

传·感·检·测·的·新·领·域·

压电化学与生物传感

PIEZOELECTRIC CHEM / BIOSENSORS

姚守拙 著

 湖南师范大学出版社

国家自然科学基金资助课题

本书工作曾获中华人民共和国国家自然科学基金委员会四个面上项目和“八五”重大项目基金资助。本书部分内容曾分别获 1993 年国家自然科学奖, 1992 年国家教委科技进步甲类一等奖及 1995 年机械工业部科技进步一等奖。

压电化学与生物传感

姚守拙 著

湖南师范大学出版社

压电化学与生物传感

姚守拙 著

责任编辑 李琪

湖南师范大学出版社出版发行

(长沙市岳麓山)

湖南省新华书店经销 长沙市银都教育印刷厂印刷

850×1168 32开 15.75印张 392千字

1997年12月第1版 1997年12月第1次印刷

ISBN 7-5437-582-x/O·030

定价 8.00元

版权所有，翻印必究。

内容提要

压电化学与生物传感是一个新兴的传感检测领域。与光、电或热学等传统传感技术相比,它具有方法灵敏、简便等优点。本书是作者长期的研究成果,系统地阐述了压电气相及液相传感的原理、方法及其在无机分析、有机分析、物理化学、生物学、医学、药学、仿生学和环境科学中的应用,介绍了压电光谱电化学、压电检测离子色谱等新技术。本书可供从事化学、生物学、医学、药学和环境科学等方面教学和科研的人员参考。

序

我阅读过作者发表的一系列论著,突出的印象是富有创新性。这表现在两个方面:一是发展化学与其他学科的交叉学科,另一是突破学科发展中的难点。这本书就是一个例子。压电液相振荡在过去被学术界认为是难以、甚至是不可能实现的。作者从实验技术和基础理论方面作了深入探讨,突破了这个难题。他是国际上首先实现压电液相振荡并成功地用于分析化学领域的为数不多的研究者之一。其特点是理论探讨系统深入,建立实验方法多,应用广泛,涉及化学、生物学和医学的诸多领域,其成果屡被国外学者所引用,也曾获国家和部委级多项奖励。作者能在十分艰难的工作条件下作出这样的研究成绩,是非常难能可贵的。所以我乐为之作序。

董嘉锡
1997年10月
于中国科学院

前 言

当代科技发展的显著特点之一是学科之间的相互渗透与交叉发展,形成以多种现有学科的原理、技术为基础并在交融、开拓的前提下建立与原有学科互有区别又加以发展的新的分支学科,从而迎合现代高科技蓬勃发展的要求,解决在新形势下出现的诸多依靠原有学科或技术不能或难以解决的课题。

压电化学与生物传感是一门新兴的分支学科。它利用以压电材料为基底的体声波器件在厚度剪切模式振荡过程中与周边环境的相互作用,由器件超高频声波的声电阻抗谱、频谱或相位等的参量变化来对环境介质包括质量、粘弹性、导纳、介电或流变特性、离子/溶剂传输等物理、化学性能作出相关应答并转换为相应传感检测信号,获取有关目标组分或多元组分体系的成分、性状的一维或多维信息,以求得到对象的全面、动态、实时或在位描述,用于化学、生物学、药学、临床医学和环境科学等领域的传感检测。它涉及到材料科学、微电子和微机械加工学(研制元件)、压电学、声学、电子学、流体力学(研究机理)、化学、微生物学、酶学、分子生物学、药学、环境科学、血液流变学和其它医学(应用研究)等多学科领域。

传统的压电学着重考虑压电器件在气相(或真空)中的行为和应用。除了气相之外,当前的压电化学与生物传感还提供液相压电传感的理论和应用技术。这是因为压电传感检测应用领域中很大一部分对象与液态有关。在此意义上来说,现代压电化学与生物传感已超越了相关传统压电学的范畴。它具有以下特点:适用对象宽,除了气相传感检测之外,还可用于液相、液/固界面或固相表面状况的研究;测定灵敏度高,可以测定低至 $\text{pg} \sim \text{ng}$ 级质量或

pmol/L~nmol/L 级浓度;需样量可小至 μg 或 μL 级;可用于实时或在位检测;可用作流动注射分析和液相或气相色谱中微量样品组分的灵敏检测器。除了各种无机物和有机物的痕量或微量分析之外,它也已成功地用于药物、食品、冶金样品、酶、微生物、免疫体系、环境污染物、血液组分和血液流变特性以及其它临床医学检测。将压电传感与电化学方法结合发展出来的“电化学微天平技术”,尤其是将压电传感与光谱电化学结合发展起来的压电光谱电化学方法,可同时提供电化学、质量、光谱等多维信息,已成了目前研究液/固界面过程最有成效的工具之一。

