

Электрохимические кварцевые микровесы Model 400С с временным разрешением

Кварцевые микровесы (QCM) - это разновидность микросенсоров акустических волн, которые могут выполнять сверхчувствительные измерения массы. При благоприятных условиях типичные QCM могут измерять изменение массы от 0,1 до 1 нг/см². QCM колеблется в механически резонансном сдвиговом режиме под действием переменного электрического поля высокой частоты, которое прикладывается по толщине кристалла. На рисунке 1b ниже показан вид сбоку кристалла QCM, претерпевающего колебательные сдвиговые искажения. Центральные части верха и низа кристалла покрыты тонкой металлической пленкой, как правило, в форме диска (например, из золота). Массовая чувствительность QCM происходит из зависимости частоты колебаний от общей массы кристалла с металлическим покрытием, включая любые дополнительные слои осажденных материалов, как определяется уравнением Сауэрбри:

$$\Delta f = -2fc^2 \Delta m / [A \sqrt{\rho p}]$$

где f_0 - резонансная частота основной моды кристалла, A - площадь золотого диска, нанесенного на кристалл, ρ - плотность кристалла ($= 2,684 \text{ г/см}^3$), а p - модуль сдвига кварца ($= 2,947 \times 10^{11} \text{ г/см}^2$). Например, при использовании нашего кристалла, который имеет основную частоту 7,995 МГц, чистое изменение в 1 Гц соответствует 1,34 нг массы, адсорбированной или десорбированной на поверхности кристалла площадью 0,196 см².

QCM в сочетании с электрохимией (EQCM) широко используются для определения металлов, осажденных на кристалле, исследования процессов переноса ионов в полимерных пленках, разработки биосенсоров и исследований кинетики адсорбции/десорбции молекул адсорбата. В экспериментах с EQCM измерения различных электрохимических параметров, таких как потенциал, ток и заряд на рабочем электроде, проводятся одновременно с получением соответствующих изменений частоты и сопротивления с использованием экспериментальной установки, показанной на рисунке 1a. Для любой модели серии 400С использование определенного сигнала потенциала (например, треугольной формы потенциала для циклических вольтамперометрических экспериментов), измерение тока и подсчет частоты выполняются с помощью потенциостата/частотомера, который, в свою очередь, управляется компьютером.

