

Využití piezoelektrického mikrováhového senzoru pro sledování průběhu síťovací reakce

Radek Líbal

Bakalářská práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta aplikované informatiky

Ústav automatizace a řídicí techniky

akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Radek LÍBAL**

Studijní program: **B 3902 Inženýrská informatika**

Studijní obor: **Automatické řízení a informatika**

Téma práce: **Využití piezoelektrického mikrováhového senzoru pro sledování průběhu síťovací reakce**

Zásady pro vypracování:

- 1) Provedte literární rešerši týkající se problematiky piezoelektrického mikrováhového senzoru a jeho aplikací.
- 2) Sestavte měřicí systém na bázi piezoelektrického mikrováhového snímacího prvku a vhodného programového prostředí.
- 3) Vyberte vhodný chemický systém pro ověření principů sledování změn vybraných parametrů u daných vzorků.
- 4) Provedte měření pro biopolymerní síť na bázi hydrolyzovaného kolagenu a příslušného síťovacího činidla.
- 5) Vyhodnoťte výsledky experimentů a navrhněte možnosti pokračování pro oblast zkoumání kinetiky síťovacích reakcí.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

D.S. Ballantine et. al., Acoustic Wave Sensors—Theory, Design, and Physico-Chemical Applications, Academic Press, 1996.

C. Lu and A.W. Czanderna, in Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances", Czanderna and Lu (Eds.) Elsevier, New York, 1984.

C. K. O Sullivan and G.G. Guilbault, Commercial Quartz Crystal Microbalances—Theory and Applications, Biosensors and Bioelectronics 14(1999) 663.

Fraden, Jacob, "Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications", 2nd ed. New York: Springer Verlag, 1996

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Milan Navrátil

Ústav elektrotechniky a měření

Datum zadání bakalářské práce:

14. února 2006

Termín odevzdání bakalářské práce:

16. června 2006

Ve Zlíně dne 14. února 2006

prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.

pověřený děkan



prof. Ing. Vladimír Vašek, CSc.

ředitel ústavu

ABSTRAKT

QCM 100 a QCM 200 jsou přesné křemenné mikrováhové senzory určené pro měření hmoty a viskozity v reálném čase. Řada QCM měří rezonanční frekvenci a odpor AT-řezu křemenného krystalu. Jako gravimetrický nástroj mohou křemenné mikrováhy změřit množství v rozsahu od mikrogramů po zlomky nanogramu. Měřením náhradního odporu lze zjistit viskozitu a elasticitu tenkých vrstev a kapalin v blízkosti krystalu. Při práci s křemenným senzorem byly sledovány průběhy různých procesů jako odpařování kapalin, tuhnutí tuku, síťovací reakce hydrolyzovaného kolagenu a příslušného síťovacího činidla. Byly vyhodnoceny výsledky všech experimentů a navrženy možnosti pokračování pro oblast zkoumání kinetiky síťovacích reakcí.

Klíčová slova: Křemenný mikrováhový senzor, QCM, mikrováhy

ABSTRACT

The QCM100 and QCM200 are accurate quartz crystal microbalance systems designed for real-time mass and viscosity measurements. The QCM series measure the resonant frequency and resistance of an AT-cut quartz crystal. As a gravimetric instrument, the quartz crystal microbalance can measure mass ranging from micrograms to fractions of a nanogram. Measurement of resistance provides the opportunity to examine the viscosity and elasticity of films and liquids at or near the crystal surface. During the work with quartz sensor courses of various processes have been observed, as e.g. liquids evaporation, lipid solidification, cross-linking reactions of hydrolyzed collagen and its appropriate cross-linking reagent. The results of all experiments have been evaluated and further possibilities of continuation work in the research of cross-linking kinetics have been suggested.

Keywords: Quartz Crystal Microbalance, QCM, microbalance

Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu práce Ing. Milanu Navrátilovi za odborné konzultace, poskytnutí cenných informací a rad při vytváření mé práce a za pomoc při realizaci experimentů. Dále bych rád poděkoval mé přítelkyni Lucii za trpělivost a pomoc s překladem odborných článků a s celkovou úpravou češtiny.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé bakalářské práce může být naloženo podle uvážení vedoucího bakalářské práce a ředitele ústavu a Institutu. V případě publikace budu uveden jako spoluautor.

Prohlašuji, že na celé bakalářské práci jsem pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně 16. června 2006

.....
Radek Líbal

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 KŘEMENNÝ KRYSTAL	11
1.1 CO JE TO KŘEMENNÝ KRYSTAL	11
1.2 PRINCIP PIEZOELEKTRICKÉHO SENZORU	11
1.3 STÁRNUTÍ A STABILITA KŘEMENNÉHO KRYSTALU	12
1.4 ČÍM JE KRYSTAL TAK VÝZNAMNÝ	13
1.5 REŽIMY KMITÁNÍ, MOŽNOSTI ŘEZŮ A FREKVENČNÍCH ROZSAHŮ	14
1.6 VÝROBA KŘEMENNÉHO KRYSTALU	17
1.7 NÁHRADNÍ ZAPOJENÍ.....	18
1.8 ZAVEDENÍ KAPACITNÍ REAKTANCE.....	20
1.9 PŘÍPUSTNÁ CITLIVOST	22
1.10 STUPEŇ ŘÍZENÍ	23
1.11 DOBA USTALOVÁNÍ KŘEMENNÉHO KRYSTALU.....	24
1.12 RUŠIVÉ ODEZVY	24
1.13 ZPŮSOBY MĚŘENÍ PARAMETRŮ KŘEMENNÉHO KRYSTALU	24
1.14 SAUERBREYHOVA ROVNICE	26
II PRAKTICKÁ ČÁST	28
2 PIEZOELEKTRICKÝ MIKROVÁHOVÝ SENZOR	29
2.1 MIKROVÁHOVÝ SYSTÉM QCM200.....	29
2.1.1 Elektronika QCM	30
2.1.2 Krystaly, objímky a průtoková kyveta	30
2.1.3 EQCM	31
2.1.4 V laboratoři	32
2.1.5 Software pro QCM200	32
2.1.6 Vhodné aplikace pro práci s QCM.....	32
2.1.7 Technické údaje o QCM200	33
3 MĚŘENÍ	35
3.1 VHODNÝ CHEMICKÝ SYSTÉM PRO MĚŘENÍ.....	36
3.2 VÝSLEDKY JEDNOTLIVÝCH MĚŘENÍ.....	37
3.2.1 Měření u rychle odpařujících se kapalin	38
3.2.2 Měření vzorků vody, slivovice a tuku.....	40
3.2.3 Měření vzorku hydrolyzovaného kolagenu s glutaraldehydem	42
3.3 ROZBOR VÝSLEDKŮ.....	44
ZÁVĚR	46
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	48

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	49
SEZNAM OBRÁZKŮ	51
SEZNAM TABULEK.....	52

ÚVOD

Křemenný mikrováhový senzor, Quartz Crystal Microbalance (QCM), je velmi citlivý nánosový senzor založený na piezoelektrických vlastnostech křemenného krystalu. Pierre a Marie Curie v roce 1880 zjistili, že krystaly Rochellské soli by mohly produkovat elektřinu, pokud by tlak byl použit podle určitých krystalografických směrů. Později také dokázali opačný účinek, tj. produkci napětí použitím elektřiny. Tato zjištění byla objevem piezoelektrického účinku, což je podstatou dnešních křemenných mikrovah. Detailnější studie piezoelektriny, které byly provedeny až v roce 1917 ukázaly, že by krystaly mohly být použity jako vysílače a přijímače ultrazvuku ve vodě. V roce 1919 bylo popsáno několik denně používaných zařízení např. reproduktory a mikrofony založené na piezoelektrickém principu. V roce 1921 byl popsán první oscilátor řízený křemenným krystalem, který byl založen na X-řezu krystalem. Nevýhodou tohoto provedení je vysoká citlivost v závislosti na teplotě. I přes tuto “vadu“ jsou ale tyto krystaly využívány dodnes v aplikacích, kde má velký teplotní součinitel malý význam, jako jsou snímače prostorového sonaru. Vedoucí postavení křemenného krystalu pro všechny druhy frekvenčních aplikací začalo v roce 1934, kdy byl představen AT-řez krystalu. Výhodou tohoto řezu je fakt, že při použití krystalu za pokojové teploty vykazuje krystal téměř nulové samovolné posouvání kmitočtu. V roce 1959 byla vydána Sauerbreyova studie která ukázala, že kmitočtový posun rezonátoru křemenného krystalu je přímo úměrný jeho zatížení. Sauerbreyova práce je všeobecně brána jako průlom a první krok k novému kvantitativnímu nástroji pro měření velmi malého množství hmoty, tj. ke křemenným mikrováhám – QCM [4].

Z tohoto důvodu můžeme křemenné mikrováhy charakterizovat jako ultra – citlivý senzor hmoty. Principem těchto mikrovah je piezoelektrická vlastnost AT-řezu krystalu křemene, vrstveného mezi párem elektrod. Jestliže jsou tyto elektrody připojené k oscilátoru a je do nich přiváděno napětí, začíná krystal díky piezoelektrickému účinku rezonovat na tzv. rezonanční frekvenci. Tato frekvence je zpravidla velmi stabilní díky vysoké kvalitě kmitání, vysokému Q-faktoru. Ukázalo se, že křemenný krystal mi-

krovah může pracovat nejen ve vzduchu, ale i v kapalině kde je pozorovatelná viskozita související s rezonanční frekvencí a hodnotou tzv. náhradního odporu. Práce s těmito mikrováhami je tak ideální pro studium tenkých vrstev a vysoce viskózních kapalin [1].

Cílem této práce bylo provést literární rešerši týkající se problematiky piezoelektrického mikrováhového senzoru a jeho aplikací, sestavit funkční měřicí systém na bázi piezoelektrického mikrováhového snímacího prvku a k němu vybrat vhodné programové prostředí. Ověřit principy měření a sledovat předem zadané parametry, což byla především rezonanční frekvence. Provést měření pro biopolymerní síť na bázi hydrolyzovaného kolagenu a příslušného síťovacího činidla – glutaraldehydu (GTA).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KŘEMENNÝ KRYSTAL

Křemenný krystal, jehož chemický vzorec je SiO_2 , je složen ze dvou prvků: křemíku a kyslíku. Ve své amorfnní formě můžeme SiO_2 najít zejména ve skalních útesech nebo v písku. Krystalická forma SiO_2 nebo křemen samotný se poměrně hojně vyskytuje v přírodě. Pro výrobu křemenného krystalu je ale zapotřebí pouze jeho čistá forma, která se zase tak často nevyskytuje. Proto byl vyvinut krystal umělý, syntetický.

1.1 Co je to křemenný krystal

Omezené zásoby přírodního křemene a s tím související i jeho vysoká cena měly za následek vývoj levnější varianty v podobě umělého křemene. Umělé krystaly křemene jsou vyráběny ve vertikálních autoklávech. Tento autokláv funguje na principu horkovodních vzestupů teplot na více než $400\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku převyšujícím 1000 atmosfér. Počáteční krystaly křemene jsou umístěny v horní komoře autoklávu, zatímco přírodní krystaly jsou v komoře nižší. Topná tělesa autoklávu zajišťují v horní části komory nižší teplotu než ve spodní části. Tento teplotní gradient vyvolává proudění zásaditého roztoku, který rozpouští přírodní křemen ve spodní části komory a ukládá ho na počáteční krystaly nahoře. Touto metodou vyrobené alfa krystaly křemene mohou obsahovat hmotu několika sta gramů a mohou “vyrůst“ za pár týdnů. Pokud teplota dosáhne $573\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k fázové přeměně, kdy se krystal mění z alfa na beta, přičemž dochází ke ztrátě piezoelektrických vlastností [1].

