

# SENZORI CU UNDE ACUSTICE DE SUPRAFAȚĂ PENTRU DETECȚIA AGENȚILOR CHIMICI DE LUPȚĂ

C. GRIGORIU, C. VIESPE, D. DRĂGULINESCU, C. BLĂNARU  
*Institutul Național de Fizica Laserelor, Plasmei și Radiației*

Ovidiu IANCU, Neculai GROSU, Ionică CRISTEA  
*Universitatea Politehnică București, Centrul de Cercetări Optoelectronice*

B. SAUCĂ  
*ROM-QUARTZ S.A*

Constantin TOADER, Marian MIHALCEA  
*Agenția de Cercetare pentru Tehnică și Tehnologii Militare - Centrul de Cercetare Științifică  
pentru Apărare NBC și Ecologie*

## **Rezumat**

A fost realizat un senzor cu unde acustice de suprafață pentru detecția agenților chimici de luptă. Senzorul este de tip „linie de întârziere” realizat pe un substrat piezoelectric de cuarț. Frecvența nominală de lucru este de 70 MHz, filmele chimic sensibile fiind de tip polimeric. Pentru testare s-au folosit doi agenți chimici, cloropicrina ( $CCL_3NO_2$ ) și acidul cianhidric (HCN). Nivelul minim de detectabilitate a fost de 0,08-0,13 ppm pentru cloropicrina și 0,08-0,18 ppm pentru acidul cianhidric.

## **1. Introducere**

Pe plan mondial se depun eforturi considerabile pentru realizarea unor mijloace de detecție a compușilor chimici toxici, cât mai performante, mai rapide și cu o funcționare simplă și sigură.

În prezent există o mare varietate de tehnici de detecție a agenților chimici. Fiecare dintre ele are anumite inconveniente și limite, de exemplu: *spectrometrele în infraroșu* sunt scumpe, complexe și voluminoase; *spectroscopia Raman* poate fi folosită doar în laborator datorită gabaritului; *indicatorii colorimetrici* detectează agenți chimici doar sub formă lichidă și sunt foarte sensibili la fum, acetonă, benzină și alte interferențe; *tuburile colorimetrice* au un răspuns lent la detecție și un gabarit mare; *spectrometele de mobilitate ionică* utilizează surse radioactive, au o selectivitate slabă în prezența interferențelor și sunt scumpe; *gaz cromatografele cuplate cu spectrometre de masă* sunt scumpe, voluminoase, necesită o pregătire a probelor și este nevoie de personal calificat; aceleași inconveniente le au și *flamfotometrele* [1].

Unul dintre cei mai cunoscuți senzori pentru detecția agenților chimici de luptă este *senzorul cu unde acustice de suprafață* (SUAS). Pentru prima dată a fost demonstrată de către King [2], în anul 1964, capacitatea

acestui tip de senzor de a detecta anumite urme ale unor compuși.

Senzorul cu unde acustice de suprafață este preferat la detectarea agenților chimici datorită numeroaselor sale avantaje (sensibilitate ridicată, stabilitate în timp, răspuns în timp real, reproductibilitate bună, dimensiuni reduse, fiabilitate foarte bună și preț scăzut). SUAS trebuie să detecteze în mod selectiv un anumit compus specific de interes, în prezența altor substanțe și interferențe din mediul înconjurător.

Referitor la necesitatea dezvoltării acestor senzori în țara noastră, trebuie să menționăm o serie de documente care cer în mod expres acest lucru. Astfel, documentul NATO (DI(2004)0341) / 2004 „*Compendiu asupra necesităților naționale de cercetare și tehnologie*”, cere ca România să dezvolte „*Tehnologii și sisteme pentru detecția chimică și radioactivă*” și „*Sisteme integrate de detecție și avertizare a agenților NBC*”. De asemenea, „*Programul de lucru NATO CNAD DAT*” prevede „*Detecția, protecția și combaterea armelor CBRN*”.

În cadrul programului de „*Securitate și Apărare*”, pentru prima dată în România, s-a realizat un senzor cu unde acustice de suprafață pentru detecția agenților chimici de luptă.

