

Tehnologije koje se primjenjuju za terensku detekciju bojnih otrova: I. dio – Kolorimetrija i spektrometrija ionske pokretljivosti

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

Detekcija bojnih otrova i toksičnih industrijskih kemikalija iznimno je važna za sigurnosne snage. Dugo se zasnivala na kolorimetrijskoj kemiji, a tek je razvoj elektronike omogućio automatizaciju i minijaturizaciju kemijske detekcije. Krajem 20. stoljeća na tržište su počeli dolaziti automatski kemijski detektori koji su se većinom temeljili na spektrometriji ionske pokretljivosti (IMS). Danas se kolorimetrijski detektori ponovno sve više upotrebljavaju zbog odlične selektivnosti i niske cijene te se razvijaju novi kromogeni reagensi. S druge strane razvoj IMS detektora fokusiran je na primjenu asimetričnog polja s obzirom na to da ono omogućava male dimenzije i veću osjetljivost detektora. U ovom radu, uz komercijalno dostupne kemijske detektore bazirane na tehnikama kolorimetrije i spektrometrije ionske pokretljivosti, dan je pregled znanstvenih istraživanja usmjerenih na daljnji razvoj tih tehnologija detekcije s ciljem povećanja selektivnosti i osjetljivosti.

Ključne riječi

Bojni otrovi, detekcija, identifikacija, kolorimetrija, IMS

1. Uvod

Pojam kemijskog oružja uključuje bojne otrove (engl. *chemical warfare agents*, CWA), prekursore za proizvodnju bojnih otrova te opremu za dostavu bojnih otrova na cilj (streljivo, improvizirane eksplozivne naprave i raspršivači).¹ Kao kemijsko oružje osim bojnih otrova mogu poslužiti i druge toksične kemikalije, posebno one koje se u velikim količinama upotrebljavaju i proizvode u industriji. Iako je temeljem Haške deklaracije iz 1899., Haške konvencije iz 1907. te Ženevskog protokola iz 1925. kemijsko oružje zabranjeno za upotrebu u ratu, to nije spriječilo masovnu uporabu tog oružja u Prvom svjetskom ratu.² Posebno je teške posljedice izazvala uporaba sumpornog iperita 1917. Srećom, tijekom Drugog svjetskog rata kemijsko oružje se većinom nije upotrebljavalo, ali se zato nakon njega i u vrijeme hladnog rata proizvodilo u velikim količinama. Vojne zalihe bojnih otrova većinom su se odnosile na sarin i sumporni iperit. Međunarodna zajednica postigla je 1993. u Parizu dogovor o uništenju kemijskog oružja temeljem Konvencije o zabrani kemijskog oružja (engl. *Chemical Weapons Convention*, CWC), koji kontrolira Organizacija za zabranu kemijskog oružja (engl. *Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons*).¹⁻⁶ Kako su smrtonosni bojni otrovi proizvedeni u velikim količinama, postoji mogućnost da sve zalihe nisu uništene jer u obzir treba uzeti činjenicu da neke zemlje nisu ratificirale CWC konvenciju pa tako niti pristupile uništavanju kemijskog oružja. Također, postoji i realna opasnost od starog odbačenog kemijskog oružja koje je diljem svijeta ostavljano, zakopavano ili bacano u jezera i mora. Od svih oružja za masovno uništenje upravo bojni otrovi predstavljaju najvjerojatnije te-

rorističko oružje jer su vrlo učinkoviti te ih je relativno lako proizvesti u improviziranom laboratoriju. Zbog navedenog i dalje postoji potreba za razvojem brze i učinkovite kemijske detekcije bojnih otrova u vidu (ručnih) prijenosnih detektora.

2. Bojni otrovi

Postoje različite podjele bojnih otrova (tablica 1), no u znanstvenoj i stručnoj praksi najzastupljenija je podjela prema toksičnom djelovanju. Bojni otrovi uglavnom su organski sintetski spojevi (slika 1), a na popis zabranjenih tvari u CWC konvenciji uvršteni su i neki prirodni toksini.¹⁻⁸ Iako je istraživanja mogućnost uporabe bojnih otrova u medicinske, poljoprivredne i druge industrijske svrhe najopasniji, bojni otrovi poput živčanih i kožnih nemaju druge primjene osim znanstvene.

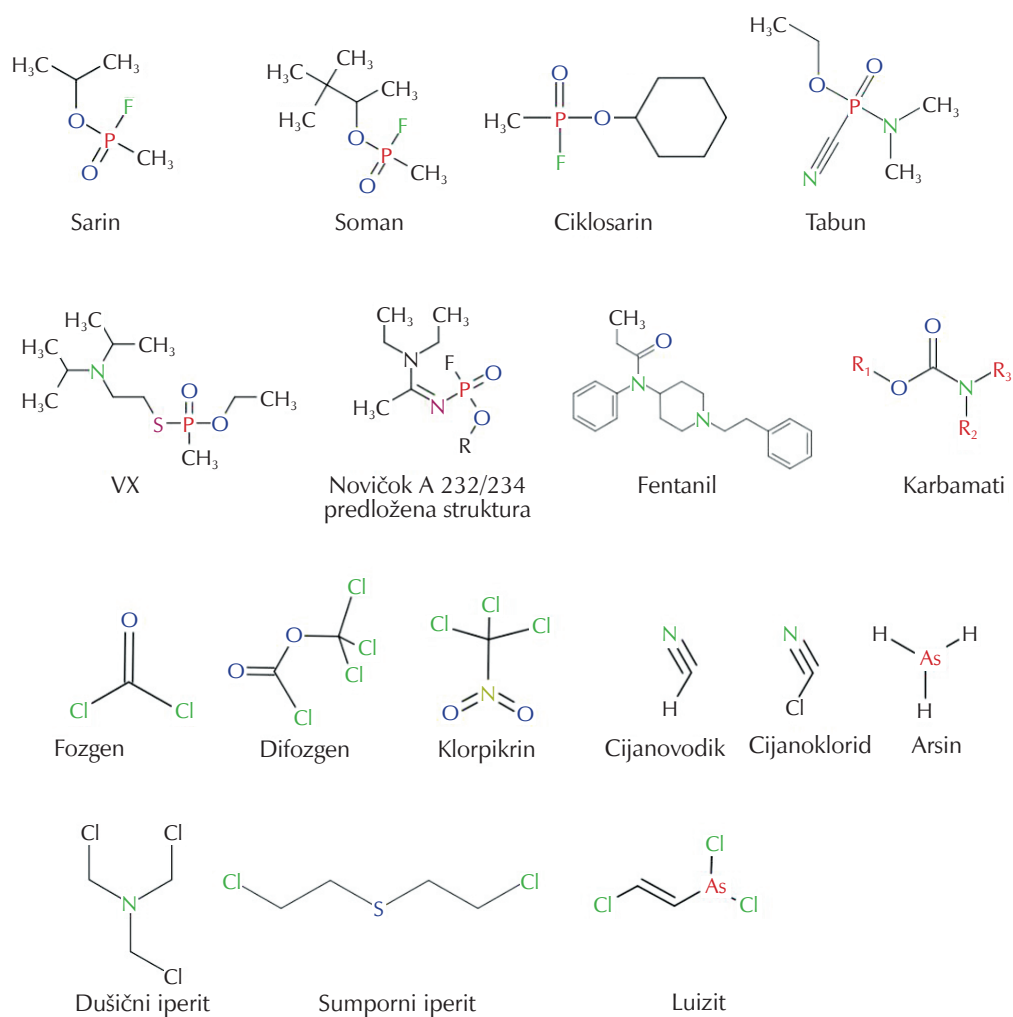
Osim fozgena i klora koji su u plinovitom stanju, na sobnoj temperaturi svi živčani i kožni bojni otrovi su tekućine koje su ili jako hlapljive (nepostojani bojni otrovi) ili slabo hlapljive (postojani bojni otrovi). Od smrtonosnih bojnih otrova (tablica 2), zbog izrazite toksičnosti te pogodnosti za ratnu i terorističku uporabu, najznačajniji su živčani i kožni bojni otrovi. Živčani bojni otrovi (organofosfati) uobičajeno se dijele u dvije grupe: G- i V-tip. Glavni uzrok toksičnosti organofosfatnih spojeva njihovo je inhibicijsko djelovanje na acetilkolinesterazu (ključni enzim u prijenosu živčanih impulsa).¹⁻⁵

Kožni bojni otrovi djeluju toksično na tkivo s kojim dođu u dodir (koža, dišni i probavni sustav), a u dodiru s očima uzrokuju sljepilo. Nakon dodira s kožnim bojnim otrovi, kontaminirana osoba je do nekoliko sati u latentnom

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

Tablica 1 – Prikaz različitih podjela bojnih otrova^{1,3}
 Table 1 – Review of different classifications of CWA^{1,3}

Podjela bojnih otrova prema:				
Toksičnom djelovanju	Postojanosti	Namjeni	Fizičkim svojstvima	Vojnoj uporabi
1. živčani 2. kožni 3. krvni 4. zagušljivci 5. kihavci 6. suzavci 7. psihokemijski	1. postojani 2. nepostojani	1. smrtonosni 2. onesposobljavajući	1. čvrsti 2. tekući 3. plinoviti 4. aerosolni	1. ofanzivni 2. defanzivni 3. biljni



