

НАУЧНИ И СТРУЧНИ РАДОВИ

SCIENTIFIC AND PROFESSIONAL PAPERS

Рад за примљен: 21.10.2022. године
Рад прихваћен: 28.10. 2022. године

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ СЕНЗОРИ ЗА ДЕТЕКЦИЈУ И ИДЕНТИФИКАЦИЈУ НИТРОАРОМАТСКИХ ЕКСПЛОЗИВА

др Саша Мићин¹
Данијела Татић¹
Милица Хрвач¹

Апстракт: Са становишта безбједности, форензичких анализа и заштите животне средине електрохемијске методе детекције и идентификације експлозивних материја имају значајну улогу. У највећој мјери, електродни материјал детерминише могућност примјене електрохемијске методе. Модификоване угљикове електроде као електрохемијски сензори су показале значајне предности у односу на друге кориштене материјале. Могућност модификовања угљикових електрода са великим бројем различитих модификатора су довела до интензивних истраживања у области примјене ових електрода за детекцију и идентификацију експлозивних материје. Међу највише кориштене експлозивне материје се сврставају нитроароматски експлозиви чију хемијску структуру карактерише бензенов прстен са везаним функционалним нитро или метил групама. Резултати истраживања су показали могућност квалитативне и квантитативне детекције нитроароматских експлозивних материја у течном и гасовитом стању, присутних у различитим природним срединама при веома малим концентрацијама (у траговима). У раду је приказан развој електрохемијских сензора на бази модификованих угљикових електрода за идентификацију и детекцију нитроароматских експлозивних материја у зависности од коришћеног модификатора.

Кључне ријечи: електрохемијски сензори, модификоване угљикове електроде, нитроароматски експлозиви

¹ Факултет безбједносних наука, Универзитет у Бањој Луци, имејл: sasa.micin@fbn.unibl.org; danijela.tatic@fbn.unibl.org; milica.hrvac@fbn.unibl.org

УВОД

Детекција и идентификација нитроароматских експлозивних материја имају велики значај у области безбједности, форензичке анализе и заштите животне средине (Houck, Siegel, 2015). Проведена су истраживања могуће примјене већег броја различитих инструменталних метода и техника за квалитативну и квантитативну анализу ове групе експлозивних материја. Испитивања су вршена кориштењем прелиминарних тестова (Jungreis, 2005), инфрацрвене спектроскопије (Silvester, Aldous, 2016), Раманске спектроскопије (Liu, Chen, 2013), нуклеарне магнетне резонанце (Dawson, 2005), масене спектроскопије (Makinen *et al.*, 2011), хроматографије (Moore, 2004), термичких (Ihms, Brinkman, 2004) и електрохемијских метода (Zhanget *al.*, 2006; Cruces-Blanco *et al.*, 2007). У односу на друге примјењиване методе, електрохемијске методе карактеришу висока осјетљивост, широко подручје линеарног електрохемијског одговора у зависности од концентрације анализата, кратко вријеме одзива електрохемијског сензора, мобилност, комерцијална доступност и могућности вршења *in situ* испитивања (Zhanget *al.*, 2015). Значајнију електроаналитичку методу представљају волтаметријске методе које припадају групи електроаналитичких поступака у којима је сигнал побуде електрични напон док се сигнал одзива, електрична струја, мјери као функција наметнутог електричног напона. С обзиром на то да облик и временска зависност сигнала побуде могу бити различити, могу се разликовати волтаметрија са линеарном промјеном потенцијала и цикличка волтаметрија, пулсна волтаметрија, диференцијална пулсна волтаметрија, волтаметрија са правоуглим измјеничним сигналом побуде (енг. *square wave voltammetry*) и волтаметрија микрочестица (енг. *voltammetry of microparticles, VMPs*). Имајући у виду да волтаметријске методе карактерише вањски сигнал побуде, радна електрода се може окарактерисати као амперометријска електрода. Такође, амперометријске електроде се могу сврстати у групу хемијских односно електрохемијских сензора који се темеље на електрохемијској реакцији анализата под утицајем вањске побуде при чему се врши мјерење излазног сигнала који представља јачина струје (Пиљас, 2010).

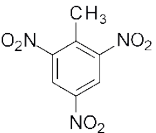
Најчешће кориштене амперометријске електроде су живина електрода, електроде од племенитих метала и угљикове електроде. Под називом угљикова електрода (енг. *carbon paste electrodes, CPEs*) се сматра електрода конструисана кориштењем угљикове пасте (енг. *carbon paste, CPs*), која представља бинарну смјесу угљикових материјала са течним везивима. Угљикове материјале представљају различите форме као што су графитни прах, црни ацетилен, колоидни графит, дијамант, активни угаљ, природни угаљ, стакласти угљик (енг. *glassy carbon, GC*), фулерен Ц-60, угљи-

кове нанотубе (енг. *carbon nanotubes*, *CNT*), угљикови нанорогови (енг. *carbon nanohorns*, *CNHs*), тзв. шаблонски угљик (енг. *template carbon*), порозна карбонска пјена, порозне угљикове микросфере, мезопорозни угљик, угљикове наночестице, угљикова нановлакна и графен. Усљед различитих структурних карактеристика, хемијске стабилности, површинске активности и јаких веза унутар хемијске структуре, електродни материјали на бази угљика показују различите физичко хемијске карактеристике. Електрохемијске сензоре израђене од угљеничне пасте у односу на друге врсте електродних материјала карактерише могућност кориштења у широком распону потенцијала, ниска вриједност резидуалне струје, специфичне површинске карактеристике, ниска цијена израде, једноставност припреме, минимални ниво токсичности и широке могућности хемијских и биолошких модификација. Механизам дјеловања угљикових електрода приликом кориштења у електроаналитичким методама се заснива на процесима оксидације и редукције односно фарадејевим процесима са трансфером масе и електрона (Švancara *et al.*, 2012).

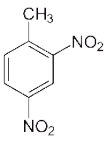
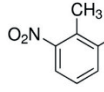
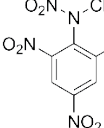
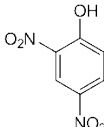
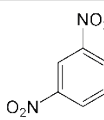
Са циљем побољшања преноса масе или смањења ограничења преноса електрона на површини електроде вршене су модификације угљеничне пасте различитим додацима чија улога може бити специфична (модификатор, стабилизатор, катализатор, посредник, итд.) (Švancara *et al.*, 2012).

Савремени експлозиви за војну употребу који се називају нитроароматски експлозиви претежно садрже супстанце чија се хемијска структура састоји од бензеновог прстена на којем су везане функционалне нитро или метил групе. Недостатак електрона у електронској конфигурацији ароматичног прстена узрокује формирање комплекса са другим молекулама које су богате електронима путем формирања π - π међумолекулских веза (Singh, 2007). У табели 1 приказане су најчешће кориштене нитроароматске експлозивне материје.

Табела 1. Нитроароматске експлозивне материје

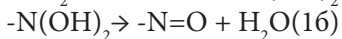
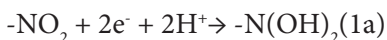
назив	Емпиријска формула	структура	Назив експлозивних материја (смјеше које садрже нитроароматску експлозивну супстанцу)
2,4,6-Тринитротолуен, <i>TNT</i>	$C_7H_5N_3O_6$		аматол, Ц2, Ц3, циклотол, октол, пентолит, <i>PTX-1</i> , <i>PTX-2</i> , тетритол

Мићин С., Татић Д., Хрвач М. (2022). Електрохемијски сензори за детекцију и идентификацију нитроароматских експлозива, *Безбједност, полиција, грађани*, 18(2), 3-30.

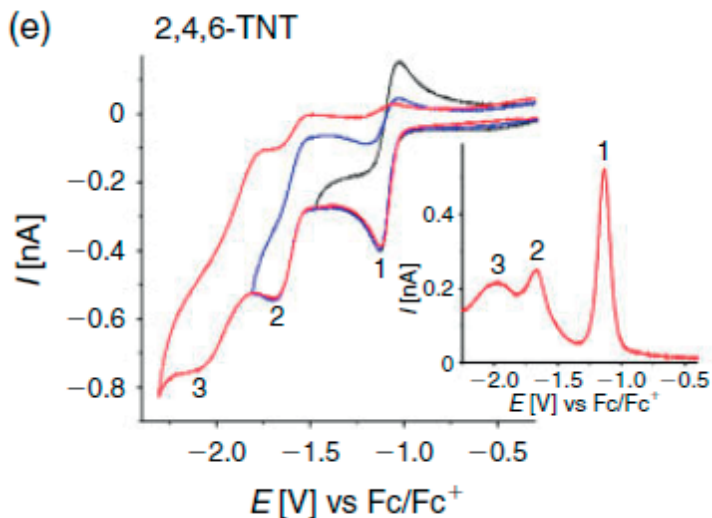
2,4-Динитротолуен <i>DNT</i>	C7H6N2O4		пропелант
2,6-Динитротолуен <i>DNT</i>	C7H6N2O4		пропелант
Тетранитро- <i>N</i> -метиламин ТЕТРИЛ	C7H5N5O8		ЦЗ, <i>PTX-I</i> , тетритол
Тринитрофенол (пикринска киселина)	C6H3N3O7		Експлозив Д
1,3,5-Тринитробензен <i>TNB</i>	C6H3N3O6		

Извор : Akhgariet *et al.*, 2015

Одигравање електрохемијске реакције на радној електроди представља основу електроаналитичког мјерења. На основу електрохемијске редукције функционалних нитро група на радној електроди се заснива детекција и идентификација нитроароматских експлозивних материја. Механизам одигравања реакције је у зависности од врсте примјењеног растварача. У воденом раствору 2,4,6-тринитротолуена електрохемијски процес се одиграва у три узастопна корака (Chua *et al.*, 2012) :



који се уочавају у облику три струјна пика на цикличком волтамограму (слика 1).



