



## **Pobieranie i identyfikacja próbek skażonych bojowymi środkami trującymi i produktami ich degradacji za pomocą stosowanych w wojsku urządzeń do wykrywania skażeń chemicznych w miejscu ich wystąpienia<sup>1</sup>**

MONIKA KULIGOWSKA, SŁAWOMIR NEFFE

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,  
Zakład Radiometrii i Monitoringu Skażeń, ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa,  
monika.kuligowska@wat.edu.pl

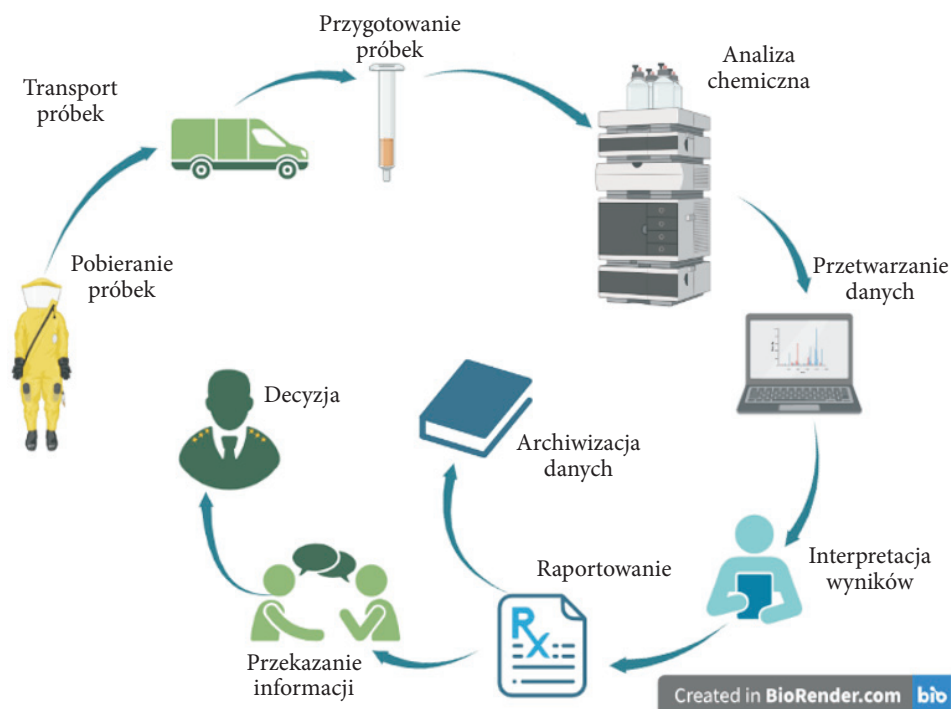
**Streszczenie.** Bojowe środki trujące wciąż stanowią realne zagrożenie. Mogą zostać użyte nie tylko w konfliktach zbrojnych. Ugrupowania terrorystyczne wykorzystują je także jako alternatywę dla broni konwencjonalnej. Obecnie ogromnym wyzwaniem są zatopione lub zakopane w wielu regionach świata amunicja i beczki wypełnione śmiertelnie trującymi związkami chemicznymi. Działanie czasu i warunków środowiskowych sprawiło, że substancje te coraz częściej przedostają się do stref użytkowanych przez człowieka, zatruwając wody gruntowe, glebę i stworzenia morskie. W konsekwencji skażeniu ulegają woda pitna oraz produkty żywnościowe pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. W obliczu zagrożenia niezbędnym elementem w ochronie życia i zdrowia staje się szybkie wykrycie skażenia oraz jego wiarygodna identyfikacja. Niniejsza praca daje pogląd na zagrożenia spowodowane bojowymi środkami trującymi i pozostałościami po procesach ich degradacji środowiskowej. Pozwala także na zapoznanie się z najnowszymi osiągnięciami w zakresie wykrywania i identyfikacji skażeń chemicznych - na podstawie sprzętu przeznaczonego na potrzeby sił zbrojnych i stacjonarnych laboratoriów analitycznych. Przedstawiona wiedza i wyselekcjonowane dane umożliwią dobór odpowiedniego sprzętu do postawionych zadań dla członków zespołów rozpoznania skażeń. Procedury postępowania z próbkami potencjalnie zawierającymi bojowe środki trujące lub produkty ich degradacji stanowią niezbędną wiedzę dla członków wojskowych zespołów pobierania próbek. Mogą także wspomóc prace

<sup>1</sup> Praca jest kontynuacją tematyki dotyczącej pobierania i identyfikacji próbek skażonych materiałami niebezpiecznymi z wykorzystaniem wojskowych urządzeń do wykrywania on-site skażeń. Poprzednia praca autorów dotyczyła identyfikacji próbek biologicznych [25].

specjalistycznego personelu zatrudnionego w laboratoriach polowych i stacjonarnych. Informacje zawarte w artykule przyczynią się do poprawy bezpieczeństwa pracy z próbkami skażonymi substancjami toksycznymi. Zwiększenie świadomości w zakresie skali zagrożenia oraz prawidłowe działania i szybka reakcja na zaistniałe skażenie na podstawie wykorzystania najnowszych technologii umożliwią przemyślane decyzje i wpłyną na znaczną poprawę bezpieczeństwa ludności.

**Słowa kluczowe:** nauki chemiczne, broń chemiczna, detekcja i analiza bojowych środków trujących, CBRN

**DOI:** 10.5604/01.3001.0053.8573



Abstrakt graficzny

### Wykaz stosowanych skrótów, akronimów i zwrotów

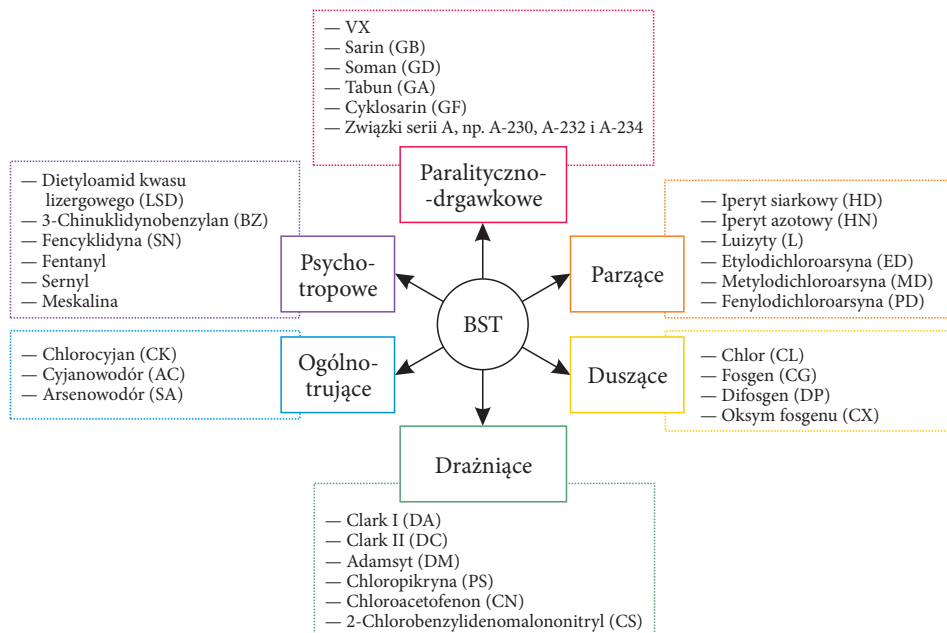
Akronim	Nazwa w języku polskim	Nazwa w języku angielskim
AC	— Cyjanowódor	— <i>Hydrogen cyanide</i>
AED	— Detektor emisji atomowej	— <i>Atomic emission detector</i>
BCh	— Broń chemiczna	— <i>Chemical weapon</i>
BMR	— Broń masowego rażenia	— <i>Chemical, biological, radiological, nuclear weapon (CBRN)</i>
BST	— Bojowe środki trujące	— <i>Chemical warfare agents (CWA)</i>

BSTFA	— N,O-Bis(trimetylosililo)trifluoroacetamid	— <i>N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide</i>
BZ	— 3-Chinuklidynobenzylan	— <i>3-Quinuclidinyl benzilate</i>
CG	— Fosgen	— <i>Phosgene</i>
CK	— Chlorocyjan	— <i>Cyanogen chloride</i>
CL	— Chlor	— <i>Chlorine</i>
CN	— Chloroacetofenon	— <i>Chloroacetophenone (Phenacyl chloride)</i>
CS	— 2-Chlorobenzylidenomalononitryl	— <i>Ortho-chlorobenzylidene malononitrile</i>
CWC	— Konwencja o zakazie broni chemicznej	— <i>Chemical Weapons Convention (officially: the Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction)</i>
CX	— Oksym fosgenu	— <i>Phosgene oxime</i>
DA	— Difenylchloroarsyna	— <i>Diphenylchloroarsine (Clark I)</i>
DC	— Difenylcyanoarsyna	— <i>Diphenylcyanoarsine (Clark II)</i>
DM	— Adamsyt (chlorek fenarsazyny)	— <i>Adamsite</i>
DP	— Difosgen	— <i>Diphosgene</i>
ED	— Etylodichloroarsyna	— <i>Ethylchloroarsine</i>
FOST	— Fosforoorganiczne (bojowe) środki trujące	— <i>Organophosphate chemical warfare agents (OPCs); Organophosphate Nerve Agents (OPNA)</i>
FPD	— Detektor płomieniowo-fotometryczny	— <i>Flame photometric detector</i>
FTIR	— Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera	— <i>Fourier transformation infrared spectroscopy</i>
GA	— Tabun	— <i>Tabun</i>
GB	— Sarin	— <i>Sarin</i>
GC	— Chromatografia gazowa	— <i>Gas chromatography</i>
GD	— Soman	— <i>Soman</i>
GF	— Cyklosarin	— <i>Cyclosarin</i>
HD	— Iperyty siarkowy	— <i>Sulfur mustard (Mustard gas)</i>
HN	— Iperyty azotowy	— <i>Nitrogen mustard</i>
HPLC-ICP-MS	— Chromatografia cieczowa połączona ze spektrometrią mas sprzężoną z plazmą wzbudzoną indukcyjnie	— <i>High-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry</i>

IMS	— Spektrometria ruchliwości jonów	— <i>Ion mobility spectrometry</i>
IR	— Spektroskopia w podczerwieni	— <i>Infrared spectroscopy</i>
ISOPS	— Indywidualne środki ochrony przed skażeniami	— <i>Personal protective equipment (PPE)</i>
L	— Luizyty (mieszanina: 2-chlorowinyłodichloroarsyny, bis-(2-chlorowinylo)chloroarsyny oraz tris-(2-chlorowinylo)arsyny)	— <i>Lewisite (Mixture of: 2-chlorovinyl-dichloroarsine, bis-(2-chlorovinyl)chloroarsine and tris-(2-chlorovinyl)arsine)</i>
LC	— Chromatografia cieczowa	— <i>Liquid chromatography</i>
LSD (LSD-25)	— Dietyloamid kwasu D-lizergowego	— <i>Lysergic acid diethylamide</i>
MD	— Metyłodichloroarsyna	— <i>Methyldichloroarsine</i>
MS	— Spektrometria mas	— <i>Mass spectrometry</i>
NMR	— Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego	— <i>Nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>
On-site	— W miejscu wystąpienia (skażenia)	— <i>On-site</i>
OPBMR	— Obrona przed bronią masowego rażenia	— <i>Chemical, biological, radiological, nuclear defense (CBRN Defense)</i>
OPCW	— Organizacja ds. Zakazu Broni Chemicznej	— <i>Organization for the Prohibition of Chemical Weapons</i>
PD	— Fenyłodichloroarsyna	— <i>Phenyldichloroarsine</i>
PS	— Chloropikryna	— <i>Chloropicrin (nitrochloroform)</i>
ROTA	— Uwolnienia inne niż atak	— <i>Releases Other Than Attack</i>
RS	— Spektroskopia Ramana	— <i>Raman spectroscopy</i>
SA	— Arsenowodór	— <i>Arsine</i>
SIBCRA	— Pobieranie próbek i identyfikacja środków biologicznych, chemicznych i promieniotwórczych	— <i>Sampling and Identification of Biological, Chemical and Radiological Agents</i>
SN	— Fencyklidyna	— <i>Phencyclidine</i>
TID	— Detektor termojonowy	— <i>Thermionic ionization detector</i>
Związki serii A	— Nowiczoki	— <i>Novichok</i>
ppb	— liczba części na miliard	— <i>parts per billion</i>
ppm	— liczba części na milion	— <i>parts per million</i>
ppt	— liczba części na bilion	— <i>parts per trillion</i>