Krystaly křemíku jsou nepostradatelnou součástí moderní elektrotechniky. Jsou využívány pro generování frekvencí, pro ovládání a řízení prakticky všech komunikačních systémů. Dále je využíváme v podobě základních součástek do většiny hodin, hodinek, počítačů a mikroprocesorů. Křemenný krystal je produktem piezoelektrického jevu, který objevili bratři Curii ve Francii v roce 1880.

1.2 Princip piezoelektrického senzoru

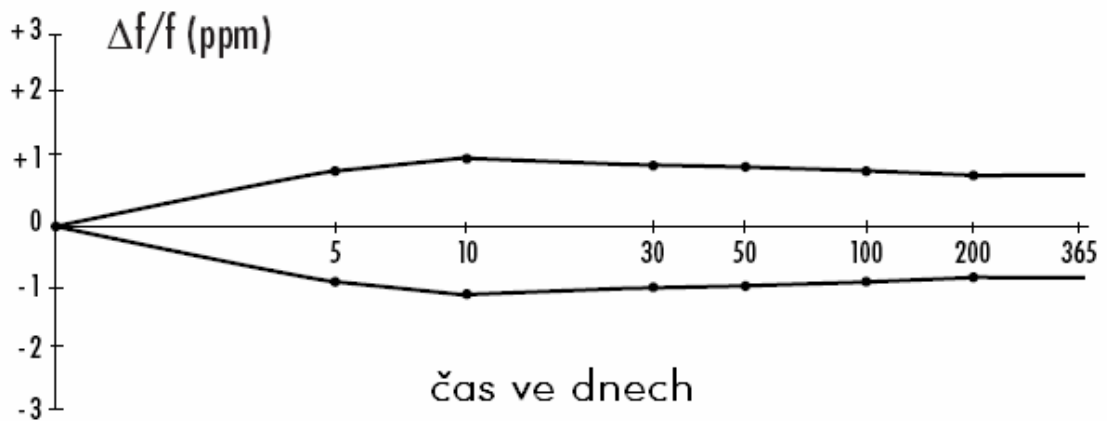
Piezoelektrina je komplexní předmět zahrnující moderní pojetí elektřiny i mechaniky. Slovo piezoelektrina pochází z řeckého “piezein“ = doslova “pro tlak“, což znamená tlakovou elektřinu. Některé skupiny piezoelektrických materiálů budou reagovat na každé namáhání vytvořené elektrickým nábojem. Mechanické napětí nebo posunutí závisí přímo

na tlaku i prostoru. Existuje také obrácený účinek, kterým je vytvořeno napětí v krystalu polarizující elektrickým polem. Toto je základní jev, způsobující kmitání křemenného krystalu.

Krystalové rezonátory se skládají z jednoho kusu piezoelektrického materiálu přesně vyměřeného a orientovaného s ohledem na krystalografické osy. Takovýto piezoelektrický plátek má jeden či více párů vodivých elektrod, které jsou vytvořeny pomocí vakuového napařování. Když je mezi tyto elektrody vloženo elektrické pole, potom je díky piezoelektrickému účinku vyvoláno mechanické kmitání. Jako rezonátor bylo odzkoušeno mnoho různých materiálů, ale pro přesné generování frekvencí se křemenný krystal již mnoho let osvědčuje jako nejlepší médium. Oproti dalším možným rezonátorům, jako například LC obvodům, mechanickým rezonátorům, keramickým rezonátorům a dokonce i křišťálovým materiálům se křemenný krystal v podobě rezonátoru ukázal jako dokonalý. Jeho jedinečné materiální vlastnosti jsou extrémně a hlavně opakovatelně stabilní. Akustické ztráty jsou obzvláště malé, což má za následek, že křemenný rezonátor má neobyčejně vysoký tzv. Q-faktor - činitel jakosti. Skutečné "Q" krystalu je od 107 Hz až po 1 MHz. Typické rezonátory mají Q-faktor v rozsahu od desítek tisíc až po několik set tisíc a jejich řízení je lepší než u nejlepších LC obvodů. Druhou klíčovou vlastností je jeho frekvenční stabilita s ohledem na změnu teploty.

1.3 Stárnutí a stabilita křemenného krystalu

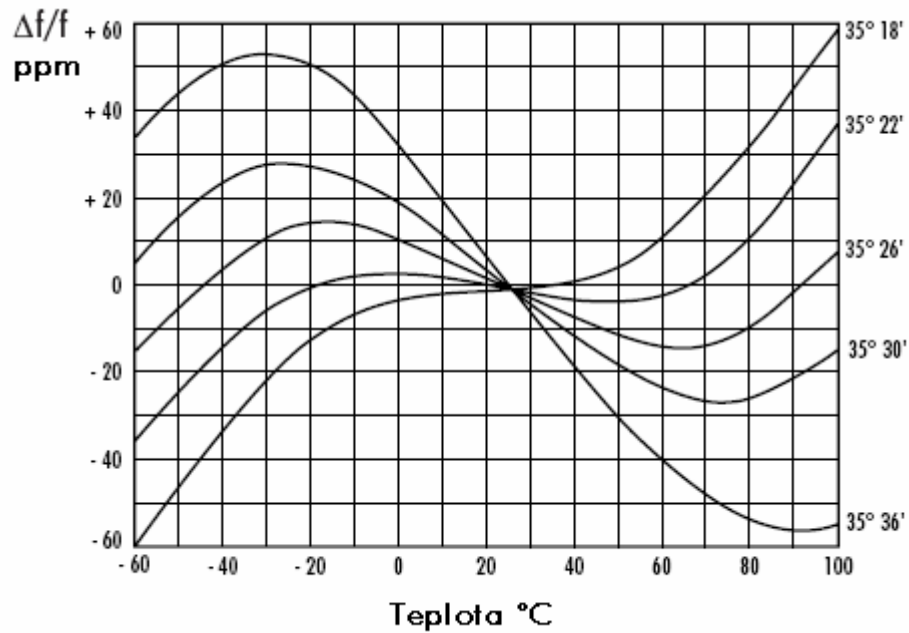
Ustalování křemenného krystalu viz. Obr.1 souvisí se stabilitou jeho mechanických součástí. Krátkodobá a dlouhodobá stabilita se projevuje v odchylkách frekvence od minima až po milion ročně. Aby se dosáhlo co možná nejpřesnější a nejjemnější kmitočtové stability jsou přesné krystalové jednotky vyráběny za přísně hlídaných a regulovaných podmínek za pomoci atomových hodin.



Obr. 1: Stárnutí křemenného krystalu

1.4 Čím je krystal tak významný

Charakteristika AT-řezu je znázorněna na obrázku, viz. Obr.2, u nejběžněji užívaného typu rezonátoru, jehož teplotní součinitel frekvence je popsán kvadratickou funkcí teploty, kterou lze přesně řídit malými odchylkami v úhlu řezu. Toto kvadratické chování je odlišné od jiných řezů krystalu, které mají parabolickou teplotní charakteristiku. Proto je AT-řez vhodný pro aplikace, které pracují v širokých rozmezích teplot a zároveň tam, kde je kladen velký důraz na vysokou frekvenční stabilitu. Další důležité vlastnosti jsou stabilita a činitel jakosti, Q-faktor.



Obr. 2: Teplotní charakteristika AT-řezu.

1.5 Režimy kmitání, možnosti řezů a frekvenčních rozsahů

Rezonátor AT-řezu užívá sílu střížných kmitů viz. Obr.5. Stojaté vlnění se vytvoří v prázdném prostoru krystalu odrazem - zrcadlením příčných vln pohybujících se ve směru zesílení. Toto vlnění zároveň vychází z obou hlavních povrchů. K hlavní mechanické změně dochází v rovině krystalu kolmo ke směru šíření vln. Při rezonanci je v prázdném prostoru krystalu obsazen lichý počet vln s poloviční délkou. Proto je tloušťka - hustota hlavním faktorem určujícím kapacitu krystalu. AT-řez viz. Obr.7 se obvykle vyrábí v těchto frekvenčních rozsazích:

1MHz ~ 32MHz.....tvoří základ

30MHz ~ 250MHz.....vyšší, harmonická oscilace / vyšší tón

Při frekvenci nižší než 1 MHz, kdy vrstva uvolňuje cestu režimovým rezonátorům, je krystal nevhodný pro svůj hlavní účel a je tedy využíván v těchto režimech:

- a) při frekvenci menší než 100 kHz – průhybový režim, viz. Obr.3
- b) při frekvenci okolo 100 kHz – odolává namáhání smykem, viz. Obr.5

Pro každý režim kmitání je optimální úhel řezu, který řídí odchylku kmitočtu křemenného krystalu podle rozsahu teplot.



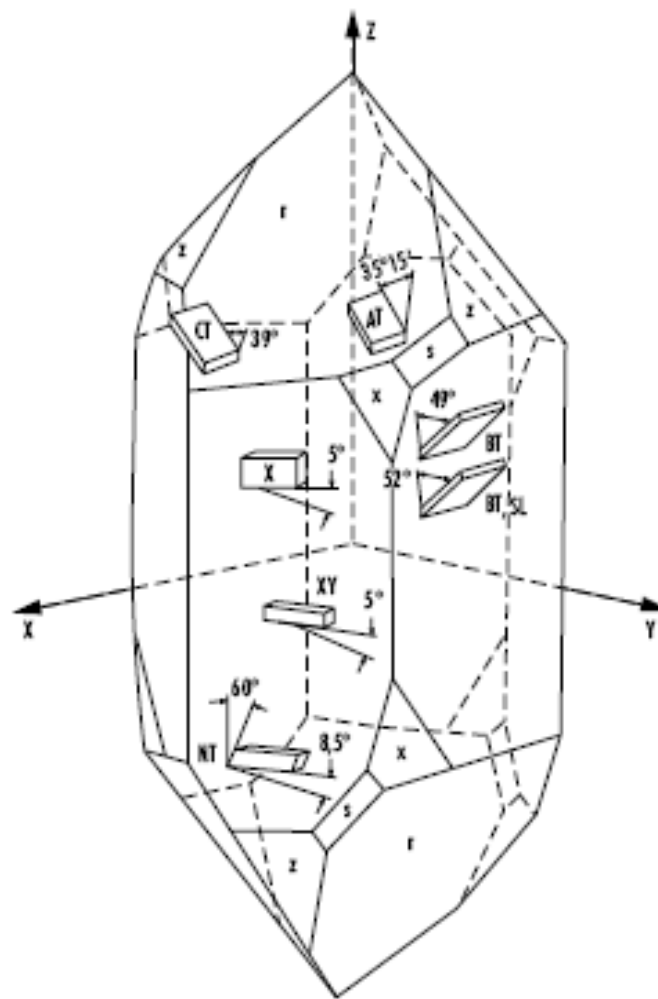
Obr. 3: Režim průhybu a denotace



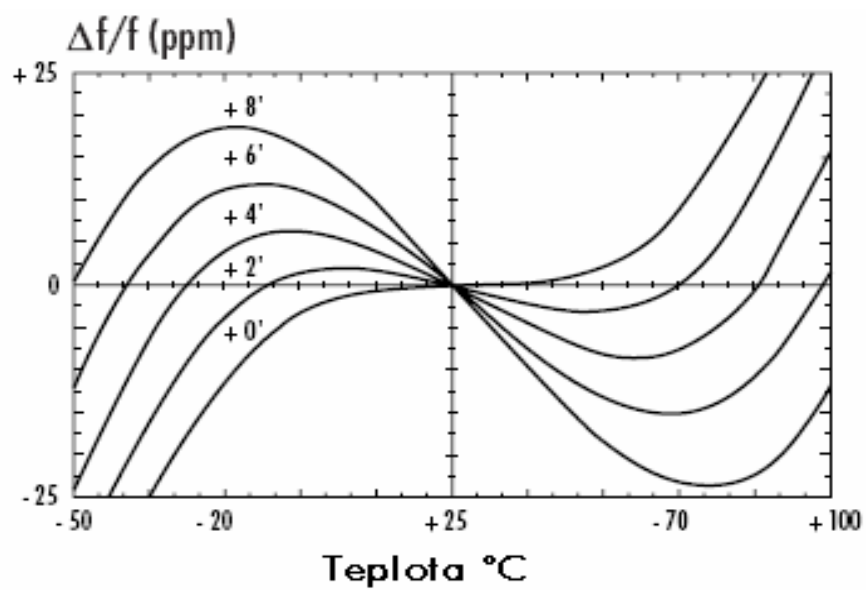
Obr. 4: Režim povrchového a šířkového posunu



