

# **INTEGRACIJA SPEKTROSKOPSKIH TEHNIKA I TRENUTNIH TREDOVA ZA NAPREDNO OTKRIVANJE EKSPLOZIVA U CILJU ZAŠTITE OD POŽARA**

---

**Breljak, Patricia**

**Master's thesis / Specijalistički diplomske stručni**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Karlovac University of Applied Sciences / Veleučilište u Karlovcu**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:128:338752>

*Rights / Prava:* [In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-26**



**VELEUČILIŠTE U KARLOVCU**  
Karlovac University of Applied Sciences

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Karlovac University of Applied Sciences - Institutional Repository](#)



Veleučilište u Karlovcu  
Odjel sigurnosti i zaštite  
Stručni diplomski studij Sigurnost i zaštita

Patricia Breljak

**INTEGRACIJA SPEKTROSKOPSKIH TEHNIKA I  
TRENUTNIH TREDOVA ZA NAPREDNO  
OTKRIVANJE EKSPLOZIVA U CILJU ZAŠTITE  
OD POŽARA**

DIPLOMSKI RAD

Karlovac, 2024.

Karlovac University of Applied Sciences  
Safety and Protection Department  
Professional graduate study of Safety and Protection

Patricia Breljak

**INTEGRATION OF SPECTROSCOPIC  
TECHNIQUES AND CURRENT TRENDS FOR  
ADVANCED EXPLOSIVES DETECTION AIMED  
AT FIRE PROTECTION**

MASTER'S THESIS

Karlovac, 2024

Veleučilište u Karlovcu  
Odjel sigurnosti i zaštite  
Stručni diplomska studij Sigurnost i zaštita

Patricia Breljak

**INTEGRACIJA SPEKTROSKOPSKIH TEHNIKA I  
TRENUTNIH TREDOVA ZA NAPREDNO  
OTKRIVANJE EKSPLOZIVA U CILJU ZAŠTITE  
OD POŽARA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: dr.sc. Jasna Halambek, v. pred.

Karlovac, 2024



## VELEUČILIŠTE U KARLOVCU

Stručni studij: Stručni diplomski studij Sigurnost i zaštita

Usmjerenje: Zaštita od požara

Karlovac, 2024.

### ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Student: **Patricia Breljak**

Matični broj: 248074128

Naslov: **Integracija spektroskopskih tehnika i trenutnih trendova za napredno otkrivanje eksploziva u cilju zaštite od požara**

Opis zadatka:

Integracija spektroskopskih tehnika sa suvremenim trendovima za napredno otkrivanje eksploziva ključna je za poboljšanje sigurnosti od požara i srodnih prijetnji. Ramanova spektroskopija, infracrvena spektroskopija i masena spektrometrija pružaju dublji uvid u kemijski sastav materijala na molekularnoj razini, omogućujući precizno detektiranje eksploziva čak i u trgovima. Predmet ovog rada su eksplozivi, njihova detekcija i zaštita od požara. Cilj ovog rada je istražiti integraciju spektroskopskih tehnika s aktualnim tehnološkim trendovima za napredno otkrivanje eksploziva s primarnim fokusom na zaštitu od požara.

Zadatak zadan:

02/2024.

Rok predaje rada:

07/2024

Previđeni datum obrane:

09/2024

Mentor:

dr.sc. Jasna Halambek, v. pred.

Predsjednik Ispitnog Povjerenstva:

Lidija Jakšić, mag. ing. cheming., pred.

## PREDGOVOR

Ovaj rad izradila sam samostalno koristeći dostupne mrežne i pisane izvore.

Zahvaljujem se svojoj mentorici dr.sc. Jasni Halambek, v. pred. na savjetima i stručnoj pomoći pri izradi rada.

Zahvaljujem se svojim kolegama na podršci koju su mi pružali tijekom studiranja i pisanja ovog rada te na lijepo provedenim studentskim danima.

Hvala mojoj obitelji na nesebičnoj podršci i razumijevanju.

Patricia Breljak

## SAŽETAK

Integracija spektroskopskih tehniksa suvremenim trendovima za napredno otkrivanje eksploziva ključna je za poboljšanje sigurnosti od požara i srodnih prijetnji. Ramanova spektroskopija, infracrvena spektroskopija i masena spektrometrija pružaju dublji uvid u kemijski sastav materijala na molekularnoj razini, omogućujući precizno detektiranje eksploziva čak i u tragovima. Suvremeni trendovi uključuju primjenu umjetne inteligencije za analizu podataka dobivenih spektroskopskim tehnikama, što povećava brzinu i točnost detekcije. Minijaturizacija senzora omogućuje njihovu integraciju u različite sustave i platforme, od stacionarnih do mobilnih uređaja. Ova integracija ne samo da štiti živote i imovinu nego i unaprjeđuje opću sigurnost u javnim prostorima, industriji i vojnim aplikacijama. Daljnje istraživanje i razvoj bit će ključni za napredak tehnologija i poboljšanje zaštite od prijetnji diljem svijeta. Predmet ovog rada su eksplozivi, njihova detekcija i zaštita od požara. Cilj ovog rada je istražiti integraciju spektroskopskih tehniksa s aktualnim tehnološkim trendovima za napredno otkrivanje eksploziva s primarnim fokusom na zaštitu od požara.

**Ključne riječi:** spektroskopske tehnike, požar, eksploziv, otkrivanje, zaštita.

## ABSTRACT

The integration of spectroscopic techniques with contemporary trends for advanced explosive detection is crucial for improving fire safety and related threats. Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, and mass spectrometry provide deeper insights into the chemical composition of materials at the molecular level, enabling precise detection of explosives even in trace amounts. Modern trends include the application of artificial intelligence for data analysis obtained from spectroscopic techniques, enhancing the speed and accuracy of detection. Sensor miniaturization facilitates their integration into various systems and platforms, from stationary to mobile devices. This integration not only protects lives and property but also enhances overall security in public spaces, industry, and military applications. Further research and development will be crucial for advancing technologies and improving protection against threats worldwide. This paper focuses on explosives, their detection, and fire protection. The aim is to explore the integration of spectroscopic techniques with current technological trends for advanced explosive detection, with a primary focus on fire protection.

**Keywords:** spectroscopic techniques, fire, explosive, detection, protection.

# SADRŽAJ

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA .....	Pogreška! Knjižna oznaka nije definirana.
PREDGOVOR.....	II
SAŽETAK .....	III
ABSTRACT .....	IV
1. UVOD .....	1
1.1. Predmet i cilj rada.....	2
1.2. Izvori podataka i metode prikupljanja .....	2
1.3. Struktura rada .....	3
2. ANALIZA I DETEKCIJA EKSPLOZIVA I TRAGOVA OD EKSPLOZIVA .....	5
2.1. Norme i reference vezane uz eksplozive, laboratorijska kontrola kvalitete, prevencija kontaminacije .....	5
2.2. Uzorkovanje i određivanje koncentracije tragova eksploziva .....	7
2.3. Identifikacija eksploziva, ostataka eksploziva i eksplozivnih svojstava.....	9
2.4. Instrumentalne metode u analizi eksploziva .....	12
3. SPEKTROSKOPSKE TEHNIKE ZA DETEKCIJU EKSPLOZIVA .....	16
3.1. Teraherc spektroskopija .....	16
3.2. Laserski inducirana probojna spektroskopija.....	19
3.3. Ramanova spektroskopija .....	22
3.4. Spektrometrija ionske pokretljivosti (IMS) .....	25
3.5. Budući izgledi spektroskopskih tehnika za detekciju eksploziva.....	28
4. NAPREDAK U SENZORIMA ZA DETEKCIJU POŽARA .....	29
4.1. Faze projektiranja požara i konstrukcije za smanjenje rizika od požara.....	29
4.2. Protupožarni senzori .....	31
4.2.1. Senzori topline .....	31
4.2.2. Senzori za plin .....	34
4.2.3. Senzori plamena .....	36
4.2.4. Senzori dima .....	36
4.2.5. Raznovrsni senzori.....	38
5. ZAKLJUČAK .....	40

LITERATURA.....	41
POPIS SLIKA.....	49

## **1. UVOD**

Otkrivanje eksploziva je kompleksan proces koji uključuje korištenje različitih tehnologija i metoda. Tradicionalne metode obuhvaćaju upotrebu rendgenskih skenera, detektora metala, te ručnih pretraga, dok su moderni pristupi usmjereni na upotrebu naprednih spektroskopskih tehnika poput infracrvene (IR) spektroskopije, Ramanove spektroskopije, masene spektrometrije i drugih tehnika koje omogućuju precizno prepoznavanje kemijskog sastava materijala.

Zaštita od požara obuhvaća širok spektar mjera, uključujući preventivne mjere poput edukacije, inspekcija i implementacije sigurnosnih protokola, te aktivne mjere kao što su sustavi za detekciju požara, sprinkler sustavi, protupožarni aparati i druge tehnologije. Napredci u senzorskim tehnologijama omogućuju brže otkrivanje požara i preciznije lociranje njihovog izvora, što ključno doprinosi brzoj intervenciji i smanjenju šteta. Uz tehnološki napredak, integracija podataka i analiza u stvarnom vremenu postaju standard, omogućujući efikasniju koordinaciju intervencija i bolje upravljanje kriznim situacijama. Ovo je osobito važno u industrijama poput energetike, prometa, ali i u javnim prostorima gdje je sigurnost građana prioritet.

Integracija spektroskopskih tehnika s trenutnim trendovima za napredno otkrivanje eksploziva u svrhu zaštite od požara predstavlja značajan korak naprijed u tehnologiji sigurnosti. Spektroskopske tehnike omogućavaju analizu kemijskog sastava materijala putem njihovih karakterističnih spektralnih svojstava. Primjena infracrvene (IR) spektroskopije, Ramanove spektroskopije, masene spektrometrije i drugih tehnika omogućava brzo i precizno identificiranje eksploziva i drugih opasnih supstanci.

U današnjem kontekstu, ove tehnike prolaze kroz značajan razvoj. Instrumentacija postaje sve kompaktnej, što omogućava njihovu integraciju u mobilne sustave koji se mogu koristiti na terenu u različitim uvjetima. Osim toga, tehnološki napredak omogućava veću osjetljivost i brzinu analize, što je ključno za hitne situacije poput intervencija u požarima gdje svaka sekunda može biti presudna. Jedan od ključnih trendova je integracija više spektroskopskih tehnika u jedan sustav. Ovo omogućava kombiniranje

prednosti svake tehnike kako bi se povećala pouzdanost identifikacije. Primjena naprednih algoritama za obradu podataka i umjetne inteligencije dodatno poboljšava mogućnosti analize spektralnih potpisa, omogućujući automatsko prepoznavanje opasnih materijala s minimalnim ljudskim intervencijama.

Organizacijski, postoji trend koji vodi integraciji ovih tehnika u šire sustave upravljanja u kriznim situacijama. To uključuje razvoj centraliziranih platformi za prikupljanje, analizu i distribuciju informacija o sigurnosnim prijetnjama u realnom vremenu. Ova integracija nije samo tehnička, već i operativna, potičući suradnju između različitih sektora sigurnosti, vatrogasaca, policije i drugih relevantnih agencija kako bi se osigurala učinkovita reakcija na hitne situacije.

### **1.1. Predmet i cilj rada**

Predmet ovog rada su eksplozivi, njihova detekcija i zaštita od požara. Cilj ovog rada je istražiti integraciju spektroskopskih tehnika s aktualnim tehnološkim trendovima za napredno otkrivanje eksploziva s primarnim fokusom na zaštitu od požara. Spektroskopske tehnike poput teraherc spektroskopije, laserski inducirane probajne spektroskopije, Ramanove spektroskopije te spektroskopije pokretljivosti iona (IMS) pružaju mogućnosti preciznog analiziranja kemijskih svojstava materijala, ključnih za identifikaciju eksploziva. Uz tehnološki napredak koji obuhvaća kompaktnost, osjetljivost i brzinu, te integraciju s naprednim algoritmima za obradu podataka, cilj je optimizirati sustave za brzu detekciju eksploziva u različitim sigurnosnim i kriznim situacijama, unaprijeđujući ukupnu učinkovitost i sigurnost protiv požara i sličnih prijetnji.

### **1.2. Izvori podataka i metode prikupljanja**

Za potrebe ovog rada koristit će se tri glavna metodološka pristupa: teorijska analiza i sinteza, metoda deskripcije te metoda komparacije. Teorijska analiza i sinteza omogućava dubinsko razumijevanje teorijskih koncepta i principa spektroskopskih tehnika, kao i njihovih primjena u detekciji eksploziva u kontekstu zaštite od požara. Ovaj pristup omogućava sintezu novih spoznaja iz literature i teorijskih modela kako bi se razvile jasne smjernice za primjenu u praksi. Metoda deskripcije bit će korištena za

detaljno opisivanje karakteristika i performansi različitih spektroskopskih tehnika koje se koriste u detekciji eksploziva. Fokus će biti na njihovim tehničkim specifikacijama, principima rada i praktičnim primjenama u stvarnim scenarijima zaštite od požara. Ova metoda omogućava detaljno prikazivanje prednosti i ograničenja svake tehnike, ključnih za njihovu integraciju u učinkovite sigurnosne sustave.

Metoda komparacije bit će primijenjena za usporedbu različitih spektroskopskih tehnika u kontekstu njihove osjetljivosti, brzine detekcije, pouzdanosti i praktične primjenjivosti u uvjetima zaštite od požara. Ovaj pristup omogućava identifikaciju najboljih praksi i optimalnih rješenja za integraciju tehnologija u postojeće sigurnosne infrastrukture, potičući daljnji razvoj u području detekcije eksploziva radi poboljšanja globalne sigurnosti.

Kao osnovni izvori podataka za ovaj rad koristit će se različiti izvori, uključujući relevantne knjige, znanstvene članke, službene izvještaje te studije provedene na temu integracije spektroskopskih tehnika i trenutnih trendova za napredno otkrivanje eksploziva u svrhu zaštite od požara. Knjige će pružiti teorijski okvir i dublje razumijevanje koncepta, dok će znanstveni članci ponuditi najnovija istraživanja i tehnološke inovacije. Službeni izvještaji i studije bit će ključni za analizu stvarnih primjera i praktične primjene tehnologija u sigurnosnim okruženjima. Kombinacija ovih izvora omogućit će temeljito istraživanje i argumentiranje zaključaka o važnosti integracije spektroskopskih tehnika u suvremene sustave zaštite od požara.

### **1.3. Struktura rada**

Ovaj rad sastoji se od 5 glavnih poglavlja. Nakon prvog uvodnog poglavlja, fokus će biti na analizi i detekciji eksploziva i tragova od eksploziva. U drugom poglavlju, detaljno će se razmotriti eksplozivne norme i reference, laboratorijska kontrola kvalitete te prevencija kontaminacije. Također će se istražiti uzorkovanje i koncentracija tragova eksploziva, te metode identifikacije eksploziva, ostataka i njihovih svojstava. Poglavlje će obuhvatiti i instrumentalnu analizu eksploziva s naglaskom na nanotehnologiju.

Treće poglavlje posvećeno je spektroskopskim tehnikama za detekciju eksploziva, uključujući teraherc spektroskopiju, laserski inducirano probajnu spektroskopiju,

Ramanovu spektroskopiju, spektroskopiju pokretljivosti iona (IMS) te razmatranje budućih perspektiva ovih tehnika.

Četvrto poglavlje istražuje napredak u senzorima za detekciju požara, uključujući faze projektiranja požara i konstrukcije za smanjenje rizika od požara. Proučavat će se različiti tipovi protupožarnih senzora, uključujući senzore topline, plina, plamena, dima te raznovrsne senzore koji doprinose bržem otkrivanju požara i smanjenju šteta. Na kraju rada se nalazi zaključak.