作者根据多年研究经验和所获成果,撰写了本书。有关压电化学与生物传感的其它专著,未见报道。希望本书能抛砖引玉,对推动此一新领域的发展有所裨益。

本书共 13 章,第 1 章扼要介绍压电基本原理。第 2 章至第 4 章叙述压电液相传感的原理、技术和应用。其余各章介绍压电液相传感的理论、装置、技术和方法应用。

出版本书,尚有以下目的或试图申述之点:

1. 充分肯定压电液相传感是一个广阔的领域

作为传感器的应用对象,至少应包括或兼及液相对象。近年人们对液相化学和生物传感(尤其是在生命科学领域中)显示出与日俱增的研究兴趣,即为佐证。但也应指出:长时间以来,学术界曾认为压电晶体在液体中能耗大,难于稳定振荡,所以只能用于气相。如 70 年代以来对压电化学传感研究贡献最为杰出的美国(现移居爱尔兰)G. G. Guilbault 教授称:“由于压电晶体在水相介质不能实现有效的振荡,故压电检测器不可能用于水相中化合物的直接测定”(1984,见本书第 2 章参考文献 2)。有鉴于此,本书以较多篇幅介绍了压电传感的液相应用,对压电液相传感的理论依据、技术关键、检测方法及其在各个领域中的应用,均作了详尽的叙述。

2. 必需认识到:压电传感器不仅仅是质量传感器

一些发达国家,尤其是美、日、英等国,盛行一种观点,即压电传感器只是一种质量传感器,故称压电传感检测器为压电石英微天平(Piezoelectric Quartz Microbalance, PQM),压电石英晶体微天平(Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance, PQCM)或石英晶体微天平(Quartz Crystal Microbalance, QCM)。美国化学会《Anal. Chem.》在双年度《化学传感器》综述中把压电传感器列入“质量传感器”范畴,应用于电化学领域与循环伏安法结合的压电传感器则被称为电化学石英晶体微天平(Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, EQCM)。

我们认为:这种认识是片面的。如本书第2章,第5~13章有关部分所介绍的,压电传感除了有质量效应这一面之外,还存在有更多的非质量效应的方面,诸如粘度、密度、应力、粘弹性、电导率、介电率、溶胀、表面性状、流变特性等介质或界面效应。在液相中此一情况更不容忽视,开发和利用这些效应,可以在很大程度上拓宽压电传感的研究领域,丰富压电学本身的理论和实际应用,并为建立液相压电学奠定基础。书内例述的介电分析、盐度或微量水的在线检测、多组分同时测定、微生物的灵敏快速检验、离子色谱压电检测新技术、物化过程/机理在线监控、表面活性剂 CMC 等测定、频移滴定或化学频移分析、酶法检测、细胞内细胞质电导率测定以及血液流变实时传感跟踪等,都是基于压电传感件的非质量效应。光靠质量效应,难以或根本无法实现以上诸多传感检测。

尚应指出,非质量传感在一些场合可以提供远比质量效应压电传感为优的传感检测性能。例如用非质量效应压电微生物传感器测定微生物,测定下限可低至 10 菌/mL 级,而质量效应的传感检测方法大多为 10⁶ 菌/mL 级,并且前者的测定量程要比后者宽很多,相应为 6 个和 2~3 个浓度级。

3. 质量效应基本公式的应用是有相应条件制约的

压电传感质量效应的基本公式,即压电晶体频率与其表面质

量负载的关系式,通常也称为索氏公式,系由德国 G. Sauerbrey 首先提出,刊于 1959 年 Z. Phys. 上,文题为“石英振荡在微小重量和薄层物质称量中的应用”(本书第 2 章参考文献 1),其前已曾于 1957 年 10 月在海德堡举行的物理学会议上做了报道,此文成了压电质量传感的主要理论依据和经典之作。本书第 2 章导出了适用于不同情况的与质量传感有关的多种公式,指出了索氏公式(书中式 2—7)必需满足的几个条件,第 7 章给出了适用于液相的广义压电质量效应公式,考虑了倍频和触液面数的因素。

应该指出:在把索氏公式推广用于一些非刚性的或厚度相对并不太小的生物大分子或有机高分子膜等类吸附层时,必需慎重。常需根据实际情况考虑各种非质量效应的影响以及出现溶剂化现象、晶体 Q 值变化等情况(详见有关章节)。

4. 压电传感提供的信息是多方面的

压电传感研究现正在形成热潮,许多研究工作主要使用主动测定法或振荡器法,往往只利用了一个频率信号,从而错失了压电传感尚可提供的其它诸多信息,造成信息湮没。为了充分利用信息,读者可参阅本书第 5 章等内容。