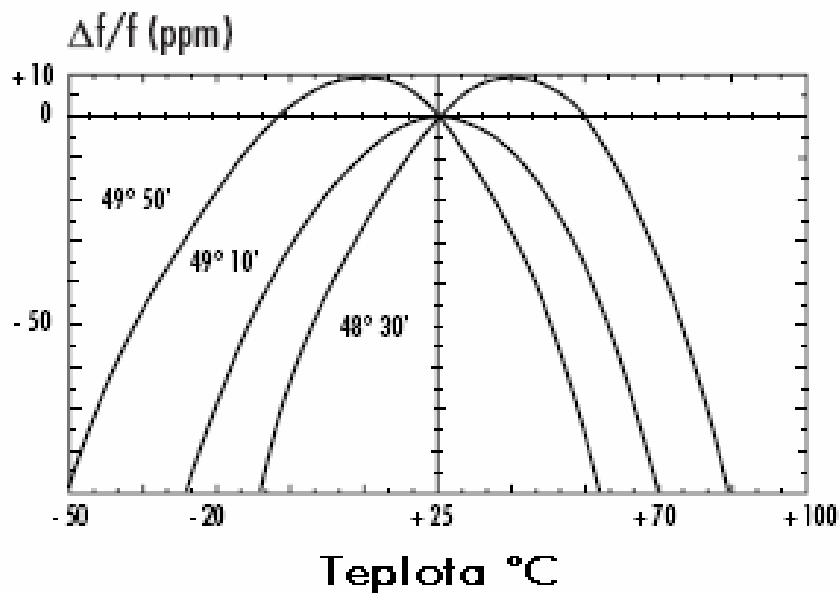
Obr. 5: Základní a harmonický režim namáhání na střiž



Obr. 6: Úhel řezů



Obr. 7: AT-řez



Obr. 8: Řezy - CT, DT, SL, X, XY, BT

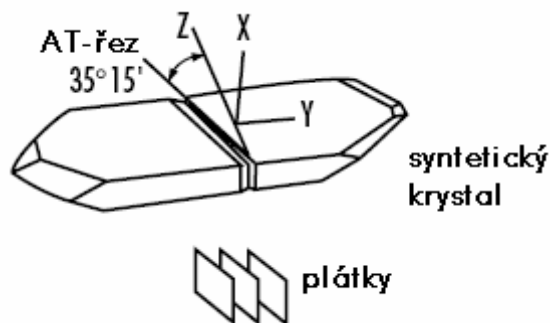
1.6 Výroba křemenného krystalu

- 1) Řez – řezání pilou na tenké plátky viz. Obr. 9
- 2) Lapování
- 3) Čištění
- 4) Kontrola a ověření orientace plátek, měření rentgenovým zářením
- 5) Zaoblování, zaokrouhlení – nyní označena tzv. prázdná místa
- 6) Čištění a moření prázdných míst
- 7) Základní deska – vakuové pokovení elektrod stříbrem nebo zlatem
- 8) Montáž – umístění krystalového rezonátoru, lepení stříbrnou epoxidovou pryskyřicí, určení spoje krystalové elektrody s objímkou krystalu
- 9) Konečná úprava frekvence vakuovým pokovením stříbrem či zlatem
- 10) Pečetění úchyty – odporový svár nebo se může svářet za studena pod suchou dusičnou atmosférou, aby se předešlo pozdější oxidaci elektrod

Během výroby se provádí další operace:

- Čištění
- Vysoké cyklické změny teplot
- Vakuové vypalování
- Kontrola frekvence a třídění

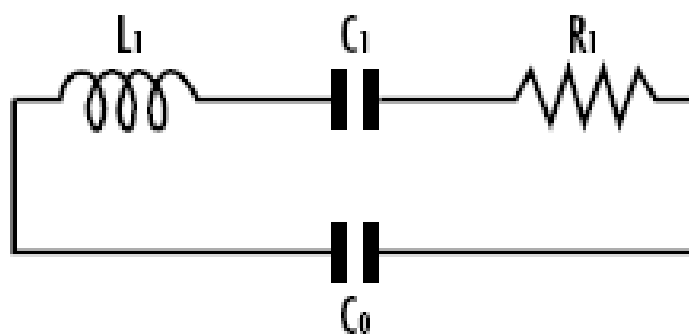
Pro výrobu kvalitních a stabilních křemenných krystalů je potřeba zajistit čistotu jednotlivých částí, minimální tlak na rezonátor a do výrobního procesu také zahrnout suchou dusičnou atmosféru v hermeticky uzavřeném obalu.



Obr. 9: Výroba tenkých plátek

1.7 Náhradní zapojení

Náhradní schéma zapojení krystalu, které je znázorněno na obrázku viz. Obr. 10, napodobující krystal v hlavním režimu kmitání. L_1 , C_1 , R_1 jsou veličiny známé jako pohybové parametry krystalu. Prvek C_0 nám představuje kapacitu vůči zemi, která vyplývá z odchylky kapacitní reaktance mezi vývody a kapacitní reaktance mezi elektrodami. C_0 může být měřena u frekvencí odstraněných z rezonancí jako skutečná provozní kapacita krystalu, též známá jako statická kapacitní reaktance. L_1 , C_1 , R_1 jsou elektrotechnicky rovnocenné k setrvačnosti, tuhosti a vnitřním ztrátám z mechanicky kmitající soustavy. Hodnota “Q“ z pohybové části v porovnání s LC obvodem je extrémně vysoká (50 000 ~ 500 000).



Obr. 10: Náhradní schéma zapojení

Přesným rozбором náhradního schéma zapojení můžeme odhalit několik charakteristických kmitočtů. V praxi je kvůli příliš vysokému Q-faktoru toto schéma dostačující k tomu, abychom uvážili pouze dva kmitočty – sériové a paralelní frekvence.

Sériová rezonanční frekvence:

$$f_s = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{L_1 C_1}} \quad (1)$$

Paralelní rezonanční frekvence:

$$f_p = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{\frac{C_0 C_1}{C_0 + C_1} L_1}} \quad (2)$$

Činitel jakosti:

$$Q = \frac{1}{2\pi f_s R_1 C_1} \quad (3)$$

V praxi je velice důležitý činitel:

$$r = \frac{C_0}{C_1} \quad (4)$$

Tento činitel (4) efektivně určí citlivost frekvenčního rozsahu krystalu ke změnám v externích parametrech obvodu. V závislosti na rozměrech a tvaru prázdných míst krystalu je hodnota “ r “ přibližně 200 pro základní režim AT-řezu krystalu nad 10 MHz (HC49/U) a 250 ~ 280 pro nízkou frekvenci, kde prázdná místa krystalu jsou částečně nebo plně zaplněna. Koeficient pro vyšší harmonickou oscilaci / vyšší tón krystalu se zvyšuje zhruba v poměru druhé mocniny uspořádání vyššího tónu. (n = uspořádání vyššího tónu).

$$r_n = r \cdot n^2 \qquad C_1 = \frac{C_0}{rn^2} \qquad (5)$$

Možná citlivost je největší pro vyšší základní kmitočtový režim krystalu.

1.8 Zavedení kapacitní reaktance

Mnoho prakticky zapojených oscilátorů využívá zavedené kapacity C_L zapojené do série. Při využití této kapacity je pracovní kmitočet krystalu posunut o hodnotu závislou na C_L , C_0 a C_1 . Na Obr. 11 jsou zobrazené průběhy kombinací sériového a paralelního zapojení obvodu.

- C_L zapojené paralelně ke krystalu – rezonanční frekvence f_r ovlivněna není, ale antirezonance f_a je posunuta směrem dolů ke kmitočtu f_L .
- C_L zapojené sériově ke krystalu – f_a je neovlivněné, ale f_r se pohybuje až k frekvenci f_L , odpor R_L je vyšší než R_1 .
- Hodnota f_L lze získat snadno tak, že:

$$f_L = f_r + f_r \frac{C_1}{2 \cdot (C_0 + C_L)} \qquad (7)$$

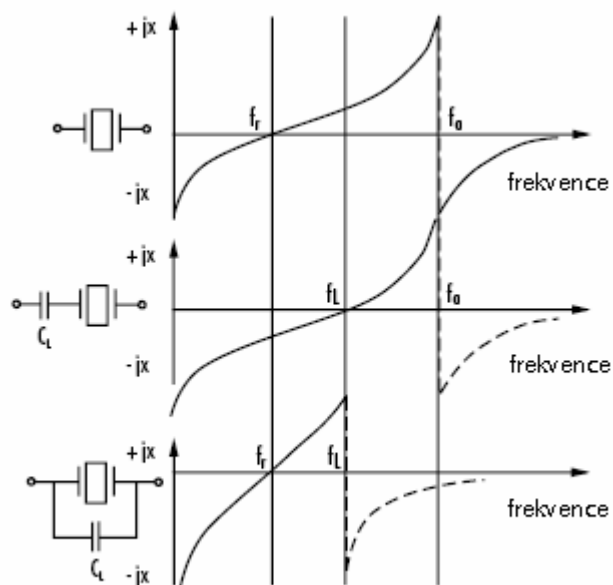
$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{f_L - f_r}{f_r} = \frac{C_1}{2 \cdot (C_0 + C_L)} \qquad (8)$$

$$R_L = R_1 \cdot \left(1 + \frac{C_0}{C_L}\right)^2 \qquad (9)$$

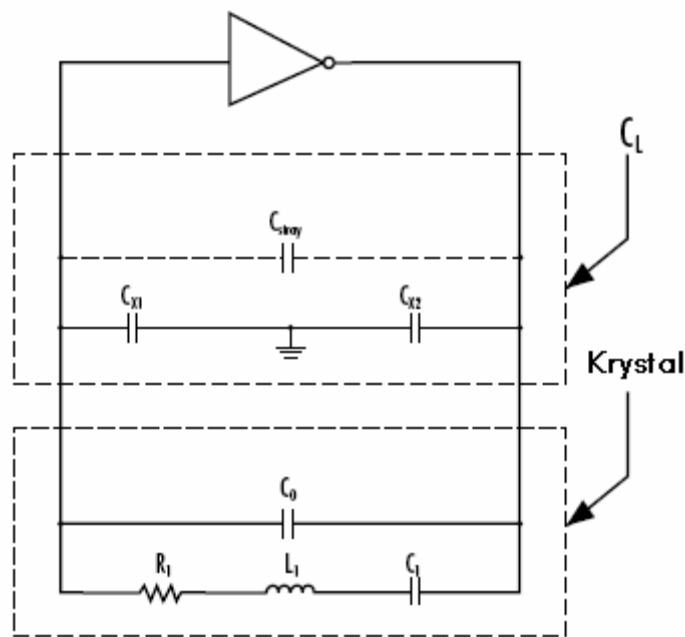
Standardní oscilátor s C_L , paralelně zapojeném s krystalem, je znázorněn na obrázku viz. Obr.12. Celkový odpor přicházející z vně krystalu je nazýván jako nákladová kapacitní reaktance (10). Výrobce krystalu potřebuje znát hodnotu C_L , aby mohl nastavit předepsanou frekvenci.

