

**ESER MİKTARDA
PATLAYICI TESPİTİ İÇİN
NANOSENSÖRLER**

Eser Miktarda Patlayıcı Tespiti için Nanosensörler

Merve Çalışır, Murat Çoban ve Dr. Adil Denizli

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara

Terörist tehditlerle mücadelede patlayıcıların seçici ve hassas tespiti çok önemlidir. İz (eser) miktardaki patlayıcıları tespit etmek, patlayıcı olarak kullanılabilen çok çeşitli malzemelerin olması, kolayca tespit edilebilen izlerin bulunmaması, bu malzemelerin kullanılabileceği çok sayıda yol olması gibi bir dizi faktör nedeniyle çok karmaşık ve pahalı bir çaba haline geldi. Sensörlerin yüksek hassasiyetleri, seçicilikleri ve düşük kullanım maliyetleri, onları patlayıcı temelli terörizme karşı savaşı kazanmak adına çok önemli bir noktaya taşıdı. Nanosensörler, patlayıcıların iz tespiti için etkili bir platformda tüm gereksinimleri karşılama potansiyeline sahiptir.

İz Miktarda Patlayıcı dedektörlerine duyulan ihtiyaç

Son yıllarda, patlayıcı temelli terörizm muazzam bir şekilde büyüdü. Çünkü patlayıcı tabanlı silahlar basit, konuşlandırılması kolay ve çok büyük hasara neden olabilirler. Patlayıcıları tespit etmek, çoğu patlayıcının düşük buhar basıncına sahip olması, yeni patlayıcı bileşimleri, gizleme ve silah dağıtım şemalarındaki karşılıklar nedeniyle zorlu bir görevdir. Patlayıcıların iz tespiti, tipik olarak buhar veya partikül numunelerinin toplanmasını ve bunların hassas bir sensör sistemi ile analiz edilmesini içerir. Şu anda, iz patlayıcıları tespit etmek için birçok farklı teknik mevcuttur. En yaygın olanları arasında iyon hareketlilik spektrometrisi (IMS), kütle spektrometrisi (MS) ve gaz kromatografisi (GC) mevcuttur. Bu sistemlere hassas bir sensör ilave edilerek tespit yapılır. Ancak bu cihazların çoğu oldukça büyük ve hantaldır. Numune hazırlama ve ölçüm süreci zahmetli ve zaman alıcıdır. Bu nedenle pahalı yöntemlerdir. Bu sınırlamalar nedeniyle, bu tür sistemler havalimanları ve hükümet binaları gibi stratejik yerlerde seyrek olarak kullanılmaktadır.

Yalnızca algılama ve tespit için makul şekilde kontrol edilebilir bir ortamın olduğu havalimanlarında değil, aynı zamanda umumi yerlerde, ulaşım ağlarında, altyapılarda ve öngörülemez araç ve yaya trafiğine sahip yol ağlarında kontrol edilemeyen giriş noktaları da dikkate alındığında oldukça karmaşık bir durum

ortaya çıkar. Patlayıcı temelli terörizme karşı koruma, bu nedenle, yalnızca yeterince hassas ve seçici, ucuz ve seri üretime uygun küçük ve taşınabilir sensörlerin çok sayıda konuşlandırılmasıyla başarılabilir. Havadaki patlayıcıların iz miktarda tespitinde uygun hassasiyet için izlenen yöntem:

1. Şüpheli nesnenin çevresinden veya üzerinden hava ve partikül örnekleri toplama;
2. Patlayıcı molekülleri bir emici malzeme üzerinde önceden deriştirme;
3. Ön deriştiriciden salınan molekülleri saptamak için bir sinyal iletim sensör elemanına adsorbe etme ve
4. Verileri analiz etme, karakterize etme ve raporlamadır.

Algılamanın merkezinde, seçici bir ajan ve sinyal iletimi kullanan kimyasal bir tanıma söz konusudur. Entegre bir sistemde, sinyal daha sonra raporlama için işlenir. İz patlayıcı sensörlerin en önemli performans özellikleri, yüksek hassasiyet, seçicilik, tersine çevrilebilirlik ve gerçek zamanlı analizi içerir. Çizelge 1, yaygın olarak kullanılan sensör performans özelliklerini göstermektedir. İz patlayıcı tespiti, çok düşük buhar basınçlarının bir sonucu olarak toplanabilen nispeten az sayıdaki molekül nedeniyle son derece yüksek hassasiyet ve düşük tespit sınırları (LOD) gerektirir.



Kabul edilebilir bir yanlış ölçüm oranına sahip olmak için yüksek seçicilik gereklidir. Sürekli analizi kolaylaştırmak için sensör, oda sıcaklığında kolayca tersine çevrilebilir olmalıdır. Bu sensörler ayrıca verimli çalışma için hızlı algılama ve ölçüm sürelerine sahip olmalıdır. Son olarak, patlayıcıları içeren terörist tehditlerin yaygınlığı nedeniyle sensörlerin kitlesel konuşlandırma kapasitesine sahip olması gerekir. Şu anda mevcut sensör platformları bu katı gereksinimleri karşılayamamaktadır. Bununla birlikte, nanobilim temelli

nanosensörler, bu kriterleri karşılayan iz patlayıcı sensörlerin geliştirilmesi için umut verici sonuçlar sunuyor.

Patlayıcıların Özellikleri

İz patlayıcıların tespitini tartışmadan önce, patlayıcıların fiziksel ve kimyasal özelliklerini bilmek önemlidir. Patlayıcılar, ani ısı ve basınç salınımı ile sonuçlanan, kendi kendine yayılan, parçalanabilen kimyasal bileşiklerdir. Patlayıcılar, yanma oranlarına göre düşük veya yüksek

patlayıcılar olarak sınıflandırılır. Düşük hızlarda (saniye/santimetre) yanan patlayıcılar arasında itici gazlar, kara barut vb. bulunur. Saniyede kilometre hızlarda patlayan yüksek patlayıcılar, kararlılıklarına göre ayrıca birincil ve ikincil patlayıcılara ayrılırlar. Kurşun azit gibi birincil patlayıcılar, patlamayı başlatmak için sürtünme, ısı veya elektrik kıvılcımları gibi dış uyaranlara karşı son derece hassastırlar. 2,4,6 Trinitrotoluen (TNT) ve hexogen (RDX) gibi ikincil patlayıcılar çok kararlıdır ve patlamayı başlatmak için birincil patlayıcılar gerektirirler.

Çizelge 1. Sensörler için performans parametrelerinin tanımı.

