
**ИССЛЕДОВАНИЯ, МОДЕЛИ, МЕТОДЫ
И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ**

УДК 532.614

© В. Е. Курочкин, А. Н. Красовский, И. В. Васильева,
С. В. Мякин, А. Л. Заграничек, А. Ю. Шмыков

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ОБРАБОТАННОГО ВОЗДЕЙСТВИЕМ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Предложено использовать метод электронно-лучевой обработки для модифицирования поверхности кварцевого стекла. Показано, что электронно-лучевая обработка обеспечивает направленную структурно-химическую функционализацию поверхности кварца и контролируемое изменение его гидрофильно-гидрофобного баланса. Воздействие ускоренных электронов позволяет регулировать соотношение между содержанием силоксановых сеток ($\text{Si}(\text{O})_4$) и "одинарных" кислотных ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), "двойных" нейтральных ($=\text{Si}(\text{OH})_2$) и "тройных" основных ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) гидроксильных групп на поверхности кварцевого стекла. Обработка в исследованных режимах позволяет регулировать функционально-химический состав поверхности кварца с целью обеспечения требуемой химической стабильности внутренней поверхности изготавливаемых из него капилляров. Разработанная методика, основанная на использовании электронно-лучевой обработки, открывает принципиально новый подход к модифицированию неподвижной фазы кварцевого капилляра, силикагеля, микрофлюидных чипов.

ВВЕДЕНИЕ

Появление гибких колонок из плавленого кварца было одним из главных технологических прорывов в развитии приборов и методов для аналитических наук в двадцатом столетии [1]. Набивка кварцевых капилляров микро- и наносорбентами, синтез монолитных колонок расширили возможности хроматографии [2], а хорошая диссипация тепла из капилляра обусловила быстрое развитие электрофоретических методов разделения [3].

Однако основное предназначение кварцевых капилляров — волоконная оптика [4], а не аналитические методы разделения, поэтому физико-химические свойства капилляров для телекоммуникационных систем являются приоритетными, соответственно для хроматографии и капиллярного электрофореза (КЭ) есть необходимость изменения некоторых из них.

Одним из важных параметров для хроматографии и КЭ является контроль и способность модифицирования функционально-химических свойств внутренней поверхности кварцевого капилляра [5]. Неоднородность внутренней поверхности капилляра связана с технологическими особенностями производства и сильно зависит от компонентов сырья. К настоящему времени известно 16 различных вариантов функциональных групп на внутренней поверхности капилляра [1, 6–8].

По этой причине в КЭ для гидроксирования поверхности новые капилляры перед их первым употреблением должны обрабатываться. Для гидролиза силоксильных групп разработано и приме-

няется несколько различных методик травления внутренней поверхности капилляра [9]. Однако эксперименты показали, что все-таки еще остаются свободные силаноловые группы, которые не устраняются [9, 10]. Эта нестабильная, непрерывно меняющаяся поверхностная активность внутренней поверхности кварца представляет собой проблему для модифицирования поверхности, прививки монолитных сорбентов и характеризуется сложностью контроля по степени ионизации и адсорбционной активности поверхностных групп. Кроме того, существующие в настоящее время методики подготовки капилляра для работы или последующей модификации поверхности, полимеризации монолита трудоемки, продолжительны по времени и требуют дополнительного оборудования [11].

Для исследования функциональных групп на внутренней поверхности кварцевого капилляра используют атомно-силовую микроскопию (АСМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФС) и метод адсорбции индикаторов, а величину и стабильность заряда поверхности определяют по времени выхода маркера электроосмотического потока [9–12]. Исследование функциональных групп на внутренней поверхности капилляров затруднительно ввиду необходимости предварительного разрезания капилляров, представляющего собой сложную технологическую операцию и способного вызвать повреждение поверхности кварца. В связи с этим в данной работе для исследования модифицирования функционально-химического состава поверхности кварцевого

стекла в качестве модельных образцов использовали пластины кварцевого стекла промышленных марок КУ и КВ.