Slika 1 – Kemijske formule nekih bojnih otrova
 Fig. 1 – Chemical formulas of some CWA

razdoblju u kojem se ne javljaju nikakvi simptomi trovanja. Nakon latentnog razdoblja javljaju se plikovi iz kojih nastaju otvorene rane koje nikako ili teško zarastaju te uzrokuju teške sekundarne infekcije. Krvni bojni otrovi, kao i zagušljivci, proizvode se i upotrebljavaju u velikim količinama u industriji. Zbog nepostojanosti u vidu kratkoće zadržavanja na otvorenom prostoru nisu pogodni za vojnu

uporabu, ali mogu se upotrebljavati u terorističke svrhe, što potvrđuje nedavna uporaba klora u ratu u Siriji. Od nove četvrte generacije bojnih otrova, tzv. netradicionalnih agensa, najpoznatiji su novičok, karbamati i fentanil.^{9,10} Iako postoji inicijativa da se karbamati i fentanil stave na CWC popis, to se još nije dogodilo.^{11,12}

Tablica 2 – Podjela i pregled glavnih predstavnika smrtonosnih bojnih otrova^{1,3-5}Table 2 – Classification and review of the main lethal CWA^{1,3-5}

Naziv	Vojna oznaka
Živčani bojni otrovi	
Tabun	GA
Sarin	GB
Soman	GD
Ciklosarin	GF
VX zapadni	VX
VR ruski	VR (RVX)
VC kineski	VC (CVX)
Kožni bojni otrovi	
Sumporni iperit (H)	HD
Dušični iperiti	HN-1, H-2, H-3
Luiziti (HL)	L-1, L-2, L-3
Krvni bojni otrovi	
Cijanovodik	AC
Cijanoklorid	CK
Arsin	SA
Zagušljivci	
Fozgen	CG
Difozgen	DP
Klorpikrin	PS
Klor	CL
Netradicionalni bojni otrovi	
Novičok	
Karbamati*	
Fentanil*	

*ne nalaze se na popisima CWC konvencije

3. Detekcija bojnih otrova i toksičnih industrijskih kemikalija

Detekcija bojnih otrova započela je s početkom njihove masovne uporabe u Prvom svjetskom ratu. Prva vrsta detekcije bile su organoleptičke metode poput mirisa, gdje je ovisno o čistoći uzorka sumporni iperit mirisao na senf ili češnjak, a fozgen na pokošeno sijeno. Nadraživanje sluznice grla, nosa i očiju također su bili indikatori koji su ukazivali na primjenu bojnog otrova na bojištu. Te metode su naravno bile opasne jer su zahtijevale ljudsku izloženost bojnom otrovu. Jedna od vrsta detekcije bilo je i korištenje životinja (poput ptica) koje su, zbog manje tjelesne mase i veće osjetljivosti na otrove ili zbog razvijenijih osjetila, prije ljudi reagirale na prisutnost bojnih otrova. Ne treba naglašavati koliko je bilo važno na vrijeme detektirati uporabu bojnih otrova i brzo uzbuniti postrojbe kako bi se vojnici pravodobno zaštitili.^{3,13,14} Veliki ljudski gubici nastali djelovanjem sumpornog iperita te nemogućnost njegove brze i

sigurne detekcije osvijestili su potrebu za razvojem brzih i pouzdanih kemijskih detektora za bojne otrove. Jedan od prvih razvijenih detektora bio je "svjetiljka za ispitivanje plamena bakra", a detektirao je samo prisutnost sumpornog iperita. Francuzi su prvi došli na ideju da razviju automatski detektor, no iako je ideja bila revolucionarna, tadašnji stupanj razvoja kemijske detekcije i tehnologije nije omogućio razvoj učinkovitog uređaja. Dugo vremena detekcijom se utvrđivao mali broj najopasnijih bojnih otrova koji su se pretežno detektirali kolorimetrijski. Tijekom vremena tehnologija se razvijala, te je omogućila minijaturizaciju i automatizaciju procesa detekcije, a moderni kemijski detektori većinom imaju mogućnost detekcije i identifikacije svih bojnih otrova i velikog broja drugih opasnih kemikalija kao što su toksične industrijske kemikalije (engl. *toxic industrial chemicals*, TIC), narkotici, i eksplozivi.^{3,13}

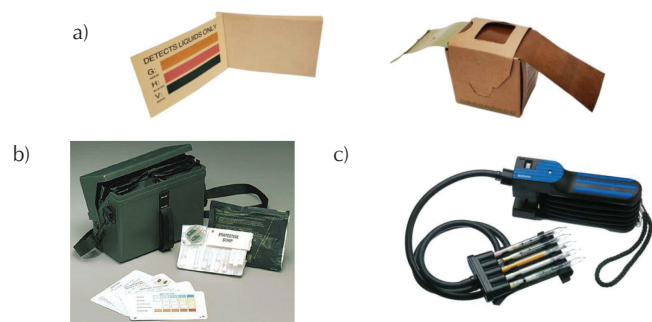
Sposobnost detekcije definiraju osjetljivost (sposobnost otkrivanja i razlikovanja ciljanog analita u najnižoj mogućoj koncentraciji), selektivnost (sposobnost reagiranja na ciljani analit), granica pouzdane detekcije (engl. *limit of detection*, LOD), vrijeme odziva detektora, udio lažno pozitivnih rezultata te sposobnost kvantitativne analize i identifikacije. Najvažnija svojstva su selektivnost i osjetljivost koji moraju biti u nekom vidu ravnoteže. Ako detektor ima visoku selektivnost, a malu osjetljivost, vrlo teško će na vrijeme detektirati prisutnost opasnih kemikalija. S druge strane, ako detektor ima malu selektivnost i visoku osjetljivost, imat će velik broj lažno pozitivnih rezultata. Učestalost krivog odziva (lažno pozitivni ili negativni rezultati) jedan je od vrlo važnih faktora u odabiru detektora jer oslanjanje na pogrešne rezultate analize utječe na pravilno i pravodobno donošenje odluka te može voditi do niza krivih procjena i postupaka. Kod određenih kemijskih detektora koji se primjenjuju u vojsci i civilnim hitnim službama učestalija je pojava lažno pozitivnih rezultata zbog kemijske sličnosti pojedinih kemijskih spojeva s bojnim otrovima. Kemijski detektori, primjerice, često "zamijene" organofosfatne pesticide sa živčanim bojnim otrovima.¹⁵⁻²⁰

Detekcija i identifikacija bojnih otrova i toksičnih industrijskih kemikalija kao i njihovo praćenje u realnom vremenu zahtijevala je razvoj stabilnih, brzih, učinkovitih, osjetljivih i selektivnih senzorskih uređaja koji mogu kako u vodi tako i u zraku detektirati koncentracije rizične po zdravlje (mg/l i niže). Idealni detektor mora imati mogućnost detekcije velikog broja opasnih tvari (bojni otrovi, prekursori za bojne otrove, TIC, eksplozivi, narkotici), biti malih dimenzija, prenosiv, robustan i otporan na vremenske uvjete, imati malu potrošnju energije, lako se kalibrirati u terenskim uvjetima, imati kratko vrijeme potrebno od paljenja detektora do početka detekcije, imati brzo vrijeme odgovora, imati mogućnost slanja podataka na daljinu te biti jednostavan za rukovanje i interpretaciju rezultata analize. Primjenjivost određenog detektora ovisi o metodi i tehnici detekcije kao i o vrsti te agregatnom stanju bojnog otrova i TIC-a.¹⁵ Većina komercijalno dostupnih detektora primjenjuje prilagođene tehnike koje se primjenjuju u analitičkoj kemiji: kolorimetriju, spektrometriju ionske pokretljivosti (engl. *ion mobility spectroscopy*, IMS), plamenu fotometriju, infracrvenu (engl. *infrared*, IR) i Raman spektroskopiju, površinski akustični val (engl. *surface acoustic wave*, SAW), fotoionizaciju (engl. *photoionisation*, PI), plamenu

ionizaciju (engl. *flame ionisation*, FI), elektrokemijske senzore i vezani sustav plinske kromatografije i masene spektrometrije (engl. *gas chromatography – mass spectrometry*, GC-MS). Detektori toplinske vodljivosti (engl. *thermal conductivity detectors*, TCD) također su primjenjivi za detekciju bojnih otrova, no nemaju primjenu u obliku ručnog detektora, već kao detektor u sustavu za plinsku kromatografiju. TCD je nedestruktivni oblik detekcije, a radi na principu prepoznavanja razlike u toplinskoj vodljivosti čistog plina nosača i onog koji sadrži uzorak. Dobivena promjena toplinske vodljivosti proporcionalna je vrijednosti koncentracije uzorka. Kao senzorski element u TCD-u se upotrebljava ili grijana metalna žica ili termistor (električni termootpornik) od nekog poluvodičkog metalnog oksida, a senzor kao dio električnog kruga Wheatstoneova mosta može raditi u uvjetima konstantne vrijednosti struje, napona ili temperature.^{21,22} Iako su sve navedene tehnike znatno napredovale kod primjene za detekciju bojnih otrova i TIC-a, svaka ima svoje prednosti i mane te i dalje postoji potreba za poboljšanjem njihovih performansi kod (ručnih) prijenosnih detektora.