Nákladová kapacitní reaktance je dána:

$$C_L = \frac{C_{X1} \cdot C_{X2}}{C_{X1} + C_{X2}} + C_{ztrát.} \tag{10}$$



Obr. 11: Průběhy kombinací sériového a paralelního zapojení obvodu



Obr. 12: Standardní oscilátor s C_L , paralelně zapojeném s krystalem

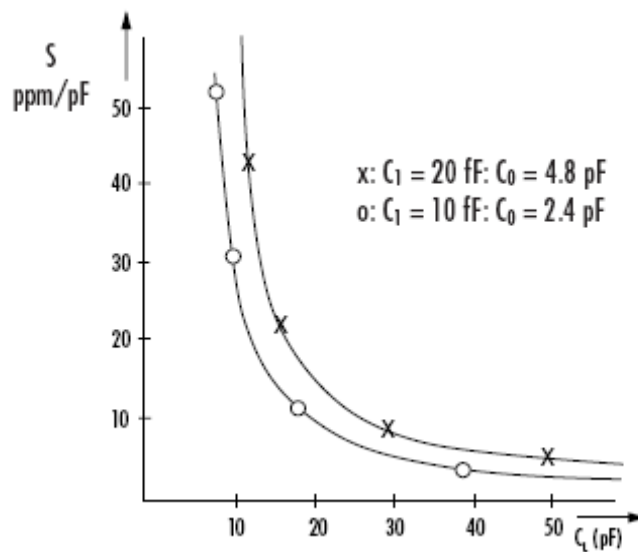
1.9 Přípustná citlivost

Citlivost pracovní frekvence (11) vzhledem k malým změnám C_L .

$$S = \frac{d\left(\frac{\Delta f}{f_r}\right)}{dC_L} = -\frac{C_1}{2 \cdot (C_0 + C_L)^2} \quad (11)$$

Tato rovnice (11) ukazuje přímou závislost parametru S na C_1 . Pro vysokou frekvenci krystalu v základním režimu může být parametr S vyšší než -20ppm/pF , zvláště pro nízké hodnoty C_L , viz. Obr.13. Pro vysoký vyšší tón je citlivost menší než pro základní režim systému kvůli mnohem nižší hodnotě C_1 , než je obvyklá. Možný rozsah mezi dvěma nákladovými kapacitními reaktancemi je dán vztahem (12).

$$D_{L1/L2} = \frac{f_{L1} - f_{L2}}{f} = \frac{C1 \cdot (C_{L2} - C_{L1})}{2 \cdot (C_0 + C_{L1}) \cdot (C_0 + C_{L2})} \quad (12)$$

Obr. 13: Parametr S pro nízké hodnoty C_L

1.10 Stupeň řízení

Při objednávání krystalů by měl zákazník specifikovat požadovanou úroveň řízení. Krystaly mohou být ve výrobním procesu nastaveny na požadovanou úroveň, kde jsou vyloučeny problémy, které by se mohly vyskytnout pod nejnižší řízenou úrovní. Pro všechna zapojení oscilátoru je doporučený maximální stupeň řízení 100 MHz. V určitém indukčním odporu může být ztrátový výkon přibližně dán vztahem (13).

$$P = I^2 \cdot R_L \quad R_L = R_1 \cdot \left(1 + \frac{C_0}{C_L}\right)^2$$

$$P = \frac{U^2}{R_1 \cdot \left(1 + \frac{C_0}{C_L}\right)^2} \quad (13)$$

1.11 Doba ustalování křemenného krystalu

Ustalování krystalu je definováno jako frekvenční přechod na jistou a spolehlivou periodu. Zkouška stability je prováděna podle normy DIN 45103. Běžná doba tzv. “stárnutí” pro komerčně využívané krystaly je popsána vztahem (14).

$$\frac{\Delta f}{f} \leq \pm 5 \text{ ppm / rok} \quad (14)$$

1.12 Rušivé odezvy

Rušivé odezvy jsou další rezonanční frekvence, které jsou přítomné u přibližné hodnoty pracovní frekvence. Frekvenční rozdíly mezi pracovní frekvencí a rušivou odezvou jsou obvykle celkem malé. Pro speciální aplikace je nezbytné časem tyto odezvy zmírnit přepočítáním hodnoty C_1 . Vypočtená hodnota pro tlumení je udána v dB následujícím vztahem (15).

$$a_{NW} = 20 \log \frac{R_{NW}}{R_1} \quad (15)$$

1.13 Způsoby měření parametrů křemenného krystalu

a) *Aktivní metoda: (oscilátor)*

Parametry křemenného krystalu: rezonanční frekvence f_r , pohyblivý odpor R_1 (18), pohyblivá kapacita C_1 (16), pohyblivá indukce L_1 (17) a zátěžová rezonance f_L mohou být měřeny pomocí aktivní metody. Tato měřicí metoda je velice rychlá a levná. Protože má tato metoda svá omezení, není vhodná pro požadavky s tolerancí větší než $\pm 10 \text{ ppm}$.

$$C_1 = \frac{2 \cdot (f_L - f_r)}{f_r} \cdot (C_0 + C_L) \quad (16)$$

$$L_1 = \frac{1}{4\pi^2 f_r^2 C_1} \quad (17)$$

$$R_1 = R_1 \cdot \left(1 + \frac{C_0}{C_L}\right)^2 \quad (18)$$

b) *Pasivní metoda: (dvojnásobná π -sít')*

Tato metoda, viz. Obr. 14, je popsána normou DIN 45105 částí 7, IEC pub 302. Při zkratování kovem je prázdné místo nebo bezindukční rezistor v π -síti měřičem fáze, přizpůsobený nulové fázové podmínce mezi U_2 a U_1 . U_2 může být pak určený pro hodnotu požadovanou stupněm řízení.

System krystalu nyní může být dán do π -sítě. Frekvence je pak nastavená pro vytváření nulové fáze. Tato frekvence je definována rezonanční frekvencí systému krystalu. Hodnota pohybového odporu může být určena podle vzorce níže (20), kde U_{2K} je napět'ový zkrat, U_2 je napětí na krystalu, U_1 je měřené referenční napětí.

$$P_C = R_1 \times U_2^2 \times 4,79 \times 10^{-2} \quad (19)$$

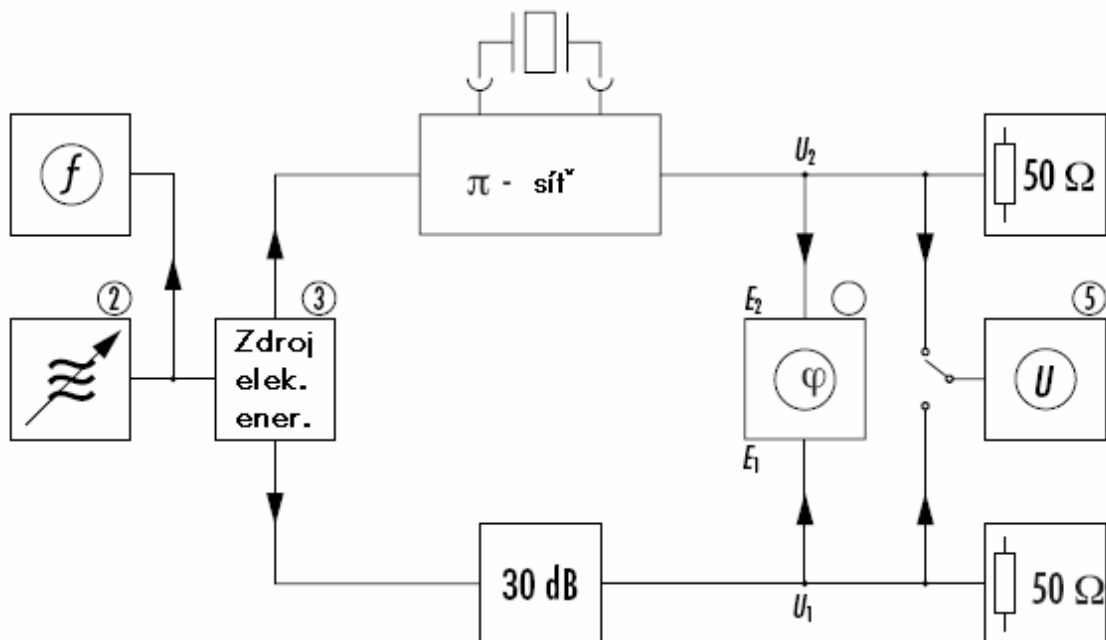
$$R_1 = 25 \times \left[K \cdot \frac{U_{2K}}{U_{1K}} - 1 \right] \quad (20)$$

$$K = \frac{U_{2K}}{U_{1K}} \approx 1 \quad (21)$$

$$C_1 = \frac{\Delta f \cdot (\pm \varphi)}{2\pi \cdot f_r^2 \cdot R_{eff} \cdot \tan \varphi} \quad (22)$$

$$R_{eff} = R_1 + 25 \quad (23)$$

$$L_1 = \frac{R_{eff}}{2\pi \cdot \Delta f \cdot (\pm \varphi)} \cdot \tan \varphi \quad (24)$$

Obr. 14: Pasivní metoda, dvojnásobná π -sít'

1.14 Sauerbreyova rovnice

Sauerbreyova studie, z které vychází tzv. Sauerbreyova rovnice (25) ukázala, že kmitočtový posun rezonátoru křemenného krystalu je přímo úměrný jeho zatížení. Sauerbreyova práce je všeobecně považována za průlom a první krok k novému kvantitativnímu nástroji pro měření velmi malého množství hmoty, tj. křemenné mikrováhy – QCM [3].

Tato rovnice (25) vyjadřuje vztah mezi změnou kmitočtu piezoelektrického krystalu křemene se změnou hmoty na krystalovém senzoru,

$$\Delta f = \frac{-\Delta m f^2}{A \sqrt{\rho_q \mu_q}} \quad (25)$$

kde f je rezonanční frekvence krystalu, A je aktivní oblast krystalu, což je oblast mezi elektrodami krystalu, ρ_q je hustota křemenného krystalu a μ_q je modul pružnosti ve smyku krystalu.

Sauerbreyova rovnice byla určena pro kmitání na vzduchu a platí pouze pro vybrané látky měřené krystalovým rezonátorem. Ukázalo se, že křemenný krystal mikrovah může pracovat i v kapalině, kde je pozorovatelná viskozita související s rezonanční frekvencí a kde potom platí vztah (26),

$$\Delta f = -\Delta m f^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\eta_l \rho_l}{\pi \rho_q \mu_q} \right) \quad (26)$$

kde ρ_l je hustota kapaliny a η_l je viskozita kapaliny.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

2 PIEZOELEKTRICKÝ MIKROVÁHOVÝ SENZOR

QCM100 a QCM200 jsou přesné křemenné krystaly, mikrováhové systémy určené pro sériové viskozitní měření při procesech, které nastávají uvnitř nebo v těsné blízkosti povrchů či v tenkých vrstvách [5].

Řada QCM měří rozdíl rezonančních frekvencí a odporu AT-řezu křemenného krystalu. Rezonující měnič frekvencí je jako lineární funkce nahromaděná z materiálu, který je vložen na povrch krystalu. Odpor rezonance se mění s viskoelasticitou materiálu, což je tenká vrstva nebo kapalina v kontaktu s povrchem krystalu.