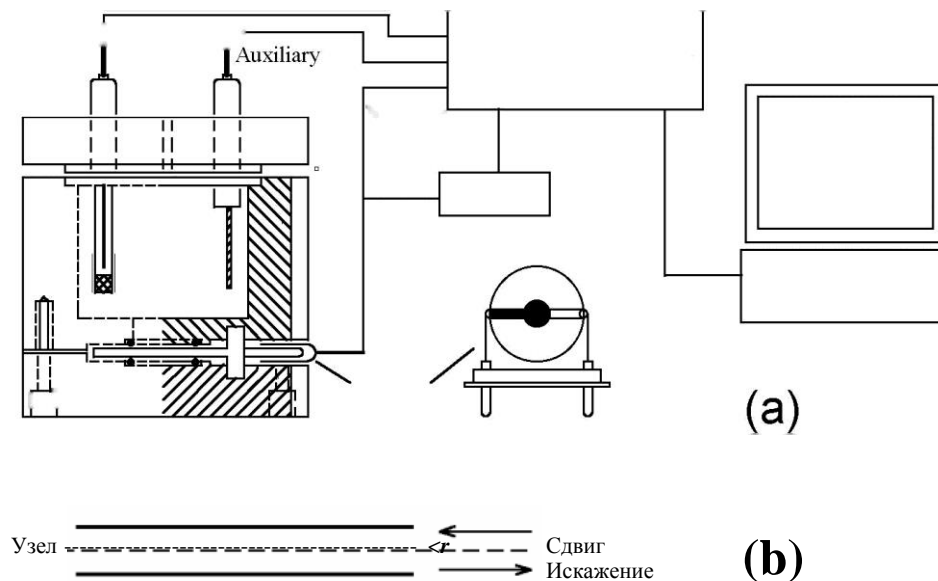


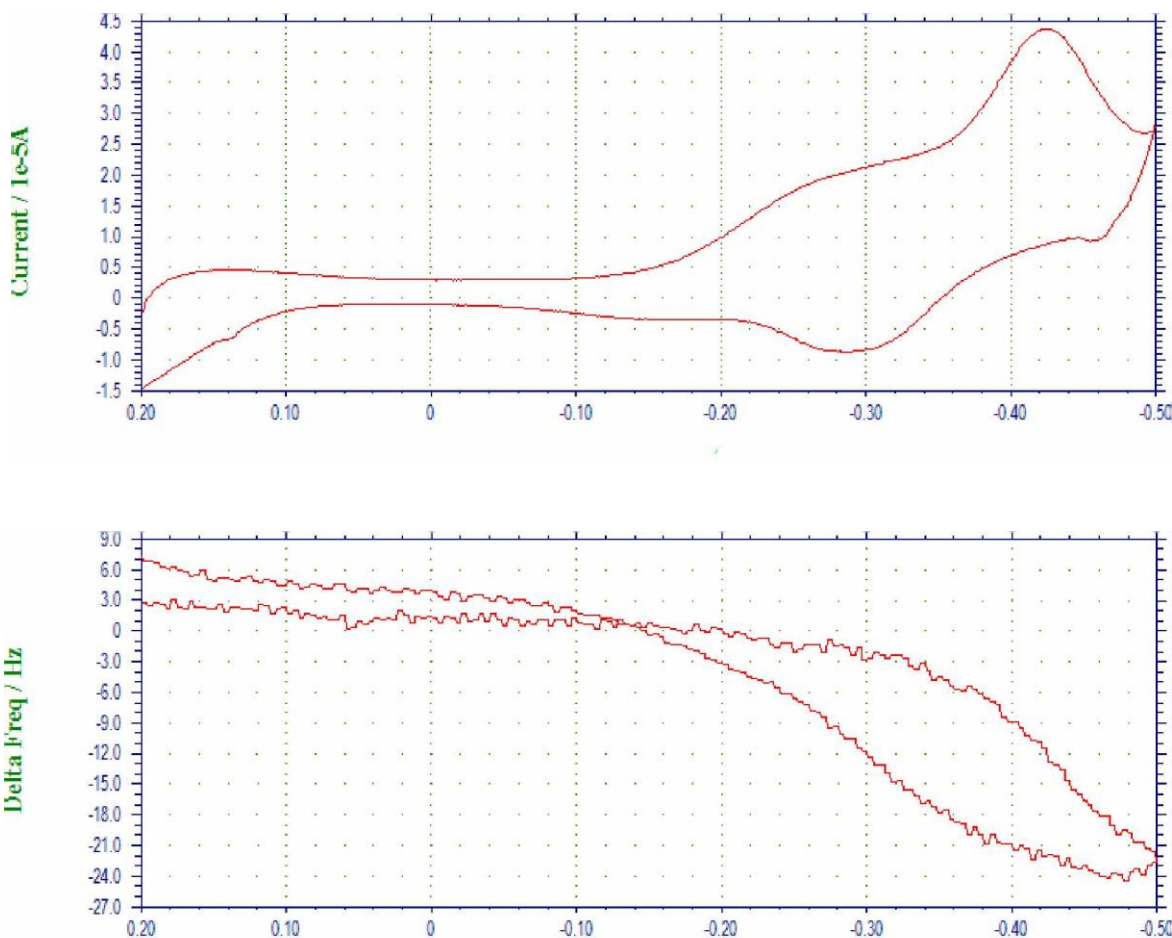
Рисунок 1. Схематическое изображение типичного прибора EQCM. (a) Кристалл кварца имеет основную частоту 7,995 МГц и покрыт тонкими пленками золота с обеих сторон. Золотой диск, нанесенный на верхнюю часть кристалла, контактирует с раствором электролита и используется в качестве рабочего электрода. Также показан вид сверху на кристалл с золотым покрытием. (b) Вид с ребра кристалла QCM, показывающий деформацию сдвига. Толщина диска и деформация сдвига для ясности преувеличены.

