

Michał Grabka, Krzysztof Jasek, Jerzy Choma

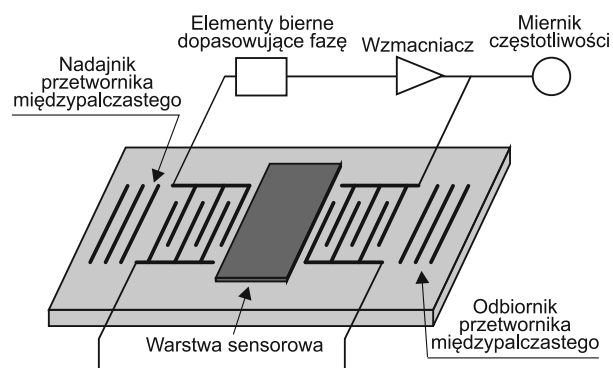
Zastosowanie poli(dicyjanopropylosiloksanu) w czujnikach z akustyczną falą powierzchniową do detekcji fosforoorganicznych środków trujących w powietrzu

Związki fosforoorganiczne są powszechnie wykorzystywane w przemyśle chemicznym oraz rolnictwie jako środki roślino- i owadobójcze. Związki te stanowią także najliczniejszą i najbardziej toksyczną grupę bojowych środków trujących. Średnia szacowana wartość śmiertelna iloczynu stężenia substancji i czasu ekspozycji (C·t) podczas narażenia inhalacyjnego w przypadku tabunu wynosi $400 \mu\text{g}\cdot\text{min}/\text{dm}^3$, sarinu – $100 \mu\text{g}\cdot\text{min}/\text{dm}^3$, somanu – $50 \mu\text{g}\cdot\text{min}/\text{dm}^3$, a związków VX – $10 \mu\text{g}\cdot\text{min}/\text{dm}^3$ [1]. Jednak pierwsze objawy porażenia występują już przy znacznie mniejszych wartościach tego iloczynu, co sprawia, że od wielu lat trwają intensywne badania związane z opracowaniem tanich i bardzo czułych sensorów o odpowiednim progu oznaczalności i wykrywalności, które pozwoliłyby stwierdzać obecność fosforoorganicznych środków trujących (FOST) w powietrzu w stężeniach rzędu ppb, czyli poniżej progu toksyczności najbardziej niebezpiecznych z tych związków.

Jedną z intensywnie rozwijanych technik analitycznych do detekcji związków z grupy FOST są urządzenia wykorzystujące akustyczną falę powierzchniową (AFP). Ideę zastosowania tych urządzeń do detekcji par i gazów przedstawiono w 1979 r. [2] i od tego czasu powstało wiele czujników mierzących zarówno stężenia pojedynczych, prostych gazów (SO_2 , NO_x , CO , CO_2 , H_2), jak i par różnych związków organicznych [3]. Urządzenia te znalazły wiele komercyjnych zastosowań, nie tylko jako czujniki gazów (na przykład sensory pokryte złotem wykorzystano do selektywnej detekcji par rtęci [4]) lecz także jako biosensory [5, 6], detektory w chromatografii gazowej [7], mierniki wilgotności [8] oraz tak zwane e-nosy, które zawierają matrycę elementów z AFP. W matrycy umieszcza się kilka czujników (zwykle około dziesięciu), których warstwy sensorowe wychwytyują analit za pomocą różnych mechanizmów oddziaływań międzycząsteczkowych, na przykład oddziaływań dyspersyjnych, polarnych, tworzenia wiązań wodorowych i podobnych. Analiza rodzajów oddziaływań, którym podlega analit, ich proporcje oraz intensywność, pozwala w wielu wypadkach, na podstawie porównań z bazą danych, określić zarówno rodzaj oznaczanej substancji, jak i jej stężenie. Ponadto e-nosy wykorzystuje się także do rozpoznawania gatunków win

i badania jakości żywności [9–11], a także w diagnostyce medycznej [12]. Z wykorzystaniem czujników z AFP powstały również prototypy przyrządów do wykrywania obecności bojowych środków trujących – HAZMATCAD (hazardous material chemical agent detectors) oraz JCAD (joint chemical agent detector) [13].

W urządzeniach z AFP po powierzchni piezoelektrycznego podłoża rozchodzi się fala akustyczna (rys. 1), której parametry (prędkość, faza i tłumienie) można łatwo zmierzyć za pomocą towarzyszących układów elektronicznych.



Rys. 1 Schemat czujnika z akustyczną falą powierzchniową (AFP)
Fig. 1. Flow diagram of SAW sensor

Fala akustyczna jest wytwarzana i odbierana przez przetworniki międzypalczaste naniesione na powierzchnię piezoelektrycznego kryształu. Podanie zmiennego napięcia do nadajnika powoduje okresową deformację podłoża na skutek odwrotnego efektu piezoelektrycznego. Tak powstała fala akustyczna rozchodzi się po powierzchni kryształu i po dościsniu do odbiornika wytwarza w nim zmienne napięcie (prosty efekt piezoelektryczny). Czas przejścia fali od nadajnika do odbiornika zależy od odległości między przetwornikami oraz prędkości fali. Jeżeli napięcie z odbiornika zostanie wzmacnione i podane w sprzężeniu zwrotnym do nadajnika, to napięcie w układzie będzie się zmieniało okresowo wraz z częstotliwością zależną od prędkości fali, a amplituda napięcia będzie zależała między innymi od tłumienia fali akustycznej. Urządzenia z AFP zoptymalizowane konstrukcyjnie do pracy w tego typu układach nazywa się rezonatorami, a częstotliwość drgań układu, którą stabilizuje rezonator – częstotliwość środkową rezonatora.

Na parametry fali ma wpływ otoczenie, a w szczególności temperatura oraz adsorpcja różnych związków na powierzchni podłoża, po którym rozchodzi się fala. Zjawisko adsorpcji powoduje, że fala musi przesuwac dodatkową

masę, która pojawiła się na powierzchni, co skutkuje zmniejszeniem prędkości fali, a w konsekwencji zmniejszeniem częstotliwości drgań całego układu. Za pomocą takich urządzeń można wykrywać zmiany masy rzędu nanogramów, co wykorzystywane jest w czujnikach gazów oraz par związków organicznych [14, 15]. Aby poprawić czułość oraz selektywność tego typu czujników, podłoże, po którym rozchodzi się akustyczna fala powierzchniowa (tor propagacji) powleka się cienką warstwą specjalnie dobranego związku chemicznego (zwykle polimeru), który zmienia parametry fizyczne pod wpływem specyficznych zmian parametrów otoczenia. Stanowi więc swoisty interfejs pomiędzy otoczeniem a torem propagacji AFP. W przypadku konstrukcji czujników gazu podstawowym zadaniem tego interfejsu jest selektywna adsorpcja wybranych cząsteczek chemicznych, która zmieniając parametry fizyczne warstwy wpływa na łatwe do zmierzenia parametry elektryczne układu z AFP – częstotliwość i tłumienie fali.