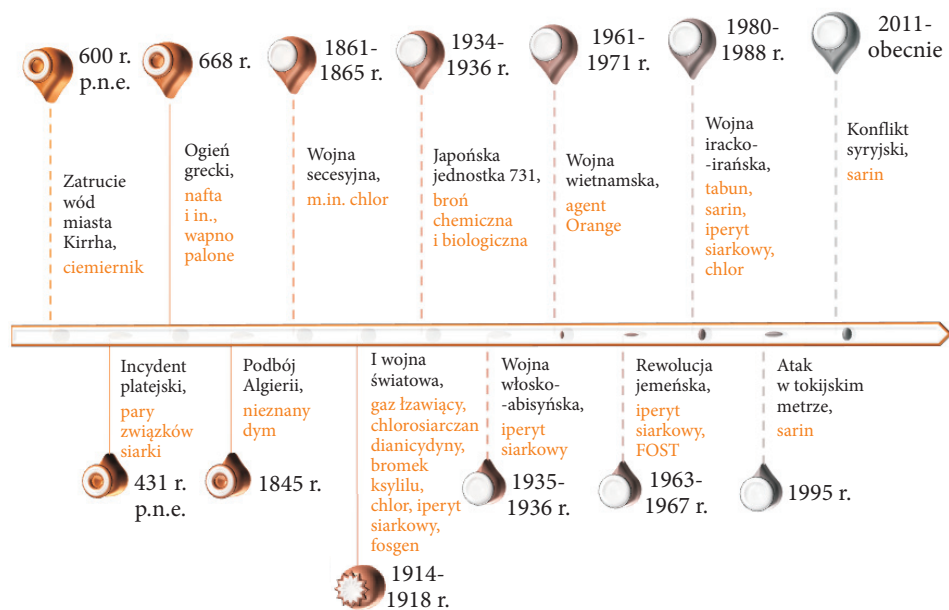
## 1. Wprowadzenie

Broń chemiczna (BCh) jest jednym z komponentów broni masowego rażenia (BMR). Składają się na nią bojowe środki trujące (BST) wraz z systemami lub środkami do ich przenoszenia [1]. Istnieje kilka podziałów BST, a najbardziej powszechny został pokazany na rysunku 1. Rozwój broni chemicznej to przede wszystkim okres pierwszej wojny światowej i dwudziestolecia międzywojennego. Nielegalne prace nad rozwojem BST trwają jednak nadal, o czym może świadczyć synteza i użycie związków serii A (tzw. nowiczoków), które otrzymano długo po II wojnie światowej (lata 70. dwudziestego wieku) [2]. Graficzny obraz stosowania BCh pokazano w postaci osi czasu na rysunku 2. Broń ta spowodowała śmierć w męczarniach wielu tysięcy ludzi na frontach I wojny światowej, a także w konfliktach zbrojnych i atakach terrorystycznych współczesnych czasów.



Rys. 1. Najczęściej stosowany podział bojowych środków trujących wraz z wybranymi przykładami związków chemicznych należących do danej grupy (w nawiasach umieszczono oznaczenia wojskowe i powszechnie stosowane)

Opracowanie własne



Rys. 2. Oś czasu przedstawiająca użycie BCh na przestrzeni lat  
Opracowanie własne na podstawie [3]–[7]



Rys. 3. Niektóre miejsca zatopienia (zaznaczone na niebiesko) bądź zakopania (zaznaczone na pomarańczowo) broni chemicznej stanowiącej głównie pozostałości z I wojny światowej. Na podstawie grafiki C. Kersten: <https://www.geomar.de/>, [dostęp 12.04.2023] oraz [9]–[16]

Po wejściu w życie Konwencji o zakazie broni chemicznej (ang. *Chemical Weapons Convention, CWC*) [8] państwa posiadające jej zapasy zobowiązały się do jej zniszczenia. Ogromną część arsenału chemicznego zatopiono w Morzu Bałtyckim, głównie w okolicach Głębi Gotlandzkiej i Bornholmskiej [9]–[11], a także zakopano, przede wszystkim na terenach dawnych żwirowni czy kopalni na terenach Niemiec [12], Belgii [13], Japonii [14], [15] i Chin [16]. Miejsca pozbycia się zapasów BST pokazano na rysunku 3. Pozostałości po arsenałach chemicznych stanowią realne zagrożenie dla żywych organizmów i środowiska. Nielegalna produkcja i niezutyliźowane zapasy BST zwiększają prawdopodobieństwo wykorzystania BCh w konfliktach zbrojnych i atakach terrorystycznych. Sytuacja ta jest przyczyną ciągłego zwiększania zdolności wojsk w zakresie obrony przed bronią masowego rażenia (OPBMR) i rozwoju działalności sztabów kryzysowych, a także poszerzania świadomości społeczeństwa.

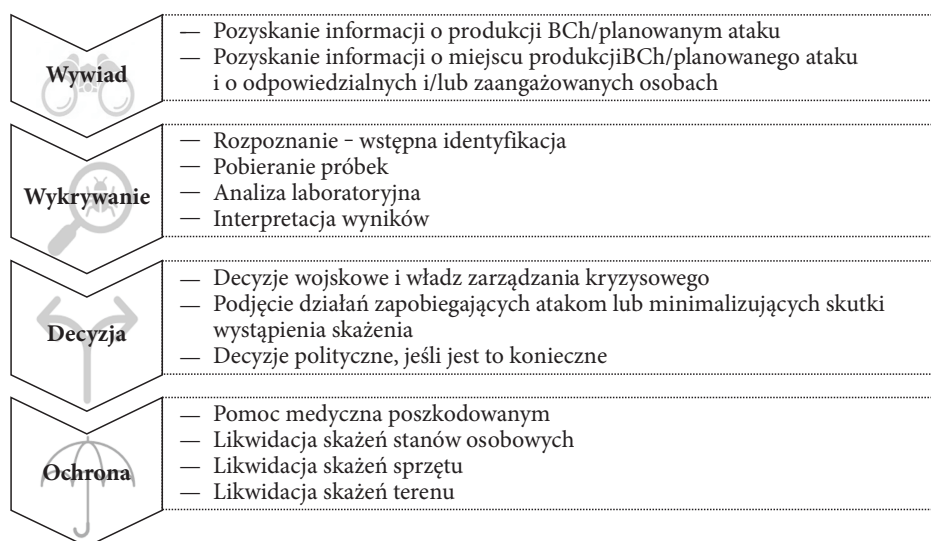
## 2. Ogólne procedury stosowane w przypadku wystąpienia skażeń chemicznych

W wielu krajach na świecie coraz większą popularność zyskują pododdziały obrony przed bronią masowego rażenia (ang. *CBRN Defence*). Wynika to z rosnącej świadomości zagrożeń związanych ze skutkami ataków z użyciem komponentów tego rodzaju broni, jak i jej dostępnością. Jednostki chemiczne należą do najbardziej prestiżowych, gdyż od żołnierzy wymagane są niecodzienne umiejętności i gruntowna wiedza, a także praca w szczególnie niekomfortowych warunkach: w atmosferze potencjalnego skażenia, w odpowiednio przystosowanej do tego zadania odzieży ochronnej i z zabezpieczeniem dróg oddechowych — jest nie tylko bardzo stresująca, lecz także ciężka pod względem fizycznym. Jednak zabezpieczenie społeczeństwa na wypadek ataków BMR oraz prace nad unieszkodliwianiem oraz eliminacją miejsc produkcji i składowania jej komponentów są nieodzownym elementem ochrony ludności.

W przypadku podejrzenia użycia bądź występowania BST lub posiadania faktycznych informacji o takim incydencie na miejsce zdarzenia udają się wojskowe zespoły rozpoznania skażeń i pobierania próbek. Coraz lepsze systemy detekcji skażeń pozwalają na coraz szybsze wykrycie skażenia, a procedury laboratoryjne, opracowane na podstawie najnowszych osiągnięć technologicznych, pozwalają na dokładne potwierdzenie wystąpienia niebezpiecznych substancji. Po wstępnej identyfikacji środka trującego za pomocą wojskowych przyrządów rozpoznania skażeń następuje pobranie próbek. Następnie są one transportowane do wyznaczonego laboratorium polowego lub desygnowanego laboratorium stacjonarnego. Status laboratorium desygnowanego nadaje Organizacja ds. Zakazu Broni Chemicznej (ang. *Organization for the Prohibition of Chemical Weapons, OPCW*) po bezbłędnym zaliczeniu odpowiedniej liczby testów biegłości. W laboratoriach naukowcy,

wykorzystując wybrane techniki analityczne, potwierdzają obecność środka trującego. Dowodów użycia BCh w miejscu pobrania próbki może dostarczyć wykrycie nie tylko BST w próbce, lecz także produktów rozkładu lub degradacji środowiskowej danego związku. Następnie informacja o wystąpieniu i potwierdzeniu zagrożenia jest przekazywana do odpowiednich władz w celu podjęcia dalszych decyzji. Kolejny etap to likwidacja skażeń, którą zajmują się pododdziały likwidacji skażeń. W przypadku skażenia ludności pomocy poszkodowanym udziela wykwalifikowany personel medyczny posiadający specjalistyczną wiedzę w zakresie toksykologii, neutralizacji skażeń i udzielania pomocy medycznej.

Należy mieć na uwadze, że niezwykle pomocnym ogniwem w walce z nielegalną produkcją i próbami użycia BST jest wywiad i rozpoznanie, które mogą przyczynić się do minimalizacji poniesionych strat lub pozwolić na uniknięcie zdarzenia. W przypadku faktycznego wystąpienia skażenia nieodłącznym elementem oceny sytuacji może być również opinia specjalistów z dziedziny medycyny. Etapy mające wpływ na ochronę ludności przed działaniem broni chemicznej przedstawia schematycznie rysunek 4.



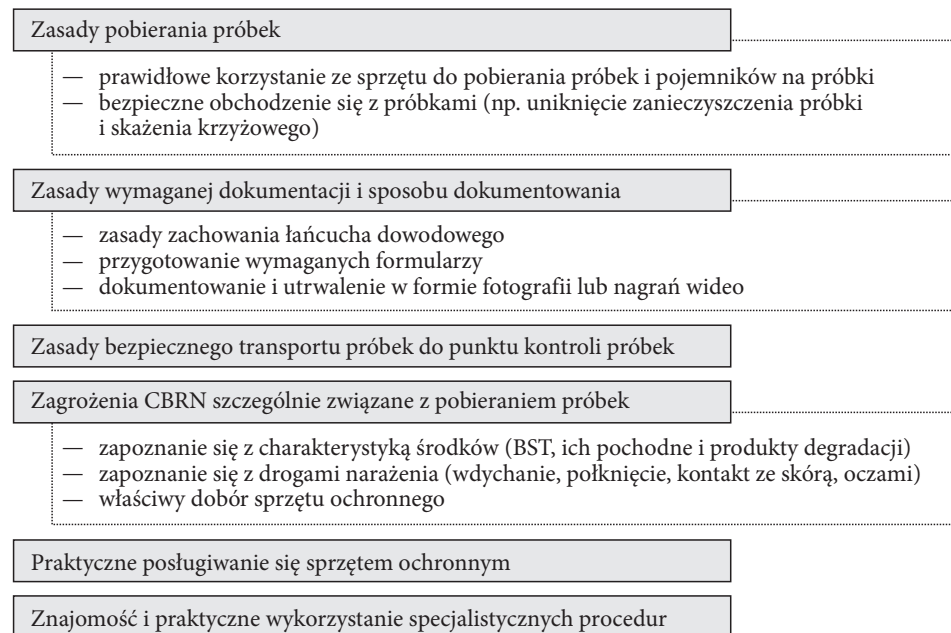
Rys. 4. Działania podejmowane w celu zapewnienia bezpieczeństwa chemicznego oraz postępowanie w przypadku zaistnienia zagrożenia bojowymi środkami trującymi

Opracowanie własne



### 3. Procedury postępowania z próbkami mogącymi stanowić zagrożenie chemiczne

W celu ujednolicenia procedur w NATO dotyczących postępowania z próbkami stanowiącymi zagrożenie związane z użyciem, występowaniem lub produkcją BMR powołano podgrupę roboczą (w ramach Land Group 7) pod nazwą SIBCRA (ang. *Sampling and Identification of Biological, Chemical and Radiological Agents*), która dokładnie opisała procedury pobierania i analizy próbek w dokumencie AEP-66 NATO *Handbook for Sampling and Identification of Biological, Chemical and Radiological Agents* (SIBCRA) [17]. Tę część artykułu opracowano, uwzględniając m.in. te zapisy [17] i inne źródła [18], [19] oraz bazując na powszechnie znanych zasadach chemii analitycznej dotyczących pobierania do analizy części reprezentatywnego materiału.

