

Tehnologije koje se primjenjuju za terensku detekciju bojnih otrova: II. dio – Detektori nove generacije

I. Cetina,* D. Tušek i V. Ključarić

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Ministarstvo obrane Republike Hrvatske, Hrvatsko vojno učilište "Dr. Franjo Tuđman", Centar za obrambene i strateške studije "Janko Bobetko", NBK laboratorij, Ilica 256 b, 10 000 Zagreb

Sažetak

Ubrzo nakon uvođenja komercijalnih automatskih detektora bojnih otrova, većinom temeljenih na spektrometriji ionske pokretljivosti, krajem 20. stoljeća razvijaju se terenski uređaji koji primjenjuju i druge tehnike kemijske detekcije (FTIR, Raman, GC-MS, površinski akustični val, fotoakustične, elektrokemijske, biosenzorske i ostale). Od navedenih tehnika, prijenosni GC-MS detektori omogućuju vrlo pouzdanu kvalitativnu i kvantitativnu kemijsku analizu, no problem predstavljaju visoka cijena tih uređaja, zahtjevnost u rukovanju s njima te kompleksna priprema uzoraka. Neke tehnike kemijske detekcije nisu primjenjive za razvoj pouzdanog ručnog kemijskog detektora, a niti jedna tehnika, zasad, ne omogućuje razvoj univerzalnog kemijskog detektora. Potencijalno rješenje je razvoj višestrukog senzorskog uređaja koji bi kompenzirao negativne strane svakog od senzora. U ovom radu dan je pregled komercijalno dostupnih kemijskih detektora temeljenih na novim generacijama tehnika detekcije te pregled znanstvenih istraživanja usmjerenih na daljnji razvoj detekcije bojnih otrova s jednostavnijim, pouzdanijim i poželjno jeftinijim rješenjima.

Ključne riječi

Bojni otrovi, detekcija, identifikacija, GC-MS, FTIR, Raman, LIDAR, fotoakustična spektroskopija, SAW, plamena fotometrija

1. Uvod

Kemijske detektore osim oružanih snaga upotrebljavaju i žurne službe (ponajprije vatrogasci i policija) koje prve izlaze na mjesto događaja gdje je prisutna kontaminacija bojnim otrovima.^{1,2} Oni omogućavaju brzo otkrivanje prisutnosti kemijske kontaminacije na određenom prostoru, površini, u objektu ili na ljudima i životinjama. Osim što se upotrebljavaju u svrhu ranog upozoravanja na kontaminaciju, upotrebljavaju se za izviđanje i određivanje granica kontaminiranog područja te u svrhu provjere učinkovitosti provedene dekontaminacije.³⁻⁵ Većina kemijskih detektora nove generacije osim detekcije bojnih otrova omogućava i detekciju toksičnih industrijskih kemikalija, eksploziva i narkotika.⁶ Postoje civilne i vojne verzije kemijskih detektora, a jedina razlika je što su vojni kemijski detektori u pravilu robusnije građe te otporniji na nepovoljne terenske uvjete. Najnovije generacije kemijskih detektora u pravilu imaju automatski rad, prijenosni su te se najčešće radi o ručnim verzijama, imaju relativno malu veličinu i masu, a primjenjuju različite tehnike detekcije.² Iako većina kemijskih detektora zahtijeva bliski kontakt s uzorkom da bi došlo do uspješne detekcije, postoje i detektori koji mogu detektirati kontaminaciju i na daljnji od nekoliko kilometara.⁵

Osnovni cilj razvoja kemijskih detektora usmjeren je na razvoj univerzalnog, učinkovitog, jeftinog i jednostavnog kemijskog detektora, što je vrlo složena zadaća. Današnji kemijski detektori moraju omogućavati i nesmetan bežični prijenos podataka, komunikaciju s drugim povezanim de-

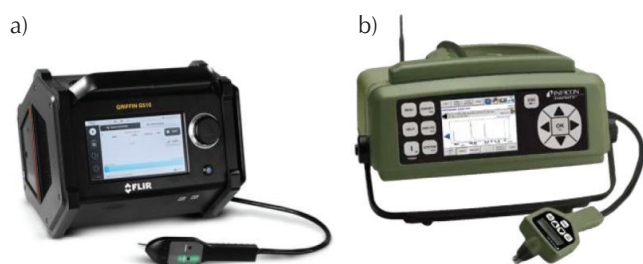
tektorima ili upravljačkim stanicama u realnom vremenu, moraju biti konstruirani tako da se mogu instalirati na različite mobilne platforme, uključujući i one besposadne.⁷ Kemijski detektori moraju biti jednostavni za rukovanje tako da s njima mogu rukovati i osobe koji nisu kemijski stručnjaci ili znanstvenici te ne smiju zahtijevati složenu pripremu uzoraka za analizu. Najnovije generacije kemijskih detektora zbog razvoja tehnologije sve su manjih dimenzija što omogućuje manju potrošnju energije te uz uporabu najnovijih generacija baterija mogu raditi znatno dulje bez potrebe za zamjenom baterija.⁸⁻¹² U ovom radu biti će predstavljene tehnike kemijske detekcije koje se primjenjuju u novim generacijama detektora (vezani sustav plinske kromatografije i masene spektrometrije (GC-MS), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), laserske tehnike kemijske detekcije, plamena i fotoionizacijska detekcija, neutronska spektroskopska detekcija) s osvrtom na buduće smjerove istraživanja i razvoja te novi trendovi razvoja univerzalnog kemijskog detektora.

1.1. Prijenosna GC-MS detekcija

Prijenosna GC-MS detekcija je jedna od najskupljih tehnika detekcije bojnih otrova s obzirom da je tehnološki vrlo zahtjevana, međutim vrlo je pouzdana, ima veoma niski LOD ($\mu\text{g l}^{-1}$ i ng l^{-1} koncentracije), te osim kvalitativne omogućava i kvantitativnu analizu. Iako laboratorijski GC-MS pruža znatno više mogućnosti za provođenje analize, prijenosni uređaji pružaju brzu informaciju izravno na mjestu događaja i omogućavaju pravodobno i pravilno donošenje odluka u kriznim situacijama.^{13,14} Ipak, kao s laboratorijskim, i s prijenosnim GC-MS uređajima može rukovati samo vi-

* Autor za dopisivanje: dr. sc. Ivana Cetina
E-pošta: ivanacetina@gmail.com

soko stručno i uvježbano osoblje (inženjeri kemije) što, ako takvo osoblje nije dostupno, može predstavljati problem. Prijenosni GC-MS sustav dostupan je već više od dva desetljeća. Iako su ga prvotno upotrebljavali znanstvenici koji se bave zaštitom okoliša, vrlo brzo se počeo upotrebljavati i u vojsci te civilnim hitnim službama.^{15,16} Jedni od prvih terenskih GC-MS uređaja bili su Viking SpectraTrak™ 672 i Bruker EM 640S koji su bili relativno velikih dimenzija i vrlo teški, a okolišni uvjeti znatno su utjecali na njihov rad.¹⁷ Današnji prijenosni GC-MS uređaji (slika 1) malih su dimenzija i mase 10 – 20 kg te omogućuju detekciju i identifikaciju koja za hlapljive i djelomično hlapljive organske spojeve traje do 10 min. Kod slabo hlapljivih spojeva prije analize se mora provesti prilično zahtjevna priprema uzorka koja je dugotrajna, složena i rizična te se obavlja u najvišem stupnju zaštitne opreme. Kao rješenje tog nedostatka razvijaju se uređaji koji imaju mogućnost mikroekstrakcije na čvrstoj fazi i *headspace* tehnike uzorkovanja što omogućava izravnu analizu slabohlapljivih tekućih i čvrstih uzoraka, a uređaji s mogućnošću postizanja viših temperatura u plinsko-kromatografskoj koloni lakše analiziraju takve spojeve.^{13,15} Još jedno od rješenja problema analize slabo hlapljivih spojeva primjena je konusne ionizacije raspršenjem.¹⁸



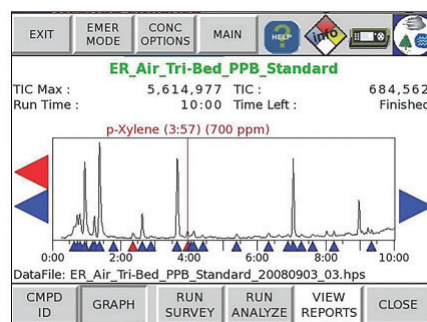
Slika 1 – Primjeri prijenosnih GC-MS detektora: a) FLIR Griffin G510, b) HAPSITE® ER^{19,20}

Fig. 1 – Examples of mobile GC-MS detectors: a) FLIR Griffin G510, b) HAPSITE® ER^{19,20}

Kod analize bojnih otrova najčešće se upotrebljavaju kapilarne GC kolone, no mogu se upotrebljavati i pakirane. Za prijenosne GC-MS uređaje obično se upotrebljavaju kraće kolone (duljine 5 – 15 m, unutarnjeg promjera 0,10 – 0,25 mm i debljine premaza 0,4 – 0,1 μm).^{21,22} Primjenjuju se različite tehnike ionizacije (kemijska ionizacija, ionizacija elektronima, elektroraspršenje), a kao metoda uvođenja uzorka najčešće se primjenjuje injektiranje tekućine s mikroekstrakcijom na čvrstoj fazi i toplinskom desorpcijom.^{19,23–26} Prijenosni GC-MS uređaji većinom rade na principu hvatanja iona (engl. *ion trap*), a manje na principu kvadrupola stoga što omogućavaju minijaturizaciju uređaja te MS/MS analizu.^{27–29} Istraživanja i razvoj minijaturnih kvadrupolnih masenih detektora napreduju, te već postoje rješenja za minijaturne linearne trostruke kvadrupolne detektore koji su bolji u analizi i kvantifikaciji sličnih kemijskih spojeva poput izomera.²⁸ Poboljšanje LOD vrijednosti postiže se primjenom unutarnjih standarda koji su kemijski slični s ciljanim spojevima (simulanti

bojnih otrova), a za rješavanje problema kod analize složenih kemijskih smjesa primjenjuje se TD-GC-MS (engl. *thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry*) sustav odnosno termalne desorpcijske cjevčice (poput Tenax® TA) te se razvijaju uređaji koji imaju hvatalo otapala integrirano u sustavu termalne desorpcije.^{30,31}

Razvoj prijenosnih GC-MS uređaja ide u smjeru postizanja što boljih mogućnosti analize kemijskih spojeva u širokom rasponu masa (uobičajeno od 15 do 550 AMU), što duljeg rada baterije, mogućnosti zamjene baterije i spremnika s helijem bez gašenja instrumenta, što manje veličinu uređaja, učinkovitog rada u što širem vanjskom temperaturnom rasponu, mogućnosti što većeg temperaturnog raspona u plinsko kromatografskom dijelu, lakoće rukovanja te što jednostavnijeg računalnog sučelja.²⁵ Jedna od mogućnosti uporaba je niskog vakuuma na masenom analizatoru koji omogućuje jednostavniji dizajn, daljnju minijaturizaciju, smanjenje mase uređaja i potrebe za velikom potrošnjom energije, no kod takvog dizajna potrebno je još riješiti problem niske rezolucije na analizatoru masa.²⁶ Na slici 2 nalazi se primjer spektra dobivenog prijenosnim GC-MS uređajem.