3.1. Kolorimetrija

Između dvaju svjetskih ratova započeo je razvoj vojnih kemijskih detektora koji su se većinom temeljili na kolorimetriji.¹³ Tijekom Drugog svjetskog rata britanski kemičari razvili su detekcijske papiriće koji su promjenom boje utvrđivali prisutnost sumpornog iperita.¹³ To revolucionarno otkriće jeftinog i pouzdanog detekcijskog sredstva razvijano je nakon rata i za druge skupine bojnih otrova te se slični detekcijski papirići i danas široko upotrebljavaju u mnogim vojskama diljem svijeta.^{13,21} Kolorimetrijska detekcija spada u tehniku “mokre” kemije, a temelji se na specifičnoj kemijskoj reakciji između bojnog otrova ili TIC-a s odgovarajućom otopinom ili spojem, pri čemu dolazi do promjene boje. Često se osim detekcije, ovisno o intenzitetu promjene boje, može procijeniti i koncentracija ciljane spoja. Odgovarajući kromogeni reagensi uglavnom se vežu na inertne nosače ili se nalaze u ampulama, a najčešće se upotrebljavaju u formi papirića ili staklenih cjevčica (slika 2). Njihova prednost su jednostavnost uporabe koja



Slika 2 – Primjeri kolorimetrijskih detektora: a) M8 detekcijski papir i M9 detekcijska traka, b) M-256A1 komplet i c) Dräger CDS komplet^{30–32}

Fig. 2 – Examples of colorimetric detectors: a) M8 detection paper and M9 detection tape, b) M-256A1 kit, and c) Dräger CDS kit^{30–32}

ne zahtijeva veliku vještinu ili poznavanje kemije, niska cijena, ne zahtijevaju održavanje i kalibraciju, relativno brzo daju informaciju o uzorku, imaju velika selektivnost te mogućnost detekcije $\mu\text{g l}^{-1}$ koncentracija. Međutim najčešće se oslanjaju na vizualno uočavanje promjene boje, što je problem u uvjetima ograničenog osvjetljenja i kod osoba koje imaju određeni stupanj sljepoće na neku boju.^{3,8,22–25} Kolorimetrijski detektori pomalo su izašli iz uporabe početkom 1990-ih kad ih zamjenjuju moderniji automatski kemijski detektori, no zbog odlične selektivnosti i niske cijene danas se ponovno upotrebljavaju u velikoj mjeri te se razvijaju novi kromogeni reagensi i uvodi automatizacija procesa analize.^{22,24–29}

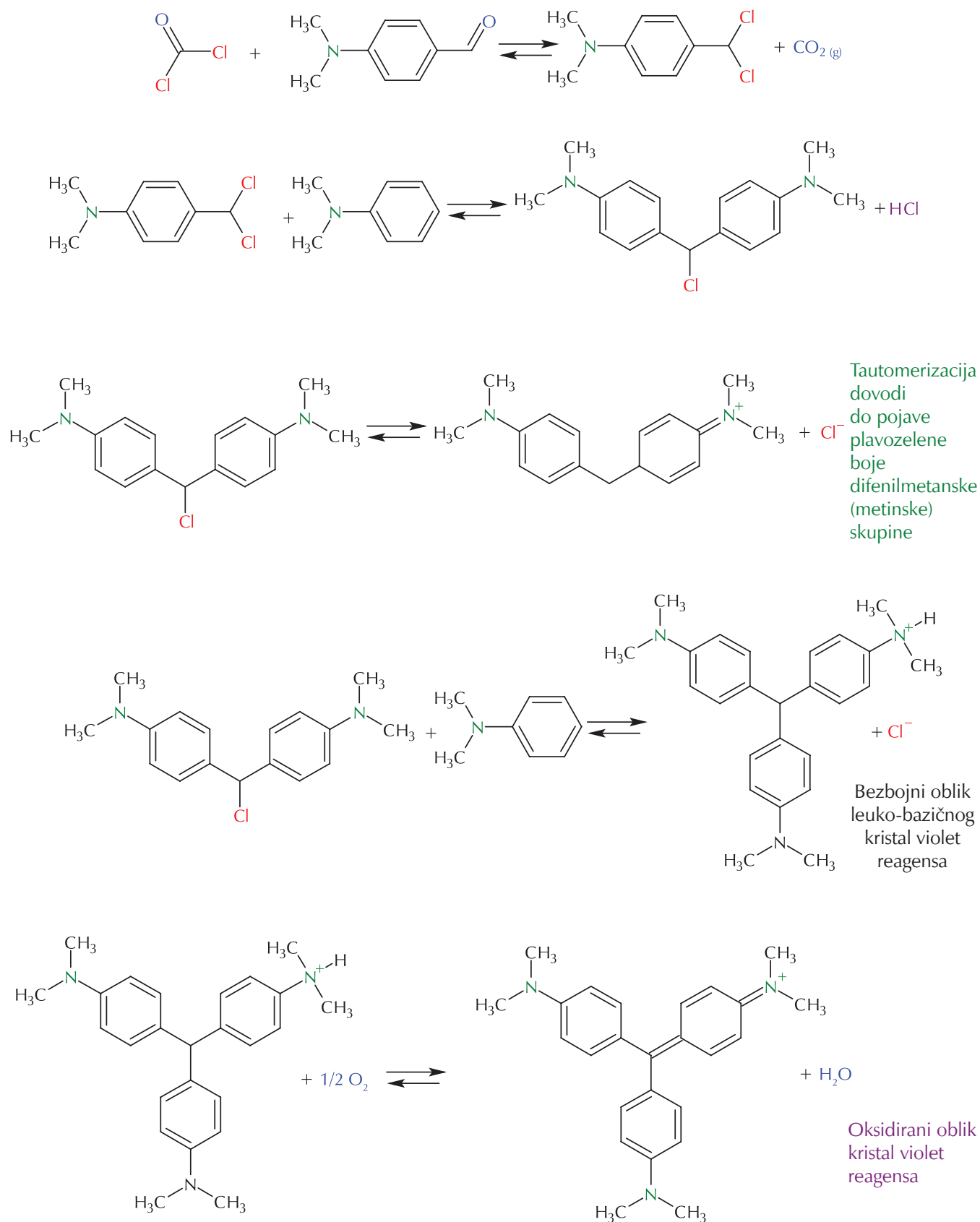
Kolorimetrijsko određivanje fozgena i difozgena u zraku najčešće se temelji se na reakciji fozgena s tzv. Harrisonovim reagensom, *p*-dimetilaminobenzaldehidom i *N,N*-dimetilnilinom (slika 3).²² Tijekom reakcije dolazi do pojave plavo-zelene boje difenilmetsanske (metinske) skupine i oksidiranog oblika kristal violet reagensa. S ovim reagensima reagiraju i HCl, NO_x, kloropikrin i adamsit, pri čemu nastaje žuta boja.

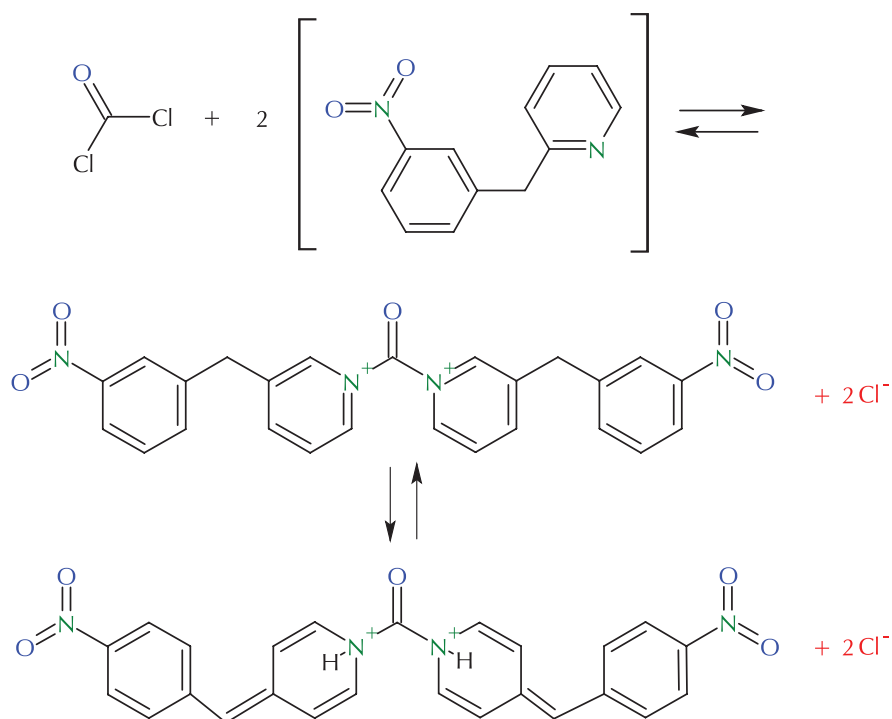
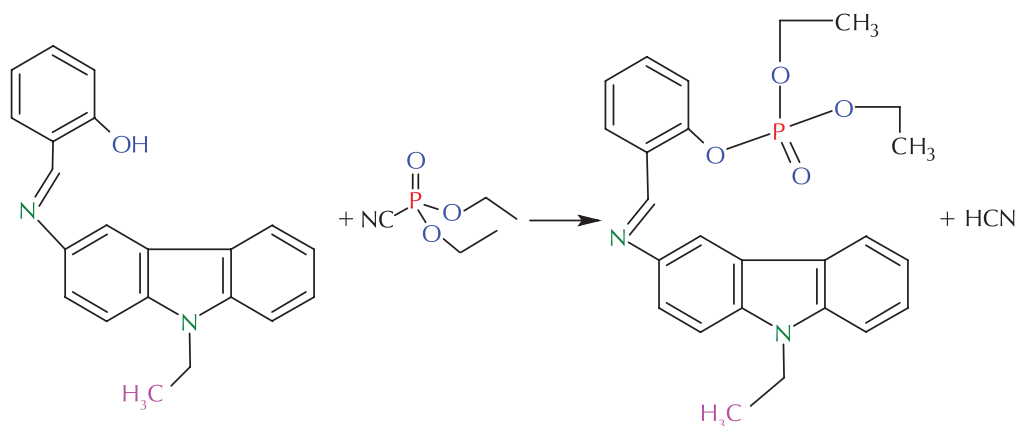
Fozgen se također dokazuje i reakcijom s 4-(*p*-nitrobenzil)piridinom (slika 4) i *N*-fenilbenzilaminom, pri čemu nastaje crveno obojenje.^{22,29}