Слика 1. Циклички волтамограм (брзина промјене потенцијала 100 mVs^{-1}) и волтамограм снимљен техником волтаметрије са правоуглим измјеничним сигналом побуде (амплитуда 20 mV , фреквенција 50 Hz , брзина промјене потенцијала 100 mVs^{-1}) 2,4,6-тринитротолуена помоћу златне микроелектроде модификоване са јонском течности $[P_{14,6,6}][NTf_2]$ (Svancara et al., 2018).

Истраживања везана за примјену неводених/органичних растварача показују да је при ниским концентрацијама анјонског радикала (нитро групе) механизам електрохемијске редукције сличан механизму који се одиграва у протонским растварачима, док при вишим концентрацијама долази до полимеризације анјонског радикала у једињења азо/азокси типа (Yuet al., 2017).

У раду су приказани резултати истраживања у области примјене електрохемијских сензора, у виду модификованих угљикових (угљикове пасте) електрода са различитим модификаторима, примјењених за квалитативну и квантитативну анализу нитроароматских експлозивних материја.

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИ СЕНЗОРИ НА БАЗИ МОДИФИКОВАНЕ УГЉИКОВЕ ПАСТЕ

У зависности од особина модификатора, модификоване угљикове електроде се могу подијелити на хемијски модификоване угљикове електроде, биолошки модификоване угљикове електроде и модификација на основу

физикалних процеса (Švancara *et al.*, 2012). Побољшања модификованих електрода у односу на немодификоване електроде се заснивају на могућности примјене у широком подручју потенцијала, високој електрокаталитичкој активности, стабилности (Wang *et al.*, 2011), повећању брзине преноса електрона и смањењу пренапетости електрохемијског процеса (Ardakani *et al.*, 2008). С обзиром на велики број различитих могућих модификатора, подјела хемијски модификованих електрода се може вршити на основу физичко-хемијских карактеристика материја кориштених као модификатор.

Метали и метални оксиди

Испитивања су показала да присуство честица метала и металних оксида, било да су присутни у маси електродног материјала или на површини електроде, узрокују повећање каталитичке активности угљикове електроде (Beuene *et al.*, 2004). Честице метала и металних оксида нано величине утичу на повећања осјетљивости усљед повећања активне површине, каталитичких ефеката и побољшања електричне проводљивости (Filanovsky *et al.*, 2007).

Табела 2. Кориштене угљикове електроде модификоване металима и металним оксидима за идентификацију нитроароматских експлозива

Основни материјал	модификатор	аналит	техника	Лимит детекције	Реф.
Стакласти угљик	Антимон	ТНТ	SWCSV	-	Švancara <i>et al.</i> , 2018
угљик	Мезопорозни TiO ₂ /np Ru Мезопорозни TiO ₂ /np Pt Мезопорозни TiO ₂ /np Au	ТНТ	CV	-	Filanovsky <i>et al.</i> , 2007
Стакласти угљик	Наночестице цинка и цинк оксида	ТНТ ДНТ	CV DPV	-	Toh, <i>et al.</i> , 2013
Стакласти угљик	Злато	ДНТ ТНТ	CV DPV	10,9ppm 36,4 ppm	Tan, C. <i>et al.</i> , 2017

SWCSV - Катодна стрипинг волтаметрија са правоуглим измјеничним сигналом побуде; CV-цикличка волтаметрија; DPV – диференцијална пулсна волтаметрија

Извор: аутор

Јонске течности

Јонске течности на собној температури (*room temperature ionic liquids*, *RTIL*) представљају супстанце чија структура је састављена од јона једнаког и супротног поларитета. Састоје се од великог асиметричног органског катјона и малог органског/неорганског анјона, присутног у растопље-

ном стању. Велики асиметрични органски катјон поседује једно позитивно наелектрисање, док анјон карактерише једно негативно наелектрисање, што ове врсте чини електро неутралним. Хемијска структура јонских течности омогућава различите нековалентне интеракције које стабилизују молекулске структуре а које су веома нестабилне у конвенционалним растварачима. Уопштено јонске течности на собној температури карактерише низак притисак паре и густина већа од густине воде. Такође, поседују ниску проводљивост (<5 mS/cm) и високи вискозитет (>50 cP). Најчешће катјонске структуре присутне у јонским течностима су функционализовани имидазолијум, пиридинијум и квартерне амонијум соли. Халогениди, тетрафлуороборат, тетрахлоралуминат, хексафлуорофосфати, бис(перфлуорометилсулфонил), имид/бистрифлат имид и трифлуорометансулфонат су најчешће кориштене анјонске структуре (Banga *et al.*, 2020).

Поједине врсте јонских течности на собној температури показују виши ниво проводљивости (20 mS/cm) и одговарајући прозор електрохемијске стабилности од $\pm 2,5$ V што је карактеристично када се у структури налази катјон у облику дугачког угљиководоничног алкилног ланца. Поједине јонске течности на собној температури на бази имидазолиума и пиридиниума имају значај у области електрохемијских сензора. Стабилност, проводљивост и широк електрохемијски прозор представљају предности које карактеришу примјену јонских течности у електроаналитичким методама (Paulet *et al.*, 2020).

Табела 3. Кориштене угљикове електроде модификоване јонским течностима на собној температури за идентификацију нитроароматских експлозива

Основни материјал	модификатор	аналит	техника	Лимит детекције	Реф.
Стакласти угљик	[BMIM][BF ₄]	ТНТ	диференцијална пулсна адсорптивна стрипинг волтаметрија	88,6 ppb	Vu, H.T.T.et al. 2016
Стакласти угљик	[BMIM][Tf ₂ N] [BMIM][FAP] [BMPy][Tf ₂ N] [BMPy][FAP]	ТНТ ДНТ	волтаметрија са правоглигим измјеничним сигналом побуде (SWV)	190 nM 230 nM	Xiao et al., 2012
Стакласти угљик	[BMIM][BF ₄] [EMIM][BF ₄] [EMIM][Tf ₂ N]	ДНТ	SWV	1 ppm	Banga et al., 2020

[BMIM][Tf₂N] - 1-butyl-3-methyl imidazolium bis-(trifluoromethylsulphonyl) imide; [BMIM][FAP] - 1-butyl-3-methyl imidazolium tris(perfluoroethyl)trifluorophosphate; [BMPy][Tf₂N] - 1-butyl-3-methylpyridinium bromide bis-(trifluoromethylsulphonyl) imide [BMPy][FAP] - 1-butyl-3-methylpyridinium bromide tris(perfluoroethyl)trifluorophosphate

Извор: аутор

Угљични наноматеријали

Истраживања везана за употребу електрохемијског сензора, на основу угљикове електроде модификоване нано структурним угљеничним материјалима, у електрохемијским методама и техникама детекције и идентификације нитроароматских експлозивних материја су вршена употребом различитих форми нано угљеничних материјала као што су угљикове нано тубе, графен и угљикове нано честице (Akhgariet *al.*, 2015).

Предност електрода модификованих наночестицама у односу на макроелектроде се огледа у значајно већој специфичној површини, израженој адсорпционој способности, хемијској инертности, термичкој стабилности, нетоксичности, доброј биокompatбилности, утицају на повећање масеног транспорта, утицају на механизам трансфера електрона те електрокатализи (Valentini *et al.*, 2016). Присуство модификатора омогућује интеракцију модификатор – субстрат (угљикова паста) која утиче на имобилизацију и акумулацију анализата на површини електроде, електрокатализу електрохемијске реакције односно убрзање трансфера електрона, имобилизацију реактаната који генеришу електрохемијски активне продукте, заштиту и стабилизацију електродне површине, те одговарајуће промјене физичко-хемијских карактеристика површине угљикове електроде.

