

Heterogenes Sensorsystem zum Nachweis von Explosivstoff-typischen Merkmalen durch thermische Aktivierung

Stephan Maurer, Ramona Makarow, Johannes Warmer, Gerhard Holl, Peter Kaul

Institut für Detektionstechnologien IDT, Institut für Sicherheitsforschung ISF, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Rheinbach

stephan.maurer@h-brs.de

Zusammenfassung

Unkonventionelle Spreng- und Brandvorrichtungen sind Bedrohungen in den weltweiten Konfliktherden und werden bei terroristischen Aktivitäten verwendet. Der Schutz von Menschen und Material erfordert daher effektive Gegenmaßnahmen. Dazu gehört auch die Anforderung an Sicherheitskräfte oder militärisches Personal, unbekannte Substanzfunde mit geringem zeitlichem und logistischem Aufwand vor Ort als gefährdend oder unkritisch einzustufen. Um Explosivstoffe von nicht-explosiven Materialien zu unterscheiden, kann die bei Explosivstoffen initiierte, stark exotherme Reaktion genutzt werden. Diese resultiert in Strahlungsemissionen sowie in lokaler Druck- und Temperaturerhöhung. Die Messung dieser Reaktionseffekte und die Anforderung an eine mobile, einfach zu bedienende und robuste Analytik werden durch ein System ermöglicht, das Proben im einstelligen mg-Bereich durch schnelles Erhitzen auf mikrostrukturierten Heizern zum chemischen Umsatz anregt. Die emittierte Strahlung wird mit Photodioden im Bereich des sichtbaren und nah-infraroten Lichts aufgenommen, ein Sensor registriert die Druckerhöhung in einer geschlossenen Versuchskammer. In einem zweiten Aufbau werden die gasförmigen Reaktionsprodukte über ein Sensorarray von vier kommerziellen Gassensoren geleitet und die Signalantworten der Halbleitersensoren mittels Hauptkomponentenanalyse ausgewertet. Die Ergebnisse zeigen, dass die schnelle thermische Aktivierung für die untersuchten primären Explosivstoffe, Treibladungspulver, sowie Trinitrotoluol (TNT) reproduzierbar erfolgt. Nicht-Explosivstoffe werden dabei im untersuchten Umfang sicher als unkritisch erkannt. Die Auswertung der Gassensordaten liefert eine Unterscheidung von Nitrat- und Peroxid-basierten Sprengstoffen sowie von nicht-explosiven Substanzen.

Schlagwörter

Heterogenes Sensorsystem, mobile Explosivstoffdetektion, homemade explosives, primäre Explosivstoffe, TNT

Einleitung

Unkonventionelle Spreng- und Brandvorrichtungen (USBV) sind inzwischen weltweit alltägliche Bedrohungen und bedeuten besondere Anstrengungen zum Schutz von Menschen und Material. Sicherheitskräfte und militärisches Personal brauchen die Fähigkeit unbekannte Substanzfunde als potentiell explosive oder harmlose Stoffe einzustufen. Die Anforderungen an ein solches Unterscheidungssystem sind einfache Bedienbarkeit, Mobilität, Ergebnissicherheit und, wenn möglich, Kosteneffizienz. Es wurden verschiedene Detektionsmethoden vorgeschlagen, die sich teilweise im Einsatz befinden, wie Ionenmobilitätsspektrometrie [1-3], Flüssig- oder Gaschromatografische Systeme gekoppelt mit massenspektrometrischen Detektoren [4, 5], Raman- und Infrarotspektroskopie [6-8], Fluoreszenzpolymere [9, 10], Gas- und Thermopilesensoren [11, 12, 13], sowie Explosivstoff-Spürhunde [14, 15].

In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit untersucht, Explosivstoffe auf Grund ihrer schnellen und starken chemischen Reaktion von nicht-explosiven Substanzen zu unterscheiden. Die

durch thermische Anregung induzierte exotherme Reaktion bedingt eine messbare Temperaturänderung und Lichtemission. Die Bildung nieder-molekularer Reaktionsprodukte führt zu einer lokalen Erhöhung des Drucks. In einem nachfolgenden Gassensorarray können weitere Informationen über die Art der Substanz gewonnen werden. Im Unterschied zu den genannten Analysemethoden werden hier nicht die Stoffe oder Stoffgemische an sich identifiziert, sondern ihre Reaktivität, sodass auch bisher unbekannte Sprengstoffe oder Sprengstoffmischungen entdeckt werden können.