Jako gravimetrický nástroj může QCM100 nebo QCM200 měřit hmotu v rozsahu od mikrogramů po zlomek nanogramu s hranicí citlivosti odpovídající submonomolekulárním vrstvám atomů. Měřením náhradního odporu můžeme vyšetřovat viskozitu a elasticitu měřených vzorků, tenkých vrstev či kapalin. Ty vytvoří změny pozorovatelné jako fázové přechody a příčné vazby v reálném čase. Elektronika QCM je specificky navržena k tomu, aby ovládala velké zatížení (až 5 k Ω). Práce s tímto přístrojem je ideální pro studium tenkých vrstev a vysoce viskózních kapalin.



Obr. 15: Mikrováhové systémy QCM100 a QCM200

2.1 Mikrováhový systém QCM200

QCM200 je samostatný přístroj s vestavěným čítačem pulsů a ohmmetrem. Měřená frekvence a odpor jsou zobrazeny na displeji, kde je analogový výstup úměrný k frekvenci. QCM200 může být ovládaný pomocí předního panelu nebo pomocí PC využívající rozhraní RS-232. Pro získávání informací a jako ovládací software v reálném čase lze použít vhodný software kompatibilní s operačními systémy Windows a Macintosh. Obě veličiny

tj. frekvence a odpor mohou být sledovány a vykresleny najednou. Stabilita a vysoká přesnost dělají z QCM200 ideální nástroj pro spoustu experimentů. Pro speciální aplikace vyžadující optimální dlouhodobou frekvenční stabilitu a přesnou časovou základnu, tak jako FS725 Rubidium Frequency Standard, mohou křemenné mikrováhy být připojeny k externímu 10 MHz vstupu.

2.1.1 Elektronika QCM

Specifický obvod pro automatické řízení zisku pomůže křemennému krystalu s požadovaným signálním rozkmitem překonat viskoelastické ztráty a dosáhne sériových rezonancí. Zároveň monitoruje energii rozptýlenou senzorem, který je využit pro určení předřadného odporu krystalu. Elektronika poskytuje energii regulátoru krystalového oscilátoru a obsahuje potenciometr pro kompenzaci kapacitního odporu. Správná kompenzace kapacitního odporu je velice důležitá k tomu, aby se zaručila správná sériová rezonance krystalového oscilátoru a aby se odstranily chyby frekvence a rezistence. Číslicový regulátor QCM200 také obsahuje čítač pulsů pro přesná měření frekvence s rozlišením 0,01 Hz a ohmmetr s 5 číslicemi a s rozsahem 0 až 5000 Ω .

2.1.2 Krystaly, objímky a průtoková kyveta

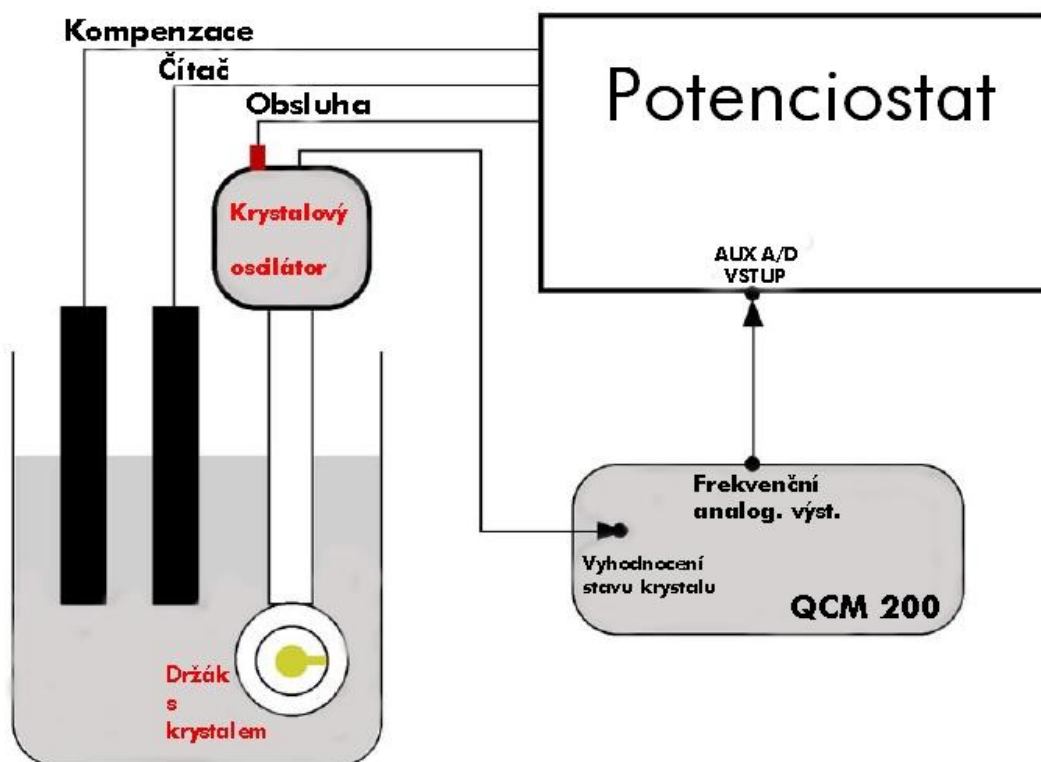
QCM100 a QCM200 užívají rezonanční frekvenci 5 MHz, průměr senzoru 25,4 mm, AT-řez křemenného krystalu a polovodičový plátek s kruhovými elektrodami po obou stranách. Krystaly jsou dostupné v kombinaci s různými druhy materiálů. Objímka krystalu je stabilní, kompaktní a snadno použitelná pevná součást. Objímka a všechny krystaly se mohou používat v kapalných nebo plyných prostředích. Přídavná axiální průtoková kyveta viz. Obr. 16, která se upevňuje ke standardní objímce krystalu poskytuje snadný způsob, jak připojit ke QCM průtok k systémové analýze.



Obr. 16: Průtoková kyveta a senzor

2.1.3 EQCM

Objímka krystalu je navržena tak, že pouze přední elektroda je při měření v kontaktu s plyny nebo s kapalinami, jak je požadováno v EQCM experimentech. Vodivé kovové těsnění, což je vlastně cyklicky přetáčená elektroda, umožňuje spojení přední části elektrody se zadní částí krystalu. Tato vlastnost, v kombinaci s analogovým frekvenčním výstupem a transformátorovou izolací mezi elektrodami krystalu a obvodem oscilátoru, činí QCM100 a QCM200 prakticky slučitelné se všemi potenciostaty. Potenciostat je zařízení, které udržuje konstantní potenciál.



Obr. 17: EQCM experiment

Typický EQCM experiment je znázorněn na obrázku, viz. Obr. 17, kde pouze čelní plocha elektrody krystalu je vystavena kontaktu s daným roztokem. Tato elektroda je také izolovaný transformátor, který je žádaný pro EQCM operace. Frekvenční analogový výstup QCM je připojený k A/D vstupu potenciostatu. Všestranný QCM200 může být snadno integrován do uživatelského 5 MHz krystalu umístěného v EQCM.

2.1.4 V laboratoři

QCM100 a QCM200 jsou cenné výzkumné pomůcky vhodné pro využití od prosté povrchní vědy až po elektrochemii. Měření frekvence a odporu může být prováděno jak za podmínek plynného tak i kapalného skupenství. Na krystaly křemene mohou být nanášeny tenké vrstvy hmoty včetně organických polymerů, vodíků, hydrogelů, sloučenin keramických látek, biomolekul, bakterií a živých buněk. To poskytuje neomezený potenciál pro vývoj nových plynů a biologických senzorů.

Mikrováhy křemenného krystalu QCM100 nebo QCM200 jsou základním doplňkem biologické laboratoře. Údaje ze sad QCM obdržené z dalších technik jako rezonance povrchové plazmy (SPR) a mikroskopie atomové síly (AFM) pomáhají analýzám složitých biologických vzájemných ovlivňování.

2.1.5 Software pro QCM200

Windows/Mac programové vybavení přiložené k QCM200 usnadňuje dálkové ovládní a zjednodušuje získávání informací.

Pro má měření jsem využíval program VEE Pro, který nabízel lepší možnosti než software, který je standardně dodáván ke QCM.

2.1.6 Vhodné aplikace pro práci s QCM

- Imunologické senzory
- Sorpční senzory
- Analyzátoři vlhkosti
- Monitorování částic
- Monitorování znečištění
- Měření mocenství
- Vodíková absorpce na kovových vrstvách
- Utváření bublin
- Výzkum redukčních a vodivých polymerů
- Charakterizace dvojité vrstev
- Studia koroze
- Studia povrchových oxidací
- Studie DNA a RNA hybridizace
- Reakce protilátek
- Adsorpce proteinu
- Vyhledávání virů, bakterií, savčích buněk

2.1.7 Technické údaje o QCM200

Frekvenční měření

Tabulka I: Měření frekvence

Zobrazení	<i>Rozlišení</i>	0,01 Hz (10s základna)
		0,1 Hz (1s základna)
		1,0 Hz (0,1s základna)
	<i>Časová základna</i>	0,1s, 1s, 10s, uživatelsky definovatelná
Měření (interní časová základna)	<i>Stabilita</i>	$< 2 \times 10^{-9}$
	<i>Přesnost</i>	$\pm 1,5$ ppm
Analogový výstup	<i>Δf - výstup</i>	± 10 V plný rozsah (20-bit)
	<i>Rozsahy</i>	± 200 kHz, ± 100 kHz, ± 50 kHz, ± 20 kHz, ± 10 kHz, ± 5 kHz, ± 2 kHz
Frekvenční výstup	<i>Frekvence</i>	5 MHz (nominální)
	<i>Úroveň</i>	TTL (stojatá vlna)
	<i>Impedance zdroje</i>	50 Ω

Kapacitní odpor

Tabulka II: Kompenzace kapacitního odporu

Kompenzace kapacitního odporu	<i>Rozsah</i>	10 pF až 40 pF (nom. 20 pF)
	<i>Limit</i>	0,01 pF

Křemenný krystal

Tabulka III: Parametry křemenného krystalu

Křemenný krystal	<i>Frekvence</i>	5 MHz, AT-řez, plocha-plocha
	<i>Průměr</i>	1 inch (2,54 cm)
	<i>Elektrody</i>	Cr/Au (Ti/Pt, Ti/Au)

Rezistenční měření

Tabulka IV: Měření rezistence

Zobrazení	<i>Rozlišení</i>	0,001 Ω pro $R < 100 \Omega$
		0,01 Ω pro $100 \Omega \leq R < 1000 \Omega$
		0,1 Ω pro $1000 \Omega \leq R < 5000 \Omega$
	<i>Rozsah</i>	0 až 5000 Ω
Vodivost - výstup	<i>Rezistence</i>	$R = 10,000 \times (10^{-V_c/5}) - 75 \Omega$
	<i>Rozsah rezistence</i>	0 až 5000 Ω
	<i>Napájení</i>	0 až 10,625 VDC
	<i>Impedance</i>	1 k Ω

QCM200

Tabulka V: Fyzické parametry QCM200

Fyzické parametry	<i>Analogové konektory</i>	BNC
	<i>Komunikace</i>	RS-232, 9600 baud
	<i>Pracovní teplota</i>	0 °C až 40 °C
	<i>Napájení</i>	15W, 100/120/220/240 VAC, 50/60 Hz

3 MĚŘENÍ

Všeobecně lze stanovit tři nejdůležitější pravidla pro měření s QCM:

- První předpoklad pro správná a přesná měření kapalin, jejich různých a nestálých tenkých vrstev nebo plynných fází je správná kompenzace kapacitního odporu.
- Kompenzace a změna kapacitního odporu by měla být zkontrolována a přizpůsobena vůči okolí krystalu a musí být provedena v aktuálním měřicím prostředí se zapojeným krystalem včetně objímky.
- Objímka s krystalem by měla být ve vodorovné poloze, aby byl měřicí krystal stejnoměrně zatížen a zbytečně tím nevznikaly šумы.