Slika 2 – Prikaz sučelja sa spektrom na prijenosnom GC-MS uređaju HAPSITE® ER²⁰

Fig. 2 – Display of interface with spectra on HAPSITE® ER portable GC-MS²⁰

1.2. IR spektroskopija

IR spektroskopija odlična je za detekciju bojnih otrova, toksičnih industrijskih kemikalija i eksploziva u tragovima jer većina tih spojeva apsorbira IR zračenje, kako je prikazano u tablici 1, u području valnih duljina od 3 do 14 μm ($714 - 3333 \text{ cm}^{-1}$).³² Najčešće se upotrebljavaju FTIR (engl. *Fourier transform infrared*) i ATR-FTIR (engl. *attenuated total reflectance- Fourier transform infrared*) detektori.

Poboljšanje ATR-FTIR detektora postiže se povećanjem broja refleksijskog odbijanja unutar ATR kristala gdje udvostručenje broja odbijanja povećava detekciju i osjetljivost za faktor 2. Kod analize vodenih uzoraka poboljšanje se postiže premazivanjem ATR kristala s hidrofobnim polimernim filmom različitih debljina koji apsorbira analite, a sprječava prodor molekula vode.^{33,34} U terenskim uvjetima FTIR detektori se ponajprije upotrebljavaju za određivanje specifične skupine ciljanog spoja (kao što je P–O veza kod

Tablica 1 – Karakteristična spektralna područja IR detekcije nekih bojnih otrova i TIC³²

Table 1 – Characteristic spectral regions for IR detection of some CWA i TIC³²

Spektralno područje		
9 – 11,5 μm	4 – 9 μm	2,5 – 4 μm
Bojni otrov		
L, HN-3, HD, GF, GB, GD, GA, VX	HN-3, HD, fosgen	–
TIC		
NH ₃ , BCl ₃ , etilen oksid, HNO ₃	BF ₃ , CS ₂ , diboran, formaldehid, HCN, H ₂ S, HNO ₃ , SO ₂ , WF ₆	HBr, HCl, HF

živčanih bojnih otrova) na odgovarajućoj valnoj duljini. U tablici 2 prikazane su karakteristične vibracijske vrpce za sve živčane bojne otrove.

Tablica 2 – Karakteristične vibracijske FTIR vrpce za živčane bojne otrove^{35,36}

Table 2 – Characteristic vibrational FTIR bands for nerve CWA^{35,36}

Bojni otrov	$\nu(\text{P-S})/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{asim}}(\text{P-O-C})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{P=O})/\text{cm}^{-1}$
GA	–	1054	1267
GB	–	1015	1308
GD	–	987, 1025	1304
GE	–	1009	1312
GF	–	1026, 1048	1308
VE	554	1065	1228
VG	590	1040, 1063	1259
VM	491	1066	1237
VR	506	1053	1234
VX	490	1067	1232

ν – istezanje, asim – asimetrično

Osim ručnih (slika 3, a i b) postoje i FTIR detektori koji se montiraju na vozila (slika 13, c) koji uz pomoć rotirajućeg interferometra mogu i za vrijeme vožnje vršiti 360° detekciju do udaljenosti od 5 km. FTIR detektori također se upotrebljavaju i za praćenje kontaminacije zraka u režimu rada 24/7.³⁷ Glavne prednosti tih detektora su nedestruktivnost i što ne zahtijevaju prethodnu pripremu uzorka. Negativna strana je što okolišni uvjeti mogu znatno utjecati na rezultate analize. Primjer je vlaga (voda) koja može uzrokovati lažan pozitivan rezultat ili interferencije u vidu prekrivanja vrpce od interesa.¹²

Novija istraživanja uključuju razvoj novih IR senzora, poput nondispersivnih IR (engl. *nondispersive IR*, NDIR) detektora.

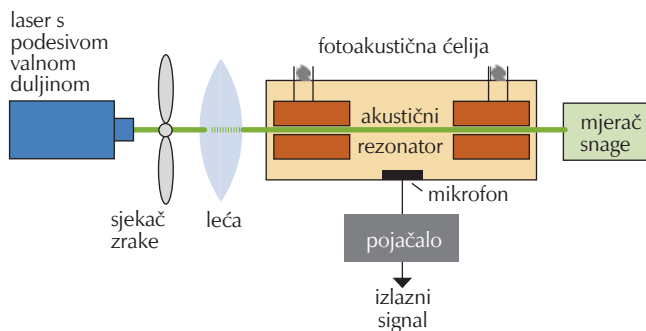


Slika 3 – Primjeri FTIR detektora: a) HazMatID Elite, b) TruDefenderTM, c) RAPIDplus^{38–40}

Fig. 3 – Examples of FTIR detectors: a) HazMatID Elite, b) TruDefenderTM, c) RAPIDplus^{38–40}

NDIR detektori imaju visoku selektivnost i (za sada) malo slabiju osjetljivost zbog niže LOD vrijednosti, no mogu se upotrebljavati kao detektori za rano upozoravanje.⁴¹

Kao jedna je od podvrsta IR detekcije, za detekciju bojnih otrova primjenjuje se i fotoakustična IR spektroskopija koja umjesto mjerenja apsorbancije mjeri zvuk koji nastaje apsorpcijom IR zračenja. Ta tehnika je dobra za uzorke koji slabo apsorbiraju IR zračenje. IR zračenje određene valne duljine prolazi kroz optički filter te dolazi na uzorak u plinovitom stanju. Uzorak apsorbira IR zračenje, pri čemu dolazi do porasta temperature i tlaka uzorka što uzrokuje njegovo širenje. Pri određenim valnim duljinama IR zračenja kao rezultat apsorpcije dolazi do pojave zvuka koji je specifičan za svaki spoj te se može detektirati pomoću mikrofona.¹¹ Na slici 4 prikazani su sastavni dijelovi fotoakustičnog IR detektora. Selektivnost detektora postiže se uzastopnim izlaganjem uzorka IR zračenju različitih valnih duljina. Nastali akustični val izravno je proporcionalan koncentraciji analita u uzorku, pa se ta tehnika može primjenjivati i za kvantitativnu analizu.



Slika 4 – Shema fotoakustične IR spektroskopije⁴²

Fig. 4 – Scheme of photoacoustic IR spectroscopy⁴²

Vanjski utjecaji poput vibracija, buke i vlage mogu znatno utjecati na rad detektora, no ako se detektor neposredno prije analize kalibrira u odnosu na postojeće okruženje, postiže se vrlo visoka selektivnost. Povećanje selektivnosti može se postići primjenom FTIR spektroskopije u kombinaciji sa spektralnim filtrima ispred fotoakustične ćelije. U fotoakustičnoj IR spektroskopiji, zbog povećanja učinkovitosti rada detektora, kao izvori IR zračenja upotrebljavaju se laseri, najčešće kvantni kaskadni laseri (engl. *quantum cascade laser*, QCL). Razvijene su razne podvrste fotoakustične IR spektroskopije s ciljem povećanja osjetljivosti i selektivnosti detekcije, posebno u smjesama. Tako postoje rezonantna fotoakustična spektroskopija (engl. *resonant photoacoustic spectroscopy*, R-PAS), fotoakustična spektroskopija s modulacijom valne duljine (engl. *wavelength modulation photoacoustic spectroscopy*, WM-PAS), višeprolazna fotoakustična spektroskopija (engl. *multi-pass photoacoustic spectroscopy*, ME-PAS), šupljinom poboljšana fotoakustična spektroskopija (engl. *cavity-enhanced photoacoustic spectroscopy*, CE-PAS), kvarcno poboljšana fotoakustična spektroskopija (engl. *quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy*, QEPAS) i konzolno poboljšana fotoakustična spektroskopija (engl. *cantilever enhanced photoacoustic spectroscopy*, CEPAS).^{11,43–48} To je nova tehnika koja je zasad razvijena za detekciju manjeg broja bojnih otrova i toksičnih industrijskih kemikalija. Detektori, kao što je Innova 1312 (slika 5), su zasada preveliki za ručnu uporabu na terenu te imaju presporo vrijeme odgovora, no u budućnosti se očekuje njihov razvoj.



Slika 5 – Innova 1312⁴⁹
Fig. 5 – Innova 1312⁴⁹

1.3. Laserske tehnike detekcije bojnih otrova

Detektori koji se koriste laserskom tehnikom omogućavaju detekciju na daljinu i nazivaju se *stand-off* detektorima. Prednosti su im brza detekcija na velikom području, najčešće nije potrebno doći u kontakt s opasnom tvari, detekcija je moguća s velikih udaljenosti (do nekoliko kilometara) te imaju mogućnost preliminarne identifikacije opasnih tvari. Ipak, na takvu detekciju znatno utječu vremenske prilike i reljefna ograničenja, a mogućnost detekcije znatno opada s povećanjem daljine od ciljanog uzorka.^{50–53}

Raman spektroskopija osim nedestruktivne analize omogućava izravno beskontaktno mjerenje uzoraka koji se nalaze u staklenim bočicama ili plastičnim vrećicama, čime je znatno smanjen rizik od izlaganja rukovatelja opasnim tvarima, smanjena je mogućnost prijenosa kontaminacije te mogućnost uništenja dokaznog materijala. Glavna prednost tih detektora (slika 6) mogućnost je analize uzoraka

u svim agregatnim stanjima, a voda ne utječe na rezultat analize. Ipak, tim detektorima ne mogu se detektirati prekursori i produkti razgradnje bojnih otrova u uzorcima tla. Također, nisu korisni kod analize smjesa (npr. kod smjese koja sadrži do 10 % opasne tvari Raman najčešće neće moći detektirati opasnu tvar).