Um den Anforderungen an ein kostengünstiges Sensorsystem zu genügen, werden handelsübliche Photodioden, Halbleitersensoren und Drucksensoren genutzt. Die benötigte Aktivierungsenergie wird mit mikrostrukturierten Widerstandselementen eingetragen. Die zu untersuchenden Substanzmengen sind auf den unteren mg-Bereich beschränkt, um einerseits die Messeinrichtung zu schonen und andererseits die benötigte Energiemenge zur Aktivierung zu minimieren, welches dem Einsatzziel als mobiles System entgegen kommt.

Es werden verschiedene Explosivstoffe, Präku-

rsoren zur Explosivstoffherstellung und nicht explosive Materialien untersucht, sowie die Reproduzierbarkeit der Messungen bestimmt.

Das in Abb. 1 gezeigte Schema verdeutlicht das Konzept des heterogenen Sensorsystems zum Nachweis von Explosivstoffen. Die Probe wird auf einem Heizer im Inneren der Zündkammer platziert. Schnelles Aufheizen führt zu einer Zersetzung oder Umsetzung der Probe. Nicht-explosive Stoffe emittieren -im Gegensatz zu Explosivstoffen- keine signifikanten spektralen Emissionen oder lösen einen schnellen Druckanstieg in der Kammer aus. Mittels Photodioden und Drucksensoren wird die Art der Reaktion bewertet. Nachfolgend werden die gasförmigen Reaktionsprodukte über ein Gassensorarray geführt.

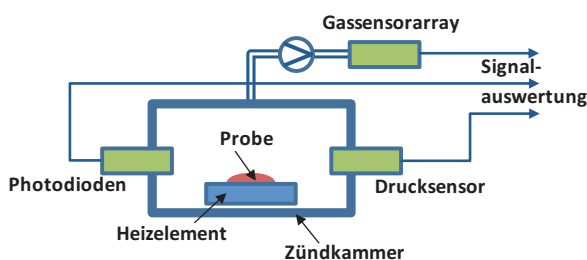


Abb. 1: Schema des Konzeptes zum Nachweis von Explosivstoffen. Die Probe wird im inneren einer hermetisch abgeschlossenen Zündkammer auf einem Heizelement platziert. Erhitzen führt zu einer Zersetzung oder Umsetzung der Probe und zu Sensorsignalen, die nachfolgend analysiert werden.

Das vorgeschlagene Konzept erfordert Messungen der Strahlungsemissionen im sichtbaren (VIS) und infrarotem (IR) Spektralbereich, Druckänderungen und Gaszusammensetzungen. Aus praktischen Erwägungen werden zwei verschiedene Messaufbauten verwendet, von denen einer die Untersuchungen zu VIS/IR Emissionen und Druckverläufen ermöglicht und der andere zur Gassensorik eingesetzt wird. Die Kombination beider Versuchsaufbauten ist Bestandteil zukünftiger Arbeiten.

Methoden und Materialien

Verwendete Chemikalien

Die untersuchten Explosivstoffe sind Hexamethyltriperoxid (HMTD), Pentaerythritoltetranitrat (PETN), Ammoniumgelignit, Hanal[®] - ein Explosivstoff auf der Basis von Ammoniumnitrat und Mineralöl -, Cyclotrimethyltrinitramin (RDX), Cyclo-tetramethyltetranitramin (HMX), Schwarzpulver, Nitrozellulose, Trinitrophenylmethylnitramin (Tetryl), Treibladungspulver und Trinitrotoluol (TNT). TNT wurde zusätzlich zweimal mit 65%iger Salpetersäure rekristallisiert. Weiterhin wird Triazetontriperoxid (TATP) verwendet, das nach der Synthese von Matyas und Pachmann [16] hergestellt wird. Urotropin und Ammoniumnitrat sind auf Grund ihrer

möglichen Verwendung als Präkursoren für die Herstellung von Explosivstoffen untersucht. Als nicht-explosive Substanzen kommen Weizenmehl, Saccharose, Stärke und Scheuerpulver zum Einsatz.