## **2. ANALIZA I DETEKCIJA EKSPLOZIVA I TRAGOVA OD EKSPLOZIVA**

U poglavlju "Analiza i detekcija eksploziva i tragova od eksploziva", detaljno će se istražiti ključne teme koje obuhvaćaju norme koje se odnose na eksplozivne tvari kao i reference, laboratorijsku kontrolu kvalitete te strategije za prevenciju. Fokus će biti na uspostavi standarda i procedura koje osiguravaju sigurnost i pouzdanost u identifikaciji eksploziva. Nadalje, razmotrit će se metode uzorkovanja i određivanja koncentracije tragova eksploziva, istražujući kako ove metode utječu na preciznost detekcije i analizu materijala. Poglavlje će također istražiti tehnike identifikacije eksploziva, prepoznavanje ostataka i svojstava eksploziva, naglašavajući važnost razumijevanja njihovih kemijskih svojstava za točno i pouzdano otkrivanje.

Dodatno, istražiti će se instrumentalna analiza eksploziva kroz napredne tehnike kao što su spektroskopija i nanotehnologija, te njihova primjena u detekciji i analizi eksplozivnih materijala. Naglasak će biti na tehnologijama koje omogućavaju brzu, preciznu i pouzdanu identifikaciju eksploziva u različitim uvjetima, s ciljem unapređenja tehnika zaštite od požara i sigurnosnih protokola.

### **2.1. Norme i reference vezane uz eksplozive, laboratorijska kontrola kvalitete, prevencija kontaminacije**

Iako je ova tematika prilično široka, obuhvaća mnoge reference koje mogu biti izuzetno korisne u forenzičkom laboratorijskom okruženju. Kako instrumentacija postaje sve osjetljivija, ključno je imati okvir za stvari koje variraju od inženjerskih kontrola do standardnih pristupa za sprječavanje kontaminacije [1].

Autor Gareth Collett [2] je objavio izvještaj koji se primarno fokusira na detekciju prekursora koji se koriste za samostalno izrađene eksplozive (*Homemade Explosives-HME*), uključujući preporuke za preventivne mjere koje bi mogle ograničiti pristup materijalima. Također se preporučuje globalni repozitorij za samostalno izrađene eksplozivne naprave IED-e (Improvised explosive device) te dodatno povezuje svaki

napad s HME i IED-om izvan ratnih zona s potvrđenim ili sumnjivim HME-om korištenim od 1970. godine [2].

Autori Schachel, T.D. i suradnici [3] sugeriraju da bi bila potrebno uspostaviti "pan-europsku bazu podataka o forenzičkim tvarima za eksplozive" koja bi uključivala ne samo osnovne eksplozive već, što je još važnije i izvor i/ili identifikaciju aditiva u raznim proizvodima. Koristili su kombinaciju metoda HPLC-HRMS (*high resolution mass spectrometry*-visoko rezolucijska masa spektrometrija), XRD i XRF te identificirali 41 aditiv s dijagnostičkim potencijalom [3].

Autor Stein, J., [4] u svom radu bavi se transferima eksploziva korištenih u postupcima sigurnog rastavljanja eksplozivnih naprava na komponente uređaja simuliranih IED-a. Autor je posebno razmatrao upotrebu Disruptora aktiviranog udarom (*Percussion Actuated Disrupter-PAN*) i boce s detonacijskom špagom (Detonacijska špaga je dugi kabao ili žica koja se koristi za daljinsko aktiviranje eksploziva u boci. Kada se detonacijska špaga povuče ili aktivira, uzrokuje eksploziju unutar boce, što može rezultirati razbijanjem ili neutralizacijom potencijalno opasnih objekata. Ovaj uređaj se često koristi u specijaliziranim operacijama, kao što su uklanjanje mina ili demontiranje eksplozivnih naprava) [4]. Ovo istraživanje ističe važnost potrebe za komunikacijom između terenskih jedinica i laboratorijskih jedinica.

ASTM International je objavio ASTM E2520-21: Standardnu praksu za mjerjenje i ocjenjivanje performansi detektora tragova kemijskih tvari koja je dobar izvor za procjenu performansi detektora tragova eksploziva koji koriste briseve [5]. Ova standardna praksa pruža smjernice za upotrebu briseva u detekciji kemijskih tragova, uključujući vrste briseva, metode uzorkovanja i evaluaciju rezultata. Brisevi se obično koriste za sakupljanje uzoraka s površina ili iz zraka kako bi se identificirali tragovi eksploziva ili drugih kemijskih tvari.

## **2.2. Uzorkovanje i određivanje koncentracije tragova eksploziva**

Unatoč obimu istraživanja provedenih proteklih nekoliko godina, ostaju značajni nedostaci u području uzorkovanja i određivanja koncentracije uzoraka eksploziva u ostacima nakon eksplozije, te u detekciji tragova. Uzorkovanje i određivanje koncentracije tragova eksploziva su ključni postupci u analizi eksplozivnih materijala, posebno u kontekstu sigurnosti i zaštite okoliša. Uzorkovanje uključuje prikupljanje uzoraka iz različitih matrica, poput tla, vode ili zraka, kako bi se identificirali prisutni tragovi eksploziva.

Ovaj proces može uključivati korištenje različitih tehniku, kao što su brisevi, filtracija ili sorpcija, kako bi se osiguralo da su uzorci reprezentativni i da ne dođe do gubitka analita. Količina uzorka i metode za prikupljanje moraju biti pažljivo odabrani kako bi se maksimizirala učinkovitost i točnost analize. Nakon uzorkovanja, određivanje koncentracije tragova eksploziva zahtijeva primjenu specifičnih analitičkih tehniku. Uobičajene metode uključuju plinsku kromatografiju (GC), tekućinsku kromatografiju (LC) i spektrometriju masa (MS). Ove tehnike omogućuju identifikaciju i kvantifikaciju tragova eksploziva na temelju njihovih kemijskih svojstava i spektralnih karakteristika. Preciznost i osjetljivost analize su ključne za pouzdano određivanje koncentracija, posebno kada se radi o vrlo niskim razinama tragova eksploziva.

Jednostavnost korištenja i pouzdanost bilo koje tehnike su nužne, kao i univerzalnost. Univerzalnost je najteže postići jer postoji mnogo vrsta eksploziva i njihovih različitih produkata reakcije koji zaostaju nakon eksplozije [1].

Iako relevantno za primjene u okolišu, Temple T. i suradnici [6] istraživali su četiri različita tipa jednostavnih procesa ekstrakcije (miješanje, mučkanje, sonikacija i ubrzana ekstrakcija otapalima (Accelerated Solvent Extraction-ASE) na pet različitih tipova tla i primjetili su da je mučkanje najreproducibilnija, ali manje učinkovita metoda od miješanja, dok je ubrzana ekstrakcija bila najmanje ponovljiva. Također izvjestili su da tla s visokim udjelom organske tvari ( $>2\%$ ) očekivano utječu na učinkovitost i reproduktivnost ekstrakcije [6].

Autori Rodriguez J. i Almirall, J. [7] demonstrirali su učinkovitost uzimanja uzoraka hlapljivih para korištenjem kontinuirane kapilarne mikroekstrakcije i izvješćuju oporavke od 3,0 do 89%. U usporedbi, izvjestili su da uzimanje uzoraka iz headspace-a i simulirano otvorenog zraka rezultira manjim oporavcima.

Analizirali su analite poput 3-nitrotoluena (3-NT), 2,4-dinitrotoluena (2,4-DNT), dipropilamina (DPA), etil-celuloze (EC), dibutilftalata (DBP) i 2-nitrodifenila (2-NDPA) sve spojeve koji se mogu naći u bezdimnim prašcima [7].

Glackin, J.M.E. i suradnici [8] objavili su članak o premazivanju briseva fluoropolimerom koji se zatim koristio za brisanje eksploziva te termalnom desorpcijom, što je rezultiralo "ugasivanjem emisije svjetla s tankog filma luminescentnog senzora". Prvo su isprobali s 2,4-DNT-om i izvjestili o povećanju osjetljivosti za tri reda veličine u odnosu na standardne kolorimetrijske testove. Zatim su to primjenili na PETN, RDX i TNT, čak i na uzorcima nakon eksplozije [8].

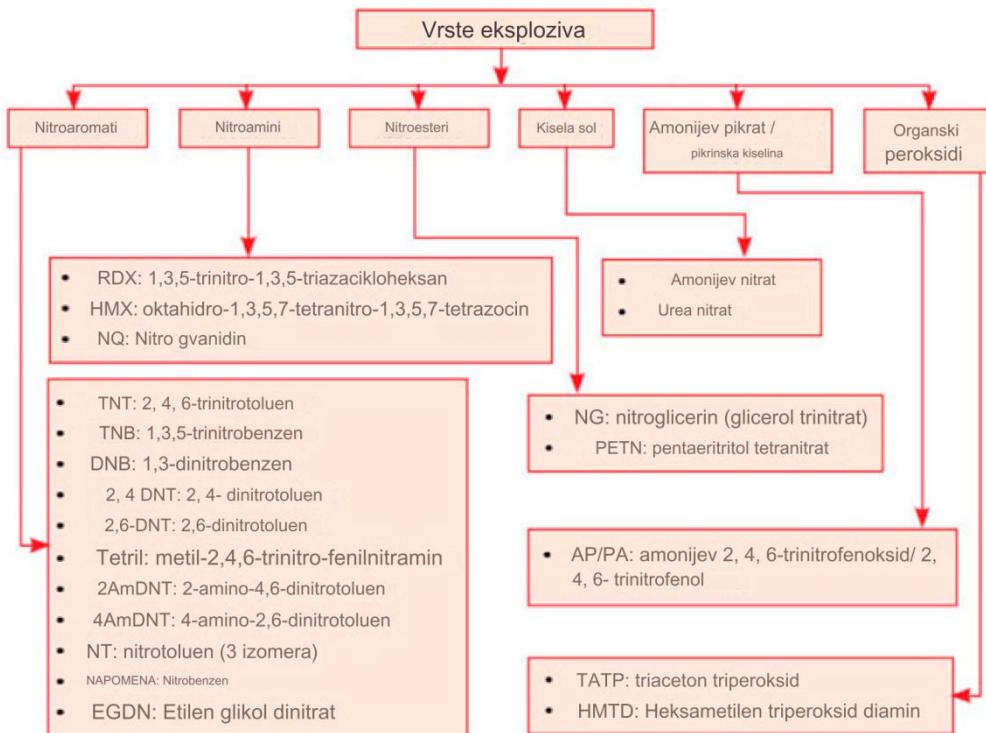
Također, autori Evans-Nguyen, K.M. i suradnici [9] izvijestili su o korištenju nekontaktne elektrostatičke metode uzorkovanja za droge i eksplozive. Koristili su ručni generator Van de Graafa i žičanu mrežu blizu uzorkovane podloge. Čestice su prenesene na mrežu i analizirane termalnom desorpcijom elektrospray ionizacije i masenom spektrometrijom [9].

Avissar, Y.Y. i suradnici [10] opisali su korištenje vruće vode kao otapala za ekstrakciju uzoraka nakon eksplozije. Zatim su proveli tekućinsku ekstrakciju s vrlo malom količinom diklorometana (DCM) prije analize GC-MS-om. Ekstrahirali su nekoliko različitih vrsta substrata (metal, spužva, asfalt, šljunak) i izvijestili da se ovom metodom značajno manje gubi osjetljivost u GC-MS nakon 40 injektiranja uzoraka u usporedbi s tradicionalnom ekstrakcijom otapala. Ova tehnika ekstrakcije uspješno se koristi na stvarnim uzorcima [10].

## **2.3. Identifikacija eksploziva, ostataka eksploziva i eksplozivnih svojstava**

Eksplozivi i njima srođne tvari naširoko se koriste u mnogim vojnim sukobima i za različite civilne primjene, što je rezultiralo različitim eksplozivima koji su do sada sintetizirani i proizvedeni [11].

Slika 1. prikazuje klasifikacije najčešće korištenih eksploziva. Posljednjih godina otkrivanje različitih vrsta energetskih materijala postalo je problem visokog prioriteta iz antiterorističkih razloga [12]. Također je ključno za zaštitu ljudskih života, infrastrukture i imovine. Snage za provođenje zakona u različitim zemljama diljem svijeta trebaju promicati razvoj učinkovitih sustava za otkrivanje kako bi se nosili s problemom skrivanja eksploziva na javnim mjestima kao što su zračne luke, željezničke stanice ili autobusni kolodvori. Štoviše, ako su teroristički napadi ili zločini uspješni, razvoj analitičkog alata za identifikaciju ostataka eksploziva vrlo je važan za forenzičku ponovnu izgradnju na mjestu eksplozije [13]. Osim toga, treba uzeti u obzir onečišćenje vode, onečišćenje tla i zdravstvene probleme uzrokovane takvim eksplozijama. Na temelju svega navedenoga danas se moraju razviti brže i osjetljivije metode analize eksploziva i njihove detekcije [11].



Slika 1. Klasifikacija najčešće korištenih eksploziva [11]

Zbog važnosti brzog, automatskog i beskontaktnog otkrivanja eksploziva za domovinsku sigurnost i sigurnost okoliša [11], korištene su različite spektroskopske metode za otkrivanje tragova eksploziva.

Neke od njih su teraherc (THz) spektroskopija, laserski inducirana probajna spektroskopija (*Laser induced breakdown spectroscopy*- LIBS), Ramanova spektroskopija, spektrometrija mobilnosti iona (*Ion mobility spectrometry*- IMS), nuklearna magnetska rezonancija (*Nuclear magnetic resonance*- NMR), nuklearna kvadrupolna rezonancija (*Nuclear quadrupole resonance* - NQR), laserski inducirana toplinska emisija (*Laser-induced thermal emissions*- LITE), infracrvena (IR) spektroskopija, masena spektrometrija, optička emisijska spektroskopija (*Optical emission spectroscopy*- OES), foto-termalna infracrvena spektroskopija (*Photo-thermal infrared imaging spectroscopy*- PT-IRIS), fotoakustične tehnike, FT-FIR spektroskopija itd. Razna elektromagnetska zračenja kao što su X-zrake i γ zrake također su korištene u detekciji eksploziva. Međutim, svaka od ovih tehnika ima određena ograničenja.

Primjena metoda baziranih na spektroskopiji za detekciju tragova eksploziva značajno je napredovala u posljednjih nekoliko godina. Nedavni naglasak na pronalaženju tehničkih rješenja za detekciju improviziranih eksplozivnih naprava (IED) povećao je interes za razvoj kemijskih senzora za rasutu količinu i tragove, kao jedno od sredstava za lociranje ovih prijetnji. Unatoč operativnim izazovima povezanim s postavljanjem kemijskih senzora za takve primjene, interes za detekciju kemikalija i dalje je vođen činjenicom da je eksplozivno punjenje jedini zajednički element u svim IED-ovima. Eksplozivi kućne izrade (HME) predstavljaju jedinstvenu prijetnju zbog relativne lakoće nabave materijala i izrade uređaja. Stoga je potrebno ulaganje u sredstva za otkrivanje i identifikaciju IED-a i njihovih prethodnika, posebno onih skrivenih unutar vozila ili kontejnera.

Razumijevanje potencijalnih mogućnosti koje pruža iskorištavanje kemijskih potpisa eksploziva prvo zahtijeva razumijevanje njihove prirode, a posebno njihove količine, morfologije, sastava, postojanosti, transporta i spektralnih karakteristika. Svi ovi čimbenici u konačnici utječu na razvoj tehnologije i koncepte rada ili uporabe. Američki Kemijsko-biološki centar Edgewood (ECBC) stavio je naglasak na razvoj širokog razumijevanja detaljne znanosti o potpisu eksploziva koja je potrebna prije bilo kakvog postavljanja senzora. Bez ovih informacija, mogućnosti koje pruža bilo koja nova senzorska shema ne mogu se procijeniti prije nego što se senzor postavi i testira [1].

