

## Karakteristike odziva piezoelektričnih senzora pri određivanju para eksplozivnih materija u gasnoj fazi

Mr Draško Ž. Milosavljević, dipl.inž.<sup>1)</sup>  
Dr Ljubinka V. Rajaković, dipl.inž.<sup>2)</sup>

Predmet istraživanja ovog rada je određivanje eksplozivnih materija piezoelektričnim sensorima u gasnoj fazi. Ispitivane i analizirane karakteristike odziva piezoelektričnog senzora pri određivanju para eksplozivnih materija u vazduhu su osetljivost, selektivnost, reverzibilnost i reproduktivnost. Ispitivane karakteristike odziva piezoelektričnog senzora, modifikovanog hemijskom prevlakom TRITON TX-100, zadovoljavaju u sprovedenim eksperimentalnim uslovima analitičke i tehničke potrebe određivanja eksplozivnih materija, ali se, pogotovo kada su u pitanju osetljivost i selektivnost senzora, u narednom periodu kroz eksperimentalni rad i razvoj senzora moraju razrešiti preostali problemi, čime bi se omogućila njegova šira primena.

*Ključne reči:* piezoelektrični senzor, eksplozivne materije, trinitrotoluen.

### Uvod

U novije se vreme za potrebe tehnike i tehnologije, pa i u svakodnevnom životu, koriste mnoge štetne i opasne materije koje, kada se nađu u vazduhu svojim hemijskim delovanjem negativno utiču na životnu sredinu i zdravlje ljudi uopšte. Takva svojstva imaju i sva ona jedinjenja i smese jedinjenja koje svrstavamo u eksplozivne materije.

Neke eksplozivne materije (trinitrotoluol, heksogen i drugi) su jako dobri eksplozivi i masovno su laborisani u bojeve glave artiljerijskih i raketnih projektila, te minsko-eks-plozivnih sredstava. Tokom proteklog rata, na prostorima bivše Jugoslavije, a i drugde po svetu, rasuti su milioni protivpešadijskih mina u obeleženim i neobeleženim "minskim poljima". Te mine odnele su, i svakodnevno odnose, mnoge živote. Takođe se, u zemlji i u svetu, koriste ova sredstava u različite terorističke i nezakonite svrhe.

Zbog navedene štetnosti i opasnosti koju predstavljaju, poslednjih godina porastao je interes za razvoj pogodne analitičke metode za otkrivanje prisustva para pojedinih eksplozivnih materija u vazduhu i razvoj uređaja za njihovu detekciju. U okviru toga, posebna pažnja i interes posvećena je izučavanju i primeni piezoelektričnih senzora (PES) zbog njihove velike osetljivosti i selektivnosti u detekciji mnogih zagađivača u vazduhu, kao i zbog njihove jednostavnosti, niske cene i mogućnosti izrade malih portabl uređaja - detektora.

Predmet istraživanja ovog rada jeste određivanje eksplozivnih materija piezoelektričnim sensorima u gasnoj fazi. Cilj ovih istraživanja je razvoj metoda i postupaka kojima se postiže veća osetljivost senzora, poboljšava selektivnost njegovog rada i dobijaju bolje karakteristike odziva senzora.

### Piezoelektrični senzori

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].

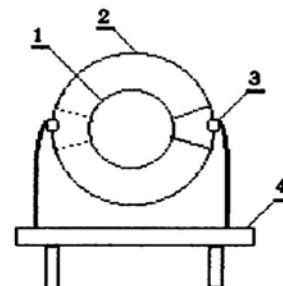
Smanjenje rezonantne frekvencije PES-a proporcionalno je povećanju mase koja nastaje sorpcijom ispitivane supstance, odnosno povećanju njene koncentracije u vazduhu,  $\Delta c$ , u skladu sa Saurbrejevom jednačinom [1]:

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

gde su:

$\Delta F$  - promena rezonantne frekvencije  
 $k$  - konstanta koja uključuje osnovnu rezonantnu frekvenciju kristala (najčešće 5 ili 9 MHz), hemijski aktivnu površinu kristala i faktor konverzije mase u koncentraciju ispitivane supstance.

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



<sup>1)</sup> Vojna akademija VJ, 11000 Beograd, Ratka Resanovića 1

<sup>2)</sup> Tehnološko-metalurški fakultet, 11000 Beograd, Karnegijeva 4

**Slika 1.** Piezoelektrični senzor rezonantne frekvencije 9 MHz: 1- metalna elektroda; 2- kvarena pločica; 3- električni kontakt; 4- nosač sa keramičkom izolacijom.

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 izvršenog istraživanja s ovim tipom senzora jeste, da se pronađe dovoljno osetljiva i selektivna prevlaka za detekciju ispitivane supstance ili grupe jedinjenja.