Widerstandsheizler

Das vorgestellte Konzept benötigt zum Eintrag der notwendigen Aktivierungsenergie Heizelemente. Der mikrostrukturierte Heizer Typ A besteht aus einem SiO₂-Substrat, in das 1,0 mm x 1,0 mm große Vertiefungen geätzt wurden, die ein Fixieren der Probe innerhalb der Heizzone ermöglichen. Die Tiefe der Kavitäten beträgt 0,4 mm, die äußeren Abmessungen des Heizers 3,4 mm x 3,4 mm x 0,5 mm (Abb. 2(a)). Auf der Rückseite des Substrates ist eine Heizstruktur aus Nickel aufgebracht, die einen nominellen Widerstand von 15 Ω bei 25°C besitzt. Dieser Heizer wurde von CAESAR (Center of Advanced European Studies and Research) produziert. Der Heizer Typ B besteht aus einem Keramiksubstrat auf das eine mäander-förmige, offene Platin-Heizstruktur aufgebracht ist (Abb. 2(b)) und wurde von der Fa. UST produziert. Er hat eine Größe von 3 mm x 3 mm, der nominelle Widerstand beträgt 10 Ω bei 0°C.

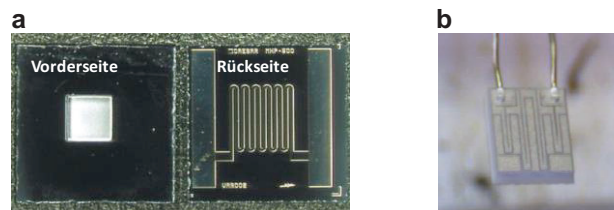


Abb. 2: (a) Vorder- und Rückseite des Heizers Typ A. Die Kavität auf der Vorderseite hat eine Größe von 1 mm x 1 mm und eine Tiefe von 0,4 mm. Auf der Rückseite sind rechts und links die elektrischen Kontaktierungen und in der Mitte die Heizstruktur zu sehen. (b) Oberseite des Heizers Typ B mit der offenliegenden mäanderförmigen Platinheizstruktur.

Die Temperaturaufheizcharakteristik wurde mit dem Highspeed Infrarot Pyrometer KGA 740 der Fa. KLEIBER infrarot aufgenommen. Es besitzt eine Messspotgröße von einem Millimeter Durchmesser, eine Reaktionszeit t_{90} von 6 μ s und einen Messbereich von 160°C bis 1000°C, der einem linearen Messsignal von 0 bis 10 V entspricht. Die Heizspannung wird durch das VSP 2653HE von Voltcraft zur Verfügung gestellt, die Heizdauer durch ein digitales Schaltrelais eingestellt.

Messaufbau VIS/IR- und Druckmessungen

Die in Abb. 3 gezeigte Messkammer hat einen inneren Durchmesser von 16 mm und eine innere Höhe von 18 mm. In diesem Messaufbau kommen die Heizer vom Typ A zum Einsatz. Die konzentrischen angebrachten Photodioden liegen 6 mm über der Heizeroberkante um einerseits den Einfluss der Heizerabstrahlung auf die Messung zu

vermindern und andererseits eine möglichst hohe Signalausbeute aus der exothermen Stoffumsetzung zu erzielen. Zum Einsatz kommen zwei verschiedene Photodioden. Den VIS- und einen Teil des UV-Bereichs von 200 nm bis 1100 nm deckt ein Siliziumdiode ab. Der nahe Infrarot-Bereich wird von einer InGaAs Diode im Bereich 800 nm bis 1750 nm aufgenommen (beide Edmund Optics). Der Photostrom wird als Spannungsabfall über einen Widerstand gemessen und mit dem NI PCI-6122 Messkarte mit einer Messrate von 100 kS/s erfasst.

Die Druckmessungen erfolgen mit dem Drucksensor 24PCE von Honeywell. Er liefert ein analoges Ausgangssignal von 0 – 35 mV über den Messbereich von 0 – 0,5 psi.

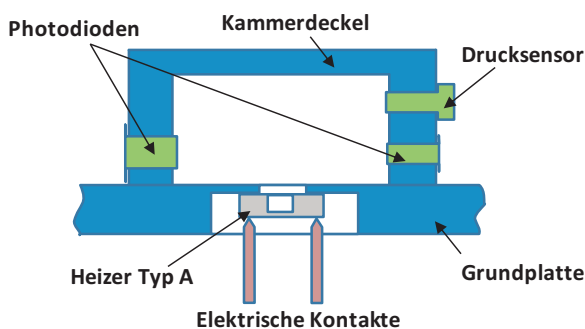


Abb. 3: Schematischer Querschnitt der Messkammer für die IR/VIS- und Druckmessungen.