Oprócz pożądanych właściwości chemicznych, polimery wykorzystywane w technice sensorowej muszą charakteryzować się niską temperaturą zeszklenia lub topnienia (w przypadku polimerów krystalicznych), aby w temperaturze pomiaru występowały one w stanie kauczukopodobnym, co zapewnia szybką dyfuzję par do wnętrza polimeru oraz ich szybką desorpcję. Większość z tych warunków spełniają polisiloksany zawierające odpowiednie grupy funkcyjne oddziałujące z oznaczanym rodzajem par. Oddziaływania te można ogólnie podzielić na polarne, dyspersyjne oraz specyficzne (wiązania wodorowe). W zależności od budowy polimeru oraz rodzaju analizowanej substancji, w procesie rozpuszczania będą dominować różne oddziaływania. W przypadku oznaczania związków z grupy FOST dobiera się zwykle takie grupy funkcyjne, które tworzą wiązania wodorowe o charakterze kwasowym, czyli takie, gdzie wodór z grupy funkcyjnej polimeru tworzy mostek wodorowy z atomem tlenu z grupy P=O [16, 17]. Nie jest to jednak jedyny mechanizm oddziaływań międzycząsteczkowych, który można wykorzystać do detekcji FOST. Bardzo silna polarność wiązania P=O daje możliwość zastosowania jako pokryć sensorowych polimerów mających polarne grupy funkcyjne, takich jak poli(dicyjanopropylosiloksan) (PCNPS). Polimery tego typu są wykorzystywane jako fazy stacjonarne w chromatografii gazowej i cieczowej [18–20] i sporadycznie stosowane w czujnikach z AFP [21, 22]. Jednak właściwości fizykochemiczne predysponują je do szerszego wykorzystania w detekcji związków silnie polarnych, zwłaszcza w matrycach sensorów, gdzie poszczególne czujniki powinny być selektywne w stosunku do określonych rodzajów oddziaływań międzycząsteczkowych.

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki zastosowania poli(dicyjanopropylosiloksanu) jako warstwy sensorowej do detekcji związków z grupy FOST. Pomiar wykonano wykorzystując zbiór substancji testowych zawierających metylofosfonian dimetylu (DMMP), powszechnie stosowany do symulowania bojowych fosforoorganicznych środków trujących [16, 23–25]. Ponadto w zestawie znajdowały się węglowodór alifatyczny n-heptan (symulant paliwa samochodowego), woda pozwalająca określić wpływ wilgoci atmosferycznej na sygnał czujnika, a także aminy i rozpuszczalniki, które mogą występować w wojskowych środkach odkażających. Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono stałe podziału związków testowych między fazę gazową i PCNPS oraz określono czułość i próg detekcji par poszczególnych związków.

Wyznaczenie wartości stałej podziału na podstawie odpowiedzi czujnika z AFP

Ilościowo adsorpcję par badanej substancji w warstwie PCNPS, stanowiącej pokrycie czujnika, można opisać za pomocą stałej podziału (K) wyrażającej stosunek stężenia substancji w warstwie polimerowej (C_S) do jej stężenia w gazowym otoczeniu czujnika (C_V). O wartości stałej podziału decydują siły oddziaływań molekularnych pomiędzy rozpuszczalnikiem (polimerem) i substancją rozpuszczaną. Najczęściej stała podziału w danym układzie wyznaczana jest eksperymentalnie metodą chromatografii gazowej, jednak możliwe jest również wyznaczenie jej wartości za pomocą czujników z AFP [26]. Zmiana częstotliwości środkowej rezonatora (Δf_S), spowodowana pokryciem powierzchni podłoża nieprzewodzącym, izotropowym filmem polimerowym, może być opisana równaniem [27]:

$$\Delta f_S = (k_1 + k_2)F^2 h \rho - k_2 F^2 h \left\{ (4\mu / v_R^2) [(\lambda + \mu) / (\lambda + 2\mu)] \right\} \quad (1)$$

w którym:

k_1 i k_2 – stałe materiałowe podłoża piezoelektrycznego
 F – częstotliwość środkowa rezonatora przed pokryciem filmem polimerowym
 h – grubość pokrycia
 ρ – gęstość pokrycia
 μ i λ – stałe Lamé filmu polimerowego (μ jest równe modułowi sprężystości poprzecznej)
 v_R – prędkość propagacji fali Rayleigha w podłożu piezoelektrycznym

Pierwszy człon równania (1) odpowiada za zmianę częstotliwości środkowej rezonatora związaną z obciążeniem masowym jego powierzchni, natomiast drugi reprezentuje udział w zmianie częstotliwości środkowej parametrów lepkosprężystych naniesionego filmu. W przypadku miękkich pokryć o $\mu \approx 1$ MPa i gęstości około 1 kg/dm^3 drugi człon równania jest zanedbywalnie mały w porównaniu z pierwszym [28]. Warunek ten jest spełniony w przypadku ciekłych oraz kauczukopodobnych polimerów o małej masie cząsteczkowej. Zastępując iloczyn $h\rho$ masą pokrycia (m_S) przypadającą na jednostkę powierzchni (A) oraz zanedbując drugi człon równania (1) otrzymuje się znacznie prostsze wyrażenie opisujące zmianę częstotliwości środkowej rezonatora w postaci:

$$\Delta f_S = (k_1 + k_2)F^2 (m_S/A) \quad (2)$$

Analogicznie zmiana częstotliwości środkowej czujnika z AFP spowodowana adsorpcją par w filmie polimerowym może być opisana równaniem:

$$\Delta f_V = (k_1 + k_2)F^2 (m_V/A) \quad (3)$$

Łącząc równania (2) i (3) oraz zamieniając masę m_V na stężenie par w fazie stacjonarnej C_S (zakładając, że $C_S = m_V/V_S$), zmiana częstotliwości środkowej wywołana adsorpcją par w filmie może być opisana równaniem:

$$\Delta f_V = \Delta f_S K C_V V_S / m_S \quad (4)$$

Równanie to pozwala na wyznaczenie wartości stałej podziału na podstawie odpowiedzi czujnika z AFP wywołanej adsorpcją par:

$$K = \Delta f_V \rho / (\Delta f_S C_V) \quad (5)$$

W prezentowanych rozważaniach przyjęto dwa główne założenia:

– adsorpcja par nie powoduje zmiany parametrów lepkosprężystych filmu polimerowego,

– dystrybucja par pomiędzy filmem polimerowym a otoczeniem gazowym czujnika zachodzi zgodnie z prawem Henry’ego (podział objętościowy) ze stałą wartością współczynnika podziału.