Табела 4. Кориштени угљикове електроде модификоване угљиковим наноматеријалима за идентификацију нитроароматских експлозива

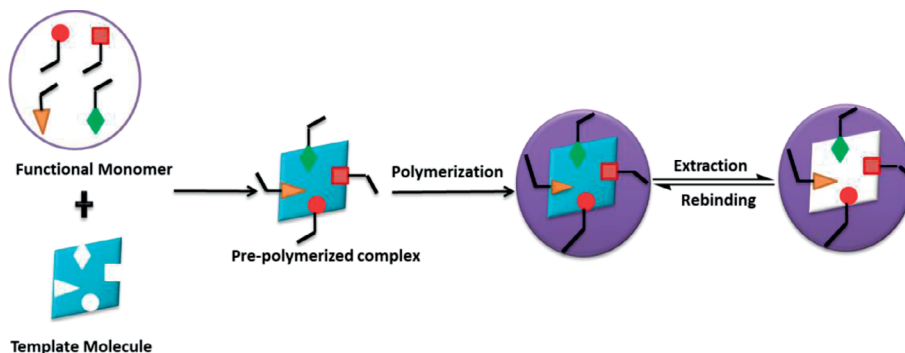
Основни материјал	модификатор	аналит	техника	Лимит детекције	Реф.
GC	MWCNT	ТНТ	AdSV	0.6 µg/l	Wanget <i>al.</i> , 2004
GC	графен	ТНТ	DPV	4,4nM	Tang <i>et al.</i> , 2010
GC	графен oksid	2,4-ДНТ	stripping voltammetry	4.2x10 ⁻⁸ M	Chen <i>et al.</i> , 2011
GC	графен	ТНТ	-	4,4 µM	Goh, Pumera, 2011
-	хидрогенизовани графен	ТНТ	-	-	Seah <i>et al.</i> , 2014
-	графитни наноматеријал	ТНТ	CV	0,25 ppb	Trachioti <i>et al.</i> , 2020
GC	ОМС	ТНТ ДНТ ДНБ	AdSV	0,9nM 5,5nM 6 nM	Zang, J. <i>et al.</i> 2011
	графен	ТНТ		0,1ppm	Tan <i>et al.</i> , 2013
GC	графен	ТНТ ДНТ	CV DVP	2,03 ppm 2,73ppm	Yew <i>et al.</i> , 2016

GC – стакласти угљик; MWCNT – вишеслојна угљикова нанотуба; AdSV - адсорпциона стрипинг волтаметрија DPV – диференцијална пулсна волтаметрија; CV – цикличка волтаметрија; ОМС – уређени мезопорозни угљеник

Извор: аутор

Молекуларно утиснути полимерни материјали (МИП)

Вршена су испитивања везана за детекцију и идентификацију нитроароматских експлозива помоћу молекуларно утиснутих полимера (*molecularly imprinted polymer, MIP*). Молекуларно утиснути полимерни материјали (МИП) су високо умрежени органски/неоргански кополимери у којима су шупљине (места за препознавање) утиснуте за молекуле шаблона, било да су то експлозивни молекули или њихови неексплозивни структурни аналози, као лажни шаблони (Kamaruzaman et al., 2021).



Слика 2. Шематски приказ процеса молекуларног отискавања (Sajini, Mathew, 2021).

Табела 5. Кориштене угљикове електроде модификоване молекуларно утиснутим полимерима за идентификацију нитроароматских експлозива

Основни материјал	модификатор	аналит	техника	Лимит детекције	Реф.
графит	катјонски измењивачки акрилни полимер	ТНТ	DPV	5×10^{-7} М	Pesavento et al., 2013
графит	нр Fe_3O_4 модификоване метакрилном киселином	ТНТ	SWV	0,5nM	Alizadeh, 2014
графит	МИП	ТНТ	DPV SWV	1.5×10^{-9} М	Alizadehet al., 2010
GC	нр Au/фулерен/амино аптамер /МИП	ТНТ	-	3,5 atomola	Shahdost-fard, Roushani, 2017

DPV – диференцијална пулсна волтаметрија; SWV – волтаметрија са правоуглим измјеничним сигналом побуде; MIP – молекуларно утиснут полимер; GC – стакласти угљик

Извор: аутор

Значајне карактеристике са становишта примјене у сензорској техници се огледају у високој специфичност према циљном аналиту, већој физичкој стабилности, ниској цијена и изузетној робустности (Sajini, Mathew, 2021). Осјетљивост електрохемијских сензора на основи селективних мо-

лекуларно утиснутих полимера се значајно побољшава кориштењем наноматеријала као што су магнетне наночестице, наночестице злата, уљеничне нанотубе и графен (Lahcen, Amine, 2019).

Хибридни материјали

Осим претходно наведених материја које се користе у функцији модификатора угљикове пасте, вршена су истраживања помоћу хибридних материја. Хибридне материје представљају модификаторе засноване на кориштењу два или више различитих супстанци помоћу којих су изведени електрохемијски сензори за детекцију и идентификацију нитроароматских експлозива. У табели 6 су приказане модификоване угљикове електроде помоћу хибрида, као и вриједности границе детекције нитроароматских експлозива експериментално одређене различитим волтаметријским техникама.

Табела 6. Кориштене угљикове електроде модификоване хибридним материјама за идентификацију нитроароматских експлозива

Основни материјал	модификатор	аналит	техника	Лимит детекције	Реф.
GC	PNEGHNs	THT	AdSV	1,3 μ M	Guo et al., 2010
GC	IL/grafen	THT	-	2,2nM	Guo et al., 2010
GC	MWCNT/ polyethyleneimine/nr Au	THT ДНТ	DPV	15 μ g L ⁻¹ 45 μ g L ⁻¹	Arman et al., 2022
-	порфирин/графен	ДНТ ТНТ ДНБ ТНБ	AdSV	5,4 nM 2,2 nM 6 nM 9,4 nM	Guo, S. et al., 2011
GC	nr Ag/графен	THT ДНТ	DPV	-	Xiaoquan Lu et al., 2011
GC	nr PtPd/графен	THT	LASV	0,8 ppb	Zhang et al., 2015
GC	mpg-C3N4/ β -CD	THT	LSV	68 ppb	Zhi-WenWang et al., 2020
GC	IL/grafen	THT	AdSV	4 ppb	Guo et al., 2011
GC	Азотом допирани графен	THT	LSV	130 nM	Chen et al., 2012
GC	nrAu/поли(офенилен-диамин-анилин филм	THT ДНТ	CV	TNT2.1 ppm (2.1 mg/L), DNT1.28 ppm (1.28mg/L)	Saglam et al., 2015

GC – стакласти угљик; PNEGHNs - *nr Pt ensemble-on-graphene hybrid nanosheet*; AdSV - адсорпциона стрипинг волтаметрија; IL – јонска течност; MWCNT – вишеслојна угљикова нанотуба; DPV – диференцијална пулсна волтаметрија; LASV - *линеарна адсорпциона стрипинг волтаметрија*; mpg-C3N4/ β -CD – *нанокомпозит микропорозни графитни нитрид/ β – циклодекстрин*; LSV – *линеарна волтаметрија*; CV – *цикличка волтаметрија*

Извор: аутор

ЗАКЉУЧАК

Примијењене електрохемијске методе и технике кориштењем сензора на основу модификоване угљикове електроде су показале значајне предности у односу на друге аналитичке технике идентификације и детекције нитроароматских експлозивних материја. Висока осјетљивост, кратко вријеме одзива, мобилност, комерцијална доступност и могућности вршења *in situ* испитивања су неке од предности ових метода. Модификоване угљикове електроде пружају могућност модификације великим бројем различитих материја, а самим тим и велико подручје истраживања у области примјене за квалитативну и квантитативну анализу. Усљед побољшања преноса масе или смањења ограничења преноса електрона, електрохемијске сензоре израђене од модификоване угљеничне пасте у односу на друге врсте електродних материјала карактеришу висока осјетљивост, селективност, једноставност израде, економичност и минимални ниво токсичности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akhgari, F.; Fattahi, H.; Oskoei, Y. M. (2015). Recent advances in nanomaterial-based sensors for detection of trace nitroaromatic explosives. *Sensors and Actuators B: Chemical Volume*, 221, 867-878.
2. Alizadeh T. (2014). Preparation of magnetic tnt-imprinted polymer nanoparticles and their accumulation onto magnetic carbon paste electrode for tnt determination. *Biosens. Bioelectron.*, 61, 532-540.
3. Alizadeh T. et al. (2010). A new molecularly imprinted polymer (MIP)-based electrochemical sensor for monitoring 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in natural waters and soil samples. *Biosens. Bioelectron.*, 25, 1166-1172.
4. Ardakani, M. M. et al. (2008). Electrocatalytic oxidation and nanomolar determination of guanine at the surface of a molybdenum (VI) complex-TiO₂ nanoparticle modified carbon paste electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 624(1-2), 73-78.
5. Arman, A. et al. (2022). Electrochemical determination of nitroaromatic explosives using glassy carbon/multi walled carbon nanotube/polyethyleneimine electrode coated with gold nanoparticles. *Talanta*, 238, 12299.
6. Banga, I. et al. (2020). Characterization of Room-Temperature Ionic Liquids to Study the Electrochemical Activity of Nitro Compounds. *Sensors* 2020, 20, 1124.
7. Beyene, N. W. et al. (2004). (Bio)sensors based on manganese dioxide-modified carbon supstrates: Retrospections, further improvements and applications. *Talanta*, 64, 1151-1159.
8. Chen, T.-W. et al. (2011). Determination of explosives using electrochemically reduced graphene. *Chemistry - An Asian Journal*, 6, 1210-1216.

