

화학분석 기반 폭발물 탐지 기술 동향

문상현 · 이원주*,† · 이기영†

인하대학교 화학·화학공학융합학과, *한국산업기술시험원 항공국방신뢰성센터
(2021년 9월 1일 접수, 2021년 9월 28일 수정, 2021년 9월 29일 채택)

Research Trends in Chemical Analysis Based Explosive Detection Techniques

Sanghyeon Moon, Wonjoo Lee*,† and Kiyoung Lee†

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea
*Aerospace and Defence Reliability, Korea Testing Laboratory, Gyeongsangnam 52852, Republic of Korea
(Received September 1, 2021; Revised September 28, 2021; Accepted September 29, 2021)

초 록

본 논문은 주요 폭발물 탐지 기술에 대한 원리, 장단점 및 향후 필요한 연구 분야에 대한 총설이다. 폭발물 탐지 기술은 분광학적 방법(spectroscopic methods), 감지기 기술(sensor techniques), 후각 감지기(olfactory type sensors)로 분류할 수 있다. 이러한 탐지 기술은 많은 발전이 있었지만 폭발물 탐지를 위한 관별성, 휴대성, 감도에 관한 연구 가능성이 높은 것으로 보인다.

Abstract

This paper reviews the principles, advantages, and disadvantages of main explosives detection technologies, as well as research areas needed in the future. Explosives detection technology can be classified into spectroscopic methods, sensor techniques, and olfactory type sensors. There have been advances in explosives detection technology, however studies on discriminatory, portability, and sensitivity for explosives detection still remained competitive.

Keywords: Explosive detection, Explosive-related compound, Counter-terrorism

1. 서 론

2001년에 미국에서 발생한 911 테러 이후, 테러리스트 또는 자국 내 범죄자로부터 시민을 보호하고자 세계 여러 국가들에서 폭발물 탐지 기술에 관한 관심이 높아지기 시작하였다[1-5]. 미국, 유럽, 중국 등의 세계 주요 국가들은 폭발물 탐지에 관련 제도를 정비함과 동시에 폭발물 탐지 관련 기술을 연구하기 시작하였다[1]. 특히, 산업 분야와 연관된 폭발물 탐지 관련 제도는 항공 보안에 적극적으로 적용되었다. “2001년 911테러 사건”, “2009년 액체폭탄 테러 미수사건”, “2010년 예멘발 미국행 항공기 폭탄 화물 적발 사례” 등, 근래에 지능화 및 첨단화되고 있는 국제 테러에 대응하기 위해 미국은 교통안보국(department of homeland security)의 산하에 교통보안청(transport security administration)을 설치하였다. 교통보안청은 폭발물 탐지 장

비와 같은 항공보안장비 개발 및 시험·인증에 대해 전폭적인 예산과 전문 인력을 투입하고 있다. 유럽연합은 항공 및 공항 보안을 위해 승객 및 수하물의 보안 검색에 대한 방법을 정립하는 “유럽연합 규정 프레임 워크”를 설립하였다. 이 규정을 통해 X-ray 장비, 금속탐지기, 폭발물 탐지기, 폭발물 흔적 탐지기과 같은 보안 검색 장비의 최소성능 인증을 위한 기술적인 사항을 정립하고 있다. 중국은 2004년부터 중국민간항공국(civil aviation administration of China)을 통해 항공보안 장비와 관련된 정책을 마련 및 시행하고 있다. 중국민간항공국은 항공보안 장비의 인증 업무도 수행하고 있으며, 항공보안 장비 평가 사무소를 별도로 운영하여 항공보안 장비에 대한 성능평가시험을 통과 받도록 규제하고 있다.

우리나라는 2018년에 「항공보안법」[4]을 일부 개정하여 항공보안 장비 인증제도를 시행하고 있다. 항공보안장비 인증업무는 전문성과 보안성 등을 고려하여 대통령령에 따라 위탁한다. 현재는 항공안전기술원에서 항공보안장비 인증업무를 수행하고 있으며, 해당 장비의 성능인증을 위한 시험기관은 한국산업기술시험원에 수행하고 있다. 현재 인증 대상 항공보안 장비는 X-ray 검색 장비, 폭발물 탐지 장비, 문형 금속탐지 장비, 휴대용 금속탐지 장비, 폭발물 흔적 탐지 장비, 액체 폭발물 탐지 장비, 신발 검색 장비, 원형 검색 장비 등이 있다.