Performans Parametresi	Tanım
Hassasiyet	Bir kalibrasyon eğrisinin eğimi veya birim analit derişimindeki değışiklikle birlikte birim sensör yanıtındaki değışiklik
Tespit Sınırı (LOD)	Tespit edilebilecek en düşük analit derişimi
Kararlılık	Derişim değıştirdiğinde tespit edilebilen en küçük derişim değışimi
Dinamik Kapasite	Güvenilir bir şekilde tespit edilebilen LOD'den maksimum derişime kadar analit derişimi
Seçicilik	Diğer moleküllerin varlığında belirli bir analiti tespit etme yeteneği
Tersine Çevrilebilme	Analit çıkarıldığında sensörün orijinal değerine geri dönme yeteneği
Tepki Süresi	Sıfır analit derişiminden derişimdeki bir adıma yanıt vermek için gereken süre
Doğrusallık	Sensör yanıtının analit derişimiyle doğru orantılı olduğu aralık
Gecikme	Analit derişimini artırmak ve azaltmak için sensör özelliklerindeki fark



Ev yapımı patlayıcılar (HME'ler) olarak bilinen son gruptaki patlayıcılar, aseton gibi uçucu organik bileşiklerin (VOC'ler) varlığından dolayı çok yüksek buhar basınçlarına sahiptir. Son zamanlarda, HME tabanlı terörizm, üretilebilmelerinin kolaylığı nedeniyle hızla büyüdü. Ancak, HME'ler son derece istikrarsızdır ve patlamayı önlemek için özelleşmiş gerektirir. En yaygın patlayıcılar, ortam sıcaklığında son derece düşük buhar basıncına sahiptir. Tablo 2, yaygın patlayıcıların buhar basınçlarını göstermektedir. Çok düşük buhar basınçları, bu moleküllerin son derece yapışkan olduğunu ve yüzeylere çok kolay adsorbe olma eğiliminde olduğunu gösterir.

Yaygın olarak kullanılan patlayıcıların çoğu organik bileşiklerdir ve kimyasal yapılarına göre altı sınıfa ayrılırlar:

- **1.** Nitrometan, hidrazin nitrat gibi alifatik nitro bileşikler;
- **2.** Nitroaromatik bileşikler, örneğin TNT, dinitrobenzen (DNB), heksanitrostilben, pikrik asit;

- **3.** Nitraminler veya nitrosaminler, örneğin oktojen (HMX) veya RDX;
- **4.** Pentrit (PETN), etilen glikol dinitrat gibi nitrat esterler (EDGN), nitrogliserin ve nitroguanidin (NQ);
- **5.** Amonyum nitrat gibi asit tuzları; ve
- **6.** Triaseton triperoksit (TATP) ve hekzametilen triperoksit diamin (HMTD) gibi organik peroksitler.

Tablo 2. Bazı patlayıcıların buhar basınçları ve moleküler ağırlıkları.

Patlayıcı	Molekül Ağırlığı (g/mol)	20°C'de Buhar Basıncı (Torr)
Etilen glikol dinitrat (EGDN)	152.1	5.2×10^{-2}
2,4,6-Trinitrotoluen (TNT)	227.1	4.8×10^{-6}
Pentaeritrol tetranitrat (PETN)	316.1	6.2×10^{-8}
2,4,6-Trinitrofenol (pikrik asit)	229.1	3.1×10^{-8}
Tetranitro-triazasikloheksan (RDX)	222.3	8.3×10^{-10}
Tetranitro-N-metilamin (Tetrit)	287.1	3.7×10^{-10}



Patlayıcıların buhar basınçlarının sıcaklıkla hızla arttığı unutulmamalıdır. Bir numunenin ısıtılmasıyla oluşan patlayıcı buharlar, daha soğuk yüzeylerde hızla yoğunlaşır. Polimerler, plastikler vb. gibi düşük yüzey enerjili malzemelere kıyasla metaller, metal oksitler vb. yüksek yüzey enerjili yüzeylerde adsorpsiyon daha yüksek olur. Oda sıcaklığında yüzeylerin üzerindeki patlayıcı moleküllerinin yapışkan yapısı, dağıtım hatlarındaki moleküllerin sensör sistemlerine yoğunlaşmasına da neden olur. Bu nedenle, çok düşük buhar basınçlarına sahip bu patlayıcı ailelerinin iz örnekleme, örnekleme hacmindeki az sayıda molekül nedeniyle zor bir sorundur. Numune toplama, herhangi bir entegre sensör sisteminin ön işlemidir ve

iz patlayıcı tespiti için en zorlu basamaktır. Çoğu patlayıcının buhar basınçları son derece düşük olduğundan, sensör elemanı tarafından tespit edilmek üzere yeterli parçacık molekülü elde etmek için havadan büyük miktarda numune alınmalıdır. Sensörün hassasiyeti ne kadar yüksekse, analiz için toplanması gereken molekül sayısı o kadar azdır. Yoğunlukla sensörlerin hassasiyeti, patlayıcı buharları gerçek zamanlı olarak tespit etmek için yetersizdir ve bu nedenle, ön yoğunlaştırıcılar patlayıcıları tespit etmek için gereklidir. Tipik olarak, çok düşük derişimlerde patlayıcılar içeren birçok molekülün karışımı olan büyük hacimli bir hava pompası kullanılarak toplanır ve patlayıcılar ve partiküller özel malzemeler kullanılarak

hapsedilir. Yakalama malzemesi daha sonra yakalanan molekülleri desorbe etmek için ısıtılır. Yakalama mekanizması, geniş alan yüzeylerindeki adsorpsiyon olayına dayanmaktadır. Geleneksel ön-yoğunlaştırıcılar hantaldır. Büyük miktarlarda güç gerektirirler ve yavaş tepki sürelerine sahiptirler. Mikroüretim yöntemlerindeki son gelişmeler, düşük ısı kütlesi nedeniyle hızla ısıtılabilen minyatür ön-yoğunlaştırıcıların geliştirilmesini sağlamıştır. Mikroüretim ön yoğunlaştırıcılar, sıcaklık döngüsüne dayanabilen ve patlayıcı molekülleri toplamada büyük öncüllerinden potansiyel olarak daha yüksek verime sahip olabilen yüksek afiniteli malzemelerle kaplanmıştır.