Základem úspěchu celého měření bylo vhodně vybrat nejen měřený chemický systém, ale především software pro monitorování jeho průběhu. Jako nejvhodnější programové prostředí pro práci s piezoelektrickým mikrováhovým snímacím prvkem se ukázalo použití softwaru od firmy Agilent programu VEE Pro a využil jsem jeho poslední dostupnou verzi 7.5. Jedná se o relativně jednoduchý software, ve kterém si lze vytvořit program, včetně grafického prostředí podle individuální potřeby. Veškeré nastavení a ovládání se odehrává právě v tomto softwaru, který zároveň naměřená data zapisuje a ukládá do textového souboru. Program jsem dále upravil tak, aby bylo možné na dvou grafech pozorovat změnu frekvence krystalu a odporu jeho povrchu (viz. Obr.18). Nezbytnou samozřejmostí je i nastavení periody vzorkování a doby, po kterou software měří. Na vlastní vyhodnocení naměřených dat jsem využil software od firmy MathWorks, program Matlab ve verzi 6.5. Programem jsem načítal zapsaná data z textového souboru a následně jej vykresloval do grafu. Pro získání matematického modelu jsem vykreslené křivky aproximoval dle následující rovnice (25).

$$F = D - A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (25)$$



Obr. 18: Ukázka z programu VEE Pro, pro automatizovaný záznam měřených dat

3.1 Vhodný chemický systém pro měření

Vhodným chemickým systémem pro měření se rozumí takový systém, na kterém lze pomocí piezoelektrického senzoru QCM pozorovat změny frekvence krystalu a tzv. náhradního odporu jeho povrchu, respektive tenké vrstvy zlata na povrchu jeho elektrod. Na začátek měření, seznámení se a ověření funkcí senzoru QCM jsem raději volil jednodušší chemické systémy, běžně dostupné látky. Piezoelektrický mikrováhový senzor výborně snímá hmotnostní difference měřených vzorků, proto jsem volil takové látky, které se velmi rychle vypařují. Na senzoru tímto dochází k nezanedbatelnému úbytku hmotnosti a úměrně tomu i ke snižování odporu povrchu krystalu. Veškerá měření jsem prováděl ve školní laboratoři za běžných provozních podmínek laboratoře.

3.2 Výsledky jednotlivých měření

Jako vhodný chemický systém jsem vybral běžně dostupné látky, jejichž vlastnosti jsou popsány v tabulce, viz. Tabulka VI. Látky jsem na mikrováhový senzor nanášel za normálního tlaku a teploty, která se v laboratoři pohybovala okolo 20 °C. Teplota v laboratoři se nepatrně měnila s počasím a také záleželo na tom, jakým způsobem bylo vyřešeno větrání místnosti v době měření. Měřené látky jsem na mikrováhový senzor nanášel pomocí pipety, řádově v množství od 10 do 50 μl . Periodu vzorkování, která byla zajištěna softwarem, jsem volil individuálně a většinou stochasticky v závislosti na těkavosti a rychlosti odpařování konkrétní látky. Obecně lze říci, že čím rychleji se měřená látka byla schopna odpařit tím menší byla i perioda, aby se co možná nejlépe zaznamenal průběh probíhajících změn. Odpařování jednotlivých látek je také závislé na měrném výparném teple r . Matematický model, který jsem získal aproximací pomocí již zmíněné rovnice (25), jsem srovnával právě s měrným výparným teplem, zapsaným v tabulce, viz. Tabulka VI.

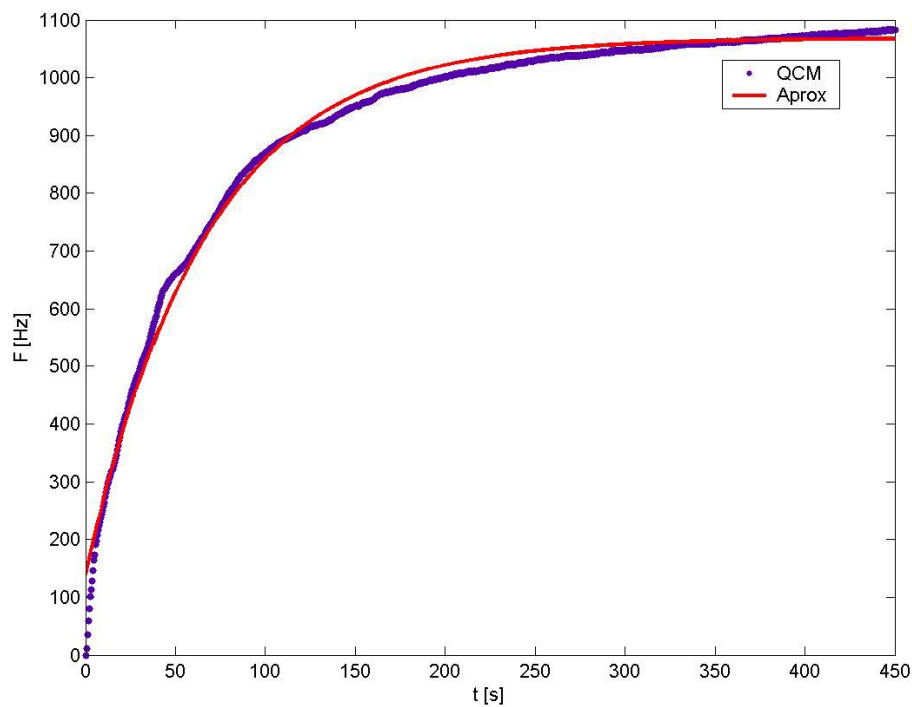
Tabulka VI: Měřené chemické systémy [2].

<i>Látka</i>	<i>Chemický vzorec</i>	<i>Hustota</i> ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	<i>Měrné výparné</i> <i>teplo</i> r [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]	<i>Celkový čas</i> t [s]
<i>Tech. benzín</i>	-	725	325	450
<i>Ethanol</i>	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	789	925	300
<i>Aceton</i>	CH_3COCH_3	791	554	200
<i>Voda</i>	H_2O	998	2100	~8000
<i>Slivovice</i>	-	-	-	120
<i>Hykol</i>	-	-	-	~2000-2500
<i>Tuk</i>	-	920	-	~5000

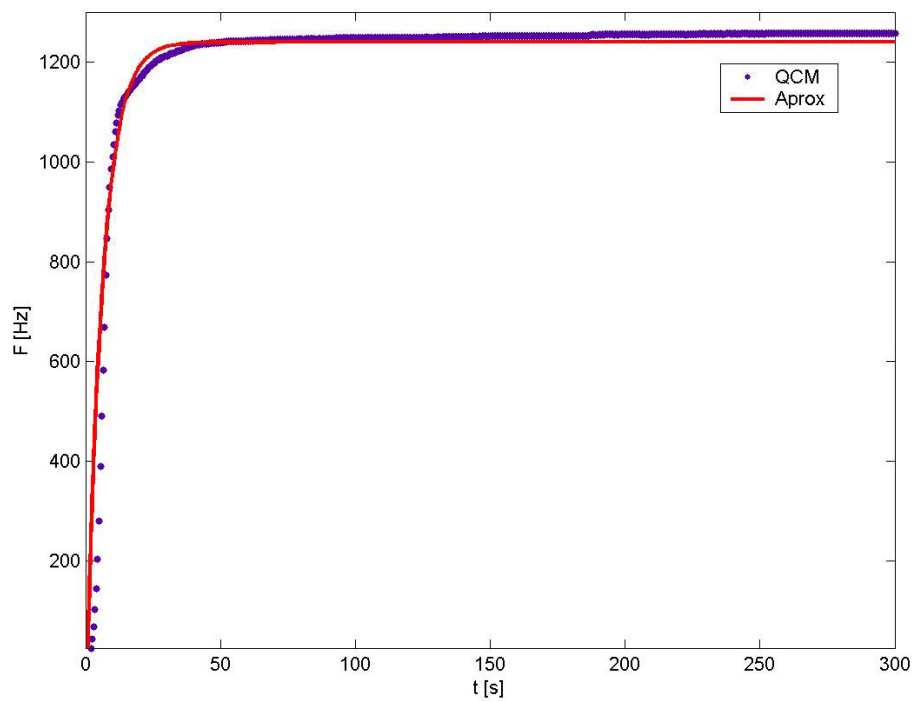
Celkový čas – je čas, po který jsem pozoroval hmotnostní úbytky měřené látky, délka trvání měření. U tuku je to doba, která uplynula, než tuk zcela ztuhl. U hykolu je to doba potřebná k průběhu celé síťovací reakce a závisí na množství použitého síťovadla.

3.2.1 Měření u rychle odpařujících se kapalin

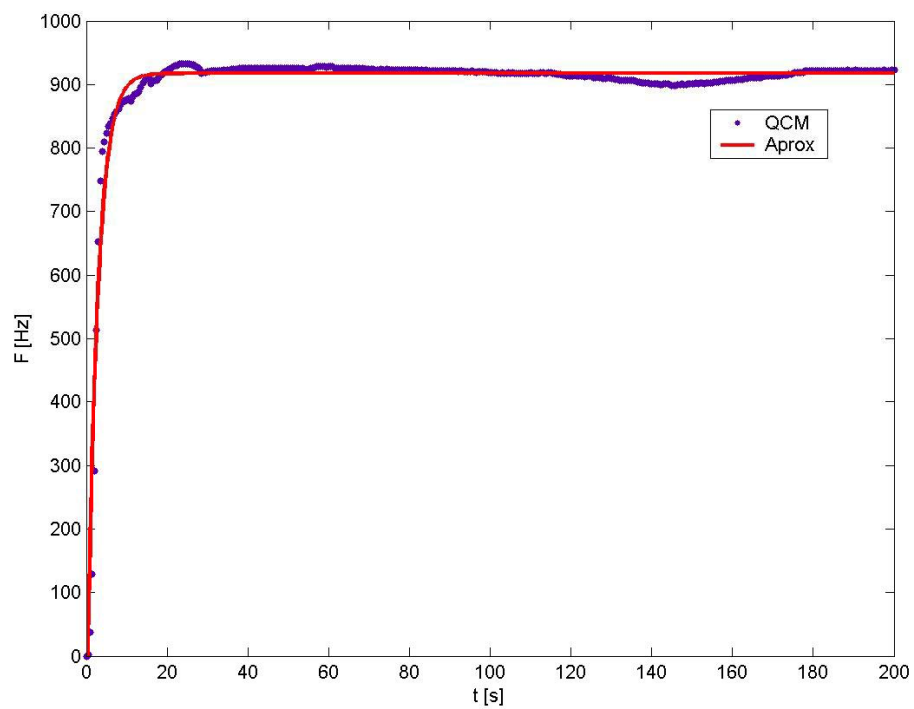
Technický benzín (Obr.19), Ethanol (Obr.20) a Aceton (Obr.21) jsou látky těkavé, bezbarvé, vysoce hořlavé a hlavně se velice rychle odpařují. Tato vlastnost se mi hodila na základní seznámení a ověření funkce celého systému. Na senzor jsem nanášel množství od 10 do 20 μl a doba potřebná k odpaření se pohybovala v řádech několika málo minut. Byla provedena série měření a na obrázku je vždy vybráno jedno z nich. Výsledky měření jsou pro lepší vyhodnocení a porovnání mezi sebou normovány tak, že jejich počátek je v 0, tzn. že jsem neuvažoval počáteční stavy a stavy bezprostředně po nanesení látky na senzor.