Tradicionalno, vojska je primjenjivala detekciju eksploziva kao sredstvo za pronalaženje nagaznih mina. Prethodne tehnologije povezane s otkrivanjem mina prvenstveno su bile usredotočene na korištenje magnetometrije i radara koji prodire u zemlju za otkrivanje zakopanog uređaja, pri čemu je kemijsko otkrivanje bilo ograničeno na otkrivanje ostataka eksploziva ili proizvoda razgradnje koji su procurili na površinu tla [14].

Identifikacija eksploziva, ostataka eksploziva i eksplozivnih svojstava predstavlja ključnu disciplinu u području sigurnosti, forenzike i istraživanja materijala. Komercijalni eksplozivi, često korišteni u industrijskim i vojnim aplikacijama, podvrgavaju se detaljnim analizama radi proučavanja njihovih kemijskih sastava, fizikalnih svojstava kao što su brzina detonacije i stabilnost, te mehaničkih svojstava koja utječu na njihovu sigurnost i učinkovitost [15].

Samostalno izrađeni eksplozivi (HME) predstavljaju poseban izazov zbog svoje varijabilnosti u sastavu i načinu proizvodnje. Identifikacija specifičnih kemijskih potpisa i karakteristika ovih eksploziva zahtjeva napredne analitičke tehnike i metodologije kako bi se osigurala njihova pouzdana detekcija i analiza. U području razvoja novih i unaprijeđenih eksploziva istražuju se nove formule s ciljem postizanja boljih performansi, veće stabilnosti ili smanjene osjetljivosti na inicijaciju. Primjena naprednih materijala poput nanotehnologija ili inovativnih procesa sinteze omogućuje poboljšanje specifičnih svojstava eksploziva, prilagođenih različitim operativnim zahtjevima.

Važan aspekt istraživanja je i razvoj naprednih analitičkih tehnika za detekciju eksploziva i njihovih ostataka u različitim okolišnim uvjetima. To uključuje primjenu spektroskopskih tehnika, masenih spektrometrija, kromatografskih tehnika te razvoj senzorskih sustava koji omogućuju brzu, preciznu i pouzdanu identifikaciju eksploziva u forenzičkim, sigurnosnim i istraživačkim aplikacijama [15].

## 2.4. Instrumentalne metode u analizi eksploziva

Tijekom godina, forenzični kemičari koristili su fizikalne, mikroskopske i instrumentalne metode za identifikaciju i usporedbu dokaza. Instrumentalne metode nalaze se u fokusu forenzičkih ispitivanja kontroliranih tvari, zapaljivih tekućina, eksploziva i mnogih drugih oblika fizičkih dokaza. To proizlazi iz sposobnosti modernih kemijskih instrumenata da mjere tvari s odgovarajućom osjetljivošću, selektivnošću i specifičnošću. Međutim, forenzični kemičari moraju razumjeti i uzeti u obzir prednosti i slabosti bilo kojeg instrumenta [1].

Općenito, svaka instrumentalna metoda analize za istraživanje eksploziva mora imati tri glavne kvalitete [16]:

- Osjetljivost je stupanj do kojeg instrument reagira na niske razine tvari koja se analizira (ili analita). Obično se definira kao nagib kalibracijske krivulje za analit. Visoko osjetljiva metoda povećava šanse za otkrivanje analita ako je prisutan, čak

i pri značajno malim koncentracijama, i izbjegavanje lažno negativnih rezultata. Visoko osjetljive metode također smanjuju potrebu za predkoncentriranjem uzorka, što često uključuje primjenu topline i protok inertnog plina na uzorak ili druge metode za povećanje koncentracije analita.

- Selektivnost je sposobnost instrumenta da odgovori na analit koji je prisutan u složenoj smjesi, uključujući spojeve koji imaju slične kemijske strukture kao analit. Instrumenti to često postižu kemijskim odvajanjem smjese spojeva tako da mogu analizirati svaki spoj zasebno bez upitanja drugih komponenti smjese. Povećana selektivnost omogućuje istraživačima analizu vrlo složenih uzoraka bez opsežnih preliminarnih koraka čišćenja, što štedi vrijeme i novac. Osim toga, selektivne metode mogu otkriti analit čak i u prisutnosti interferencije ili spojeva koji mogu maskirati analit.
- Specifičnost je sposobnost instrumenta da nedvosmisleno identificira analit. Nekoliko tehnika može uočiti razlike između sličnih analita na temelju malih strukturalnih razlika. Povećana specifičnost eliminira dvosmislenost pri identificiranju analita. Ovo je osobito važno kada se protokoli za određenu vrstu dokaza oslanjaju na nedvosmislenu identifikaciju specifičnih spojeva kako bi se došlo do znanstvenog i pravnog mišljenja. Na primjer, kemičari moraju identificirati nitroglycerin u ostacima nakon eksplozije kako bi zaključili da je dvobazni bezdimni barut (koji sadrži velike količine nitroglicerina) bio izvorni eksploziv.

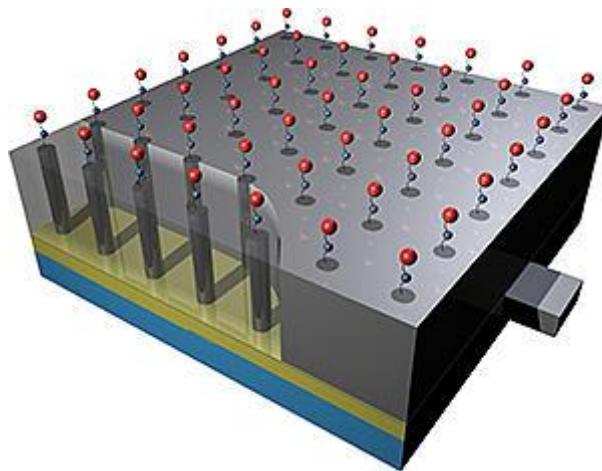
U forenzičkim analizama sva tri čimbenika se uzimaju u obzir. Osjetljivost je važna jer mnoge vrste dokaza sadrže traženi analit u tragovima (na primjer, eksplozivi nakon eksplozije i zapaljivi tekući ostaci). Selektivnost je važna jer je većina dokaza neuredna i može sadržavati mnoge smetnje. Specifičnost je ključna jer laboratorijski rezultati moraju biti pouzdani i ponovljivi da bi ih sudovi prihvatili kao dokaz [16].

Eksplozivi koje obično koriste teroristi i pobunjenici ispuštaju samo nevjerojatno male količine detektibilnog plina. Postojeći sustavi koji su sposobni detektirati spojeve u plinovitoj fazi na tako niskim razinama su veliki, nezgrapni i vrlo skupi. Također imaju ograničenu osjetljivost i selektivnost - ne postoji način da čovjek bude siguran koja je eksplozivna tvar otkrivena.

Kako nanomaterijali postaju sve dostupniji za komercijalne uređaje, pokazalo se veliko zanimanje za njihovu upotrebu za razvoj sustava za detekciju eksploziva u tragovima koji prevladavaju sve te probleme. Zbog jedinstvene prirode i podesivih svojstava nanomaterijala kao što su ugljikove nanocijevi i druge nanostrukturi, ručni ili prijenosni sustavi koji su osjetljivi sve do molekularne razine mogli bi biti razvijeni u skorijoj budućnosti [17].

Koncept "elektroničkog nosa" razvija se od 1980-ih - cilj je koristiti elektroničke senzore i tehnologiju prepoznavanja uzorka za imitiranje osjetilnih sposobnosti ljudskog nosa. Uz dodatak nano poboljšanih senzora i napredak u tehnologijama umjetne inteligencije poput neuronskih mreža, razvijeni su elektronički nosovi koji mogu detektirati i identificirati nevjerljivo male količine kemikalija u zraku [17].

Ugljikove nanocijevčice i drugi nanostrukturirani materijali imaju vrlo velike površine i jedinstven skup optičkih, mehaničkih i električnih svojstava, što ih čini idealnim za iskorištavanje u visokoosjetljivoj detekciji molekula. Tipična postavka uključivala bi niz senzora nano veličine povezanih u krug. Svaka senzorska jedinica reagira na adsorpciju molekula analita, kao što su tragovi eksploziva, mijenjajući električni signal na jedinstven način. Kombinacija odgovora iz cijelog niza proizvodi komplikirano mjerjenje poput otiska prsta. Analiza ovih signala neuronskim mrežama koje uče uzorke stvara bazu podataka potpisa za poznate tvari - one se zatim mogu primijeniti na terenu za otkrivanje sitnih tragova eksploziva i utvrđivanje koje su kemikalije prisutne. Ovo će biti od velike koristi sigurnosnom osoblju koje radi na prvoj liniji, kako bi odredili prirodu i veličinu potencijalnog rizika kada se otkriju eksplozivi [16].



Slika 2. Senzori izrađeni od funkcionaliziranih ugljikovih nanocijevi mogu se koristiti za selektivno otkrivanje nevjerojatno malih koncentracija molekula u plinovitoj fazi [17]

Alternativni pristup kemijskim adsorpcijskim senzorima je korištenje nanomehaničkog odziva konzola. Kada se molekule adsorbiraju na konzolu nanomere, uzrokuju mehanički stres koji se može upotrijebiti za otkrivanje masa sve do jedne molekule. Sustav senzora može se učiniti selektivnim za određenu tvar pomoću kemijskog premaza. Iako potencijal nanomehaničkih senzora još nije u potpunosti realiziran, oni su zrelja tehnologija od senzora koji se temelje na nanocjevčicama, budući da ti materijali nisu tako dugo bili dostupni istraživačima i s njima su povezani visoki troškovi izrade [17].

### **3. SPEKTROSKOPSKE TEHNIKE ZA DETEKCIJU EKSPLOZIVA**

Spektroskopske tehnike za detekciju eksploziva ubrajaju se u napredne metode koje omogućuju preciznu i brzu identifikaciju eksplozivnih materijala. Najčešće se primjenjuje teraherc spektroskopija, tehnika koja koristi teraherc valove za otkrivanje specifičnih spektralnih potpisa eksploziva. Ova metoda je posebno korisna jer može penetrirati kroz mnoge materijale, omogućujući detekciju skrivenih eksploziva. Nadalje, laserski inducirana probajna spektroskopija (LIBS) koristi visokoenergetski laser za stvaranje plazme na površini uzorka, čime se analiziraju elementarni sastavi materijala.

S druge strane Ramanova spektroskopija koristi lasersko svjetlo za analiziranje vibracijskih i rotacijskih stanja molekula, pružajući detaljne informacije o kemijskom sastavu eksploziva. Spektroskopija pokretljivosti iona (IMS) je još jedna tehnika koja razdvaja i identificira ione na temelju njihove pokretljivosti u plinskoj fazi, što je korisno za detekciju tragova eksploziva.

#### **3.1. Teraherc spektroskopija**

Terahertz (*The Terahertz-THz*) pojas elektromagnetskog spektra nalazi se između mikrovalnog i infracrvenog zračenja, a obično se definira kao elektromagnetsko zračenje od 0,1 do 10 THz, što odgovara rasponu valnih duljina od 3 mm do 30  $\mu\text{m}$  [18].

Energija fotona THz zračenja slična je energiji pobude rotacijskih prijelaza u molekulama, tako da su informacije poput molekularne vibracije i rotacije sadržane u terahercnoj spektroskopiji. To je karakteristika otiska prsta terahercne spektroskopije, a također je i važan razlog zašto se može primijeniti na detekciju i prepoznavanje tvari. U usporedbi s X-zrakama, THz valovi imaju vrlo nisku energiju fotona od oko 4 meV na 1 THz te su neionizirajući [18]. Stoga THz valovi ne uzrokuju ionizacijska oštećenja na uzorcima kao što su biološka tkiva.

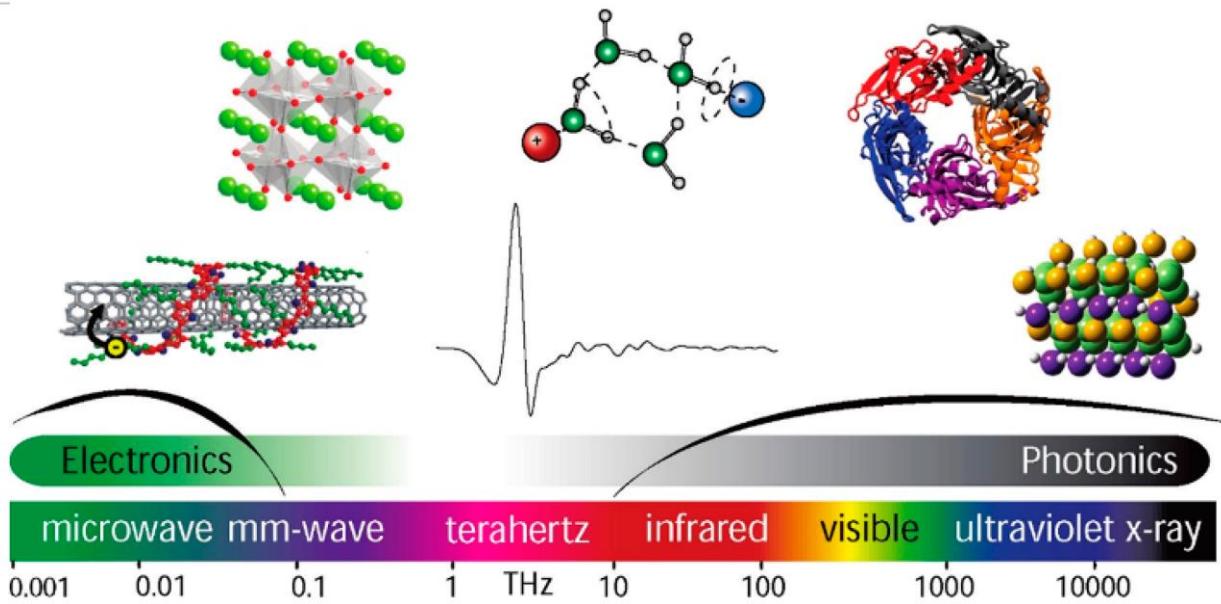
THz valovi se obično generiraju koherentnim laserskim impulsima korištenjem nelinearnih optičkih efekata ili dipolnih oscilacija potaknutih koherentnim strujama, tako da su THz valovi koherenti i mogu izravno mjeriti amplitudu i fazu informacije o električnom polju.

U usporedbi s mikrovalovima, THz valovi imaju kraće valne duljine i mogu postići veću rezoluciju. THz impulsi imaju dobru vremensku rezoluciju sa širinom impulsa na vremenskoj skali od sub-pikosekunde do pikosekunde, što omogućuje analizu prolaznih promjena u molekulama, elektronima itd. Stoga je moguće koristiti THz vremenski razlučnu spektroskopiju u detekciji i prepoznavanju tvari. THz valovi imaju dobru penetraciju i mogu prodrjeti kroz opće dielektrične materijale uključujući plastiku, odjeću i keramiku [18]. To daje terahercnoj spektroskopiji potencijal za otkrivanje opasne robe. Lako se THz valovi lako apsorbiraju i gube od strane polarnih molekula kao što je voda, apsorpcijska spektroskopija se u ovom trenutku također može koristiti za procjenu sadržaja vode u uzorku [19].

THz zračenje ima toliko svojstava da ima veliki potencijal za primjenu u biomedicini, poljoprivredi i proizvodnji hrane, sigurnosnoj inspekciji i mnogim drugim područjima. Međutim, zbog ograničenja tehnologije generiranja i detekcije THz valova, THz val nije dobio mnogo pažnje i istraživanja prije 1990-ih, što se naziva "THz Gap". S razvojem ultrabrzih optoelektronika i poluvodičke tehnologije niskog razmjera, terahercna spektroskopija je brzo napredovala, a srodna istraživanja i primjene privlačili su sve više pažnje [18].