Slika 6 – Primjeri Raman detektora: a) BRAVO,
b) Gemini Analyzer (integrirani Raman i FTIR).^{54,55}
Fig. 6 – Examples of Raman detectors: a) BRAVO,
b) Gemini Analyzer (integrated Raman and FTIR).^{54,55}

Hernandez-Rivera i sur. pokazali su da je kod Raman detekcije bojnih otrova optimalna ekscitacija postignuta pri snazi lasera od 25 mW primjenom valnih duljina od 488 i 532 nm.⁵⁶ Iako se većina istraživanja Raman detekcije bojnih otrova koristi valnim duljinama u vidljivom dijelu spektra, Dentinger i sur. uspješno su upotrijebili ekscitacijski laser s valnom duljinom od 1064 nm iz razloga što on ima manju vjerojatnost izazivanja fluorescencije.⁵⁷ S druge strane, Choi i sur. su pak uspješno upotrijebili ekscitacijski laser u UV području s valnom duljinom od 248 nm, također iz razloga izbjegavanja fluorescencije.⁵⁸

Lafuente i sur. uspješno su primijenili spektroskopiju površinski pojačanog Ramanova raspršenja (engl. *surface enhanced Raman scattering*, SERS) upotrebom podloge s Ag nanopločama za detekciju dimetilmetil fosfonata (DMMP), simulanta G-tipa živčanih bojnih otrova. Primjenjivali su valne duljine od 532, 633 i 785 nm te pokazali mogućnost potencijalnog razvoja te tehnike za detekciju bojnih otrova u plinovitom stanju.⁵⁹ Yan i sur. također su pokazali uspješnu SERS primjenu uz uporabu AgO površine.⁶⁰ Heleg-Shabtai i sur. pokazali su uspješnu detekciju VX i HD bojnih otrova upotrebom podloga koje se sastoje od Au nanočestica nanesenih na kvarcna vlakna.⁶¹ Juhlin i sur. uspješno su za detekciju VX, tabuna i ciklosarina upotrijebili ručni Raman detektor u kombinaciji sa SERS površinama od Si nanostupića na koje su nanesene Au i Ag nanočestice. Na Au nanočestice također su dodali i 4-piridin-amidoksim kao funkcijsku skupinu. Navedeni oksim je zapravo antidot za živčane bojne otrove te je selektivan prema organofosfatnim bojnim otrovima.⁶²

Za potrebe detekcije i identifikacije bojnih otrova razvijena je i tehnika laserske fotoakustične spektroskopije (engl. *laser photoacoustic spectroscopy*).^{63,64} Laserska fotoakustična spektroskopija temeljena na mikrofonu ne ovisi o reflektivnosti ciljane površine, već samo o neradijativnim prijelazima nastalim u uzorku koji pak ovisi o optičkom intenzitetu

upadne svjetlosti, koeficijentu apsorpcije uzorka te o broju upadnih fotona koji stupaju u interakciju s uzorkom. Tako su Perrett i sur. upotrebom CO₂ lasera uspješno detektirali tekuće bojne otrove na površini uzorka s udaljenosti veće od 10 m.⁶⁵ S druge strane, Sharma i sur. pokazali su uspješnu primjenu ultrazvučne fotoakustične spektroskopije s udaljenosti od 1,5 m. U svome radu pokazali su uspješnu detekciju uzoraka u praškastom, tekućem, plinovitom i aerosolnom stanju, kao i uzoraka koji su adsorbirani na različitim površinama.⁶⁶

Za detekciju bojnih otrova s određene udaljenosti pomoću lasera primjenjuje se i LIDAR (engl. *light detection and ranging*) tehnika. Infracrvena DIAL (engl. *differential absorption LIDAR*) tehnika vrlo je selektivna i osjetljiva te može detektirati koncentracije bojnih otrova na razini nekoliko mg/l. Mjerenja se mogu provoditi s udaljenosti od nekoliko kilometara primjenom principa raspršenja i apsorpcije u atmosferi, čime je smanjena mogućnost kontaminacije opreme i omogućena veća sigurnost za rukovatelja. LIDAR detektori (slika 7) rade na principu emitiranja laserskog impulsa u ciljani oblak kontaminacije, pri čemu fotoni stupaju u interakciju s molekulama bojnog otrova te dolazi do apsorpcije laserskog zračenja. Za detekciju bojnih otrova najčešće se upotrebljavaju CO₂ i QCL laseri.⁶⁷⁻⁶⁹ Od tehnika za detekciju bojnih otrova u zraku temeljenih na apsorpciji, osim DIAL tehnike, potencijalnu primjenu ima i ILS (engl. *intracavity laser spectroscopy*) spektroskopija, međutim njezina negativna strana je što prije mjerenja zahtijeva provođenje kalibracije.⁷⁰



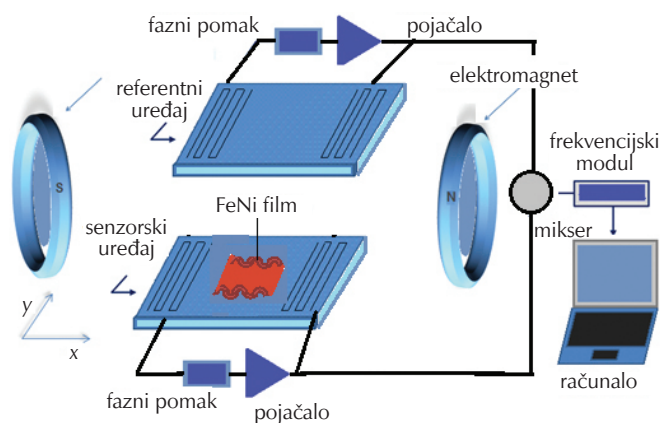
Slika 7 – Falcon 4G-B LIDAR sustav⁷¹
Fig. 7 – Falcon 4G-B LIDAR system⁷¹

Trenutačno se od tehnika temeljenih na spektroskopiji za potrebe detekcije bojnih otrova razvija hiperspektralno snimanje (engl. *hyperspectral imaging*, HSI) koje, poput laserskih tehnika, također omogućava beskontaktno mjerenje s velikih udaljenosti. Ta vrsta detekcije za jedno ciljano područje prikuplja skup stotina i tisuća snimaka različitih valnih duljina širokog dijela elektromagnetskog spektra (osim u vidljivom djelu spektra snimanje se vrši u IR i UV području) gdje svaka snimka predstavlja vrlo uski dio spektra. Dobivene snimke međusobno se kombiniraju da bi se dobila trodimenzionalna hiperspektralna kocka u kojoj dvije koordinate predstavljaju prostornu dimenziju, a treća spektralnu. Svaki materijal ima specifičan hiperspektralni spektar koji se poput otiska prsta može upotrebljavati

za njegovu identifikaciju, no njihova interpretacija vrlo je kompleksna.⁷²

1.4. Površinski akustični val

Površinski akustični val (SAW) spada u relativno novije tehnike koje se primjenjuju za detekciju bojnih otrova i toksičnih industrijskih kemikalija. Njezina prednost je mogućnost istodobnog mjerenja i identifikacije više različitih spojeva, a detektori na principu te tehnike relativno su jeftini. Glavni procesi koji se odvijaju prilikom detekcije su stvaranje i promjena površinskih valova na piezoelektričnoj kristalnoj ploči (najčešće od kvarca), sorpcija na aktivnim mjestima selektivnih (najčešće polimernih) površina s afinitetima prema različitim kemijskim skupinama te toplinska desorpcija sa selektivnih površina.^{11,12,73} Shema SAW detektora prikazana je na slici 8. Matatagui i sur. pokazali su da se, ovisno o odabranom polimeru, može postići detekcija i do koncentracija od 0,05 mg l⁻¹.⁷⁴ Selektivni površinski sloj na kojem dolazi do sorpcije ima velik potencijal za daljnji razvoj s obzirom na to da se mnogi polimeri i kompozitni materijali mogu upotrebljavati za primjenu u takvom senzoru.



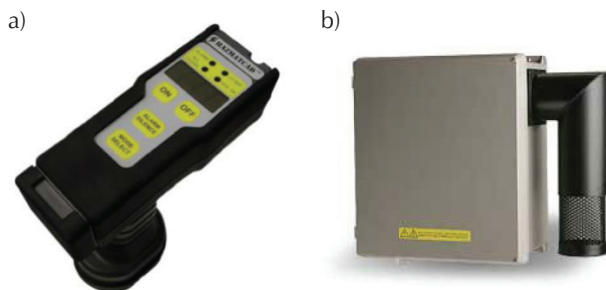
Slika 8 – Shema SAW detektora⁷⁵
Fig. 8 – Scheme of SAW detector⁷⁵

Kao senzorski materijal za detekciju živčanih bojnih otrova najčešće se upotrebljavaju polimeri kao što su fluoro-poliol, fluoroalkohol polisiloksan i fluoroalkoholni linearni polisiloksan koji sadrže funkcionalne skupine (npr. alkoholna, karboksilna i fenolna) koje stvaraju vodikove veze s analitom. Kim, Park i sur. u istraživanju su upotrebljavali SAW senzor obložen s 1-benzil-3-feniltioureom i 1-etil-3-(4-fluorobenzil)toureom.⁷⁶ Kim, Kim i sur. također su kao senzorski film upotrebljavali vrlo tanki sloj tiouree te su pokazali da obrada s plazmom poboljšava njegovu selektivnost i osjetljivost.⁷⁷ S druge strane Pan i sur. upotrebljavali su polimere fluoroalkoholpolisiloksan i poli(epiklorohidrin) te znatno kompleksnije spojeve: supramolekule 25-(tioalkil-alkoksi)-p-tertbutilalkil[4]aren, 1,7,13,20-(tioalkil-alkoksi)-rezorcin[4]aren, 1,7,13,20-(tioalkil-alkoksi)-rezorcin[4]aren i mono[6-deoksi-6-[(merkaptodeka-

metilen)tio]]- β -ciklodekstrin koje su nanese metode samoslaganja.⁷⁸ Primjer budućeg razvoja tih detektora pokazuje i istraživanje *Fahima i sur.*, koji razvijaju detektor na osnovi temperaturno programirane desorpcije jer svaki spoj ima specifičnu desorpciju neovisno o njegovoj koncentraciji.⁷⁹