Messaufbau Gassensormessungen

Die hier genutzte Zündkammer wird mit Heizern vom Typ B bestückt. Sie hat ein Volumen von 6,3 cm³ und wurde konstant mit 800 mL/min Umgebungsluft durchströmt. Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden in die nachgeschaltete Sensormesskammer geleitet (Abb. 4).

Dort kommen vier verschiedene, kommerzielle Metalloxid-Halbleitersensoren zum Einsatz (Tab. 1), deren Auswahl anhand der zu erwartenden Reaktionsprodukte erfolgte. Für die Sensorkontrolle und Datenaufnahme kommt das 4-Kanal SNET Sensor Modul der Fa. JLM Innovation zum Einsatz [19].

Tab.1: Liste der verwendeten Halbleitersensoren.

Hersteller	Typ	Heizspannung
Applied Sensor	AS-MLK	2,3 V
UST	GG5 7430 T	2,3 V
UST	GG5 3430 T	3,5 V
Figaro	TGS 2620	5,0 V

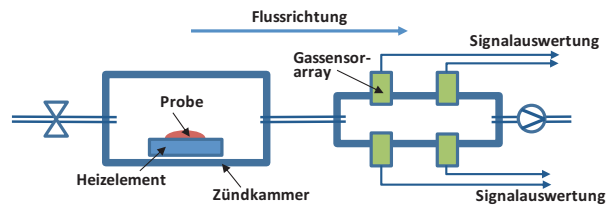


Abb. 4: Schematischer Querschnitt des Messaufbaus der Gassensormessungen

Ergebnisse

Heizercharakteristiken

Zur Ermittlung der Heizercharakteristiken werden verschiedene Heizspannungen und Heizzeiten verwendet. Die Auswahl der für die Versuche verwendeten Heizspannung/Heizzeit-Werte ergibt sich aus der Maximaltemperatur der Heizeroberfläche, die die Zersetzung- oder Zündtemperatur von bekannten Explosivstoffen wesentlich übertreffen und der maximalen Heizrate, die einen zerstörungsfreien Betrieb der Heizelemente ermöglichen soll. Für die Heizer Typ A und B sind in Abb. 5 diese optimierten Werte dargestellt.

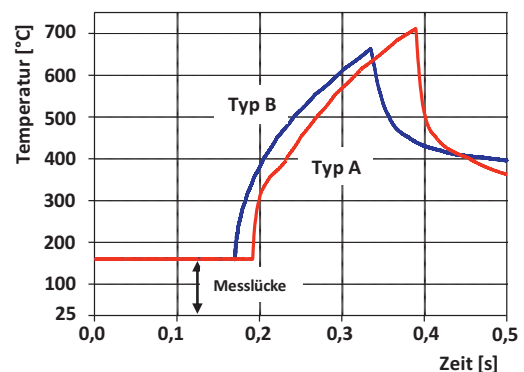


Abb. 5: Temperaturverlauf der verwendeten Heizelemente. Temperatur über Heizzeit für Heizer Typ A ($U_H = 45$ V, $t_H = 200$ ms) und Typ B ($U_H = 32$ V, $t_H = 150$ ms).

Bedingt durch den Messbereich des verwendeten Pyrometers ergibt sich eine Messlücke zwischen Umgebungstemperatur und 160°C, die jedoch mit bekanntem Startzeitpunkt des Heizvorgangs linear extrapoliert werden kann. Die Heizspannung U_H von 45 V und die Heizzeit (t_H) von 200 ms führen bei dem Heizer Typ A zu einer Maximaltemperatur von ca. 700°C bei einer durchschnittlichen Heizrate von 3800 K/s. Um dieselbe Heizrate bei Heizer Typ B zu erreichen, werden 32 V für 150 ms angelegt. Daraus ergibt sich hier eine durchschnittliche maximale Heizertemperatur von 650°C.

Ergebnisse der UV/IR- und Druckmessungen

Beispielhaft für die Sensorantworten der Explosivstoffersetzung sind in Abb. 6 die VIS-, IR- und Druck-Signalverläufe für HMTD und PETN aufgezeigt.