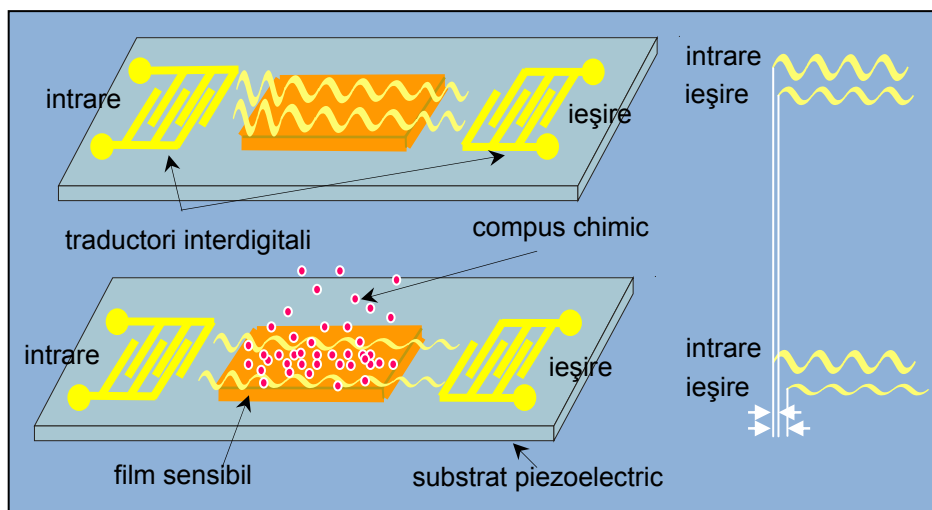


Fig. 1 Senzor cu unde acustice de suprafață

## 2. Senzorul cu unde acustice de suprafață

Un dispozitiv cu unde acustice de suprafață este compus, în general, dintr-un substrat piezoelectric, o pereche de traductori interdigitali și un film ad/absorbant (figura 1). Semnalul electric, aplicat pe unul din traductori, generează o undă acustică de suprafață care se propagă către celălalt traductor, unda mecanică fiind convertită în semnal electric. Unda acustică suferă o întârziere și o modificare a frecvenței ce depinde de natura substratului piezoelectric, de distanța dintre traductori și caracteristicile filmului chimic sensibil.

Am realizat un senzor de tip „linie de întârziere”, în care traductorii interdigitali (TID) au o structură de tip pieptene formată din segmente conductoare electrice, depuse pe suprafața substratului piezoelectric. Filmul sensibil are rolul de a ad/absorbi agentul chimic. Imediat ce moleculele agentului chimic din mediul înconjurător au fost absorbite, se schimbă caracteristicile mecanice și electrice ale peliculei ad/absorbante, ceea ce va duce implicit la modificarea vitezei de propagare și a frecvenței undei acustice de suprafață. Gradul de modificare al vitezei și frecvenței undei acustice depinde de cantitatea și de natura agentului chimic ad/absorbit. În proiectarea senzorilor bazați pe unde acustice de suprafață trebuie să se țină seama de mai

mulți factori: materialul substratului, designul traductorilor interdigitali, tehnologia de depunere a filmelor sensibile pentru agenții chimici, procesele de fabricație a substratului și fotolitografierea traductorilor interdigitali. De asemenea, trebuie să fie luate în considerare complexitatea circuitului de radiofrecvență și configurația geometrică a ansamblului. Un aspect important este legat de sensibilitatea senzorului la alți factori externi perturbatori cum ar fi: temperatura, umiditatea, presiunea sau influența altor gaze sau lichide. Totodată, există un parametru esențial denumit selectivitatea senzorului, care impune nivelul de selecție și decelarea cu precizie dintre mai mulți agenți chimici.

Pentru proiectarea traductoarelor interdigitale s-a ales configurația - dublu pieptene. Unul din pieptenii fiecărui traductor este legat la masă, iar celălalt este firul de semnal. Designul acestui senzor determină impedanța electrică a traductorilor, frecvența de lucru, lărgimea de bandă și aria pe care se depune filmul sensibil. Traductorii au fost realizați din metal și depuși prin fotolitografiere la forma și configurația dorită.

Ca substrat piezoelectric a fost preferat cuarțul, cu o tăietură ST și o direcție de propagare pe axa X, care asigură o stabilitate foarte înaltă cu temperatura, noi trebuind să dezvoltăm un senzor ce lucrează într-o gamă foarte largă de temperaturi.

Ținând cont de acești parametri s-a realizat un SUAS cu o frecvență de lucru de 70 MHz.