이처럼 세계 주요 국가가 폭발물 장비와 관련된 항공보안장비 인증 제를 시행하면서 폭발물 탐지 장비 시장이 급격하게 성장하고 있다.

† Corresponding Author: Wonjoo Lee: Korea Testing Laboratory, Aerospace and Defence Reliability, Gyeongsangnam 52852, Republic of Korea;
Kiyoung Lee: Inha University, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Incheon 22212, Republic of Korea
Tel: Wonjoo Lee: +82-42-866-0222; Kiyoung Lee: +82-32-860-7466
e-mail: Wonjoo Lee: wjlee@ktl.re.kr; Kiyoung Lee: kiyoung@inha.ac.kr

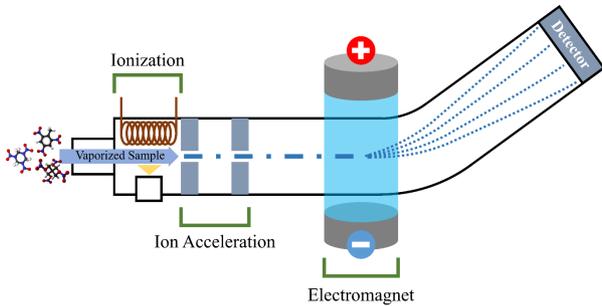


Figure 1. Schematic diagram of mass spectrometry[6].

Technavio의 애널리스트에 의하면 세계 폭발물 탐지 시장의 규모는 2019년에 약 8조였으며, 해당 시장은 2023년까지 약 9%의 연평균 복합 성장률로 성장할 것이라고 예측하였다[5]. 하지만, 우리나라는 항공보안장비 인증제의 후발 주자이며 폭발물 탐지 관련 산업기반과 핵심기술은 타 선진국들과 비교해보면 한참 뒤떨어져 있는 상황이다[1]. 그러므로 우리나라가 폭발물 탐지 시장에서 경쟁력을 갖추려면 학계에서는 해외 선진 기술을 검토 및 분석과 동시에 폭발물 탐지 관련 원천기술을 확보하는 연구가 이루어져야 한다. 본 총설은 해외에서 수행된 주요 기술을 통해 우리나라 학계에서 다뤄져야 할 화학분석 기반 폭발물 탐지 연구 방향을 제시하고 있다. 이를 위해 화학분석 기반 폭발물 탐지 기술을 크게 “분광학적 분석법(spectroscopic analysis)”과 “센서 기술(sensor technique)”로 분류하였고, 각 기술에 해당하는 다양한 측정법, 측정 조건, 검출 한계(limit of detection, LOD), 감도(sensitivity)와 같은 감지 특성을 포함하여 선행연구를 분석하였다.

2. 본 론

2.1. 분광학적 분석법

2.1.1. 질량 분석법

미지 시료에 대해 정성 및 정량 분석이 가능한 대표적인 분광학적 분석법인 질량 분석법(mass spectrometry)은 질량/전하 비율에 따라 물질의 화학 조성을 분리 및 분석하고, 이를 이용하여 다양한 응용분야에서 널리 사용되고 있다. 그 중 미지 시료가 폭발물 관련 물질임을 판별하기 위한 탐지 기술로도 사용되고 있다[6-23]. 질량 분석법을 통한 미지 시료 분석 과정은 Figure 1을 통해 확인할 수 있다. 우선 시료를 질량 분광계로 주입하여 이온화(ionized)한다. 이온화된 시료는 질량/전하 비율에 따라 전기장 또는 자기장에 의해 분리 및 검출되어 정량화된다. 이러한 형태의 다양한 질량 분석법은 폭발물 관별 여부 및 분석 시간이 짧으며, 매우 높은 민감도와 분별 감도를 지니고 있다. 하지만, 타 폭발물 탐지 장비에 비해 높은 장비 가격과 거대한 부피로 인해 실제 현장 사용에 한계가 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해, Song과 Cooks 그룹은 코로나 방전을 활용한 “대기압 화학 이온화(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)” 기술을 통해 이온화 방식을 변경한 연구를 보고하였다[7]. 이 그룹은 APCI 기술을 나이트로 화합물(nitro compounds)의 이온화를 향상시키는 원동력으로 응용하였다[8]. 이 보고에 의하면 기체 상태의 아세토나이트릴(acetonitrile)과 공기를 이동 기체로 사용하여 나이트로 방향족 폭발물(nitroaromatic explosives)을 선택적으로 검출할 수 있는 기술을 개발하였다. 또한, 이 기술은 면봉으로 피부에서 채취한 폭발물 관련 물질을 검출할 수 있을 만큼 높은 감도를 지녔다. 연구 보고에 따르면 2,4,6-tri-