### Određivanje para eksplozivnih materija PES-om u gasnoj fazi

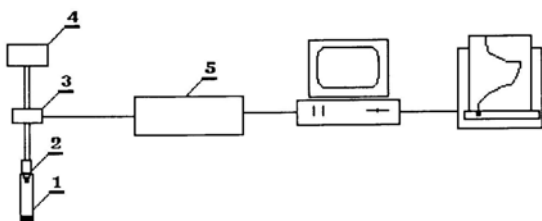
Za istraživanja u ovom radu korišćeni su piezoelektrični kristali čiji je proizvođač *Leigh Instruments Ltd*, Don Mills, Ontario, Canada. Njihova rezonantna frekvencija je 9 MHz, a elektrode od zlata, srebra i aluminijuma. Pre izvođenja eksperimenta, potrebno je na površinu senzora naneti hemijski aktivnu prevlaku. Da bi se to moglo učiniti, prethodno se pripreme rastvori prevlaka u odgovarajućim organskim rastvaračima koncentracije 1 mg/ml. Zatim se mikro-špricom od 10  $\mu$ l 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 prevlake. Time je PES spreman za određivanje prisustva ispitivane supstance u gasnoj fazi. Kao hemijska prevlaka korišćen je TX-100 (polietilenglikol-p-(1,1,3,3- -tetrametil butil) fenil etar, koji je rastvoren u etanolu.

Ispitivane su eksplozivne materije: nitrobenzen (MNB), o-nitrotoluen (o-MNT), dinitrobenzen (DNB), dinitrotoluen (DNT) i trinitrotoluen (TNT).

Eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi (20°C). Podaci o naponu para, kao i o drugim hemijskim i fizičkim karakteristikama ispitivanih jedinjenja preuzeti su iz literature [7,8].

Određivanje para eksplozivnih materija u vazduhu PES-om vršeno je u statičnom i protočnom gasnom sistemu.

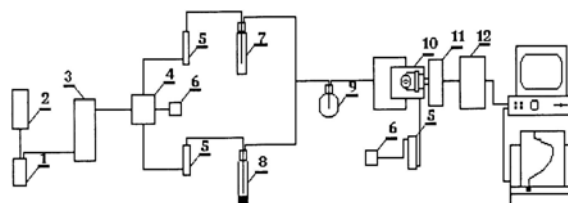


**Slika 2.** Statični gasni sistem za ispitivanje eksplozivnih materija PES-om: 1- staklena epruveta sa uzorkom; 2- PES; 3- oscilator; 4- ispravljač napona; 5-merač frekvencije

Statični gasni sistem prikazan je na sl.2. Koncentrisanje ispitivane eksplozivne materije postiže se u staklenoj epruveti zapremine 100 cm<sup>3</sup>, u koju je smešteno 10  $\mu$ g uzorka. Za one supstance koje imaju nisku vrednost napona pare potrebno je izvesno vreme (oko 1 sat) da uspostave ravnotežu s parnom fazom, odnosno da se u zapremini vazduha iznad njih stvori koncentracija njihovih para koja odgovara naponu pare na temperaturi eksperimenta. Nakon toga se u epruvetu s uzorkom uvodi senzor kojim treba

pažljivo rukovati, pošto 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 s personalnim računom koji je opremljen odgovarajućim akvizicijskim programom za obradu i grafičko prikazivanje rezultata.

Protočni gasni sistem prikazan je na sl.3.



**Slika 3.** Protočni gasni sistem za ispitivanje eksplozivnih materija PES-om: 1- pumpa za vazduh; 2- filter; 3- odvlaživač; 4- ventil; 5- rotometar; 6- filter sa aktivnim ugljem; 7- epruveta bez uzorka; 8- epruveta s uzorkom; 9- prazna epruveta za ublažavanje vazдушnih udara; 10- PES; 11- oscilator; 12- merač frekvencije

Sastoji se od tri celine:

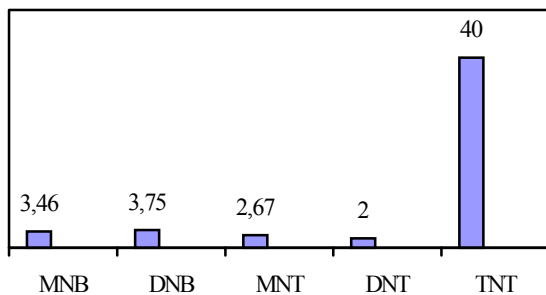
1. dinamičke aparature za simultano i kontinualno generisanje čistog vazduha, sa mogućnošću njegovog usmeravanja direktno na senzor ili prvo kroz epruvetu u kojoj je izvršeno koncentrisanje uzorka, pa onda na senzor;
2. staklene epruvete za koncentrisanje para ispitivanog jedinjenja do vrednosti napona pare na datoj temperaturi;
3. sistema za merenje, snimanje i prikazivanje rezultata.