Detekcijske cjevčice uobičajeno mogu detektirati samo jedan bojni otrov, no postoje i kompozitne cjevčice koje sadrže više slojeva i mogu detektirati veći broj bojnih otrova. Time je omogućena znatno brža detekcija jer nije potrebno rabiti različite cjevčice. Tako je razvijena cjevčica koja omogućava istodobno određivanje fozgena (reakcijom prikazanom na slici 3), cijanovodika (HCN) i cijanoklorida, a debljina nastalog obojenog sloja proporcionalna je s koncentracijom bojnog otrova. Kod cjevčice je unaprijeđen detekcijski limit te za fozgen iznosi 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$.^{29,33}

Najnovija istraživanja usmjerena su na razvoj novih specifičnih kemosenzora. Istraživanje *Kundua i sur.*³⁴ rezultiralo je razvojem CSI (engl. *carbazole-salicylaldehyde based imine*) kemosenzora. Senzor se sastoji od derivata karbazol-salicilaldehida koji je vezan na papirni nosač te nakon reakcije s dietil-cijanofosfonatom (slika 5), koji se zbog slične kemijske strukture upotrebljava kao simulant živčanih bojnih otrova, prelazi iz bezbojne u tamno žutu formu.

*Pitschmann i sur.*³⁵ razvili su detekcijski papir koji se sastoji se od celuloznog nosača zasićenog čistim ditienbenzotropom monomerom, koji je kromogeni kemosenzor osjetljiv na G-tip živčanih bojnih otrova, luizit i difozgen. Monomer ditienbenzotropom također su upotrebljavali i u kombinaciji s *o*-fenilendiaminpirininom s kojim se postiže veći sjaj obojenja i smanjuje utjecaj interferencija. Problem negativnog utjecaja vode na detekcijski papir riješili su hidrofbnom impregnacijom celulozne površine Colophon smolom, koja sprječava doticaj kemosenzora s vodom, a omogućava doticaj s bojnim otrovom. Također su pokazali i da, ako se doda Bromocresol Green pH indikator, onda je, uz zadržavanje visoke stabilnosti, moguća i detekcija V-tipa živčanih bojnih otrova te dušičnog iperita. Dio istog istraživačkog tima pod vodstvom *Lobotke* pokazao je mogućnost uporabe obojanih metalnih koordinacijskih kompleksa aluminon/Fe³⁺ i eriokrom cijanin R/Cu²⁺ za de-

Slika 3 – Reakcija fosgena s *p*-dimetilaminobenzaldehidom i *N,N*-dimetililanilnom²²Fig. 3 – Reaction of phosgene with *p*-dimethylaminobenzaldehyde and *N,N*-dimethylaniline²²

Slika 4 – Reakcija fosgena s 4-(p-nitrobenzil)piridinom²²Fig. 4 – Reaction of phosgene with 4-(p-nitrobenzyl)pyridine²²Slika 5 – Reakcija CSI kemosenzora i DCNP-a³⁴Fig. 5 – Reaction of CSI chemosensor with DCNP³⁴

tekciju G-tipa živčanih bojnih otrova i luizita.³⁶ Osim detekcijskog papira, razvili su i drugu generaciju cjevčica za detekciju fosgena i difosgena u zraku u koncentracijama nižim od onih koje su akutna opasnost za zdravlje. Staklene cjevčice su punili peletima napravljenim od smjese mikrokristalne celuloze i magnezijeva/aluminijeva metasilikata obrađenima odgovarajućim monoterpenom (kamfor, mentol) da bi se povećala poroznost i specifična površina, te impregniranim specifičnim reagensom na osnovi *o*-fenilendiaminpironina.³³

Novija istraživanja iz područja kolorimetrije, posebno u detekciji živčanih bojnih otrova, usmjerena su primjeni koncepta na osnovi supramolekulskog pristupa koji koristi

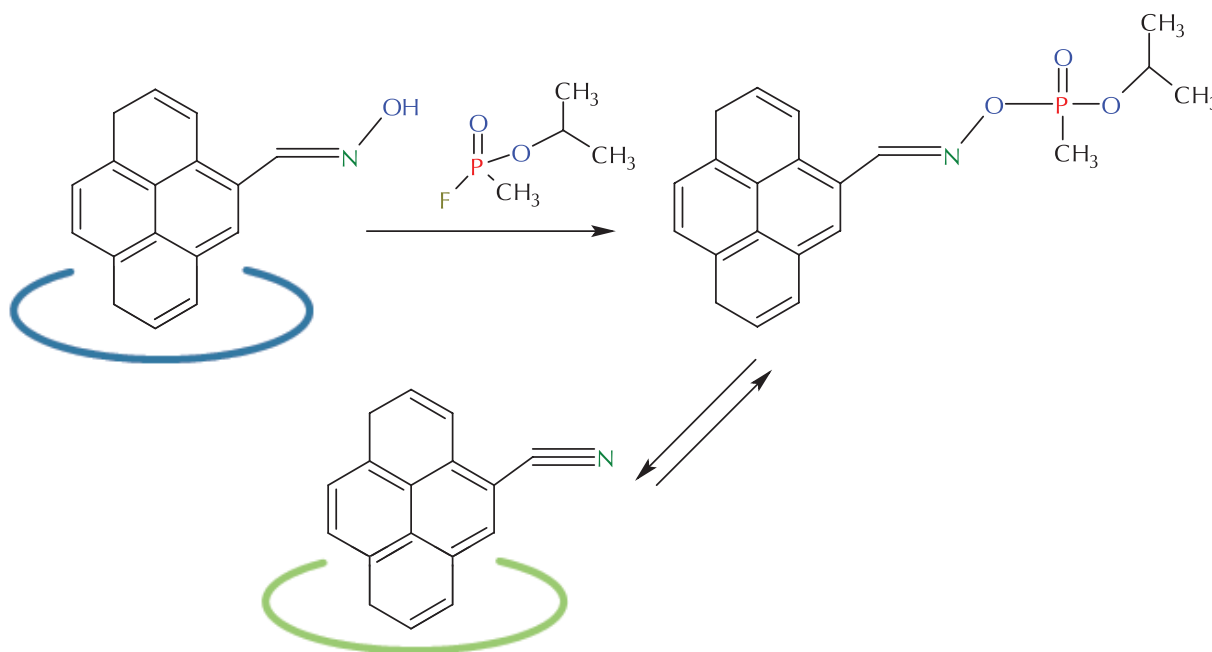
nekovalentne interakcije.³⁷ Taj koncept omogućava razvoj kolorimetrijskih senzora reverzibilnih i multifunkcionalnih sposobnosti. Supramolekulski senzori omogućavaju ugradnju metalnih iona u komplekse i primjenu njihovih jedinstvenih svojstava. *Dennison i Johnston* u svojem radu³⁸ su prikazali uspješnu primjenu senzora koji sadrže komplekse s trovalentnim ionima lantanida za detekciju živčanih bojnih otrova. S druge strane, *Puglisi i sur.* razvili su i testirali supramolekulski senzor na osnovi dvaju derivata naftalimida koji sadrži etanolaminsku skupinu: senzor koji sadrži derivat s dvije etanolaminske skupine pokazao je odličnu osjetljivost i selektivnost prema bojnim otrovima.³⁹ *Kumar i sur.* su pak otkrili da se kombinacijom triju supramolekulskih sondi (skuarainske – SQ, ferocenske – Fc i luminolske