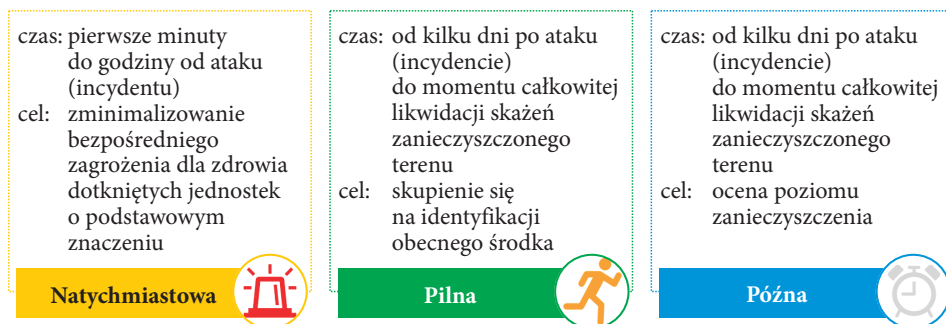


Rys. 5. Elementy szkolenia specjalistycznych zespołów pobierania próbek  
Opracowanie własne na podstawie [17]

Wojskowe specjalistyczne zespoły pobierania próbek są odpowiedzialne nie tylko za ich właściwe pobranie, lecz także za sporządzenie stosownej dokumentacji, pakowanie i przygotowanie próbek do transportu. Zespoły te powinny mieć szczegółową wiedzę na temat ogólnych procedur pobierania próbek, a także być świadome zagrożenia ze stronnych poszczególnych BST i ich pochodnych. Wymogi odnośnie do szkolenia specjalistów w wojskowych zespołach pobierania próbek przedstawia rysunek 5. W celu prawidłowego wykonania powierzonego zadania zespoły pobierania próbek muszą być wyposażone w odpowiedni sprzęt do ich właściwego pobrania w odpowiedniej ilości, detektory skażeń oraz podstawowe elementy do pakowania i przygotowania próbki do transportu (np. specjalne pojemniki transportowe).

### 3.1. Pobieranie próbek

**Operacyjne pobieranie próbek** (ang. *operational sampling*) to uzyskanie materiału w celu jego analizy, o którym wiadomo lub podejrzewa się, że został wykorzystany w ataku CBRN lub że powstał w wyniku uwolnienia innego niż atak (zdarzenia typu ROTA). Celem operacyjnego pobierania próbek jest umożliwienie dowódcom podejmowania w odpowiednim czasie świadomych decyzji dotyczących wyboru miejsca pobrania próbek, strategii operacyjnej, minimalizacji narażenia personelu na środki CBRN, tempa i zdolności manewrowych jednostek wojskowych. Fazy operacyjnego pobierania próbek zostały przedstawione na rysunku 6.



Rys. 6. Fazy operacyjnego pobierania próbek

Opracowanie własne na podstawie [17]

Dodatkowo wyróżnia się **dowodowe pobieranie próbek** (ang. *forensic sampling*) — zajmują się tym specjalistyczne zespoły pobierania próbek wykonujące cele operacji SIBCRA. Głównym celem misji SIBCRA jest dowodowe potwierdzenie użycia przez przeciwnika substancji chemicznej, biologicznej lub radiologicznej. Działania te obejmują pobieranie, przygotowanie i transport próbek, a także identyfikację podejrzanego materiału z zachowaniem łańcucha dowodowego (ang. *chain*

*of custody*). Są to odpowiednie, ściśle określone działania, wraz z ich udokumentowaniem, realizowane przez wykwalifikowany personel, które są jednoznaczne i nie do podważenia w ich brzmieniu i realizacji. Jakakolwiek nieścisłość w procedurach podczas pracy z próbką materiału potencjalnie skażonego może doprowadzić do podważenia dowodów na faktyczne występowanie zagrożenia w miejscu pobrania próbki. Należy pamiętać, że może to mieć fatalne skutki w przypadku rzeczywistej obecności skażenia. Informacje te są wykorzystywane do wspierania podejmowanych w odpowiednim czasie decyzji dotyczących wojskowej odpowiedzi na takie działania. Tylko wtedy, gdy informacje o miejscu zdarzenia zostaną zestawione z wynikami analizy chemicznej próbek pochodzących z danego terenu i ich historią, dowódcy wojskowi mogą otrzymać niepodważalne dowody na użycie danych substancji. Pobieranie próbek do badań laboratoryjnych jest niezbędne z uwagi na fakt, że detekcja skażeń za pomocą przyrządów polowych pozwala jedynie na wstępną identyfikację środka. Jest to spowodowane ograniczeniami w zakresie czułości i selektywności przyrządów przenośnych i mobilnych. Co więcej, każdą identyfikację związku chemicznego należy potwierdzić, aby uzyskać jednoznaczny dowód na obecność danej substancji. W tym celu niezbędne jest pobranie próbki do późniejszych analiz weryfikujących. Ponadto, w celu wykonania analiz laboratoryjnych ostatecznie potwierdzających obecność danego środka (tzn. niedwuznacznych), najlepiej dostarczyć do laboratorium próbki różnego rodzaju wraz z próbkami odniesienia. Takie działania są niezbędne do uzyskania niepodważalnych dowodów na występowanie danego związku chemicznego w próbce.

W celu realizacji poprawnych procedur należy przemyśleć, kiedy należy pobrać próbki i co może być wskaźnikiem uderzeń lub uwolnień CBRN. Objawem użycia BMR może być pojawienie się aerozoli, dymu czy substancji widocznie rozpylanych z nadlatujących samolotów, zdalnie sterowanych systemów lotniczych (ang. *Remotely Piloted Aircraft Systems, RPAS*), pojazdów, pocisków bombowych, pocisków raketowych itp. Oznaką obecności substancji toksycznych może być także wyczuwalny nieprzyjemny lub podejrzany zapach bądź posmak czy występowanie cieczy lub proszków, które nie powinny znajdować się w środowisku w normalnych warunkach. Do najbardziej wiarygodnych wyznaczników potencjalnej obecności środków CBRN należą charakterystyczne symptomy skażenia (objawy u ludzi i zwierząt), a także odczyty z detektorów skażeń. W przypadku wystąpienia przynajmniej jednej z powyższych oznak użycia środków chemicznych, biologicznych lub radiologicznych należy wykryć i zlokalizować źródło skażenia. Zajmują się tym pododdziały rozpoznania skażeń (w siłach NATO: zespoły rozpoznania skażeń — ang. *CBRN reconnaissance* lub zespoły wykrywania, identyfikacji i monitorowania — ang. *Detection, Identification and Monitoring teams, DIM teams*). Następnie w celu potwierdzenia tych informacji należy pobrać próbki z potencjalnego miejsca użycia broni masowego rażenia lub od ofiar ataku/uwolnienia. Takie zadanie należy do zespołów pobierania próbek (ang. *Sampling teams*). Oprócz wymienionych powyżej

sytuacji, próbki należy również pobrać w przypadku podejrzanych miejsc produkcji BCh (prowizorycznych laboratoriów).

Istnieje kilka głównych założeń i wymagań dla operacji pobierania próbek. Przede wszystkim pododdziały wykrywania skażeń i zespoły pobierania próbek muszą być wyposażone w odpowiedni ubiór, zabezpieczający skórę i drogi oddechowe (odzież ochronna i maska przeciwgazowa). Oprócz tego pododdziały te muszą mieć apteczkę pierwszej pomocy wyposażoną w antidota (np. indywidualny pakiet medyczny, IPMED, wraz z zestawem autostrzykawkę, np. IZAS-05). Dodatkowymi elementami są dawkomierze indywidualne (np. SOR/T) i/lub wskaźniki chemiczne oraz indywidualne zestawy do likwidacji skażeń (np. IPLS-1). Wymienione elementy wyposażenia określa się jako indywidualne środki ochrony przed skażeniami (ISOPS). Poza ISOPS grupy przeznaczone do zadań SIBCRA są wyposażone w detektory skażeń oraz zestawy dekontaminacyjne, służące do gruntownej likwidacji skażeń. W przypadku braku specjalistycznych zestawów, pracę zespołów pobierania próbek wspierają pododdziały likwidacji skażeń.. Co oczywiste, zespoły pobierania próbek muszą mieć odpowiedni sprzęt do pobierania, przygotowania i przechowywania próbek we właściwy sposób i w odpowiedniej ilości. Są to różnego rodzaju i różnej wielkości pojemniki i opakowania oraz elementy pozwalające przenieść reprezentatywną część materiału do tych pojemników (np. szpatułki, pęsety, strzykawki, pipety). Potrzebnym elementem wyposażenia są również materiały sorpcyjne (np. węgiel aktywny) umieszczane pomiędzy warstwami kolejnych opakowań, chroniące przed skażeniem w przypadku uszkodzenia zapakowanej próbki bądź wycieku. W celu ochrony osób pracujących ze zgromadzonymi próbkami na każdym etapie należy dokonać likwidacji skażeń zewnętrznych opakowań pobranych próbek. Do tego celu wymagane będą odpowiednie środki do likwidacji skażeń. Niezbędnym elementem jest również sprzęt pozwalający na dokumentowanie przebiegu działań: aparat fotograficzny lub kamera, a także systemy lokalizacyjne (np. GPS) pozwalające określić dokładne miejsce pobrania próbek czy wystąpienia skażenia. Obowiązkowym elementem dopełniającym procedurę pobierania próbek jest protokół z przebiegu operacji, dlatego wymagane są formularze rejestracyjne pobranych próbek.

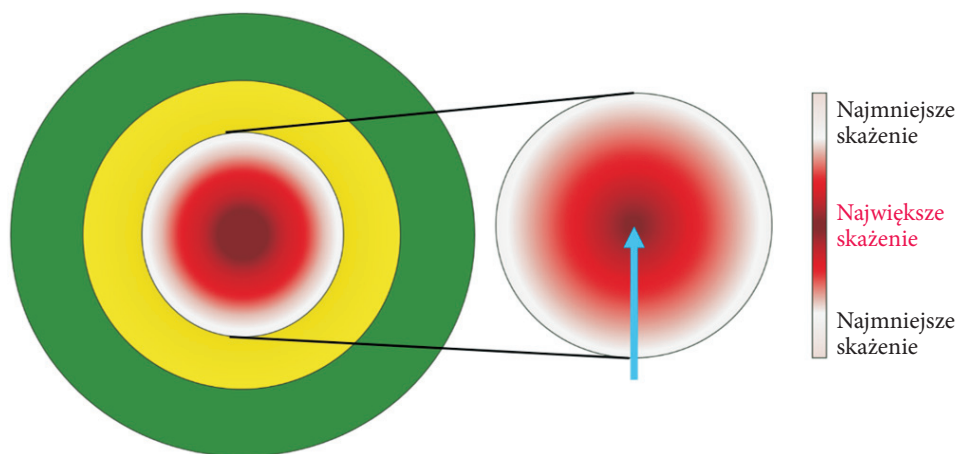
Personel odpowiedzialny za pobieranie próbek jest zobowiązany skrupulatnie przygotować się do misji. W tym celu należy dokładnie (na ile to możliwe) zapoznać się z dostępnymi informacjami na temat miejsca pobrania próbek i innych elementów, które mogą być użyteczne. Jeśli to możliwe, wskazane jest pozyskanie aktualnych i archiwalnych map terenu, w celu ustalenia prawdopodobnego występowania specyficznych substancji bądź skażenia terenu. Trzeba wziąć pod uwagę zwłaszcza istnienie w danym rejonie obiektów przemysłowych i wojskowych czy wydobywanie surowców. Dodatkowo należy przestudiować geologię warstwy powierzchniowej ziemi i warstw głębiej położonych. Niezbędna może okazać się wiedza dotycząca występowania rzek, strumieni, bagien, rzek podziemnych, warstw wodonośnych itp. Cenne mogą okazać się również informacje na temat ekosystemu danego terenu czy

prowadzonych badań archeologicznych, a także działań ekologicznych (np. rekultywacja terenu). Dobrym źródłem informacji są też zdjęcia, dzięki którym można dowiedzieć się o obecnych i historycznych obiektach przemysłowych występujących w rejonie zainteresowań. W celu przygotowania do operacji należy ocenić ryzyko i opracować koncepcję działania dla danego miejsca. Aby to wykonać, niezbędne jest określenie potencjalnego źródła (źródeł) zanieczyszczenia, drogi przenikania do środowiska i specyficznych informacji na temat zagrożenia, łącznie z właściwościami potencjalnych związków chemicznych, a zwłaszcza ich toksyczności. Jeśli istnieje możliwość wcześniejszego (przed misją) zobaczenia terenu, nawet z daleka czy za pomocą specjalistycznych urządzeń takich jak drony — należy to wykorzystać. Na koniec należy wyciągnąć wnioski z zebranych danych, wydać rekomendacje i ustalić plan działania. John R. Dean w swojej książce [20] wymienia dziesięć pytań, na które należy odpowiedzieć przed wyruszeniem na operację rozpoznania skażeń i pobierania próbek:

