

DMMP Gas Sensitivity of QCM Sensors Based on PMPS Films *

HU Jia, DU Xiaosong^{*}, XIE Guangzhong, YING Zhihua, LIU Zhongxiang, JIANG Yandong

School of Optoelectronic Information, State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices,
University of Electronic Science and Technology of China (UESTC), Chengdu 610054, China

Abstract: A new sensitive material PMPS was investigated for the response to DMMP. The novel quartz crystal microbalance (QCM) sensors were prepared by dip-coating method using PMPS solution to get sensitive layers. It shows that QCM can provide about 11.83 Hz/ppm (ppm i. e. $\times 10^{-6}$) frequency shift and 0.25 ppm (ppm i. e. $\times 10^{-6}$) LOD in theory with reacting/dissolving time 30-60 s. The QCM sensors coated with PMPS films also present a good selective and repeating ability. This result indicates that compared with PVDF, PMPS is a preferable sensitive material for chemical warfare agent detection at room temperature.

Key words: PMPS; QCM; DMMP; gas sensor

EEACC:7230J

测定 DMMP 的 PMPS-QCM 传感器的研究 *

胡 佳, 杜晓松^{*}, 谢光忠, 应智花, 刘忠祥, 蒋亚东

(电子科技大学 光电信息学院 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘要: 研究了新型敏感材料 PMPS 对神经性毒剂模拟剂甲基膦酸二甲酯 (DMMP) 的响应特性。在石英晶体微天平 (QCM) 的电极上滴涂上 PMPS 溶液得到敏感膜, 发现 QCM 当响应、恢复时间为 30-60 s 时, 可以产生大约 11.83 Hz/ppm (ppm i. e. $\times 10^{-6}$) 的频率响应, 理论上 LOD 为 0.25 ppm (ppm i. e. $\times 10^{-6}$), 并具有较好的重复性和选择性。该实验结果表明, 与 PVDF 相比, PMPS 是一种更适宜检测 DMMP 的敏感材料。

关键词: PMPS; 石英晶体微天平; 甲基膦酸二甲酯; 气体传感器

中图分类号: TP212.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2008)01-0001-04

有机磷类(OP)化合物具有极大的杀伤力,它被广泛地应用于杀虫剂和化学武器,高致命性的神经毒剂,如塔崩(GA)、沙林(GB)、梭曼(GD)和 VX 就属于此类,因而一直受到各国的重视^[1]。近年来反恐等方面的需求迫切需要一种实时、灵敏度高、小巧、轻便、价格低廉便于大规模使用的检测手段,从而这方面的研究在近二十年得到迅猛发展^[2-5]。其中,敏感膜是此类气体传感器的重要组成部分,其特性与传感器的各项性能指标有着紧密的关系,已有的有机聚合物敏感材料多采用 CF_3 官能团以增强对有机磷类气体的选择性,并抑制水蒸气的影响和提高薄膜稳定性^[6]。由于毒剂

本身毒性较强,为此选用了甲基膦酸二甲酯(dimethyl methyl phosphonate, DMMP)作为模拟剂^[3-5,7-8],它具有与神经性毒剂化学结构接近相似,含有对于神经性毒剂检测非常重要的 -P=O 、 -P-O 键,能够为建立有效的检测神经性毒剂的方法提供参考和依据。

本文研究了以新型材料聚甲基[3-(2-羟基)苯基]丙基硅氧烷(poly methyl [3-(2-hydroxyl) phenyl] propyl siloxane, PMPS)为敏感膜的石英晶体微天平(quartz crystal microbalances, QCM)传感器对有机磷类物质 DMMP 的响应特性,获得了较好的结果。

基金项目: 国家杰出青年基金资助(60425101);国家自然科学基金资助(60736005)

收稿日期: 2007-07-10 **修改日期:** 2007-09-17

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

自制的新型敏感材料 PMPS(图 1 所示),由在聚硅氧烷骨架上修饰苯酚官能团而得。该聚合物含有苯酚官能团,呈现出一定的酸性,对有机磷物质能形成较强的氢键作用;聚硅氧烷骨架有利于降低聚合物的玻璃化转变温度(T_g),使 T_g 低于室温,聚合物在常温下呈粘弹态,增强了气体分子进入聚合物膜的渗透能力,提高了传感器的灵敏性。

