Dr Ljubinka V. Rajaković,
dipl. inž.
Tehnološko-metalurški
fakultet, Beograd
Mr Draško Milosavljević,
kapetan I klase, dipl. inž.
VP 9808, Beograd

MOGUĆNOSTI PRIMENE PIEZOELEKTRIČ- NIH SENZORA ZA DETEKCIJU EKSPLOZI- VA NA BAZI NITROAROMATIČNIH JEDINJENJA

UDC: 681.586:537.226.86

Rezime:

U radu je prikazano određivanje para nitroaromatičnih jedinjenja, pored ostalih i trinitrotoluola (TNT), piezoelektričnim senzorima u vazduhu. Postignuta je zadovoljavajuća osetljivost senzora, jer su određene vrlo niske koncentracije ispitivanih jedinjenja, i to na sobnoj temperaturi. Time se otvara put za primenu piezoelektričnih senzora kao detektora nitroaromatičnih jedinjenja. Krajnji cilj je konstrukcija portabl uređaja — detektora za otkrivanje prisustva eksploziva na bazi nitroaromatičnih jedinjenja u nekoj sredini, što bi znatno olakšalo rad na pronalaženju i uklanjanju eksplozivnih naprava.

Ključne reči: hemijski senzor, piezoelektrični senzor, nitroaromatična jedinjenja, trinitrotoluen.

POSSIBILITIES OF APPLICATION OF PIEZOELECTRIC SENSORS FOR THE DETECTION OF EXPLOSIVES BASED ON NITROAROMATIC COMPOUNDS

Summary:

Determination of nitroaromatic compounds vapours (trinitrotoluene (TNT) among others) in the air using piezoelectric sensors has been presented in the paper. Satisfactory sensor sensitivity has been achieved since very low concentrations of the examined compounds were determined even at room temperature. This opens possibilities to use piezoelectric sensors as detectors of nitroaromatic compounds. The final goal is to construct a portable device — detector for detecting the presence of explosives based on nitroaromatic compounds in a surrounding medium, which would make detecting and removing of explosive devices much easier.

Key words: chemical sensor, piezoelectric sensor, nitroaromatic compounds, trinitrotoluene.

Uvod

Neka nitroaromatična jedinjenja, a posebno trinitrotoluen (TNT) primenjuju se kao eksplozivna punjenja u bojevim glavama artiljerijskih i nekih raketnih projektila, te minsko-eksplozivnih sredstava. Tokom rata na prostorima prethodne Jugoslavije, a i drugde po svetu, rasuti su milioni protivpešadijskih mina u obeleženim i neobeležanim »minskim poljima«. Te mine, kojima je najčešće osnovno ili čak je-

dino punjenje TNT, odnele su do sada, i svakodnevno odnose, mnoge živote. Osoba koja preživi njihovo dejstvo ostaje težak invalid. Takođe, ova sredstva se koriste i u terorističke svrhe.

Zbog štetnosti i opasnosti koje predstavljaju, poslednjih godina porastao je interes za razvoj pogodne analitičke metode za otkrivanje prisustva para nitroaromatičnih jedinjenja u vazduhu i uređaja za njihovu detekciju, što bi omogućilo jednostavnije pronalaženje i uklanjanje eksplozivnih mate-

rijala. U okviru toga, posebna pažnja i interes posvećen je izučavanju i primeni piezoelektričnih senzora (PES-a) zbog njihove velike osetljivosti i selektivnosti u detekciji mnogih zagađivača u vazduhu, kao i zbog jednostavnosti, niske cene i mogućnosti izrade malih portabl uređaja — detektora.

Hemijski senzori, koji kao svoj osnovni element imaju piezoelektrični kristal, nazivaju se piezoelektrični senzori. To su mikrogravimetrijski uređaji čiju promenu rezonantne frekvencije izaziva promena mase nastala interakcijom između analizirane hemijske vrste i hemijski aktivne prevlake na površini senzora [1—3].