Серия 400С содержит кварцевый генератор, частотомер, быстрый цифровой функциональный генератор, схему сбора данных с высоким разрешением и высокой скоростью, потенциостат и гальваностат (только модель 440С). QCM интегрирован с потенциостатом и гальваностатом, чтобы облегчить простые и удобные исследования EQCM. Вместо прямого измерения частоты в серии 400С используется следующий режим с временным разрешением. Наблюдаемая частота QCM вычитается из стандартной опорной частоты, и полученная разность измеряется с помощью обратного

метода, значительно сокращающего необходимое время выборки и обеспечивающего гораздо лучшее временное разрешение для сигнала QCM. При прямом подсчете для разрешения QCM 1 Гц требуется 1 секунда выборки, для разрешения 0,1 Гц требуется 10 секунд и т. д. Напротив, наш режим с временным разрешением позволяет измерять сигнал QCM в миллисекундах при гораздо лучшем разрешении.

Диапазон регулирования потенциала бипотенциостата составляет ± 10 В, а диапазон тока - ± 250 мА. В дополнение к измерениям QCM и EQCM, прибор поддерживает широкий спектр методов и подходит для электрохимических приложений общего назначения. Этот прибор очень чувствительный и очень быстрый, он способен измерять ток вплоть до уровня пикоампер. Например, скорость сканирования в циклической вольтамперометрии может достигать 1000 В/с с шагом потенциала 0,1 мВ или 5000 В/с с шагом потенциала 1 мВ.

На рисунке 2 показана вольтамперограмма пониженного потенциала (недонапряжения) объемных отложений Pb из 0,1 М раствора HClO₄, содержащего 1 мМ Pb²⁺, а соответствующие изменения частоты нанесены на график как функция приложенного потенциала. На рис. 2а катодные пики при -0,28 В и около -0,59 В были приписаны пониженному потенциалу (недонапряжению) осаждения монослоя Pb и объемному осаждению многослойного Pb, соответственно, тогда как анодные пики при -0,41 В и -0,28 В объясняются удалением осажденного Pb. На диаграмме "частота-потенциал" (рис. 2b) показано уменьшение частоты из-за осаждения монослоя Pb (около 25 Гц или 33,5 нг между -0,28 В и -0,59 В) и более резкое снижение частоты, связанное с осаждением объемного свинца (чистое изменение 425 Гц или 573,8 нг при -0,5 В).



Скорость сканирования = 0,05 В / с.

На рисунке 3 изображена вольтамперограмма окисления пиррола с образованием полипиррольной пленки на кристалле, покрытом золотом, и соответствующее изменение частоты. В этом эксперименте было проведено пять сегментов сканирования между нижним пределом -1,0 В и верхним пределом 1,0 В. Как ясно показано на рис. 3а, мономер пиррола может окисляться до своего радикала при температуре около 0,65 В. Когда это произошло, образовалась тонкая полипиррольная пленка, что привело к уменьшению основной частоты кристалла кварца (рис. 3b). В течение первого потенциального цикла чистое изменение

частоты оказалось равным 1150 Гц. В каждом цикле частота колебаний достигала постоянного значения после того, как потенциал становился недостаточно положительным для окислительного осаждения полипиррольной пленки. Последующие потенциальные циклы, показанные на рисунке 3, демонстрируют непрерывный рост полипиррольной пленки, при этом осажденная масса вызывает дальнейшее снижение частоты колебаний кристалла. Использовалась высокая скорость сканирования (0,1 В/с).