Obr. 19: Technický benzín, frekvenční závislost na čase



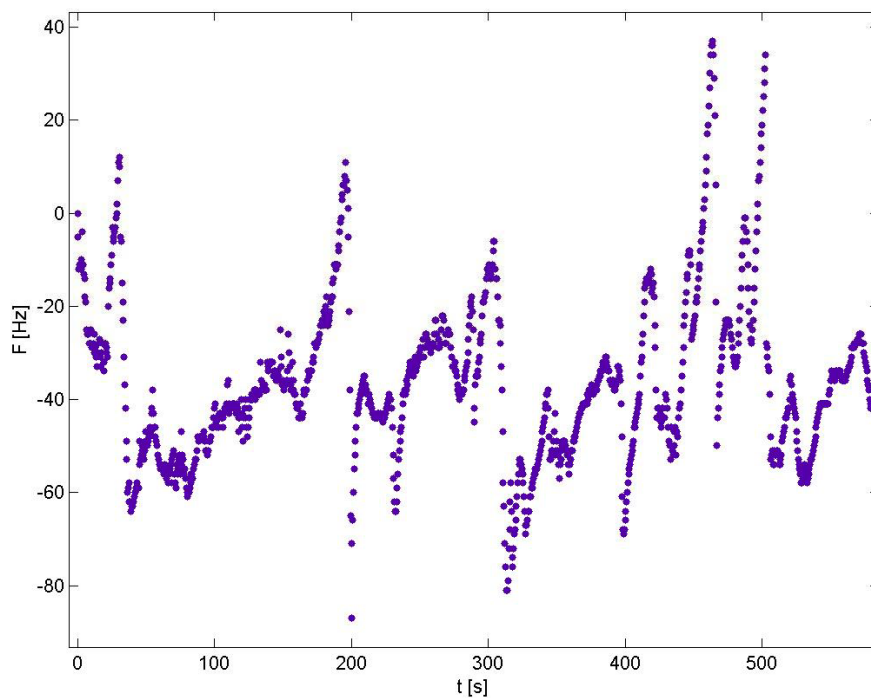
Obr. 20: Ethanol, frekvenční závislost na čase



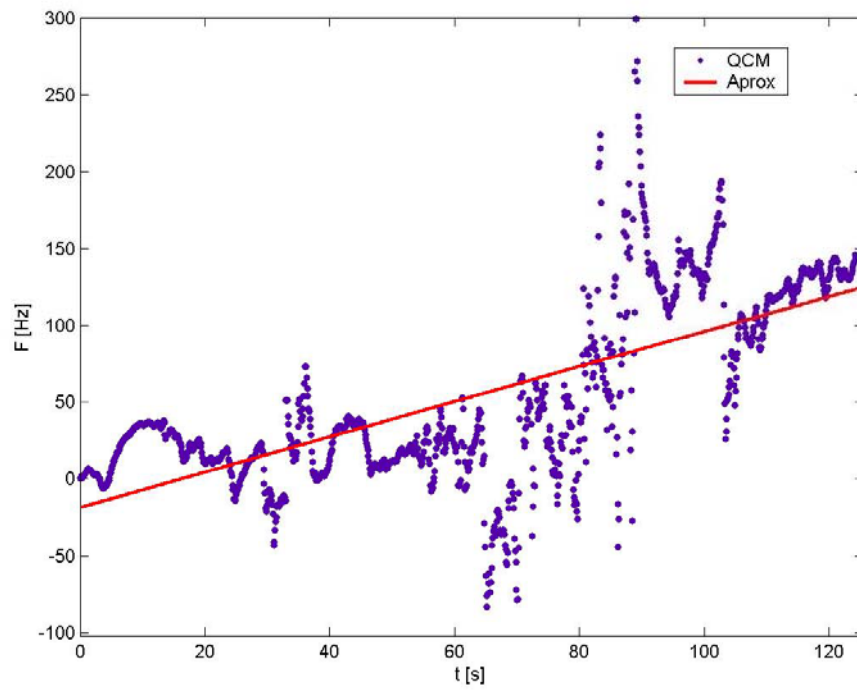
Obr. 21: Aceton, frekvenční závislost na čase

3.2.2 Měření vzorků vody, slivovice a tuku

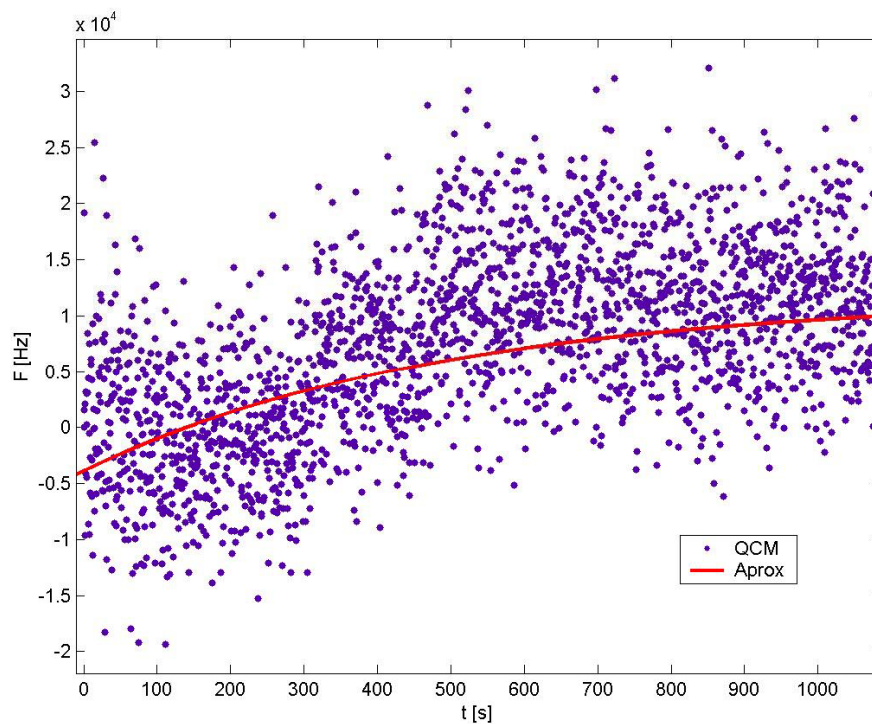
Voda (Obr.22), slivovice (Obr.23) a tuk (Obr.24) jsou látky, mezi kterými lze těžko najít nějakou přímou souvislost. Spojuje je však jedna vlastnost a to, že měření těchto látek nevyšlo tak, aby mohl být nalezen vhodný aproximovatelný matematický model. U vody je navíc problém, že doba potřebná k odpaření je příliš dlouhá a tak měření bylo prováděno vždy přes noc s periodou vzorkování v minutách. Slivovice se odpařovala v řádech minut a měření jsem prováděl obdobně jak u látek popsanych v předešlé kapitole 3.2.1. Pro měření tuku jsem použil tuk na pečení značky Hera a nejprve jsem ho rozehrátý nanesl na senzor a potom pozoroval frekvenční závislost při jeho tuhnutí. Výsledky jednotlivých měření jsem z důvodu vyhodnocení opět znormoval tak, aby jejich počátek byl v 0, tzn. že jsem neuvažoval počáteční stavy a stavy bezprostředně po nanesení látky na senzor.



Obr. 22: Voda, frekvenční závislost na čase



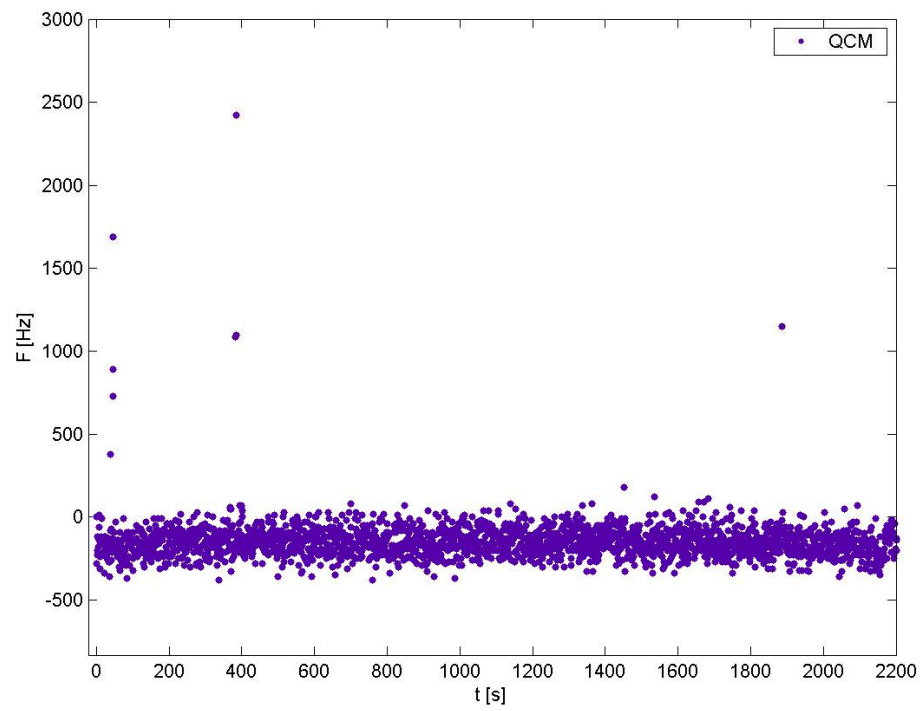
Obr. 23: Slivovice, frekvenční závislost na čase



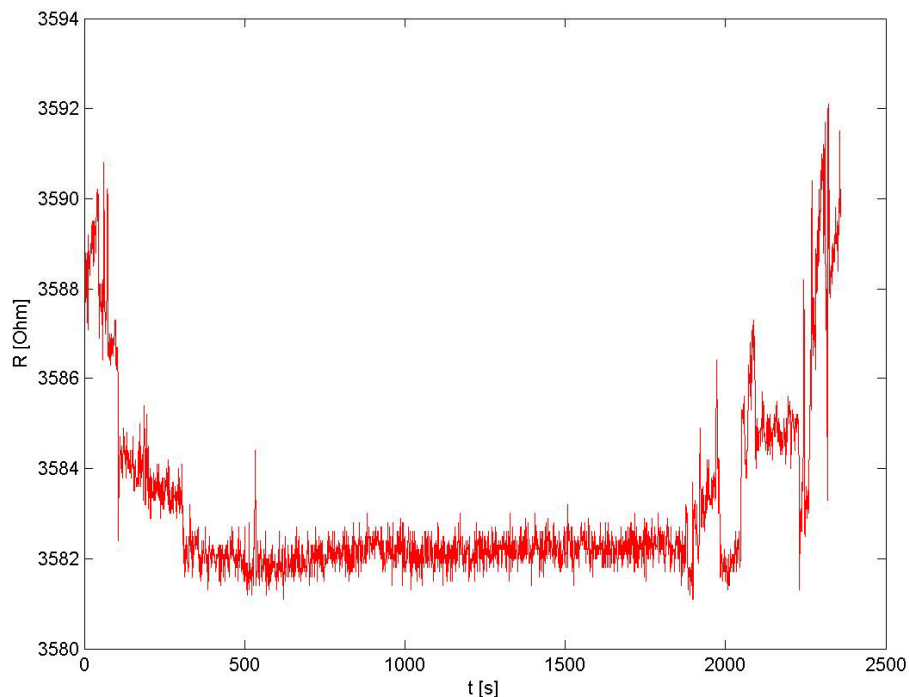
Obr. 24: Tuk, frekvenční závislost na čase

3.2.3 Měření vzorku hydrolyzovaného kolagenu s glutaraldehydem

Hydrolyzovaný kolagen, obchodně označený jako Hykol, který jsem měl k dispozici, tvoří tři vzorky a jsou rozděleny podle viskozity v jaké byly namíchaný z práškového Hykolu E. Příprava vzorku na měření probíhala tak, že jsem z nádoby odebral Hykol a na hliníkové fólii navážil určité množství, které jsem poté smíchal s poměrným množstvím síťovadla. Jako síťovadlo jsem použil glutaraldehyd (GTA). Vše jsem důkladně rozmíchal plastovou tyčinkou a bezprostředně potom nanest na mikrováho- vý senzor. Na senzoru probíhala síťovací reakce, jejíž doba byla závislá na množství použitého síťovadla. Provedl jsem sérii měření pro různé koncentrace hykolu a pro různé množství přidaného síťovadla, a na obrázcích viz. Obr. 25 a Obr. 26 je jako příklad uká- záno jedno z nich. Naměřená data nebylo možné aproximovat podle vztahu (25), neboť výsledek neutvořil smysluplnou křivku a také se vyskytly nevysvětlitelné poruchy měření. Výsledky jednotlivých měření jsem z důvodu vyhodnocení opět znormoval tak, aby jejich počátek byl v 0, tzn. že jsem neuvažoval počáteční stavy a stavy bezprostředně po nanesení látky na senzor.