9. Chen, T.-W. et al. (2012). Enhanced electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene for the reduction of nitro explosives. *Electrochem. Commun.*, 16, 30-33.
10. Chua, C.K.; Pumera, M.; Rulišek, L. (2012). Reduction pathways of 2,4,6-trinitrotoluene: An electrochemical and theoretical study. *Journal of Physical Chemistry*, 116, 4243-4251.
11. Cruces-Blanco, C.; Gamiz-Gracia, L.; Garcia-Campana, A. A. (2007). Applications of capillary electrophoresis in forensic analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.*, 26(3), 215-226.
12. Dawson, B. (2005). NMR spectroscopy applications – forensic, In P. Worsfold, A. Townshend and C. Poole (eds). *Encyclopedia of Analytical Science 2nd ed.* Elsevier, Amsterdam, 315-321.
13. Filanovsky, B. et al., (2007). Carbon electrodes modified with TiO₂/metal nanoparticles and their application for the detection of trinitrotoluene, *Adv. Funct. Mater.*, 17, 1487-1492.
14. Goh, M.; Pumera, M. (2011). Graphene-based electrochemical sensor for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater: the comparison of single-, few-, and multilayer graphene nanoribbons and graphite microparticles. *Anal. Bioanal. Chem.*, 399, 127-131.
15. Guo, C. X. et al. (2010). Ionic liquid-graphene composite for ultratrace explosive trinitrotoluene detection. *Electrochem. Commun.*, 12, 1237-1240.
16. Guo, C. X.; Lei, Y.; Li, C. M. (2011). Porphyrin functionalized graphene for sensitive electrochemical detection of ultratrace explosives. *Electroanalysis*, 23, 885-893.
17. Guo, S. et al. (2010). Platinum nanoparticle ensemble-on-graphene hybrid nanosheet: one-Pot, rapid synthesis, and used as new electrode material forelectrochemical sensing. *ACS Nano*, 4, 3959-3968.
18. Guo, S. et al. (2011). Ionic liquid-graphene hybrid nanosheets as an enhanced material for electrochemical determination of trinitrotoluene. *Biosens. Bioelectron.*, 26, 3475-3481.
19. Houck, M. M.; Siegel, J. A. (2015). *Fundamentals of Forensic Science, Third Edition*, Kidlington – Oxford: Elsevier
20. Ihms, E. C.; Brinkman, D. W. (2004). Thermogravimetric Analysis as a Polymer Identification Technique in Forensic Applications. *J. Forensic Sci.*, 49, 505-510.
21. Jungreis, E. (2005). Spot tests. In P. Worsfold, A. Townshend and C. Poole (eds). *Encyclopedia of Analytical Science 2nd ed.* Elsevier, Amsterdam, 383-400.
22. Kamaruzaman et al. (2021). Solid-Phase Extraction of Active Compounds from Natural Products by Molecularly Imprinted Polymers: Synthesis and Extraction Parameters. *Polymers*, 13, 3780
23. Lahcen, A. A.; Amine, A. (2019). Recent Advances in Electrochemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Polymers and Nanomaterials. *Electroanalysis*, 31(2), 188-201.
24. Liu, M.; Chen, W. (2013). Graphene nanosheets-supported Ag nanoparticles for ultrasensitive detection of TNT by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Biosens. Bioelectron.*, 46, 68-73.
25. Makinen, M.; Nousialnen, M.; Sillanpaa, M. (2011). Ion spectrometric detection technologies for ultra-traces of explosives: a review. *Mass Spect. Rev.*, 30(5), 940-973.

26. Moore, D. S. (2004). Instrumentation for trace detection of high explosives. *Rev. Sci. Instrum.*, 75, 2499–2512.
27. Paul, A.; Muthukumar, S.; Prasad, S. (2020). Review—Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemical Application with Special Focus on Gas Sensors. *J. Electrochem. Soc.* 2020, 167, 037511.
28. Pesavento M. et al. (2013). Voltammetric platform for detection of 2,4,6-trinitrotoluene based on a molecularly imprinted polymer. *Anal. Bioanal. Chem.*, 405, 3559–3570.
29. Piljac, I. (2010). *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb : Mediaprint
30. Saglam, S. et al. (2015). Electrochemical sensor for nitroaromatic type energetic materials using gold nanoparticles/poly(o-phenylenediamine-aniline) film modified glassy carbon electrode. *Talanta*, 139, 181-188.
31. Sajini, T.; Mathew, B. (2021). A brief overview of molecularly imprinted polymers: Highlighting computational design, nano and photo-responsive imprinting. *Talanta Open*, 4, 100072
32. Seah, T. H. et al. (2014). Towards Graphene Applications in Security: The Electrochemical Detection of Trinitrotoluene in Seawater on Hydrogenated Graphene. *Electroanalysis*, 26, 62-68.
33. Shahdost-fard F; Roushani M. (2017). Impedimetric detection of trinitrotoluene by using a glassy carbon electrode modified with a gold nanoparticle@fullerene composite and an aptamer-imprinted polydopamine. *Microchim. Acta*, 184, 3997–4006.
34. Silvester, D. S.; Aldous, L. (2016). *Electrochemical Strategies in Detection Science*, Cambridge : The Royal Society of Chemistry
35. Singh, S. (2007). Sensors—An effective approach for the detection of explosives. *J. Hazard. Mater.*, 144, 15-28.
36. Švancara, I. et al. (2012). *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*, Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group
37. Švancara, I.; Dellingerová-Perinajová, B.; Sopha, H. I. (2018). Voltammetric determination of trinitrotoluene (TNT) at antimony-modified glassy carbon paste electrode in polluted soil sample collected in an industrial area. *Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A; Faculty of Chemical Technology*, 24, 5–20.
38. Tan, C. et al. (2017). 3D Printed Electrodes for Detection of Nitroaromatic Explosives and Nerve Agents. *Anal. Chem.*, 89, 8995-9001.
39. Tan, S.-M.; Chua, C.-K.; Pumera M. (2013). Graphenes prepared from multi-walled carbon nanotubes and stacked graphene nanofibers for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater. *Analyst*, 138, 1700–1704.
40. Tang, L. et al. (2010). Uniform and rich-wrinkled electrophoretic deposited graphene film: a robust electrochemical platform for TNT sensing. *Chem. Commun.*, 46, 5882-5884.
41. Toh, H. S.; Ambrosi, A.; Pumera, M. (2013). Electrocatalytic effect of ZnO nanoparticles on reduction of nitroaromatic compounds. *Catal. Sci. Technol.*, 3, 123-127.
42. Trachioti, M. et al. (2020). Generation of graphite nanomaterials from pencil leads with the aid of a 3D positioning sparking device: Application to the voltammetric

- determination of nitroaromatic explosives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 310, 127871
43. Valentini, F. et al. (2016). Carbon Nanotube Purification Preparation and Characterization of Carbon Nanotube Paste Electrodes. *Anal. Chem.*, 75(20), 5413-5421.
44. Vu, H.T.T. et al. (2016). Electrochemical detection of TNT by differential pulse adsorptive stripping voltammetry at carbon paste electrode modified by 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoro-borate. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 37, 378–385.
45. Wang, J.; Hočevar, S.B.; Ogorevc, B. (2004). Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of ultratrace levels of 2,4,6-trinitrotoluene. *Electrochemistry Communications*, 6, 176–179.
46. Wang, P. et al. (2011). Simultaneous detection of guanine, adenine, thymine and cytosine at choline monolayer supported multiwalled carbon nanotubes film. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(7), 3339-3345.
47. Xiao, C.; Rehman, A.; Zeng, X. (2012). Dynamics of Redox Processes in Ionic Liquids and Their Interplay for Discriminative Electrochemical Sensing. *Anal. Chem.*, 84, 1416-1424.
48. Xiaoquan Lu et al. (2011). Highly dispersive Ag nanoparticles on functionalized graphene for an excellent electrochemical sensor of nitroaromatic compounds. *Chemical Communications*, 47, 12494–12496.
49. Yew, Y.-T.; Ambrosi, A.; Pumera, M. (2016). Nitroaromatic explosives detection using electrochemically exfoliated graphene. *Scientific Reports*, 6:33276
50. Yu, H. A. et al. (2017). Recent Developments in the Electrochemical Detection of Explosives: Towards Field-Deployable Devices for Forensic Science. *Trends in Analytical Chemistry*, 97, 374-384.
51. Zang, J. et al. (2011). Electrochemical detection of ultratracenitroaromatic explosives using ordered mesoporous carbon. *Anal. Chim. Acta*, 683, 187-191.
52. Zhang, H.-X. et al. (2006). Electrochemical sensor for detecting ultratrace nitroaromatic compounds using mesoporous SiO₂-modified electrode. *Anal. Chem.*, 78, 1967–1971.
53. Zhang, L. et al. (2015). Simple and sensitive fluorescent and electrochemical trinitrotoluene sensors based on aqueous carbon dots. *Anal. Chem.*, 87, 2033–2036.
54. Zhang, R. et al. (2015). Graphene Nanoribbon-Supported PtPd Concave Nanocubes for Electrochemical Detection of TNT with High Sensitivity and Selectivity. *Anal. Chem.*, 87, 12262–12269.
55. Zhi-Wen Wang et al. (2020). Mesoporous g-C₃N₄/β-CD nanocomposites modified glassy carbon electrode for electrochemical determination of 2,4,6-trinitrotoluene. *Talanta*, 208, 120410.

ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR THE DETECTION AND IDENTIFICATION OF NITRO-AROMATIC EXPLOSIVES

Sasa Micin PhD
Danijela Tatic
Milica Hrvac

Abstract: From the point of view of security, forensic analysis and environmental protection, electrochemical methods of detection and identification of explosive substances play a significant role. To the greatest extent, the electrode material determines the possibility of applying the electrochemical method. Modified carbon electrodes as electrochemical sensors have shown significant advantages compared to other used materials. The possibility of modifying carbon electrodes with a large number of different modifiers has led to intensive research in the field of application of these electrodes for the detection and identification of explosive substances. Among the most widely used explosives are nitro-aromatic explosives whose chemical structure is characterized by benzene rings with attached functional nitro or methyl groups. The research results showed the possibility of qualitative and quantitative detection of nitro-aromatic explosives in liquid and gaseous state, present in various natural environments at very low concentrations (in traces). The paper presents the development of electrochemical sensors based on modified carbon electrodes for the identification and detection of nitro-aromatic explosive substances, depending on the used modifier.

Key words: electrochemical sensors, modified carbon electrodes, nitro-aromatic explosives

INTRODUCTION

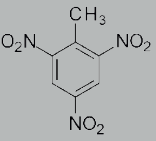
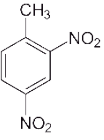
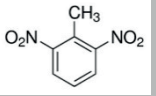
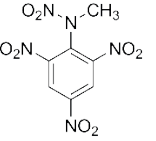
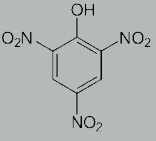
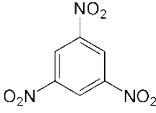
Detection and identification of nitro-aromatic explosive substances are of great importance in the field of security, forensic analysis and environmental protection (Houck, Siegel, 2015). Research was conducted on the possible application of a number of different instrumental methods and techniques for the qualitative and quantitative analysis of this group of explosive materials. Tests were performed using preliminary tests (Jungreis, 2005), infrared spectroscopy (Silvester, Aldous, 2016), Raman spectroscopy (Liu, Chen, 2013), nuclear magnetic resonance (Dawson, 2005), mass spectroscopy (Makinen et

al., 2011), chromatography (Moore, 2004), thermal (Ihms, Brinkman, 2004) and electrochemical methods (Zhanget al., 2006; Cruces-Blancoet al., 2007). Compared to other applied methods, electrochemical methods are characterized by high sensitivity, a wide range of linear electrochemical response depending on the analyte concentration, short response time of the electrochemical sensor, mobility, commercial availability and the possibility of in situ testing (Zhanget al., 2015). A more significant electroanalytical method is represented by voltammetric methods, which belong to the group of electroanalytical procedures in which the excitation signal is electric voltage, while the response signal, electric current, is measured as a function of the imposed electric voltage. Given that the form and time dependence of the excitation signal can be different, one can distinguish voltammetry with a linear potential change and cyclic voltammetry, pulse voltammetry, differential pulse voltammetry, voltammetry with a rectangular alternating excitation signal (eng. square wave voltammetry) and voltammetry of microparticles (eng. voltammetry of microparticles, VMPs). Bearing in mind that voltammetric methods are characterized by an external excitation signal, the working electrode can be characterized as an amperometric electrode. Also, amperometric electrodes can be classified into a group of chemical or electrochemical sensors that are based on the electrochemical reaction of the analyte under the influence of external excitation, whereby the output signal representing the current strength is measured (Piljac, 2010).

The most commonly used amperometric electrodes are mercury electrodes, electrodes made of precious metals and carbon electrodes. The term carbon paste electrodes (CPEs) refers to electrodes constructed using carbon paste (CPs), which is a binary mixture of carbon materials with liquid binders. Carbon materials are represented by various forms such as graphite powder, acetylene black, colloidal graphite, diamond, activated carbon, natural carbon, glassy carbon (GC), fullerene C-60, carbon nanotubes (CNT), carbon nanohorns (eng. carbon nanohorns, CNHs), the so-called template carbon, porous carbon foam, porous carbon microspheres, mesoporous carbon, carbon nanoparticles, carbon nanofibers and graphene. Due to different structural characteristics, chemical stability, surface activity and strong bonds within the chemical structure, carbon-based electrode materials show different physical and chemical characteristics. Compared to other types of electrode materials, electrochemical sensors made of carbon paste are characterized by the possibility of use in a wide range of potentials, low value of residual current, specific surface characteristics, low manufacturing cost, simplicity of preparation, minimal level of toxicity and wide possibilities of chemical and biological modifications. The mechanism of action of carbon electrodes when used in electroanalytical methods is based on oxidation and reduction processes, that is, Faraday processes with mass and electron transfer (Švancara et al., 2012).

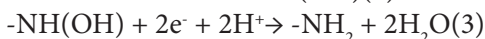
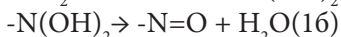
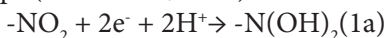
With the aim of improving mass transfer or reducing the limitation of electron transfer on the surface of the electrode, carbon paste modifications were made with various additives whose role can be specific (modifier, stabilizer, catalyst, mediator, etc.) (Svancara et al., 2012). Modern explosives for military use, called nitro-aromatic explosives, mainly contain substances whose chemical structure consists of a benzene ring on which functional nitro or methyl groups are attached. The lack of electrons in the electronic configuration of the aromatic ring causes the formation of complexes with other electron-rich molecules through the formation of π - π intermolecular bonds (Singh, 2007). Table 1. shows the most commonly used nitro-aromatic explosives.

Table 1. Nitro-aromatic explosive substances

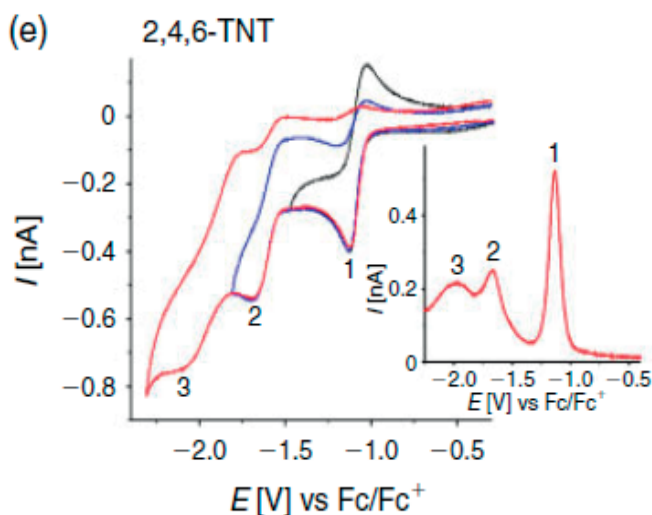
name	Empirical formula	structure	Name of explosive substances (mixtures containing nitro-aromatic explosive substance)
2,4,6-Тринитротолуен, <i>TNT</i>	$C_7H_5N_3O_6$		аматол, Ц2, Ц3, циклотол, октол, пентолит, <i>PTX-1</i> , <i>PTX-2</i> , тетритол
2,4-Динитротолуен <i>DNT</i>	$C_7H_6N_2O_4$		пропелант
2,6-Динитротолуен <i>DNT</i>	$C_7H_6N_2O_4$		пропелант
Тетранитро-N-метиламин ТЕТРИЛ	$C_7H_5N_5O_8$		Ц3, <i>PTX-1</i> , тетритол
Тринитрофенол (пикринска киселина)	$C_6H_3N_3O_7$		Експлозив Д
1,3,5-Тринитробензен <i>TNB</i>	$C_6H_3N_3O_6$		

Source : Akhgariet al., 2015

Playing out the electrochemical reaction on the working electrode is the basis of electroanalytical measurement. The detection and identification of nitro-aromatic explosive substances is based on the electrochemical reduction of functional nitro groups on the working electrode. The reaction mechanism depends on the type of solvent used. In the aqueous solution of 2,4,6-trinitrotoluene, the electrochemical process takes place in three consecutive steps (Chua et al., 2012):



which are observed in the form of three current peaks on the cyclic voltammogram (Picture 1).