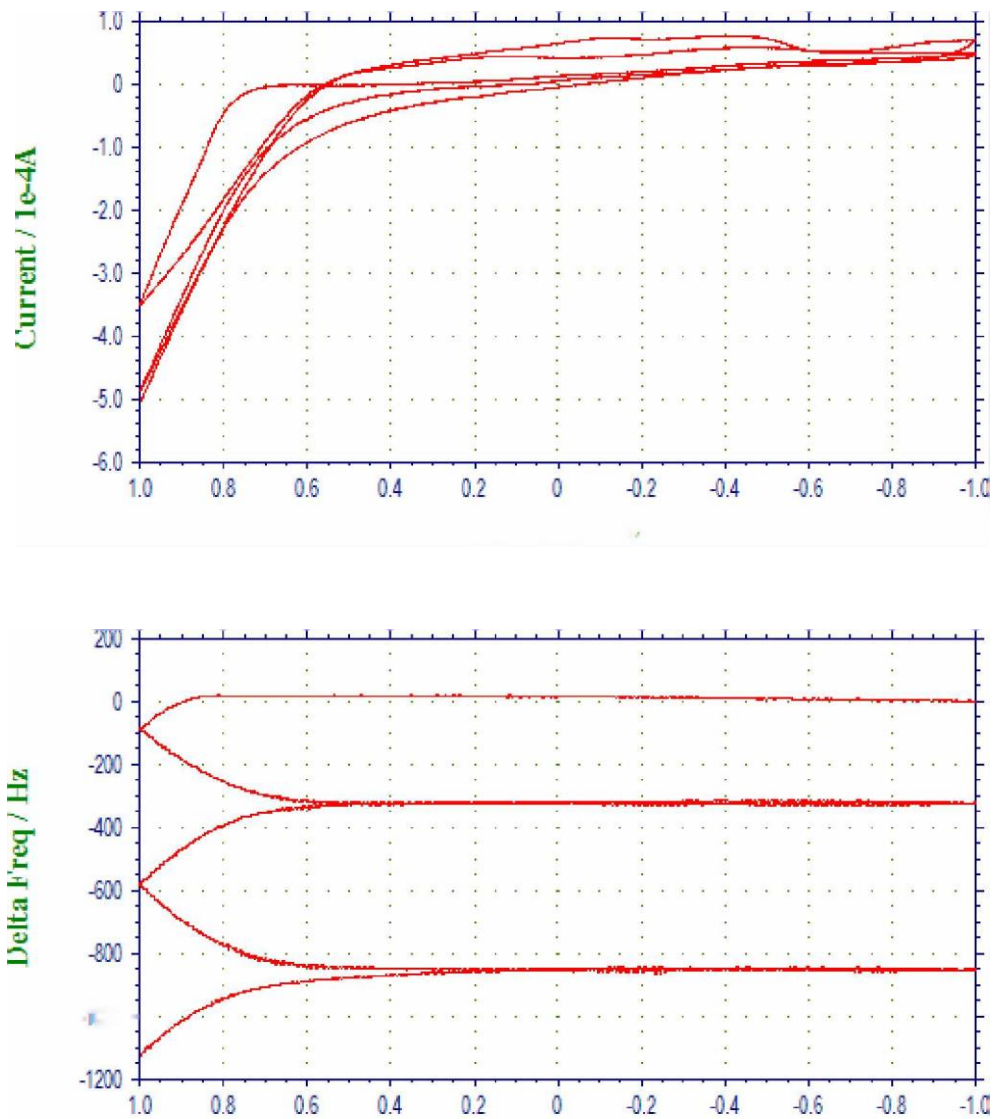


Рисунок 3. Данные вольтамперограммы и QCM окисления пиррола с образованием полипиррольной пленки.

Прибор также можно использовать для выполнения стандартных измерений QCM. На рисунке 4 показаны данные QCM для эксперимента по обнаружению проточной кюветы. Общее наблюдаемое изменение частоты составило менее 8 Гц с чрезвычайно низким долгосрочным дрейфом и уровнями шума.

Модель 400C series является обновлением моделей 400/400A/400B. Новая конструкция обеспечивает более стабильный и точный контроль потенциала (1 мВ, 0,02%), а также позволяет одновременно измерять изменение сопротивления и изменение частоты.