Obr. 25: Hykol ($c = 55\%$), frekvenční závislost na čase



Obr. 26: Hykol ($c = 55\%$), závislost náhradní rezistence na čase

3.3 Rozbor výsledků

Naměřená data jsem pomocí programu MatLab vyhodnotil, aproximoval dle rovnice, viz. vztah (25), a vypočtené hodnoty zapsal do tabulky, viz. Tabulka VII, spolu s výparným teplem. Z každé měřené látky jsem pro vizualizaci vybral jeden nejlepší výsledek, což je pouze zlomek všech naměřených dat. Nejlépe se měření provádělo s látkami popsanými v kapitole 3.2.1. Doba potřebná k jejich měření se pohybovala v délce minut a výsledky byly téměř všechny dobře vyhodnotitelné. Co se týče vody, viz. kapitola 3.2.2, měření bylo nutno z důvodu časového vytížení laboratoře provádět vždy přes noc a proto nebyl proveden potřebný počet opakování měření. Měření slivovice jsem prováděl podobně jako měření ethanolu popsané v kapitole 3.2.1, ale výsledky nesplnily očekávání, že se slivovice bude chovat podobně jako ethanol. Také bez věrohodných výsledků jsem ze zajímavosti provedl měření tuhnutí tuku, který jsem předtím rozehrál a vytvořil tak kapalinu. Tímto experimentem jsem se chtěl přiblížit k parametrům gelu, ale pravděpodobně se více jak o frekvenční změny krystalu jedná o změnu viskoelasticity a tím i odporu povrchu elektrod krystalu, kterým jsem se v takovém rozsahu nezabýval.

Zvláštní kapitolu tvoří experimenty s hykolem, viz. kapitola 3.2.3, které byly časově nejnáročnější. Z výsledků, které mám k dispozici nejsem schopen dojít k jasnému a určitému závěru a bylo by zapotřebí celou sérii měření ještě několikrát zopakovat a přitom se stejnou vahou zaměřit také na změnu náhradního odporu elektrod krystalu. Při síťovací reakci dochází ke změně spíše hustoty a tím i viskoelasticity, protože se z hydrolyzovaného a poměrně tekutého kolagenu stává gel, přičemž nedochází k výraznějším úbytkům hmotnosti, jak je patrné z výsledku jednoho z měření, viz. Obr.26. Ke konci síťovací reakce začíná náhradní odpor povrchu elektrod krystalu značně kolísat. Při porovnání výsledků všech mých experimentů s hykolem nejsem schopen prokázat nějakou vzájemnou korespondenci.

Tabulka VII: Vypočtené konstanty z rovnice, viz. vztah (25).

<i>Látka</i>	<i>Měrné výparné teplo r [kJ.kg⁻¹]</i>	<i>D</i>	<i>A</i>	<i>τ [s]</i>
Tech. benzín	325	1069	928,6	66,99
Ethanol	925	1255	1554	6,94
Aceton	554	917,5	1089	2,56
Voda	2100	-	-	-
Slivovice	-	1,019.10 ⁴	1,021.10 ⁴	8850
Tuk	-	9786	5168	1,574
Hykol	-	-	-	-

ZÁVĚR

Provedl jsem literární rešerši týkající se problematiky piezoelektrického mikrováhového senzoru a jeho aplikací. Dále jsem se seznámil s technikou měření a nastudoval přiložené materiály.

Sestavil jsem měřicí systém na bázi piezoelektrického mikrováhového snímacího prvku a k němu vybral vhodné programové prostředí, software VEE Pro 7.5, který je velice přehledný a z možných programů dle mého mínění nejlepší. Z tohoto důvodu jsem nepoužil přiložený software, který je standardně dodáván k přístroji, program QCM200.

Pro ověření principů sledování změn vybraných parametrů u daných vzorků jsem vybral několik vhodných chemických systémů. Pro sledování byly vybrány dva nejdůležitější parametry senzoru a to především změna frekvence kmitání krystalu, tzv. rezonanční frekvence, a hodnota náhradního odporu. Největší pozornost jsem ale věnoval frekvenci, neboť je závislá na hmotnostních úbytcích měřené látky.

Provedl jsem sérii měření pro biopolymerní síť na bázi hydrolyzovaného kolagenu tzv. hykolu a příslušného síťovacího činidla. Hydrolyzovaný kolagen jsem měl ve třech různých vzorcích seřazených podle viskozity a jako síťovací činidlo jsem použil Glutaraldehyd (GTA).

Obecně lze udělat následující závěr - piezoelektrický mikrováhový senzor je vhodný pro měření velmi malého množství nánosu hmoty v řádech nanogramu. Senzor změří změny frekvence piezoelektrického křemenného krystalu, pokud je narušena přidáním malého množství látky, jako například viru nebo nějakého jiného malého objektu, který má být měřen. Mikrováhy QCM mohou pracovat ve vakuu nebo v kapalném prostředí a to je dělá užitečné pro určení vlastností polymerů a přilnavosti bílkovin. Mě-

ření a pozorování změn frekvence jsou lehké proveditelné díky vysoké přesnosti, z tohoto důvodu je snadné měřit velmi malá množství. Vzájemný vztah mezi množstvím a frekvencí je vyjádřen prostřednictvím Sauerbreyovy rovnice.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Quartz Crystal Theory*, [online]. [Cit. 2005-10-26]. Dostupný z WWW:
<http://www.jauch.de/home/index.php?sprache=en&seite=27&modausid=crystal%20notes>.
- [2] NOVÁKOVÁ, M., HANUŠ, V., JIRSA, M.: *Matematické, fyzikální a chemické tabulky*, Státní pedagogické nakladatelství, n. p., Praha 1978.
- [3] *Wikipedia*, [online]. [cit. 2006-03-15]. Dostupný z WWW:
<http://www.wikipedia.org/>.
- [4] *Pharmaceutical International* [online]. [Cit. 2005-10-26]. Dostupný z WWW:
<http://www.pharmaceutical-int.com/categories/qcm-technology/what-is-a-quartz-crystal-microbalance-qcm.asp>.
- [5] *Quartz Crystal Microbalances*, [online]. [Cit. 2005-10-26]. Dostupný z WWW:
<http://www.thinksrs.com/products/QCM200.htm>.
- [6] BRANDŠTETR, J.: *Chemie pro posluchače Fakulty strojního inženýrství, VUT IUM*, Brno 1999.
- [7] ŠRÁMEK, J.: *Malá encyklopedie chemie*, SNTL, Praha 1976.
- [8] VÁVRA, P.: *Strojnické tabulky*, SNTL, Praha 1984.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

QCM		Quartz Crystal Microbalance
EQCM		Electrochemical Quartz Crystal Microbalance
GTA		Glutaraldehyd
ppm	10^{-6}	Part Per Million
r		činitel citlivosti
Q	[Hz]	činitel jakosti
f	[Hz]	rezonanční frekvence krystalu
f_a	[Hz]	antirezonance
f_s	[Hz]	sériová rezonanční frekvence krystalu
f_p	[Hz]	paralelní rezonanční frekvence krystalu
f_L	[Hz]	zavedená frekvence
C_0	[F]	kapacita vůči zemi
C_1	[F]	pohybový parametr krystalu – kapacita
L_1	[H]	pohybový parametr krystalu – indukčnost
R_1	[Ω]	pohybový parametr krystalu – rezistence
R_L	[Ω]	kapacitní odpor
C_L	[F]	zavedená kapacita
C_{X1}	[F]	nastavitelná kapacita 1
C_{X2}	[F]	nastavitelná kapacita 2
C_{stray}	[F]	ztrátová kapacita
S	$10^{-6}/\text{pF}$	parametr S
a_{NW}	[dB]	hodnota pro tlumení
U1	[V]	referenční napětí
U2	[V]	napětí na krystalu

U _{2K}	[V]	napěťový zkrat
φ	[rad]	fázový posun
A	[m ²]	aktivní oblast krystalu
ρ_q	[kg.m ⁻³]	hustota křemenného krystalu
ρ_l	[kg.m ⁻³]	hustota kapaliny
μ_q	[Pa]	modul pružnosti ve smyku krystalu
η_l	[kg.m ⁻¹ .s ⁻¹]	viskozita kapaliny
P	[W]	ztrátový výkon

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Stárnutí křemenného krystalu.....	13
Obr. 2: Teplotní charakteristika AT-řezu.	14
Obr. 3: Režim průhybu a denotace	15
Obr. 4: Režim povrchového a šířkového posunu.....	15
Obr. 5: Základní a harmonický režim namáhání na stříh	15
Obr. 6: Úhel řezů	16
Obr. 7: AT-řez.....	16
Obr. 8: Řezy - CT, DT, SL, X, XY, BT.....	17
Obr. 9: Výroba tenkých plátků	18
Obr. 10: Náhradní schéma zapojení.....	19
Obr. 11: Průběhy kombinací sériového a paralelního zapojení obvodu.....	21
Obr. 12: Standardní oscilátor s C_L , paralelně zapojeném s krystalem.....	22
Obr. 13: Parametr S pro nízké hodnoty C_L	23
Obr. 14: Pasivní metoda, dvojnásobná π -sít'	26
Obr. 15: Mikrováhové systémy QCM100 a QCM200	29
Obr. 16: Průtoková kyveta a senzor.....	30
Obr. 17: EQCM experiment.....	31
Obr. 18: Ukázka z programu VEE Pro, pro automatizovaný záznam měřených dat	36
Obr. 19: Technický benzín, frekvenční závislost na čase.....	38
Obr. 20: Ethanol, frekvenční závislost na čase.....	39
Obr. 21: Aceton, frekvenční závislost na čase.....	39
Obr. 22: Voda, frekvenční závislost na čase.....	40
Obr. 23: Slivovice, frekvenční závislost na čase	41
Obr. 24: Tuk, frekvenční závislost na čase.....	42
Obr. 25: Hykol (c = 55 %), frekvenční závislost na čase	43
Obr. 26: Hykol (c = 55 %), závislost náhradní rezistence na čase	44

SEZNAM TABULEK

Tabulka I: Měření frekvence	33
Tabulka II: Kompenzace kapacitního odporu.....	33
Tabulka III: Parametry křemenného krystalu	33
Tabulka IV: Měření rezistence	34
Tabulka V: Fyzické parametry QCM200	34
Tabulka VI: Měřené chemické systémy [2].....	37
Tabulka VII: Vypočtené konstanty z rovnice, viz. vztah (25).....	45