Eksplozivi, lijekovi i drugi biološki materijali posjeduju jedinstvene apsorpcijske karakteristike u teraherc frekvencijskom području. Ovi spektralni otisci rezultat su intermolekularnih i intramolekularnih vibracija. Vibracijski modovi velike amplitude otkriveni u THz spektroskopiji omogućuju duboko razumijevanje molekularne dinamike, izravno ispitivanjem kretanja koje uzrokuje konformacijsku izomerizaciju. Zbog svojstva delokalizacije, niskofrekventni vibracijski modovi su pod jakim utjecajem veličine i dugoročnog poretka molekula [11].

Teraherc vremensko domenska spektroskopija (THz-TDS) može odrediti kompleksnu dielektričnu permitivnost različitih uzoraka u frekvencijskom rasponu od 0,2 do 3 THz, a viši frekvencijski rasponi mogu se postići ultrakratkim laserskim impulsima. THz elektromagnetsko zračenje proizvedeno od strane emitera detektira prijemnik. Rezultati THz-TDS odnose se na detekciju vektora električnog polja THz elektromagnetskog vala u stvarnom vremenu nakon prijenosa kroz uzorak [11].



Slika 3. Elektromagnetski spektar u THz rasponu, sa slikama koje naglašavaju veliki izbor molekula, materijala i fenomena koji se mogu istražiti pomoću THz spektroskopije [11]

Sleiman i suradnici [20] mjerili su apsorpcijske spekture ciklotrimetilentrinitramina (RDX), pentaeritritol tetranitrata (PETN) i njihovih smjesa pomoću THz-TDS. Uzorci su pripremljeni miješanjem čistog praha eksploziva s polietilenom (PE). Preklapanje spektralnih linija predstavljalo je izazov, ali niz parcijalnih regresijskih modela najmanjih kvadrata omogućio je predviđanje koncentracija PETN-a u uzorcima smjese. Kada je frekvencijski pojas smanjen na 1,8-3 THz, otkriveno je preklapanje spektralnog frekvencijskog pojasa. Primjenom djelomične diskriminacijske analize najmanjih kvadrata na THz slike apsorbancije, istraživači su uspjeli identificirati specifične eksplozive i klasificirati svaki pik kao RDX, PETN ili njihovu smjesu.

Trzcinski i suradnici [21] izvijestili su o apsorpcijskim spektrima za RDX, PETN i HMX usporednom s njihovim simulansima koristeći THz-TDS sustav u rasponu od 0,1-3,0 THz. Uzorci su sadržavali 10% eksploziva i 90% teflona, a rezultati su pokazali slične vrhove apsorbancije za sve tvari. Pierno i suradnici [22] snimili su THz spektar PETN, RDX, TNT i Semtexa unutar uobičajenih materijala za pakiranje, omogućujući prepoznavanje skrivenih eksploziva. U drugom istraživanju, TNT, PETN i RDX uzorci pripremljeni su kao otopine u metanolu i karakterizirani pomoću THz-DS, pokazavši jedinstvene

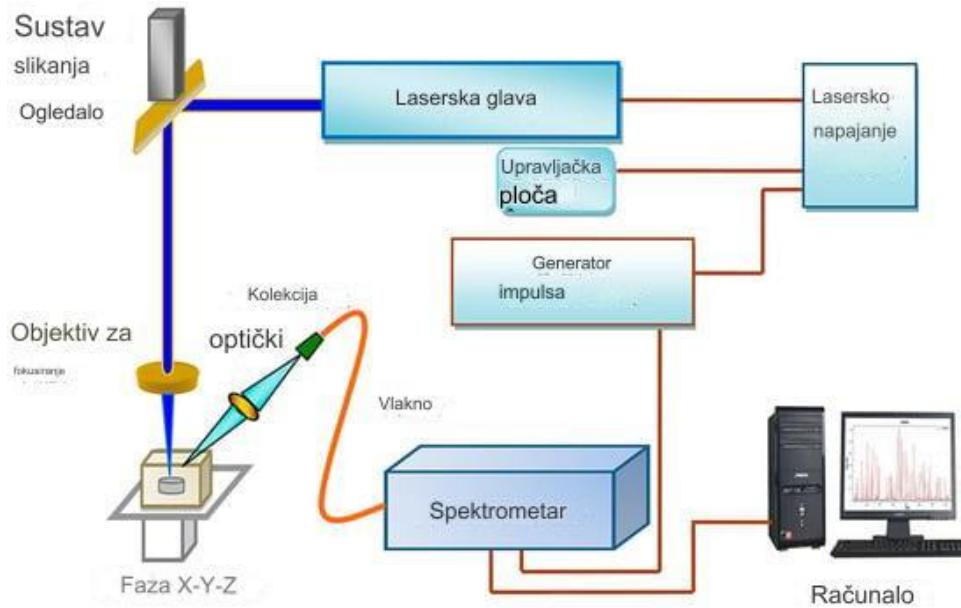
karakteristike svakog spoja. Refleksija teraherc spektroskopija provedena je za RDX i HMX, otkrivši različite spektralne vrhove korisne za njihovo razlikovanje. Huang i suradnici izmjerili su THz spekture spojeva bogatih dušikom i različitim oksidansima, pružajući referentne podatke za identifikaciju tih materijala [11].

### **3.2. Laserski inducirana proborna spektroskopija**

LIBS je analiza elementarnih i molekularnih fragmenata i tehnologija detekcije koja se temelji na emisijskoj spektrometriji, a laser pomici emisiju s atoma i molekule za detekciju. Tijekom posljednjih nekoliko godina tehnika temeljena na laseru privukla je veliku pozornost za detekciju energetskih spojeva. LIBS je uspješno primijenjen za analizu elemenata i malih molekularnih fragmenata u različitim materijalima.

LIBS je jedna od potencijalnih tehnologija koja se može koristiti za detekciju eksploziva zbog beskontaktnosti, brzog odgovora, visoke osjetljivosti, detekcije u stvarnom vremenu i višeelementnih karakteristika. Korištena je za identifikaciju ostataka eksploziva, kemijskih i bioloških agenasa na različitim površinama kao što su polimeri, metali, itd.. Glavni fizikalni i kemijski procesi uključeni u LIBS prikazani su na slici 4. u odnosu na analizu čvrste mete u zraku. Analit je najprije uklonjen s površine materijala, zatim atomiziran i na kraju ioniziran da bi se proizveo pramen plazme [23].

LIBS je pokazao učinkovite i obećavajuće rezultate u identifikaciji ostataka eksploziva, klasifikaciji polimera i analizi složenih biomaterijala. Dokazano je da je to učinkovit alat za kemijsko otkrivanje i analizu u stvarnom vremenu za ostatke energetskih materijala i eksploziva. Tipični shematski dijagram LIBS eksperimentalne postavke prikazan je na slici 4 [24].



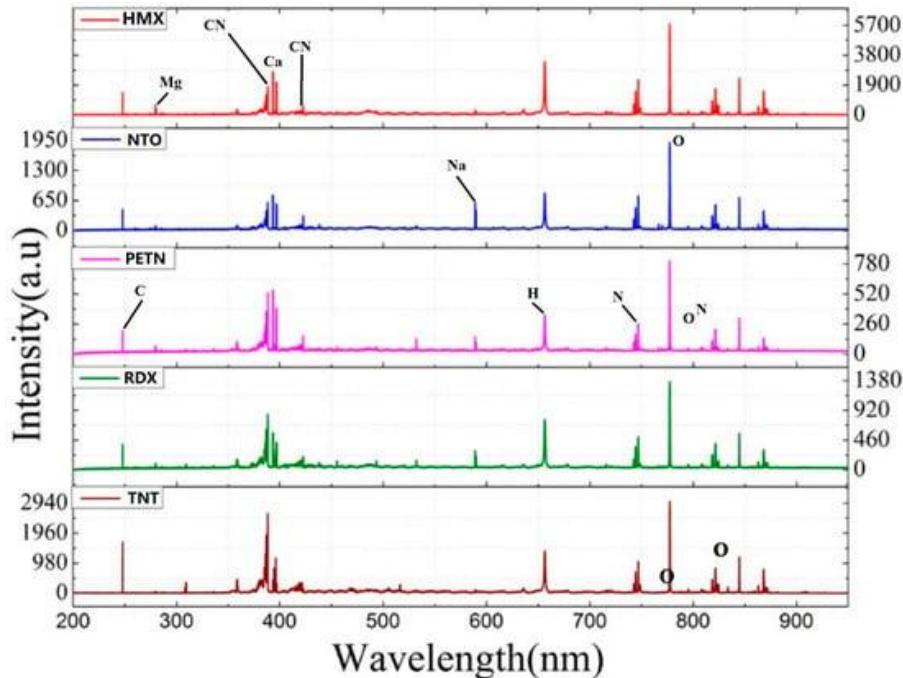
Slika 4. Shematski dijagram LIBS eksperimentalne postavke [11]

Myakalwar i sur. [25] izmjerili spekture HMX, NTO, PETN, RDX i TNT na svom LIBS sustavu, kao što je prikazano na sljedećoj slici. Vrhovi emisije bili su povezani s C (247,8 nm), Mg (279,5, 280,3 nm), Ca (393,3, 396,8, 422,7 nm), H (656,3 nm), N (742,4, 744,3, 746,9, 818,4, 818,8, 821,6, 824,2 nm), O (777,2, 777,4, 794,8, 822,2, 822,7, 844,6, 868,1 nm) i Na (589, 589,6 nm). Očito, vrh s najvećim intenzitetom smješten na 777,3 nm odgovara kisiku; drugi najjači vrh pronađen je na 388,3 nm za CN, koji je popraćen C 2 vrhom, što ukazuje na prisustvo organskih molekula [25].

Yang i sur. proveli su IR-LIBS studije za uzorce amonijevog perklorata (AP), amonijevog nitrata (AN) i amonijevog sulfata (AS) u atmosferskim uvjetima zraka i dušika. Ova tri uzorka obično se koriste kao oksidansi u eksplozivima, pokazujući očite karakteristike infracrvene emisije iz ciljnih molekula u rasponu od 4-12 μm. Također su proveli prvu studiju srednjeg infracrvenog (MIR) LIBS amonijevog karbonata (AC). AC je imao različite karakteristike infracrvene emisije molekula/molekularnih fragmenata između 4 i 12 μm. Glavni vrh emisije blizu 4,4 μm mogao bi se pripisati emisiji CO<sub>2</sub>, koja je uzrokovana raspršenom oksidacijom atoma ugljika u uzorku [26].

Rao et al. zabilježio je laserom izazvane proborne spekture nekoliko eksplozivnih spojeva (nitroimidazola) u okolišu zraka i argona. Prepoznate su dominantne atomske (C, H, N i

O) i molekularne (CN, C 2 i NH) i emisijske linije [27]. Vrh emisije CN bio je dominantan u zraku, dok su karakteristike emisije C 2 bile značajne u LIB spektrima dobivenim u atmosferi argona.



Slika 5. Reprezentativni LIBS spektar tipičnih eksploziva [11]

Rao i sur. proveo LIBS istraživanje pirazola, 1-nitropirazola, 3-nitropirazola, 3,4-dinitropirazola i 1-metil-3,4,5 trinitro pirazola [28]. Uočene su vrpce molekularnih fragmenata CN u rasponu od 357–360 nm, 384–389 nm i 414–423 nm, C 2 Swan vrpce u rasponu od 460–475 nm, 510–520 nm i 550–565 nm. Također su koristili LIBS za istraživanje nekih molekula nitropirazola u atmosferama zraka, dušika i argona. Podaci LIBS-a dokazali su postojanje molekularnih emisija ljubičastih vrpcu cijanida (CN), Swanovih vrpcu dijatomskog ugljika (C2) i atomskih emisijskih linija C, H, O i N. Opažena vremena raspadanja i intenziteti molekularne emisije bili su povezani na broj nitro skupina, sadržaj atmosferskog dušika i ravnotežu molekularnog kisika.

Delgado i sur. proveli su LIBS karakterizaciju TNT-a i PETN-a u dušiku i atmosferi zraka [29]. Rezultati su pokazali da je emisija C 2 usko povezana s molekularnom struktukom, kao i da je CN produkcija kemijskih reakcija. U atmosferi H<sub>2</sub>, rezultati sugeriraju da bi H<sub>2</sub> mogao promijeniti put formiranja molekularnih fragmenata, smanjujući tako emisiju CN

i C<sub>2</sub> i potičući stvaranje NH, CH i OH. Oni su potvrdili ove rezultate u okruženju bez zraka, gdje su emisije molekularnih fragmenata još uvijek bile vrlo slabe. Ova činjenica može biti posljedica reakcije između H<sub>2</sub>/drugih atomskih vrsta i molekularnih vrsta plazme što dovodi do disocijacije malih fragmenata (CN, C<sub>2</sub> i dr.) [11].

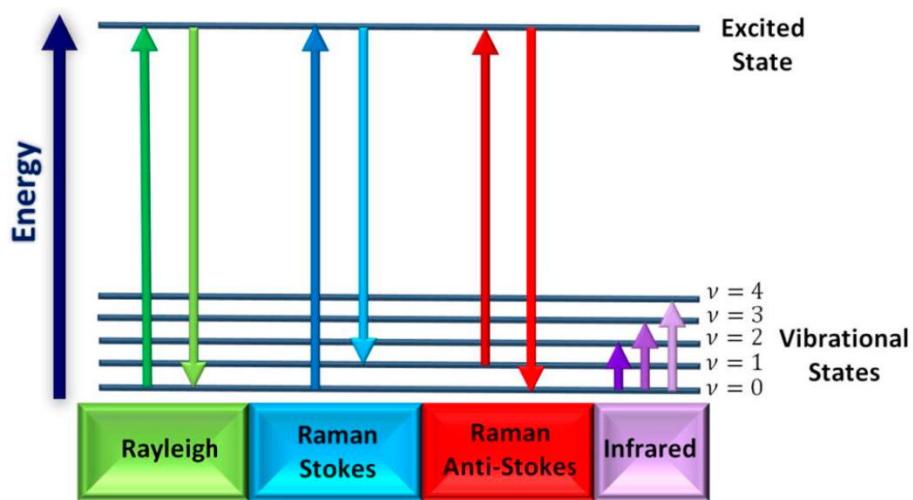
### 3.3. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija koristi se za proučavanje strukture, dinamike promjena i funkcija biomolekula. U kombinaciji s mikroskopijom dobivaju se podaci visoke prostorne rezolucije. Ramanova spektroskopija je vibracijska tehnika koja ne koristi markere. Time omogućuje uvid u strukturu tkiva i stanica te dopušta istraživanje njihovog sastava na molekularnoj razini, čime ima vrlo važnu ulogu u biološkim istraživanjima. Ramanova spektroskopija dizajnirana je za mjerjenje pomaka frekvencije neelastično raspršene svjetlosti kada foton upadne svjetlosti pogodi česticu i proizvede raspršeni foton. Ramanov spektar sastoji se od vrpci koje su uzrokovane neelastičnim raspršenjem na kemijski vezanim strukturama. Dobiveni Ramanov spektar sastoji se od vrpci čiji položaj ovisi o frekvenciji vibracija komponenti uzorka. Svaki organski spoj i funkcionalne skupine imaju karakterističnu frekvenciju vibracije vizualiziranu u Ramanovom spektru u obliku vrha. Karakterističan spektralni uzorak je tzv. otisak prsta, zahvaljujući kojem se može identificirati spoj, a na temelju intenziteta vrpci može se izračunati njegova koncentraciju u analiziranom uzorku [30].