Целью настоящего исследования являлась демонстрация возможности направленной структурно-химической функционализации поверхности кварца и регулирования его гидрофильно-гидрофобного баланса использованием электронно-лучевой обработки. Важнейшими преимуществами данного метода являются его безреагентный характер, обеспечивающий отсутствие химического загрязнения поверхности, воздействие непосредственно на электронную структуру вещества с целью ее направленного изменения и возможность точного регулирования параметров процесса.

Полученные результаты планируется использовать в хроматографии и КЭ при нанесении различных покрытий на внутреннюю поверхность кварцевого капилляра и синтезе монолитных капиллярных колонок.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

1.1. Исследуемые материалы

Объектами исследования в настоящей работе являлись кварцевые стекла промышленных марок КУ-1 и КВ-1 (ГОСТ 15130-86, продлен в 1997 г.) размером 10×10 мм и толщиной (1.0 ± 0.1) мм.

1.2. Приборы и оборудование

Электронно-лучевую обработку образцов кварцевых стекол проводили с использованием среднеэнергетичного ускорителя электронов РТЭ-1В производства НИЭФА им. Д.В. Ефремова (Санкт-Петербург) при энергии электронов 700 кэВ, токе 0.5 и 1.0 мА и значениях поглощенной дозы (определяемых спектрофотометрически по изменению оптической плотности стандартных дозиметрических пленок ЦДП-Ф2 с феназиновым красителем по ТУ 2379-006-1327/76-00) 25, 50, 75 и 100 кГр.

Спектрофотометрические измерения при исследовании функционально-химического состава поверхности образцов кварцевого стекла проводили с использованием спектрофотометра СФ-46 (производства ЛОМО, Санкт-Петербург).

1.3. Методы обработки и исследования материалов

1.3.1. Электронно-лучевая обработка

Перед проведением электронно-лучевой обработки поверхность исследуемых образцов кварцевого стекла очищали хромовой смесью (время вы-

держки — 8 мин с каждой из сторон) с последующим многократным промыванием дистиллированной водой, после чего промокали фильтровальной бумагой и выдерживали на воздухе в течение 24 ч при комнатной температуре.

Одну серию экспериментов проводили при обработке образцов в атмосфере воздуха, а вторую — при обработке под слоем дистиллированной воды с последующим извлечением из воды и сушкой на воздухе в течение 24 ч при комнатной температуре.

Кроме того, контрольную серию образцов кварцевого стекла КУ-1 подвергали стандартной процедуре предварительной подготовки кварцевых капилляров для КЭ и хроматографии — щелочному травлению посредством выдержки в 2 М растворе NaOH при температуре 120 °С в течение 2 ч [3, 11, 12].

1.3.2. Исследование функционально-химического состава поверхности

Для исследования изменения функционально-химического состава поверхности кварцевого стекла использовали метод адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями величины рКа, характеризующей точку перехода между кислотной и основной формами индикатора ($\text{HInd} \rightleftharpoons \text{Ind}^- + \text{H}^+$), сопровождающегося изменением окраски. При взаимодействии с поверхностью твердого вещества индикаторы селективно сорбируются на центрах с соответствующим значением рКа, определяющим кислотно-основные и донорно-акцепторные свойства поверхности. Данный метод, подробно описанный в [13–15], основан на спектрофотометрическом измерении оптической плотности стандартных водных растворов кислотно-основных индикаторов при длинах волн, соответствующих максимумам их оптического поглощения.

В ходе эксперимента для каждого из исследуемых образцов проводили измерение оптической плотности следующих растворов:

- исходного водного раствора индикатора заданной концентрации (D_0) в качестве холостой пробы;
- аналогичного раствора, содержащего образец исследуемого материала, взаимодействующего с растворителем и адсорбирующего индикатор (D_1);
- раствора индикатора, добавленного к дистиллированной воде, декантированной после контакта с аналогичным образцом (D_2).

Это позволяет определить вклад изменения рН водной среды в изменение оптической плотности раствора со стороны при отсутствии непосредственной сорбции индикатора. При последующем расчете влияние этого фактора, не связанного с адсорбцией индикатора, исключают, определяя

содержание активных центров с соответствующим значением рКа на поверхности исследуемого образца по формуле:

$$q(\text{pKa}) = \frac{|D_0 - D_1| \pm |D_0 - D_2|}{S} \cdot C_{\text{ind}} \cdot V_{\text{ind}} / D_0,$$

где C_{ind} — концентрация индикатора в растворе; V_{ind} — объем раствора индикатора, взятый для анализа; S — площадь поверхности пластины кварцевого стекла; знак "+" соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , знак "—" — однонаправленному.