Ze względu na brak w literaturze stałych materiałowych μ i λ dotyczących poli(dicyjanopropylsiloksanu) oraz wiedzy na temat zmian ich wartości podczas adsorpcji różnych rodzajów par, trudno oszacować wkład zmiany parametrów lepkościowych filmu do całkowitego współczynnika podziału. Informacje te można jednak uzyskać z porównawczych pomiarów stałej podziału metodą chromatograficzną oraz za pomocą urządzeń z AFP. Inną metodą jest oszacowanie wartości K na podstawie liniowego równania entalpii swobodnej solwatacji LSER (linear solvation energy relationship), które pozwala wyznaczyć wartości stałej podziału – odpowiadające wyłącznie podziałowi objętościowemu – z zależności [29]:

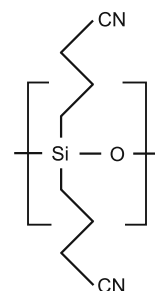
$$\log K = c + eE + sS + aA + bB + lL \quad (6)$$

w której duże litery są wielkościami (deskryptorami) opisującymi właściwości substancji rozpuszczonej i oznaczają kolejno: polaryzowalność (E), polarność z pewnym udziałem polaryzowalności (S), zdolność do tworzenia wiązań wodorowych o charakterze kwasowym (A) i zasadowym (B) oraz objętość cząsteczki i energię potrzebną do pokonania sił kohezji rozpuszczalnika (L), natomiast współczynniki oznaczone małymi literami opisują właściwości rozpuszczalnika i są wielkościami komplementarnymi do odpowiednich deskryptorów substancji rozpuszczonej, zaś c jest stałą systemu, której wartość wynika z przyjętej skali oddziaływań. Wartości tych współczynników w przypadku poli(dicyjanopropylsiloksanu) wynoszą kolejno: $c = -1,63$, $e = 0,00$, $s = 2,28$, $a = 3,03$, $b = 0,52$ oraz $l = 0,77$ [30].

Z wartości współczynników równania (6) wynika, że poli(dicyjanopropylsiloksan) wykazuje silne właściwości polarne oraz wysoką zasadowość wiązań wodorowych (duże wartości współczynników s oraz a). Mała wartość współczynnika l wskazuje ponadto na stosunkowo niewielkie siły kohezji cząsteczek polimeru. Zgodnie z tym, pokrycie czujnika z AFP filmem PCNPS powinno umożliwić wykrywanie par substancji polarnych, w tym par związków fosforoorganicznych, jednak bez istotnego wkładu oddziaływań międzycząsteczkowych pochodzących od tworzenia kwasowych wiązań wodorowych (mała wartość współczynnika b).

Materiały i odczynniki chemiczne

W pracy badano właściwości poli(dicyjanopropylsiloksanu) jako warstwy sensorowej do detekcji związków z grupy FOST. Wzór strukturalny tego polimeru przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Wzór strukturalny poli(dicyjanopropylsiloksanu) (PCNPS)

Fig. 2. Structural formula of poly(biscyanopropylsiloxane) (PCNPS)

Polimerem użytym w pracy do przygotowania filmów sensorowych była dostępna komercyjnie chromatograficzna faza stacjonarna SP2380 (Supelco), zawierająca 100% PCNPS. Do wytworzenia par substancji testowych użyto dostępne komercyjnie odczynniki o czystości większej niż 99%, z wyjątkiem DMMP (97%), natomiast jako gaz nośny zastosowano suchy azot. Listę związków testowych, wraz z zakresem ich stężeń, przedstawiono w tabeli 1, w której dodatkowo podano wartości współczynników równania LSER tych substancji.

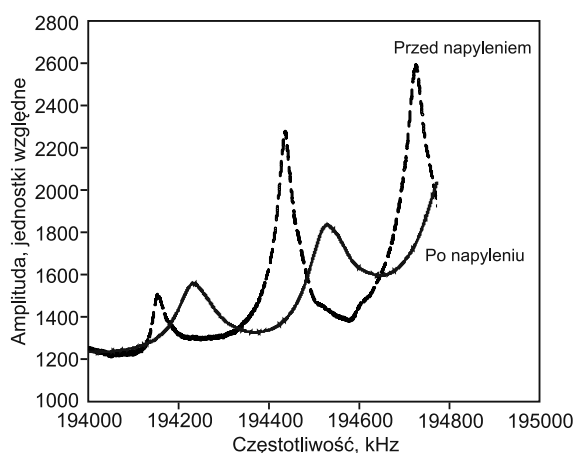
Czujniki z akustyczną falą powierzchniową (AFP)

Urządzenia z AFP użyte w pracy to zmodyfikowane rezonatory RS197 produkcji Instytutu Technologii i Materiałów Elektronicznych w Warszawie [35], wykonane na podłożu kwarcowym o cięciu STX, na które naniesiono złote przetworniki międzypalczaste. Okresowość elektrod przetwornika wynosiła $16\mu\text{m}$, co odpowiadało częstotliwości środkowej niepokrytego rezonatora około 195 MHz. Szczególną cechą rezonatorów, ułatwiającą ich zastosowanie sensorowe, była znaczna odległość pomiędzy przetwornikami międzypalczastymi (4 mm), odpowiadająca drodze akustycznej równej 250 długości fali.