Nanosensörler ile Sinyal İletimi

Nano ölçekli sistemler, yukarıda belirtilen tüm gereksinimleri karşılayan ideal iz patlayıcı sensörleri geliştirmek için benzeri görülmemiş fırsatlar sağlar. Burada 'nano'yu daha genel bir anlamda tanımlıyoruz. Boyuttaki küçülme makro ölçekli malzemelerle gözlemlenemeyen etkilerle sonuçlanır ve orantısız şekilde daha yüksek hassasiyete ulaşma yeteneği sağlar. Nano ölçekli boyutlar, bazı durumlarda fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirebilir. Bu geliştirme, artan yüzey alanı, sınırlama etkileri, vb. gibi çeşitli unsurlardan kaynaklanabilir. Yukarıdan aşağıya üretim tekniklerindeki son gelişmeler hem mikro hem de nanoteknolojik yaklaşımları teşvik etti. Mikro ve nanoelektromekanik sistemler (MEMS ve NEMS) benzer şekilde yukarıdan aşağıya süreçler kullanılarak üretilir. Üretim küçük ve daha küçük boyutlara indiğinden, belirli sinyal iletim türleri için daha iyi fiziksel performanslar beklenebilir. Örneğin, sensör boyutunu küçültürken hassasiyette bir artış elde edilebilir. Ancak, tespiti artırmak, tek başına hassasiyeti ve tüm ideal sensör gereksinimlerini karşılayamaz. Sensörün ayrıca yüksek kimyasal tanıma özelliğine sahip olması gerekir. Yüksek hassasiyetlerine rağmen, birçok nanosensör platformu zayıf seçicilikten şikayet etmektedir. Bununla birlikte, kimyasal türleşmeyi sağlayabilecek nano ölçekli etkilere sahip malzemelerin geliştirilmesi henüz emekleme aşamasındadır. Bir örnek, patlayıcı moleküle bağlandıklarında, yüksek özgüllük tespiti sağlayan ölçülebilir özelliklerinden birini değiştiren polimer partiküllerinin ve nanopartiküllerin kullanılmasıdır. Bununla birlikte, elektriksel, manyetik, mekanik ve optik özellikler gibi fiziksel özellikleri geliştirmek için nano ölçekli etkiler kullanan sensör platformları mevcuttur. Nanosensörlerin sunduğu yüksek hassasiyeti, bazı reseptörlerin sağladığı kimyasal seçicilikle birleştirerek, oldukça seçici, hassas ve geri dönüşümlü küçük nanosensörler geliştirmek mümkündür.

Nano sahasında, nanopartiküller ve

nanoteller gibi yararlı yapılar ve moleküler tanıma ve kendi kendine montaj için fonksiyonel gruplar oluşturmak için farklı atomlar ve moleküller kullanılarak çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu fonksiyonel gruplar daha iyi performans özelliklerine sahip sensörlerin yanı sıra gerçek dünyaya sinyal iletimi elde etmek için mikro ve nano cihazlarla birleştirilebilir. Mikro/nano ölçekli yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya süreçlerin birleşimi, çok çeşitli eski ve yeni kavramları birleştirerek mükemmel nanosensörlerin geliştirilmesine giden bir yol haritası sunmaktadır. Nanosensör platformları olarak kabul edilebilecek çok sayıda algılama elemanı ve platformu mevcuttur. Bu, mikro ve nanoüretim yapılar, kuantum noktaları, nanoteller, nanotüpler, nanokemerler, vb. içerir. Bu sensörler, moleküler adsorpsiyonun bir sonucu olarak fiziksel değişikliklere uğrayan yüzeylere dayalıdır. Örneğin, kütle tespiti için mikro ve nanoüretim rezonans cihazları, moleküllerin adsorpsiyonundan sonra rezonans frekanslarında bir değişiklik meydana getirir.

Nanosensörlerin önemli dezavantajları da mevcuttur. Birincisi, reseptör tabanlı sensörler genellikle zayıf seçiciliğe sahiptirler. İkincisi, sensörler fiziksel olarak son derece küçük oldukları için, moleküllerini makul bir zaman ölçeğinde toplamak için yeterince büyük bir hacime sahip değillerdir. Geniş yüzey alanına/hacme sahip sensörler, patlayıcı molekülleri toplamak için küçük olanlardan daha iyidirler. Arttırılmış duyarlılık, bu nedenle, hızlı tespit için yeterli molekül eksikliği ile dengelenir. Ayrıca, adsorpsiyona dayalı nanosensörler, sensördeki sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi nedeniyle genellikle çok geniş bir dinamik aralığa sahip değillerdir.

Son zamanlarda, ABD Deniz Araştırma Laboratuvarı'ndaki (NRL) araştırmacılar, cihazın sıcaklığının 40 ms'de 180°C'ye çıkabildiği bir emici kaplı mikroüretim ön yoğunlaştırıcı cihaz geliştirdiler. Patlayıcılar da dâhil olmak üzere adsorbe edilen moleküller, bu ısı döngüsü sırasında çok hızlı desorbe olur. Emici malzeme, patlayıcılar için yüksek bir bölme katsayısına sahip olacak şekilde tasarlandığından, belirli bir süre boyunca toplanan tüm patlayıcı moleküller, bir algılama ünitesi tarafından tespit edilmek üzere 40 ms'de desorbe edilebilir. NRL ön yoğunlaştırıcı, tamamlayıcı metal oksit yarı iletken (CMOS) teknolojisi kullanılarak tasarlanmış ve patlayıcı molekülleri seçici olarak adsorbe eden ince bir polimer katmanla kaplanmış, bir dizi mikro plakaya dayanmaktadır.

Reseptör tabanlı iz patlayıcı tespiti

Nanosensörleri reseptör bazlı veya reseptörsüz olarak iki grup altında kategorize edebiliriz. Reseptörsüz nanosensörler, patlayıcıların fiziksel özelliklerinin tespit edilmesine dayanır. (ör. termodinamik, kimyasal veya optik özellikler.) Reseptör bazlı algılama, reseptör molekülü ile patlayıcı analit arasındaki spesifik etkileşim yoluyla gerçekleşir. Kütle, iletkenlik veya soğurma gibi ölçülebilir bir özellikteki bir değişiklik daha sonra etkileşimi ölçmek için kullanılır. Bununla birlikte, henüz patlayıcılara özgü tersinir reseptörler olmadığından, türleşme için elektronik burun formatında bir dizi farklı tersinir reseptör kullanılır. Reseptörlere dayalı patlayıcı tespitinde kimyasal seçicilik, patlayıcı moleküller ve reseptör molekülleri arasındaki kimyasal etkileşimden kaynaklanır. Tersinir tespit için, patlayıcı moleküller reseptörlere, oda sıcaklığında kırılabilen zayıf kimyasal bağlarla bağlanmalıdır. (örneğin van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağları, vb.) Zayıf etkileşimlere dayalı kimyasal seçicilik çok seçici değildir. Bu nedenle, elektronik burun gibi bir dizi formatında kullanılabilir. Kendinden birleştirilmiş tek katmanlar (SAM'ler), polimerler, metal oksitler, tek sarmallı DNA, vb. gibi kısmi seçicilik sağlamak için kullanılacak bir dizi malzeme vardır. Malzeme/katman seçiminde yanıt süresi ve geri kazanım süresi dikkate alınmalıdır. Patlayıcılar için kısmen seçici bir katman örneği, 4 merkaptobenzoik asit (4-MBA; tiyosalisilik asit olarak da bilinir) 26 SAM'idir. 4-MBA SAM'leri, patlayıcı moleküller ile asit-baz tepkimeleri için karboksil uç grupları sağlar. Altın kaplamalı nanosensör yüzeylerinde bulunan bir 4-MBA SAM, 5–7 aralığında bir pKa'ya sahiptir. Nitro ikameli patlayıcı buhar molekülleri gibi temel gruplarla güçlü bir şekilde bağlanırlar. Son zamanlarda, TNT tespitinin hassasiyetini arttırmak için 6-merkaptonikotik asit (6-MNA) tek tabakalarının kullanıldığını rapor edilmiştir. Patlayıcılar için yüksek

bölme katsayısına sahip birçok polimer de mevcuttur.