5. 压电传感元件不光是三明治式一种

压电传感元件是实现有效化学或生物传感的关键之一。应根据传感检测要求进行优化设计。除了现时文献中广泛使用的市售三明治式压电石英晶体之外,本书介绍了多种不同形式的压电传感检测体系,以适应不同传感分析的需要,获取所要求的测定灵敏度、选择性和结果稳定性。常规三明治式结构压电元件对于某些传感检测并无明显的响应,例如它不适用于微生物的 FDT 法灵敏检测。此种元件的影响测定因素也较多。

本书研究工作先后曾获国家自然科学基金委员会 4 个面上项目和“八五”重大项目、国家教委博士点基金 2 个项目、1 个湖南省科委基金项目和省科委研究项目的资助,谨致感谢,如果没有这些

资助,要完成如此大量的研究成果,是难以设想的。

参加本书研究工作的有先后在本所攻读过博、硕士学位或进修访问的魏万之、周铁安、莫志宏、谭胜连、谢青季、张小腾、申大忠、司士辉、蔡青云、何凤姣、邓乐、邓湘舟、陈波、余柄生、徐远金、陈康、刘德忠、葛凯、王蓉辉、朱文洪、颜自南、谭湖伟以及吕昌银、胡昌文、邹振华、张文柳等同志。本书是作者研究组先后 60 多位同志/同学 17 年来辛勤劳动的部分成果总结,作者对他们在这项研究工作中所显示的勤劳、智慧、奉献和精诚合作表示感谢和怀念。在此我更要深深地感谢与我同艰共苦共同创业十多年,众多研究项目的组织者和参与者聂利华同志。

本书献给在作者当时极度艰难的条件下曾先后给予过保护、关心、支持和帮助的善良人们。

作者

于长沙岳麓山

1997 年 9 月

00001/4

目 录

序(卢嘉锡).....	(1)
前言.....	(1)
第一章 压电概论.....	(1)
一、压电基础	(1)
1. 压电现象	(1)
2. 压电材料	(4)
3. 压电谐振器的等效电路	(8)
4. 参数测量	(11)
5. 频温特性	(13)
6. 频率电流特性	(14)
二、压电石英晶体	(14)
1. 石英晶体的物理、化学性质	(14)
2. 切型	(15)
3. TSM 频率方程与等效电路参数	(18)
4. 介电性质、弹性与压电性质	(19)
5. TSM 晶体波动方程	(21)
6. 阻抗频率特性与导纳圆	(22)
7. 谐振特性与电流阻抗特性的测量	(28)
8. 等效阻抗与谐频的理论推导	(28)
三、压电晶体振荡电路基础	(33)
1. 并联振荡反馈型晶体管电路	(33)
2. 振荡条件	(35)
3. 晶体振荡器的频稳性	(36)

4. 集成电路晶体振荡器	(38)
参考文献	(38)
第二章 气相压电传感理论	(39)
一、传感晶体频率	(39)
1. 频率与固态涂层质量、吸附分子数的关系	(39)
2. 晶体频移与沉积膜厚度	(44)
3. 频移与气体组分浓度	(45)
4. 晶体响应质量灵敏度与覆盖面直径及位置的关系	(47)
5. 体声波传播速度对频率的影响	(49)
二、晶体振荡周期	(50)
三、QCM 中的应力效应	(51)
四、压电传感中的声阻抗理论、归一化频移与归一化面密度	(54)
五、载液晶体传感响应特性与状态响应因子	(61)
1. 液膜负载压电晶体	(62)
2. 液滴负载压电晶体	(65)
六、传感晶体几何因素与体积弹性模量	(66)
七、气溶胶的压电传感检测	(66)
八、压电晶体气相色谱检测理论	(68)
1. 气液平衡条件下的传感晶体频移响应	(68)
2. 气液分配色谱中的压电石英检测器	(68)
3. 压电石英检测器的响应时间	(69)
4. 温度对检测灵敏度的影响	(69)
九、温度对质量灵敏度的影响	(70)
十、晶体振荡器的影响	(72)
1. 石英晶体阻尼的影响	(72)
2. 静电容与电压	(73)

3. 电源电压	(73)
参考文献	(73)
第三章 气相压电传感检测技术	(75)
一、气相传感测量方法	(75)
1. 直接吸附法	(75)
2. 间接反应法	(76)
3. 化学倍增法	(76)
二、测量装置	(76)
1. 实验室固定装置系统	(76)
2. 便携式压电检测装置	(78)
三、晶体涂层	(79)
1. 涂层材料	(79)
2. 涂覆方法	(80)
3. 涂覆量、面积、位置、材料相对分子质量与状态	(82)
4. 涂层作用机理	(84)
四、检测池	(84)
1. 直接接触式	(84)
2. 间接接触式	(86)
五、振荡器电路	(86)
六、载气与标准气源	(90)
1. 载气	(90)
2. 标准气体	(91)
3. 载气流速	(93)
七、气相压电检测方法	(94)
八、检测温度控制	(95)
九、水汽的影响与消除	(97)
十、晶体复原与寿命	(98)
参考文献	(99)