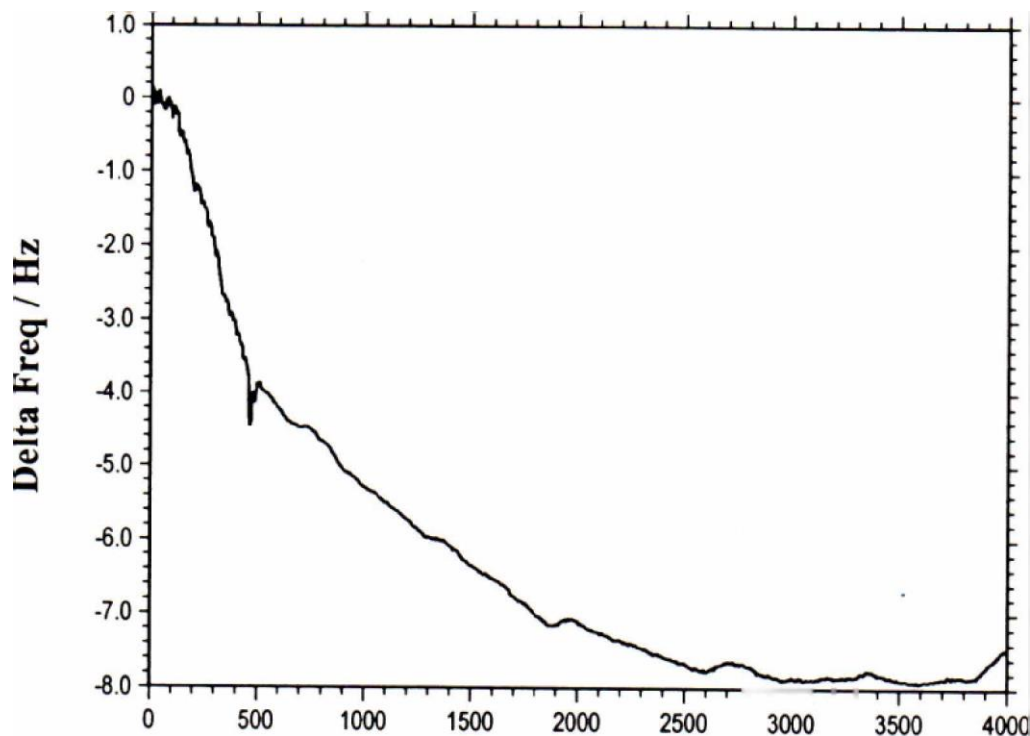


Рисунок 4. Типичный эксперимент с впрыском потока QCM. Как только образец вводится, QCM начинает регистрировать изменение частоты ($t = 0$). Насос останавливается через 460 с (на кривой виден небольшой скачок). Реакция завершается примерно через 40 мин после ввода образца. Общее время мониторинга составляет более 1 часа. Наблюдается чистое изменение на 8 Гц. Примерно через 40 минут частота снова становится очень стабильной (по крайней мере, более 20 минут дрейф частоты намного меньше 1 Гц).

400C series имеет USB-порт (по умолчанию) и последовательный порт для обмена данными с ПК. Вы можете выбрать либо USB, либо последовательный порт (но не оба), изменив настройку переключателя на задней панели прибора.

16-битная высокостабильная схема смещения добавлена для смещения тока или потенциала. Это обеспечивает более широкий динамический диапазон при измерениях переменного тока. Его также можно использовать для повторного обнуления выхода постоянного тока.

Ячейка EQCM состоит из трех круглых тефлоновых частей (рис. 1а). Общая высота 37 мм при диаметре 35 мм. Верхняя часть - это верхняя часть ячейки, которая удерживает электрод сравнения и электрод счетчика. Также есть два отверстия диаметром 2 мм для ручной продувки. Центральная часть - это ячейка для раствора, а нижняя часть - для монтажа. Четыре винта используются для затягивания кольцевого уплотнения между нижней и центральной частями, между которыми находится кристалл кварца. Диаметр кристалла кварца 13,7 мм. Диаметр золотого электрода 5,1 мм.