Moleküler baskılanmış polimerler (MIP'ler), kimyasal etkileşimi elde etmenin başka bir yoludur. Patlayıcılar için MIP'ler, özellikle monomerlerin, patlayıcı moleküllerin ve bir çapraz bağlayıcının etkileşimi ile oluşturulur. Kalıp daha sonra algılamadan önce uzaklaştırılır. Yalnızca kalıp şekli ve özelliklerine uyan moleküller boşluğu doldurarak bağlanır ve yüksek seçicilik sağlar. TNT için çok özel olan MIP'ler geliştirilmiştir.

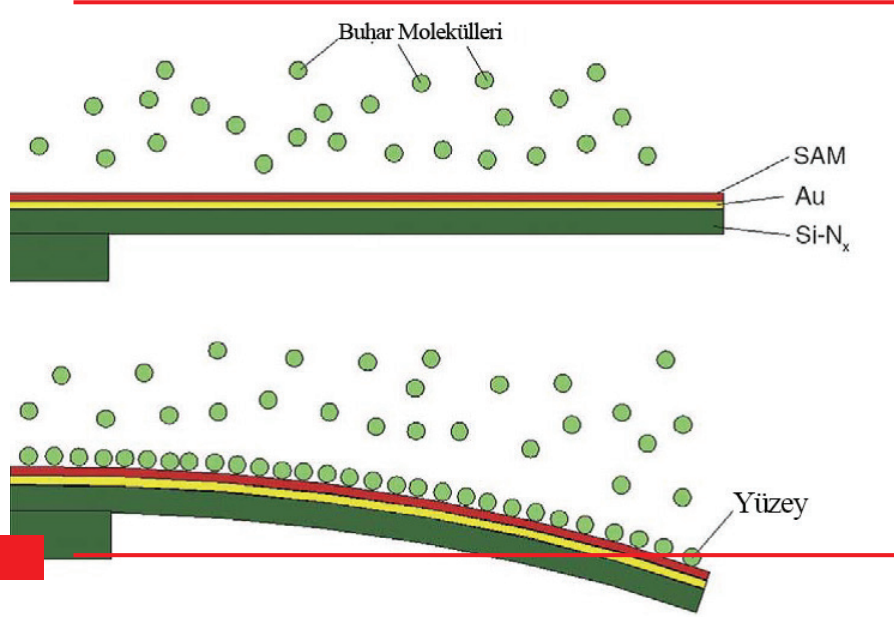
Elektronik burun yaklaşımı

Patlayıcılar için tersinir reseptörlerin çoğu çok seçici olmadıklarından, bunları yapay koku alma sistemine benzer bir yapı formatında kullanmak mümkündür. Böyle bir elektronik burun kavramını geliştirmek için çok çeşitli ve oldukça hassas sensör platformları mevcuttur. Sinyaller, tanıma sistemleri ile analiz edilir. Bununla birlikte, yapıdaki her tanıma grubu, tanıma işleminin çalışması için bir sinyal oluşturmalıdır. Şu anda, bir model tanıma algoritmasına sahip bir tanıma elemanı, tek bir kimyasa molekülünü kesin olarak tanımlayabilir. Ancak, model tanımanın güvenilirlik seviyesi ikili karışımlarda azalır ve üç veya daha fazla bileşenin karışımları için tamamen başarısız olur. Basitçe dizinin boyutunu artırmak seçiciliği artırmayacaktır. Bunun nedeni çoğunlukla, belirli bir etkileşimin temeli olarak hizmet edebilecek sınırlı sayıda etkileşimdir. Bu nedenle, sensör dizilerine ve tanımaya dayalı herhangi bir yöntemin, özellikle patlayıcılar olmak üzere küçük moleküllerin tanınması için basit etkileşimlere dayandığında seçicilik düşüktür. Yüksek seçiciliğe sahip reseptörler geliştirmek için yoğun çaba sarf edilmektedir. Yukarıda tarif edildiği gibi, patlayıcı molekülleri hiçbir müdahale olmaksızın tanımlayabilen katmanlar şu anda mevcut değildir. Bu, ortogonal veya ortogonale yakın yanıtlar sağlayabilen

diziler üzerinde kısmen seçici katmanların kullanılmasını gerekir. Her analit buharı için (patlayıcıların yanı sıra karışan moleküller) ideal bir detektör dizisi, benzersiz bir kimyasal yanıt üretecektir. Bu yanıtların bir kataloğu ilgili çok sayıda analit için üretilebilir ve daha sonra bilinmeyen buharların tanımlanması için kullanılabilir. Tek bileşenli analitler için bu görev nispeten basittir. Ancak birkaç farklı analitin karışımları için karmaşık bir hesaplama algoritması gereklidir.

Nanotel platformu

Nanoteller ve nanokristaller gibi nanoyapılar, yüzeylerindeki moleküler adsorpsiyon için oldukça hassas bir platform sunarlar. Karbon nanotüpler gibi nanoteller nanometre aralığında çaplara sahiptirler. İnorganik nanoteller ve nanokristaller, oldukça hassas moleküler adsorpsiyon tespiti için kullanılacak benzersiz elektriksel ve optik özelliklere sahiptirler. Nanokristallerin optik özellikleri, moleküler adsorpsiyon ile modüle edilebilir. Bir nanoteldeki elektriksel iletim, moleküler adsorpsiyonun neden olduğu alan etkileriyle büyük ölçüde değişir. Snow ve arkadaşları kimyasal buhar sınıflarını yüksek hassasiyetle tespit edebilen, tek duvarlı karbon nanotüplerle (SWNT'ler) modifiye edilmiş iç içe geçmiş bir elektrot kapasitör hazırladılar. Elektrik potansiyeli uygulandığında, SWNT'lerden yayılan devasa elektrik alanı, ölçülen kapasitansı etkileyen adsorbe edilmiş moleküllerin polarizasyonunu değiştirir. Kapasitanstaki değişiklik moleküle bağlıdır ve kısmi seçicilik sağlayabilir. SWNT'leri kimyasal olarak seçici katmanlarla kaplayarak, daha yüksek seçicilik elde etmek mümkündür. Nanoteller Si, ZnO, vb. gibi birçok farklı malzemeden üretilebilir. Böylece kimyasal algılama ve fonksiyonel gruplarla modifikasyon için farklı yüzey özellikleri sağlar. Nanomekanik sensör platformu Moleküler adsorpsiyonla indüklenen nanomekanik etkiler, iz patlayıcı tespiti için müthiş fırsatlar sunar. Konsol girişler