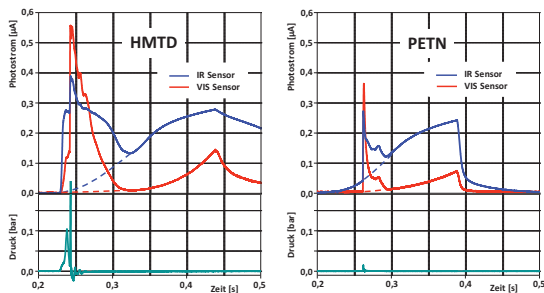


Abb. 6: Beispielhafte VIS-, IR- und Drucksensoren signale für HMTD und PETN.

Die gestrichelten Verläufe in den Diagrammen des Photostroms skizziert die Basislinie des unbeladenen Heizelements. Die Signalerhöhung durch die Umsetzung ergibt sich somit als Differenz zwischen der angedeuteten Basislinie und dem Sensorsignal. Als Identifikationsmerkmal für einen Explosivstoff gilt hierbei eine Signalantwort $S/N > 3$ wenigstens eines Photostromsignals.

Die Messungen zeigen, dass nur für die untersuchten Explosivstoffe, außer RDX und HMX, sowie für Ammoniumnitrat Umsatzreaktionen beobachtet werden können. Stärke, Saccharose und Urotropin reagieren erwartungsgemäß nicht. Ein Zusammenhang zwischen Heizertemperatur einerseits und den in der Literatur [17, 18] angegebenen Zersetzungstemperaturen kann nicht gezeigt werden.

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen Substanzen und Messsignalen aufzuzeigen, werden die jeweiligen Maxima der Signalverläufe durch den höchsten Wert dividiert und so normalisiert. Die sich daraus ergebenden Messpunkte sind in Abb. 7 dargestellt. Generell ergibt sich daraus, dass Treibladungspulver und TNT eine hohe VIS- und IR-Emission, sowie geringe Druckerhöhungen zeigen. TATP-Umsetzung resultiert in hohen Druckauschlägen und wenig IR- bzw. keinem VIS-Signal. HMTD erzielt ein hohes Niveau an Strahlungsemissionen und einer starken Druckerhöhung. Tetryl, PETN, Ammoniumnitrat und Ammoniumgelignit zeigen niedrige bis mittlere Signalantworten der Photodioden und keine signifikante Druckerhöhung.

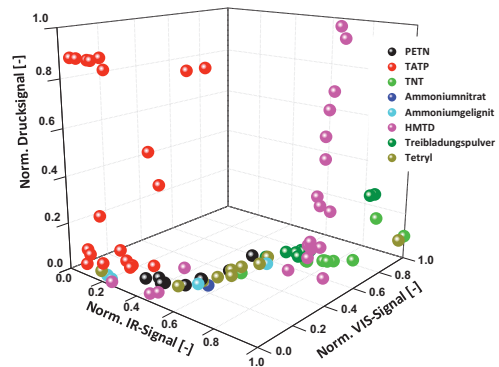


Abb. 7: 3-D Plot der normierten Sensoren signale aller Explosivstoff-positiv Messungen.

Reproduzierbarkeit der Sprengstoffdetektion

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen werden jeweils 10 Versuche pro Substanz durchgeführt. Wie bereits erwähnt, ist das Kriterium für eine positive Sprengstoffdetektion eine Signalantwort einer der Photodioden die über dem Signal/Rauschverhältnis von 3 liegt. Die Quote der Explosivstoff-positiven Messungen zeigt die Abb. 8. Hierbei zeigt sich, dass HMTD, PETN Schwarzpulver, TATP, Treibladungspulver und TNT zu 100% als Explosivstoff-positiv detektiert wurden. Tetryl und Ammoniumgelignit werden in über 50% der Messung positiv angezeigt, Hanal® und Ammoniumnitrat in 20%. Erwartungsgemäß zeigen Stärke, Saccharose und Urotropine keine Explosivstoff-typischen Eigenschaften. Die militärisch genutzten Sprengstoffe RDX und HMX können im verwendeten Versuchsaufbau nicht zum detektierbaren Umsetzen angeregt werden.