第四章 压电传感器在气相中的应用	(100)
一、大气与环境无机污染物的监测	(100)
1. 二氧化硫	(100)
2. 氮氧化物	(106)
3. 一氧化碳	(107)
4. 氟化氢	(108)
5. 氰化氢	(109)
6. 硫化氢	(110)
7. 氨	(111)
8. 光气	(113)
9. 臭氧	(113)
10. 汞	(113)
11. 氟	(114)
12. 溴	(114)
13. 碘	(116)
二、大气和环境有机污染物的监测	(116)
1. 有机磷化合物和杀虫剂	(116)
2. 总有机氟化合物	(120)
3. 氟烷	(120)
4. 甲苯二异氰酸酯	(120)
5. 甲苯	(122)
6. 硝基苯	(123)
7. 芳炷	(124)
8. 氟乙烯	(126)
9. 苯乙烯	(126)
10. 甲烷和其它炷类物质	(126)
11. 胺类	(127)
12. 丙烯腈	(128)

13. 胼	(128)
14. 乙偶姻	(128)
15. 甲醛	(130)
16. 丙二醇二硝酸酯	(131)
17. 爆炸物、炸药	(131)
三、其它气体或蒸气成分的测定	(132)
1. 水蒸气	(132)
2. 二氧化碳	(134)
3. 氦、氖	(134)
四、气相色谱压电检测	(135)
1. 仪器装置	(136)
2. 涂层与色谱分离柱	(136)
3. 影响因素与工作条件优化	(142)
4. 应用示例	(146)
5. 压电色谱检测法的性能与特点	(149)
五、液晶压电检测	(153)
1. 相变机理研究	(154)
2. 分配系数测定	(157)
3. 芳烃测定	(158)
4. 农药测定	(160)
六、金属腐蚀的监测	(160)
七、压电生物传感器用于气相分析	(162)
八、压电石英微天平	(165)
1. 膜沉积过程控制与厚度测定	(165)
2. 吸附、解吸和分解过程的研究	(165)
3. 聚合物研究	(166)
4. 水和有机溶剂中不挥发物含量的测定	(167)
5. 气体反应研究	(168)

6. 大气飘尘和气溶胶测定	(168)
7. 其它应用	(169)
参考文献.....	(170)
第五章 液相压电传感理论	(172)
一、液相中常规压电晶体的基本性质	(172)
1. 等效电路	(172)
2. 导纳、阻抗和特征频率	(174)
3. 串联谐振频移	(175)
二、液相压电晶体等效参数	(176)
1. 等效参数的测量和计算	(176)
2. 等效参数与液体性质的关系	(177)
三、液相压电晶体振荡方程与性能:	
皮尔斯并联型压电晶体振荡器	(189)
四、液相压电晶体振荡方程与性能:	
TTL 串联型压电晶体振荡器	(195)
1. 振荡方程	(195)
2. 振荡性能	(198)
五、串联式压电传感器	(200)
1. 简介	(200)
2. 等效电路参数、谐振频率与溶液性质的关系	(200)
3. 振荡方程与振荡频率	(209)
4. 频率稳定性	(212)
5. 振荡器相移角	(215)
六、液隔式压电传感器	(219)
1. 谐振特性	(220)
2. 振荡频率特性	(226)
3. 振荡条件	(231)
参考文献.....	(231)

第六章 液相压电传感测量技术	(235)
一、两种研究方法:主动法与被动法.....	(235)
二、液相用压电石英晶体振荡电路的设计要求	(236)
1. 振幅平衡条件	(236)
2. 相位平衡条件	(237)
3. 频稳度	(237)
三、晶体管振荡电路的性能,主振回路元件参数的影响	(238)
1. 振荡电路 T-A	(238)
2. 振荡电路 T-B	(238)
3. 振荡电路 T-C	(238)
4. 振荡电路 T-D	(240)
5. 激励电平测量	(240)
6. 主振回路元件参数的影响	(240)
7. 金属自发沉积与隔直电容	(241)
四、集成电路振荡器	(241)
1. TTL 电路	(241)
2. 电路装配	(244)
3. 压电晶体串接电容	(246)
4. 压电晶体在液体中的频移-温度特性	(247)
五、传感信号的转换	(249)
1. 振荡器接地	(250)
2. 差频电路	(252)
3. 频率-电压转换与信号传输	(254)
4. 屏蔽	(257)
六、阻抗分析仪	(257)
七、液相传感检测装置	(259)
八、影响传感检测信号的因素	(260)