Şekil 1. Bir dirsekli kirşin adsorpsiyondan kaynaklanan moleküler adsorpsiyonla indüklenen bükülmesini gösteren diyagram. Adsorpsiyon, kolonun bir tarafında seçici bir katman ile elde edilir. Adsorpsiyon, yüzey gerilimini değiştiren serbest enerjiyi azaltır.

gibi nanomekanik sensörlerin birçok çalışma modu vardır. Örneğin, bir dirsekli ışının rezonans frekansı, kütle değişimine göre değişir. Algılamanın hassasiyeti, konsolun rezonans frekansına bağlıdır. Çok yüksek rezonans frekanslarına sahip konsollar - kütle değişimine karşı çok

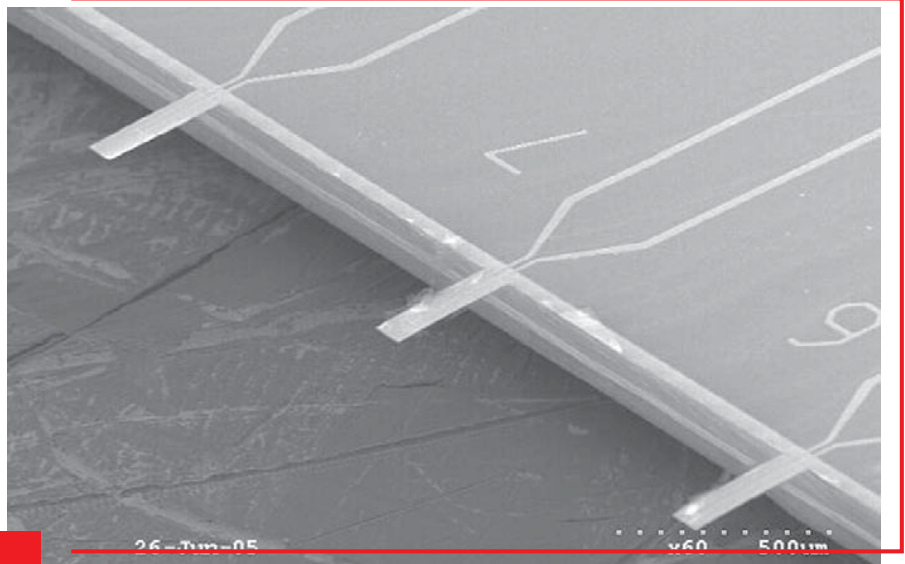
yüksek hassasiyet gösterir. Moleküler adsorpsiyon, konsolun bir tarafıyla sınırlandırılırsa, ışın, adsorpsiyon kuvvetleri nedeniyle bükülmeye uğrar. Çok düşük yay sabitlerine (düşük rezonans frekansı) sahip konsollar, bükme modu işlemi için yüksek hassasiyet gösterir.

Şekil 1, bir konsol sensörünün bükülme mekanizmasını göstermektedir.

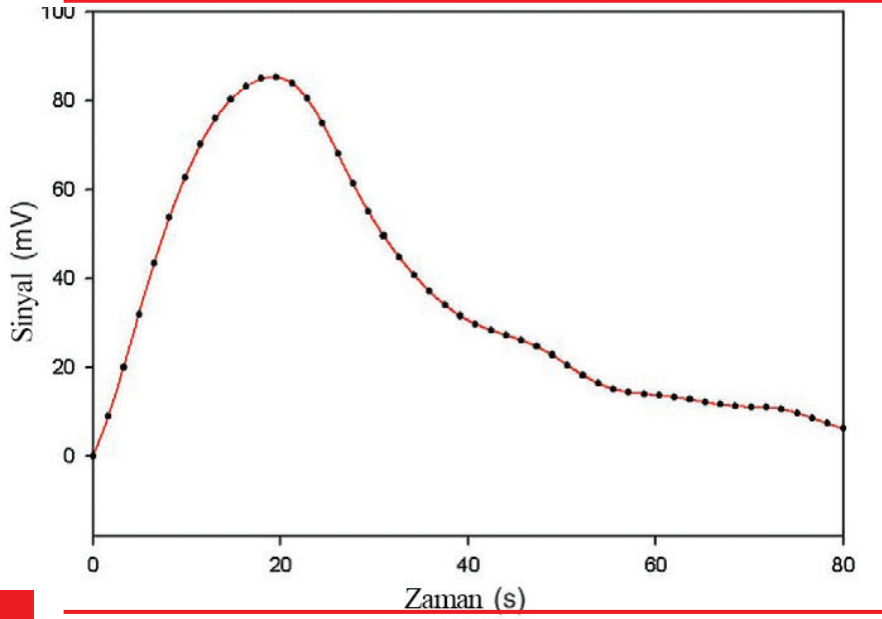
Konsolun bükülmesine neden olan kuvvet, adsorbe edilen kütleden bağımsızdır. Sadece yüzeydeki etkileşimin bağlama enerjisine bağlıdır. Konsollar genellikle geleneksel fotomaskleme ve dağlama teknikleri kullanılarak Si'den mikro üretilmektedir. Bir konsolun tipik boyutları, çalışma moduna bağlı olarak 200 µm ile birkaç mikrometre arasında değişebilir. Minyatür sensör sistemleri için, piezo dirençteki değişimi kullanarak konsol yanıtını tespit etmek mümkündür. Piezoelektrik konsollarda, konsolun sapmasındaki herhangi bir değişiklik, konsol direncinde değişiklik ile sonuçlanır. Boisen'in group 58 tarafından geliştirilen Si-piezo dirençli konsol üretim tekniği, yüksek hassasiyetli, düşük elektronik gürültülü ve çok küçük kaymaya sahip konsollar üretir. Şekil 2, piezodirençli bir dirsek dizisinin bir taramalı elektron mikroskopunu göstermektedir.

“

Nanomekanik sensör platformu moleküler adsorpsiyonla indüklenen nanomekanik etkiler, iz patlayıcı tespiti için müthiş fırsatlar sunar.



Şekil 2. Piezodirençli mikrokonsol dizisinin elektron mikroskopu taraması. Konsolun elektrik direnci bükülme ile değişir. Adsorbe edilmiş moleküllerin alt tek tabaka kapsamından dirsek bükülmesi tespit edilebilir.



Şekil 3. TNT buharlarına maruz kaldığında özdeş ancak kaplanmamış bir dirseğe göre 4-MBA işlevsel katmanla kaplanmış piezodirençli bir konsolun farklı eğilme tepkisi. Konsol, 20 saniye boyunca TNT buharına maruz bırakılır, ardından sadece kuru nitrojen ile yıkandığı 60 saniyelik bir desorpsiyon süresi izlenir. TNT konsol yüzeyinden desorbe edildikçe, bükülme orijinal taban değerine geri döner ve cihaz başka bir pozlama için hazırdır.