- 1) Czy masz pozwolenie na pozyskanie próbek z tego terenu?
- 2) Czy do celów operacji jest wymagany specjalistyczny sprzęt do pobierania próbek? Jeśli tak, czy masz na niego pozwolenie? Jeśli nie, czy możesz je zdobyć i od kogo?
- 3) Ile próbek (w tym duplikatów) należy pobrać?
- 4) Jakie badania powietrza/wody/gleby są wymagane?
- 5) Jakie przyrządy są dostępne w celu wykonania identyfikacji wstępnej?
- 6) Czy możliwości sprzętu są ograniczone w zakresie wielkości próbki (masy/objętości)? Czy wielkość wymusza specyficzne pomiary analityczne?
- 7) Jakie procedury zapewniania jakości są dostępne? Czy został opracowany protokół pobierania próbek?
- 8) Jaki rodzaj opakowania jest niezbędny do przechowywania próbki i czy masz wystarczającą liczbę takich opakowań?
- 9) Czy pojemniki na próbki wymagają wcześniejszego przygotowania/ wyczyszczenia, zanim zostaną użyte, i czy zostanie to wykonane w odpowiednim czasie?
- 10) Czy jest wymagane specjalne zabezpieczenie próbki? Jeśli tak, to jakie i jak jej niezabezpieczenie może wpłynąć na wynik analizy chemicznej?

W celu zapewnienia bezpieczeństwa należy wyznaczyć odpowiednie strefy kontrolne. Są to obszary operacyjne utworzone na miejscu zdarzenia, w ramach których prowadzone są tylko określone rodzaje operacji. Personel wojskowy w tych obszarach musi przestrzegać ścisłych procedur, aby zapewnić bezpieczeństwo osobom pracującym w danej strefie. Celem ustanowienia stref jest również kontrola dostępu do i z podejrzanego obszaru skażonego. Wyróżnia się trzy strefy: gorącą (czerwoną), ciepłą (żółtą) i zimną (zieloną). Strefa gorąca jest nazywana również strefą wykluczenia. To obszar rzeczywistego skażenia. Strefa ciepła, zwana również

strefą likwidacji skażeń lub strefą redukcji zanieczyszczeń, to obszar bezpośrednio otaczający strefę gorącą, który może ulec skażeniu w wyniku trwających operacji. Strefa zimna lub inaczej strefa podparcia to obszar poza strefą ciepłą, w którym nie występuje skażenie. Obwód gorącej i ciepłej strefy można wstępnie ustalić przez połączenie obserwacji wizualnych i prognozowania skażeń, na przykład oszacowanie przemieszczania skażonej chmury. W przypadku środków chemicznych i radiologicznych obwód gorącej i ciepłej strefy można dość dokładnie ustalić za pomocą sprzętu do wykrywania i monitorowania skażeń. Dla środków biologicznych, z uwagi na istotne braki w sprzęcie do wykrywania i monitorowania, który pozwalałby na wystarczająco szybkie określenie stopnia tego typu skażenia, oznakowanie obwodu strefy powinno być przeprowadzone za pomocą modelowania. Pobieranie próbek następuje w strefie czerwonej, od miejsca o potencjalnie najmniejszym skażeniu do miejsca największego skażenia. Schematycznie zostało to pokazane na rysunku 7.

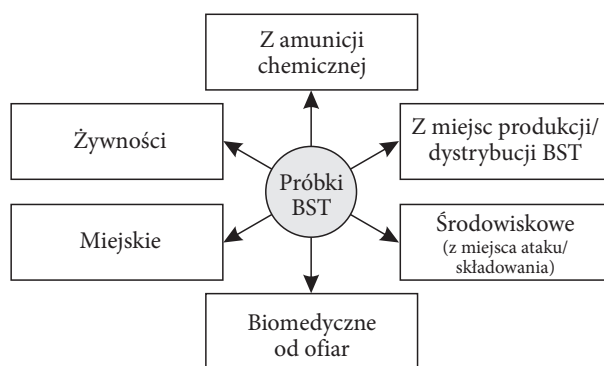


Rys. 7. Strefy kontrolne: strefa czerwona (gorąca), tzw. strefa wykluczenia — obszar rzeczywistego skażenia, strefa żółta (ciepła) — strefa likwidacji skażeń, strefa zielona (zimna) — strefa podparcia, brak skażenia. W powiększeniu pokazano rozkład potencjalnej strefy skażenia. Intensywność barwy czerwonej rośnie wraz ze wzrostem skażenia. Niebieską strzałką zaznaczono kierunek pobierania próbek

Opracowanie własne

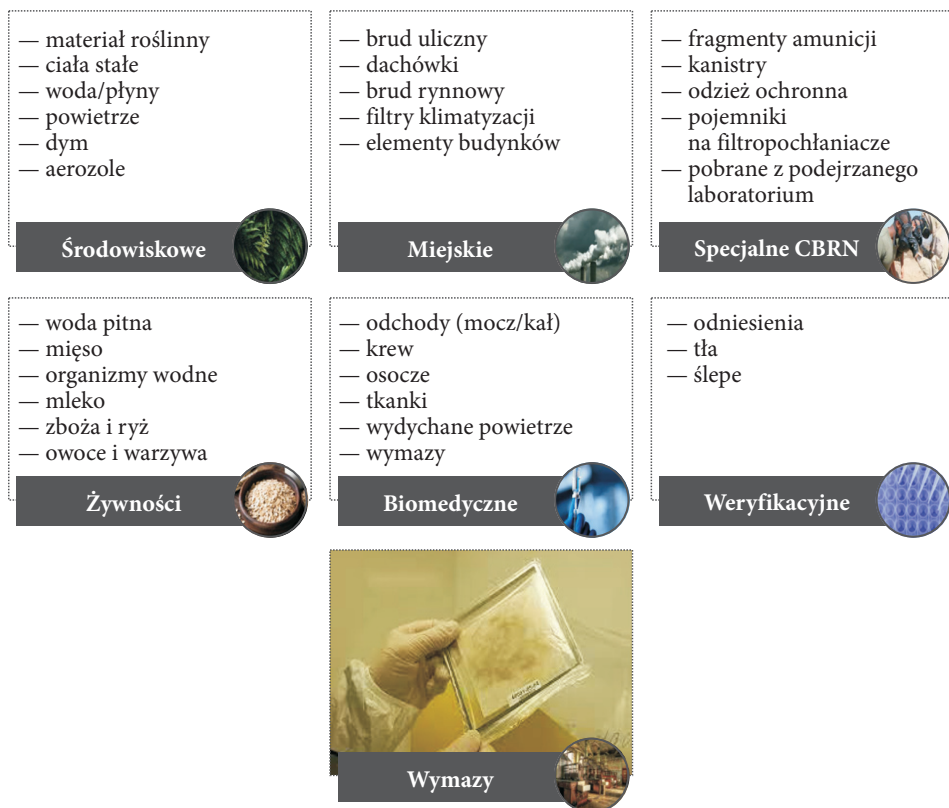
W celu spełnienia wymogów zadania należy właściwie wybrać rodzaj próbki do dalszych analiz chemicznych. Można wyróżnić kilka rodzajów materiałów, których próbki mają największe znaczenie przy weryfikacji wystąpienia potencjalnego skażenia. Są to między innymi próbki pobrane z amunicji chemicznej (lub jej odłamków) oraz elementy wyposażenia pododdziałów CBRN (odzież ochronna, umundurowanie, filtropochłaniacze), a także próbki pobrane z miejsc potencjalnej produkcji czy dystrybucji BST. Najczęściej pobierane są jednak próbki środowiskowe.

Nie wyklucza to uzyskiwania próbek żywności czy próbek z terenów zurbanizowanych. Próbki miejskie są pobierane w celu bezpośredniego pomiaru stężenia czynnika osadzającego się na powierzchniach oraz zebrania dodatkowych informacji na temat charakteru skażenia. Wykorzystuje się je do oceny bezpośredniego narażenia ze skażonej powierzchni, narażenia inhalacyjnego w wyniku wtórnego skażenia atmosfery oraz skuteczności działań zaradczych. Dobrym odpowiednikiem próbek powietrza są samochodowe filtry powietrza, które mogą dostarczyć informacji o czynnikach przenoszonych drogą powietrzną podczas zdarzenia CBRN. Jeśli w skład zespołu pobierania próbek wchodzi osoba z uprawnieniami medycznymi (lekarz specjalista), zespół nabywa zdolności do pobierania próbek biomedycznych od ofiar ataku. Należy pamiętać, że ważnym elementem procedury pobierania próbek jest dostarczenie do laboratorium również próbek odniesienia — próbek tła i ślepych próbek (tzw. *blank samples*), pozwalających na weryfikację skuteczności metod analitycznych. Próbki kontrolne powinny mieć taką samą matrycę jak próbki rzeczywiste. Jeśli to możliwe, próbki kontrolne odpowiadające każdemu rodzajowi danej matrycy należy pobrać, zapakować i przetransportować w taki sam sposób jak próbki podejrzane o skażenie. Oznacza to, że np. należy szukać materiału roślinnego identycznego z tym, z którego pobrano próbki, wody z pobliskiego obszaru, który nie został poddany skażeniu, oraz próbek kontrolnych płynów biologicznych od osób podobnych pod względem wieku, rasy i grupy etnicznej do ofiar ataku. Próbki kontrolne i próbki potencjalnie skażone muszą być wyraźnie oznaczone i rozróżnione. Przykłady próbek będących dobrym materiałem do dalszych analiz pod kątem wykrycia obecności czynnika CBRN zostały pokazane schematycznie na rys. 8 i 9. Wymagane ilości danych próbek, na przykładzie pobierania części materiału potencjalnie skażonego chemicznie, pokazano w tabeli 1.



Rys. 8. Próbki mające największe znaczenie pod kątem weryfikacji obecności BST, produktów ich degradacji i prekursorów

Opracowanie własne



Rys. 9. Próbkę w kręgu zainteresowań zespołów SIBCRA pod kątem skażenia środkiem CBRN  
Opracowanie własne

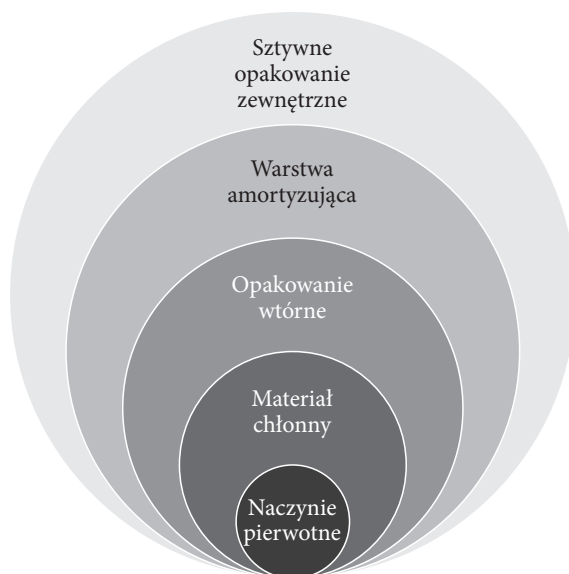
TABELA 1

Przykładowe ilości wymagane dla próbek potencjalnie skażonych chemicznie

Rodzaj próbki	Ilość próbki	Uwagi
Ciecz	100 mg	—
Pary	≥ 1 l	1–2 m od punktu skażenia
Woda	≥ 50 ml	ciecz z powierzchni
Materiał węglowy	200–300 ml	—
Materiał nieprzezroczysty	każda ilość; 10 × 10 cm	zebrany przez zeszkrobanie lub pobrany jako wymazy
Ciało stałe	200–300 ml	fragmenty o wielkości 0,5–2 cm
Gleba	10 × 10 × 2 cm	najlepiej sypki materiał glebowy
Śnieg	10 × 10 × 2 cm	warstwa wierzchnia
Środki CBRN	opakowania o poj. 500 ml	—
Roślinność	2 l	najlepiej rośliny szerokolistne



Pobrane próbki muszą zostać przetransportowane do odpowiedniego laboratorium polowego lub stacjonarnego. W tym celu należy je właściwie zabezpieczyć i zapakować. Schemat pakowania został pokazany na rysunku 10. Aby zapobiec utracie analitu/analitów, należy transportować próbki w odpowiednio niskiej temperaturze i przy właściwych zabezpieczeniach, pozwalających uniknąć mechanicznego zniszczenia próbki i przedostania się skażeń na próbki nieskażone (ang. *cross contamination*). Jeśli to możliwe, próbki należy wysłać do więcej niż jednego laboratorium.