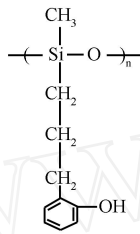


图 1 PMPS 的结构

DMMP(97%, Aldrich); 三氯甲烷,乙醇,均为分析纯。玻璃毛细管:0.921-1 mm(华西医科大学仪器厂);压电石英晶体 Ag 电极:AT-切型,8 MHz,电极直径 4 mm;晶体振荡器:采用 MCQ-5 膜厚振荡器(沈阳超高真空应用技术研究所);频率计数器:SS7200 通用智能计数器(石家庄市无线电四厂)。

1.2 敏感膜的制备和气敏特性的检测

分别用乙醇、二次去离子水清洗银电极,干燥后记下初始频率。称取一定量的 PMPS,溶于三氯甲烷中,配置成浓度为 0.01 mg/L 溶液。采用毛细管方法,将 PMPS 点涂于银电极表面,常温下挥发完溶剂后得到薄膜。为了得到不同厚度的 PMPS 膜,可分多次成膜,根据频率变化监测膜厚。实验所需的检测气体采用静态配气方法^[9]。

2 结果与讨论

为了观察不同膜厚对气体的响应情况,选择了成膜前后频率变化分别为 -1 095 Hz, -3 025 Hz, -4 630 Hz 三个不同膜厚的 QCM 进行实验。膜厚由 Sauerbrey 方程^[10]计算:

$$f = -2.26 \times 10^{-6} \cdot f_0^2 \cdot d \quad (1)$$

其中 f_0 为 QCM 的频率(Hz); d 为敏感膜的厚度(cm),为敏感膜的密度(g/cm^3),约为 $1.3 g/cm^3$ 。对应于上述 3 种频率响应,敏感膜的厚度分别为 $0.058 \mu m$, $0.161 \mu m$ 和 $0.246 \mu m$ 。

2.1 PMPS 对 DMMP 的响应

对 5 种浓度的 DMMP 进行了测试,分别为:

13.1 ppm、26.2 ppm、39.3 ppm、52.4 ppm 和 65.5 ppm。图 2 所示为 PMPS 膜厚为 $0.058 \mu m$ 的 QCM 的响应-恢复曲线,由图中可知,QCM 随着 DMMP 的浓度由低到高,产生由小到大的频率响应,待响应稳定后对测试腔通氮气,使得 DMMP 浓度降为零,QCM 的响应迅速减小直至基本回到初始值。由此看出,PMPS 对 DMMP 吸附是可逆的、在短时间内达到的动态平衡,其吸附量随着气体浓度增大而增大,与气-液之间的热力学平衡状态相似,满足有机磷类气体传感器的要求。

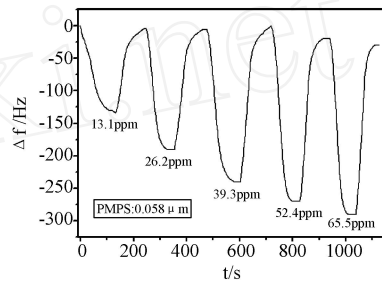


图 2 PMPS-QCM 传感器对 DMMP 的典型响应特性

不同 PMPS 膜厚下 QCM 对不同浓度 DMMP 的响应时间和恢复时间见表 1,这里的响应时间以及恢复时间定义为频率响应 f 变化 80% 时对应的时间。经对比可知,在浓度较小(13.1 ppm)时响应时间及恢复时间与其它浓度相比显得更长,在其他浓度的情况下,响应时间和恢复时间较为一致。膜厚较薄的响应比较迅速,频率响应达到稳定和恢复所需时间短,随着敏感膜厚度的增加,虽然响应增大,但响应时间和恢复时间都有所增加,因此选择适当的厚度在实际应用中显得非常关键。

表 1 不同膜厚时传感器的响应时间(T_1)和恢复时间(T_2)