Технические характеристики

Потенциостат
 Гальваностат (модель 440С)
 Конфигурация с 2, 3 или 4 электродами
 Диапазон потенциалов: от -10 до 10В
 Точность приложенного потенциала: ± 1 мВ, $\pm 0,01\%$ от шкалы
 Время нарастания потенциостата: <2 пс
 Напряжение соответствия: ± 12 В
 Максимальный ток: ± 250 мА непрерывный, ± 350 мА пиковый. Входное сопротивление электрода сравнения: 1×10^{12} Ом
 Шкала чувствительности: 1×10^{-12} - 0,1 А/В в 12 диапазонах
 Входной ток смещения: <50 пА
 Разрешение по току: 0,0015% от диапазона тока, минимум 0,3 фА
 Минимальное приращение потенциала в CV: 100 пВ
 Быстрое обновление сигнала: 10 МГц @ 16 бит
 Сбор данных: 16 бит @ 1 МГц
 Канал записи внешнего сигнала
 QCM Разрешение по частоте: $<0,1$ Гц
 Максимальная частота дискретизации QCM: 1 кГц
 Автоматическая и ручная компенсация iR

CV и скорость сканирования LSV: 0.000001 до 5000 В/с
 Приращение потенциала во время сканирования: 0,1 мВ @ 1000 В/с
 Ширина импульса CA и CC: от 0,0001 до 1000 с
 Минимальный интервал выборки CA и CC: 1 пс
 Шаги CA и CC: 320
 Длительность импульса DPV и NPV: от 0,001 до 10 с
 Частота SWV: от 1 до 100 кГц
 Интервал выборки i-t: минимум 1 пс
 Частота ACV: от 0,1 до 10 кГц
 Частота SHACV: от 0,1 до 5 кГц
 Сигнальные фильтры нижних частот, автоматическая и ручная настройка
 Аналоговый выход потенциала и тока
 Выход управления вращением RDE: 0-10 В (430С и выше)
 Программа моделирования и подгонки CV Управление ячейкой: продувка, перемешивание, детонация Длина данных: 128К - 16384К на выбор Размеры: 14,25 дюйма (362 мм) (Ш) x 9,25 дюйма (235 мм) (Д) x 4,75 дюйма (121 мм) (В)
 Корпус генератора (внешний): 4,75 дюйма (121 мм) (Д) x 2,6 дюйма (67 мм) (Ш) x 1,55 дюйма (40 мм) (В) Вес: 12 фунтов (5,4 кг).

Отличия моделей серии 400С

Функции	400С	410С	420С	430С	440С
Циклическая вольтамперометрия (CV)	•	•	•	•	•
Вольтамперометрия линейной развертки (LSV) &	•	•	•	•	•
Лестничная вольтамперометрия (SCV) #’&				•	•
Диаграмма Тафеля (TAFEL)				•	•
Хроноамперометрия (CA)	•		•	•	•
Хронокоулометрия (CC)	•		•	•	•
Дифференциальная импульсная вольтамперометрия		•	•	•	•
Нормальная импульсная вольтамперометрия (NPV) #’&		•	•	•	•
Дифференциальная нормальная импульсная вольтамперометрия					•
Вольтамперометрия прямоугольного сигнала (SWV) &			•	•	•
Вольтамперометрия переменного тока (ACV) #•&•\$				•	•
Вольтамперометрия переменного тока 2-й гармоники				•	•
Амперометрическая I-t кривая (i-t)				•	•
Дифференциальная импульсная амперометрия (DP A)					•
Двойная дифференциальная импульсная амперометрия					•
Тройная импульсная амперометрия (TP A)					•
Объемный электролиз с кулонометрией (BE)	•		•	•	•
Гидродинамическая модуляционная вольтамперометрия					•
Функции шага развертки (SSF)					•
Мультипотенциальные шаги (STEP)					•
Хронопотенциометрия (CP)					•
Хронопотенциометрия с линейным изменением тока					•
Потенциометрический анализ удаления (PSA)					•
Потенциал разомкнутой цепи - время (OCPT)	•	•	•	•	•
Кварцевые микровесы (QCM)	•	•	•	•	•
Гальваностат					•
Управление RDE (выход 0-10 В)				•	•
Полная версия симулятора CV				•	•
Ограниченная версия симулятора CV	•	•	•		
iR-компенсация	•	•	•	•	•

#: Может быть выполнен соответствующий полярографический режим. &: Может быть выполнен соответствующий режим удаления.

\$: Доступны данные по фазе.