Общий характер распределения центров адсорбции по величине рКа в широком диапазоне значений рКа от -5 до 15 был исследован на примере исходного кварцевого стекла КВ; а для образцов, обработанных воздействием ускоренных электронов, было изучено влияние параметров процесса на содержание следующих типов центров адсорбции, наиболее характерных для поверхности SiO_2 [8, 13, 15]:

- с рКа -0.3 , соответствующих льюисовским основаниям, образованным атомами кислорода (по адсорбции индикатора орто-нитроанилина с измерением оптической плотности при длине волны 410 nm);

- с рКа 2.5 , образованных кислотными (протон-донорными, преимущественно "одинарными") гидроксильными группами (по адсорбции индикатора мета-нитроанилина с измерением оптической плотности при длине волны 340 nm);

- с рКа 6.4 , образованных близкими к нейтральным (преимущественно "двойными") гидроксильными группами (по адсорбции индикатора бромкрезолового пурпурного с измерением оптической плотности при длине волны 590 nm);

- с рКа 8.8 , образованных основными (преимущественно "тройными") гидроксильными группами (по адсорбции индикатора тимолового синего с измерением оптической плотности при длине волны 430 nm);

- с рКа 14.2 , соответствующих льюисовским кислотам, образованным атомами кремния (по адсорбции индикатора этиленгликоля с измерением оптической плотности при длине волны 200 nm).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Кварцевое стекло КУ-1 в исходном состоянии характеризуется преобладанием на поверхности материала центров с рКа -0.3 и 2.5 . Электронно-лучевая обработка приводит к резкому снижению содержания центров с рКа -0.3 вплоть до их полного исчезновения при поглощенной дозе 50 kGr

q , мкмоль/см²

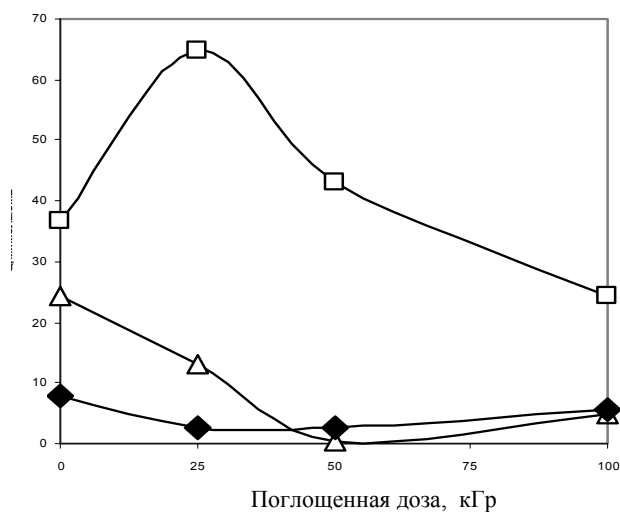


Рис. 1. Зависимость содержания центров с рКа -0.3 (Δ — атомы кислорода в силоксановых группах); с рКа 2.5 (□ — кислотные гидроксильные группы) и 8.8 (◆ — основные гидроксильные группы) на поверхности кварца КУ-1 в зависимости от поглощенной дозы при электронно-лучевой обработке

с последующим появлением в незначительном количестве при 100 kGr (рис. 1). Одновременно с этим при поглощенной дозе 25 kGr наблюдается резкое увеличение содержания бренстедовских кислотных центров с рКа 2.5 .

Это указывает на вероятное превращение кислородных мостиковых (силоксановых) групп $\text{Si}-(\text{O})_4-$ в гидроксильные $-(\text{O})_{4-n}\text{Si}(\text{OH})_n$ (в данном случае $\equiv\text{Si}-\text{OH}$) по следующему механизму [14, 15]). Высокоэнергетическое воздействие ускоренных электронов приводит к разрыву на радикалы как кремний-кислородных связей, так и присутствующих на поверхности молекул физически сорбированной воды с последующей рекомбинацией радикалов (рис. 2).