Tabela 1. Stężenia związków testowych oraz deskryptory LSER [31–34]
Table 1. Test substances concentration and LSER descriptors [31–34]

Związek testowy	Stężenie związku w gazie nośnym $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Deskryptory LSER				
		E	S	A	B	L
Heptan	178÷1780	0,237	0,900	0,070	0,320	1,740
Trietyloamina (TEA)	46÷556	0,101	0,150	0,000	0,790	3,040
Acetonitryl (ACN)	25÷406	0,000	0,000	0,000	0,000	3,170
Woda	3230÷16200	0,224	0,420	0,370	0,480	2,600
n-Butanol	100÷1710	0,367	1,310	0,000	0,740	3,170
Metylofosfonian dimetylu (DMMP)	20÷180	0,220	0,830	0,000	0,810	3,980
Dimetyloformamid (DMF)	5÷60	0,000	0,450	0,820	0,350	0,260

Film polimerowy naniesiono na rezonatory metodą napyłania próżniowego. Stanowisko do napyłania polimerów składało się z pompy próżniowej, reaktora szklanego o pojemności $0,5 \text{ dm}^3$, grzałki umożliwiającej odparowywanie nanoszonej substancji oraz układu elektronicznego do bieżącej kontroli częstotliwości drgań pokrywanych rezonatora. Temperatura odparowywania polimeru wynosiła 210°C . W komorze próżniowej utrzymywano ciśnienie $0,1 \text{ Pa}$. Powierzchnia podłoża ograniczona była maskownicą, aby nanoszenie warstwy odbywało się wyłącznie na obszarze znajdującym się między przetwornikami międzypalczystymi rezonatora (około 8 mm^2). Proces nanoszenia warstwy kontrolowano monitorując zmiany częstotliwości środkowej rezonatora za pomocą miernika Hammeg HM8123. Końcowe przesunięcie częstotliwości środkowej (Δf_c) wyniosło $492,35 \text{ kHz}$. Częstotliwościowe charakterystyki amplitudowe rezonatora przed i po naniesieniu filmu PCNPS przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Zmiana częstotliwości środkowej rezonatora wywołana naniesieniem filmu PCNPS

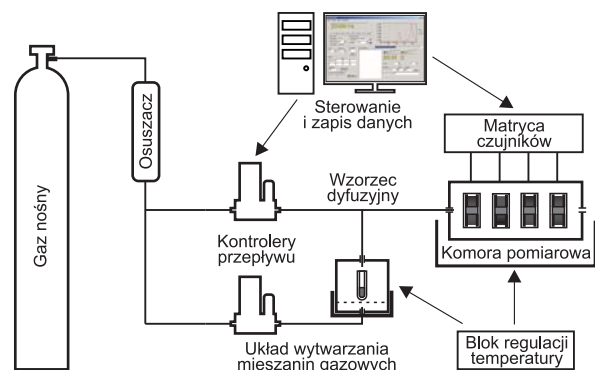
Fig. 3. Center frequency shift in SAW resonator caused by PCNPS coating application

Jako pik pomiarowy wybrano najwyższy pik charakterystyki czujnika (linia ciągła) odpowiadający częstotliwości równej 194530 kHz . W pomiarach z użyciem par substancji testowych rejestrowano zarówno zmianę położenia maksimum, jak i amplitudę tego pików.

Układ pomiarowy

Stanowisko pomiarowe (rys. 4) składało się z komory pomiarowej, układu elektronicznego matrycy czujników z AFP, układu wytwarzania mieszanin gazowych oraz komputerowego systemu sterowania i zapisu danych. Aluminiowa komora pomiarowa mieściła 8 czujników z AFP, co umożliwiało prowadzenie pomiarów porównawczych (dokładnie w tych samych warunkach otoczenia) kilku czujników jednocześnie. Kanał gazowy miał objętość około 20 cm^3 , co przy typowej wartości strumienia objętości mieszanki gazowej $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ zapewniało wymianę atmosfery w komorze w czasie poniżej 10 s. W obudowie komory umieszczona była grzałka elektryczna umożliwiająca regulację temperatury od około 20°C do 70°C . Wartość temperatury ustalano za pomocą regulatora PID Shinho FCR-13A-S/M z dokładnością 1°C .

System wytwarzania mieszanin gazowych stanowił osobny (niezależny) układ, składający z dwóch sterowanych komputerowo regulatorów masowego przepływu Bronkhorst F-201C o zakresie regulacji $0\text{--}200 \text{ cm}^3/\text{min}$



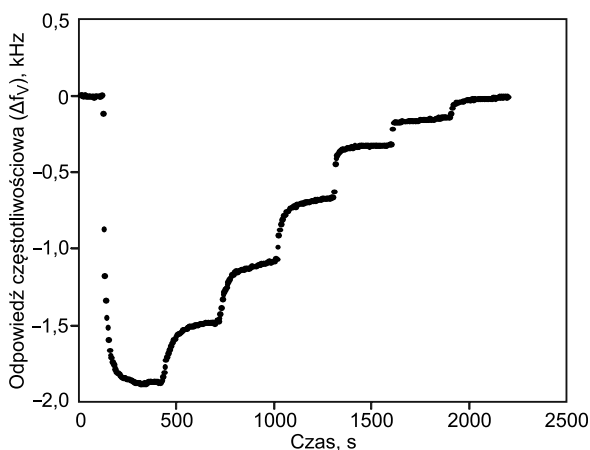
Rys. 4. Schemat stanowiska pomiarowego
Fig. 4. Flow diagram of experimental setup

(klasa dokładności 1%), osuszaczy oraz przewodów gazowych i zaworów. Gaz nośny podawano z butli (przez układ chemicznych osuszaczy lub pojemników z sitami molekularnymi) do regulatorów przepływu. Rodzaj związku suszającego zależał od stosowanego gazu i wymaganego poziomu jego wilgotności. Jeden z kontrolerów przepływu połączony był z termostatowaną komorą, w której znajdował się wzorzec dyfuzyjny związku testowego (wzorce tego typu charakteryzują się stałą emisją par substancji testowej w danej temperaturze), przy czym gaz nośny przepuszczany przez komorę unosił ze sobą pary związku testowego. Następnie przepływ ten łączony był z przepływem gazu nośnego doprowadzonego z drugiego kontrolera, co umożliwiało jego rozcieńczenie. Wytworzenie strumienia gazu o określonym stężeniu par związku testowego i wartości strumienia objętości następowało przez odpowiednie ustawienie regulatorów. Wytworzona w ten sposób mieszanina była kierowana do komory pomiarowej, natomiast opuszczająca ją mieszanina przechodziła przez złożę węgla aktywnego, który usuwał z niej toksyczne składniki.