Picture 1. Cyclic voltammogram (rate of change of potential 100 mVs⁻¹) and voltammogram recorded by the voltammetry technique with a rectangular alternating excitation signal (amplitude 20 mV, frequency 50 Hz, rate of change of potential 100 mVs⁻¹) of 2,4,6-trinitrotoluene using gold microelectrodes modified with ionic liquid [P14,6,6,6][NTf₂] (Svancara et al., 2018).

Research related to the application of non-aqueous/organic solvents shows that at low concentrations of the anionic radical (nitro group), the mechanism of electrochemical reduction is similar to the mechanism that takes place in protonic solvents, while at higher concentrations, the polymerization of the anionic radical into azo/azoxy type compounds occurs (Yuet al., 2017).

The paper presents the results of research in the field of application of electrochemical sensors, in the form of modified carbon (carbon paste) electrodes with various modifiers, used for qualitative and quantitative analysis of nitro-aromatic explosive substances.

ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED ON MODIFIED CARBON PASTE

Depending on the properties of the modifier, modified carbon electrodes can be divided into chemically modified carbon electrodes, biologically modified carbon electrodes and modifications based on physical processes (Švancara et al., 2012). Improvements of modified electrodes in relation to unmodified electrodes are based on the possibility of application in a wide range of potentials, high electrocatalytic activity, stability (Wanget al., 2011), increasing the speed of electron transfer and reducing the overvoltage of the electrochemical process (Ardakani et al., 2008). Considering the large number of different possible modifiers, the division of chemically modified electrodes can be done on the basis of the physical and chemical characteristics of the substances used as modifiers.

Metals and metal oxides

Tests have shown that the presence of metal particles and metal oxides, whether they are present in the bulk of the electrode material or on the surface of the electrode, cause an increase in the catalytic activity of the carbon electrode (Beyene et al., 2004). Particles of metals and metal oxides of nano size affect the increase in sensitivity due to the increase of the active surface, catalytic effects and improvement of electrical conductivity (Filanovsky et al., 2007).

Table 2. Used carbon electrodes modified with metals and metal oxides for the identification of nitro-aromatic explosives

Basic material	modifier	analyte	technique	Detection limit	references
Стакласти угљик	Антимон	ТНТ	SWCSV	-	Švancara et al., 2018
угљик	Мезопорозни TiO ₂ /np Ru Мезопорозни TiO ₂ /np Pt Мезопорозни TiO ₂ /np Au	ТНТ	CV	-	Filanovsky et al., 2007
Стакласти угљик	Наночестице цинка и цинк оксида	ТНТ ДНТ	CV DPV	-	Toh, et al., 2013

Micin S., Tatic D., Hrvac M. (2022). Electrochemical Sensors for the Detection and Identification of Nitro-Aromatic Explosives, *Bezbednost, policija, gradani*, 18(2), 3-20.

Стакласти угљик	Злато	ДНТ ТНТ	CV DPV	10,9ppm 36,4 ppm	Tan, C. et al., 2017
-----------------	-------	------------	-----------	---------------------	----------------------

SWCSV - Cathodic strip voltammetry with rectangular alternating excitation signal; CV-cyclic voltammetry; DPV - differential pulse voltammetry

Source: Author

Ionic liquids

Ionic liquids at room temperature (room temperature ionic liquids, RTIL) are substances whose structure is composed of ions of equal and opposite polarity. They consist of a large asymmetric organic cation and a small organic/inorganic anion, present in the dissolved state. The large asymmetric organic cation has one positive charge while the anion is characterized by one negative charge, which makes these species electrically neutral. The chemical structure of ionic liquids enables various non-covalent interactions that stabilize molecular structures that are very unstable in conventional solvents. In general, ionic liquids at room temperature are characterized by a low vapor pressure and a density greater than that of water. They also have low conductivity (<5 mS/cm) and high viscosity (>50 cP). The most common cationic structures present in ionic liquids are functionalized imidazolium, pyridinium, and quaternary ammonium salts. Halides, tetrafluoroborate, tetrachloroaluminate, hexafluorophosphates, bis(perfluoromethylsulfonyl), imide/bistriflate imide, and trifluoromethanesulfonate are the most commonly used anionic structures (Banga et al., 2020).

Table 3. Used carbon electrodes modified with ionic liquids at room temperature for identification of nitro-aromatic explosives

Basic material	modifier	analyte	technique	Detection limit	references
Стакласти угљик	[BMIM][BF ₄]	ТНТ	диференцијална пулна адсорптивна стрипинг волтаметрија	88,6 ppb	Vu, H.T.T.et al. 2016
Стакласти угљик	[BMIM][Tf ₂ N] [BMIM][FAP] [BMPy][Tf ₂ N] [BMPy][FAP]	ТНТ ДНТ	волтаметрија са правоуглим измјеничним сигналом побуде (SWV)	190 nM 230 nM	Xiao et al., 2012
Стакласти угљик	[BMIM][BF ₄] [EMIM][BF ₄] [EMIM][Tf ₂ N]	ДНТ	SWV	1 ppm	Banga et al., 2020

[BMIM][Tf₂N] - 1-butyl-3-methyl imidazolium bis-(trifluoromethylsulphonyl) imide; [BMIM][FAP] - 1-butyl-3-methyl imidazolium tris(perfluoroethyl)trifluorophosphate;

[BMPy][Tf₂N] - 1-butyl-3-methylpyridinium bromide bis-(trifluoromethylsulphonyl) imide [BMPy][FAP] - 1-butyl-3-methylpyridinium bromide tris(perfluoroethyl)trifluorophosphate Source:Author

Certain types of ionic liquids at room temperature show a higher level of conductivity (20 mS/cm) and a corresponding window of electrochemical stability of ± 2.5 V, which is characteristic when the structure contains a cation in the form of a long hydrocarbon alkyl chain. Certain ionic liquids at room temperature based on imidazolium and pyridinium are important in the field of electrochemical sensors. Stability, conductivity and a wide electrochemical window are advantages that characterize the application of ionic liquids in electroanalytical methods (Paulet al., 2020).

Carbon nanomaterials

Research related to the use of an electrochemical sensor, based on a carbon electrode modified with nano-structured carbon materials, in electrochemical methods and techniques for the detection and identification of nitro-aromatic explosives was carried out using different forms of nano-carbon materials such as carbon nano-tubes, graphene and carbon nano-particles (Akhgari et al., 2015).

The advantage of electrodes modified with nanoparticles compared to macroelectrodes is reflected in a significantly larger specific surface area, pronounced adsorption capacity, chemical inertness, thermal stability, non-toxicity, good biocompatibility, influence on increasing mass transport, influence on the mechanism of electron transfer and electrocatalysis (Valentini et al., 2016). The presence of the modifier enables the interaction between the modifier and the substrate (carbon paste), which affects the immobilization and accumulation of analytes on the electrode surface, the electrocatalysis of electrochemical reactions, i.e. the acceleration of electron transfer, the immobilization of reactants that generate electrochemically active products, the protection and stabilization of the electrode surface, and the corresponding changes in physical and chemical characteristics. surface of the carbon electrode.

Table 4. Used carbon electrodes modified with carbon nanomaterials for the identification of nitro-aromatic explosives

Basic material	modifier	analyte	technique	Detection limit	references
GC	MWCNT	THT	AdSV	0.6 $\mu\text{g/l}$	Wanget al., 2004
GC	графен	THT	DPV	4,4nM	Tang et al., 2010
GC	графен oksid	2,4-ДНТ	stripping voltammetry	4.2×10^{-8} M	Chen et al., 2011
GC	графен	THT	-	4,4 μM	Goh, Pumera, 2011
-	хидрогенизовани графен	THT	-	-	Seah et al., 2014

Micin S., Tatic D., Hrvac M. (2022). Electrochemical Sensors for the Detection and Identification of Nitro-Aromatic Explosives, *Bezbednost, policija, gradani*, 18(2), 3-20.