Protok vazduha usmerava se pomoću rotometra i mehaničkog ventila. U radu je korišćen protok od 50 cm<sup>3</sup>/min, jer se na osnovu dosadašnjih ispitivanja smatra za najpogodniji [4]. Koncentrisanje ispitivane supstance obavlja se na isti način kao i kod statičkog sistema. U toku eksperimenta 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.

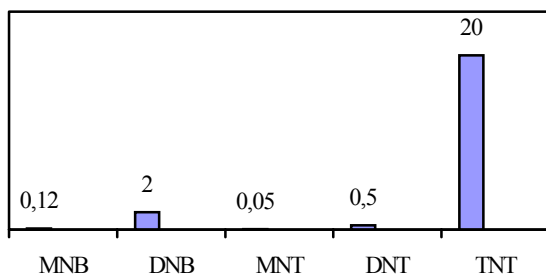
### Diskusija dobijenih rezultata

Određivanje eksplozivnih materija piezoelektričnim senzorima u gasnoj fazi izvršeno je i u statičnom i u protočnom gasnom sistemu. Pri tome su ispitivane i analizirane karakteristike odziva senzora, modifikovanog hemijskom prevlakom TX-100, i to: osetljivost, selektivnost, reverzibilnost i reproduktivnost odziva piezoele-ktričnog senzora.

Osetljivost PES-a, modifikovanog prevlakom TX-100, u statičnom gasnom sistemu, prikazana je na sl.4, a u protočnom gasnom sistemu na sl.5.



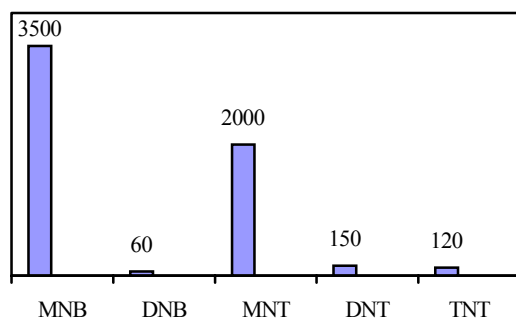
Slika 4. Osetljivost PES-a ( $\text{Hzdm}^3/\mu\text{g}$ ) na eksplozivne materije u statičnom gasnom sistemu



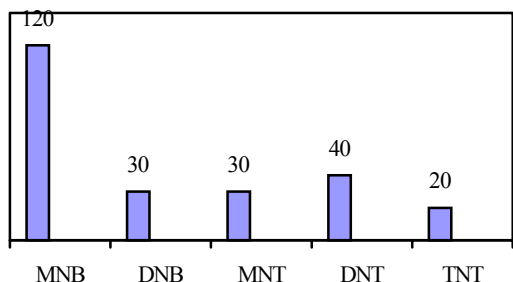
Slika 5. Osetljivost PES-a ( $\text{Hzdm}^3/\mu\text{g}$ ) na eksplozivne materije u protočnom gasnom sistemu

Na osnovu prikazanih rezultata zapaža se da je osetljivost senzora s hemijskom prevlakom TX-100 zadovoljavajuća, posebno za slabo isparljive eksplozive, kakav je trinitrotoluen, što je ovu prevlaku zapravo i izdvojilo iz veće grupe ispitivanih potencijalnih prevlaka. Osetljivost je znatno veća u statičnom gasnom sistemu nego u protočnom, što nije teško objasniti, ali je za praktičnu primenu daleko bitnije postići što veću osetljivost senzora upravo u protočnom gasnom sistemu.

Selektivnost PES-a, modifikovanog prevlakom TX-100, u statičnom gasnom sistemu, prikazana je na sl.6, a u protočnom gasnom sistemu na sl.7.