– LH2) na sobnoj temperaturi može postići detekcija svih bojnih otrova.⁴⁰

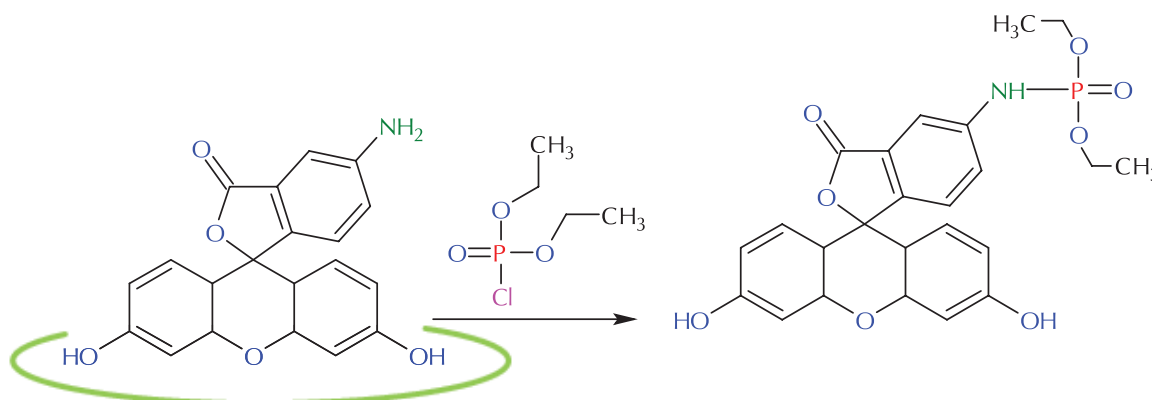
Za fluorescencijsku detekciju bojnih otrova najčešće se upotrebljavaju organometalni spojevi koji imaju odgovarajući metalni ion i ligand koji fluorescira. Prilikom detekcije bojnih otrova dolazi do kompetitivnog vezanja bojnog otrova na metalni ion, pri čemu dolazi do otpuštanja fluoresciraćeg liganda i promjene boje. Metalni kompleks upotrebljava se unošenjem u polimernu matricu ili adsorpcijom na silikagel ili filter-papir. Primjer su kompleksi koji imaju Zn^{2+} , Eu^{3+} i La^{3+} metalni ion te 2,6-bis(1'-metilbenzimidazolil) ligand. Osim organometalnih kompleksa upotrebljavaju se i nukleofili na osnovi dušika, kao što su kinolin, piridin, Schiffove baze, amini i kinoksalin, nukleofili na osnovi kisika, kao što su fenoli i oksimi kao i kombinacija bifunkcionalnih nukleofila koji sadrže i dušik i kisik. Ti nukleofili

upotrebljavaju se nanoseni u matricu od poli(etilen-oksida), adsorbirani na mikrokuglice stakla ili filter-papir te u obliku tankog filma.^{41,42} Kod fluorescencijske detekcije bojnih otrova u obzir se mora uzeti moguća prisutnost kiselina koje u mikromolarnim koncentracijama mogu uzrokovati lažno pozitivni rezultat.⁴³ Na slici 6 prikazan je jedan od primjera fluorescencijske detekcije živčanih bojnih otrova na osnovi piren-1-karbaldehid *O*-*tert*-butildimetilsilil oksima koji su razvili Lee i sur.⁴⁴

Vrlo su zanimljiva i istraživanja iznimno brze fluorescentne "On-Off" detekcije simulanata sarina i somana (kao što je dietil klorofosfat, DCP) na temelju samohodnih Si/Pt Janus mikromotora obloženih fluoroforom fluoresceinaminom (FLA). Mikromotor u kombinaciji s FLA bojom omogućava ubranu detekciju živčanih bojnih otrova koji u svojoj strukturi imaju halogenide (slika 7).⁴⁵



Slika 6 – Primjer fluorescencijske detekcije živčanih bojnih otrova⁴⁴
Fig. 6 – Example of fluorescent detection of nerve CWA⁴⁴



Slika 7 – Reakcija mikromotora obloženog FLA fluoroforom s DCP simulantom⁴⁵
Fig. 7 – Reaction of FLA fluorophore coated micromotor with DCP simulant⁴⁵

Za kolorimetrijsku detekciju također se upotrebljavaju i enzimi koji specifičnom biokemijskom reakcijom reagiraju s bojnim otrovima. Iako je kod svih komercijalnih sredstva na osnovi enzima patentom zaštićen i nepoznat točan sastav, znamo da su kod organofosfatnih spojeva (živčani bojni otrovi) najzanimljiviji enzimi koji uzrokuju njihovu hidrolizu. Takve enzime klasificiramo kao hidrolaze fosforinhi triestera (engl. *phosphoric triester hydrolases*, PTH) koji se prema specifičnoj reakciji dijele na arildialkilfosfataze (EC 3.1.8.1) koje cijepaju P–O, P–S i P–N veze i upotrebljavaju se za GA i GB agense te na diizopropilfluorofosfataze (EC 3.1.8.2, engl. *diisopropyl fluorophosphatase*, DFP) koje cijepaju P–F i P–CN veze i upotrebljavaju se za GD i GF agense, dok se za VX upotrebljava butirilkolinesteraza (EC 3.1.1.8).⁴⁶ Za kožne bojne otrove HD i HN upotrebljavaju se haloalkandehalogenaze (EC 3.8.1.5), za krvni bojni otrov HCN upotrebljava se cijanid sumporne transferaze (EC 2.8.1.1) te cijano-L-alanin sintaze (EC 4.4.1.9) i cijanidoksigenaze za CK, a za suzavce 2-kloracetofenon i o-klorbenzilidenmalononitril (CS) upotrebljava se glutation S-alken-transferaze (EC 2.5.1.18).⁴⁷ Dobra strana enzimske detekcije je što je nedestruktivna te omogućava kasniju provedbu ekstrakcije i GC-MS analize uzorka. Negativna strana je kratka stabilnost i aktivnost enzima, no taj problem riješen je uporabom protein-polimer konjugata odnosno kovalentnim vezanjem enzima u polimernu mrežu pomoću funkcionalnih skupina na površini enzima.⁴⁸ Najčešće se upotrebljava u obliku spreja u kojem se tekućina reagensa priprema neposredno prije uporabe. Na slici 8 nalazi se primjer takvog spreja koji omogućava detekciju G- i V-tipa živčanih bojnih otrova i HD kožnog bojnog otrova u sub-mikrogramskim količinama. Osim detekcije takav sprej omogućava praćenje i smanjenje širenja kontaminacije te se upotrebljava i za provjeru učinkovitosti procesa dekontaminacije.



Slika 8 – FLIR Agentase C2⁴⁹
Fig. 8 – FLIR Agentase C2⁴⁹

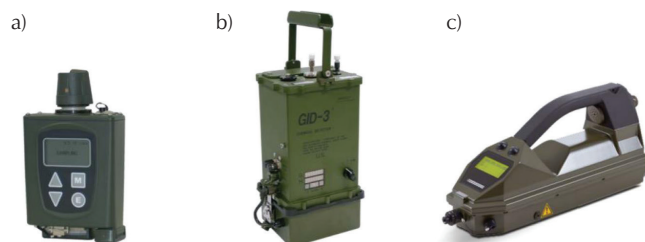
Yue i sur. prikazali su istraživanja senzorske primjene nanočestica za kolorimetrijsku detekciju bojnih otrova te odličnu sposobnost primjene Au nanočestica s odgovarajućim funkcionalnim skupinama.⁵⁰ Tuccitto i sur. razvili su nanosenzor na osnovi ugljikovih nanočestica s kovalentno vezanim etanolaminom koji stupa u interakciju sa živčanim bojnim otrovima. Takvi nanosenzori osiguravaju još veću osjetljivost te imaju mogućnost detektiranja živčanih bojnih otrova u vodi u koncentracijama nižim od $\mu\text{g l}^{-1}$ te

u zraku u koncentracijama nižim od mg l^{-1} .⁵¹ Također su upotrebljavane i nanočestice FeO (FeONP) modificirane s poli(metakrilna kiselina-ko-etilen-glikol dimetakrilatom), koji omogućava vezanje bojnog otrova na površinu nanočestica. S druge strane istraživana je mogućnost primjene kemijskih senzora na osnovi debelih filmova napravljenih od različitih poluvodičkih metalnih oksida u praškastom nanokristalnom obliku. Primjeri upotrebljivanih poluvodičkih metalnih oksida su SnO_2 , WO_3 , In_2O_3 , CuO i Y_2O_3 s veličinama čestica 20 – 80 nm i s aktivnim površinama 15 – 40 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.⁵²⁻⁵⁴ Ipak, kod nanočestica postavlja se pitanje opravdanosti njihove primjene jer rezultati istraživanja pokazuju izrazit potencijalno negativan utjecaj na ljudsko zdravlje (citotoksičnost) i okoliš.⁵⁵ Osim nanočestica metala i metalnih oksida, razvoj senzora za detekciju toksičnih plinova ide u smjeru primjene organometalnih mreža (engl. *metal-organic framework*).⁵⁶⁻⁵⁸ Primjer je istraživanja *Abuzalata i sur.*, koji su sintetizirali Zr(IV)-benzen-trikarboksilat organometalnu mrežu unutar čijih šupljina je ugrađen fluorescein koji omogućava detekciju 2-kloroetil-sulfida, simulanta iperita, do koncentracije 50 $\mu\text{g l}^{-1}$.⁵⁹

Noviji pristup kolorimetrijske detekcije uključuje automatizaciju procesa i razvoj detektora s nizom različitih kolorimetrijskih senzora. Nakon što se takav senzor izloži sumnjivoj tvari (bojnom otrovu) nastale promjene boja u kolorimetrijskim nizovima analiziraju se matematičkom računalnom analizom te se uspoređivanjem s bazom podataka brzo dolazi do vrlo pouzdanih rezultata. *Davidson i sur.* su, primjerice, razvili potpuno automatiziranu metodu za analizu i interpretaciju niza koji se sastoji od 73 različitih indikatora.⁶⁰