Układ elektroniczny czujników z AFP stanowił system z liniowym wymuszeniem zewnętrznym, wytwarzanym przez stabilny generator sygnału ze schodkową modulacją częstotliwości, szczegółowo opisany w pracach [36,37]. Umożliwiał on jednoczesny pomiar zmiany częstotliwości środkowej i tłumienia czujników z AFP zorganizowanych w matrycę. Sterowanie matrycą, rejestracja danych i kontrola układu wytwarzania par realizowane były za pomocą komputera klasy PC. Poszczególne elementy stanowiska pomiarowego aktywnie termostatowano.

Pomiary polegały na ciągłej rejestracji (w odstępach 5-sekundowych) częstotliwości środkowej rezonatora i amplitudy pików rezonansowych w trakcie zmian stężenia par substancji testowej. Przykładowe zmiany częstotliwości (różnice pomiędzy wartością początkową przy zerowym stężeniu par a wartością chwilową) przedstawiono na rysunku 5.

Zmiany stężenia par substancji realizowano w ten sposób, że najpierw wytworzono najwyższe badane stężenie, a następnie skokowo zmniejszono jego wartość co 300 s. Powodem takiego postępowania był łatwiejszy dobór kroków czasowych, w których stosowano kolejne stężenia par substancji. Ponieważ równowaga ustalała się najdłużej przy dużych stężeniach, dlatego dobierano krok czasowy na początku pomiaru przy największym stężeniu substancji testowej, a następnie powtarzano go przy mniejszych stężeniach. Jako wartość sygnału odpowiadającego danemu stężeniu par substancji przyjęto średnią arytmetyczną z 10 ostatnich wartości częstotliwości lub amplitudy poprzedzających zmianę stężenia.



Rys. 5. Zmiana częstotliwości środkowej czujnika z AFP podczas zmian stężenia dimetyloformamidu (DMF) w strumieniu gazu nośnego

Fig. 5. Shift in SAW sensor center frequency for varying DMF vapor concentrations in the carrying gas stream

Wyniki badań

Przed rozpoczęciem pomiarów z parami substancji testowych wykonano serię trzech pomiarów odniesienia. Pomiaru te były realizowane bez par substancji testowej w celu określenia wpływu zmiennej wartości strumienia czystego gazu nośnego na sygnał czujnika. Każdą substancję testową poddano serii sześciu pomiarów w temperaturze 25°C, przy czym każdy pomiar w serii zawierał siedem punktów stężeniowych (zgodnie z ideą przedstawioną na rysunku 5). Od wartości odpowiedzi czujnika odejmowano

linię zerową uzyskaną z uśrednionych pomiarów odniesienia. Uzyskane w ten sposób punkty pomiarowe (niezależnie od wpływu zmiennego natężenia przepływu) pochodzące ze wszystkich pomiarów w serii połączono w jeden zbiór i aproksymowano odpowiednią krzywą stosując metodę najmniejszych kwadratów. Charakterystyki stężeniowe większości związków testowych miały postać liniową, jak przedstawiono na przykładowym rysunku 6, co świadczyło o dominującej roli podziału objętościowego w oddziaływaniach pomiędzy warstwą sensorową a parami związków testowych. Jednak zależności stężeniowe w przypadku niektórych związków (TEA, ACN) wykazały znaczne odstępstwa od liniowości (rys. 7). Przyjmując jako miarę liniowości współczynnik determinacji R^2 , na rysunku 8 przedstawiono odchylenie od przebiegu liniowego charakterystyk stężeniowych wszystkich badanych substancji testowych. Znaczne odstępstwa od liniowości charakterystyk stężeniowych TEA i ACN mogły wskazywać na istotny udział adsorpcji par na powierzchni pokrycia polimerowego lub kwarcowego podłoża. Krzywe stężeniowe tych związków aproksymowano łącznie równaniem izotermy adsorpcji Langmuira oraz funkcją liniową (w przypadku podziału objętościowego) zgodnie z zależnością:

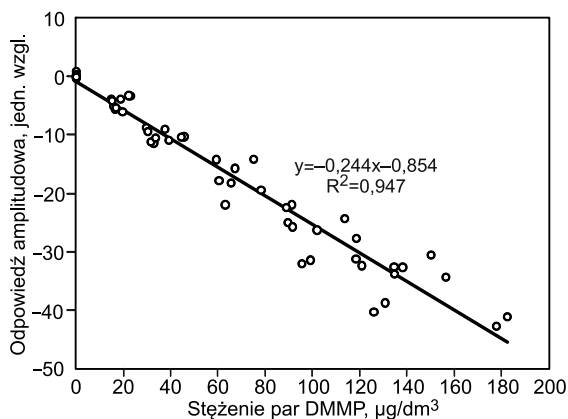
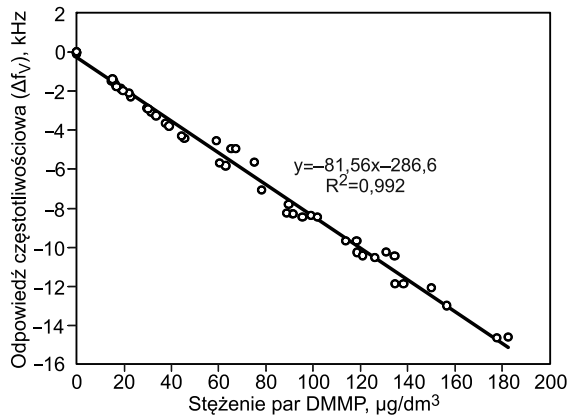
$$f(x) = -\left(\frac{Bx}{1+Bx}A+Cx\right) \quad (7)$$

w której:

$f(x)$ – sygnał częstotliwościowy, Hz, lub amplitudowy czujnika, jednostki względne