Postoji i fotoakustična (engl. *photoacoustic*, PA) SAW detekcija (SAW-PA) u kojoj se najčešće upotrebljavaju (pulsirajući) laserski izvori svjetlosti, no mogu se upotrebljavati i nelaserski izvori. Upotrebom lasera (posebno onih u bliskom IR području) dobiva se mogućnost velike osjetljivosti i vrlo dobre selektivnosti pri detekciji hlapljivih organskih spojeva.^{80,81} SAW-PA detektori sadrže fotoakustične ćelije (nerezonantne ili rezonantne) čija je uloga pojačavanje generiranog zvuka koji nastaje prilikom apsorpcije molekularnog plina te odbijanje akustičnog (i električnog) šuma koji nastaje apsorpcijom molekula koje nisu ciljani analiti. Kombiniranjem filtra spektralnih vrpca ispred fotoakustične ćelije s FTIR-om može se dobiti još veća spektralna selektivnost.⁸² Upotreba CO₂ i posebno QCL lasera u SAW detekciji omogućava minijaturizaciju uređaja i veću osjetljivost kod detekcije bojnih otrova, eksploziva i toksičnih industrijskih kemikalija.^{63,83} Razvojem ECQC (engl. *external cavity quantum cascade*) lasera i upotrebom novorazvijene kvarcom poboljšane fotoakustične spektroskopije (engl. *quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy*, QEPAS) dobiva se mogućnost detekcije još većeg broja hlapljivih organskih spojeva.⁸⁴ Istraživanja su usmjerena i u razvoj analitičkih sustava u kojima se upotrebljavaju nizovi SAW rezonatora s visokim Q vrijednostima (faktor kvalitete rezonancije) u kombinaciji s umjetnim neuronskim mrežama temeljenih na raspodjeli vjerojatnosti (engl. *probabilistic neural network*).⁸⁵ Upotreba jednog SAW senzora većinom nije dovoljna za detekciju bojnih otrova u plinskoj smjesi kad su prisutne interferencije (primjer su živčani bojni otrovi uz prisutnost dizelskog goriva). Stoga su Kumar i sur. razvili SAW detektor s nizom senzora, tzv. elektronski nos.⁸⁶

Ta vrsta detektora (slika 9) vrlo je obećavajuća s obzirom na to da se radi o relativno jeftinoj tehnologiji koja je malih dimenzija i ne zahtijeva veliku energetska potrošnju koja često zna predstavljati velik problem kod prijenosnih detektora.



Slika 9 – Primjeri SAW detektora: a) HazmatCAD Plus, b) CW Sentry 3C^{87,88}

Fig. 9 – Examples of SAW detectors: a) HazmatCAD Plus, b) CW Sentry 3C^{87,88}

1.5. Prijenosna izotopska neutronska spektroskopija

Prijenosna izotopska neutronska spektroskopija (engl. *portable isotopic neutron spectroscopy*, PINS) spektrometrijski je sustav temeljen na gama zračenju, a glavna uporaba mu je nedestruktivno ispitivanje sadržaja starog i odbačenog kemijskog streljiva, spremnika nepoznatog sadržaja te improviziranih eksplozivnih naprava. Tehnologiju je 1992. godine izumio *Idaho National Laboratory*, a takvi sustavi su dovoljno lagani i mali pa mogu biti prenosivi (slika 10). Glavni dio sustava je izvor neutrona (najčešće ²⁵²Cf) koji prolaze kroz ciljani spremnik i stupaju u interakciju s atomskim jezgrama ciljanog analita, pri čemu dolazi do emisije gama zračenja. Nastali spektar energijskog intenziteta gama zračenja jedinstven je za svaki kemijski element, a analiza spektra većinom je vrlo brza. Baza podataka sve se više nadopunjuje, tako da danas sustav uz bojne otrove može detektirati i eksplozive te čitav niz toksičnih industrijskih kemikalija. Nedostatak sustava je što nakon provedene analize zahtijeva hlađenje na sobnu temperaturu što može trajati i nekoliko sati. Prednost PINS detekcije je sigurnosni aspekt koji omogućava izbjegavanje izravnog kontakta s bojnim otrovima zbog mogućnosti detekcije unutar nepoznatih spremnika i ovojnica kemijskog streljiva bez njihova otvaranja, no to je vrlo skup i prilično nepraktičan oblik terenske detekcije.^{89–91}



Slika 10 – ORTEC PINS3-CW-G2 PINS detektor⁹²

Fig. 10 – ORTEC PINS3-CW-G2 PINS detector⁹²

1.6. Plamena fotometrija

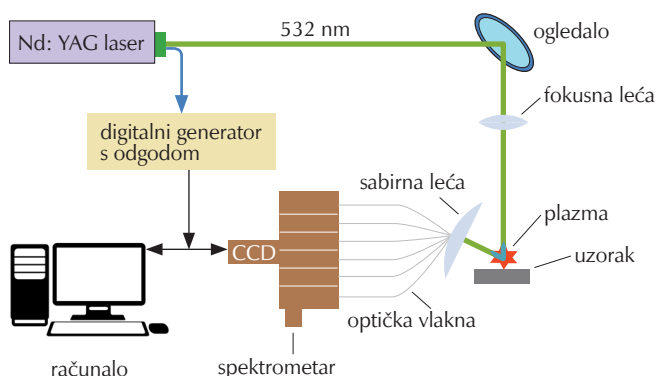
Detektori na osnovi plamene fotometrije (engl. *flame photometric detector*, FPD) vrlo su osjetljivi u koncentracijskom području mg/l i μ g/l. Iako se kao ručna verzija (slika 11) upotrebljavaju u oružanim snagama i civilnim agencijama diljem svijeta, češće su upotrebljavani u laboratorijima u kombinaciji s GC-om. U prethodnim desetljećima upravo se GC-FPD metoda najviše upotrebljavala za laboratorijsku potvrdnu analizu određivanja bojnih otrova.⁹³ Kako je fosfor ključni atom kojeg sadrže živčani bojni otrovi, a sumpor kod kožnog bojnog otrova HD, ti detektori sadrže optičke filtre karakteristične za valne duljine emisija tih dvaju elemenata. Kao izvor plamena upotrebljava se vodik. Izgaranjem spojeva koji sadrže fosfor nastaju pobuđene HPO* specije koje prilikom povratka u osnovno stanje emitiraju

zračenje valne duljine 526 nm, dok kod spojeva sa sumporom nastaju S_2^* specije koje emitiraju zračenje valne duljine 394 nm.^{12,93} Glavna prednost te vrste detekcije je da ne zahtijeva prethodnu pripremu uzorka te činjenica da se oba elementa (sumpor i fosfor) mogu istodobno detektirati jer do emisije dolazi pri znatno različitim valnim duljinama. Selektivnost prema sumporu i fosforu ujedno je i nedostatak jer takvi detektori ne mogu detektirati bojne otrove koji ne sadrže ove atome. Također, iako je metoda vrlo osjetljiva, ona može dati lažne pozitivne rezultate jer ne omogućava točnu identifikaciju spoja. Ipak, selektivnost tih detektora i točna identifikacija spojeva mogu se poboljšati primjenom GC kolone, ali to produljuje vrijeme trajanja analize.^{12,93,94}



Slika 11 – AP4C FPD detektor⁹⁵
Fig. 11 – AP4C FPD detector⁹⁵

Detekcija bojnih otrova na osnovi dokazivanja specifičnog atoma razvija se u smjeru spektroskopije laserski inducirane plazme (engl. *laser-induced breakdown spectroscopy*, LIBS). LIBS spada u beskontaktnu metodu atomske emisijske spektroskopije u kojoj se kao izvor pobude upotrebljava kratki laserski puls visoke energije koji na površini uzorka stvara mikroplazmu. Primjer sheme LIBS detektora nalazi se na slici 12. Prednosti te metode su brzina detekcije, beskontaktno mjerenje, mogućnost kvalitativne i kvantitativne analize bez prethodne pripreme uzorka te jednostavnost instrumenata.^{96,97} Detekcija je moguća na raznim površinama detekcijom specifičnih atoma koje sadrže bojni otrovi (As, P, F, Cl, N i S).^{98,99}



Slika 12 – Shema LIBS detektora s Nd:YAG laserom¹⁰⁰
Fig. 12 – LIBS detector scheme with a Nd:YAG laser¹⁰⁰

1.6. Fotoionizacijska detekcija

Detektori u kojima se primjenjuje fotoionizacijska tehnika (engl. *photoionisation detection*, PID), ako su kalibrirani prema poznatom standardu, pružaju odličnu osjetljivost pri identifikaciji i određivanju $mg\ l^{-1}$ i $\mu g\ l^{-1}$ koncentracija bojnih otrova i toksičnih industrijskih kemikalija. Uzorak zraka prolazi između dviju nabijenih metalnih elektroda u uvjetima vakuuma i ozračuje se UV lampom, pri čemu dolazi do ionizacije. Najčešće se upotrebljava UV lampa s ionizacijskom energijom od 10,6 eV koja daje dobru osjetljivost na većinu bojnih otrova osim za GB, koji je pokazao bolju osjetljivost uporabom lampe od 11,7 eV. Nastale ionizirane molekule stvaraju struju koja se mjeri i dovodi u korelaciju s koncentracijom određene molekulske vrste.¹⁰¹ S PID detektorima ne mogu se detektirati ClCN i HCN molekule. Negativna strana PID sustava velik je broj lažnih pozitivnih rezultata kod mjerenja uzoraka nepoznatog sadržaja ili onih koji sadrže više različitih spojeva. Ti detektori daju lažne pozitivne rezultate u prisutnosti određenih lako hlapljivih proizvoda koji su u svakodnevnoj uporabi kao što su tekućina za kočnice, aditivi za goriva, boje, sredstva za čišćenje koja sadrže glikolne etere i vinilne estere te proizvodi koji sadrže ulje metvice. Da bi se navedeno izbjeglo, prije ulaska u PID detektor uzorak bi trebao biti podvrgnut određenoj separacijskoj metodi kao što je GC, što u terenskim uvjetima često nije moguće.¹² Stoga ti detektori (slika 13) pružaju samo sugestivnu, ali ne i konačnu informaciju o prisutnim opasnostima. Ipak, fotoionizacijski detektori u kombinaciji s drugim sensorima primjenjuju se za kontinuirano praćenje kemijskih opasnosti u stvarnom vremenu na bespilotnim letjelicama (dronovima), što omogućuje praćenje kemijske kontaminacije na većem prostoru u kraćem vremenu.¹⁰²