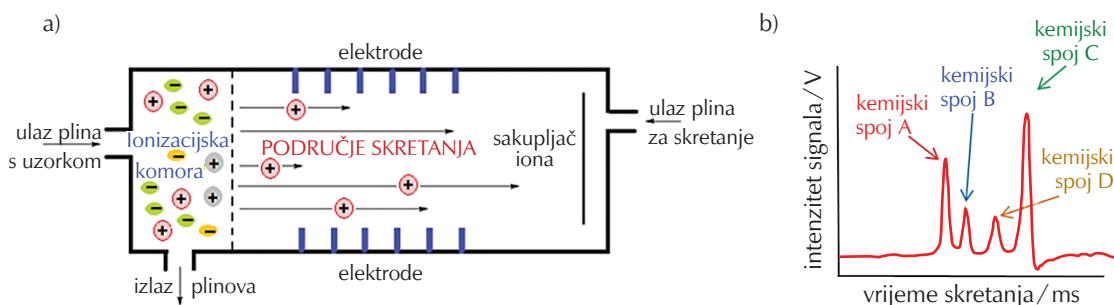
3.2. Spektrometrija ionske pokretljivosti

Automatski kemijski detektori koji su počeli zamjenjivati kolorimetrijske detektore većinom su se temeljili na IMS spektrometriji. Razvoj mikroprocesne elektronike omogućio je konstrukciju lakih mobilnih automatskih detektora pa na tržištu dolazi do pojave prvog monitora kemijskih agensa (engl. *Chemical Agent Monitor – CAM*) koji se temeljio na patentu iz Ujedinjenog Kraljevstva iz 1984. godine.¹³ Danas se upravo ti ručni kemijski detektori najčešće upotrebljavaju u vojsci i hitnim službama, a moderni IMS detektori (slika 9) omogućuju detekciju bojnih otrova, narkotika, eksploziva i čitavog niza TIC-a.⁶¹⁻⁶⁴



Slika 9 – Primjeri IMS detektora: a) LCD 3.3, b) GID-3, c) RAID-M100Plus⁶⁵⁻⁶⁷

Fig. 9 – Examples of IMS detectors: a) LCD 3.3, b) GID-3, c) RAID-M100Plus⁶⁵⁻⁶⁷



Slika 10 – Shematski prikazi IMS detektora (a) i IMS spektra (b)

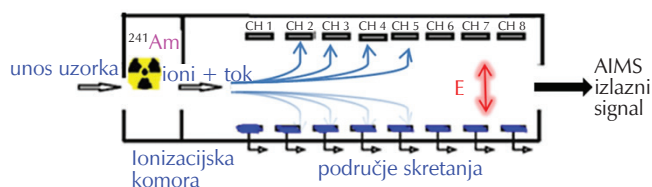
Fig. 10 – Schematic presentations of: a) IMS detector, and b) IMS spectra

IMS omogućava detekciju bojnih otrova temeljem odvajanja ioniziranih molekula uslijed razlike u masi, naboju i pokretljivosti u plinskoj fazi. IMS detektor usisava plinoviti uzorak koji zatim prolazi kroz membranska molekulska sita na kojima se odvajaju nečistoće poput prašine i vodena para od analita. Analit zatim ulazi u ionizacijsku komoru gdje se pri atmosferskim uvjetima ionizira. Kao izvor za ionizaciju, zbog svoje stabilnosti, najčešće se upotrebljavaju radioaktivni izotopi ^{63}Ni , koji je beta emiter, i ^{241}Am , koji je alfa emiter. No ionizacija može biti izazvana i djelovanjem fotona, plamenom, korona ionizatorom, elektroraspršenjem (engl. *electrospray ionisation*, ESI) te matricom potpomognutom ionizacijom laserskom desorpcijom (engl. *matrix assisted laser desorption ionisation*, MALDI).⁶⁸ Najnovija generacija ručnih IMS detektora ne upotrebljava radioaktivne izvore i temeljena je na analizatoru masa koji mjeri vrijeme leta, ToF IMS (engl. *time of flight ion mobility spectrometry*), u negativnom ionskom modu.⁶⁹ Nakon ionizacije nastali ioni u pulsevima putuju kroz područje za odjeljivanje iona na koje djeluje homogeno električno polje te dolazi do skretanja i odvajanja iona zbog razlike u njihovoj pokretljivosti na koju utječu masa, veličina i oblik iona. Nakon odvajanja ioni dolaze na Faradayevu ploču (slika 10a). Dobiveni spektar (slika 10b) sadrži sve ionske spektre i karakterističan je za svaki kemijski spoj.^{70,71}

Ti detektori imaju granicu detekcije bojnih otrova u području niskih koncentracija ($\mu\text{g l}^{-1}$) uz vrijeme odziva od nekoliko sekundi. Negativna strana im je loša selektivnost te mogućnost zasićenja detektora previsokim koncentracijama uzorka, što kao posljedicu ima dugo vrijeme pročišćavanja instrumenta prije nego je spreman za novu detekciju. Također, temperatura, tlak i važnost zraka znatno utječu na rad tih detektora, a ako je uzorak smjesa spojeva, rezultati se često ne mogu interpretirati. Sve navedeno znatno utječe na rad detektora i uzrokuje učestalu pojavu lažnih pozitivnih rezultata. Ipak, IMS u kombinaciji s mikroekstrakcijom na čvrstoj fazi (engl. *solid phase microextraction*) brza je i pouzdana metoda za analizu bojnih otrova koja omogućava i analizu bojnih otrova u uzorcima tla.^{21,61,70,72–74}

Selektivnost IMS detektora ograničena je duljinom cijevi za skretanje iona te su istraživanja ponajviše usmjerena rješavanju tog problema. Općenito IMS detektore dijelimo na konvencionalne, aspiracijske (engl. *aspiration IMS*, AIMS) i one s asimetričnim poljem (engl. *field asymmetric IMS*, FAIMS). Za razliku od konvencionalnog IMS-a, kod AIMS-a

se ionizacija provodi u okolišnim uvjetima u prisutnosti relativno velike količine vode. Ioni putuju duž ortogonalnog električnog polja u kojem se usmjeravaju na višestruke kanale koji se nalaze na sabirnoj elektrodi (slika 11). Dobra strana AIMS-a je da omogućava znatno brži odgovor i oporavak detektora. S druge strane, kod FAIMS-a ioni putuju kroz okomito električno polje. Električno polje se generira asimetričnim AC disperzijskim naponom i kompenzacijskim DC naponom. Ionska pokretljivost funkcija je snage polja (posebno kod jakih polja), pa se skretanje iona pod utjecajem asimetričnog polja može kontrolirati odgovarajućim kompenzacijskim naponom. Razvoj IMS detektora fokusiran je upravo na FAIMS s obzirom da on omogućava male dimenzije i veću osjetljivost detektora.⁷⁴

Slika 11 – Shema AIMS detektora⁷⁴Fig. 11 – Scheme of AIMS detector⁷⁴

4. Zaključak

Terorizam i dalje predstavlja najvjerojatniji oblik asimetrične prijetnje, a od svih oružja za masovno uništenje upravo bojni otrovi predstavljaju najvjerojatnije i vrlo učinkovito terorističko oružje. Vojske i hitne službe kao odgovor na potencijalne terorističke (i vojne) prijetnje moraju imati sposobnost brze i pouzdane detekcije i identifikacije bojnih otrova i toksičnih industrijskih kemikalija te sposobnost njihova praćenja u realnom vremenu. Detekcija bojnih otrova započela je s početkom masovne uporabe bojnih otrova u Prvom svjetskom ratu. Prvi kemijski detektori temeljili su se na kolorimetrijskoj kemiji, a tek su se krajem osamdesetih godina prošlog stoljeća pojavili prvi (komercijalni) automatski kemijski detektori temeljeni na spektrometriji ionske pokretljivosti (IMS). Iako je izgledalo da će automatski IMS detektori zauvijek potisnuti kolorimetrijske detektore iz upotrebe to se nije dogodilo. Napredak tehnologije omogućio je razvoj automatskih kolorimetrijskih

detektora koji imaju visoke granice detekcije te omogućuju istodobnu analizu više bojnih otrova. Kolorimetrijski detektori u pravilu su znatno jeftiniji od IMS automatskih detektora, no razvoj IMS tehnologije omogućio je njihovu daljnju minijaturizaciju, drastično smanjenje lažnih pozitivnih odziva te niže cijene uređaja.