Sl. 1 — Piezoelektrični senzor rezonantne frekvencije 9 MHz

1 — metalna elektroda; 2 — kvarcna pločica; 3 — električni kontakt; 4 — nosač sa keramičkom izolacijom

Smanjenje rezonantne frekvencije PES-a proporcionalno je povećanju mase koje nastaje sorpcijom ispitivane supstance, odnosno, povećanju njene koncentracije u vazduhu, Δc , u skladu sa Saurbrejevom jednačinom [1]:

$$\Delta c = k \cdot \Delta F \quad (1)$$

gde je:

ΔF — promena rezonantne frekvencije,

k — konstanta koja uključuje osnovnu rezonantnu frekvenciju kri-

stala (najčešće 5 ili 9 MHz), hemijski aktivnu površinu kristala i faktor konverzije mase u koncentraciju ispitivane supstance.

Na osnovu niza istraživanja [1, 4, 5, 6] utvrđeno je da je teorijska granica određivanja mase ovim senzorima približno 10^{-12} g, a eksperimentalno je dokazano da PES rezonantne frekvencije 9 MHz smanjuje frekvenciju za približno 400 Hz ukoliko se na površini kristala sorbuje približno 1 μ g mase ispitivane supstance.

Hemijska prevlaka je izuzetno važan element PES-a koji ima funkciju da obezbedi adekvatnu osetljivost i selektivnost senzora prema određenoj supstanci ili grupi jedinjenja u vazduhu. Nalazi se na površini senzora i prilikom određivanja supstance stupa u hemijsku interakciju koja može biti različitog karaktera. Suština svih istraživanja sa ovim tipom senzora je pronaći dovoljno osetljivu i selektivnu prevlaku za detekciju ispitivane supstance ili grupe jedinjenja.

Eksperiment

Ispitivana nitroaromatična jedinjenja u ovom radu su nitrobenzen (NBL), o-nitrotoluen (o-MNT), dinitrobenzen (DNB), dinitrotoluen (DNT) i trinitrotoluen (TNT).

Eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi (20°C), a za niskoisparljiva nitroaromatična jedinjenja (DNB, DNT i TNT) i na temperaturi od 60°C. Podaci o naponu para i koncentraciji ispitivanih jedinjenja delom su preuzeti iz literature [7, 8], a delom izračunati primenom R. E. COX — C. ANTOINE-ove jednačine [9, 10].

U ovom radu korišćeni su piezoelektrični kristali čiji je proizvođač Leigh Instruments Ltd, Don Mills, Ontario, Canada. Njihova rezonantna frekvencija je 9 MHz, a elektrode od zlata, srebra i aluminijuma. Pre ispitiva-

nja nitroaromatičnih jedinjenja PES-om u gasnoj fazi potrebno je na površinu senzora naneti hemijski aktivnu prevlaku. Da bi se to moglo učiniti, prethodno se pripreme rastvori prevlaka u odgovarajućim organskim rastvaračima koncentracije 1 mg/ml. Zatim se mikrošpicom od 10 µl ravnomerno nakapava taj rastvor na obe površine kristala. Nakon nanošenja rastvora materijala prevlake na njihovu površinu kristali se suše 24 sata u eksikatoru, pri čemu rastvarač isparava.

Posle sušenja na površini senzora ostaje tanak film materijala hemijske

ja su korišćena kao hemijske prevlake u ovom radu dat je u tabeli 1.

Određivanje para nitroaromatičnih jedinjenja u vazduhu PES-om vršeno je u statičnom i protočnom gasnom sistemu.

Statični gasni sistem prikazan je na slici 2. Koncentrisanje ispitivanog nitroaromatičnog jedinjenja postiže se u staklenoj epruveti zapremine 100 cm³, u koju je smešteno 10 g uzorka. Za one supstance koje imaju nisku vrednost napona pare potrebno je izvesno vreme (oko 1 sat) da uspostave ravnotežu sa parnom fazom, odnosno, da se u zapre-

Tabela 1

Pregled jedinjenja koja se koriste kao prevlake

Oznaka	Hemijski naziv	Najpogodniji rastvarač
TX-100	Polietilenglikol - p - (1,1,3,3-tetrametil butil) fenil etar	etanol
PVA	Polivinilalkohol (-CH ₂ CHOH-) _p	destilovana voda
PVP	Polivinilpirolidon	etanol
TNT	Trinitrotoluen	acetone
DNT	Dinitrotoluen	acetone
CENTRALIT I	dietil-difenil karbamid	acetone