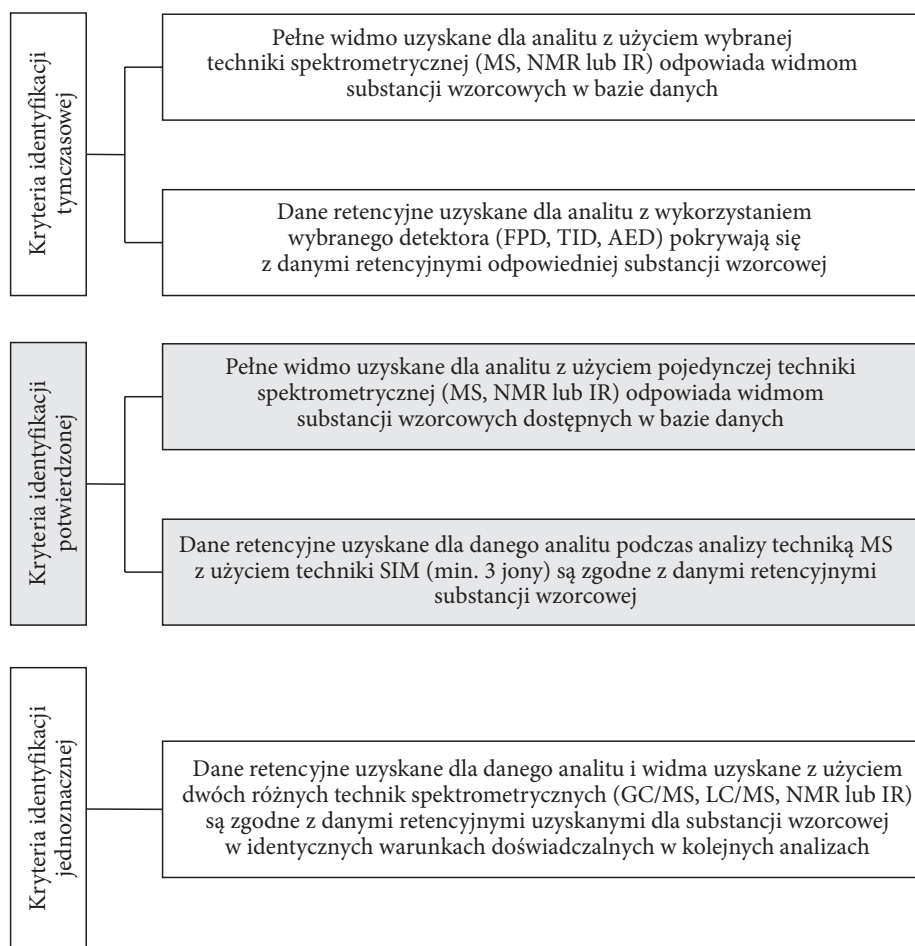
Rys. 10. Schemat pakowania próbek po ich pobraniu  
Opracowanie własne

### 3.2. Identyfikacja próbek

Dany środek może zostać zidentyfikowany jedynie przez pobranie próbki i analizę chemiczną, która obejmuje zaakceptowane (przez OPCW) metody analityczne [21]. Procedury pobrania próbek oraz identyfikacji analitu muszą być wykonane tak, aby nie można było ich podważyć w przypadku rozprawy sądowej. Aby to osiągnąć, należy nie tylko zebrać reprezentatywną część materiału (próbkę), lecz także przestrzegać założeń łańcucha dowodowego.

W przypadku wystąpienia potencjalnego skażenia w pierwszej kolejności sprawdza się obecność paralityczno-drgawkowych i parzących bojowych środków trujących. Pod kątem odpowiedzi świadczącej o obecności (bądź braku) takich substancji są dostosowane wszystkie detektory skażeń chemicznych wykorzystywane

w siłach zbrojnych. W zależności od rodzaju sprzętu do wykrywania skażeń personel sprawdzający dany materiał/próbkę może otrzymać informację o wystąpieniu BST należących do innej grupy. Jeśli wykorzystywany detektor nie ma takich możliwości, należy dostarczyć próbkę do laboratorium w celu poddania jej szczegółowej analizie.

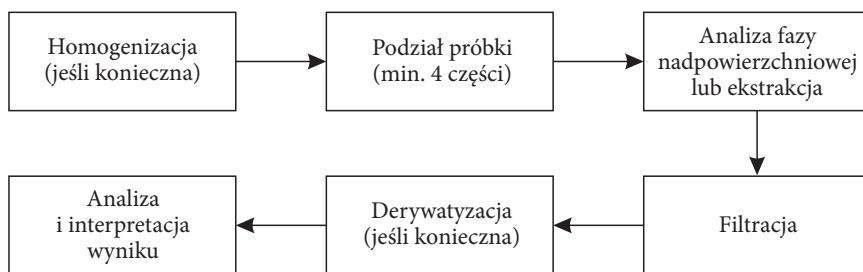


Rys. 11. Kryteria identyfikacji BST i produktów ich degradacji w próbce  
Opracowanie własne na podstawie [17]

Bojowy środek trujący można uznać za tymczasowo zidentyfikowany, gdy zostanie spełnione jedno z kryteriów opisanych na rysunku 11. Podobnie jedno z kryteriów musi zostać spełnione w przypadku adekwatnych wytycznych dla identyfikacji potwierdzonej. W tym przypadku dane retencyjne uzyskane dla wybranych technik, np. MS, NMR lub IR, dla stosunku trzech rozpatrywanych jonów muszą

mieścić się w granicach 10% wartości danych retencyjnych substancji wzorcowej poddanej analizie w identycznych warunkach doświadczalnych w kolejnych analizach. Jony powinny mieć zbieżne maksima, tę samą szerokość pików w połowie wysokości i wykazywać stosunek sygnału do szumu większy niż trzy. Jednoznaczna identyfikacja zapewnia najwyższy poziom pewności wymagany do rozwoju działań strategicznych. Identyfikacja BST jest jednoznaczna, gdy dane chromatograficzne retencji uzyskane dla bojowego środka trującego i widma otrzymane z użyciem dwóch różnych technik spektrometrycznych (GC/MS, LC/MS, NMR lub IR) są zgodne z danymi uzyskanymi dla substancji wzorcowej w identycznych warunkach doświadczalnych w kolejnych analizach. Należy pamiętać, że jeśli jon cząsteczkowy nie jest obecny w widmie masowym, to aby potwierdzić masę cząsteczkową związku, należy przeprowadzić analizy, wykorzystując technikę jonizacji chemicznej.

Postęp technologii sprawił, że identyfikacja BST lub ich pochodnych jest możliwa za pomocą wielu technik przygotowania próbek i metod analitycznych, które można zastosować w zależności od rodzaju próbki i analitu. Ogólny schemat postępowania z próbkami, w których podejrzewa się obecność paralityczno-drgawkowych i parzących BST lub produktów ich degradacji podczas pracy w laboratorium, pokazano na rysunku 12.



Rys. 12. Ogólny schemat postępowania w przypadku próbki potencjalnie skażonej paralityczno-drgawkowymi lub/i parzącymi BST lub produktami ich degradacji

Opracowanie własne na podstawie [17]

Próbki przed analizą można poddać różnym technikom przygotowania [22]. Celem wdrożenia odpowiedniej techniki jest m.in. poprawa czułości analiz przez usunięcie interferencji matrycy bądź zateżnienie analitu. Ważną rolę odgrywa też derywatywacja (upochnianie), dzięki której zostaje zwiększona lotność analitu, co umożliwi analizę metodą chromatografii gazowej. Niezbędne jest również usunięcie zanieczyszczeń próbki, które mogłyby uszkodzić bardzo czuły sprzęt analityczny. W przypadku próbki ciała stałego wymagana może być jej homogenizacja. Etap ten raczej nie występuje w przypadku analiz cieczy. Daną próbkę należy podzielić przynajmniej na cztery „podpróbki”, a każdą przeanalizować inną metodą. Analiza próbki z fazy nadpowierzchniowej (ang. *headspace*, *HS*) pozwala na jednoczesne

zateżenie analitów. W przypadku wykorzystania innej techniki konieczny może być dodatkowy etap zateżania. Ekstrakcję można prowadzić zarówno z ciała stałego, jak i z próbki ciekłej, wykorzystując odpowiednie metody. W przypadku próbek ciekłych konieczna może być wstępna filtracja (najczęściej na filtrze 0,45  $\mu\text{m}$ ). W zależności od rodzaju próbki i techniki jej przygotowania potrzebny może być również etap odwirowania i wytrząsania. W przypadku analiz metodą chromatografii gazowej procesu derywatywacji dokonuje się, wykorzystując odpowiednie odczynniki derywatyzujące, np. BSTFA czy 1,3-propanotiol. Po wykonaniu analiz, przy uwzględnieniu co najmniej dwóch metod analitycznych oraz po interpretacji wyniku przez specjalistów — analityków, dokładna informacja jest przekazywana do odpowiednich władz, celem wydania stosownych decyzji politycznych i administracyjnych.

#### **4. Najnowsze technologie i sprzęt pozwalające na wykrycie on-site skażeń chemicznych**

W ciągu ostatnich trzydziestu lat nastąpił nieprawdopodobny rozwój w dziedzinie instrumentalnej chemii analitycznej, włączając w to rozpoznanie skażeń chemicznych [23], [24]. Minimalizacja aparatury sprawiła, że możliwa stała się detekcja prawie każdego zagrożenia chemicznego w miejscu jego występowania. Poniżej opisano wybrane metody identyfikacji bojowych środków trujących, ich pochodnych i produktów degradacji w warunkach polowych wykorzystywane w urządzeniach opracowanych na potrzeby sił zbrojnych, służb mundurowych i reagowania kryzysowego.