气体浓度 / ppm	0.058 μm		0.161 μm		0.246 μm	
	T_1 / s	T_2 / s	T_1 / s	T_2 / s	T_1 / s	T_2 / s
13.1	54	31	100	54	124	69
26.2	33	31	68	33	80	80
39.3	33	32	51	33	60	51
52.4	29	29	38	29	55	69
65.5	31	32	57	31	28	37

图 3 为不同膜厚时 QCM 的频率响应与 DMMP 气体浓度的关系曲线。可见在各膜厚下,频率响应与气体浓度均基本呈线性关系,曲线的斜率代表传感器的灵敏度。当敏感膜厚度依次为 0.058 、 0.161 和 $0.246 \mu m$ 时,QCM 的灵敏度分别为 $2.86 Hz/ppm$ 、 $11.83 Hz/ppm$ 和 $14.69 Hz/ppm$ 。敏感膜越厚,提供的吸附位点越多,传感器的灵敏度也就越高。但传感器的灵敏度并不与敏感膜的厚度成正

比,因为吸附位点距表面的距离越远,目标气体需扩散越远的距离,越难以实现。

超声波类传感器的最低检测极限(limit of detection, LOD)设为最大噪声的三倍^[8],QCM 的最大噪声为 1 Hz,因此 QCM 涂覆 0.161 μm 厚的 PMPS 薄膜,理论上最低可以检测 (LOD) 到 0.25 ppm。

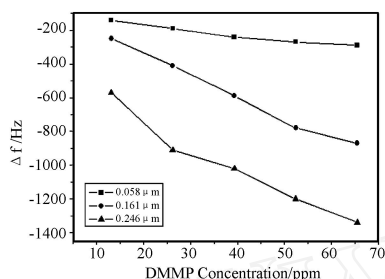


图 3 QCM 在不同 DMMP 气体浓度下的频率变化
0.058 μm () ; 0.161 μm () ; 0.246 μm ()

2.2 PMPS 的重复性

为了验证 PMPS 的重复性,将 PMPS 膜厚 0.161 μm 的 QCM 反复多次在相同 DMMP 浓度下检测,结果如图 4,可以看出 PMPS 具有非常好的重复性。

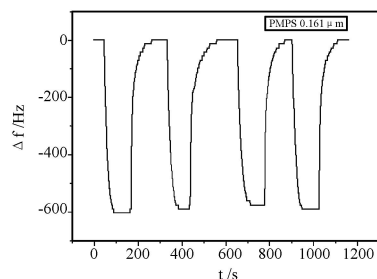


图 4 QCM 在 39.3 ppm 的 DMMP 中的重复响应

2.3 PMPS 的选择性

采用丙酮、正己烷、二氯乙烷、乙醇、水和甲苯作为干扰气体,用以检测 PMPS-QCM 对 DMMP 的选择性。干扰气体采用与 DMMP 相同的方法注入到测试腔内。图 5 给出了测试结果,表明 PMPS 对干扰气体很微弱,对 DMMP 具有较好的选择性。

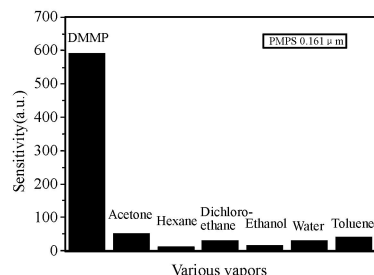


图 5 QCM 对浓度均为 39.3 ppm DMMP 和干扰气体的响应

2.4 PMPS 与 PVDF 的比较

对 PVDF 与 PMPS 在 DMMP 气氛中的响应值

进行比较。PVDF 的实验数据源于文献[8], PMPS 选择膜厚为 0.161 μm 。比较结果如图 6 所示,在响应时间大致相同的情况下,PMPS 薄膜能吸附更多的 DMMP, QCM 产生更大的频率响应,可见 PMPS 的灵敏度优于 PVDF。文献[8]认为, PVDF 对 DMMP 敏感的原因是来自于 PVDF 中的氢原子和 DMMP 中的氧原子之间能产生准氢键,从而两者之间能发生较弱的化学作用;而 PMPS 具有苯酚官能团,呈现出一定的酸性,对有机磷物质能形成较强的氢键作用,并具有较低的 T_g ,与 PVDF 相比提高了传感器的灵敏度,由此可见在有机磷的检测中,敏感材料中的修饰官能团酸性氢键的强弱和玻璃化温度 T_g 的高低对灵敏度具有很大的影响。