U svjetlosti raspršenoj ispitivanim medijem uglavnom postoji komponenta iste frekvencije kao u upadnoj svjetlosti (Rayleighovo raspršenje, elastično raspršenje), dok u manjem broju slučajeva postoje promjenjive frekvencije komponente povezane s promjenom energije fotona (neelastično raspršenje, Ramanovo raspršenje). Izlazna raspršena svjetlost može biti foton s frekvencijom nižom od upadnog fotona i u takvim slučajevima to zovemo Stokesovo Ramanovo raspršenje, ili je frekvencije koja je viša, i tada je poznato kao anti-Stokesovo Ramanovo raspršenje. Stokesov pojas nastaje kada se molekula, nakon interakcije s ekscitacijskim zračenjem, pomakne na višu vibracijsku razinu, a raspršeni foton ima energiju nižu za energetsku razliku između razina vibracijske energije. S druge strane, anti-Stokesov pojas može se pojaviti ako je molekula prije udara

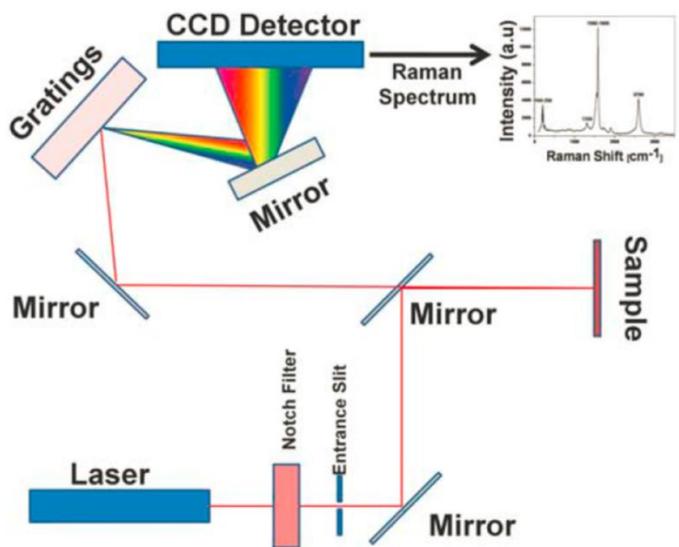
pobudnog zračenja bila na eksitiranoj oscilatornoj razini – na taj način postoji velika vjerojatnost da će se vratiti na osnovnu oscilatornu razinu. Raspršeni foton će imati energiju veću za razliku u energiji oscilirajućih energetskih razina [31].

Slika 6. opisuje Rayleighovo i Ramanovo raspršenje. Za razliku od IR spektroskopije, Raman spektri pokazuju manju ovisnost o veličini čestice i prirodi pozadinske površine. Ramanovi spektri različitih molekula imaju svoje jedinstvene karakteristike otiska prsta, što znači da svaki spektar ima specifične i jedinstvene značajke koje se mogu odabrati za prepoznavanje [32].



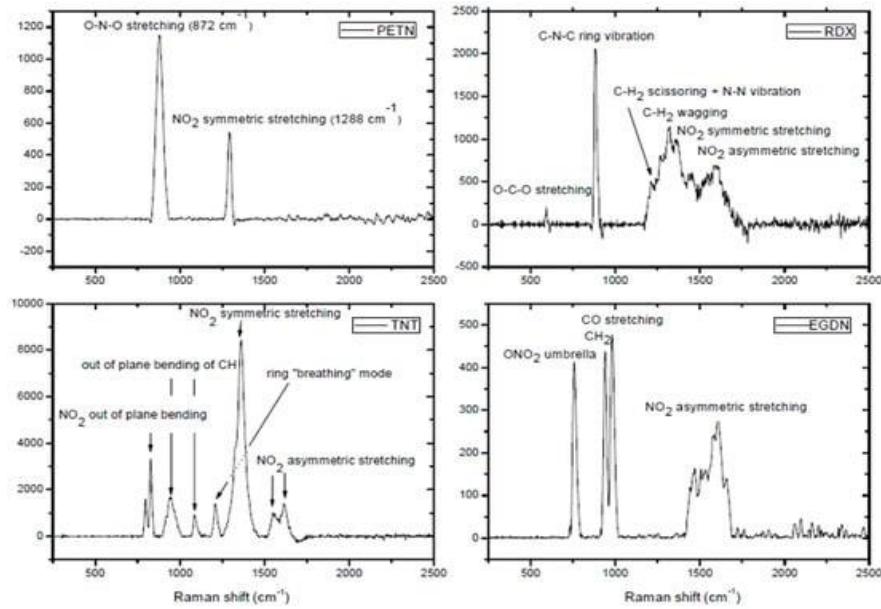
Slika 6. Modificirani energetski dijagram za Rayleighovo i Ramanovo raspršenje [11]

Zbog napretka znanosti o instrumentima, tehnologija Ramanove spektroskopije naširoko se primjenjuje u raznim istraživačkim poljima, omogućujući znanstvenicima izvlačenje novih informacija iz različitih uzoraka. Podaci su visoko molekularno specifični i omogućuju razlikovanje različitih vrsta eksploziva. Shema Ramanovog spektrometra prikazana je na slici 7. Nakon induciranja eksitacijskim laserom na uzorku, Raman raspršena svjetlost uzorka prebačena je u spektrometar pomoću optičkog vlakna. Najčešće korišteni izvori eksitacijskih lasera su 785 nm diodni laser i 1064 nm Nd:YAG laser [11].



Slika 7. Shematski dijagram Ramanova sustava [11]

Ramanove spekture PETN-a, RDX-a, TNT-a i etan-1,2-diil dinitrata (EGDN) u rasponu spektralnog Ramanovog pomaka od  $250\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  dobili su Almaviva i dr., kao što je prikazano na slici 8. [11]. Uspoređujući Ramanove spekture ovih eksploziva, utvrđeno je da se ove tvari mogu lako identificirati po njihovim glavnim spektralnim karakteristikama, s jakim karakterističnim vrhovima u rasponu spektralnog valnog broja od  $250\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ .



Slika 8. Površinski poboljšani Ramanov spektar PETN-a, RDX-a, TNT-a i EGDN-a [11]

Jin i suradnici proveli su eksperiment koristeći Ramanov standoff spektroskopski sustav za otkrivanje različitih eksploziva. Uspješno su snimili Ramanove spektre TNT-a, RDX-a, HMX-a, PETN-a i triaceton triperoksida (TATP) na udaljenosti do 54 metra za identifikaciju eksploziva. Većina karakterističnih vrhova bila je dobro očuvana, omogućujući prepoznavanje kemijskih informacija unatoč nekim nedostajućim podacima, uključujući pomake i gubitke vrhova u Ramanovom signalu [33].

U drugom istraživanju [34], UV rezonantna Ramanova spektroskopija izmjerila je diferencijalne Ramanove presjeke TNT-a, PETN-a, RDX-a, HMX-a i AN-a u otopinama acetonitrila i vode pri valnim duljinama od 204 do 257 nm. Rezultati su pokazali značajno povećanje spektralnog signala sa smanjenjem valne duljine pobude. Hwang i suradnici također su izmjerili Ramanove spektre TNT-a, RDX-a, HMX-a, PETN-a, AN-a, NTO-a, HNIW-a, NQ-a, AND-a, AP-a, DMDNB-a, Tetryla, 2-DNT-a i 4-ADNT-a pri ekscitacijskim valnim duljinama od 514,5 nm, 632,7 nm i 785 nm. Otkrili su odnos između valne duljine ekscitacije, učinaka fluorescencije i strukture-svojstva tih spojeva, a identifikacijske karakteristike dobivene su analizom glavnih komponenti [34].

Nuntawong i suradnici proveli su Ramanovu detekciju na nekim točkama skupnih uzoraka eksploziva, pri čemu su rezultati pokazali relativno slabe i neujednačene Ramanove signale [35].

### 3.4. Spektrometrija ionske pokretljivosti (IMS)

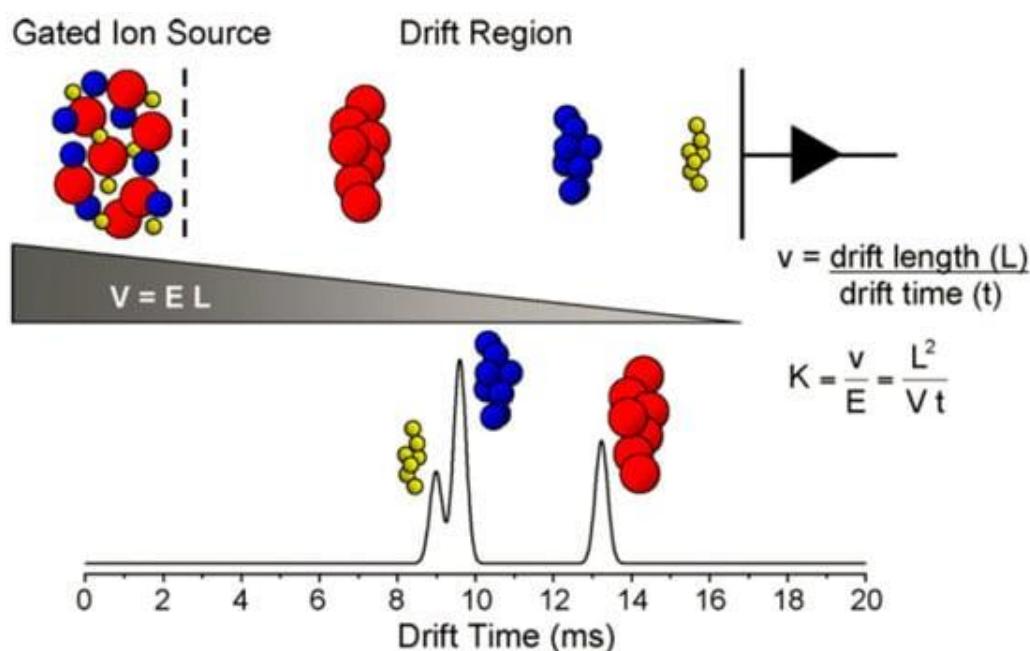
Spektrometrija mobilnosti iona (*Ion mobility spectrometry-IMS*) je proučavanje kretanja iona u plinovima pod utjecajem električnog polja, ili drugim riječima elektroforetske pokretljivosti iona u puferskim plinovima. Zanimljivo je da, iako neki IMS smatraju novijom tehnikom, njezino povijesno podrijetlo datira iz 1896. godine u temeljnog radu Thomsona i Rutherforda koji istražuje odnos između električne vodljivosti i plinovitih medija.

Zbog svojih brzih mogućnosti pregleda i visoke osjetljivosti, IMS je doživjela brzi rast tijekom 1960-ih i u narednim desetljećima kao uređaj za atmosferski tlak koji je mogao brzo istražiti kemijske pare na tragove opasnih materijala. Tijekom prošlog stoljeća, napredak u dizajnu instrumenata dodatno je pogurao popularnost IMS-a unaprijedivši

njegovu osjetljivost i selektivnost. Dobiveni prijenosni IMS uređaji i dalje se koriste za rutinsko otkrivanje eksploziva i kemijskih bojnih agenasa u vojnim operacijama, sportskim događajima i zračnim lukama [11].

Smatra se jednom od najboljih tehnologija za otkrivanje eksploziva u tragovima zbog niske granice detekcije, brzog odgovora, jednostavnosti i snažne prenosivosti. Nedostaci IMS-a bili su ograničeni linearни dinamički raspon i relativna slaba razlučivost, koji su bili posljedica ograničenog spremnika naboja i ograničenih driftnih cijevi.

Princip tipičnih IMS instrumenata prikazan je na slici 9 [11]. Molekule uzorka ioniziraju se izvorom koronskog izboja ili izvorom zračenja. Ioni zatim dolaze u područje drifta bez polja koje pokreće električni gradijent, gdje konačno plutaju prema kolektoru. Spojevi se identificiraju na temelju vremena potrebnog ioniziranim molekulama za kretanje kroz električno polje.

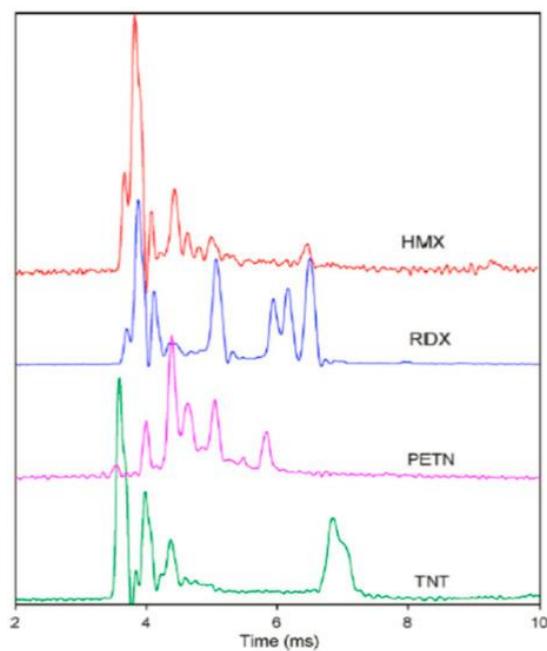


Slika 9. Princip spektroskopije mobilnosti iona [11]

Sivakumar i sur. razvili su spektrometar mobilnosti iona za otkrivanje eksplozivnih vrsta i postigli konfiguraciju koja osigurava dobru osjetljivost s odgovarajućom rezolucijom [36]. TNT i RDX su otkriveni na manje od 1 ppb po volumenskim razinama u parnom načinu rada. Osjetljivost je bila oko 10 ng za TNT i RDX i 50 ng za PETN.

Lee i sur. analizirali su pet često korištenih eksploziva (RDX, HMX, TNT, DNT i PETN) pomoću spektrometrije pokretljivosti iona-spektrometrije mase (IMS-MS) [37] RDX-NO<sub>3</sub>-, TNT-, PETN-NO<sub>3</sub>-, HMX- NO<sub>3</sub>-i DNT- su detektirani, a prosječna vremena pomaka bila su 6,93 ms, 10,20 ms, 9,15 ms, 12,24 ms, 11,30 ms i 8,89 ms, redom. Granice detekcije bile su 0,1 ng za RDX, 10 ng za TNT, 0,5 ng za PETN, 5,0 ng za HMX i 10 ng za DNT. Predložili su da različiti izvori ionizacije mogu izazvati različite rezultate.

Langmeier i sur. izvršili su detekciju TNT-a i HMX-a novim laserskim spektrometrom mobilnosti iona (LIMS); granice detekcije bile su 1 ng za TNT i oko 20 ng za HMX [38]. Analiza krivulja desorpcije omogućila je izdvajanje dodatnih spektralnih značajki koje bi se mogle koristiti za razlikovanje tvari sa sličnim vremenom pomaka. Tabrizchi i sur. koristili su IMS za otkrivanje eksploziva u pozitivnom modu, a njihovi rezultati prikazani su na slici 10 [39]. Svaki eksplozivni spoj ima jedinstveni uzorak i prikazuje dodatne vrhove koji se mogu koristiti za identifikaciju. Granice detekcije za RDX, HMX, PETN, NTO i TNT bile su oko 1, 10, 40, 1000 odnosno 1000 ng.



Slika 10. Spektri pokretljivosti pozitivnih iona TNT, RDX, HMX i PETN [11]

### **3.5. Budući izgledi spektroskopskih tehnik za detekciju eksploziva**

Otkrivanje eksploziva i srodnih spojeva postalo je ključno pitanje iz sigurnosnih razloga. U budućnosti će spektroskopske tehnike igrati značajnu ulogu u detekciji eksploziva. Dosad je postignut veliki napredak u raznim spektroskopskim tehnikama kao što su teraherc spektroskopija (THz), laserski inducirana spektroskopija (LIBS), Ramanova spektroskopija i spektrometrija pokretljivosti iona (IMS). Ipak, nijedan pristup trenutno ne može otkriti sve eksplozivne spojeve zbog njihove raznolikosti.

Teraherc tehnologija pokazala je potencijal za otkrivanje eksploziva, ali trenutne tehnike su ograničene uskim teraherc pojasom (3-6 THz), što otežava razlikovanje različitih eksploziva. Buduća istraživanja trebala bi se fokusirati na proširenje širine pojasa teraherc spektroskopije, poboljšanje osjetljivosti i optimizaciju obrade signala za pouzdanije rezultate. LIBS tehnologija također obećava, ali se suočava s izazovima poput smetnji od atmosferskog kisika i dušika. Dvostruki puls LIBS i sustavi dizajnirani za uklanjanje perifernih smetnji mogli bi poboljšati pouzdanost detekcije. Daljnja istraživanja prijenosnih Ramanovih mikroskopa mogla bi omogućiti otkrivanje eksplozivnih čestica na terenu, iako trenutni prijenosni Ramanovi spektrometri nisu optimalni za detekciju manjih čestica [11].