Un alt factor major care influențează sensibilitatea senzorului este filmul chimic sensibil. Acest film, ce are rolul de a ad/absorbi agentul chimic, trebuie să îndeplinească mai multe condiții: să fie aderent, uniform, subțire din punct de vedere acustic, stabil chimic și fizic, când vine în contact cu mediul înconjurător sau agenții chimici și nu trebuie să scurt-circuiteze traductorii. Uniformitatea grosimii filmului nu este crucială, dar este importantă reproductibilitatea acesteia într-o producție de serie. Filmul trebuie să adere foarte bine la suprafața substratului, deoarece el se mișcă conform undei acustice; de asemenea, să își mențină aderența la absorbția agentului chimic de detectat. Agentul chimic, mai întâi este adsorbit pe suprafața filmului și apoi urmează difuzia acestuia în film, adică are loc absorbția. Așadar, în urma acestor două procese au loc trei efecte principale: modificarea masei, modificarea volumului și modificarea proprietăților vâsco-elastice ale peliculei, rezultând modificarea vitezei de propagare a undei acustice și deplasarea frecvenței.

Filmele sensibile utilizate de noi fac parte din clasa polimerilor.

### 3. Rezultate

Procesul de testare a senzorului cu unde acustice de suprafață a fost efectuat de Centrul de Cercetare Științifică pentru Apărare NBC și Ecologie. Au fost testați doi senzori cu configurație geometrică identică, dar având două materiale ad/absorbante diferite, notate de noi cu  $\alpha$  și  $\beta$ .

Concentrația dorită de compuși toxici cu specific militar s-a realizat cu ajutorul unei instalații pentru agenți volatili, care este alcătuită dintr-o cameră cu volum de  $1 \text{ m}^3$ , prevăzută cu un sistem de uniformizare a concentrației, un sistem de reglare a temperaturii, un sistem de injecție manuală a probelor cu ajutorul unei microsiringi, precum și un sistem de extracție a aerului din cameră.

Pentru verificarea capacității de detecție a senzorilor s-au utilizat doi compuși, cloropicrina ( $\text{CCL}_3\text{NO}_2$ ) și acidul cianhidric (HCN), făcând parte din categoria agenților chimici de luptă „choking agents”, respectiv „blood agents”. Am ales aceste două substanțe datorită proprietăților chimice diferite, mai precis cu tensiuni de vapori diferite: cloropicrina are presiunea de vapori la  $20^0 \text{ C}$  de 16,9 Torr, iar acidul cianhidric 600 Torr la  $20^0 \text{ C}$ . Cloropicrina se folosește ca substanță toxică de instrucție, iar acidul cianhidric este principalul reprezentant al substanțelor chimice de luptă cu acțiune generală, datorită toxicității sale foarte ridicate și rapidității apariției efectului letal.

**Tabel 1**  
Nivelul minim de detecție obținut în cazul celor doi agenți chimici

Tip film sensibil	Denumire compus	Concentrația testată [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	Nivelul minim de detectabilitate (10 Hz)		Nivelul minim de detectabilitate - la limita de zgomot (1 Hz)	
			( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	(ppm)	( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	(ppm)
$\alpha$	$\text{CCL}_3\text{NO}_2$	172	0,51	0,08	0,051	0,008
	$\text{CCL}_3\text{NO}_2$	86	0,61	0,09	0,061	0,009
	$\text{CCL}_3\text{NO}_2$	17	0,67	0,1	0,067	0,01
	HCN	86	0,2	0,18	0,02	0,018
$\beta$	$\text{CCL}_3\text{NO}_2$	172	0,93	0,13	0,093	0,013
	$\text{CCL}_3\text{NO}_2$	86	0,8	0,12	0,08	0,012
	$\text{CCL}_3\text{NO}_2$	17	0,56	0,08	0,056	0,008
	HCN	86	0,09	0,08	0,009	0,008

După cum se observă din tabelul 1, nivelul minim de detectabilitate l-am definit în două moduri: (a) la un ecart de 10 Hz a frecvenței de oscilație a senzorului, (b) la un ecart de 1 Hz, care este la limita de zgomot a sistemului.

Se cunoaște faptul că, pentru cloropicrină pragul de iritație este de 2 mg/m<sup>3</sup>, mirosul specific se simte la o concentrație de 7 mg/m<sup>3</sup>, iar limita de suportabilitate a cloropicrinei este de 50 mg/m<sup>3</sup>. Se observă că senzorii dezvoltati de noi în cazul folosirii polimerului  $\alpha$  au o sensibilitate de 0,51-0,67 mg/m<sup>3</sup>, iar pentru  $\beta$  de 0,56-0,93 mg/m<sup>3</sup>, cu două ordine de mărime sub limita de suportabilitate.