##### **4.1. Chromatografia gazowa**

Chromatografia gazowa (GC) pierwotnie była używana jedynie do analiz laboratoryjnych, jednak postęp technologiczny, który doprowadził do miniaturyzacji aparatury, m.in. kolumn chromatograficznych, umożliwił jej wykorzystanie w przenośnych i mobilnych przyrządach polowych. Celem stosowania technik chromatograficznych jest rozdział mieszaniny związków organicznych do późniejszej identyfikacji rozdzielonych substancji przez zintegrowany system detekcji. Chromatograf gazowy można zatem łączyć z innymi urządzeniami identyfikującymi analit, np. spektrometrem mas (MS), detektorem płomieniowo-fotometrycznym (FPD) czy spektrometrem ruchliwości jonów (IMS). Przy odpowiedniej konfiguracji wyposażenia polowych chromatografów gazowych metoda ta umożliwia wstępną identyfikację skażenia. Selektywność i precyzja analiz techniką GC/MS jest wyższa niż w przypadku innych systemów monitorowania/wykrywania środków chemicznych. GC/MS jest powszechnie uważana za technikę „złotego standardu” w analizie chemicznej. Umożliwia rozdział i identyfikację wieloskładnikowych mieszanin, co stanowi ogromną zaletę przy analizie próbek środowiskowych. Należy jednak pamiętać, że technika ta wiąże się najczęściej

z koniecznością pobrania próbki. Po wprowadzeniu próbki do dozownika chromatografu gazowego jest ona automatycznie przenoszona do kolumny chromatograficznej, gdzie mieszanina ulega rozdzieleniu na poszczególne składniki. Rozdzielane związki chemiczne przemieszczają się z różnymi prędkościami w zależności od ich powinowactwa do fazy stacjonarnej kolumny GC. Powinowactwo do fazy stacjonarnej kolumny chromatograficznej należy do unikalnych właściwości danego związku chemicznego. Rozdzielone związki chemiczne są bombardowane wiązką elektronów, co powoduje ich rozpad i jonizację. Dzięki temu możliwe jest ich wykrycie przez spektrometr mas. Utworzone fragmenty (jony) stanowią unikalny dla danej substancji „chemiczny odcisk palca” zwany widmem masowym. Jest ono przetwarzane przez specjalistyczne oprogramowanie i automatycznie porównywane z biblioteką widm masowych znanych związków chemicznych. Gdy system znajdzie dopasowanie na odpowiednio wysokim poziomie ufności, zgłasza potwierdzenie identyfikacji każdego składnika znalezionego w analizowanej mieszaninie związków chemicznych. Do używania systemów GC/MS w laboratorium lub w terenie niezbędny jest wyspecjalizowany personel posiadający znaczne doświadczenie analityczne. Ponadto aparatura GC/MS wymaga mobilnego źródła zasilania, dostosowania do zasilania gazem nośnym i innych materiałów eksploatacyjnych oraz regularnych kontroli prawidłowego działania.

Dane uzyskane za pomocą systemu GC/MS można wykorzystać do tymczasowej identyfikacji i ilościowego określenia stężenia lotnych substancji chemicznych obecnych w powietrzu lub osadzonych na monitorowanej powierzchni. Analizy GC/MS można również użyć do uzyskania identyfikacji potwierdzonej.

Przykładem zastosowania chromatografii gazowej w sprzęcie przeznaczonym dla wojska są przyrządy działające na bazie techniki GC/MS, takie jak Griffin G510 i Griffin 460 firmy FLIR, Hapsite®ER firmy INFICON czy Torion T-9 firmy Perkin Elmer, pokazane odpowiednio na rysunkach 13-16.



Rys. 13. Griffin™ G510 firmy FLIR. Podręczny chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas (GC/MS)

Źródło: <https://raytech.pl/oferta/griffin-510-prze-nosny-chromatograf-gazowy-ze-spektrometrem-mas/> [dostęp: 5.05.2023 r.]



Rys. 14. Griffin™ G460 firmy FLIR. Chromatograf gazowy ze spektrometrem mas (GC/MS) przystosowany do pracy na pojazdach

Źródło: <https://chromsciences.com.vn/index.php/chemical-detector-griffin-g460/> [dostęp: 5.05.2023 r.]



Rys. 15. System Identyfikacji Chemicznej HAP-SITE® ER firmy Inficon, przenośny chromatograf gazowy ze spektrometrem mas (GC/MS)

Źródło: <https://www.inficon.com/en/products/chemical-detection-and-utility-monitoring/hapsite-er> [dostęp: 5.05.2023 r.]



Rys. 16. Torion T-9 firmy PerkinElmer. Przenośny chromatograf gazowy ze spektrometrem mas (GC/MS)

Źródło: <https://www.perkinelmer.com/pl/product/torion-t-9-portable-gc-ms-instrument-ntsst090500> [dostęp: 5.05.2023 r.]

## 4.2. Spektrometria mas

Spektrometria mas (MS) pierwotnie była metodą laboratoryjną identyfikacji organicznych substancji chemicznych. Technika ta uległa znacznemu rozwojowi wraz z miniaturyzacją elementów aparatury i postępem w zakresie technologii komputerowych. Wykorzystuje się ją do analiz związków chemicznych o stosunkowo małej masie cząsteczkowej (np. BST), a także do analiz związków wielkocząsteczkowych, np. toksyn białkowych. W połączeniu z wysokosprawną chromatografią cieczową (ang. *high-performance liquid chromatography*, HPLC) lub nano-HPLC, przy odpowiedniej konfiguracji sprzętu i przygotowaniu próbki, MS może być wykorzystana do analiz czynników biologicznych, takich jak bakterie czy wirusy. Do analiz czynników biologicznych za pomocą HPLC/MS często stosowaną techniką jonizacji jest jonizacja przez elektrorozpylanie (ang. *electrospray ionization*, ESI). ESI-MS wytwarza wielokrotnie naładowane jony cząsteczkowe o ogólnej postaci  $(M+nH)^{n+}$ . Mogą być one wykorzystane do ustalenia masy cząsteczkowej toksyn. Dzięki tej technice istnieje też możliwość zidentyfikowania sekwencji aminokwasów i fragmentów peptydowych. W tym celu stosowana jest również tandemowa spektrometria mas (MS/MS). Uzupełniający sposób jonizacji stanowi jonizacja desorpcji laserowej wspomaganej matrycą (MALDI). Zazwyczaj analiza środków chemicznych w terenie jest prowadzona za pomocą przenośnych detektorów mas, natomiast wstępna identyfikacja czynników biologicznych jest wykonywana za pomocą urządzeń mobilnych.

Do obsługi systemów bazujących na technice MS zarówno w laboratorium, jak i w terenie niezbędny jest wyspecjalizowany personel. Ponadto przyrządy MS wymagają niezależnego zasilania elektrycznego, dostosowania zasilania gazem i innych materiałów eksploatacyjnych oraz regularnych (co miesiąc lub co kwartał) kontroli prawidłowości działania. Technikę tę można wykorzystywać do detekcji skażeń w połączeniu z metodami chromatograficznymi lub samodzielnie. Należy jednak pamiętać, że w przypadku braku możliwości rozdziału chromatograficznego wstępnej analizie będzie można poddać jedynie próbki zawierające pojedyncze składniki. Technika ta jako samodzielne narzędzie będzie zatem nadawać się do wstępnych analiz próbek pochodzących np. z potencjalnych miejsc produkcji BST. Jej zastosowanie do analiz próbek środowiskowych będzie bardzo utrudnione ze względu na złożoność matrycy i występującej w niej różnorodności związków. Przykładem wykorzystania techniki MS w przyrządach wojskowych są spektrometry MX908 firmy 908 Devices i MM2 firmy Bruker, pokazane na rysunkach 17-18.



Rys. 17. MX908 firmy 908 Devices. Podręczny spektrometr mas (MS) działający w czasie rzeczywistym

Źródło: <https://908devices.com/products/mx908/> [dostęp: 5.05.2023 r.]



Rys. 18. MM2 firmy Bruker. Mobilny spektrometr mas (MS)

Źródło: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/cbrne-detectors/gc-ms/mm2.html> [dostęp: 5.05.2023 r.]

### 4.3. Spektrometria ruchliwości jonów

Spektrometria ruchliwości jonów (ang. *ion mobility spectrometry, IMS*) polega na separacji i identyfikacji zjonizowanych cząsteczek obecnych w fazie gazowej na podstawie ich ruchliwości w gazie nośnym. Jest szeroko używana do celów wojskowych i innych związanych z bezpieczeństwem, takich jak wykrywanie narkotyków i materiałów wybuchowych. Przyrządy wykorzystujące technologię IMS są niezwykle czułymi samodzielnymi urządzeniami detekcyjnymi. Coraz częściej stosuje się je jako detektory w chromatografach gazowych i cieczerwych. Występują w różnych rozmiarach, od kilku do kilkudziesięciu centymetrów, w zależności od zastosowania, i mogą działać w różnych warunkach. Wybrana aparatura IMS (np. w asymetrycznym kształcie fali w mikroskali) jest wykorzystywana m.in. jako podręczny detektor lotnych związków organicznych (ang. *volatile organic compound, VOC*), w analizie próbek biologicznych, diagnostyce medycznej i monitorowaniu jakości żywności. Systemy pracujące pod ciśnieniem atmosferycznym (ok. 1013 hPa) wymagają wyższych temperatur w komorze detekcyjnej (powyżej 100°C), podczas gdy systemy pracujące pod niższym ciśnieniem (1-20 hPa) nie wymagają ogrzewania. Należy mieć na uwadze, że w przypadku wystąpienia dużych stężeń analitów wysoka czułość i selektywność przyrządów opartych na technice IMS może powodować opóźnienia w przygotowaniu detektora do kolejnych analiz. Na rysunkach 19-26 przedstawiono wybrane detektory skażeń chemicznych bazujące na technice IMS.



Rys. 19. Przenośny detektor BST i TSP LCD 4 firmy Smiths Detection

Źródło: <https://cbrneworld.com/news/smiths-detection-innovation-allows-for-the-mobile-detection-of-explosives-narcotics-and-super-toxic-chemicals> [dostęp: 8.05.2023 r.]



Rys. 20. Przenośny detektor BST i TSP LCD LCD 3.3 firmy Smiths Detection

Źródło: <https://www.smithsdetection.com/products/lcd-3-3/> [dostęp: 8.05.2023 r.]





Rys. 21. Przenośny detektor BST i TŚP RAID-M 100 firmy Bruker

Źródło <https://www.bruker.com/pl/products-and-solutions/cbrne-detectors/ims/raid-m-100.html> (dostęp: 8.05.2023 r.)



Rys. 22. Ręczny detektor śladowych ilości substancji SABRE 5000 firmy Smiths Detection

Źródło: <https://www.pimco.pl/en/products/sabre-5000-hand-held-trace-detector/> (dostęp: 8.05.2023 r.)



Rys. 23. Ręczny detektor ChemProX firmy Envirionics

Źródło: <https://envirionics.fi/landing/chem-prox-new-generation-chemical-detector/> [dostęp: 16.05.2023 r.]



Rys. 24. Sygnalizator skażeń chemicznych i promieniotwórczych Cherdes II firmy Pimco

Źródło: <https://www.pimco.pl/products/sygnalizator-skazen-chemicznych-i-promieniotworczych-cherdes-ii/> [dostęp: 8.05.2023 r.]



Rys. 25. Sygnalizator skażeń PROMETHEUS firmy Pimco

Źródło: <https://www.pimco.pl/products/prometheus/> [dostęp: 8.05.2023 r.]



Rys. 26. Detektor bojowych środków trujących GID-3 firmy Smiths Detection

Źródło: <https://www.smithsdetection.com/products/gid-3/> [dostęp: 8.05.2023 r.]

#### 4.4. Spektroskopia w podczerwieni

Spektroskopia w podczerwieni (ang. *infrared spectroscopy*, *IR*) to technika analityczna stosowana do określenia rodzaju wiązań chemicznych i grup funkcyjnych w cząsteczce, co w konsekwencji umożliwia identyfikację związków chemicznych. Do jednoczesnego pomiaru wszystkich długości fal stosowana jest spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*, *FTIR*). Widmo (transmisyjne lub absorpcyjne) jest uzyskiwane przez przepuszczenie wiązki światła podczerwonego przez próbkę. Zarejestrowane natężenie przepuszczanego światła jest adekwatne do energii absorbowanej w próbce dla każdej długości fali. Analiza właściwości absorpcyjnych ujawnia szczegóły dotyczące struktury molekularnej analizowanych związków. Detektory skażeń oparte na technice FTIR, przy wykorzystaniu wbudowanych bibliotek widm IR, umożliwiają identyfikację związków organicznych i niektórych nieorganicznych. FTIR nadaje się do badania cieczy i ciał stałych oraz gazów. Technika ta może być stosowana zarówno w połączeniu z technikami chromatograficznymi, jak i samodzielnie. Przykłady wykorzystania techniki FTIR w polowych detektorach skażeń pokazano na rysunkach 27-30.



Rys. 27. Ręczny identyfikator substancji chemicznych HazMat ID Elite firmy Smiths Detection

Źródło: <https://www.smithsdetection.com/products/hazmatid-elite/> [dostęp: 8.05.2023 r.]



Rys. 28. Ręczny detektor FTIR TruDefender™ FTX do identyfikacji chemicznej firmy Thermo Scientific™

Źródło: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/TRUDEFENDERFTX> [dostęp: 8.05.2023 r.]



Rys. 29. Mobilny spektrometr FTIR ThreatID firmy RedWave Technology, Inc.

Źródło: <https://redwavetech.com/products/threatid/> [dostęp: 16.05.2023 r.]