Popis kratica

List of abbreviations

AIMS	– aspiracijska spektrometrija ionske pokretljivosti – aspiration ion mobility spectroscopy
CAM	– monitor kemijskih agensa – Chemical Agent Monitor
CSI	– imin na bazi karbazol-salicilaldehida – carbazole-salicylaldehyde based imine
CWA	– bojni otrovi – chemical warfare agents
CWC	– Konvencija o zabrani kemijskog oružja – Chemical Weapons Convention
DCNP	– dietil cijanofosfonat – diethyl cyanophosphonate
DCP	– dietil klorofosfat – diethyl chlorophosphate
DFP	– diizopropilfluorofosfataze – diisopropyl fluorophosphatase
ESI	– ionizacija elektrorasprišenjem – electrospray ionisation
FAIMS	– IMS s asimetričnim poljem – field asymmetric IMS
FLA	– fluoresceinamin – fluoresceinamine
IMS	– spektrometrija ionske pokretljivosti – ion mobility spectroscopy
LOD	– granica detekcije – limit of detection
MALDI	– matricom potpomognuta ionizacija laserskom desorpcijom – matrix-assisted laser desorption ionisation
PTH	– hidrolaze fosfornih triestera – phosphoric triester hydrolases
TIC	– toksične industrijske kemikalije – toxic industrial chemicals
ToF	– vrijeme leta – time of flight

Literatura

References

- Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction, Technical Secretariat of the Organisation for Prohibition of Chemical Weapons, Hag, 1997.
- S. Fabijanić Gagro, B. Jurašić, Zaštita civila u modernim oružanim sukobima – međunarodno pravna rješenja u svjetlu razvoja novih tendencija zaštite, Zbornik radova Pravnog fakulteta u Splitu **50** (2013) 615–641.
- S. Bokan, A. Čižmek, B. Ilijaš, I. Jukić, Z. Orehovec, Ž. Radalj, Oružja za masovno uništavanje: nuklearno-kemijsko-biološko i toksinsko oružje, Pučko otvoreno učilište Zagreb, Zagreb, 2004., str. 203–293.
- S. Chauhan, R. D'Cruz, S. Faruqi, K. K. Singh, S. Varma, M. Singh, V. Karthik, Chemical warfare agents, Environ. Toxicol. Pharmacol. **26** (2008) 113–122, doi: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2008.03.003>.
- J. T. S. Chan, R. S. D. Yeung, S. Y. H. Tang, An overview of chemical warfare agents, Hong Kong J. Emerg. Med. **9** (2002) 201–205, doi: <https://doi.org/10.1177/102490790200900404>.
- G. J. Fitzgerald, Chemical Warfare and Medical Response During World War I, Am. J. of Public Health **98** (2008) 611–625, doi: <https://doi.org/10.2105/AJPH.2007.11930>.
- E. Jones, Terror Weapons: The British Experience of Gas and Its Treatment in the First World War, War Hist. **21** (2014) 355–375, doi: <https://doi.org/10.1177/0968344513510248>.
- T. C. Marrs, R. L. Maynard, F. R. Sidell, Chemical Warfare Agents: Toxicology and Treatment, 2nd ed., Wiley & Sons, New York, 2007., str. 1–45.
- M. Kloske, Z. Witkiewicz, Novichoks – The A group of organophosphorus chemical warfare agents, Chemosphere **221** (2019) 672–682, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.054>.
- E. Nepovimov, K. Kucab, Chemical warfare agent NOVICHOK – mini-review of available data, Food Chem. Toxicol. **121** (2018) 343–350, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.09.015>.
- URL: <https://www.armscontrol.org/act/2020-04/features/updating-cwc-we-got-here-what-next> (14. 10. 2021.).
- J. P. Caves, Fentanyl as a Chemical Weapon, CSWMD Proc. (2019) 1–5.
- 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.
- URL: <http://worldwartwozone.com/forums/index.php?/topic/8851-cloud-of-terror-gas-warfare/> (14. 10. 2021.).
- E. Pacsial-Ong, Z. Aguilar, Chemical warfare agent detection: A review of current trends and future perspective, Front. Biosci. (Schol. Ed.) **5** (2013) 516–543, doi: <https://doi.org/10.2741/S387>.
- 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.
- 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>.
- P. Emanuel, M. Caples, Global CBRN Detector Market Survey, Edgewood Chemical Biological Center Aberdeen Proving Ground, 2017., str. 1–645.
- NATO Parliamentary Assembly, Chemical, biological, radiological or nuclear (CBRN) detection: a technological overview, 2005., str. 1–20.
- 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.
- R. Sferopoulos, A Review of Chemical Warfare Agent (CWA) Detector Technologies and Commercial-Off-The-Shelf Items, DSTO, Victoria, 2009., str. 1–98.
- Z. Kobliha, E. Haláček, V. Pitschmann, Analysis of chemical warfare agents, University of Defence, Vyškov, Czech Republic, 2009., ISBN: 978-80-7231-658-8.

23. Y. Sun, K. Y. Ong, *Detection technologies for Chemical Warfare Agents and Toxic Vapors*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2005., str. 272, doi: <https://doi.org/10.1201/9780203485705>.
24. D. Cliff, R. Moul, A. Jugieux, *Chemical weapons detection: inspecting Syria*, VERTIC BRIEF **22** (2013) 1–7.
25. The U.S. Department of Homeland Security, *Portable Colorimetric Tubes for Chemical Vapor Detection Assessment Report, System Assessment and Validation for Emergency Responders (SAVER)*, 2015., str. 1–24, URL: https://www.dhs.gov/sites/default/files/publications/Color-Tubes-AR_0315-508_0.pdf (23.5.2022.).
26. B. J. Johnson, A. P. Malanoski, J. S. Erickson, *Development of a Colorimetric Sensor for Autonomous, Networked, Real-Time Application*, *Sensors* **20** (2020) 5857, doi: <https://doi.org/10.3390/s20205857>.
27. M. J. Kangas, R. M. Burks, J. Atwater, R. I. M. Lukowicz, P. Williams, A. E. Holmes, *Colorimetric Sensor Arrays for the Detection and Identification of Chemical Weapons and Explosives*, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **47** (2017) 138–153, doi: <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1233805>.
28. M. J. Kangas, A. Ernest, Ra. Lukowicz, A. V. Mora, A. Quossi, M. Perez, N. Kyes, A. E. Holmes, *The Identification of Seven Chemical Warfare Mimics Using a Colorimetric Array*, *Sensors* **18** (2018) 4291, doi: <https://doi.org/10.3390/s18124291>.
29. V. Pitschmann, Z. Koblíha, E. Halámek, I. Tušarova, *New Detector Tube for Phosgene, Hydrogen Cyanide and Cyanogen Chloride and Its Evaluation by Tristimulus Colorimetry*, *Chem. Anal. (Warsaw)* **53** (2008) 47–57.
30. URL: <https://luxfermagtech.com/products/detection/m9-paper/> (30. 9. 2021.).
31. URL: https://www.armystudyguide.com/content/Military_Equipment_Information/CBRN_Equipment_Information/m256a1-chemical-agent-det.shtml (30. 9. 2021.).
32. URL: https://www.draeger.com/en-us_us/Products/Civil-Defense-Set (30. 9. 2021.).
33. V. Pitschmann, L. Matějovský, J. Zeman, D. Vetchý, M. Dymák, M. Lobotka, S. Pavlovová, Z. Moravec, *Second-Generation Phosgene and Diphosgene Detection Tube*, *Chemosensors* **8** (2020) 107, doi: <https://doi.org/10.3390/chemosensors8040107>.
34. S. Kundu, S. Saha, P. Sahoo, *Rapid and selective visual detection of DCNP (nerve gas mimic) in sea water and soil with a simple paper strip*, *Results Chem.* **1** (2019) 100014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2019.100014>.
35. V. Pitschmann, L. Matějovský, K. Lunerova, M. Dymák, M. Urban, L. Králík, *Detection Papers with Chromogenic Chemosensors for Direct Visual Detection and Distinction of Liquid Chemical Warfare Agents*, *Chemosensors* **7** (2019) 30, doi: <https://doi.org/10.3390/chemosensors7030030>.
36. M. Lobotka, V. Pitschmann, L. Matějovský, *Detection Papers with Metal Complexes with Triphenylmethane Dyes for the Detection of G-Series Nerve Agents (Sarin, Soman, Cyclosarin) in the Liquid Phase*, *Chemosensors* **7** (2019) 59, doi: <https://doi.org/10.3390/chemosensors7040059>.
37. S. Royo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, A. M. Costero, M. Parrab, S. Gil, *Chromogenic and fluorogenic reagents for chemical warfare nerve agents' detection*, *Chem. Commun.* **46** (2007) 4839–4847, doi: <https://doi.org/10.1039/B707063B>.
38. G. H. Dennison, M. R. Johnston, *Mechanistic Insights into the Luminescent Sensing of Organophosphorus Chemical Warfare Agents and Simulants Using Trivalent Lanthanide Complexes*, *Chem. Eur. J.* **21** (2015) 6328–6338, doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201406213>.
39. R. Puglisi, A. Pappalardo, A. Gulino, G. Trusso Sfrazzetto, *Supramolecular Detection of Chemical Warfare Agents by Fluorescent Sensors*, *ACS Omega* **4** (2019) 7550–7555, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00502>.
40. V. Kumar, *Chromo-fluorogenic sensors for chemical warfare agents in real-time analysis: journey towards accurate detection and differentiation*, *Chem. Commun.* **28** (2021) 3430–3444, doi: <https://doi.org/10.1039/D1CC00132A>.
41. S. Fan, G. Zhang, G. H. Dennison, N. FitzGerald, P. L. Burn, I. R. Gentle, P. E. Shaw, *Challenges in Fluorescence Detection of Chemical Warfare Agent Vapors Using Solid-State Films*, *Adv. Mater.* **32** (2020) 1905785, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201905785>.
42. D. Knapton, M. Burnworth, S. J. Rowan, C. Weder, *Fluorescent Organometallic Sensors for the Detection of Chemical-Warfare-Agent Mimics*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 5825–5829, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200601634>.
43. S. Fan, G. H. Dennison, N. FitzGerald, P. L. Burn, I. R. Gentle, P. E. Shaw, *Acid is a potential interferent in fluorescent sensing of chemical warfare agent vapors*, *Commun. Chem.* **4** (2021) 45, doi: <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00482-6>.
44. L. Chen, D. Wu, J. Yoon, *Recent Advances in the Development of Chromophore-Based Chemosensors for Nerve Agents and Phosgene*, *ACS Sensors* **3** (2018) 27–43, doi: <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00816>.
45. V. V. Singh, K. Kaufmann, J. Orozco, J. Li, M. Galarnyk, G. Arya, J. Wang, *Micromotor-based on-off fluorescence detection of sarin and soman simulants*, *Chem. Commun.* **51** (2015) 11190–11193, doi: <https://doi.org/10.1039/C5CC04120A>.
46. A. J. Russell, J. A. Berberich, G. F. Drevon, R. R. Koepsel, *Biomaterials for Mediation of Chemical and Biological Warfare Agents*, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **5** (2003) 1–27, doi: <https://doi.org/10.1146/annurev.bioeng.5.121202.125602>.
47. Z. Prokop, F. Opluštil, J. DeFrank, J. Damborský, *Enzymes fight chemical weapons*, *Biotechnol. J.* **1** (2006) 1370–1380, doi: <https://doi.org/10.1002/biot.200600166>.
48. Z. Prokop, T. Koudelakova, S. Nevolova, J. Damborský, *Enzymes for Detection and Decontamination of Chemical Warfare Agents*, u G. Williams i M. Hall (ur.), *Modern Biocatalysis: Advances Towards Synthetic Biological Systems*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2018., str. 539–565, doi: <https://doi.org/10.1039/9781788010450-00539>.
49. URL: <https://www.flir.eu/products/agentase-c2/> (2.11.2021.).
50. G. Yue, S. Su, N. Li, M. Shuai, X. Lai, D. Astruc, P. Zhao, *Gold nanoparticles as sensors in the colorimetric and fluorescence detection of chemical warfare agents*, *Coord. Chem. Rev.* **311** (2016) 75–84, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.11.009>.
51. N. Tuccitto, L. Riela, A. Zammataro, L. Spitaleri, G. Li-Destri, G. Sfincia, G. Nicotra, A. Pappalardo, G. Capizzi, G. Trusso Sfrazzetto, *Functionalized Carbon Nanoparticle-Based Sensors for Chemical Warfare Agents*, *ACS Appl. Nano Mater.* **3** (2020) 8182–8191, doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01593>.
52. A. A. Tomchenko, G. P. Harmer, B. T. Marquis, *Detection of chemical warfare agents using nanostructured metal oxide sensors*, *Sens. Actuators, B* **108** (2005) 41–55, doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.11.059>.
53. G. Sberveglieri, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, M. Pardo, A. Ponzoni, A. Vomiero, *Semiconducting tin oxide nanowires and thin films for Chemical Warfare Agents detection*, *Thin Solid Films* **517** (2009) 6156–6160, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.004>.
54. L. Schlur, P. Agostini, G. Thomas, G. Gerrer, J. Grau, D. Spitzer, *Detection of Organophosphorous Chemical Agents with CuO-Nanorod-Modified Microcantilevers*, *Sensors* **20** (2020) 1061, doi: <https://doi.org/10.3390/s20041061>.
55. H. Sun, C. Jiang, L. Wu, X. Bai, S. Zhai, *Cytotoxicity-Related Bioeffects Induced by Nanoparticles: The Role of Surface*