Spre deosebire de cloropicrină, acidul cianhidric are o volatilitate mult mai mare, ceea ce impune măsuri deosebite de protecție a căilor respiratorii. Toxicitatea gravă neletală este de 1,5-2×10<sup>3</sup> mg/m<sup>3</sup> (timp de 15 sec), iar concentrația letală este de 2,5-2,75×10<sup>3</sup> mg/m<sup>3</sup>. Senzorul sesizează, în cazul folosirii polimerului  $\alpha$  - 0,2 mg/m<sup>3</sup> și pentru polimerul

$\beta$  - 0,09 mg/m<sup>3</sup>, cu patru ordine de mărime sub toxicitatea gravă neletală.

Se observă că pentru detecția HCN senzorul pe care s-a depus ca film sensibil polimerul  $\beta$  este mai sensibil cu un ordin de mărime față de senzorul de tip  $\alpha$ . În cazul cloropicrinei, cei doi senzori au un nivel minim de detectabilitate de același ordin de mărime.

Pe plan internațional s-au făcut o serie de testări a nivelurilor de detectabilitate a diverselor tipuri de senzori. Menționăm senzorii dezvoltati de Naval Research Laboratory pentru detecția agenților chimici de luptă, bazați pe tehnologia SUAS. Așa-numitul "Joint Chemical Agent Detector" (detector combinat de agenți chimici) [3], care poate detecta agenți chimici la un nivel minim de detecție de 1 - 50 mg/m<sup>3</sup>. În ceea ce privește detectorii comerciali, exemplificăm în tabelul 2 rezultatele testelor făcute în cadrul Departamentului American de Apărare de către „Army Solidier and Biological Chemical Command” [4, 5].

**Tabel 2**

*Nivelul minim de detectabilitate în cazul diferiților senzori comerciali*

Numele detectorului	Producător	Tipul detectorului	Nivelul minin de detectabilitate (mg/m <sup>3</sup> )		
			HD*	GA*	GB*
MiniRAE Plus	RAE System	Fotoionizare	1,7	3,4	65
Passport II Organic Vapor Monitor	Mine Safety Appliance Co.	Fotoionizare	12,8	22	65
Model PI-101 Trace Gas Analyzer	HNU Systems Inc.	Fotoionizare	2,0	4,5	5
TVA 1000B Toxic Vapor Analyzer	Foxbore Company	Fotoionizare	1,9	4,1	26
TVA 1000B Toxic Vapor Analyzer	Foxbore Company	Ionizarea cu flacăra	28,0	4,1	3,5
Phosphoric Acid Ester Tubes	Draeger Corp.	Tuburi colorimetrice	Nu	0,01	0,02
Thiother Tubes	Draeger Corp.	Tuburi colorimetrice	4,0	Nu	Nu
HAZMATCAD	Microsensor Systems Inc.	SUAS	1,37	0,22	0,85
APD 2000	Environmental Technologies	Spectroscopie de mobilitate ionică	0,22	0,027	0,021

\*HD Mustard; GA Tabun; GB Sarin

Comparativ cu literatura de specialitate referitoare la senzorii destinați detecției agenților chimici, se poate afirma cu certitudine că, din punct de vedere al sensibilității, ne situăm la un nivel cel puțin egal, iar în unele cazuri superior.

Acest senzor a fost realizat în perioada 1.11.2005 -1.11.2006 în cadrul Programului Național de Cercetare Dezvoltare Inovare – „Securitate și Apărare”, proiectul „Senzori pentru Detecția Agenților Chimici de Luptă”.

### ***Bibliografie***

- [1] **TOMOCHENKO, A. A.; HARMER, P. G.; BRENT, T. M.** - "*Detection of chemical warfare agents using nanostructured metal oxide sensors*", Sens. and Actuators B 108, p 41-55 , (2005);
- [2] **KING, W.H. Jr.** „Piezoelectric sorption detector”, Anal. Chem. 36, 1735-1739 (1964);
- [3] \*\*\* Department of Defense Chemical and Biological Defense Program, vol. 1, - „*Annual Report to Congress*”, U.S. Department of Defense (2002);
- [4] \*\*\* -“*Testing of Hazmatcad detectors against chemical warfare agents*”, Summary report of evaluation performed at Solider Biological and Chemical Command, Solider Biological and Chemical Command U.S. (2003);
- [5] \*\*\* -“*Testing of commercially available detectors against chemical warfare agents,*” Summary report, Soldier Biological and Chemical Command U.S. (1999).