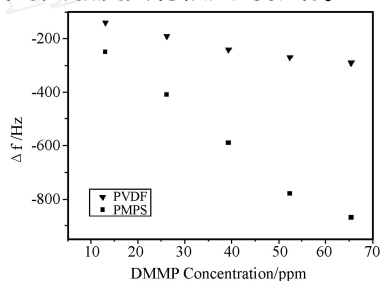


图 6 涂覆 PMPS 与 PVDF 的 QCM 频率变化量的比较
PMPS () ; PVDF ()

3 结论

本文中,我们以 PMPS 作为敏感材料应用于 QCM,研究其对神经毒剂模拟剂 DMMP 的气敏响应特性,发现 PMPS 对 DMMP 具有较好的响应特性、重复性和选择性,并且可逆性好,不同的 PMPS 膜厚对饱和响应值和响应、恢复时间均有较大的影响。实验结果表明 PMPS 是一种很有前途的神经毒剂检测用敏感材料。

参考文献:

- [1] Szincic L. History of Chemical and Biological Warfare Agents [J]. Toxicology, 2005, 214(3): 67.
- [2] Brunol E, Berger F, Fromm M, et al. Detection of Dimethyl Methylphosphonate (DMMP) by Tin Dioxide-Based Gas Sensor: Response Curve and Understanding of the Reactional Mechanism[J]. Sensors and Actuators B, 2006, 120(1): 35.
- [3] Tomchenko A A, Harmer G P, Marquis B T. Detection of Chemical Warfare Agents Using Nanostructured Metal Oxide Sensors[J]. Sensors and Actuators B, 2005, 108(1-2): 41.
- [4] Kanua A B, Haigh P E, Hill H H. Surface Detection of Chemical Warfare Agent Simulants and Degradation Products [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 553(1-2): 148.
- [5] 杨涓涓,任楠,黄宜平等.沸石分子筛修饰的 QCM 类神经毒气传感器[J].传感技术学报,2006,19(5): 2111.

- [6] McGill R A, Abraham M H, Grate J W. Choosing Polymer Coatings for Chemical Sensors[J]. Chemtech, 1994, 24(9): 27.
- [7] Nimal A T, Singh M, Yadava R D S, et al. A Comparative Analysis of One-Port Colpitt and Two-Port Pierce SAW Oscillators for DMMP Vapor Sensing[J]. Sensors and Actuators B, 2006, 114(1): 316.
- [8] Yang Kun-Lin, Katie Cadwell, Nicholas L. Abbott. Use of Self-Assembled Monolayers, Metal Ions and Smectic Liquid Crystals to Detect Organophosphonates[J]. Sensors and Actuators B, 2005, 104(1): 50.
- [9] Ying Zhihua, Jiang Yadong, Du Xiaosong, et al. PVDF Coated Quartz Crystal Microbalance Sensor for DMMP Vapor Detection[J]. Sensors and Actuators B 2007, 125(1): 167.
- [10] Isao Sasaki, Hiroshi Tsuchiya, Masateru Nishioka, et al. Gas Sensing with Zeolite-Coated Quartz Crystal Microbalances-Principal Component Analysis Approach[J]. Sensors and Actuators B, 2002, 86(1): 26.



胡佳(1982-),男,硕士,就读与电子科技大学,光学工程(光电薄膜与敏感电子学)专业。研究方向为有机磷类气体传感器研究,hj3622003@163.com



杜晓松(1969-),男,博士、副教授。长期从事传感器、薄膜材料及器件等方面的研究工作,参与国防预研、基金、国家自然科学基金重点、杰出项目、863项目等省部级项目10余项,获国防科技发明二等奖1项。已在国内外刊物上发表论文40余篇,其中被SCI收录9篇,EI收录6篇,获得国家发明专利3项,正在申请的专利4项,参编专著2部,xsdu@uestc.edu.cn