- Chemistry, *Front. Bioeng. Biotechnol.* **7** (2019) 414, doi: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00414>.
56. F. Y. Yi, D. Chen, M. Wu, L. Han, H. L. Jiang, *Chemical Sensors Based on Metal-Organic Frameworks*, *ChemPlus-Chem* **81** (2016), 675–690, doi: <https://doi.org/10.1002/cplu.201600137>.
 57. W. T. Koo, J. S. Jang, I. D. Kim, *Metal-Organic Frameworks for Chemiresistive Sensors*, *Chem* **5** (2019) 1938–1963, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.04.013>.
 58. H. Y. Li, S. N. Zhao, S. Q. Zang, J. Li, *Functional metal-organic frameworks as effective sensors of gases and volatile compounds*, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 6364–6401, doi: <https://doi.org/10.1039/C9CS00778D>.
 59. O. Abuzalat, S. Homayoonnia, D. Wong, H. R. Tantawy, S. Kim, *Facile and rapid synthesis of functionalized Zr-BTC for the optical detection of the blistering agent simulant 2-chloroethyl ethyl sulfide (CEES)*, *Dalton Trans.* **50** (2021) 3261–3268, doi: <https://doi.org/10.1039/D0DT04382F50>.
 60. C. E. Davidson, M. M. Dixon, B. R. Williams, G. K. Kilper, S. H. Lim, R. A. Martino, P. Rhodes, M. S. Hulet, R. W. Miles, A. C. Samuels, P. A. Emanuel, A. E. Miklos, *Detection of Chemical Warfare Agents by Colorimetric Sensor Arrays*, *ACS Sens.* **5** (2020) 1102–1109, doi: <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c00042>.
 61. URL: <https://www.step-sensor.de/english> (12.10.2021).
 62. L. Harper, J. Powell, E. M. Pijl, *An overview of forensic drug testing methods and their suitability for harm reduction point-of-care services*, *Harm. Reduct. J.* **14** (2017) 52, doi: <https://doi.org/10.1186/s12954-017-0179-5>.
 63. S. Metternich, S. Zörntlein, T. Schönberger, C. Huhn, *Ion mobility spectrometry as a fast screening tool for synthetic cannabinoids to uncover drug trafficking in jail via herbal mixtures, paper, food, and cosmetics*, *Drug Test Anal.* **11** (2019) 833–846, doi: <https://doi.org/10.1002/dta.2565>.
 64. I. A. Buryakov, *Detection of explosives by ion mobility spectrometry*, *J. Anal. Chem.* **66** (2011) 674–694, doi: <https://doi.org/10.1134/S1061934811080077>.
 65. URL: <https://www.smithsdetection.com/products/lcd-3-3/> (30. 9. 2021.).
 66. URL: <https://www.smithsdetection.com/products/gid-3/> (30. 9. 2021.).
 67. URL: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/cbrne-detectors/ims/raid-m-100.html> (25. 10. 2021).
 68. J. Zheng, T. M. Shu, J. Jin, *Ion Mobility Spectrometry for Monitoring Chemical Warfare Agents*, *Appl. Mech. Mater.* **241-244** (2012) 980–983, doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.241-244.980>.
 69. V. Bocos-Bintintan, I. A. Ratiu, *Fast Sensing of Hydrogen Cyanide (HCN) Vapors Using a Hand-Held Ion Mobility Spectrometer with Nonradioactive Ionization Source*, *Sensors* **21** (2021) 5045, doi: <https://doi.org/10.3390/s21155045>.
 70. A. C. Hauschild, T. Schneider, J. Pauling, K. Rupp, M. Jang, J. I. Baumbach, J. Baumbach, *Computational Methods for Metabolomic Data Analysis of Ion Mobility Spectrometry Data – Reviewing the State of the Art*, *Metabolites* **2** (2012) 733–755, doi: <https://doi.org/10.3390/metabo2040733>.
 71. Z. Karpas, *Ion Mobility Spectrometry: A tool in the war against terror*, *Bulletin of the Israel Chemical Society* **24** (2009) 26–30.
 72. H. H. Hill, G. Simpson, *Capabilities and Limitations of Ion Mobility Spectrometry for Field Screening Applications*, *Field Anal. Chem. Technol.* **1** (1997) 119–134, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6521\(1997\)1:3<119::AID-FACT2>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6521(1997)1:3<119::AID-FACT2>3.0.CO;2-S).
 73. J. Puton, J. Namieśnik, *Ion mobility spectrometry: Current status and application for chemical warfare agents detection*, *Trends Anal. Chem.* **85** (2016) 10–20, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.06.002>.
 74. M. A. Mäkinen, O. A. Anttalainen, M. E. T. Sillanpää, *Ion Mobility Spectrometry and Its Applications in Detection of Chemical Warfare Agents*, *Anal. Chem.* **82** (2010) 9594–9600, doi: <https://doi.org/10.1021/ac100931n>.

SUMMARY

Technologies Used for Field Detection of Chemical Warfare Agents: Part I – Colorimetry and Ion Mobility Spectroscopy

Ivana Cetina,* Dragutin Tušek, and Valentina Ključarić

Detection of chemical warfare agents and toxic industrial chemicals is very important for security forces. For a long time it has been based on colorimetric chemistry, and only the development of electronics has made the automation and miniaturisation of chemical detection possible. At the end of the 20th century, automatic chemical detectors, mostly based on ion mobility spectrometry technology (IMS), began to appear on the market. Nowadays, colorimetric detectors are increasingly being used again due to their excellent selectivity and low cost, and new chromogenic reagents are being developed. On the other hand, the development of IMS detectors is focused on the use of an asymmetric field since it allows smaller dimensions and greater sensitivity of the detector. In this paper, besides commercially available chemical detectors based on colorimetry and ion mobility spectroscopy techniques, an overview of scientific research focused on further development of these technologies with the goal of increasing selectivity and sensitivity is given.

Keywords

Chemical warfare agents, detection, identification, colorimetry, IMS

Ministry of Defense of the Republic of Croatia, Croatian Defense Academy "Dr. Franjo Tuđman", 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