Rys. 30. Spektrometr FTIR ProtectIR firmy RedWave Technology, Inc.

Źródło: <https://redwavetech.com/products/protectir/> [dostęp: 16.05.2023 r.]

#### 4.5. Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana (ang. *Raman spectroscopy*, RS) to nieniszcząca technika analizy chemicznej, która dostarcza szczegółowych informacji na temat struktury chemicznej analitu, rodzaju fazy i polimorfizmu, krystaliczności i oddziaływań molekularnych. Opiera się na oddziaływaniu promieniowania laserowego z wiązaniami chemicznymi w badanym materiale. Widmo Ramana zawiera szereg pików pokazujących intensywność i długość fali rozproszonego promieniowania Ramana. Każdy pik odpowiada określonej vibracji wiązania molekularnego, w tym wiązaniom takim jak C-C, C=C, N-O, C-H itp., oraz grupom wiązań, takim jak vibracje pierścienia benzenowego czy łańcuchów polimerowych. Na rysunkach 31-36 pokazano przykładowe detektory skażeń chemicznych wykorzystujących spektroskopię Ramana.



Rys. 31. Analizator identyfikacji chemicznej Gemini™ firmy Thermo Scientific™, działający na podstawie techniki FTIR i spektroskopii Ramana

Źródło: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/GEMINI> [dostęp: 8.05.2023 r.]



Rys. 32. Ręczny detektor RS FirstDefender™ RMX do identyfikacji chemicznej firmy Thermo Scientific™

Źródło: <https://raytech.pl/oferta/firstdefender-rm-rmx/> [dostęp: 11.05.2023 r.]



Rys. 33. Arx+ ręczny spektrometr ramanowski do identyfikacji chemicznej firmy Serstech  
Źródło: <https://tecnocientifica.com/marcas/serstech/arx-2/> [dostęp 11.05.2023 r.]



Rys. 34. Ręczny spektrometr ramanowski Vaya firmy Agilent  
Źródło: <https://www.agilent.com/en/product/molecular-spectroscopy/raman-spectroscopy/raman-pharmaceutical-analysis-systems/vaya-handheld-raman-spectrometer-for-raw-material-identification> [dostęp: 11.05.2023 r.]



Rys. 35. Podręczny spektrometr Ramana 1064 Defender firmy Thermo Scientific™  
Źródło: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/1064DEFENDER>  
[dostęp: 16.05.2023 r.]



Rys. 36. Ramanowski detektor chemiczny krótkiego dystansu Pendar X10 firmy PENDAR Technologies  
Źródło: <https://www.pendar.com/>  
[dostęp: 14.05.2023 r.]

Jedną z niewątpliwych zalet tej techniki jest możliwość identyfikacji substancji przez przezroczyste opakowanie (np. bezbarwne szkło lub folię). Jest ona zatem bardzo przydatna w miejscach, gdzie pobranie próbki do analizy jest utrudnione lub wywoływałoby znaczne opóźnienia w pracy (np. na lotniskach). Technika ta daje wiele możliwości i ułatwia identyfikację np. narkotyków przechowywanych w woreczkach foliowych czy środków trujących umieszczonych w szklanych pojemnikach. Należy jednak pamiętać, że wiązka lasera wysyłana z urządzenia może mieć szkodliwy wpływ na wzrok użytkownika. Zaleca się zatem w większości przypadków zakładanie okularów ochronnych oraz trzymanie urządzenia w odległości przynajmniej wyprostowanej ręki, aby ograniczyć negatywne skutki działania lasera. Silna wiązka lasera może też doprowadzić do wybuchu substancji należących do grupy materiałów wybuchowych. Należy zatem pamiętać, aby w przypadku analiz potencjalnych materiałów wybuchowych w miarę możliwości zmniejszyć moc lasera. Taką możliwość ma większość z dostępnych przyrządów. Identyfikacji należy poddać pobraną możliwie niewielką (miligramową) próbkę, a nie całość analizowanego materiału. Procedurę najlepiej przeprowadzić w miejscu położonym z dala od większych ilości badanych substancji (paliw czy materiałów wybuchowych). Zatem w przypadku identyfikacji środków znajdujących się w magazynie materiałów wybuchowych należy pobrać reprezentatywną próbkę substancji, a identyfikacji dokonać np. na zewnątrz pomieszczenia.

## 5. Analiza porównawcza sprzętu do detekcji skażeń chemicznych

Obecnie na świecie produkuje się wiele detektorów skażeń chemicznych. Różnorodność wykorzystywanej technologii oraz miniaturyzacja sprzętu umożliwiają dobór odpowiedniego narzędzia do zleconej operacji. W tabeli 2 zamieszczono najważniejsze parametry wybranych detektorów skażeń chemicznych, opartych na różnych technikach detekcji. Charakterystyka ta zainteresowanym osobom może dać pogląd na możliwości identyfikacji wstępnej i analizy ilościowej, na jakie pozwalają wymienione urządzenia. Może także pomóc w decyzji wyboru odpowiedniego sprzętu do wykrywania skażeń, po uzyskaniu bardziej szczegółowych informacji zawartych w kartach katalogowych oraz opinii użytkowników.

TABELA 2

Zestawienie wybranych parametrów przenośnych detektorów skażeń chemicznych

Detektor	Griffin560	HAPSITE	Turion T-9	MX 908	LCD 3.3	RAID-M	SABRE 5000
Technika	GC/MS	GC/MS	GC/MS	MS	IMS	IMS	IMS
Wymiary [cm]	33,7 × 33,7 × 40,0	46 × 43 × 18	38,1 × 39,4 × 22,9	29,8 × 21,6 × 12,2	10,6 × 18,0 × 4,65	40 × 11,5 × 16,5	36,3 × 11 × 13
Masa [kg]	16,3	19	14,5	≤ 4, kg	0,58	2,9 (+ 0,560 kg bateria)	3,2
T pracy [°C], wilgotność [%]	0-40, < 95	5-45	5-45, 0-100	0-40	-32÷60, 0÷100	-30÷50	0-40, 0-95
Zasilanie	100-240 V 50-60 Hz (220 W max); 19 V (DC); 2x #2590 @ 15V litowo-jonowe akumulatory	akumulator NiMH lub konwerter AC, 24 V, 30 W	85-264 V, 47-63 Hz Moc max.: 160 VA, 15 V 13,8 mAh	akumulatory z możliwością wymiany w trakcie pracy	9 Vdc 110/240V PSU*	akumulator litowo-jonowy lub źródło 12-32V DC 12 do 32 V DC, 100 do 240 V AC, 50/60 Hz	12 VDC, 110 VAC / 220 VAC, 50-60 Hz
Czas pracy na baterii	4 godz. w trybie monitoringu 2 godz. w trybie pełnych analiz	2-3 godz. w trybie monitoringu	2,5 godz.; baterie litowo-jonowe	> 3 godziny ciągłej pracy (dwie zapasowe baterie w zestawie)	baterie AA (x 4), 75 godz. ciągłej pracy	7 godz. (temp. 20°C) na jednej baterii (dwie w zestawie)	2-4 godz.
Biblioteka	NIST	AMDIS, NIOSH (NIST)	NIST	Narkotyki i BST (w tym fentanyl i nowiczołki)	BST i wybrane TSP	BST, TSP, gazy palne	BST, TSP, MW, narkotyki
LOD	ppm — ppt	ppm-ppt	ppb-ppt	ppb	brak danych	ppm-ppb	cząstki: kilka ng; pary: ppm

cd. tab. 2

Detektor	Griffin560	HAPSITE	Turion T-9	MX 908	LCD 3.3	RAID-M	SABRE 5000
Zakres mas	15-515 m/z; 0,7 amu FWHM	zakres mas: 41-300 amu (1-300 dla SIM)	41-500 m/z	55-470 Da	-	-	-
GPS, łączna	GPS, WiFi	GPS	-	-	zintegrowany z bezprzew. siecią firmową	-	-
Postać substancji	pary	pary	pary/SPME	pary/ wymazy	pary	pary	pary, śladowe ilości cząstek
Uwagi	jonizacja EI, kolumna DB5	jonizacja EI, kolumna Rtx-1MS	jonizacja In-trap EI, kolumna MXT-5	oparty na technologii pułapki jonowej	wykorzystuje zaawansowaną nieradioaktywną technologię IMS	RAID-M100 wykorzystuje źródło <sup>63</sup> Ni, RAID-MNR wykorzystuje nieradioaktywne źródło fotojonizacji wysokoenergetycznej (HEPI). Oba urządzenia działają z tymi samymi limitami detekcji	zawiera źródło promieniotwórcze <sup>63</sup> Ni, 15 mCi; możliwość rozszerzenia biblioteki przez użytkownika, czas gotowości do pracy < 15 min



Detektor	HazMat ID Elite	TruDefender FTX	FirstDefender RMX	Gemini	Arx+	Vaya	Pendar X10
Technika	FTIR	FTIR	RS	FTIR + RS	RS	RS	RS
Wymiary [cm]	26,9 × 14,3 × 7,9	22,61 × 11,42 × 5,33	19,6 × 11,4 × 6,1	25,6 × 14,6 × 6,1	14,9 × 8,3 × 2,8	12,7 × 6 × 25,7	28,2 × 18,8 × 13
Masa [kg]	2,29	1,41	0,919	1,9	0,590	1,62	2
T pracy [°C], wilgotność [%]	-20-50, 0-100	-20-40	-20-50	-20-50	-20-50 5-95	-5-35, < 95	-20-40
Zasilanie	zewnętrzne złącze do zasilania samochodowego; kompatybilny z jednorazową baterią 123A	bateria litowa; zasilanie sieciowe AC/DC; akumulator litowo-jonowy lub standardowe zasilanie sieciowe	bateria litowa; zasilanie sieciowe AC/DC; wyjmowany i ładowalny akumulator litowo-jonowy lub akumulatory 123A, zasilacz sieciowy DC, 12 V 1,25 A	wewnętrzne 3,7 V litowo-polimerowe; zewnętrzne baterie CR123A (3 szt.); sieciowe DC, 12 V DC 3,0 A	akumulatory	dwie baterie litowe	cztery baterie RCR123A
Czas pracy na baterii	4 godz. (wymienne litowo-jonowe)	> 4 godz.	> 4 godz.	> 4 godz.	> 8 godz.	4 godz.	> 2 godz.
Biblioteka	BST, MW, narkotyki, TSP, pestycydy itp.	BST, MW, narkotyki, TSP itp.	BST, MW, narkotyki, TSP itp.	BST, MW, narkotyki, TSP itp.	BST, MW, narkotyki, TSP itp.	BST, MW, narkotyki, TSP itp.	BST, TSP, MW, narkotyki
Maksymalny zakres widmowy [cm <sup>-1</sup> ]	brak danych	650-4000	250-2875	FTIR: 650-4000 RS: 250-2875	400-2300	350-2000	brak danych

cd. tab. 2

Detektor	HazMat ID Elite	TruDefender FTX	FirstDefender RMX	Gemini	Arx+	Vaya	Pendar X10
Rozdzielczość widmowa [cm <sup>-1</sup> ]	brak danych	4	7-10,5	FTIR: 4 RS: 7-10,5	8-10	brak danych	brak danych
Długość fali wzbudzenia lasera [nm]	-	-	785	785	785	830	brak danych
GPS, łącza	GPS, wbudowany, szyfrowany modem RF do transmisji danych w zasięgu do 1 km w linii wzroku	czterozakresowy GSM - 850, 900, 1800, 1900 MHz (można wysyłać wiadomości mailowe i SMS)	karta mini SD, brak bezpośredniego połączenia z komputerem	karta mini SD	Wi-Fi	Czytnik kodów kreskowych 2D, Wi-Fi, USB 2.0, Ethernet RJ-45	Wi-Fi
Postać analizowanej substancji	ciało stałe	ciecz, ciało stałe	ciecz, ciało stałe	ciecz, ciało stałe	ciecz, ciało stałe	ciecz, ciało stałe	ciecz, ciało stałe
Uwagi			znane inhibitory: związki fluoroscencyjne. Należy zastosować ochronę oczu	możliwość różnicowania do czterech składników mieszaniny			pomiar z odległości od 0,3 do 2 m. Niepotrzebna dodatkowa ochrona oczu, identyfikacja ciemnych i fluorescencyjnych materiałów