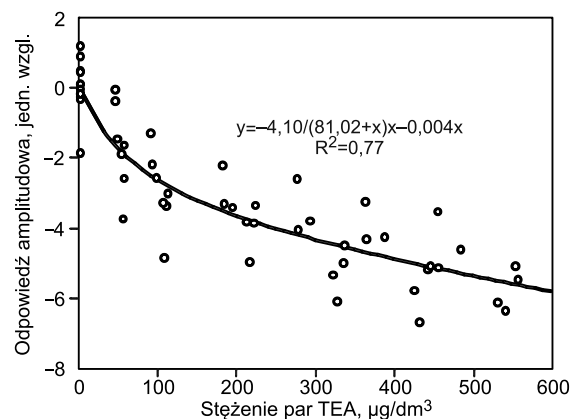
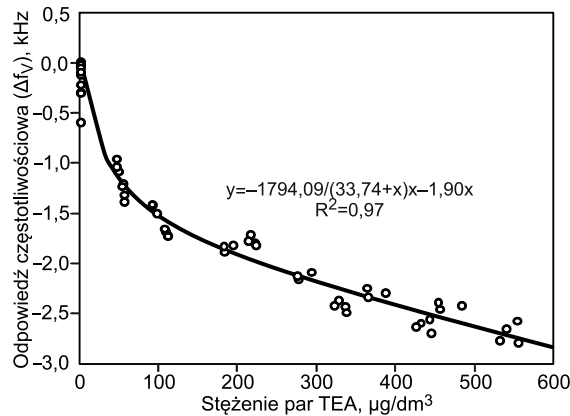
x – stężenie par, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

A, B, C – parametry wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów



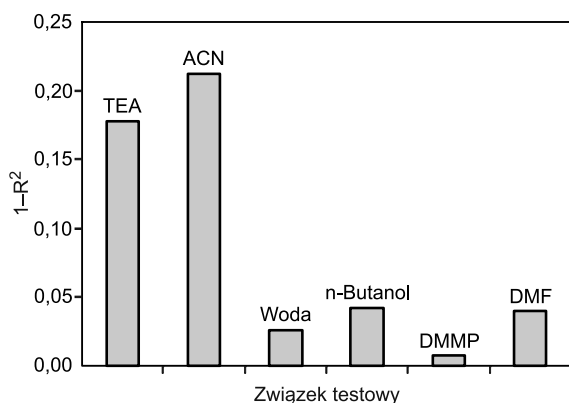
Rys. 6. Charakterystyki stężeniowe par DMMP (sygnał częstotliwościowy i sygnał amplitudowy)

Fig. 6. DMMP vapor concentration characteristics (frequency signal and amplitude signal)



Rys. 7. Charakterystyki stężeniowe par TEA (sygnał częstotliwościowy i sygnał amplitudowy)

Fig. 7. TEA vapor concentration characteristics (frequency signal and amplitude signal)



Rys. 8. Odchylenie od liniowości ($1-R^2$) charakterystyk stężeniowych badanych związków testowych
Fig. 8. Shift in concentration characteristics of the test substances from linearity ($1-R^2$)

Dopasowane w ten sposób krzywe stężeniowe odpowiedzi częstotliwościowej posłużyły do obliczenia stałych podziału z wykorzystaniem równania (5). W przypadku substancji mających nieliniową charakterystykę stężeniową do obliczeń wartości stałej podziału wykorzystano końcowy (bliski liniowemu) odcinek charakterystyki. Zlogarytmowane wartości stałej podziału wyznaczone za pomocą czujnika z AFP ($\log K_{AFP}$) oraz obliczone na podstawie modelu LSER ($\log K_{LSER}$) przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie wartości stałych podziału i czułości wyznaczonych na podstawie odpowiedzi czujnika z AFP oraz obliczonych na podstawie modelu LSER

Table 2. Comparison of distribution coefficients and sensitivity values obtained from SAW sensor output with those derived from LSER model

Związek testowy	Stała podziału		Czułość, Hz/ppm	
	$\log K_{AFP}$	$\log K_{LSER}$	AFP	LSER
Heptan	2,07	0,82	0,241	0,0136
TEA	4,12	1,47	27,2	0,0608
ACN	3,24	2,15	1,45	0,117
Woda	3,32	2,27	0,773	0,0675
n-Butanol	3,65	2,71	6,75	0,772
DMMP	5,26	3,76	460	14,4
DMF	5,06	4,20	170	23,3

Otrzymane doświadczalnie wartości $\log K_{AFP}$ wszystkich badanych związków były znacznie większe od wartości $\log K_{LSER}$, na podstawie których obliczono teoretyczne odpowiedzi częstotliwościowe czujników i porównano je z wartościami otrzymanymi eksperymentalnie (tab. 2). W przypadku większości substancji testowych uzyskane wartości doświadczalne były 8÷12-krotnie większe niż teoretyczne. Aby na skutek samego obciążenia masą związku uzyskać wartości odpowiedzi czujnika z AFP równe eksperymentalnym, zaadsorbowana masa musiałaby być wielokrotnie większa niż wynikało to ze wzoru (5), co oznaczało, że na sygnał czujnika dominujący wpływ miały zmiany parametrów mechanicznych pokrycia, opisane drugim członem równania (1). Pod wpływem adsorpcji par dochodziło do zmiany modułu sprężystości warstwy pokrycia wywołującej znaczny spadek częstotliwości rezonansowej czujnika, co mogło wynikać ze wzrostu objętości warstwy polimerowej (na skutek pęcznienia) wywołanej adsorpcją par. Spadek wartości modułu sprężystości wynikał wówczas z osłabienia oddziaływań pomiędzy łańcuchami polimeru.

Podsumowanie

Analiza odpowiedzi częstotliwościowych i amplitudowych czujników z AFP pokrytych poli(dicyjanopropylsiloksanem) (PCNPS) wykazała, że dobrze nadają się one do oznaczania związków o dużej polarności, takich jak należące do grupy fosforoorganicznych środków trujących. Szczególnie dużą czułość częstotliwościową (około 500 Hz/ppm) uzyskano w przypadku metylofosfonianu dimetylu (DMMP), będącego symulantem fosforoorganicznych bojowych środków trujących. Z kolei czułość czujnika w stosunku do większości interferentów, które zwykle towarzyszą związkom fosforoorganicznym, była od kilkudziesięciu- do kilkusetkrotnie mniejsza, z wyjątkiem silnych polarnych zasad, takich jak dimetyloformamid (DMF), gdzie stwierdzono czułość około trzykrotnie mniejszą od czułości w stosunku do DMMP.

Analiza mechanizmu oddziaływań DMMP z PCNPS ($\epsilon E=0$, $sS\approx 1,9$, $aA=0$, $bB\approx 0,42$, $IL\approx 3,1$) wskazuje, że tworzenie wiązań wodorowych wnosi tylko niewielki wkład do stałej podziału. Mimo to wartość stałej podziału (K_{AFP}) w przypadku DMMP była bardzo duża i wynikała z oddziaływań dyspersyjnych oraz polarnych, które można utożsamiać z oddziaływaniem elektrostatycznym pomiędzy terminalnymi grupami nitrylowymi polimeru a atomem fosforu w związkach z grupy FOST, na którym zgromadzony jest cząstkowy ładunek dodatni. Należy jednak zauważyć, że w przypadku wszystkich substancji testowych sygnał czujnika był znacznie większy niż wynikałoby to z modelu LSER.