Данный процесс конкурирует с удалением физически сорбированной воды и дегидроксилированием поверхности вследствие радиационного разогрева, которые начинают преобладать при относительно высоких значениях поглощенной дозы (свыше $50-75 \text{ kGr}$), что приводит к частичному восстановлению силоксановой структуры поверхности кварца.

Щелочное травление, традиционно применяемое для подготовки поверхности кварца в КЭ, привело к противоположному эффекту — значительному увеличению содержания льюисовских

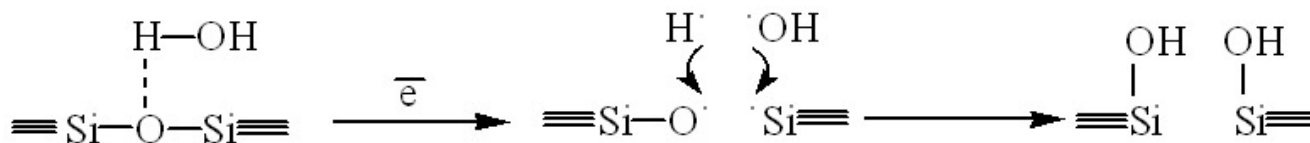


Рис. 2. Функциональные превращения на поверхности кварцевого стекла под воздействием ускоренных электронов

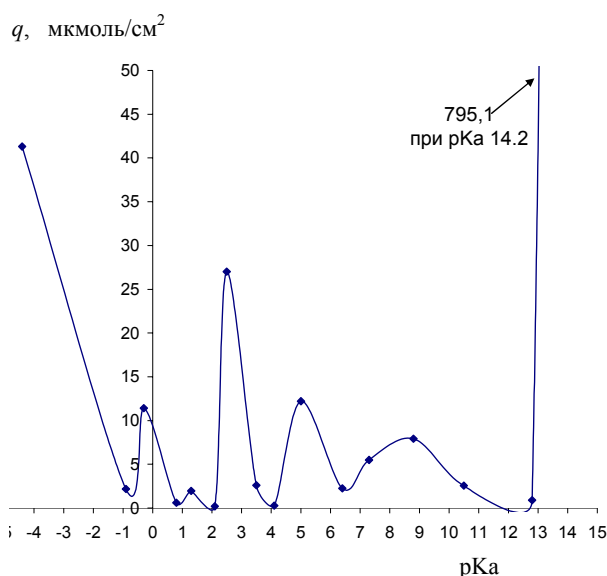


Рис. 3. Распределение центров адсорбции на поверхности исходного кварца KB-1

основных центров с рКа -0.3 (с 24.5 до 33.3 мкмоль/см²) и снижению содержания бренстедовских кислотных гидроксидов с рКа 2.5 (с 36.7 до 9.7 мкмоль/см²), что, по-видимому, обусловлено явлением связывания протонов с гидроксидными группами и образованием дополнительных мостиковых кислородных групп на поверхности.

На поверхности кварцевого стекла KB-1 преобладают льюисовские кислотные центры с рКа 14.2 (рис. 3, 4), по-видимому, образованные атомами кремния и/или кислородными и электронными вакансиями. Обработка под воздействием ускоренных электронов в воздушно-сухом состоянии приводит к резкому снижению их содержания при всех значениях поглощенной дозы (рис. 4, а). В случае проведения процесса в слое воды аналогичный эффект отмечен при поглощенной дозе $25\text{--}50$ кГр, в то время как при более высоких дозах

содержание льюисовских кислотных центров снова несколько возрастает (рис. 4, б).

Наблюдаемое изменение функционально-химического состава поверхности свидетельствует о протекании процессов окисления кремния и/или отжига дефектов с образованием кислородных групп — льюисовских основных центров с рКа -0.3 , содержание которых возрастает, достигая максимума в случае обработки при 50 кГр. Следует отметить аналогичный характер изменения содержания центров с рКа 14.2 и 2.5 , а также -0.3 и 8.8 в зависимости от поглощенной дозы; при этом изменение содержания одной из указанных пар центров носит противоположный характер по отношению к изменению содержания другой пары. Это может объясняться следующими особенностями изменения функционально-химического состава поверхности данного типа кварца под воздействием ускоренных электронов.