Piezorezistif okuma tekniği küçüktür. Şekil 3, TNT buharlarına maruz kaldığında kaplanmamış bir dirseğe göre 4-MBA ile kaplanmış bir piezorezistif dirsek girişinin farklı bükülme tepkisini gösterir. Bir referans konsol (kaplamasız), yanıt sinyalinin ortak modda toplanmasını mümkün kılar. Aksi takdirde sinyalde ortaya çıkabilecek sıcaklık dalgalanmaları gibi çevresel parazitleri reddetmeyi mümkün kılar. Cihaz kısa bir süre TNT'ye maruz bırakılır ve ardından kuru azot akışı gelir. Bu, Şekil 3'te gösterilen yanıt ve ardından adsorbe edilen malzemenin azot tarafından çıkarıldığı ve cihazı yeni bir analiti tespit etmeye hazır bıraktığı bir desorpsiyon periyodunu üretir.

Konsol kaplamalar kısmen seçici olduğundan, her bir konsolun farklı bir seçici kaplama ile kaplandığı bir dizi türlendirme gereklidir. Şekil 4, farklı kısmen seçici kaplamalarla kaplanmış bir konsol dizisinden gelen tepkiyi göstermektedir.

Dizinin tüm analitlere maruz kalması, yukarıda TNT için açıklananla aynı şekilde

gerçekleştirilir. Analitler ve dirsekli kaplamalar arasındaki zayıf bağ, analitlerin bir azot akışı ile desorbe edilmesini ve böylece detektörü yeniden oluşturmayı mümkün kılar. Dizi yanıt modelleri daha sonra, analitlerin etkileşimini sağlamak için model tanıma algoritmalarıyla analiz edilebilir.

Reseptörsüz iz patlayıcı tespiti

Dirsekli platform, düşük ısı kütlesi nedeniyle ısı süreçlere dayalı tespit yöntemleri imkanı sunar. Adsorbe edilmiş patlayıcılara sahip bir mikrokonsol 1050 C/s hızında ısıtıldığında, patlayıcıda ısı olarak indüklenen ayrışma/parlama oluşur. Bir konsolun bu kadar yüksek bir oranda ısıtılması, bir akım geçirerek gerçekleştirilir. Isıtma sırasında, konsolun sıcaklığı oda sıcaklığından yaklaşık 500°C'ye yükselir. Adsorbe edilmiş patlayıcılarla ve bunlar olmadan kısmi konsol bükülmesi, adsorbe edilmiş TNT'nin alev alma tepkisini gösterir (Şekil 5).

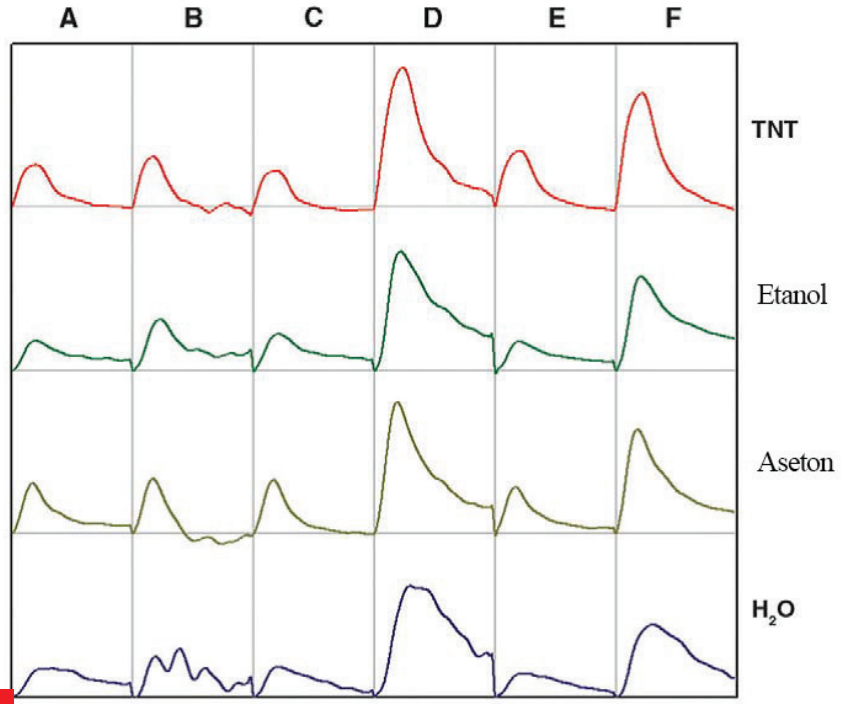
Parlama temelli konsol sensörleri için

“
Dirsekli
platform, düşük
ısı kütlesi
nedeniyle ısı
süreçlere dayalı
tespit yöntemleri
imkanı sunar.”

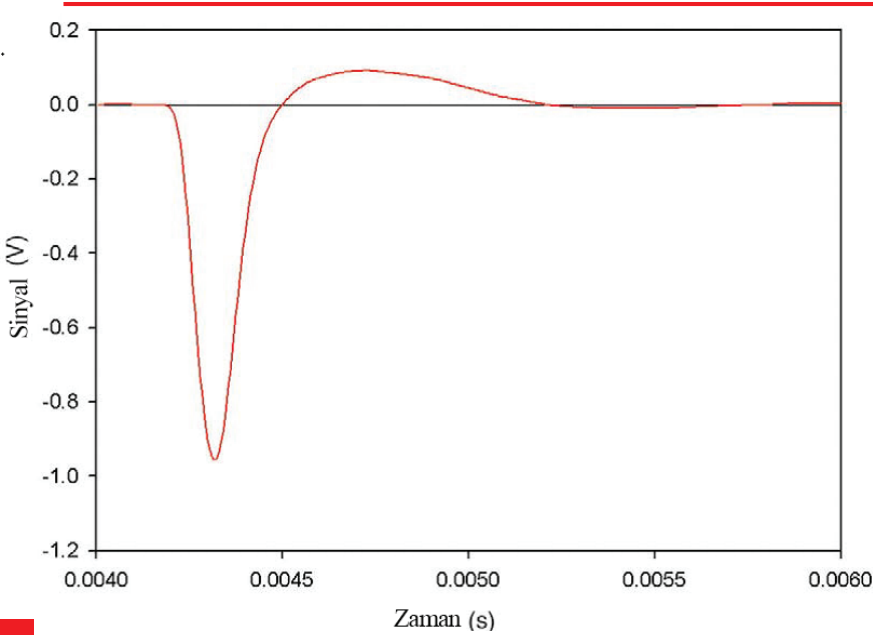
40 pg'lik bir hassasiyet gösterilmiştir. Bu teknikte konsol, her ısıtma döngüsünün sonunda kendini temizler. Tekniğin minyatürleşme potansiyeli vardır. Bir konsol ışının çok yüksek ısı duyarlılığını kullanan başka bir yaklaşım, fotoısıltı saptırma spektroskopisidir. Çift malzemeli konsolların sıcaklık değişikliklerine karşı yüksek hassasiyete sahip olduğu gösterilmiştir. İki malzemeli bir konsol, örneğin dirsek veya adsorbe edilmiş moleküller tarafından kızılötesi (IR) enerji adsorpsiyonundan kaynaklanan sıcaklık değişiklikleri nedeniyle bükülmeye uğrar. IR radyasyonunun adsorbe edilmiş patlayıcı moleküllerin bir tek tabakası tarafından rezonant absorpsiyonu, moleküllerin radyasyonsuz uyanılmasının neden olduğu iki malzemeli dirsek bükülmesine neden olur. Adsorbe edilmiş patlayıcıların mekanik bir IR spektrumu, konsolun bir monokromatörden gelen IR radyasyonuna sırayla maruz bırakılmasıyla elde edilebilir. Aydınlatıcı dalga boyunun bir fonksiyonu olarak konsolun bükülmesi, konsol yüzeyinde adsorbe edilen moleküllerin IR absorpsiyon spektrumunu ortaya çıkarır. Bu fotoısıltı sapma sinyali, IR enerjisinin