Oprócz obciążenia masą danego związku duży wkład w odpowiedź czujnika miała zmiana modułu sprężystości warstwy pod wpływem adsorpcji par. Niestety różne substancje w różnym stopniu wpływały na zmianę tego modułu, przez co nie można zastosować jednego współczynnika proporcjonalności pomiędzy empiryczną wartością odpowiedzi a obliczoną z modelu LSER. Ponadto model ten opisuje jedynie podział objętościowy i nie uwzględnia udziału adsorpcji powierzchniowej, która silnie wpływa na współczynnik podziału niektórych związków, takich jak TEA. Adsorpcja ta wynika prawdopodobnie z oddziaływania par związków zasadowych z grupami silanolowymi obecnymi na kwarcowym podłożu przetwornika z AFP.

Pomimo dużych różnic pomiędzy wyznaczonymi doświadczalnie i obliczonymi z modelu LSER wartościami stałej podziału, uzyskano zadowalającą zgodność względnej siły oddziaływań międzycząsteczkowych poszczególnych substancji testowych (tab. 2). Wyjątkiem była zamiana kolejności uszeregowania pomiędzy DMMP i DMF w przypadku danych empirycznych (AFP) względem wartości obliczonych (LSER). Możliwe, że podczas adsorpcji DMMP dochodziło do tak silnej zmiany parametrów lepkościowych filmu (zmiany te są specyficzne względem sorbowanej substancji), że ich udział w sumarycznym sygnale czujnika przewyższał udział zmiany masy znacznie bardziej niż w przypadku DMF.

Oprócz tego, że sensory z PCNPS odznaczały się dużą czułością względem związków fosforoorganicznych, miały również bardzo dobre właściwości dynamiczne. Ze względu na fakt, że w temperaturze pomiaru polimer znajdował się w stanie kauczukopodobnym (niska temperatura zeszklenia PCNPS), szybkość dyfuzji par do objętości pokrycia była bardzo duża, co miało z kolei wpływ na małą wartość stałej czasowej i pozwoliło na uzyskanie odpowiedzi w ciągu pojedynczych sekund.

Mgr inż. M. Grabka – praca została częściowo sfinansowana ze środków projektu RMN, wniosek nr 08-694/2017.

Prof. J. Choma – praca została częściowo sfinansowana ze środków międzynarodowego projektu Decision Aid for Marine Munitions (DAIMON) – Program Interreg Morza Bałtyckiego 2014–2020.