Slika 13 – ppbRAE 3000+ PID detektor¹⁰³
Fig. 13 – ppbRAE 3000+ PID detector¹⁰³

1.7. Plamena ionizacijska detekcija

Princip djelovanja FID detektora (engl. *flame ionisation detector*) jednak je kao i kod PID detektora, osim što se razlikuju po načinu ionizacije koji se ovdje provodi upotrebom plamena. Kao i kod FPD detektora kao izvor za plamen upotrebljava se vodik. Najčešće se upotrebljava kao detektor u plinskoj kromatografiji, no postoje i ručne verzije tih detektora (slika 14). Glavna prednost FID detektora je neosjetljivost prema H_2O , CO_2 , SO_2 i NO_x pa ti spojevi ne stvaraju interferencije prilikom detekcije. Često se upotrebljava u kombinaciji s PID detektorima. Nedostatak FID detektora njihova je neselektivnost. Imaju mogućnost de-

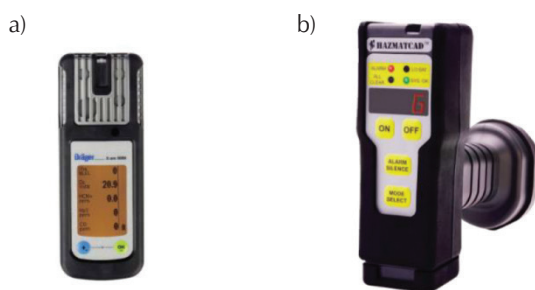
tekcije, no nemaju mogućnost identifikacije i određivanja koncentracija bojnih otrova i toksičnih industrijskih kemikalija. Također, ne mogu učinkovito detektirati anorganske spojeve kao što su H_2S i NH_3 , a koji se ubrajaju u bojne otrove odnosno u toksične industrijske kemikalije.¹¹



Slika 14 – Photovac MicroFID FID detektor¹⁰⁴
Fig. 14 – Photovac MicroFID FID detector¹⁰⁴

1.8. Elektrokemijska detekcija

Za detekciju bojnih otrova najčešće se upotrebljavaju elektrokemijski detektori za plinove koji rade na principu uobičajenih elektrokemijskih senzora, osim što imaju dodatnu membranu kroz koju difundiraju molekule u plinovitom stanju i tek onda dolaze do elektrode na kojoj dolazi do procesa oksidacije ili redukcije. Detekciju omogućava mjerenje promjene električnog potencijala do kojeg dolazi nakon prolaska bojnog otrova kroz detektorski dio instrumenta. Njihova prednost je velika osjetljivost i selektivnost te jednostavnost uporabe. Ipak, kod većine ovih ručnih detektora (slika 15) može doći do nepredvidljivog ponašanja i upitnih rezultata kada se upotrebljavaju u ekstremnim okolišnim uvjetima.¹⁰⁵



Slika 15 – Primjeri elektrokemijskog detektora: a) Dräger X-am[®] 5000, b) HAZMATCAD Plus[™] 106,107

Fig. 15 – Examples of electrochemical detectors: a) Dräger X-am[®] 5000, b) HAZMATCAD Plus[™] 106,107

U tijeku je razvoj elektrokemijskih biosenzora specijaliziranih za detekciju živčanih bojnih otrova.¹⁰⁵ Bioelektrokemijski dio senzora djeluje kao transdukcijski element gdje biološka reakcija može uzrokovati akumulaciju naboja koji se mjeri amperometrijskom, konduktometrijskom ili potenciometrijskom tehnikom. Kao bioreceptori upotrebljavaju se enzimi, antitijela i DNA tako da se imobiliziraju na

površinski sloj elektrode koji je prekriven nanočesticama, grafenom ili ugljikovim nanocjevčicama. Kao selektivni sorbens za organofosfatne spojeve u istraživanjima je, između ostalog, upotrijebljena elektroda prekrivena slojem ZrO_2 nanočestica uz prisutnost fosforilirane acetilkolinesteraze kao selektivnog biomarkera (bioreceptora). Biosenzor s fosforiliranom acetilkolinesterazom ima velik potencijal za detekciju vrlo niskih koncentracija sarina ($12 \mu\text{g l}^{-1}$) i VX-a ($14 \mu\text{g l}^{-1}$).¹⁰⁸ Takva vrsta senzora poznata je kao elektrokemijski imunosenzori na osnovi nanočestica te budući razvoj te vrste detekcije ide upravo u smjeru primjene nano-elektrokemijskih senzora. Negativna strana tih senzora njihova je nestabilnost i kratak rok trajanja gdje se oni često moraju čuvati u točno određenim uvjetima (u puferskoj otopini određene pH vrijednosti pri određenoj temperaturi).

1.9. Smjer razvoja kemijskih (ručnih) prijenosnih detektora

Budući razvoj detektora bojnih otrova ide u smjeru kombiniranja različitih tehnologija u vidu upotrebe većeg broja različitih umreženih senzora u jednom detektoru. Neki od takvih primjera su Airsensov GDA-P detektor (slika 16, a), koji ima integrirane četiri vrste senzora: IMS, PID, elektrokemijski senzor i poluvodički senzor na osnovi metalnog oksida te detektori koji imaju mogućnost i kemijske IMS detekcije i radiološke detekcije gama zračenja Geiger-Mullerovim brojačem (npr. Polimasterov PM2012MB (slika 16, b) i Environicsov ChemPro100i (slika 16, c)).



Slika 16 – a) GDA-P, b) PM2012MB, c) ChemPro100i^{109–111}
Fig. 16 – a) GDA-P, b) PM2012MB, c) ChemPro100i^{109–111}

Američka kopnena vojska trenutačno provodi program razvoja AVCAD (engl. *Aerosol and Vapor Chemical Agent Detector*) kemijskog detektora (slika 17) na osnovi visokotlačne masene spektrometrije i spektrometrije diferencijalne pokretljivosti (engl. *differential mobility spectrometry*, DMS), odnosno FAIMS detektor koji će omogućiti detek-

ciju bojnih otrova i netradicionalnih agensa u plinovitom i aerosolnom stanju, te može biti ručni ili montiran na različite platforme (vozila, brodove, zrakoplove, helikoptere ili dronove).¹¹²



Slika 17 – AVCAD detektor¹¹²
Fig. 17 – AVCAD detector¹¹²

Osim AVCAD-a u tijeku je i razvoj novog univerzalnog kemijskog detektora (engl. *Joint Chemical Agent Detector*, JCAD) koji primjenjuje SAW tehnologiju. Senzor je napravljen od niza osam piezoelektričnih kvarcnih kristala s različitim polimernim slojevima koji omogućavaju selektivnu adsorpciju živčanih, kožnih i krvnih bojnih otrova.¹¹³ U razmatranje se također uzima i mogućnost uporabe satelitskih podataka za kemijsku, biološku, radiološku i nuklearnu detekciju, no trenutačna rezolucija satelita još uvijek nije adekvatna za kemijsku detekciju.¹¹⁴

Najnovija istraživanja za razvoj detektora bojnih otrova usmjerena su i na uporabu naprednih i “supermaterijala” kao što je grafen. Grafenske ploče su osnova sustava nanoelektromehaničkih (engl. *nanoelectromechanical system*, NEMS) rezonatora koji se eksperimentalno upotrebljavaju za detekciju određenih molekula u zraku. Dvodimenzionalna struktura grafena omogućava da je proces transporta elektrona kroz grafen vrlo osjetljiv na adsorpciju molekula u plinovitom stanju te, kad se određena molekula veže na površinu grafena, to dovodi do promjene električne vodljivosti. Teorijskim izračunom *Anđelić i sur.* pokazali su mogućnost primjene grafenskih ploča s jednim slojem (engl. *single-layer graphene sheet*) i s dva sloja (engl. *double-layer graphene sheet*) za detekciju bojnih otrova.¹¹⁵

4. Zaključak

Na tržištu postoje brojni komercijalno dostupni (ručni) prijenosni kemijski detektori, a većina ih primjenjuje sljedeće tehnologije: kolorimetriju, IMS, IR i Raman spektroskopiju, LIDAR, GC-MS, SAW, elektrokemijske senzore, PID i FID. Svaka od navedenih tehnologija ima svoje prednosti i mane, odnosno ne postoji savršeni univerzalni detektor. Stoga i dalje postoji potreba za poboljšanjem postojećih kemijskih detektora u vidu razvoja još brže, učinkovitije i pouzdanije detekcije bojnih otrova i toksičnih industrijskih

kemikalija te postoji potreba za razvojem novih tehnika detekcije. Razvoj budućih kemijskih detektora usmjeren je prema smanjenju veličine i mase uređaja što će omogućiti manju potrošnju energije i dulji rad, smanjenje cijene uređaja, dostizanje mogućnosti kvalitativne i kvantitativne analize, te omogućavanje jednostavnijeg rukovanja uređajem. Razvoj tehnologije također omogućuje integraciju različitih kemijskih (i ostalih) senzora u jedan jedinstveni kemijski detektor čime će biti smanjene negativne strane svakog pojedinog senzora. Time će biti omogućena ugradnja takvih “univerzalnih” detektora u velik broj raznih platformi uključujući vozila, brodove i zrakoplove.