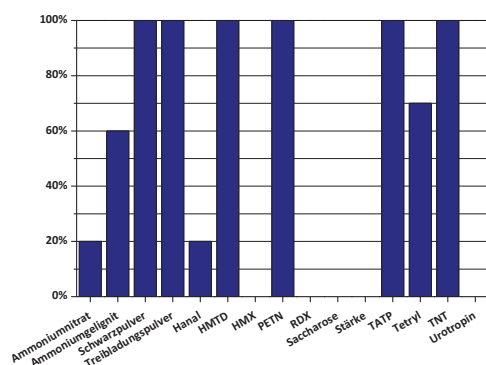


Abb. 8: Reproduzierbarkeit der Testmessungen auf Explosivstoff-positiv Ereignisse (n=10).

Ergebnisse der Gassensormessungen

In Abb. 9 sind beispielhaft die Signalantworten des Sensorarrays auf die Zersetzungsprodukte eines Sprengstoffs (TNT) und einer inerten Substanz (Saccharose) dargestellt. Für die Haupt-

komponentenanalyse werden die Basislinien-korrigierten Minima und Maxima der Signalverläufe ausgewertet. Der score plot zeigt die in Abb. 10 dargestellte Verteilung. Die nicht-explosiven Stoffe Saccharose, Stärke und Weizenmehl einerseits, sowie Ammoniumnitrat, Nitrocellulose und RDX andererseits clustern in eigenen, abgegrenzten Bereichen. Alle anderen untersuchten Substanzen sind klar voneinander unterscheidbar.

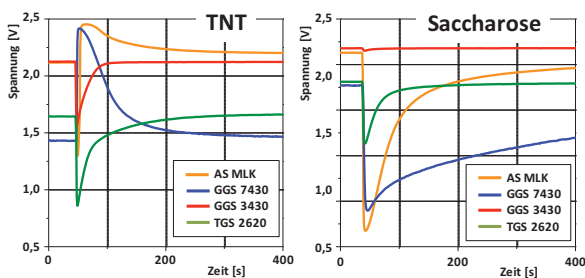


Abb. 9: Gassensensorantworten auf die gasförmigen Zerfallsprodukte von TNT und Saccharose.

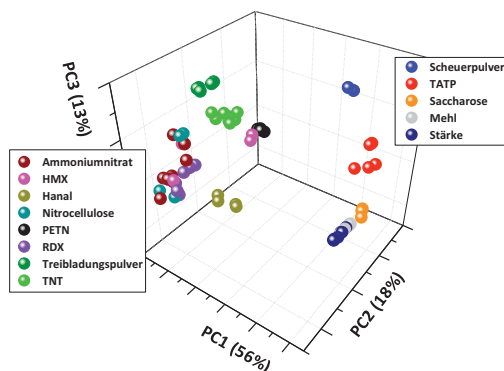


Abb. 10: Score plot der Hauptkomponentenanalyse der Gassensensorantworten auf verschiedene Testsubstanzen

Diskussion

Im Rahmen dieser Untersuchung sollte gezeigt werden, ob es möglich ist durch eine schnelle thermische Aktivierung Explosivstoffe von nicht-Explosivstoffen zu unterscheiden. Der Nachweis der primären Sprengstoffe TATP und HMTD gelingt reproduzierbar, Die schnelle Umsetzung der sekundären Explosivstoffe gelingt nur sicher reproduzierbar bei TNT, alle anderen mangelt es an einer ausreichenden Reproduzierbarkeit, wie Hanal[®] und Tetryl, oder misslingt bei den militärischen Sprengstoffen HMX und RDX. Die nicht-explosiven Stoffe werden sicher als solche erkannt. Es kommt zu keinen falsch-positiven Ergebnissen.

Die Gassensensorantworten erlauben eine Differenzierung zwischen Explosivstoffen, Präkursoren und Inertstoffen und können somit bei bekannten Substanzen die Ergebnissicherheit weiter erhöhen und Identifikationsmöglichkeiten eröffnen.

Die zukünftigen Arbeiten werden auf die Verbesserung der thermischen Aktivierung durch die mikrostrukturierten Heizelemente und die Integration des Gassensorarrays in den Messaufbau der VIS/IR- und Druckmessungen abzielen, um ein Labormuster zur Detektion selbst bisher unbekannter Explosivstoffe zu entwickeln.

Danksagung

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des BMVg gefördert.