LITERATURA

1. E. RABER, A. JIN, K. NOONAN, R. MCGUIRE, R. D. KIRVEL: Decontamination issues for chemical and biological warfare agents: How clean is clean enough? *International Journal of Environmental Health Research* 2001, Vol. 11, No. 128, pp. 128–148.
2. H. WOHLTJEN, R. DESSY: Surface acoustic wave probe for chemical analysis. I. Introduction and instrument description. *Analytical Chemistry* 1979, Vol. 51, No. 9, pp. 1458–1464.
3. A. AFZAL, N. IQBAL, A. MUJAHID, R. SCHIRHAGL: Advanced vapor recognition materials for selective and fast responsive surface acoustic wave sensors: A review. *Analytica Chimica Acta* 2013, Vol. 787, pp. 36–49.
4. K. JASEK, S. NEFFE, M. PASTERNAK: SAW sensor for mercury vapour detection. *Acta Physica Polonica A* 2012, Vol. 122, pp. 825–838.
5. K. LÄNGE, B. E. RAPP, M. RAPP: Surface acoustic wave biosensors: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2008, Vol. 391, pp. 1509–1519.
6. X. ZHANG, J. FANG, L. ZOU, Y. ZOU, L. LANG, F. GAO, N. HU, P. WANG: A novel sensitive cell-based Love Wave biosensor for marine toxin detection. *Biosensors and Bioelectronics* 2016, Vol. 77, pp. 573–579.
7. R. A. MCGILL, V. K. NGUYEN, R. CHUNG, R. E. SHAFER, D. DILELLA, J. L. STEPNOWSKI, T. E. MLSNA, D. L. VENEZKY, D. DOMINGUEZ: The 'NRL-SAWRHINO': A nose for toxic gases. *Sensors and Actuators B* 2000, Vol. 65, pp. 10–13.
8. M. HOUMMADY, C. BONJOUR, J. COLLIN, F. LARDET-VIEUDRIN, G. MARTIN: Surface acoustic wave (SAW) dew point sensor: application to dew point hygrometry. *Sensors and Actuators B* 1995, Vol. 27, pp. 315–317.
9. J. P. SANTOS, M. J. FERNÁNDEZ, J. L. FONTECHA, J. LOZANO, M. ALEIXANDRE, M. GARCÍA, J. GUTIÉRREZ, M. C. HERRILLO: SAW sensor array for wine discrimination. *Sensors and Actuators B* 2005, Vol. 107, pp. 291–295.
10. P. VERMA, R. D. S. YADAVA: Polymer selection for SAW sensor array based electronic noses by fuzzy c-means clustering of partition coefficients: Model studies on detection of freshness and spoilage of milk and fish. *Sensors and Actuators B* 2015, Vol. 209, pp. 751–769.
11. M. PERIS, L. ESCUDER-GILABERT: A 21st century technique for food control: Electronic noses. *Analytica Chimica Acta* 2009, Vol. 638, pp. 1–15.
12. M. HUSSAIN, F. RUPP, H. P. WENDEL, F. K. GEHRING: Bioapplications of acoustic crystals, a review. *Trends in Analytical Chemistry* 2018, Vol. 102, pp. 194–209.
13. C. M. HARRIS: Product review: Seeing SAW potential. *Analytical Chemistry* 2003, Vol. 75, pp. 355–358.
14. M. J. VELLEKOOP: Acoustic wave sensors and their technology. *Ultrasonics* 1998, Vol. 36, pp. 7–14.
15. J. D. N. CHEEKE, Z. WANG: Acoustic wave gas sensors. *Sensors and Actuators B* 1999, Vol. 59, pp. 146–153.
16. J. W. GRATE: Hydrogen-bond acidic polymers for chemical vapor sensing. *Chemical Reviews* 2008, Vol. 108, No. 2, pp. 726–745.
17. W. WANG, S. T. HE, S. Z. LI, M. LIU, Y. PAN: Advances in SXFA-coated SAW chemical sensors for organophosphorous compound detection. *Sensors* 2011, Vol. 11, pp. 1526–1541.
18. W. TIAN, D. S. BALLANTINE Jr.: Characterization of cyano-functionalized stationary gas chromatographic phases by linear solvation energy relationships. *Journal of Chromatography A* 1995, Vol. 718, pp. 357–369.
19. J. LI, D. A. WHITMAN: Characterization and selectivity optimization on diol, amino, and cyano normal phase columns based on linear solvation energy relationships. *Analytica Chimica Acta* 1998, Vol. 368, pp. 141–154.
20. I. W. KIM, H. S. LEE, Y. K. LEE, M. D. JANG, J. H. PARK: Selectivity of amino-, cyano- and diol-bonded silica in reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 2001, Vol. 915, pp. 35–42.
21. M. H. ABRAHAM, J. ANDONIAN-HAFTVAN, C. M. DU, V. DIART, G. S. WHITING, J. W. GRATE, R. A. MCGILL: Hydrogen bonding. Part 29. Characterization of 14 sorbent coatings for chemical microsensors using a new solvation equation. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1995, pp. 369–378.
22. J. W. GRATE, S. J. PATRASH: Method for estimating polymer coated wave vapor sensor responses. *Analytical Chemistry* 1995, Vol. 67, pp. 2162–2169.
23. Q. ZHENG, Y. C. FU, J. Q. XU: Advances in the chemical sensors for the detection of DMMP – a simulant for nerve agent Sarin. *Procedia Engineering* 2010, Vol. 7, pp. 179–184.
24. L. YANG, Q. HAN, S. CAO, F. HUANG, M. QIN, C. GUO, M. DING: Research on the interaction of hydrogen-bond acidic polymer sensitive sensor materials with chemical warfare agents simulants by inverse gas chromatography. *Sensors* 2015, Vol. 15, pp. 12884–12890.
25. S. L. ROSE-PEHRSSON, J. W. GRATE, D. S. BALLANTINE Jr., P. C. JURIS: Detection of hazardous vapors including mixtures using pattern recognition analysis of responses surface acoustic wave devices. *Analytical Chemistry* 1988, Vol. 60, pp. 2801–2811.
26. J. W. GRATE, A. SNOW, D. S. BALLANTINE Jr., H. WOHLTJEN, M. H. ABRAHAM, R. A. MCGILL, P. SASSON: Determination of partition coefficients from surface acoustic wave vapor sensor responses and correlation with gas-liquid chromatographic partition coefficients. *Analytical Chemistry* 1988, Vol. 60, pp. 869–875.
27. H. WOHLTJEN: Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapor sensors. *Sensors and Actuators B* 1984, Vol. 5, pp. 307–325.
28. J. W. GRATE, M. KLUSTY: Surface acoustic wave vapor sensor based on resonator devices. *Analytical Chemistry* 1991, Vol. 63, No. 17, pp. 1719–1727.
29. M. H. ABRAHAM, A. IBRAHIM, A. M. ZISSIMOS: Determination of sets of solute descriptors from chromatographic measurements. *Journal of Chromatography A* 2004, Vol. 1037, pp. 29–47.
30. R. A. MCGILL, T. E. MLSNA, R. CHUNG, V. K. NGUYEN, J. STEPNOWSKI: The design of functionalized silicone polymers for chemical sensor detection of nitroaromatic compounds. *Sensors and Actuators B* 2000, Vol. 65, pp. 5–9.
31. M. H. ABRAHAM, R. FUCHS, G. S. WHITING, E. C. CHAMBERS: Thermodynamics of solute transfer from water to hexadecane. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1990, pp. 291–300.
32. M. H. ABRAHAM, E. MATTEOLI: The temperature variation of the hydrophobic effect. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 1988, Vol. 84, pp. 1985–2000.
33. L. C. TAN, P. W. CARR, M. H. ABRAHAM: Study of retention in reversed-phase liquid chromatography using linear solvation energy relationships I. The stationary phase. *Journal of Chromatography A* 1996, Vol. 752, pp. 1–18.
34. R. A. MCGILL, M. H. ABRAHAM, J. W. GRATE: Choosing polymer coatings for chemical sensors. *Chemtech* 1994, Vol. 24, No. 9, pp. 27–37.
35. Rezonator z AFP RS197. Karta katalogowa. Instytut Technologii i Materiałów Elektronicznych.
36. K. JASEK, W. MILUSKI, M. PASTERNAK: A new system for acoustoelectronic gas 7-sensors analysis. *Acta Physica Polonica A* 2013, Vol. 124, pp. 445–447.
37. M. GRABKA, K. JASEK, M. PASTERNAK, W. MILUSKI: A system for SAW sensors research. *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna* 2015, Vol. 20, No. 4, pp. 251–258.

Grabka, M., Jasek, K., Choma, J. Application of Poly(bis-cyanopropylsiloxane) in Surface Acoustic Wave Sensors to Organophosphorus Chemical Warfare Agent Detection. *Ochrona Srodowiska* 2018, Vol. 40, No. 2, pp. 9–16.

Abstract: The paper investigates applicability of poly(bis-cyanopropylsiloxane) (PCNPS) as a chemosensitive coating agent for surface acoustic wave (SAW) sensors to organophosphorus chemical warfare agent (CWA) detection. The polymer was deposited on SAW resonators by vacuum evaporation. Sensor sensitivity to organophosphorus compounds was investigated using dimethyl methylphosphonate (DMMP) vapors *via* sensor frequency and amplitude response testing. Also,

other substances from the set (heptane, triethylamine (TEA), acetonitrile (ACN), dimethylformamide (DMF), n-butanol) were tested as potential interference factors. Excellent sensitivity of frequency signal was achieved (about 500 Hz/ppm) against DMMP. Sensitivity toward the remaining test substances, except for DMF, was comparable to the noise level. Low glass transition temperature of the PCNPS phase, corresponding to good dynamic properties of the sensors, indicates suitability of this phase for application in SAW sensors.

Keywords: Analytical chemistry, surface acoustic wave (SAW) chemical sensors, chemical warfare agent (CWA) detection.