soğurulmasından kaynaklanan sıcaklık değişikliklerine bağlıdır ve doğrudan adsorbatların titreşim modları ve konsol ışıınının ısı kapasitesi ve ısı iletkenliği ile ilgilidir. Şekil 6, bir konsol üzerine adsorbe edilmiş TNT'nin mekanik fotoisil saptırma spektrumunu göstermektedir. Gözlenen fotoisil spektrum, patlayıcının çeşitli titreşim modlarının uyarılmasına karşılık gelir. Isıl enerji daha sonra iki malzemeli alt tabakaya aktarılır ve bu da konsol bükülmesine neden olur. Eğilme derecesi, salınan termal enerji ile orantılıdır. Fotoisil spektrumlarda gözlemlenen tepe noktalarının neredeyse tamamı, IR absorpsiyon spektrumları ile çok iyi eşleşir. Örneğin, C – NO₂ bağlarının simetrik gerilme titreşimleri yaklaşık 7,5 µm'de tepe noktasına ulaşırken, 6,5 µm tepe noktası aynı bağların asimetrik gerilme titreşiminden kaynaklanır.

Bununla birlikte, tepe noktalarının göreceli yoğunlukları, yüzey etkileri nedeniyle

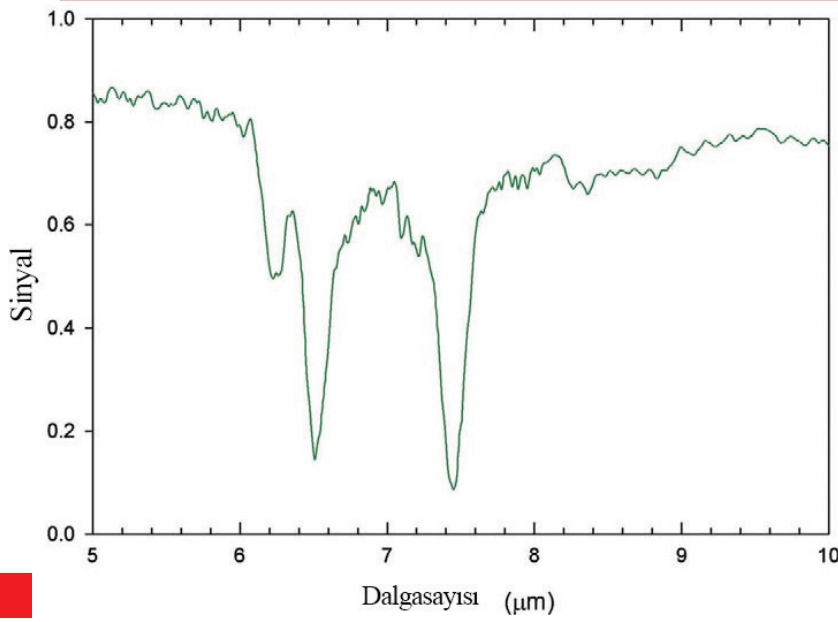


Şekil 4. TNT, etanol, aseton ve su buharına maruz kaldığında her biri farklı bir SAM (sütun A-F) ile kaplanmış altı konsol dizisinin yanıtları. Her sütun, dört analitin her birine maruz bırakıldığında bir konsol/kaplamanın (A-F) 80 s'lik eğilme tepkisini (bkz. Şekil 3) gösterir. Şekildeki satırlar, analite özgü bir yanıt oluşturmak için altı yanıtın tümü bir analite yan yana yerleştirilerek oluşturulur. Bu yanıt modelleri daha sonra etkileşim için bir örüntü tanıma algoritması ile analiz edilir.



Şekil 5. Alev alma tepkisi. Bir patlayıcıya maruz kalan konsol ısıtıldığında, artan ısı yükü nedeniyle sıcaklığı ilk olarak referans konsolun (patlayıcı yok) sıcaklığının gerisinde kalır. Daha sonra, patlayıcı alev alma sıcaklığına ulaştığında, ekzotermik işlem, yüklü konsolun sıcaklığının, referans konsolun sıcaklığının artmasına ve üzerine çıkmasına neden olur. Patlayıcı konsolu terk ederken, sıcaklık referans konsolunkine döner.

geleneksel IR spektrumlarına kıyasla fotoisil spektrum için biraz farklıdır. Eğilme derecesi, adsorbe edilmiş patlayıcılar, IR radyasyonunun çarpma gücü, absorpsiyon modu ve konsolun ısı duyarlılığı ile doğru orantılıdır. Bununla birlikte dezavantajı, ayarlanabilir bir IR kaynağının dâhil edilmesi gerekliliğidir. İz miktarda patlayıcı tespiti için oldukça başarılı bir başka platform, floresan polimerlerin (AFP) 66–69 üretimine dayanır. Bu polimer floresan özellikleri, TNT molekülleri polimere adsorbe edildiğinde değişir. AFP, bir ultraviyole ışık kaynağı tarafından sürekli olarak uyarıldığında floresan ışığı yayar. Bununla birlikte, tek bir TNT molekülü polimere adsorbe edildiğinde, floresans sönümlenir.



Şekil 6. Konsolda adsorbe edilmiş TNT'nin fotoisil saptırma spektroskopisi. TNT'ye maruz kalan iki malzemeli bir konsol kızılötesi (IR) radyasyonla sırayla aydınlatıldığında, adsorbe edilmiş TNT molekülleri enerjiyi emerken konsol eğilir. IR dalga boyunun bir fonksiyonu olarak bükülme grafiği, TNT'nin mekanik bir IR absorpsiyon spektrumunu oluşturur.