Popis kratica

List of abbreviations

ATR-FTIR	– infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom uz prigušenu totalnu refleksiju
	– attenuated total reflectance – Fourier transform infrared
CWA	– bojni otrovi
	– chemical warfare agents
DIAL	– diferencijalno apsorpcijsko lasersko skeniranje i detekcija
	– differential absorption LIDAR
FI	– plamena ionizacija
	– flame ionisation
FID	– plameni ionizacijski detektor
	– flame ionisation detector
FPD	– plameni fotometrijski detektor
	– flame photometric detector
FTIR	– infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
	– Fourier transform infrared
GC-MS	– vezani sustav plinske kromatografije i masene spektrometrije
	– gas chromatography – mass spectrometry
HSI	– hiperspektralno snimanje
	– hyperspectral imaging
IR	– infracrvena
	– infrared
LIBS	– spektroskopije laserski inducirane plazme
	– laser-induced breakdown spectroscopy
LIDAR	– lasersko skeniranje i detekcija
	– light detection and ranging
NDIR	– nedisperzivni IR senzori
	– nondispersive IR
NEMS	– nanoelektromehanički sustav
	– nanoelectromechanical system
PAS	– fotoakustična spektroskopija
	– photoacoustic spectroscopy
PI	– fotoionizacija
	– photoionisation
PID r	– fotoionizacijski detektor
	– photoionisation detecto
PINS	– prijenosna izotopska neutronska spektroskopija
	– portable isotopic neutron spectroscopy
SAW	– površinski akustični val
	– surface acoustic wave

- SERS – spektroskopija površinski pojačanog Ramanova raspršenja
– surface-enhanced Raman scattering
- TIC – toksične industrijske kemikalije
– toxic industrial chemicals
- QCL – kvantni kaskadni laser
– quantum cascade laser

Literatura References

1. E. Pacsial-Ong, Z. Aguilar, Chemical warfare agent detection: A review of current trends and future perspective, *Front. Biosci.* **5** (2013) 516–543, doi: <https://doi.org/10.2741/S387>.
2. Institute of Medicine, Chemical and Biological Terrorism: Research and Development to Improve Civilian Medical Response, The National Academies Press, Washington DC, 1999., str. 43–64, doi: <https://doi.org/10.17226/6364>.
3. URL: <https://www.smithsdetection.com/products/lcd-3-3/> (30. 9. 2021.).
4. URL: <https://www.smithsdetection.com/products/gid-3/> (30. 9. 2021.).
5. NATO Parliamentary Assembly, Chemical, biological, radiological or nuclear (CBRN) detection: A technological overview, 2005, str. 1–21, URL: <https://www.senato.it/documenti/repository/lavori/affariinternazionali/nato/167Civile-JoplingEN.pdf>, (27.6.2022.).
6. United States Department of Labor, Occupation Safety & Health Administration, Technical manual, Section II: Chapter 3 Technical equipment: on-site measurements 08-05 (2008) URL: [https://www.osha.gov/otm/OSHA%20Technical%20Manual%20\(OTM\)%20-%20Section%2011%20Chapter%203%20Technical%20Equipment%20On-site%20Measurements.htm](https://www.osha.gov/otm/OSHA%20Technical%20Manual%20(OTM)%20-%20Section%2011%20Chapter%203%20Technical%20Equipment%20On-site%20Measurements.htm), (27.6.2022.).
7. J. K. Smart, History of chemical and biological detectors, alarms, and warning system, U. S. Army Soldier and Biological Chemical Command, 2000., str. 1–41.
8. T. Kelly, Ma. McCauley, C. Fricker, E. Burckle, B. Fahey, Technology Evaluation Report: Testing of Screening Technologies for Detection of Chemical Warfare Agents in All Hazards Receipt Facilities, United States Environmental Protection Agency, 2007., str. 1–36.
9. A. A. Fatah, R. D. Arcilesi, J. C. Peterson, C. H. Lattin, C. Y. Wells, J. A. McClintock, Guide for the Selection of Chemical Detection Equipment for Emergency First Responders – Guide 100–06, 3. izd., Preparedness Directorate Office of Grants and Training, 2007, str. 5-1 – 5–6.
10. P. Emanuel, M. Caples, Global CBRN Detector Market Survey, Edgewood Chemical Biological Center Aberdeen Proving Ground, 2017., str. 1–645.
11. R. Sferopoulos, A Review of Chemical Warfare Agent (CWA) Detector Technologies and Commercial-Off-The-Shelf Items, DSTO, Victoria, 2009., str. 1–98.
12. Y. Sun, K. Y. Ong, Detection technologies for Chemical Warfare Agents and Toxic Vapors, 1. izd., CRC Press, Boca Raton, 2005., str. 272, doi: <https://doi.org/10.1201/9780203485705>.
13. J. A. Contreras, J. A. Murraya, S. E. Tolleyb, J. L. Oliphant, H. D. Tolley, S. A. Lammerta, E. D. Leeb, D. W. Later, M. L. Lee, Hand-Portable Gas Chromatograph-Toroidal Ion Trap Mass Spectrometer (GC-TMS) for Detection of Hazardous Compounds, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **19** (2008) 1425–1434, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2008.06.022>.
14. P. E. Leary, B. W. Kammrath, K. J. Lattman, G. L. Beals, Deploying Portable Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) to Military Users for the Identification of Toxic Chemical Agents in Theater, *Appl. Spectrosc.* **73** (2019) 841–858, doi: <https://doi.org/10.1177/0003702819849499>.
15. J. J. Beck, N. Porter, D. Cook, W. S. Gee, C. M. Griffith, A. D. Rands, T. V. Truong, L. Smithe, I. San Romána, In-field Volatile Analysis Employing a Hand-held Portable GC-MS: Emission Profiles Differentiate Damaged and Undamaged Yellow Starthistle Flower Heads, *Phytochem. Anal.* **26** (2015) 395–403, doi: <https://doi.org/10.1002/pca.2573>.
16. W. Einfeld, S. F. Bender, M. R. Keenan, S. M. Thornberg, M. M. Hightower, Field Portable Gas Chromatograph/Mass Spectrometer: Viking Instruments Corporation SpectraTrak™ 672, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 1997.
17. R. Lam, C. Lennard, G. Kingsland, P. Johnstone, A. Symons, L. Wythes, J. Fewtrell, D. O'Brien, V. Spikmans, Rapid on-site identification of hazardous organic compounds at fire scenes using person-portable gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) – part 2: water sampling and analysis, *Forensic Sci. Res.* **5** (2019) 150–164, doi: <https://doi.org/10.1080/20961790.2019.1662648>.
18. H. M. Brown, T. J. McDaniel, K. R. Doppalapudi, C. C. Mulligan, P. W. Fedick, Rapid, in situ detection of chemical warfare agent simulants and hydrolysis products in bulk soils by low-cost 3D-printed cone spray ionization mass spectrometry, *Analyst* **146** (2021) 3127–3136, doi: <https://doi.org/10.1039/d1an00255d>.
19. URL: <https://www.flir.com/products/griffin-g510/> (12.10.2021.).
20. URL: <https://www.inficon.com/en/products/hapsite-er-identification-system> (9.11.2021.).
21. S. Popiel, Z. Witkiewicz, Chemical Warfare Agents: GC Analysis, u Jack Cazes (ur.), *Encyclopedia of Chromatography*, 3. izd., Taylor & Francis, Boca Raton, 2009, str. 396–402, doi: <https://doi.org/10.1081/E-ECHR3-120043106>.
22. A. Qualley, G. Hughes, M. Rubenstein, Data quality improvement for field-portable gas chromatography-mass spectrometry through the use of isotopic analogues for in-situ calibration, *Environ. Chem.* **17** (2020) 28–38, doi: <https://doi.org/10.1071/EN19134>.
23. P. Smith, C. Jackson Lepage, P. Savage, C. Bowerbank, Use of Hand-portable Gas Chromatograph-Toroidal Ion Trap Mass Spectrometer for Self-Chemical Ionization Identification of Degradation Products Related to O-ethyl S-(2-diisopropylaminoethyl) methyl phosphonothiolate (VX), *Anal. Chim. Acta* **690** (2011) 215–220, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.02.026>.
24. C. A. Valdez, R. N. Leif, S. Hok, B. R. Hart, Analysis of chemical warfare agents by gas chromatography-mass spectrometry: methods for their direct detection and derivatization approaches for the analysis of their degradation products, *Rev. Anal. Chem.* **37** (2018) 20170007, doi: <https://doi.org/10.1515/revac-2017-0007>.
25. G. Hughes, A. V. Qualley, H. M. Rubenstein, Evaluation of a Trans-Portable Gas Chromatographic Mass Spectrometer, US Air Force Research Laboratory, 2019., str. 1–19, URL: <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/AD1088679.pdf> (24. 5. 2022.).
26. R. Harper, C. Crume, WHITE PAPER: Understanding the difference between portable GC/MS and Low Vacuum MS technologies, FLIR Systems, Arlington, 2020., str. 1–8.
27. S. N. Thomas, Mass spectrometry, u W. Clarke, M. Marzinke (ur.), *Contemporary Practice in Clinical Chemistry*, 4. izd., Academic Press, London, 2020., str. 171–185.
28. S. Wright, A. Malcolm, C. Wright, S. O'Prey, E. Crichton, N. Dash, R. W. Moseley, W. Zaczek, P. Edwards, R. J. Fussell, R. R.