Spektrometrija pokretljivosti iona (IMS) popularna je zbog prenosivosti i upotrebe na licu mjesta, ali ima ograničenja poput niske moći razlučivosti i kemijskih interferencija. Buduća istraživanja trebala bi se usmjeriti na minijaturizaciju instrumenata, zamjenu neradioaktivnih izvora ionizacije i poboljšanje performansi. Kombinacija različitih spektroskopskih metoda, poput Ramanove spektroskopije i LIBS-a, u jedan instrument može pružiti točnije rezultate. Razvoj novih analitičkih metoda za brže i osjetljivije otkrivanje eksploziva također je ključan.

Idealni sustavi za detekciju eksploziva trebali bi omogućiti brzu analizu minimalnih količina eksploziva u stvarnom vremenu s visokom preciznošću, bez potrebe za složenom pripremom uzorka. Stalni napredak u spektroskopskim tehnikama obećava nove i preciznije primjene u detekciji eksploziva, odgovarajući na rastuću potrebu za brzom i

pouzdanom detekcijom energetskih materijala. Poboljšanje osjetljivosti i specifičnosti ovih tehnologija bit će ključno za njihovu buduću primjenu [11].

## **4. NAPREDAK U SENZORIMA ZA DETEKCIJU POŽARA**

U poglavlju "Napredak u senzorima za detekciju požara" raspravljat će se o najnovijim dostignućima i tehnologijama u dizajnu i implementaciji senzora za rano otkrivanje požara. Prvi dio poglavlja usredotočit će se na faze projektiranja požara i konstrukcije za smanjenje rizika od požara. Ovdje će biti obrađene ključne strategije i metode koje se koriste pri dizajniranju zgrada i infrastrukturnih objekata kako bi se smanjila mogućnost izbjivanja požara i poboljšala otpornost konstrukcija na vatru. Također će biti razmatrane različite faze projektiranja požara, uključujući preventivne mjere, procjene rizika i implementaciju sigurnosnih standarda.

Drugi dio poglavlja detaljno će pokriti različite vrste protupožarnih senzora. Pododjeljci će uključivati senzore topoline, senzore za plin, senzore plamena, senzore dima i raznovrsne senzore. Svaka kategorija senzora bit će detaljno analizirana s naglaskom na njihov radni princip, tehnologiju, prednosti i nedostatke. Ovaj dio poglavlja također će obuhvatiti napredne i hibridne senzorske sustave koji kombiniraju više tehnologija za poboljšanu točnost i brzinu detekcije požara, pružajući sveobuhvatan pregled inovacija u protupožarnoj sigurnosti.

### **4.1. Faze projektiranja požara i konstrukcije za smanjenje rizika od požara**

Paljenje, širenje požara, bljesak (flashover) i faza hlađenja čine razvojne faze požara u zatvorenim prostorima. Ključna briga u fazama paljenja i rasta je spašavanje života, pri čemu protupožarni senzori igraju ključnu ulogu upozoravanjem i alarmiranjem. Prvih 10 do 15 minuta požara u zgradama, kada stanari mogu sigurno evakuirati, najkritičnije je za sigurnost života. Požar se u početku naziva požarom prije bljeska jer je ograničen količinom dostupnog piroliziranog plinovitog goriva. Kada se dogodi bljesak, požar postaje potpuno razvijen, dosežući maksimalnu snagu uz raspoloživi dovod zraka [40].

Bljesak je izuzetno opasna situacija za vatrogasce, a vrijeme potrebno da prostorija dosegne ovu razinu varira ovisno o veličini i geometriji prostorije, zapaljivom sadržaju, dovodu zraka, izolaciji prostorije i kemiji vrućeg gornjeg sloja. Studije su provedene kako bi se izračunala temperatura, predvidjela pojava bljeska, minimizirao njegov učinak i konstruirao dizajn koji može izdržati temperaturu nakon bljeska. Požar ulazi u fazu opadanja kada potpuno razvijeni plamen ostane bez goriva ili kisika. Ograničavanjem opskrbe kisikom pomoći opreme za gašenje požara, požar se može dovesti u fazu raspadanja. Postpotresni požari (PEF) su ozbiljna opasnost izazvana velikim potresima, koji mogu rezultirati značajnim financijskim i ljudskim gubicima. Veliki potresi mogu uništiti strukturalne i nestrukturalne komponente, uključujući sustave za gašenje požara, srušene stropove i pregrade, što može pogoršati nastanak PEF-ova. Kada su sustavi za gašenje požara oštećeni, njihova sposobnost gašenja požara drastično je smanjena, što omogućava širenje dima i vatre po zgradu i ugrožava siguran proces evakuacije. Ključno je koristiti informacijsko modeliranje zgrade (BIM) kao dio planiranja i postupka spašavanja. Simulacijski okvir temeljen na BIM-u i virtualnoj stvarnosti (VR) za scenarije spašavanja od požara u zatvorenim prostorima nakon potresa pokazao je visoku razinu realizma i besprijeckornu interaktivnost. Dim ima veći utjecaj na spašavanje od požara nego pali ostaci, što implicira da dodatna oprema, poput dimnih zavjesa i padobrana za spašavanje, treba biti osigurana na različitim katovima [41].

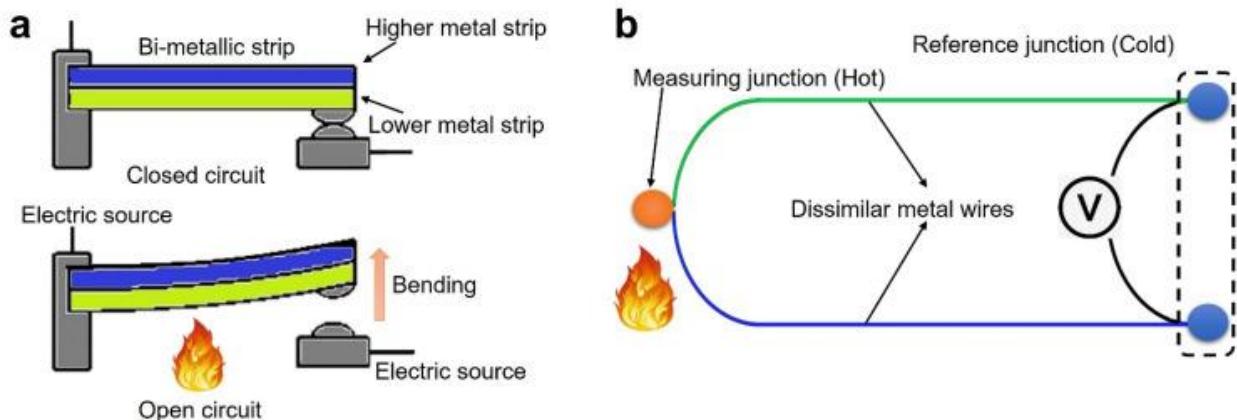


Slika 11. Trenutne tehnologije zaštite od požara [40]

## 4.2. Protupožarni senzori

### 4.2.1. Senzori topline

Senzori topline koriste se za mjerjenje topline okoline u zatvorenom prostoru zbog pojave požara. Senzori su osjetljivi na temperaturu koja je povezana s promjenom otpora, pomakom i indeksom loma itd. [42]. Općenito, postoje tri vrste toplinskih senzora koji se baziraju na: fiksnoj temperaturi, brzini povećanja i brzina kompenzacije. Senzor topline fiksne temperature aktivira se kada temperatura poraste iznad granične vrijednosti, koja je na ili iznad  $60^{\circ}\text{C}$ . Postoje mnoge kategorije fiksnih temperturnih senzora, kao što su osigurači, bimetali i distribuirana optička vlakna. Toplinski senzor tipa osigurača radi na postavljenoj razini temperature na temelju topljenja grijajućeg elementa i uglavnom se koristi u sustavu protupožarnih prskalica. Bimetalni toplinski senzor radi prema mehanizmu toplinskog širenja metala (Slika 3a) [40].



Slika 12. Senzori topline: (a) princip rada senzora s bimetalnom trakom; (b) princip rada termoelementa [40]

Kada temperatura poraste, bimetalačna traka će se saviti u metal s niskim koeficijentom toplinskog širenja. Distribuirani toplinski senzori dalje se dijele u tri skupine: električni, termoelementi s plaštem i optički. Električni i obloženi toplinski senzori termoelementa rade prema principu promjene otpora žice i površinske temperature (Slika 3b) [43]. Detektori topline elektroničkog tipa rade s termoelektričnim učinkom, koji koristi jedan ili dva termistora za detekciju temperature [44]. Tip optičkog raspodijeljenog toplinskog senzora koji nalazi svoju primjenu u rudnicima, tunelima i podzemnim cjevovodima radi prema principu povratno raspršenog svjetla [45]. Senzor topline izgrađen je s minimalnom radnom temperaturom ili temperaturom praga okoline. Stopa kompenzacije toplinskog senzora je omogućena kada je temperatura zraka viša od fiksne temperature.

Distribuirani detektori topline s optičkim vlaknima predstavljaju jednu od najučinkovitijih tehnologija za nadzor topline u zaštiti od požara. Za razliku od tradicionalnih senzora topline, ovi senzori koriste cijelo optičko vlakno kao detekcijski medij, omogućujući mjerjenja temperature duž cijelog optičkog kabela na bilo kojoj točki. Temperatura koju mogu zabilježiti kreće se od 160 do 800 °C, ograničena samo izdržljivošću vlakna i njegovim glavnim premazom. Zbog male mase, senzorski kabel od optičkih vlakana brzo reagira na temperaturne varijacije, a može se postaviti u raznim geometrijama i direktno u zaštićena područja ili blizu njih [46].

Distribuirani senzori topline od optičkih vlakana koriste tehnologije Rayleighovog i Ramanovog raspršenja. Na primjer, Rayleighov sustav koristi cijev ispunjenu voskom, koja se topi i širi kada se zagrije, stvarajući razliku u reflektiranoj svjetlosti. Ovi sustavi mogu detektirati požar na udaljenosti do 2 km, ali imaju ograničenja poput nedostatka porasta temperature tijekom vremena i samo jednog alarma koji se aktivira na temperaturama između 40 i 90°C. S druge strane, Ramanov sustav mjeri temperaturu izračunavanjem omjera signala intenziteta stokes i anti-stokes povratnog raspršenja, s dometom do 4 km i prostornom rezolucijom od 8 do 1 m, ovisno o vremenu odziva i zahtjevima temperaturne rezolucije [47].

Još jedna održiva alternativa je Brillouinov sustav raspršenja svjetlosti (BLS), koji mjeri temperaturu procjenjujući intenzitet Brillouinova povratnog raspršenja i njegovu varijaciju frekvencije kao funkciju temperature. Ovi sustavi imaju maksimalni domet senzora do nekoliko kilometara, a mogu se koristiti u raznim izazovnim okolinama, poput tunela, pokretnih linija, podzemnih željeznica, čeličana i petrokemijske industrije.

Osim ovih tehnologija, razvijeni su i drugi sustavi poput vlaknaste Braggove rešetke (FBG), koja blokira specifične valne duljine na temelju linearног odnosa između reflektirane valne duljine i temperature kabela. Ovi sustavi mogu detektirati male mete s visokom preciznošću i koriste se za detekciju požara na velikim površinama. Primjerice, sustav za detekciju požara temeljen na optičkom distribuiranom senzoru temperature (DTS) koristi se za požare u industrijskim pokretnim trakama, dok se distribuirani senzori od optičkih vlakana koriste za procjenu temperature kroz kompozitne podne grede [48].

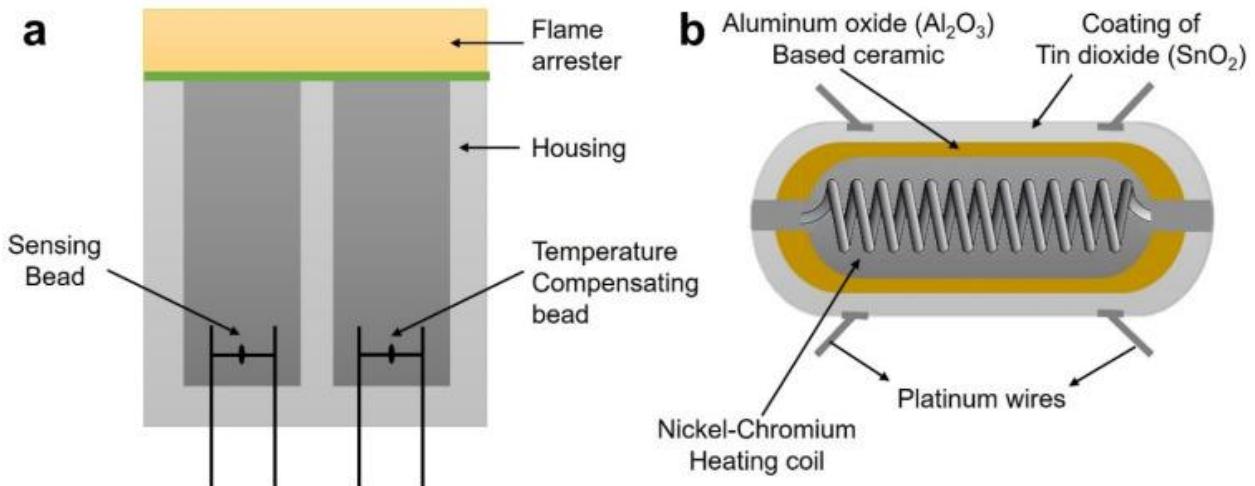
Razni senzori toplinskog otpora, temeljeni na redukciji grafen oksida (GO) na visokoj temperaturi, predstavljaju novi pristup za učinkovito i pravovremeno otkrivanje opasnosti od požara. Kada se GO susretne s vatrom ili visokom temperaturom, reducira se u grafen (rGO) s visokom električnom vodljivošću. Ovi senzori moraju biti otporni na plamen kako bi alarmni signali trajali što je duže moguće. Na primjer, senzori s premazima na bazi GO koji usporavaju plamen smatraju se obećavajućim načinom za prevladavanje opasnosti od požara. Razvijeni su sustavi s različitim premazima, poput hijerarhijskog GO/silikona,

koji nude potrebnu otpornost na plamen i brzo reagiraju na vatru, pružajući dugotrajni alarm [40].

#### **4.2.2. Senzori za plin**

Plinovi se emitiraju u svakoj fazi izgaranja, a jedinstvene karakteristike plina mogu se koristiti za pouzdano otkrivanje požara. Kemijski sastav dima iz raznih vrsta požara radikalno varira, ovisno o njihovom izvoru. CO je najvažniji od četiri upozoravajuća plina, pojavljuje se u svih šest vrsta požara. Senzori požara CO koji rade na sobnoj temperaturi zahtijevaju izvor male snage u usporedbi s tradicionalnim detektorima i mogu zaštititi od tinjajuće vatre, uključujući izgaranje organskih materijala u kojima se emitiraju značajne količine ugljičnog dioksida u ranoj fazi procesa izgaranja [49].