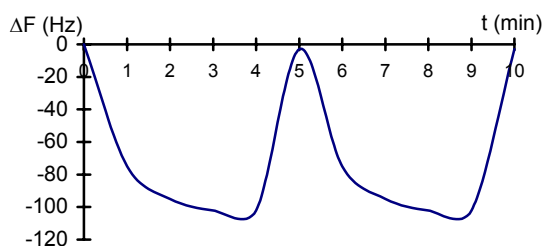
Slika 6. Selektivnost PES-a (Hz) pri određivanju eksplozivnih materija u statičnom gasnom sistemu



Slika 7. Selektivnost PES-a (Hz) pri određivanju eksplozivnih materija u protočnom gasnom sistemu

Selektivnost PES-a, modifikovanog hemijskom prevlakom TX-100, je dosta kompleksan problem. U više radova [4-6] prikazan je različit nivo odziva senzora za različite grupe aromatičnih jedinjenja, pa i unutar pojedinih grupa za jedinjenja ponaosob. Primer grupa nitroaromatičnih jedinjenja razmatran u ovom radu, pokazuje znatnu razliku u visini odziva senzora za pojedine supstance jer se, u istim uslovima ispitivanja, te supstance različito ponašaju (fizičko stanje, isparljivost, sklonost ka hemijskoj interakciji itd) a zapažen je i različit afinitet hemijske prevlake prema ispitivanim vrstama i drugačija osetljivost senzora za svaku od njih.

Reverzibilnost odziva ovog senzora je zadovoljavajuća. Nakon prestanka izlaganja PES-a parama ispitivanog uzorka, zahvaljujući slabim interakcijskim vezama između materijala prevlake i čestica kontaminanta, dolazi do brzog oporavka senzora čime se omogućuje reverzibilnost odziva.



Slika 8. Reverzibilnost i reproduktivnost odziva PES-a (Hz) pri određivanju nitrobenzena u protočnom gasnom sistemu

Reproduktivnost rada senzora je takođe jako dobra. Ukoliko se PES u više navrata izloži dejstvu istog kontaminanta određene koncentracije, dobiće se približna vrednost odziva sličnih karakteristika. Jasno, reproduktivnost senzora ograničena je vremenom, te tehničkim i eksploatacionim uslovima primene senzora. U konkretnom slučaju, pri radu sa PES-om, modifikovanim prevlakom TX-100 u laboratorijskim uslovima na  $20^\circ\text{C}$ , vremenski resurs primene bio bi do 30 dana, a u praktičnom radu isti senzor bi se mogao izložiti parama kontaminanta do 20 puta, a da se dobije odziv adekvatnih karakteristika.

Reverzibilnost i reproduktivnost odziva piezoelektričnog senzora, modifikovanog prevlakom TX-100, pri određivanju nitrobenzena u protočnom gasnom sistemu prikazana je na sl.8.

## Zaključak

Ispitivane karakteristike odziva piezoelektričnog senzora, modifikovanog hemijskom prevlakom TRITON TX-100, zadovoljavaju u sprovedenim eksperimentalnim uslovima analitičke i tehničke potrebe određivanja eksplozivnih materija u gasnoj fazi, ali se, pogotovo kada su u pitanju osetljivost i selektivnost senzora, u narednom periodu kroz eksperimentalni rad i razvoj senzora moraju razrešiti preostali problemi, čime će se omogućiti šira primena PES-a.

Stabilnost rada senzora, te reverzibilnost i reproduktivnost odziva senzora, omogućuju višekratnu upotrebu PES-a (do 20 puta) za određivanje eksplozivnih materija u gasnoj fazi, u ograničenom vremenskom roku upotrebe, koji prema dosadašnjim rezultatima ne bi smeo biti duži od 30 dana.

Osnovni pravac daljih istraživanja u ovoj oblasti treba da bude usmeren na postizanju većeg stepena osetljivosti i selektivnosti PES-a prema eksplozivnim materijama, i to ne samo izborom novih hemijskih prevlaka, već i razvojem primene postojećih prevlaka, kao i kombinovanjem PES-a sa drugim sensorima, radi pouzdanijeg i potpunijeg određivanja ispitivanog uzorka.

### Literatura

- [1] SAUERBREY,G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wagung dunner Schichten und zur Microwagung. *Zeitschrift fur Physik*, 1959, vol.155, pp.206-222.,
- [2] KING,W.H. Piezoelectric Sorption Detector. *Anal. Chem.*, 1964, vol.36, pp.1735-1739.
- [3] STOCKBRIDGE,C.D., BEHRNDT,K.H. *Vacuum Microbalance Techniques*. 5. Plenum Press, New York, 1966, pp.193-206.
- [4] RAJAKOVIĆ,LJ., ČAVIĆ-VLASAK,B. Mogućnost primene akustičnih senzora za detekciju eksploziva i njihovih komponenti. *Naučnotehnički pregled*, 1992, vol.42, no.2, pp.3-7.
- [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 određivanje 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. i dr. *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*, VIZ, Beograd, 1985.
- [12] KRZYSZTOF, REN. Piezoelectric sensor sensitive to nitrobenzene based on a cyclohexanone-formaldehyde coating. *Anal. Chem. Acta*, 1994, vol.286, pp.197-203.

Rad primljen: 24.4.2002.god.