По-видимому, снижение содержания центров с рКа 14.2 при обработке во влажном состоянии при поглощенной дозе $25\text{--}50$ кГр происходит за счет окисления кремния и образования дополнительных связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Содержание бренстедовских кислотных центров с рКа 2.5 при поглощенной дозе 25 кГр при обработке в водной среде возрастает за счет гидроксирования при взаимодействии с радикалами, образующимися при радиолитическом разложении воды, а при поглощенной дозе 50 кГр снижается за счет уменьшения количества доступных для образования таких групп атомов Si вследствие окисления кремния. Содержание групп с рКа -0.3 и 8.8 возрастает до максимума при поглощенной дозе 50 кГр (следует отметить, что именно в данных условиях достигается наибольшее содержание бренстедовских основных групп с рКа 8.8 в сравнении со всеми остальными экспериментами). При поглощенной дозе 75 кГр в случае обработки на воздухе содержание центров с рКа 2.5 и 14.2 снижается за счет рассмотренного выше дегидроксилирования поверхности и частичного восстановления силоксановых связей вследствие радиационного разогрева. При обработке в воде, напротив,

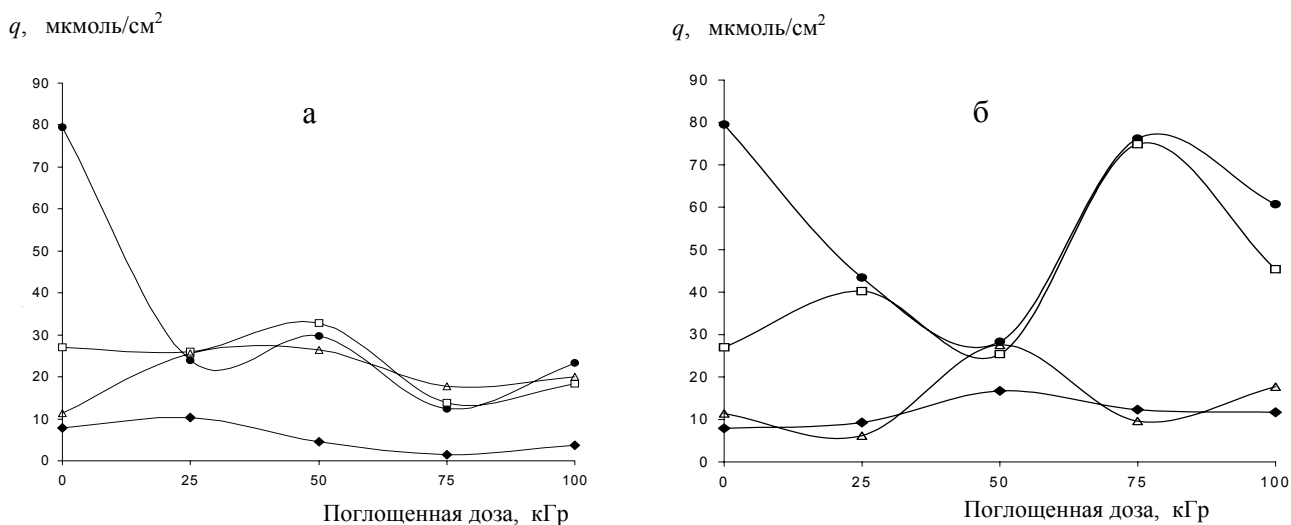


Рис. 4. Содержание центров адсорбции с рКа 14.2 (●), 8.8 (◆), 2.5 (□) и –0.3 (Δ) на поверхности кварца KB-1 в зависимости от поглощенной дозы при электронно-лучевой обработке в сухом состоянии на воздухе (а) и в слое дистиллированной воды (б). Содержание центров с рКа 14.2 уменьшено в 10 раз для удобства изображения

Содержание центров адсорбции с рКа –0.3, 2.5, 6.4, 8.8 и 14.2 на поверхности кварцевого стекла KB-1 при обработке в слое дистиллированной воды при значениях поглощенной дозы 50 и 75 кГр и величине тока 0.25 и 0.5 мА