Liu i sur. [50] predstavili su temeljitu analizu tehnologije senzora plina i usporedili selektivnost i osjetljivost različitih tehnologija senzora plina. Raspravljalо se o potrošnji energije, vremenu odziva, reverzibilnosti, sposobnosti adsorpcije, stabilnosti, troškovima proizvodnje i drugim parametrima. Mjerenjem promjene izlaza senzora plina, senzor plina osjeti postojanje plinova u određenom položaju. Postojeći plinski senzori temelje se na katalitičkim kuglicama, poluvodičima, optički, fotoionizaciji, akustici, IR-u, elektrokemiji, plinskoj kromatografiji, kalorimetrijskim sustavima itd. U usporedbi s komponentama dobre kvalitete zraka, standardi kvalitete zraka poremećeni su opasnostima od požara. U slučaju opasnosti od požara, emitira se značajna količina CO<sub>2</sub>, a najštetniji plinovi u požaru su CO i HCN. Sadržaj kisika opada kako raste sadržaj CO. Niska promjena koncentracije kisika znak je tinjanja, dok je visoka promjena koncentracije kisika upozorenje na izgaranje tekućeg goriva. Katalitički senzori kuglica, također poznati kao pelistori, najčešći su senzorski elementi za otkrivanje koncentracija zapaljivih plinova u zraku (Slika 13). Mogu se koristiti u mobilnoj i stacionarnoj opremi u rudnicima i drugim industrijama za indikaciju prisutnosti eksplozivnih uvjeta [50].



Slika 13. Plinski senzori: ( a ) senzor zapaljivih plinova s katalitičkim kuglicama; ( b ) otpornički senzor na bazi poluvodiča metalnog oksida (MOS) [40]

Jedan od problema ovih senzora je da njihovi izlazni signali fluktuiraju s promjenama temperature okoline. U slučaju eksplozivnih situacija, može rezultirati ili lažnim alarmima ili nedostatkom reakcije [51]. Korišteni su brojni tipovi senzora za plin, ali poluvodički senzori za plin od metalnih oksida dobili su dosta pozornosti zbog svoje niske cijene, jednostavnosti rada, visoke stabilnosti i sposobnosti reagiranja na širok raspon kemikalija.

Poluvodički plinski senzori sa metalnim oksidom (MOS) su popularni zbog svoje visoke osjetljivosti i niske cijene, a detekcija se temelji na promjenama otpora uslijed kemijskih interakcija između ciljnog plina i iona kisika na površini MOS-a. Problemi sa stabilnošću mogu uzrokovati lažne alarne, ali primjena dodatnih slojeva poput zeolita može poboljšati osjetljivost senzora. Polimeri se također koriste za poboljšanje osjetljivosti. Razni istraživači razvijaju različite vrste MOS senzora, kao što su mikrostrojno obrađeni sustavi i nanožice SnO<sub>2</sub>, za detekciju plinova povezanih s požarima, a senzori s metalnim grijачima omogućuju jednostavnu i jeftinu detekciju mjeranjem otpora [41].

Optički senzori plina, iako skupi i veliki, nude pouzdanu i osjetljivu detekciju plinova temeljenu na spektroskopiji. Minijaturizirane verzije, kao što su mikrofluidni sustavi, mogu detektirati CO<sub>2</sub>, CO i druge plinove. Akustični senzori detektiraju plinove pomoću

akustičnih valova generiranih apsorpcijom energije laserskim zrakama. Razne metode identifikacije plina, uključujući klasifikatore i FTIR spektrometre, omogućuju precizno rano otkrivanje požara, dok integrirani senzori CO i dima i sustavi za rano upozoravanje značajno smanjuju lažne alarme i poboljšavaju pouzdanost detekcije [41].

#### **4.2.3. Senzori plamena**

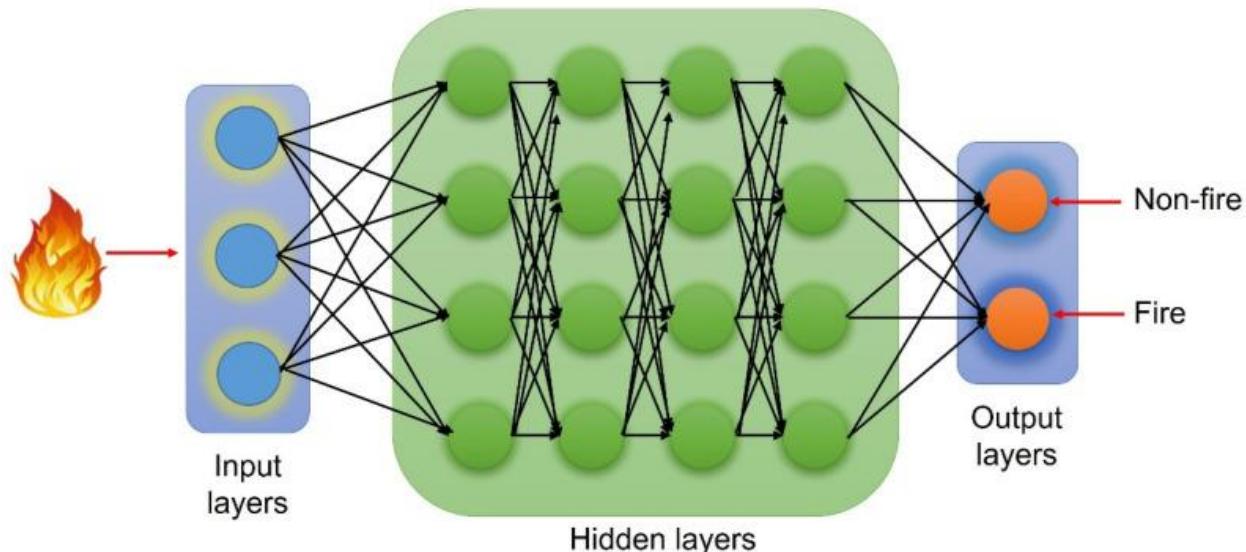
Vatra kao izvor zračenja može se otkriti analizom zračenja koje nastaje u zoni izgaranja, dok je plamen vidljivi dio vatre koji se javlja tijekom reakcije između goriva i oksidansa. Detekcija plamena može se ostvariti nevizualnim i vizualnim metodama. Nevizualna detekcija temelji se na zračenju plamena koje može biti ultraljubičasto, vidljivo ili infracrveno, s primjenom senzora koji analiziraju spektralne karakteristike zračenja. Vizualna detekcija plamena fokusira se na boju plamena i dinamičke karakteristike poput veličine, položaja, rasta i teksture vatre. Koriste se razne tehnike obrade slike i analize boje, kretanja te teksture kako bi se precizno detektirao plamen, uz primjenu sustava kao što su infracrvene kamere i algoritmi dubokog učenja [52].

Razvoj sofisticiranih algoritama omogućuje analizu spektralnih i vizualnih obilježja plamena radi pouzdanog otkrivanja požara. Vizualne tehnike koriste prostorne i vremenske informacije kako bi izdvojile karakteristike plamena od pozadine, čime se minimizira rizik od lažnih alarmi. Integracija različitih modela boje, detekcije kretanja i dubinskog učenja pokazuje potencijal za napredak u učinkovitosti detekcije požara, posebno u složenim okruženjima gdje je potrebna brza i pouzdana reakcija na opasnosti od vatre [53].

#### **4.2.4. Senzori dima**

Dim se emitira u početnim fazama požara te brza detekcija može značajno povećati šanse za uspješno gašenje, bijeg i preživljavanje. Detekcija dima može se postići nevizualnim i vizualnim metodama. Nevizualna detekcija često se oslanja na mjerjenje disperzije svjetlosti ili razinu ionizacije zraka kako bi identificirala prisutnost dima. Primjeri uključuju fotoelektrične senzore koji reagiraju na dim u ionizacijskim komorama, te

indukcijske detektore koji kombiniraju više senzora za poboljšanu osjetljivost i smanjenje lažnih alarma [54].



Slika 14. Shematski prikaz konvolucijskih neuronskih mreža (CNN) za otkrivanje požara [40]

Vizualna detekcija dima koristi kamere koje mogu snimati protok dima i analizirati obrasce boja i tekture. Korištenjem tehnologija poput konvolucijskih neuronskih mreža (CNN), sustavi mogu automatski prepoznavati i razumjeti uzorke dima na slikama. Ove tehnologije omogućuju brzu i preciznu detekciju dima u različitim okruženjima, uključujući i one s maglom ili drugim optičkim smetnjama. Integracija naprednih algoritama kao što su Bayesove mreže i Adaboost dodatno poboljšava učinkovitost detekcije dima, minimizirajući potencijalne lažne alarme i povećavajući pouzdanost sustava. Ovi napredni senzori i tehnologije ključni su za modernu sigurnosnu infrastrukturu, pružajući rano upozorenje i brzu reakciju u slučaju požara, čime se značajno povećava sigurnost ljudi i imovine [54].

#### **4.2.5. Raznovrsni senzori**

U literaturi se istražuju napredne tehnologije za detekciju požara. Schmitz i sur. [55] predstavili su senzor koji koristi jedinstveni senzorski proces s mikroprocesorskim sustavom za mjerjenje vatre. Ishigaki i sur. [56] istražili su pristup fuziji informacija sa samo jednim senzorom za poboljšanu detekciju. Hai i sur. [57] testirali su mikroholografsku tehnologiju za trodimenzionalnu detekciju čestica dima, dok su Zhang i sur. [58] predložili dinamički model koji koristi triboelektrične nanogeneratore za samonapajanje sustava detekcije požara.

Pod teškim uvjetima, mikrovalni radiometri također se mogu koristiti za otkrivanje požara. Senzori koji se temelje na ovim tehnologijama, u prisutnosti dima, para i prašine rade ispravno. Ove su strategije prikladne za otkrivanje požara u otvorenim područjima, poput šuma. Bianchi et al. su predložili prototip radiometra opsega za pronalaženje šumskih požara. Senzori površinskih akustičnih valova također se mogu koristiti u teškim uvjetima za otkrivanje požara. Mali su i snažni i mogu raditi u uvjetima promjenjive frekvencije i velike propusnosti. Ovi senzori su bežični, pasivni i manje podložni zračenju. Stoga su korisni za druga područja, poput industrije i zrakoplovstva [59].

Duboko učenje koristi se za rješavanje izazovnih problema u području obrade digitalne slike, kao što su kolorizacija slike, klasifikacija, segmentacija i detekcija, što su ključni aspekti detekcije vatre i dima. Tehnologija dubokog učenja uključuje nelinearnu i složenu transformaciju apstrakcije modela u veliku bazu podataka. Hong i sur. [60] predstavili su kombinaciju strojnog učenja, kao i adaptivnog neizrazitog algoritma, s točnošću otkrivanja požara iznad 95%. Model sadrži pet konvolucijskih slojeva i jedan potpuno povezani sloj koji uči dvije klase požarnih situacija i situacija upozorenja.

Autori Qin i sur. [61] osmislili su modeliranje klasificiranih slika požara korištenjem konvolucije koja se može odvojiti po dubini i YOLOv3 za klasifikaciju ciljeva i regresiju položaja; točnost detekcije bila je 98% s brzinom detekcije od 38 sličica u sekundi. Koristeći velike skupove podataka o požarima za generiranje točnih predviđanja, Avazov

i sur. [62] je razvio poboljšani YOLOv4 algoritam koji točno otkriva čak i male iskre u različitim vremenskim uvjetima i oglašava alarm unutar 8 s od izbijanja požara.

Sustav za detekciju požara temeljen na nepokretnim senzorima ima ograničenja. Pod teškim uvjetima, pokretljivost koja se daje senzorima za požar čini ih relativno sigurnima. Ta se ograničenja mogu prevladati postavljanjem robota za senzore požara i aparate za gašenje požara. Kako bi otkrili i borili se s požarom, roboti mogu putovati po zemlji ili letjeti. Na ovaj način mogu se smanjiti uzroci i opasnosti vatrogasaca. Kako bi se napravili lagani roboti, provode se istraživanja kako bi im bilo lakše letjeti. Ando i sur. [63] predložili su letenje laganim crijevom u stilu robota pokretanim vodenim mlazom u blizini izvora vatre. Za kontrolu putanje emisija, sadrži modul mlaznice i motore na vrhu.

## 5. ZAKLJUČAK

Integracija spektroskopskih tehniksa suvremenim trendovima za napredno otkrivanje eksploziva predstavlja izuzetno važan aspekt u kontekstu zaštite od požara i sigurnosti općenito. Spektroskopske tehnike kao što su Ramanova spektroskopija, infracrvena spektroskopija i masena spektrometrija pružaju dublji uvid u kemijske sastave materijala, uključujući i eksplozive, na molekularnoj razini. Ove tehnike omogućuju identifikaciju specifičnih karakteristika eksploziva koje su ključne za njihovo precizno detektiranje, čak i kada su prisutni u vrlo malim količinama.

Ramanova spektroskopija, primjerice, koristi raspršenu svjetlost za analizu vibracijskih i rotacijskih načina molekula, pružajući jedinstveni spektar koji je specifičan za svaki kemijski spoj. Infracrvena spektroskopija mjeri apsorpciju infracrvenog zračenja od strane molekula, što omogućuje identifikaciju funkcionalnih grupa u molekulama. Masena spektrometrija, s druge strane, mjeri mase i raspodjelu iona u uzorku, pružajući visoku osjetljivost i specifičnost za različite spojeve.

Suvremeni trendovi uključuju integraciju ovih spektroskopskih tehniksa s naprednim analitičkim algoritmima temeljenim na umjetnoj inteligenciji (AI). AI-algoritmi omogućuju brzu i preciznu obradu podataka dobivenih spektroskopskim tehnikama, čime se povećava sposobnost detekcije eksploziva u realnom vremenu i smanjuje vjerojatnost lažnih alarmova. Minijaturizacija senzora također igra ključnu ulogu, omogućujući njihovu integraciju u različite platforme, od stacionarnih sustava do mobilnih uređaja i bespilotnih letjelica.

Ova integracija nije važna samo za zaštitu od požara i eksplozija, već i za širu sigurnost u javnim prostorima, industriji, transportu i vojnim aplikacijama. Unapređenje tehnologija detekcije eksploziva ne samo da štiti živote i imovinu, već i pridonosi općem osjećaju sigurnosti u društvu. U budućnosti, nastavak istraživanja i razvoja u ovoj oblasti bit će ključan za daljnje unapređenje tehnologija, što će omogućiti još učinkovitiju zaštitu od potencijalnih prijetnji diljem svijeta.

## LITERATURA

1. Klapc DJ, Czarnopys G, Pannuto J. Interpol review of the analysis and detection of explosives and explosives residues. *Forensic Sci Int Synerg.* 2023 Jan 13;6:100298. doi: 10.1016/j.fsisyn.2022.100298. PMID: 36685733; PMCID: PMC9845958.
2. Collett G. Action on Armed Violence; 2021. An Examination of the Precursor Chemicals used in the Manufacture of Explosive Compositions Found within Improvised Explosive Devices (IEDs)<https://cd-geneve.delegfrance.org/AOAV-Publication-of-two-reports-on-IEDs>
3. Schachel T.D., Stork A., Schulte-Ladbeck R., Viehlaber T., Karst U. Identification and differentiation of commercial and military explosives via high performance liquid chromatography – high resolution mass spectrometry (HPLC-HRMS), X-ray diffractometry (XRD) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF): towards a forensic substance database on explosives. *Forensic Sci. Int.* 2020;308 doi: 10.1016/j.forsciint.2020.110180.
4. Stein J. Virginia Commonwealth University; 2019. Explosive Residue Transfer from Various Explosive Ordnance Disposal (EOD) Render Safe. Master's Thesis. VCU Theses and Dissertations.
5. ASTM International . Vol. 15.08. ASTM International; 2021. (ASTM E2677-20: Standard Test Method for Estimating Limits of Detection in Trace Detectors for Explosives and Drugs of Interest. Annual Book of ASTM).
6. Otaiku A.A., Alhaji A.I. Characterization of microbial species in the biodegradation of explosives, military shooting range, Kaduna, Nigeria. *J. Appl. Biotechnol. Bioeng.* 2020;7(3):128–147. doi: 10.15406/jabb.2020.07.00226.
7. Rodriguez J., Almirall J. Continuous vapor sampling of volatile organic compounds associated with explosives using capillary microextraction of volatiles (CMV) coupled to a portable GC-MS. *Forensic Chem.* 2021;26 doi: 10.1016/j.forc.2021.100380.