\*PSU — Power Supply Unit

## 6. Podsumowanie

W artykule przedstawiono złożoność zagadnień związanych z rozpoznaniem skażeń chemicznych i ochroną przed zagrożeniami użycia silnie toksycznych substancji chemicznych. Skupiono się na problematyce pobierania i wstępnej identyfikacji próbek, w których możliwa jest obecność bojowych środków trujących lub produktów ich degradacji środowiskowej. Pokazano znaczenie przygotowań do misji pobierania próbek oraz przebiegu samej operacji. Etapy te pozwalają na zachowanie łańcucha dowodowego i w konsekwencji ustalenie sprawców zdarzenia CBRN. W celu ułatwienia identyfikacji miejsc pobrania próbek niezbędna jest specjalistyczna aparatura pozwalająca na precyzyjne określenie współrzędnych miejsca skażenia oraz szybkie wykrycie skażenia. Przedstawiono dostępny na świecie najnowszy sprzęt do detekcji skażeń chemicznych. Dzięki wykorzystaniu osiągnięć technologicznych identyfikacja danego środka chemicznego stała się bardzo szybka i precyzyjna. Należy mieć to na uwadze, dobierając wyposażenie specjalistycznych pododdziałów rozpoznania skażeń i zespołów pobierania próbek, gdyż krótszy czas przebywania w strefie skażonej oznacza mniejsze narażenie na działanie środka trującego, a co za tym idzie zwiększenie bezpieczeństwa personelu. Dzięki znajomości metod identyfikacji możliwe jest wyselekcjonowanie ograniczeń, z jakimi wiążą się dane techniki, oraz dostosowanie sprzętu do powierzonego zadania. Praca ta może przyczynić się do zwiększenia specjalistycznej wiedzy wykorzystywanej przez poszczególne wojskowe zespoły OPBMR oraz personel cywilny pracujący na rzecz wojska. Analiza zaprezentowanego materiału daje pogląd na rozmaitość sprzętu używanego aktualnie w celu rozpoznania skażeń. To może okazać się pomocne przy podjęciu decyzji dotyczących wyposażenia pododdziałów w odpowiednie przyrządy wykorzystujące różne i komplementarne techniki detekcji skażeń chemicznych.

## 7. Wnioski

Praca ze środkami trującymi wiąże się z dużym niebezpieczeństwem utraty życia lub zdrowia. Misje pobierania próbek należą do jednych z najtrudniejszych z uwagi na znaczenie przedsięwzięcia, skażenie zagrażające życiu i precyzję oraz dokładność, z jaką próbki muszą zostać pobrane, a następnie poddane analizie chemicznej. Miniaturyzacja rozmiarów i masy sprzętu do detekcji skażeń chemicznych pozwala na wstępną, lecz szybką i wiarygodną identyfikację czynnika chemicznego bezpośrednio w miejscu jego występowania. Najnowsze detektory i analizatory usprawniają pracę żołnierzy wchodzących w skład zespołów rozpoznania skażeń i pobierania próbek. Dalsze prace nad unowocześnianiem technologii pozwolą na umieszczenie detektorów skażeń chemicznych i podstawowego wyposażenia do pobierania próbek na bezałogowych statkach powietrznych i robotach. Umożliwi to

zwiększenie bezpieczeństwa personelu przez zminimalizowanie czasu realizacji zadań wykonywanych w strefie gorącej. W wielu krajach, w tym w Polsce, rozpoczęto już prace nad wdrożeniem takich technologii w siłach zbrojnych. Sumiennie wykonane zadania na rzecz misji CBRN mają bezpośredni wpływ na bezpieczeństwo ogółu społeczeństwa. Dlatego też personel przeznaczony do realizacji takich zadań musi być odpowiednio przeszkolony w zakresie specjalistycznej wiedzy i obowiązujących procedur oraz mieć odpowiednie wyposażenie, które zabezpieczy przed skażeniem oraz pozwoli na zrealizowanie celu misji pobierania próbek i wiarygodnego rozpoznania skażeń chemicznych. Zawsze należy mieć na względzie życie i zdrowie personelu wojskowego pracującego w strefie skażonej. Żadna próbka nie jest warta ludzkiego życia.

Artykuł był współfinansowany ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki w ramach realizacji projektu UGB nr 803/2023/WAT.

Artykuł wpłynął do redakcji 16.05.2023. Zatwierdzono do publikacji 29.05.2023.

Monika Kuligowska: <https://orcid.org/0000-0002-5112-3241>

Sławomir Neffe: <https://orcid.org/0000-0002-2790-6449>

#### LITERATURA

- [1] Ministerstwo Obrony Narodowej, *Obrona przed bronią masowego rażenia w operacjach polączonych DD-3.8(B)*, 2020.
- [2] NEPOVIMOVA E., KUČA K., *Chemical warfare agent NOVICHOK – mini-review of available data*, Food and Chemical Toxicology, 121, November 2018, 343-350, DOI: 10.1016/j.fct.2018.09.015.
- [3] SMART J.K., *History of Chemical and Biological Warfare: An American Perspective*, Med. Asp. Chem. Biol. Warfare. Textbooks of Military Medicine series, Washington, DC: Borden Institute, 1997.
- [4] CRODDY E., PEREZ-ARMENDARIZ C., HART J., *Chemical Warfare: A Brief History*, Chemical and Biological Warfare, Springer, New York, 2002, 127-167, DOI: 10.1007/978-1-4613-0025-0\_5.
- [5] STELA M., CEREMUGA M., SZYPOSYŃSKA M., SPŁAWSKA A., MIROSZ D., TRUSZKOWSKA K., *Detection of chemical contaminants*, CBRN. Security Manager Handbook, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, 2018. DOI: 10.18778/8142-184-3.17.
- [6] HASEGAWA G.R., *Proposals for Chemical Weapons during the American Civil War*, 2008, [online] available: <https://academic.oup.com/milmed/article/173/5/499/4557756>.
- [7] QANDEEL M., SOMMER J., *Syria Conflict and its Impact*, Journal of International Humanitarian Legal Studies, 13, 2, 2022, 275-296, DOI: 10.1163/18781527-bja10057.
- [8] OPCW, *Chemical Weapons Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction*, 13.01.1993, <https://www.opcw.org/chemical-weapons-convention> [dostęp: 20.03.2023].
- [9] GARNAGA G., WYSE E., AZEMARD S., STANKEVIČIUS A., DE MORA S., *Arsenic in sediments from the southeastern Baltic Sea*, Environmental Pollution, 144, 3, Dec. 2006, 855-861, DOI: 10.1016/j.envpol.2006.02.013.

- [10] BĘLDOWSKI J. et al., *Chemical Munitions Search & Assessment – an evaluation of the dumped munitions problem in the Baltic Sea*, Deep Sea Res 2 Top Stud. Oceanogr., 128, Jun. 2016, 85-95, DOI: 10.1016/j.dsr2.2015.01.017.
- [11] KNOBLOCH T. et al., *Baltic Marine Environment Protection Commission. Chemical Munitions Dumped in the Baltic Sea. Report of the ad hoc Expert Group to Update and Review the Existing Information on Dumped Chemical Munitions in the Baltic Sea (HELCOM MUNI)*, Helsinki 2013.
- [12] HEMPEL M., DAUS B., VOGT C., WEISS H., *Natural attenuation potential of phenylarsenicals in anoxic groundwaters*, Environ Sci Technol., 43, 18, Sep. 2009, 6989–6995, DOI: 10.1021/es9006788.
- [13] BAUSINGER T., PREUSS J., *Environmental remnants of the first world war: Soil contamination of a burning ground for arsenical ammunition*, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 74, 6, Jun. 2005, 1045–1052, DOI: 10.1007/s00128-005-0686-z.
- [14] HANAOKA S., NAGASAWA E., NOMURA K., YAMAZAWA M., ISHIZAKI M., *Determination of diphenylarsenic compounds related to abandoned chemical warfare agents in environmental samples*, Appl. Organomet. Chem., 19, 2, Feb. 2005, 265-275, DOI: 10.1002/aoc.790.
- [15] ISHIZAKI M. et al., *Detection of Bis(diphenyl arsine)oxide, Diphenylarsinic Acid and Phenylarsonic Acid, Compounds Probably Derived from Chemical Warfare Agents, in Drinking Well Water*, Journal of Health Science, 52, 2, 2005, 130-137.
- [16] WADA T., NAGASAWA E., HANAOKA S., *Simultaneous determination of degradation products related to chemical warfare agents by high-performance liquid chromatography/mass spectrometry*, Applied Organometallic Chemistry, Sep. 2006, 573–579, DOI: 10.1002/aoc.1109.
- [17] *NATO Standard AEP-66 NATO Handbook for Sampling and Identification of Biological, Chemical and Radiological Agents (SIBCRA)*, Edition A Version 1. NATO Standardization Agency (NSA), 2015.
- [18] *Sample Preparation Fundamentals for Chromatography*, Canada, Nov. 2013 [online] available: [www.agilent.com/chem/sampleprep](http://www.agilent.com/chem/sampleprep).
- [19] GRECO V. et al., *New Challenges in (Bio)Analytical Sample Treatment Procedures for Clinical Applications*, Separations, 10, 1, 2023, DOI: 10.3390/separations10010062.
- [20] DEAN J.R., *Extraction Techniques in Analytical Sciences*, John Wiley & Sons, Ltd., 2010.
- [21] VANNINEN P. (ed.), *Recommended Operating Procedures for Analysis in the Verification of Chemical Disarmament. The Blue Book*, University of Helsinki, Helsinki 2017.
- [22] TIMPERLEY C.M. et al., *Advice on chemical weapons sample stability and storage provided by the Scientific Advisory Board of the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons to increase investigative capabilities worldwide*, Talanta, 188, Oct. 2018, 808-832, DOI: 10.1016/j.talanta.2018.04.022.
- [23] STAROSTIN L., WITKIEWICZ Z., NEFFE S., *Analiza środków trujących. Współczesne wojskowe metody i środki detekcji i rozpoznania skażeń chemicznych*, Wydawnictwo WAT, Warszawa 1995.
- [24] WITKIEWICZ Z., WARDENCKI W., NEFFE S., *Mobile Chromatographs and Spectrometers for the Analysis of Chemical Warfare Agents*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, Wiley, 2020, 1-12, DOI: 10.1002/9780470027318.a9748.
- [25] KULIGOWSKA M., NEFFE S., *Collection and Identification of Biological Samples Based on Military On-Site Detection Devices*, Bulletin of the Military University of Technology, 70, 4, 2021, 85-125, DOI: 10.5604/01.3001.0016.0545.

M. KULIGOWSKA, S. NEFFE

**Collection and identification of samples contaminated with chemical warfare agents and their degradation products with the use of military equipment for detecting chemical contamination at the site of their occurrence<sup>2</sup>**

**Abstract.** Chemical warfare agents are still a real threat in the surrounding world. They can be used in armed conflicts and as an alternative to conventional weapons for terrorist groups. The great challenge of today's world is ammunition and barrels filled with deadly poisonous chemicals that are sunk or buried in many regions. The effects of time and environmental conditions have caused these substances to increasingly leak into the areas used by humans, contaminating groundwater, soil, and aquatic organisms. Consequently, drinking water and food products of plant and animal origin are contaminated. In the face of a threat, an essential element in protecting life and health is the fast detection of contamination and its reliable identification. This paper gives an overview of the threats caused by chemical warfare agents and residues from the processes of their environmental degradation. It also allows us to get acquainted with the latest achievements in detecting and identifying contamination when we know the equipment intended for the needs of the armed forces and stationary chemical laboratories. The knowledge presented here and the selected data will enable our selection of appropriate equipment for the assigned tasks for members of contamination reconnaissance teams. The procedures for handling samples potentially containing chemical warfare agents or their degradation products are essential knowledge for members of military sampling teams. They can also support specialist staff employed in field and stationary laboratories. The information gathered here will improve the safety of working with samples contaminated with toxic substances at every stage. Increasing awareness of the scale of the threat as well as proper actions and a quick response to the existing contamination due to the use of the latest technologies will enable us to make well-considered decisions and significantly improve the population's safety.

**Keywords:** chemical sciences, chemical weapons, detection and analysis of chemical warfare agents, CBRN

**DOI:** 10.5604/01.3001.0053.8573

---

<sup>2</sup> This work is a continuation of the topic of collecting and identifying samples contaminated with hazardous materials using military on-site contamination detection devices. Previous work by the authors concerned the identification of biological samples [25].