рКа	Тип центров	Содержание центров адсорбции, мкмоль/см ²				
		На исходной поверхности	При поглощенной дозе 50 кГр		При поглощенной дозе 75 кГр	
			0.25 мА	0.5 мА	0.25 мА	0.5 мА
–0.3	Атомы кислорода в силоксановых группах	11.4	14.6	27.6	18.0	9.6
2.5	Кислотные гидроксильные группы	27	2.1	25.4	27.2	74.8
6.4	Нейтральные гидроксильные группы	2.26	5.08	0.076	0.83	0.305
8.8	Основные гидроксильные группы	7.9	3.5	16.8	6.4	12.3
14.2	Атомы кремния	79.5	31.8	28.3	36.8	76.2

при том же значении поглощенной дозы происходит экстремальный рост содержания этих центров за счет постоянного контакта с подвергающейся радиолитизу водой. Дальнейшее увеличение поглощенной дозы до 100 кГр снова приводит к обратному изменению содержания указанных групп,

т. е. наблюдается "колебательный" процесс изменения функционально-химического состава поверхности.

В отдельной серии экспериментов было показано влияние мощности дозы, варьируемой за счет изменения тока электронного пучка, на изменение

функционально-химического состава поверхности кварцевого стекла марки KB-1. В таблице приведено содержание наиболее характерных для поверхности SiO_2 центров с рКа –0.3, 2.5, 6.4, 8.8 и 14.2 в исходном состоянии и после электронно-лучевой обработки в слое дистиллированной воды при токе пучка 0.25 и 0.5 мА для каждого из двух значений поглощенной дозы 50 и 75 кГр.

Полученные данные показывают, что снижение мощности дозы (ток 0.25 мА) приводит к резкому уменьшению содержания кислотных и основных гидроксильных групп (центров с рКа 2.5 и 8.8) и заметному увеличению содержания близких к нейтральным гидроксильных групп с рКа 6.4. Наблюдаемый эффект может объясняться образованием обладающих высокой реакционной способностью групп и радикалов (H^+ , $\text{H}^\cdot$, OH^- , $\text{OH}^\cdot$ и т. д.) вследствие процессов радиолиза воды, которые, как было показано в ряде предыдущих исследований [15, 16, 17], более интенсивно протекают именно при относительно малых значениях поглощенной дозы и мощности дозы. Указанные продукты взаимодействия ускоренных электронов с водой способны к эффективному связыванию и отщеплению поверхностных основных и кислых гидроксильных групп. В случае разрыва связей С–О, прилегающих к "одинарным" гидроксильным группам, или удаления одного из гидроксильных в "тройных" группах с последующей реконструкцией поверхности возможно образование "двойных" гидроксильных групп с рКа 6.4.

ВЫВОДЫ

Анализ поверхности кварцевого стекла методом адсорбции кислотно-основных индикаторов позволяет определять содержание атомов кремния (люисовских кислотных центров) и кислорода (люисовских основных центров) в силоксановых связях, а также гидроксильных групп кислотного ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), нейтрального ($=\text{Si}(\text{OH})_2$) и основного ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) типов. Электронно-лучевая обработка поверхности кварцевого стекла в зависимости от параметров процесса позволяет регулировать соотношение между указанными типами поверхностных атомов и функциональных групп. Данный метод направленного безреагентного модифицирования кварцевых стекол перспективен для повышения эффективности их применения в хроматографии и капиллярном электрофорезе.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ № 06-03-32580

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bente P., Zerenner E.H., Dandeneau R.D. Pat.