8. Glackin J.M.E., Gillanders R.N., Eriksson F., Fjallgren M., Engblom J., Mohammed S., Samuel I.D.W., Turnvull G.A. Explosives detection by swabbing improvised explosive detection. *Analyst*. 2020;145:7956–7963. doi: 10.1039/D0AN01312A.
9. Evans-Nguyen K.M., Rivera A., Fontanez-Adames J., Li F., Musselman B. Solvent-free noncontact electrostatic sampling for rapid analysis with mass spectrometry: application to drugs and explosives. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2020;31(11):2237–2242. doi: 10.1021/jasms.0c00286.
10. Avissar Y., Zelkowicz A., Rossin A., Kirshenbaum Y., Tenne D., Grafit A. An efficient extraction method for post-blast traces of organic explosives. *J. Forensic Ident.* 2021;71(1):35–48.
11. Zhang, W.; Tang, Y.; Shi, A.; Bao, L.; Shen, Y.; Shen, R.; Ye, Y. Recent Developments in Spectroscopic Techniques for the Detection of Explosives. *Materials* 2018, 11, 1364. <https://doi.org/10.3390/ma11081364>
12. Zandieh, O.; Kim, S. Sensitive and selective detection of adsorbed explosive molecules using opto-calorimetric infrared spectroscopy and micro-differential thermal analysis. *Sens. Actuators B Chem.* 2016, 231, 393–398.
13. López-López, M.; García-Ruiz, C. Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives. *Trends Anal. Chem.* 2013, 54, 36–44.
14. Miura N., Shankaran D.R., Kawaguchi T., Matsumoto K., Toko K. "High-Performance Surface Plasmon Resonance Immunosensors for TNT Detection". *Electrochem.* 2007. 75(1): 13–22.
15. Fountain AW, Christesen SD, Moon RP, Guicheteau JA, Emmons ED. Recent Advances and Remaining Challenges for the Spectroscopic Detection of Explosive Threats. *Applied Spectroscopy*. 2014;68(8):795-811. doi:10.1366/14-07560
16. John Goodpaster, "Advances in Detecting and Identifying Explosives After an Attack," February 26, 2024, nij.ojp.gov:<https://nij.ojp.gov/topics/articles/advances-detecting-and-identifying-explosives-after-attack>

17. Soutter, Will. (2022, November 02). Nanotechnology in Explosive Detection. AZoNano. Retrieved on June 27, 2024 from <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3089>.
18. Fu X, Liu Y, Chen Q, Fu Y and Cui TJ (2022) Applications of Terahertz Spectroscopy in the Detection and Recognition of Substances. *Front. Phys.* 10:869537. doi: 10.3389/fphy.2022.869537
19. Yang X, Zhao X, Yang K, Liu Y, Liu Y, Fu W, et al. Biomedical Applications of Terahertz Spectroscopy and Imaging. *Trends Biotechnol.* (2016) 34:810–24. doi:10.1016/j.tibtech.2016.04.008
20. Sleiman, J.B.; Bousquet, B.; Palka, N.; Mounaix, P. Quantitative analysis of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5, triazine/pentaerythritol tetranitrate (RDX -PETN) mixtures by terahertz time domain spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 2015, 69, 1464–1471.
21. Trzcinski, T.; Palka, N.; Szustakowski, M. THz spectroscopy of explosive-related simulants and oxidizers. *Polska Akad. Nauk. Bull. Pol. Acad. Sci.* 2011, 59, 445.
22. Pierro, L.; Fiorello, A.M.; Scafè, S.; Cunningham, J.; Burnett, A.D.; Linfield, E.H.; Davies, A.G. THz-TDS analysis of hidden explosives for homeland security scenarios. In Proceedings of the 2013 6th UK, European, China Millimeter Waves and THz Technology Workshop, Rome, Italy, 9–11 September 2013; pp. 1–2.
23. Markiewicz-Keszycka, M.; Cama-Moncunill, X.; Casado-Gavalda, M.P.; Dixit, Y.; Cama-Moncunill, R.; Cullen, P.J.; Sullivan, C. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: a review. *Trends Food Sci. Technol.* 2017, 65, 80–93.
24. Li, W.; Lu, J.; Dong, M.; Lu, S.; Yu, J.; Li, S.; Huang, J.; Liu, J. Quantitative analysis of calorific value of coal based on spectral preprocessing by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Energy Fuels* 2017, 32, 24–32.
25. Myakalwar, A.K.; Spegazzini, N.; Zhang, C.; Anubham, S.K.; Dasari, R.R.; Barman, I.; Gundawar, M.K. Less is more: Avoiding the LIBS dimensionality curse through judicious feature selection for explosive detection. *Sci. Rep.* 2015, 5, 10.

26. Yang, C.S.; Brown, E.; Hommerich, U.; Trivedi, S.B.; Samuels, A.C.; Snyder, A.P. Infrared laser-induced breakdown spectroscopy emissions from energetic materials. In Proceedings of the Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing XII, Orlando, FL, USA, May 2011.
27. Rao, E.N.; Mathi, P.; Kalam, S.A.; Sreedhar, S.; Singh, A.K.; Jagatap, B.; Rao, S.V. Femtosecond and nanosecond LIBS studies of nitroimidazoles: Correlation between molecular structure and LIBS data. *J. Anal. At. Spectrom.* 2016, 31, 737–750.
28. Rao, E.N.; Sunku, S.; Rao, S.V. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy studies of nitropyrazoles: the effect of varying nitro groups. *Appl. Spectrosc.* 2015, 69, 1342–1354.
29. Delgado, T.; Vadillo, J.M.; Laserna, J.J. Primary and recombined emitting species in laser-induced plasmas of organic explosives in controlled atmospheres. *J. Anal. At. Spectrom.* 2014, 29, 1675–1685.
30. Saletnik A, Saletnik B, Puchalski C. Overview of Popular Techniques of Raman Spectroscopy and Their Potential in the Study of Plant Tissues. *Molecules*. 2021 Mar 11;26(6):1537. doi: 10.3390/molecules26061537. PMID: 33799702; PMCID: PMC7999012.
31. Kudelski A. Raman spectroscopy of surfaces. *Surf. Sci.* 2009;603:1328–1334. doi: 10.1016/j.susc.2008.11.039.
32. Tuschel, D.D.; Mikhonin, A.V. Deep ultraviolet resonance Raman excitation enables explosives detection. *Appl. Spectrosc.* 2010, 64, 425–432.
33. Jin, H.C.; Cho, S.G. Nanosecond Gated Raman Spectroscopy for Standoff Detection of Hazardous Materials. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2014, 35, 3547–3552.
34. Hwang, J.; Choi, N.; Park, A.; Park, J.-Q.; Chung, J.H.; Baek, S.; Cho, S.G.; Baek, S.-J.; Choo, J. Fast and sensitive recognition of various explosive compounds using Raman spectroscopy and principal component analysis. *J. Mol. Struct.* 2013, 1039, 130–136.

35. Nuntawong, N.; Eiamchai, P.; Limwichean, S.; Wong-Ek, B.; Horprathum, M.; Patthanasettakul, V.; Leelapojanaporn, A.; Nakngoenpong, S.; Chindaodom, P. Trace detection of perchlorate in industrial-grade emulsion explosive with portable surface-enhanced Raman spectroscopy. *Forensic Sci. Int.* 2013, 233, 174–178.
36. Sivakumar, N.; Joseph, M.; Manoravi, P.; Vasudeva Rao, P.R.; Raj, B. Development of an ion mobility spectrometer for detection of explosives. *Instrum. Sci. Technol.* 2013, 41, 96–108.
37. Lee, J.; Park, S.; Cho, S.G.; Goh, E.M.; Lee, S.; Koh, S.-S.; Kim, J. Analysis of explosives using corona discharge ionization combined with ion mobility spectrometry–mass spectrometry. *Talanta* 2014, 120, 64–70.
38. Langmeier, A.; Heep, W.; Oberhuettiger, C.; Oberpriller, H.; Kessler, M.; Goebel, J.; Mueller, G. Detection and classification of explosive compounds utilizing laser ion mobility spectrometry. In Proceedings of the Chemical, Biological, Radiological, Nuclear, and Explosives (CBRNE) Sensing X, Orlando, FL, USA, 8 May 2009.
39. Tabrizchi, M.; Ilbeigi, V. Detection of explosives by positive corona discharge ion mobility spectrometry. *J. Hazard. Mater.* 2010, 176, 692–696.
40. Khan F, Xu Z, Sun J, Khan FM, Ahmed A, Zhao Y. Recent Advances in Sensors for Fire Detection. *Sensors (Basel)*. 2022 Apr 26;22(9):3310. doi: 10.3390/s22093310. PMID: 35590999; PMCID: PMC9100504.
41. Lotfi N., Behnam B., Peyman F. A BIM-based framework for evacuation assessment of high-rise buildings under post-earthquake fires. *J. Build. Eng.* 2021;43:102559. doi: 10.1016/j.jobe.2021.102559.
42. Luan N., Ding C., Yao J. A refractive index and temperature sensor based on surface plasmon resonance in an exposed-core microstructured optical fiber. *IEEE Photonics J.* 2016;8:1–8. doi: 10.1109/JPHOT.2016.2550800.
43. Jevtić R.B., Blagojević M. On a linear fire detection using coaxial cables. *Therm. Sci.* 2014;18:603–614. doi: 10.2298/TSCI130211102J.

44. Wu J., Wu Z., Ding H., Wei Y., Yang X., Li Z., Yang B.-R., Liu C., Qiu L., Wang X. Multifunctional and high-sensitive sensor capable of detecting humidity, temperature, and flow stimuli using an integrated microheater. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019;11:43383–43392. doi: 10.1021/acsami.9b16336.
45. Hoff H. Using Distributed Fibre Optic Sensors for Detecting Fires and Hot Rollers on Conveyor Belts; Proceedings of the 2017 2nd International Conference for Fibre-Optic and Photonic Sensors for Industrial and Safety Applications (OFSIS); Brisbane, Australia. 8–10 January 2017; pp. 70–76.
46. Wang A., Liu W., Li X., Yue C., Wang Y., Wang Q., Cai X. Distributed optical fiber temperature detecting and alarm system; Proceedings of the 12th International Conference on Automatic Fire Detection; Gaithersburg, MD, USA. 25–28 March 2001.
47. Laarossi I., Quintela-Incera M.Á., López-Higuera J.M. Comparative experimental study of a high-temperature raman-based distributed optical fiber sensor with different special fibers. *Sensors*. 2019;19:574. doi: 10.3390/s19030574.
48. Junwei D., Weiping L., Cui T., Xida Y. Fire detector based on serial FBG temperature sensors optical cabling. *J. Phys. Conf. Ser.* 2020;1550:042054. doi: 10.1088/1742-6596/1550/4/042054.
49. Barrett R. CO Fire Detection: A Useful Technique? Report on a Test Programme and Discusses the Issues Involved in the Use of CO Fire Detectors. *Fire Saf. Eng.* 2000;7:20–25.
50. Liu X., Cheng S., Liu H., Hu S., Zhang D., Ning H. A survey on gas sensing technology. *Sensors*. 2012;12:9635–9665. doi: 10.3390/s120709635.
51. Jabłoński K., Grychowski T. The Method for Easy Identifying Zero Temperature Drift of Catalytic Bead Sensor; Proceedings of the 2018 XV International Scientific Conference on Optoelectronic and Electronic Sensors (COE); Warsaw, Poland. 17–20 June 2018; pp. 1–4.

52. Parent G., Acem Z., Lechêne S., Boulet P. Measurement of infrared radiation emitted by the flame of a vegetation fire. *Int. J. Therm. Sci.* 2010;49:555–562. doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2009.08.006.
53. Sidey J., Mastorakos E., Gordon R.L. Simulations of autoignition and laminar premixed flames in methane/air mixtures diluted with hot products. *Combust. Sci. Technol.* 2014;186:453–465. doi: 10.1080/00102202.2014.883217.
54. Li M., Xu W., Xu K., Fan J., Hou D. Review of fire detection technologies based on video image. *J. Theor. Appl. Inf. Technol.* 2013;49:700–707.
55. Schmitz H., Soltner H., Bousack H. Biomimetic infrared sensors based on photomechanic infrared receptors in pyrophilous ('fire-loving') insects. *IEEE Sens. J.* 2010;12:281–288. doi: 10.1109/JSEN.2010.2076324.
56. Ishigaki T., Higuchi T., Watanabe K. An information fusion-based multiobjective security system with a multiple-input/single-output sensor. *IEEE Sens. J.* 2007;7:734–742. doi: 10.1109/JSEN.2007.894887.
57. Hu H.B., Duan J.J., Lu W.J. Design of Fire Detection System Based on Digital Microholography; Proceedings of the Second Target Recognition and Artificial Intelligence Summit Forum; Changchun, China. 20–22 August 2019;
58. Zhang X., Hu J., Yang Q., Yang H., Yang H., Li Q., Li X., Hu C., Xi Y., Wang Z.L. Harvesting Multidirectional Breeze Energy and Self-Powered Intelligent Fire Detection Systems Based on Triboelectric Nanogenerator and Fluid-Dynamic Modeling. *Adv. Funct. Mater.* 2021;31:2106527. doi: 10.1002/adfm.202106527.
59. Bianchi G. Radiometer aids: Fire detection. *Microw. RF.* 2014:66–71.
60. Park J.H., Lee S., Yun S., Kim H., Kim W.-T. Dependable fire detection system with multifunctional artificial intelligence framework. *Sensors.* 2019;19:2025. doi: 10.3390/s19092025.

61. Qin Y.-Y., Cao J.-T., Ji X.-F. Fire detection method based on depthwise separable convolution and yolov3. *Int. J. Autom. Comput.* 2021;18:300–310. doi: 10.1007/s11633-020-1269-5.
62. Avazov K., Mukhiddinov M., Makhmudov F., Cho Y.I. Fire Detection Method in Smart City Environments Using a Deep-Learning-Based Approach. *Electronics.* 2021;11:73. doi: 10.3390/electronics11010073.
63. Ando H., Ambe Y., Ishii A., Konyo M., Tadakuma K., Maruyama S., Tadokoro S. Aerial hose type robot by water jet for fire fighting. *IEEE Robot. Autom. Lett.* 2018;3:1128–1135. doi: 10.1109/LRA.2018.2792701.

## **POPIS SLIKA**

Slika 1. Klasifikacija najčešće korištenih eksploziva.....	9
Slika 2. Senzori izrađeni od funkcionaliziranih ugljikovih nanocijevi mogu se koristiti za selektivno otkrivanje nevjerljivo malih koncentracija molekula u plinovitoj fazi.....	14
Slika 3. Elektromagnetski spektar u THz rasponu, sa slikama koje naglašavaju veliki izbor molekula, materijala i fenomena koji se mogu istražiti pomoću THz spektroskopije.....	17
Slika 4. Shematski dijagram LIBS eksperimentalne postavke.....	19
Slika 5. Reprezentativni LIBS spektar tipičnih eksploziva.....	20
Slika 6. Modificirani energetski dijagram za Rayleighovo i Ramanovo raspršenje.....	22
Slika 7. Shematski dijagram Ramanova sustava.....	23
Slika 8. Površinski poboljšani Ramanov spektar PETN-a, RDX-a, TNT-a i EGDN-a.....	23
Slika 9. Princip spektroskopije mobilnosti iona.....	25
Slika 10. Spektri mobilnosti pozitivnih iona TNT, RDX, HMX i PETN.....	26
Slika 11. Trenutne tehnologije zaštite od požara.....	29
Slika 12. Senzori topline: (a) princip rada senzora s bimetalnom trakom; (b) princip rada termoelementa.....	30
Slika 13. Plinski senzori: (a) senzor zapaljivih plinova s katalitičkim kuglicama; (b) otpornički senzor na bazi poluvodiča metalnog oksida (MOS).....	33
Slika 14. Shematski prikaz konvolucijskih neuronskih mreža (CNN) za otkrivanje požara.....	35