к изменению (уменьшению) резонансной частоты его колебаний на величину ΔF . Используя приведенное ниже соотношение, учитывающее резонансную частоту колебаний F и ее изменение ΔF , площадь электродов S , частотный коэффициент N и плотность кварца ρ_k , можно рассчитать массу присоединенного вещества:

$$\Delta F = -\frac{F^2}{N \cdot S \cdot \rho_k} \cdot \Delta m, \quad (1)$$

где S – площадь электродов кварцевой пластины;

N – частотный коэффициент;

ρ_k – плотность кварцевой пластины;

Δm – изменение массы вещества, осаждаемого на электроды.

Для конкретного кварцевого резонатора параметры F , N , S , ρ_k – неизменны, и уравнение (1) принимает простой вид

$$\Delta F = -k \cdot \Delta m. \quad (2)$$

Для целей аналитического контроля поверхность электродов кварцевого резонатора покрывают пленкой сорбента. В случае постоянства массы сорбента изменение частоты колебаний кварцевого резонатора будет вызвано процессами сорбции – десорбции определяемого компонента из окружающей среды в соответствии с его изотермой сорбции, что позволяет определить его концентрацию.

Основными достоинствами метода кварцевого микровзвешивания являются высокая чувствительность, быстроедействие, относительная простота аппаратного оформления.

Так, чувствительность к массе серийных резонаторов АТ-среза ($N = 0,167 \cdot 10^6$ Гц·см, $S = 0,25$ см², $\rho_k = 2,65$ г/см³) с частотами колебаний 5; 10 и 15 МГц, рассчитанная по уравнению (1), равна, соответственно 226, 904 и 2035 Гц/мкг. Нижний предел определения массы, ограниченный нестабильностью частоты кварцевого генератора и погрешностью ее измерения, составляет доли микрограмма [2].

Такая высокая чувствительность кварцевых микровесов привлекает к ним внимание исследователей при решении различных задач. Нанесение тонких пленок соответствующих покрытий на электроды кварцевого резонатора позволяет, например, изучать кинетику поверхностных реакций, распознавать фрагменты ДНК и РНК, определять чувствительность жидких хроматографических фаз по отношению к индивидуальным веществам.

Однако создание пьезосорбционных чувствительных элементов (ПСЧЭ) для приборов аналитического контроля осложняется многообразием предъявляемых к ним требований. Помимо селективности и высокой сорбционной способности к анализируемому веществу в требуемом диапазоне измерений, необходимы также:

- полная обратимость процессов сорбции-десорбции;
- сорбент должен в течение длительного времени сохранять постоянными свои физико-химические свойства;
- свойства сорбента должны позволять наносить его воспроизводимым образом в виде тонкого равномерного слоя на поверхность пьезоэлемента.

Все эти требования были учтены и реализованы при создании серийных зарубежных и отечественных гигрометров, работающих как в области микро-, так и макроконцентраций [3]. Большинство таких приборов были разработаны и серийно изготавливаются по настоящее время Ангарским ОКБА. Опыт, приобретенный при разработке влагочувствительных сорбционно-частотных датчиков, создал перспективу разработки аналогичных датчиков для анализа примесей органических веществ в воздухе.

На первом этапе в качестве сорбционных покрытий были использованы жидкие хроматографические фазы ЖХФ (сквалан, полиэтиленгликоль ПЭГ-300 и др.). Эти вещества представляют собой очень вязкие высокомолекулярные жидкости, нанесение которых на поверхность кварцевого резонатора осуществлялось с помощью микрошприца. Исследовалась возможность детектирования полученными датчиками различных веществ парафинового ряда, спиртов и ароматических углеводородов.

Результаты исследований, как и ожидалось, показали отсутствие селективности данных сорбентов, так как они применяются в хроматографических колонках для разделения сложных смесей углеводородов, а, следовательно, хорошо растворяют их. Чувствительность таких датчиков к анализируемым веществам также оставляла желать лучшего: нижний предел чувствительности, например, по этанолу, для датчика со скваланом составил порядка 100 млн^{-1} . Это объясняется очень малой массой пленочного покрытия ЖХФ.

Определение динамических характеристик дало положительные результаты: время полного установления показаний, как в процессе сорбции, так и при десорбции сорбата, не превышало 2 секунд. Однако в процессе испытаний был выявлен один существенный недостаток пленочных покрытий из ЖХФ, а именно постепенное уменьшение массы сорбента вследствие уноса его потоком газа-носителя. Этот недостаток исключает применение данных ПСЧЭ в приборах непрерывного действия.

В дальнейших исследованиях в качестве сорбционных покрытий были использованы сложные кремнийорганические (КО) сорбенты – ксерогели полиорганосилоксанов [4]. Они представляют собой неплавкие, нерастворимые и ненабухающие в органических растворителях пористые полимеры пространственного строения с различными радикалами, например, ксерогель полиметилфенилсилоксана, содержащего метильные и фенильные группы в соотношении 1:1 [5]. Масса этих сорбентов вследствие их физической природы не изменяется в потоке газа-носителя. Чувствительность к различным углеводородам у таких датчиков оказалась на один - два порядка выше, чем у датчиков с ЖХФ. Однако динамические характеристики существенно уступали последним. Так в режиме десорбции время установления показаний составляло несколько минут. Это объясняется отличием механизмов сорбции: для ЖХФ характерна абсорбция, описываемая уравнением Генри, в то время как у КО-сорбентов превалирует процесс адсорбции на пористой поверхности. Для улучшения динамических характеристик поверхность ПСЧЭ с КО-сорбентами модифицировалась скваланом. Эта мера существенно улучшила динамические характеристики: полное время установле-

ния показаний даже в режиме десорбции не превысило 50 секунд, хотя чувствительность снизилась на 10...15 %.

Все рассмотренные датчики не являются селективными, поэтому газоанализаторы на их основе могут быть использованы только для бинарных или псевдобинарных смесей, однако эта особенность характерна для большинства аналитических приборов и учитывается потребителями при решении конкретных задач.

При проведении исследований выявлено важное свойство датчиков с ПСЧЭ: их чувствительность практически линейно возрастает при увеличении молекулярной массы анализируемых веществ-гомологов. Эта особенность открывает перспективы создания хроматографического детектора для анализа высокомолекулярных соединений, поскольку у наиболее распространенных хроматографических детекторов (ионизационно-пламенного и катарометра) наблюдается обратная зависимость.

Приведенные данные свидетельствуют о перспективности применения метода кварцевого микровзвешивания для создания газоанализаторов примесей органических веществ в воздухе при условии подбора подходящего сорбционного покрытия ПСЧЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sauerbrey G.G.* Verwendung von schwingquarzen zur wagung dunner schichten und zur microwagung // *Z. Phys.* 1959. - Bd. 155. - S. 206 - 221.
2. *Иващенко В.Е., Кораблев И.В., Рудых И.В.* Сорбционно-частотные датчики для контроля состава газов: аналит. обзор. М.: НИИТЭХИМ, 1989. 31 с.
3. ГОСТ 23382-78. Гигрометры пьезосорбционные. Общие технические условия.
4. *Баженов В.М., Воронова Т.С., Иващенко В.Е. и др.* Разработка и исследование пьезокварцевых датчиков для определения концентрации паров спиртов и ароматических углеводородов в газе // Сб.: Автоматизация хим. производств.- М.: НИИТЭХИМ., 1983, вып. 1.
5. *Воронова Т.С., Иващенко В.Е., Рудых И.А. и др.* Пьезокварцевый чувствительный элемент для измерения концентрации паров ксилола // А.с. № 1356722. 1987. Бюл. № 44.