- US 4 293 415 6. October 1981. Hewlett-Packard Corp.
2. Al Bokari M., Cherrak D., Guiochon G. Determination of the Porosities of Monolithic Columns by Inverse Size-Exclusion Chromatography // *Chromatogr.*, A. 2002. V. 975, N 2. P. 275–284.
3. Руководство по капиллярному электрофорезу / Под ред. А.М. Волощука. М.: Научный совет Российской Академии Наук по хроматографии, 1996. 231 с.
4. Griffin S. Fused-Silica Capillary – the Story behind the Technology // *LCGC North America*. 2002. V. 20, N 10. P. 928. (www.chromatography-online.com).
5. Щеглов А.А., Шмыков А.Ю., Мальцев В.Г. Целенаправленная регуляция электроосмотического потока для оптимизации капиллярного электрофореза белков // *Научное приборостроение*. 2003. Т. 13, № 4. С. 22–27.
6. Itoh N., Stoneham A.M., Tanimura K. Transient Defects and Electronic Excitation // *Struct. Imperfections Amorphous Cryst. Silicon Dioxide*. Wiley, 2000. 329–347.
7. Kaupp S., Wätzig H. Fused-Silica Capillaries for Capillary Electrophoresis and Gas Chromatography: Inner Surface Corrosion, Within-Batch Differences, and Influence of Drawing Parameters Studied by Atomic Force Microscopy // *Electrophoresis*. 1999. V. 20. P. 2566–2574.
8. Айлер Р. Химия кремнезема. Пер. с англ. в 2 ч. Ч. 2. М.: Мир, 1982, 706 с.
9. Augustin V., Jardy A., Gareil P., Hennion M.-C. In Situ Synthesis of Monolithic Stationary Phases for Electrochromatographic Separations: Study of Polymerization Conditions // *Journal of Chromatography A*. 2006. V. 1119. P. 80–87.
10. Li Y., Xiang R., Wilkins J.A., Horvath C. Capillary Electrochromatography of Peptides and Proteins // *Electrophoresis*. 2004. V. 25. P. 2242–2256.
11. Horvath J., Dolnik V. Polymer Wall Coatings for Capillary Electrophoresis // *Electrophoresis*. 2001. V. 22. P. 644–655.
12. Kaupp S., Bubert H., Baur L., Nelson G., Wätzig H. Unexpected Surface Chemistry in Capillaries for Electrophoresis // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 894. P. 73–77.
13. Васильева И.В., Мякин С.В., Рылова Е.В., Корсаков В.Г. Электронно-лучевое модифицирование поверхности оксидных материалов (SiO_2 , BaTiO_3) // *Журнал физической химии*. 2002. Т. 76, № 1. С. 84–89.
14. Мякин С.В., Сычев М.М., Васильева И.В. и др. Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов. СПб.: Изд-во ПГУПС, 2006. 105 с.
15. Нечипоренко А.П. Кислотно-основные свойства поверхности твердых оксидов и халькогенидов. Дис. ... д-ра хим. наук. СПб., 1995.

16. Пикаев А.К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969. 457 с.
17. Васильева И.В., Мякин С.В., Сычева А.М., Сватовская Л.Б. Влияние электронно-лучевой обработки на характеристики воды затворения // Новые исследования в материаловедении и экологии. Сб. науч. статей, вып. 4. СПб.: ПГУПС, 2004. С. 40–44.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Курочкин В.Е., Шмыков А.Ю.)

Технологический центр "Радиянт", Санкт-Петербург (Красовский А.Н., Васильева И.В., Мякин С.В., Заграничек А.Л.)

Материал поступил в редакцию 18.02.2008.

STUDY OF THE SURFACE CHEMICAL FUNCTIONALITY OF FUSED SILICA GLASS MODIFIED BY ELECTRON BEAM PROCESSING

V. E. Kurochkin¹, A. N. Krasovsky², I. V. Vasiljeva²,
S. V. Myakin², A. L. Zagranichek², A. Yu. Shmykov¹

¹*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

²*Technology Center RADIANT, Saint-Petersburg*

An electron beam treatment was proposed as an approach to the modification of fused silica surface. This processing technique was shown to provide an adjustable structural modification of silica surface and the control over its hydrophilic-hydrophobic balance. Electron beam irradiation allows the controllable change of the ratios between Si atoms bound to the surface with one, two or three Si–O bonds thus promoting the formation of acidic, neutral, and basic hydroxyl groups, respectively, as well as siloxane networks. Processing under the studied conditions affords the control of silica surface functional composition and the possibility to impart the internal surface of fused silica capillaries with the required chemical stability. The developed procedure is promising as a new approach to the modification of fused-silica capillaries, silica gel and microchips.