Sl. 2 — Statični sistem za ispitivanje nitroaromatičnih jedinjenja PES-om u gasnoj fazi

1 — staklena epruveta sa uzorkom; 2 — PES; 3 — oscilator; 4 — ispravljač napona; 5 — merač frekvencije

prevlake. Time je PES spreman za određivanje prisustva ispitivane supstance u gasnoj fazi. Pregled jedinjenja ko-

mini vazduha iznad njih stvori koncentracija njihovih para koja odgovara naponu pare na temperaturi eksperimen-

ta. Nakon toga, u epruvetu sa uzorkom uvodi se senzor kojim treba pažljivo rukovati jer se radi o osetljivom uređaju. Hemijska prevlaka na površini kristala dolazi u dodir sa parama ispitivane supstance, pri čemu se odvija proces određenih hemijskih interakcija između njih, što dovodi do adekvatnog odziva senzora. Odziv senzora utvrđuje se pomoću sistema za merenje, snimanje i prikazivanje rezultata, a meri se pomoću oscilatora i merača frekvencije. Merač frekvencije je direktno spojen sa personalnim računarom Sunix 8088 XT-IBM koji je opremljen odgovarajućim akvizicijskim programom za obradu i grafičko prikazivanje rezultata.

Protočni gasni sistem prikazan je na slici 3.

Protok vazduha usmerava se pomoću rotometra i mehaničkog ventila. U radu je korišćen protok od 50 cm³/min, jer se na osnovu dosadašnjih ispitivanja smatra za najpogodniji [4]. Koncentrisanje ispitivane supstance obavlja se na isti način kao i kod statičnog sistema. U toku ispitivanja senzor je smešten u staklenu ćeliju. Cev za dovod vazduha se račva, tako da vazduh obliva kristal sa obe strane, što omogućava bolji kontakt prevlake i para ispitivanog jedinjenja, te omogućuje brži i kvalitetniji odziv senzora.

Rezultati i diskusija

Rezultati određivanja nitroaromatičnih jedinjenja piezoelektričnim senzorima u gasnoj fazi prikazani su u ta-

Sl. 3 — Protočni sistem za ispitivanje nitroaromatičnih jedinjenja PES-om u gasnoj fazi

1 — pumpa za vazduh; 2 — filter; 3 — odvlaživač; 4 — ventil; 5 — rotometar; 6 — filter sa aktivnim ugljem; 7 — ispiralica bez uzorka; 8 — ispiralica sa uzorkom; 9 — prazna ispiralica za ublažavanje vazdušnih udara; 10 — PES; 11 — oscilator; 12 — merač frekvencije

Sastoji se od tri celine:

- dinamičke aparature za simultano i kontinualno generisanje čistog vazduha, sa mogućnošću njegovog usmeravanja direktno na senzor ili prvo kroz ispiralicu u kojoj je izvršeno koncentrisanje uzorka, pa onda na senzor;

- staklene ispiralice za koncentrisanje para ispitivanog jedinjenja do vrednosti napona pare na datoj temperaturi;

- sistemi za merenje, snimanje i prikazivanje rezultata.

beli 2 (odziv senzora) i tabeli 3 (osetljivost senzora).

Organske prevlake primenjene u ovom radu TNT, DNT i CENTRALIT I izabrane su zbog svoje hemijske sličnosti sa ispitivanim supstancama po principu »slično se rastvara u sličnom«. Međutim, one nisu pokazale očekivanu osetljivost i selektivnost prema nitroaromatičnim jedinjenjima. DNT se pokazao kao izrazito nestabilna prevlaka, pa se odziv senzora, modifikovanog ovom prevlakom, ili uopšte nije mogao

meriti ili se dobijene vrednosti nisu mogle smatrati pouzdanim. CENTRALIT I je pokazao nedovoljnu osetljivost prema nitroaromatičnim jedinjenjima da bi izazvao posebno intereso-

ke na površini senzora. Selektivnost prevlake TNT je, takođe, nedovoljna, jer su vrednosti odziva senzora na različite supstance sa visokim naponom pare približne, a isto se dešava i sa do-