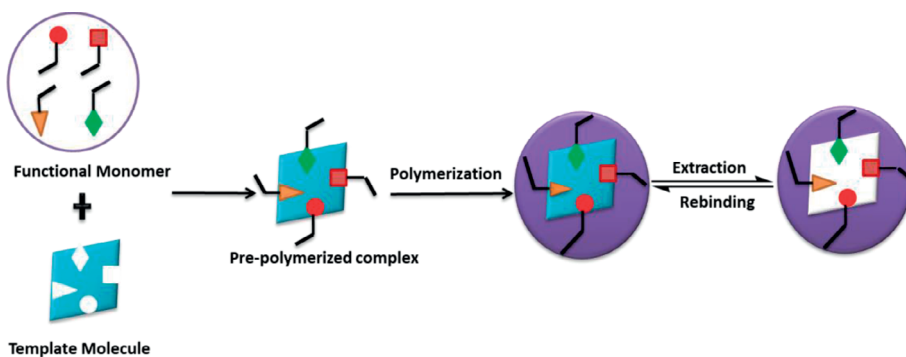
-	графитни наноматеријал	ТНТ	CV	0,25 ppb	Trachioti et al., 2020
GC	ОМС	ТНТ ДНТ ДНБ	AdSV	0,9nM 5,5nM 6 nM	Zang, J. et al. 2011
	графен	ТНТ		0,1ppm	Tan et al., 2013
GC	графен	ТНТ ДНТ	CV DVP	2,03 ppm 2,73ppm	Yew et al., 2016

GC – стакласти угљик; MWCNT – вишеслојна угљикова нанотуба; AdSV - адсорпциона стрипинг волтаметрија DPV – диференцијална пулсна волтаметрија; CV – цикличка волтаметрија; ОМС – уређени мезопорозни угљеник

Source:Author

Molecularly Imprinted Polymer Materials (MIP)

Tests related to the detection and identification of nitro-aromatic explosives using molecularly imprinted polymers (MIP) were performed. Molecularly imprinted polymer materials (MIP) are highly crosslinked organic/inorganic copolymers in which cavities (recognition sites) are imprinted for template molecules. whether they are explosive molecules or their non-explosive structural analogues, as false templates (Kamaruzaman et al., 2021).



Picture 2. Schematic representation of the molecular imprinting process (Sajini, Mathew, 2021).

Significant characteristics from the point of view of application in sensor technology are reflected in high specificity towards the target analyte, greater physical stability, low price and exceptional robustness (Sajini, Mathew, 2021). The sensitivity of electrochemical sensors based on selective molecularly imprinted polymers is significantly improved by using nanomaterials such as magnetic nanoparticles, gold nanoparticles, oleaginous nanotubes and graphene (Lahcen, Amine, 2019).

Micin S., Tatic D., Hrvac M. (2022). Electrochemical Sensors for the Detection and Identification of Nitro-Aromatic Explosives, *Bezbjednost, policija, građani*, 18(2), 3-20.

Table 5. Used carbon electrodes modified with molecularly imprinted polymers for the identification of nitro-aromatic explosives

Basic material	modifier	analyte	technique	Detection limit	references
графит	катјонски измењивачки акрилни полимер	ТНТ	DPV	5×10^{-7} M	Pesavento et al., 2013
графит	нр Fe ₃ O ₄ модификоване метакрилном киселином	ТНТ	SWV	0,5nM	Alizadeh, 2014
графит	MIP	ТНТ	DPV SWV	1.5×10^{-9} M	Alizadehet al., 2010
GC	нр Au/фулерен/амино аптамер /MIP	ТНТ	-	3,5 atomola	Shahdost-fard, Roushani, 2017

DPV – диференцијална пулсна волтаметрија; SWV - волтаметрија са правоуглим измјеничним сигналом побуде; MIP - молекуларно утиснут полимер; GC – стакласти угљик

Source: Author

Hybrid materials

In addition to the previously mentioned materials that are used as carbon paste modifiers, research was carried out using hybrid materials. Hybrid substances are modifiers based on the use of two or more different substances, which are used to make electrochemical sensors for the detection and identification of nitro-aromatic explosives. Table 6 shows the modified carbon electrodes using hybrids as well as the detection limit values of nitro-aromatic explosives experimentally determined by different voltammetric techniques.

Table 6. Used carbon electrodes modified with hybrid substances for identification of nitro-aromatic explosives

Basic material	modifier	analyte	technique	Detection limit	references
GC	PNEGHNs	ТНТ	AdSV	1,3μM	Guo et al., 2010
GC	IL/grafen	ТНТ	-	2,2nM	Guo et al., 2010
GC	MWCNT/ polyethylenimine/nr Au	ТНТ ДНТ	DPV	$15 \mu\text{g L}^{-1}$ $45 \mu\text{g L}^{-1}$	Arman et al., 2022
-	порфирина/графен	ДНТ ТНТ ДНБ ТНБ	AdSV	5,4 nM 2,2 nM 6 nM 9,4 nM	Guo, S. et al., 2011
GC	нр Ag/графен	ТНТ ДНТ	DPV	-	Xiaoquan Lu et al., 2011
GC	нр PtPd/графен	ТНТ	LASV	0,8 ppb	Zhang et al., 2015

GC	mpg-C3N4/ β -CD	THT	LSV	68 ppb	Zhi-WenWang et al., 2020
GC	IL/grafen	THT	AdSV	4 ppb	Guo et al., 2011
GC	Азотом допирани графен	THT	LSV	130 nM	Chen et al., 2012
GC	npAu/поли(офенилендиамин-анилин филм	THT ДНТ	CV	TNT2.1 ppm (2.1 mg/L), DNT1.28 ppm (1.28mg/L)	Saglam et al., 2015

GC – стакласти угљик; PNEGHNs - *np Pt ensemble-on-graphene hybrid nanosheet*; AdSV - адсорпциона стрипинг волтаметрија; IL – јонска течност; MWCNT – вишеслојна угљикова нанотуба; DPV – диференцијална пулсна волтаметрија; LASV - *линеарна адсорпциона стрипинг волтаметрија*; mpg-C3N4/ β -CD – *нанокомпозит микропорозни графитни нитрид/ β – циклодекстрин*; LSV – *линеарна волтаметрија*; CV – *цикличка волтаметрија*
 Sorce: Author

CONCLUSION

Applied electrochemical methods and techniques using sensors based on a modified carbon electrode have shown significant advantages compared to other analytical techniques for the identification and detection of nitro-aromatic explosive substances. High sensitivity, short response time, mobility, commercial availability and the possibility of performing in situ tests are some of the advantages of these methods. Modified carbon electrodes provide the possibility of modification of a large number of different substances and therefore a large area of research in the field of application for qualitative and quantitative analysis. Due to the improvement of mass transfer or the reduction of the electron transfer limitation, electrochemical sensors made of modified carbon paste in comparison to other types of electrode materials are characterized by high sensitivity, selectivity, simplicity of manufacture, economy and minimal level of toxicity.

LITERATURE

1. Akhgari, F.; Fattahi, H.; Oskoei, Y. M. (2015). Recent advances in nanomaterial-based sensors for detection of trace nitroaromatic explosives. *Sensors and Actuators B: Chemical Volume*, 221, 867-878.
2. Alizadeh T. (2014). Preparation of magnetic tnt-imprinted polymer nanoparticles and their accumulation onto magnetic carbon paste electrode for tnt determination. *Biosens. Bioelectron.*, 61, 532-540.

- Alizadeh T. et al. (2010). A new molecularly imprinted polymer (MIP)-based electrochemical sensor for monitoring 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in natural waters and soil samples. *Biosens. Bioelectron.*, 25, 1166–1172.
- Ardakani, M. M. et al. (2008). Electrocatalytic oxidation and nanomolar determination of guanine at the surface of a molybdenum (VI) complex–TiO₂ nanoparticle modified carbon paste electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 624(1-2), 73–78.
- Arman, A. et al. (2022). Electrochemical determination of nitroaromatic explosives using glassy carbon/multi walled carbon nanotube/polyethyleneimine electrode coated with gold nanoparticles. *Talanta*, 238, 12299.
- Banga, I. et al. (2020). Characterization of Room-Temperature Ionic Liquids to Study the Electrochemical Activity of Nitro Compounds. *Sensors* 2020, 20, 1124.
- Beyene, N. W. et al. (2004). (Bio)sensors based on manganese dioxide-modified carbon supstrates: Retrospections, further improvements and applications. *Talanta*, 64, 1151-1159.
- Chen, T.-W. et al. (2011). Determination of explosives using electrochemically reduced graphene. *Chemistry – An Asian Journal*, 6, 1210-1216.
- Chen, T.-W. et al. (2012). Enhanced electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene for the reduction of nitro explosives. *Electrochem. Commun.*, 16, 30-33.
- Chua, C.K.; Pumera, M.; Rulíšek, L. (2012). Reduction pathways of 2,4,6-trinitrotoluene: An electrochemical and theoretical study. *Journal of Physical Chemistry*, 116, 4243-4251.
- Cruces-Blanco, C.; Gamiz-Gracia, L.; Garcia-Campana, A. A. (2007). Applications of capillary electrophoresis in forensic analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.*, 26(3), 215–226.
- Dawson, B. (2005). NMR spectroscopy applications – forensic, In P. Worsfold, A. Townshend and C. Poole (eds). *Encyclopedia of Analytical Science 2nd ed.* Elsevier, Amsterdam, 315–321.
- Filanovsky, B. et al., (2007). Carbon electrodes modified with TiO₂/metal nanoparticles and their application for the detection of trinitrotoluene, *Adv. Funct. Mater.*, 17, 1487-1492.
- Goh, M.; Pumera, M. (2011). Graphene-based electrochemical sensor for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater: the comparison of single-, few-, and multilayer graphene nanoribbons and graphite microparticles. *Anal. Bioanal. Chem.*, 399, 127-131.
- Guo, C. X. et al. (2010). Ionic liquid–graphene composite for ultratrace explosive trinitrotoluene detection. *Electrochem. Commun.*, 12, 1237-1240.
- Guo, C. X.; Lei, Y.; Li, C. M. (2011). Porphyrin functionalized graphene for sensitive electrochemical detection of ultratrace explosives. *Electroanalysis*, 23, 885-893.
- Guo, S. et al. (2010). Platinum nanoparticle ensemble-on-graphene hybrid nanosheet: one-Pot, rapid synthesis, and used as new electrode material forelectrochemical sensing. *ACS Nano*, 4, 3959-3968.
- Guo, S. et al. (2011). Ionic liquid–graphene hybrid nanosheets as an enhanced material for electrochemical determination of trinitrotoluene. *Biosens. Bioelectron.*, 26, 3475–3481.