TNT molekülleri moleküler tel üzerinde adsorbe olduğunda, bu tür birleşik polimer sönümlene zinciri gözlenir. Floresans olayı, basit optik bileşenlerle tespit edilebilir. AFP sinyal iletimi oldukça seçicidir ve TNT buhar tespiti için çok hassastır. Bu sensörün ticari bir türü, ince AFP filmleri kullanan Noamdics tarafından üretilmektedir. Floresan platformunun birçok çeşidi mevcuttur. Örneğin, azot içeren makrosiklik moleküller (porfirinler) ile katılanmış silika gibi nanokompozit filmler, patlayıcı molekül adsorpsiyonuna yanıt olarak floresan sönümlene etkisi gösterir. Nitroaromatik patlayıcıların reseptörsüz tespiti, redoks özelliklerinden yararlanan elektrokimyasal teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, bu yöntemler öncelikle patlayıcılar bir çözelti içinde çözünebilirse yararlıdır. Patlayıcıların çoğunun sulu ortamda çözünürlükleri düşüktür. TNT'nin tespiti için darbeli voltametri de kullanılmıştır. Bu yöntemde, nitroaromatik gruplar önce hidroksilaminlere indirgenir, ardından hidroksilaminler aminlere dönüştürülür. Elektrokimyasal yöntemlerde, bir referans elektrota göre

indirgeme potansiyeli benzersizdir. Bu durum patlayıcı tespitinde seçicilik sağlar. Elektrokimyasal cihazlar küçültülebilir. Teknik basit, kullanımı ise oldukça kolaydır. Elektrokimyasal algılamanın sınırlamaları söz konusudur. Örneğin patlayıcılar algılama için bir elektrolit içinde olmalıdır. Ayrıca elektrokimyasal teknikler sınırlı hassasiyete sahiptir. Birleşik platformlar ortogonal sinyaller elde etmek için farklı sensör platformlarını veya aynı sensör platformunun farklı çalışma modlarını birleştirerek patlayıcı molekül tespiti için gerçek kimyasal seçiciliğe ulaşmak mümkündür. Örneğin, konsollarla ölçülen patlayıcıların kütlesi, gerilimi ve ısı sinyalleri birbirlerinden bağımsızdır ve örüntü tanıma için ortogonal sinyaller sağlayabilir. Ek olarak, konsolları oda sıcaklığının çok üstüne ısıtabilme yeteneği, patlayıcı molekülleri daha yüksek enerjilerle bağlayan katmanların kullanımına izin verir (örneğin, Lewis donör-alıcı, Bronsted asit-baz ve içinde entalpileri (H) olan yük aktarım etkileşimleri) 100–400 kJ/mol aralığı). Bu bağlama mekanizmaları oda sıcaklığında geri dönüşümsüz olsa

da, sensör rejenerasyonu, konsolun içinden bir elektrik akımı geçirilerek sistemin ısıtılmasıyla gerçekleştirilebilir. Bu analitlerin desorbe olduğu sıcaklık da seçicilik bilgisi taşır. Seçicilik ve hassasiyet, farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri ölçmek için farklı platformları tek bir sensör biriminde birleştirilerek de gerçekleştirilebilir. Örneğin, adsorbe edilmiş patlayıcıların elektriksel polarizasyon etkileri, konsol dizileri kullanılarak yapılan kütle ve gerilim ölçümleriyle bir nanotüp ile hazırlanan sensörünün kapasitansındaki değişiklikler olarak ölçülebilir. Yüksek kimyasal seçicilik için bu ultra hassas platformların bazılarını gaz kromatografisi gibi ayırma yöntemleriyle birleştirmek de mümkündür. Ancak ayırma yöntemleri tespit süresini artırabilir. Hızlı mikro-GC'ler, ultra hassas sensörlerle birlikte patlayıcı buharlarını algılayabilen sistemlerin geliştirilme aşamasında olduğu söylenebilir.



Pratik uygulamaya geçmenin zorlukları

Hem hassas hem de seçici bir sensör oluşturmak, hâlihazırdaki zorlukların yalnızca ilk kısmıdır. İkinci kısım, patlayıcıların ortamdan sensör elemanına getirilmesini içerir. İz miktarda patlayıcı tespiti için nanosensörlerin pratik uygulaması, nanosensör bileşenlerinin buhar toplama ve ön deriştirme içeren bir sisteme entegre edilmesini gerektirir. Entegrasyon birçok zorluğun üstesinden gelinmesini sağlar. Son derece düşük buhar basınçları, makul bir tespit süresi içinde toplanabilecek patlayıcı moleküllerin sayısını sınırlar. Ayrıca, patlayıcıların derişimi, kaynaktan uzaklığın bir fonksiyonu olarak üssel azalır. Çok düşük derişimlerde patlayıcı moleköl, yanlış pozitif oranı artırabilir. Bu nedenle, numune toplama ve ön deriştirme için etkili teknikler, pratik sensör sistemlerinin geliştirilmesinde çok önemlidir. Ön deriştirme adımı algılama

süresini artırır. Patlayıcı moleküller yüzeylere tutunduğundan, dağıtım hatlarının ve diğer bileşenlerin daha yüksek bir sıcaklıkta tutulması gerekir. Daha yüksek sıcaklıklarda çalışma hassasiyeti azalır. Bununla birlikte, duyarlılıkta bir azalma, özellikle düşük enerjili moleköl etkileşimlere bağlı olan reseptör bazlı sinyal iletimi kullanıldığında, seçiciliğın feda edilmesine tercih edilir. Örneğın, patlayıcılardan daha yüksek derişimlerde oluşın su molekölleeri, belirli reseptörlere kullanıldığında seçiciliğı ciddi şekilde sınırlayabilir. Dizilere dayalı teknikler, kısmi seçicilik sağlayabilir. Bununla birlikte, algılama için reseptör tabanlı ve reseptörsüz tekniklerin bir birleşiminin kullanıldığı çok modlu bir dizi yaklaşımı, pratik patlayıcı tespitinde yüksek seçicilik ve hassasiyet sağlayabilir. Nanosensörler, çok modlu algılama özgürlüğü sunar ve bu nedenle iz miktarda patlayıcı tespiti için ideal bir platform oluşturur.

Sonuçlar

Yüksek hassasiyet ve seçicilikle patlayıcı tespiti, makul bir sürede toplanabilen patlayıcı molekölleerin akut katlığı, diğer molekölleerden kaynaklanan bozucu etkiler nedeniyle bir dizi zorluk söz konusudur. Bununla birlikte, nano ölçekli sistemler, patlayıcı tespiti için tüm ihtiyaçları karşılayan yeni nesil sensörleeri kullanımımıza sunmaktadır. Artırılmış hassasiyet ve seçiciliğे sahip nanosensörler ve çok modlu bir platformda çalışma yeteneğі, algılama için çok sayıda sensör için potansiyel bir paradigma sunmaktadır. Nanosensörleerin, entegre bir patlayıcı sensör sistemi için oldukça hassas ve çok seçici sinyal iletim platformları olma potansiyeline sahip olduğunu söylenebilir.