- A. Syms, A Microelectromechanical Systems-Enabled, Miniature Triple Quadrupole Mass Spectrometer, *Anal. Chem.* **87** (2015) 3115–3122, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00311>.
29. URL: <https://www.inficon.com/v1/attachment/b0ddf534-db3e-4920-b9c1-ec872bc28a4d> (12. 10. 2021.).
30. J. T. Kelly, A. Qualley, G. T. Hughes, M. H. Rubenstein, T. A. Malloy, T. Piatkowski, Improving Quantification of Tabun, Sarin, Soman, Cyclosarin, and Sulfur Mustard by Focusing Agents: A Field Portable Gas Chromatography-Mass Spectrometry Study, *J. Chromatogr. A* **1636** (2021) 461784, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461784>.
31. J. A. Martin, J. Kwak, S. W. Harshman, K. Chan, Field sampling demonstration of portable thermal desorption collection and analysis instrumentation, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **96** (2016) 299–319, doi: <https://doi.org/10.1080/03067319.2016.1160384>.
32. M. E. Webber, M. Pushkarsky, C. Kumar N. Patela, Optical detection of chemical warfare agents and toxic industrial chemicals: Simulation, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 113101, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1900931>.
33. W. Lin, Z. Li, Detection and quantification of trace organic contaminants in water using the FT-IR-attenuated total reflectance technique, *Anal. Chem.* **82** (2010) 505–515, doi: <https://doi.org/10.1021/ac901192d>.
34. C. Nam, T. J. Zimudzi, R. A. Wiencek, T. C. M. Chung, M. A. Hickner, Improved ATR-FTIR detection of hydrocarbons in water with semi-crystalline polyolefin coatings on ATR elements, *Analyst* **143** (2018) 5589–5596, doi: <https://doi.org/10.1039/c8an01280f>.
35. A. J. Mott, P. Rez, Calculated infrared spectra of nerve agents and simulants, *Spectrochim. Acta A* **91** (2012) 256–2660, doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.02.010>.
36. E. H. Braue, M. G. Pannella, FT-IR analysis of chemical warfare agents, *Mikrochim. Acta* **94** (1988) 11–16, doi: <https://doi.org/10.1007/BF01205828>.
37. D. C. Meier, K. D. Benkstein, W. S. Hurst, P. M. Chu, Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy for Quantitative Analysis of Gas Mixtures at Low Temperatures for Homeland Security Applications, *J. Test. Eval.* **45** (2017) JTE20150382, doi: <https://doi.org/10.1520/JTE20150382>.
38. URL: <https://www.smithsdetection.com/products/hazmatid-elite/> (30. 9. 2021.).
39. URL: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/TRUDEFENDERFTX#/TRUDEFENDERFTX> (30. 9. 2021.).
40. URL: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/cbrne-detectors/ft-ir/rapid-plus.html> (30. 9. 2021.).
41. C. Corsi, A. Dundee, P. Laurenzi, N. Liberatore, D. Luciani, S. Mengali, A. Mercuri, An. Pifferi, M. Simeoni, G. Tosone, R. Viola, D. Zintu, Chemical Warfare Agents Analyzer Based on Low Cost, Room Temperature, and Infrared Microbolometer Smart Sensors, *Adv. Opt. Technol.* **2012** (2012) 808541, doi: <https://doi.org/10.1155/2012/808541>.
42. A. Blohm, A. Sieburg, J. Popp, T. Frosch, Detection of gas molecules by means of spectrometric and spectroscopic methods, u L. Baia, Z. Pap, K. Hernadi, M. Baia (ur.), *Advanced Nanostructures for Environmental Health*, Elsevier, Amsterdam, 2020., str. 251–294, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815882-1.00006-9>.
43. J. Li, W. Chen, B. Yu, Recent Progress on Infrared Photoacoustic Spectroscopy Techniques, *Appl. Spectrosc. Rev.* **46** (2011) 440–471, doi: <https://doi.org/10.1080/05704928.2011.570835>.
44. C. B. Hirschmann, Cantilever-enhanced photoacoustic spectroscopy in the analysis of volatile organic compounds, VTT Science 46, doktorski rad, University of Oulu, VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland, 2013., str. 1–95, ISBN 978-951-38-8105-4.
45. J. K. Kauppinen, V. Koskinen, J. Uotila, Extremely sensitive CWA analyzer based on a novel optical pressure sensor in photoacoustic gas analysis, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5617** (2004) <https://doi.org/10.1117/12.578535>.
46. A. Tsekoun, I. Dunayevskiy, R. Maulini, R. Barron-Jimenez, A. Lyakh, C. K. N. Patel, Compact, rapid, and rugged detector of military and improvised explosives based on external grating cavity quantum cascade lasers, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **7434** (2009) 1–10, doi: <https://doi.org/10.1117/12.826623>.
47. C. Huffman, L. Ericson, Assessment of Portable HAZMAT Sensors for First Responders, *ManTech Advanced Systems International*, Fairmont, 2012., str. 16.
48. L. A. Skvortsov, E. M. Maksimov, Application of laser photothermal spectroscopy for standoff detection of trace explosive residues on surfaces, *Quantum Electron.* **40** (2010) 565–578, doi: <https://doi.org/10.1070/QE2010v040n07ABEH014334>.
49. URL: <https://innova.lumasenseinc.com/software/historical-software/7302/> (12. 11. 2021.).
50. J. Gottfried, F. C. De Lucia, C. A. Munson, A. W. Miziolek, Standoff Detection of Chemical and Biological Threats Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* **62** (2008) 353–363, doi: <https://doi.org/10.1366/000370208784046759>.
51. URL: <https://www.sec-technologies.com/stand-off-detection-news/stand-off-detection-of-chemical-warfare-agents-advantages-basics-potential-limitations-and-tactics> (19. 10. 2021.).
52. URL: <https://www.sec-technologies.com/stand-off-detection-news/from-a-distance> (19. 10. 2021.).
53. URL: <https://www.blockeng.com/technology/cbdposter.pdf> (22. 10. 2021.).
54. URL: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers/bravo-handheld-raman-spectrometer.html> (30. 9. 2021.).
55. URL: <https://www.thermofisher.com/hr/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/portable-analysis-material-id/chemical-explosives-narcotics-identification/gemini-ftir-ftir-raman-handheld-analyzer.html> (30. 9. 2021.).
56. S. P. Hernandez-Rivera, O. Ruiz-Pesante, O. M. Primera-Pedrozo, L. C. Pacheco-Londono, W. Ortiz, M. L. Ramirez, Y. M. Soto-Feliciano, D. E. Nieves, Vibrational spectroscopy of chemical warfare agents, *SPIE Newsroom* (2007) 1–3, doi: <https://doi.org/10.1117/2.1200710.0857>.
57. C. Dentinger, M. W. Mabry, E. G. Roy, Detection of Chemical Warfare Simulants Using Raman Excitation at 1064 nm, Next-Generation Spectroscopic Technologies VII, edited by Mark A. Druy, Richard A. Crocombe, *Proc. SPIE* **9101** (2014) 91010T, doi: <https://doi.org/10.1117/12.205521>.
58. S. K. Choi, Y. S. Jeong, Y. J. Koh, J. H. Lee, H. W. Nam, J. Lee, Analysis of Raman Spectral Characteristics of Chemical Warfare Agents by Using 248-nm UV Raman Spectroscopy, *Bull. Korean Chem. Soc.* **40** (2019) 279–284, doi: <https://doi.org/10.1002/bkcs.11679>.
59. M. Lafuente, D. Sanz, M. Urbiztondo, J. Santamaría, M. Pilar Pina, R. Mallada, Gas phase detection of chemical warfare agents CWAs with portable Raman, *J. Hazard. Mater.* **384** (2020) 121279, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121279>.
60. F. Yan, D. Stokes, M. Wabuyele, G. Griffin, A. Vass, T. Vo-Dinh, Surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection for

- chemical and biological agents, *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering* **5321** (2004), doi: <https://doi.org/10.1117/12.558478>.
61. V. Heleg-Shabtai, H. Sharabi, A. Zaltsman, I. Rona, A. Pevzner, Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) for detection of VX and HD in the gas phase using a hand-held Raman spectrometer, *Analyst* **145** (2020) 6334–6341, doi: <https://doi.org/10.1039/D0AN01170C>.
 62. L. Juhlin, T. Mikaelsson, A. Hakonen, M. Stenbæk, Schmidt, T. Rindzevicius, A. Boisen, M. Käll, P. Ola Andersson, Selective surface-enhanced Raman scattering detection of Tabun, VX and Cyclosarin nerve agents using 4-pyridine amide oxime functionalized gold nanopillars, *Talanta* **211** (2020) 120721, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120721>.
 63. C. Patel, Laser photoacoustic spectroscopy helps fight terrorism: High sensitivity detection of chemical Warfare Agent and explosives, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **153** (2008) 1–18, doi: <https://doi.org/10.1140/epjst/e2008-00383-x>.
 64. J. Li, Z. Yu, Z. Du, Y. Ji, C. Liu, Standoff Chemical Detection Using Laser Absorption Spectroscopy: A Review, *Remote Sens.* **12** (2020) 2771, doi: <https://doi.org/10.3390/rs12172771>.
 65. B. Perrett, M. Harris, G. N. Pearson, D. V. Willetts, M. C. Pitter, Remote photoacoustic detection of liquid contamination of a surface, *Appl. Opt.* **42** (2003) 4901–4908, doi: <https://doi.org/10.1364/AO.42.004901>.
 66. R. C. Sharma, S. Kumar, S. Gupta, H. B. Srivastava, Ultrasonic Standoff Photoacoustic Sensor for the Detection of Explosive and Hazardous Molecules, *Def. Sci. J.* **68** (2018) 401–405, doi: <https://doi.org/10.14429/dsj.68.12454>.
 67. M. K. Jindal, M. Mainuddin, S. Veerabuthiran, A. K. Razdan, Laser-Based Systems for Standoff Detection of CWA: A Short Review, *IEEE Sens. J.* **21** (2021) 4085–4096, doi: <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3030672>.
 68. P. Geiko, A. Tikhomirov, Remote Measurement of Chemical Warfare Agents by Differential Absorption CO₂ Lidar. Optical Memory and Neural Networks **20** (2011) 71–75, doi: <https://doi.org/10.3103/S1060992X11010012>.
 69. M. Kavosh Tehrani, M. Malekmohammad, E. Jaafari, A. Mobashery, Setting up a mobile Lidar (DIAL) system for detecting chemical warfare agents, *Laser Phys.* **25** (2015) 035701, doi: <https://doi.org/10.1088/1054-660X/25/3/035701>.
 70. M. S. Trtica, B. Radak, D. Milovanovic, M. Kuzmanovic, J. Savovic, Laser-based optical techniques for the detection of chemical agents, *Eur. Phys. J. Plus* **133** (2018) 268, doi: <https://doi.org/10.1140/epjp/i2018-12145-4>.
 71. URL: <https://www.crowdberry.eu/en/opportunities/sectech-nologies> (11. 10. 2021.).
 72. L. Landström, F. Kullander, P. Wästerby, B. T. Røen, Passive LWIR hyperspectral imaging of surfaces contaminated by CWA droplets, *Proc. of SPIE Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XX* **11010** (2019) 1101013–1, doi: <https://doi.org/10.1117/12.2520420>.
 73. URL: https://warwick.ac.uk/fac/sci/eng/research/group/sensorsanddevices/mb1/database/fbar_references/surface_acoustic_wave_saw_sensing_technology_for_the_detection_of_nerve_and_blister_agents.pdf (15. 10. 2021.).
 74. D. Matatagui, J. Martí, M. J. Fernández, J. L. Fontecha, J. Gutiérrez, I. Gràcia, C. Cané, M. C. Horrillo, Chemical warfare agents simulants detection with an optimized SAW sensor array, *Sens. Actuators, B* **154** (2011) 199–205, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.057>.
 75. J. Tong, Y. Wang, S. Wang, Development of a Magnetostrictive FeNi Coated Surface Acoustic Wave Current Sensor, *Appl. Sci.* **7** (2017) 755, doi: <https://doi.org/10.3390/app7080755>.
 76. J. Kim, H. Park, J. Kim, B. I. Seo, J. H. Kim, SAW Chemical Array Device Coated with Polymeric Sensing Materials for the Detection of Nerve Agents, *Sensors* **20** (2020) 7028, doi: <https://doi.org/10.3390/s20247028>.
 77. E. Kim, J. Kim, S. Ha, C. Song, J. H. Kim, Improved Performance of Surface Acoustic Wave Sensors by Plasma Treatments for Chemical Warfare Agents Monitoring, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **20** (2020) 7145–7150, doi: <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.18850>.
 78. Y. Pan, T. Guo, G. Zhang, J. Yang, L. Yanga, B. Cao, Detection of organophosphorus compounds using a surface acoustic wave array sensor based on supramolecular self-assembling imprinted films, *Anal. Methods* **12** (2020) 2206–2214, doi: <https://doi.org/10.1039/D0AY00211A>.
 79. F. Fahim, M. Mainuddin, U. Mittal, J. Kumar and A. T. Nimal, Novel SAW CWA Detector Using Temperature Programmed Desorption, *IEEE Sens. J.* **21** (2021) 5914–5922, doi: <https://doi.org/10.1109/JSEN.2020.3042766>.
 80. D. C. Dumitras, M. Petrus, A. M. Bratu, C. Popa, Applications of Near Infrared Photoacoustic Spectroscopy for Analysis of Human Respiration: A Review, *Molecules* **25** (2020) 1728–1753, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules25071728>.
 81. R. Kishor, F. Gao, S. Sreejith, X. Feng, Y. P. Seah, Z. Wang, M. Corina Stuparu, T. T. Lim, X. Chen, Y. Zheng, Photoacoustic induced surface acoustic wave sensor for concurrent opto-mechanical microfluidic sensing of dyes and plasmonic nanoparticles, *RSC Adv.* **6** (2016) 50238–50244, doi: <https://doi.org/10.1039/c6ra06849a>.
 82. F. J. M. Haren, J. Mandon, S. M. Cristescu, Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring, u R. A. Meyers (ur.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2012., str. 1–23, doi: <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0718.pub2>.
 83. M. B. Pushkarsky, M. E. Webber, T. MacDonald, C. Patel, High sensitivity photoacoustic detection of chemical warfare agents, *Proc. of SPIE – The International Society for Optical Engineering* **5617** (2004) 128–135, doi: <https://doi.org/10.1117/12.579102>.
 84. L. Xu, S. Zhou, T. He, J. Li, Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy based on an external cavity quantum cascade laser, *Opt. Appl.* **48** (2018) 687–695, doi: <https://doi.org/10.5277/oa180413>.
 85. C. Chuazhi, M. Jinyi, Z. Boli, J. Hongmin, A Novel Toxic Gases Detection System Based on SAW Resonator Array and Probabilistic Neural Network, *The Eighth International Conference on Electronic Measurement and Instruments*, 2007, 499–503.
 86. J. Kumar, H. Singh, V. Bhasker Raj, A. T. Nimal, V. Gupta, V. Kumar Singh, Trace Detection of Nerve Agent Simulant in the Fuel Vapour Environment using Metal Oxide/Surface Acoustic Wave E-Nose, *Def. Sci. J.* **70** (2020) 520–528, doi: <https://doi.org/10.14429/dsj.70.14584>.
 87. URL: <https://www.cbrnetechindex.com/p/3340/Mine-Safety-Appliances-Company-MSA/HazmatCAD-Plus> (30. 9. 2021.).
 88. URL: <https://www.cbrnetechindex.com/p/3338/Mine-Safety-Appliances-Company-MSA/CW-Sentry-3G> (30. 9. 2021.).
 89. URL: <https://www.thomasnet.com/articles/automation-electronics/what-is-portable-isotopic-neutron-spectroscopy-pins/> (11. 10. 2021.).
 90. T. R. Twomey, A. J. Caffrey, D. L. Chichester, Nondestructive Identification of Chemical Warfare Agents and Explosives by Neutron Generator-Driven PGNA, *INL/CON-07-12304*, Idaho National Laboratory, 2007, str. 1–10.