Tabela 2

Odziv piezoelektričnog senzora, modifikovanog različitim prevlakama, prilikom određivanja para nitroaromatičnih jedinjenja u statičnom gasnom sistemu ($t=20^{\circ}\text{C}$)

Jedinjenje	Koncentracija (mmol/dm ³) (µg/L)		Odziv senzora -ΔF (Hz)				
			P r e v l a k e				
			PVP	PVA	TNT	TX-100	C-1
MNB	$8,2 \times 10^{-3}$	1 010	460	370	760	3 500	650
DNB	$9,6 \times 10^{-5}$	16	25	20	16	60	—
MNT	$5,5 \times 10^{-3}$	748	400	300	400	2 000	450
DNT	$4,2 \times 10^{-4}$	77	70	40	20	150	—
TNT	$1,2 \times 10^{-7}$	0,03	15	20	40	120	10

Tabela 3

Osetljivost piezoelektričnog senzora, modifikovanog različitim prevlakama, prema ispitivanim jedinjenjima u statičnom gasnom sistemu ($t=20^{\circ}\text{C}$)

Jedinjenje	Koncentracija (mmol/dm ³) (µg/L)		Osetljivost senzora -ΔF/c (Hz L/µg)				
			P r e v l a k e				
			PVP	PVA	TNT	TX-100	C-1
MNB	$8,2 \times 10^{-3}$	1 010	0,45	0,36	0,75	3,46	0,64
DNB	$9,6 \times 10^{-5}$	16	1,56	1,25	1,00	3,75	—
MNT	$5,5 \times 10^{-3}$	748	0,53	0,40	0,53	2,67	0,60
DNT	$4,2 \times 10^{-3}$	77	0,91	0,52	0,26	2,00	—
TNT	$4,2 \times 10^{-7}$	0,03	500	666	1 330	4 000	333

vanje i da bi se uopšte mogla analizirati selektivnost tako modifikovanog senzora. Od organskih prevlaka jedino je TNT pokazao zadovoljavajuću osetljivost prema ispitivanim supstancama, ali ostaju nerešeni problemi vezani za stabilnost ove prevlake i način njenog nanošenja na površinu kristala, jer se metodom nakapavanja mikrošpicom ne dobija ravnomerna debljina prevla-

bijenim vrednostima za niskoisparljiva nitroaromatična jedinjenja.

Polimerne prevlake primenjene u ovom radu — polietilenglikol — p — (1, 1, 3, 3 — tetrametil butil) fenil etar TRITON TX-100, polivinilalkohol i polivinilpirolidon — pokazale su primernu stabilnost i osetljivost prema nitroaromatičnim jedinjenjima. Polivinilalkohol se, kao prevlaka, ponašao izuzetno

stabilno, a pokazao je i kvalitetnu osetljivost, reverzibilnost i reproduktivnost odziva prema ispitivanim supstancama. Polivinilpirolidon je, takođe, pokazao kvalitetna svojstva kao prevlaka u svim uslovima ispitivanja. Slabu osetljivost je pokazao prema niskoisparljivim nitroaromatičkim jedinjenjima u protočnom gasnom sistemu, a zapaženo je i duže vreme oporavka senzora nakon prestanka izlaganja dejstvu ispitivane supstance nego što je to slučaj sa drugim prevlakama.

TRITON TX-100 se pokazao kao najefikasnija hemijska prevlaka primenjena za određivanje nitroaromatičnih jedinjenja u ovom radu, jer je izuzetno stabilna i osetljiva prema svim ispitivanim nitroaromatičnim jedinjenjima i u statičnom i u protočnom gasnom sistemu.

Osnovne karakteristike odziva senzora, modifikovanog ovom prevlakom, gotovo su idealne. Za kratko vreme dobija se maksimalni odziv koji se zadržava na približno istom nivou sve vreme izlaganja parama kontaminanta, a vreme oporavka senzora, nakon toga, takođe je vrlo kratko. Isto tako, prisutna je i kvalitetna reproduktivnost odziva, što znači da senzor reaguje na

jedinjenja u statičnom i protočnom gasnom sistemu.