Literatur

- [1] G.R. ASBURY, J. KLASMEIER, H.H. HILL JR., *Analysis of explosives using electrospray ionization/ion mobility spectrometry (ESI/IMS)*, Talanta 50 (2000) 1291-1298.
- [2] J.T.-P.J. KOZOLE, J.R. STAIRS, J.D. HARPER, S.R. LUKOW, R.T. LAREAU, H. BOUDRIES, H.LAI, C.S. BRAUER, *Characterizing the gas phase ion chemistry of an ion trap mobility spectrometry based explosive trace detector using a tandem mass spectrometer*, Talanta 99 (2012) 799-801.
- [3] A. ZALEWSKA, P. WOJCIECH, W. TOMASZEWSKI, *Limits of detection of explosives as determined with IMS and field asymmetric IMS vapour detectors*, Forensic Science International 226 (2013) 168-172.
- [4] E.E. HOLMGREN, S.A. COLMSJO, *Extraction of explosives from soil followed by gas chromatography-mass spectrometry analysis with negative chemical ionization*, Journal of Chromatography A 1222 (2012) 109-115.
- [5] D. DETATA, P. COLLINS, A. MCKINLEY, *A fast liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry (LC-QToF-MS) method for the identification of organic explosives and propellants*, Forensic Science International 233 (2013) 63-74
- [6] M.E. MORALES-RODRIGUEZ, C.W. VAN NESTE, L.R. SENESAC, S.M. MAHAJAN, T. THUNDAT, *Ultra violet decomposition of surface adsorbed explosives investigated with infrared standoff spectroscopy*, Sensor and Actuators B: Chemical 161 (2012) 961-966.

- [7] D.S. MOORE, J. SCHARFF, *Portable Raman explosives detection*, Analytical and Bio-analytical Chemistry 393 (2009) 1571-1578.
- [8] M. LÓPEZ-LÓPEZ, C. GARCÍA-RUIZ, *Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives*, TrAC Trends in Analytical Chemistry 54 (2014) 36-44.
- [9] M. BOUHADID, T. CARON, F. VEIGNAL, E. PASQUINET, A. RATSIMIHETY, F. GANACHAUD, P. MONTMÉAT, *Ability of various materials to detect explosive vapors by fluorescent technologies: A comparative*, Talanta 100 (2012) 254-261.
- [10] T. CARON, M. GUILLEMOT, P. MONTMÉAT, F. VEIGNAL, F. PERRAUT, P. PRENÉ, F. SE-REIN-SPIRAU, *Ultra trace detection of explosives in air: Development of a portable fluorescent detector*, Talanta 81 (2010) 543-548.
- [11] P. K. SEKHAR, E. L. BROSHA, R. MUKUNDAN, K. L. LINKER, C. BRUSSEAU, F. H. GARZON, *Trace detection and discrimination of explosives using electrochemical potentiometric gas sensors*, Journal of Hazardous Materials 190 (2011) 125-132.
- [12] R. BLUE, Z. VOBECKA, P. J. SKABARA, D. UTTAMCHANDANI, *The development of sensors for volatile nitro-containing compounds as models for explosives detection*, Sensors and Actuators B: Chemical 176 (2013) 534-542.
- [13] A. ZUCK, D. KAPLAN, S. KENDLER, *A MEMS-based microthermal analysis of explosive materials*, Sensors and Actuators A: Physical 199 (2013) 129-135.
- [14] K. G. FURTON, L. J. MYERS, *The scientific foundation and efficacy of the use of canines as chemical detectors for explosives*, Talanta 54 (2001) 487-500.
- [15] L. LAZAROWSKI, D. C. DORMAN, *Explosives detection by military working dogs: Olfactory generalization from components to mixtures*, Applied Animal Behaviour Science 151 (2014) 84-93.
- [16] R. MATYAS, J. PACHMAN, *Study of TATP: Influence of Reaction Conditions on Product Composition*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 35 (2010) 31-37.
- [17] S. SINGH, *Sensors-An effective approach for the detection of explosives*, Journal of Hazardous Materials 144 (2007), 15-28.
- [18] J. KÖHLER, R. MEYER, A. HOMBURG, *Explosivstoffe*, tenth edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
- [19] C. BECHER, P. KAUL, J. MITROVICS, J. WARMER, *The detection of evaporating hazardous material released from moving sources using a gas sensor network*, Sensors and Actuators B: Chemical 146 (2010) 513-520.