91. K. Hossny, A. H. Hossny, S. Magdi, A. Y. Soliman, M. Hossny, Detecting shielded explosives by coupling prompt gamma neutron activation analysis and deep neural networks, *Sci. Rep.* **10** (2020) 13467, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70537-6>.
92. URL: <https://www.ortec-online.com/products/nuclear-security-and-safeguards/chemical-weapons-identification/pins3-cw-g2> (8. 11. 2021.).
93. M. S. Nieuwenhuizen, Detection and Screening of Chemicals Related to the Chemical Weapons Convention u R. A. Meyers (ur.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, New York, 2006., str. 1–17, doi: <https://doi.org/10.1002/9780470027318>.
94. Y. Seto, M. Kanamori-Kataoka, K. Tsuge, I. Ohsawa, K. Matsushita, H. Sekiguchi, T. Itoi, K. Iura, T. Sano, S. Yamashiro, Sensing Technology for chemical-warfare agents and its evaluation using authentic agents, *Sens. Actuators B* **108** (2005) 193–197, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.084>.
95. URL: <https://www.proengin.com/en/product/2/chemical-detection/5/ap4c> (30. 9. 2021.).
96. S. K. H. Shah, J. Iqbal, P. Ahmad, M. U. Khandaker, S. Haq, M. Naeem, Laser induced breakdown spectroscopy methods and applications: A comprehensive review, *Radiat. Phys. Chem.* **170** (2020) 108666, doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108666>.
97. F. Anabitarte, A. Cobo, J. M. López-Higuera, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges, *ISRN Spectroscopy* **2012** (2012) 285240, <https://doi.org/10.5402/2012/285240>.
98. L. Landström, A. Larsson, P. Gradmark, L. Örebrand, P. Andersson, P. Wästerby, T. Tjärnhage, Detection and monitoring of CWA and BWA using LIBS, *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering* (2014) 9073, doi: <https://doi.org/10.1117/12.2050271>.
99. D. L'hermite, E. Vors, T. Vercouter, G. Moutiers, Evaluation of the efficacy of a portable LIBS system for detection of CWA on surfaces, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23** (2016) 8219–8226, doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6305-1>.
100. X. Liu, Q. Zhang, Z. Wu, X. Shi, Rapid Elemental Analysis and Provenance Study of *Blumea balsamifera* DC Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Sensors* **15** (2014) 642–655, doi: <https://doi.org/10.3390/s150100642>.
101. Institute of Medicine, *Chemical and Biological Terrorism: Research and Development to Improve Civilian Medical Response*, Washington, DC: The National Academies Press, 1999., str. 43–64, doi: <https://doi.org/10.17226/6364>.
102. URL: <https://www.flir.com/products/muve-c360/>, (27. 6. 2022.).
103. URL: <https://sps.honeywell.com/us/en/products/safety/gas-and-flame-detection/portables/ppbrae-3000> (29. 9. 2021.).
104. URL: https://www.pine-environmental.com/products/pho-tovac_microfid_is (29. 9. 2021.).
105. V. V. Singh, Recent Advances in Electrochemical Sensors for Detecting Weapons of Mass Destruction. A Review, *Electroanalysis* **28** (2016) 920–935, doi: <https://doi.org/10.1002/elan.201501088>.
106. URL: https://www.draeger.com/en-us_us/Products/X-am-5000 (15. 10. 2021.).
107. URL: <https://enmet.com/product/hazmatcad-plus/> (15. 10. 2021.).
108. F. N. Diauddin, J. I. A. Rashid, V. F. Knight, W. M. Z. W. Yunus, K. K. Ong, N. A. M. Kasim, N. A. Halim, S. A. M. Noor, A review of current advances in the detection of organophosphorus chemical warfare agents based biosensor approaches, *Sensing and Bio-Sensing Research* **26** (2019) 100305, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2019.100305>.
109. URL: <https://airsense.com/en/products/gda-personal> (15. 10. 2021.).
110. URL: <https://polimaster.eu/catalog/chemical-warfare-agent-detectors/combined-gamma-dosimeter-and-chemical-agent-detector-pm2012mb/> (17. 11. 2021.).
111. URL: <https://environics.fi/products/chempro100i/> (17. 11. 2021.).
112. URL: https://www.dote.osd.mil/Portals/97/pub/reports/FY2020/army/2020avcad.pdf?ver=3-gO72JW_O6o8x-XE-o2rDg%3D%3D (20. 10. 2021.).
113. URL: https://www.mitre.org/sites/default/files/pdf/laljer_jcad.pdf (20. 10. 2021.).
114. G. Sutlieff, L. Berthoud, M. Stinchcombe, Using Satellite Data for CBRN (Chemical, Biological, Radiological, and Nuclear) Threat Detection, Monitoring, and Modelling, *Surv. Geophys.* **42** (2021) 727–755, doi: <https://doi.org/10.1007/s10712-021-09637-5>.
115. N. Anđelić, Z. Car, M. Čanadija, NEMS Resonators for Detection of Chemical Warfare Agents Based on Graphene Sheet, *Math. Probl. Eng.* **2019** (2019) 6451861, doi: <https://doi.org/10.1155/2019/6451861>.

SUMMARY

Technologies Used for Field Detection of Chemical Warfare Agents: Part II – New Generation Detectors

Ivana Cetina, Dragutin Tušek, and Valentina Ključarić*

Shortly after introduction of commercial automatic chemical detectors, mostly based on ion mobility spectrometry technology, at the end of 20th century field devices using other chemical detection techniques (FTIR, Raman, GC-MS, surface acoustic wave, photoacoustic, electrochemical, biosensor and others) were developed. Among these techniques, portable GC-MS detectors provide very reliable qualitative and quantitative chemical analysis, but high cost of these devices, the complexity of operating with them and the complexity of sample preparation for analysis present a problem. Some chemical detection technologies cannot be used for the development of a reliable hand-held chemical detector, and not a single technique, for the time being, allows the development of a universal chemical detector. A potential solution is the development of a multi-sensor device that compensates negative sides of each of the sensors. This paper provides an overview of commercially available chemical detectors based on new generation detection technologies and an overview of scientific research focused on further development of detection with simpler, more reliable and preferably cheaper solutions is given.

Keywords

Chemical warfare agents, detection, identification, GC-MS, FTIR, Raman, LIDAR, photoacoustic spectroscopy, SAW, flame photometry

*Ministry of Defense of the Republic of Croatia,
Croatian Defense Academy "Dr. Franjo
Tudman", Center for Defense and Strategic
Studies "Janko Bobetko", CBRN Laboratory,
Ilica 256 b, 10 000, Zagreb, Croatia*

Review

Received December 6, 2021

Accepted December 23, 2021