19. Houck, M. M.; Siegel, J. A. (2015). *Fundamentals of Forensic Science, Third Edition*, Kidlington – Oxford: Elsevier
20. Ihms, E. C.; Brinkman, D. W. (2004). Thermogravimetric Analysis as a Polymer Identification Technique in Forensic Applications. *J. Forensic Sci.*, 49, 505–510.
21. Jungreis, E. (2005). Spot tests. In P. Worsfold, A. Townshend and C. Poole (eds). *Encyclopedia of Analytical Science 2nd ed.* Elsevier, Amsterdam, 383–400.
22. Kamaruzaman et al. (2021). Solid-Phase Extraction of Active Compounds from Natural Products by Molecularly Imprinted Polymers: Synthesis and Extraction Parameters. *Polymers*, 13, 3780
23. Lahcen, A. A.; Amine, A. (2019). Recent Advances in Electrochemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Polymers and Nanomaterials. *Electroanalysis*, 31(2), 188–201.
24. Liu, M.; Chen, W. (2013). Graphene nanosheets-supported Ag nanoparticles for ultrasensitive detection of TNT by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Biosens. Bioelectron.*, 46, 68–73.
25. Makinen, M.; Nousialnen, M.; Sillanpaa, M. (2011). Ion spectrometric detection technologies for ultra-traces of explosives: a review. *Mass Spect. Rev.*, 30(5), 940–973.
26. Moore, D. S. (2004). Instrumentation for trace detection of high explosives. *Rev. Sci. Instrum.*, 75, 2499–2512.
27. Paul, A.; Muthukumar, S.; Prasad, S. (2020). Review—Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemical Application with Special Focus on Gas Sensors. *J. Electrochem. Soc.* 2020, 167, 037511.
28. Pesavento M. et al. (2013). Voltammetric platform for detection of 2,4,6-trinitrotoluene based on a molecularly imprinted polymer. *Anal. Bioanal. Chem.*, 405, 3559–3570.
29. Piljac, I. (2010). *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*, Zagreb : Mediaprint
30. Saglam, S. et al. (2015). Electrochemical sensor for nitroaromatic type energetic materials using gold nanoparticles/poly(o-phenylenediamine-aniline) film modified glassy carbon electrode. *Talanta*, 139, 181–188.
31. Sajini, T.; Mathew, B. (2021). A brief overview of molecularly imprinted polymers: Highlighting computational design, nano and photo-responsive imprinting. *Talanta Open*, 4, 100072
32. Seah, T. H. et al. (2014). Towards Graphene Applications in Security: The Electrochemical Detection of Trinitrotoluene in Seawater on Hydrogenated Graphene. *Electroanalysis*, 26, 62–68.
33. Shahdost-fard F; Roushani M. (2017). Impedimetric detection of trinitrotoluene by using a glassy carbon electrode modified with a gold nanoparticle@fullerene composite and an aptamer-imprinted polydopamine. *Microchim. Acta*, 184, 3997–4006.
34. Silvester, D. S.; Aldous, L. (2016). *Electrochemical Strategies in Detection Science*, Cambridge : The Royal Society of Chemistry
35. Singh, S. (2007). Sensors—An effective approach for the detection of explosives. *J. Hazard. Mater.*, 144, 15–28.
36. Švancara, I. et al. (2012). *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*, Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group

37. Švancara, I.; Dellingerová-Perinajová, B.; Sopha, H. I. (2018). Voltammetric determination of trinitrotoluene (TNT) at antimony-modified glassy carbon paste electrode in polluted soil sample collected in an industrial area. *Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A; Faculty of Chemical Technology*, 24, 5–20.
38. Tan, C. et al. (2017). 3D Printed Electrodes for Detection of Nitroaromatic Explosives and Nerve Agents. *Anal. Chem.*, 89, 8995-9001.
39. Tan, S.-M.; Chua, C.-K.; Pumera M. (2013). Graphenes prepared from multi-walled carbon nanotubes and stacked graphene nanofibers for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater. *Analyst*, 138, 1700–1704.
40. Tang, L. et al. (2010). Uniform and rich-wrinkled electrophoretic deposited graphene film: a robust electrochemical platform for TNT sensing. *Chem. Commun.*, 46, 5882-5884.
41. Toh, H. S.; Ambrosi, A.; Pumera, M. (2013). Electrocatalytic effect of ZnO nanoparticles on reduction of nitroaromatic compounds. *Catal. Sci. Technol.*, 3, 123-127.
42. Trachioti, M. et al. (2020). Generation of graphite nanomaterials from pencil leads with the aid of a 3D positioning sparking device: Application to the voltammetric determination of nitroaromatic explosives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 310, 127871
43. Valentini, F. et al. (2016). Carbon Nanotube Purification Preparation and Characterization of Carbon Nanotube Paste Electrodes. *Anal. Chem.*, 75(20), 5413-5421.
44. Vu, H.T.T. et al. (2016). Electrochemical detection of TNT by differential pulse adsorptive stripping voltammetry at carbon paste electrode modified by 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoro-borate. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 37, 378–385.
45. Wang, J.; Hočevar, S.B.; Ogorevc, B. (2004). Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of ultratrace levels of 2,4,6-trinitrotoluene. *Electrochemistry Communications*, 6, 176–179.
46. Wang, P. et al. (2011). Simultaneous detection of guanine, adenine, thymine and cytosine at choline monolayer supported multiwalled carbon nanotubes film. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(7), 3339-3345.
47. Xiao, C.; Rehman, A.; Zeng, X. (2012). Dynamics of Redox Processes in Ionic Liquids and Their Interplay for Discriminative Electrochemical Sensing. *Anal. Chem.*, 84, 1416-1424.
48. Xiaoquan Lu et al. (2011). Highly dispersive Ag nanoparticles on functionalized graphene for an excellent electrochemical sensor of nitroaromatic compounds. *Chemical Communications*, 47, 12494–12496.
49. Yew, Y.-T.; Ambrosi, A.; Pumera, M. (2016). Nitroaromatic explosives detection using electrochemically exfoliated graphene. *Scientific Reports*, 6:33276
50. Yu, H. A. et al. (2017). Recent Developments in the Electrochemical Detection of Explosives: Towards Field-Deployable Devices for Forensic Science. *Trends in Analytical Chemistry*, 97, 374-384.
51. Zang, J. et al. (2011). Electrochemical detection of ultratracenitroaromatic explosives using ordered mesoporous carbon. *Anal. Chim. Acta*, 683, 187-191.

Micin S., Tatic D., Hrvac M. (2022). Electrochemical Sensors for the Detection and Identification of Nitro-Aromatic Explosives, *Bezbednost, policija, gradani*, 18(2), 3-20.

52. Zhang, H.-X. et al. (2006). Electrochemical sensor for detecting ultratrace nitroaromatic compounds using mesoporous SiO₂-modified electrode. *Anal. Chem.*, 78, 1967–1971.
53. Zhang, L. et al. (2015). Simple and sensitive fluorescent and electrochemical trinitrotoluene sensors based on aqueous carbon dots. *Anal. Chem.*, 87, 2033–2036.
54. Zhang, R. et al. (2015). Graphene Nanoribbon-Supported PtPd Concave Nanocubes for Electrochemical Detection of TNT with High Sensitivity and Selectivity. *Anal. Chem.*, 87, 12262–12269.
55. Zhi-Wen Wang et al. (2020). Mesoporous g-C₃N₄/β-CD nanocomposites modified glassy carbon electrode for electrochemical determination of 2,4,6-trinitrotoluene. *Talanta*, 208, 120410.