Osetljivost ovakvog senzora je zadovoljavajuća u svim uslovima ispitivanja, a najveća je kod supstanci sa najnižom vrednosti napona pare. Vrlo je značajno da su se, primenom PES-a modifikovanog prevlakom TX-100, uspele detektovati i tako male koncentracije para ispitivanog jedinjenja kao što je 0,03 mg/L kod uzorka TNT na 20°C. Ako se zna da je dozvoljena koncentracija TNT u vazduhu 1,5 µg/L, time je prekoračen taj prag detekcije, što ima veliki i tehnički i praktični značaj.

Zaključak

Postignuta osetljivost i selektivnost rada senzora zadovoljava u sprovedenim eksperimentalnim uslovima analitičke i tehničke potrebe određivanja nitroaromatičnih jedinjenja, ali je to i dalje jedan od ozbiljnijih problema koji ograničavaju širu primenu PES-a. Stabilnost rada senzora, te reverzibilnost i reproduktivnost odziva senzora omogućuju višekratnu upotrebu PES-a za određivanje nitroaromatičnih jedinjenja u gasnoj fazi, ali, jasno, u ograničenom vremenskom roku upotrebe,

Sl. 4 — Aktivnost prevlake TRITON TX-100 prema nitroaromatičnim jedinjenjima u statičnom (levo) i protočnom (desno) gasnom sistemu ($t=20^{\circ}\text{C}$)
1 — NBL; 2 — o-MNT; 3 — TNT; 4 — DNT

isti način svaki put kada se izloži dejstvu određenog uzorka. Na slici 4 grafički je predstavljena osetljivost ove prevlake na različita nitroaromatična

koji, prema dosadašnjim rezultatima, ne bi smeo biti duži od 30 dana.

Osnovni pravac daljih istraživanja u ovoj oblasti treba da bude usmeren

ka izboru hemijskih prevlaka još osjetljivijih i selektivnijih prema nitroaromatičnim jedinjenjima, čime bi se dobili bolji rezultati određivanja. Pored toga, treba rešiti i neke probleme konstrukcije samog uređaja za detekciju. Tada bi se moglo preći na eksploataci-

ona ispitivanja primene takvog uređaja, kojima bi se odredile granice njegove praktične upotrebljivosti i, na osnovu toga, konkretni zadaci daljih istraživanja u oblasti detekcije nitroaromatičnih jedinjenja piezoelektričnim senzorima u gasnoj fazi.

Literatura:

- [1] Sauerbrey, G.: Verwendung von Schwingquarzen zur Wagung dunner Schichten und zur Microwagung, Zeitschrift fur Physik, 155, 206 — 222, 1959.
- [2] King, W. H.: Piezoelectric Sorption Detector, Anal. Chem., 36, 1735 — 1739, 1964.
- [3] Stockbridge, C. D., Behrndt, K. H. (ed): Vacuum Microbalance Techniques, 5. Plenum Press, New York, 193 — 206, 1966.
- [4] Rajković, Lj., Čavić — Vlasak, B.: Mogućnost primene akustičnih senzora za detekciju eksploziva i njihovih komponenti, Naučno-tehnički pregled, 42, 2, 3 — 7, 1992.
- [5] Čavić — Vlasak, B.: Proučavanje primene piezoelektričnih senzora u analitičkoj hemiji, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1992.
- [6] Milanko, O.: Teorijske i praktične mogućnosti razvoja piezoelektričnih senzora za određiva-
- nje para organofosfornih jedinjenja, magistarski rad, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1991.
- [7] Obradović, M. i dr.: Hemijski i fizički podaci i veličine, Rad, Beograd, 1987.
- [8] Stojanović, O., Stojanović, N., Kosanović, Đ.: Štetne i opasne materije, Rad, Beograd, 1984.
- [9] Rašajski, S., Petrović — Đakov, D.: Priručnik za približno izračunavanje osobina gasova i tečnosti, Minerva, Subotica — Beograd, 1974.
- [10] Đorđević, S. i dr.: Fizičko-hemijske metode, Rad, Beograd, 1985.
- [11] Maksimović, P.: Eksplozivne materije, Vojno-izdavački zavod, Beograd, 1985.
- [12] Krzysztof, Ren: Piezoelectric sensor sensitive to nitrobenzene based on a cyclohexanone-formaldehyde coating, Anal. Chem. Acta, 286, 197 — 203, 1994.