trotoluene (TNT)의 LOD가 3 pg L^{-1} 의 농도임을 확인하였다. Cooks 그룹은 이동 기체 대신에 전기적으로 대전된 액체방울로 시료에 충격을 가하여 이온을 생성하는 “탈착 전기분무 이온화(desorption electrospray ionization, DESI)” 기술로 폭발성 물질을 검출하였다[10]. DESI 기술은 APCI 기술과 유사하게 피부에서 채취한 시료를 검출할 수 있을 만큼 고감도 성능과 신속한 검출 속도를 보였다[11]. 반면, DESI 기술은 디젤 연료 및 윤활제와 같은 복잡한 유기물 내에서 폭발물 시료를 선택적으로 검출할 수 있다[12]. 또한, DESI 기술은 TNT뿐만 아니라, 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (RDX), pentaerythritol tetranitrate (PETN), octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX), triacetoneperoxide (TATP)와 같이 일반적으로 측정하기 까다로운 폭발성 화합물을 1~100 ng까지 감지할 수 있다[10].

앞서 언급한 이온화 기술을 기반으로 한 질량 분광기의 구성 부품 소형화 및 안정성 향상 관련 연구도 시도되었다. Blain 그룹은 시뮬레이션을 통해 질량 분광기의 요구 전압을 감소시키고 마이크로미터 크기의 이온 포집 배열을 사용한 소형 질량 분광기 시스템의 가능성을 제시하였다[19]. Mulligan 그룹은 DESI 기술이 접목된 휴대용 질량 분광기를 현장에서 사용하여 빠른 속도로 폭발성 화합물을 감지하였다[20]. 보고에 따르면 RDX의 LOD가 1 ng cm^{-2} 미만으로 측정되었다. Sanders 그룹도 DESI 기술을 기반으로 질량 분광기를 설계하되, 음전하 이온을 검출할 수 있는 질량 분광기를 소형 시스템으로 구성하여 폭발물 시료를 성공적으로 탐지하였다[21]. 실험에 사용된 TNT, tetryl, 그리고 HMX의 LOD가 $1 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ 일 정도로 넓은 면적에서 폭발물을 검출할 수 있었다. 이처럼 질량 분광기의 단점을 해결하기 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다[22,23].

2.1.2. 테라헤르츠 분광법

폭발물 여부를 판단하기 위해 미량의 미지 시료를 직접적으로 채취하는 방법이 있지만, 수하물 속에 숨겨져 있거나 땅속에 매립되어 있는 폭발물과 같이 직접적으로 채취할 수 없는 폭발물을 검출하는 것이 중요하다. 테라헤르츠 분광법(terahertz spectroscopy)을 사용하면 수하물 혹은 기타 장소에 은폐된 물체를 탐지할 수 있어서 폭발물 탐지 기술의 가능성을 인정받고 있다[24-31]. 테라헤르츠 분광법을 통한 시료 측정 과정은 Figure 2로 도식화되어 있다. 이 분광법에선 원격외선(far-infrared) 영역($\lambda: 4\sim 1000 \text{ } \mu\text{m}$)에 있는 테라헤르츠 방사선을 사용하므로, 목재, 천, 가죽과 같은 비극성 유전체 물질을 통과하여 측정할 수 있다. 게다가 테라헤르츠 분광법으로 측정된 폭발성 화합물들은 원격외선 영역($0.1\sim 10 \text{ THz}$) 내에서 고유한 스펙트럼을 가지고 있는 특성이 있다. Chen 그룹은 테라헤르츠 분광법을 사용하여 17가지의 폭발물 및 폭발성 화합물의 스펙트럼을 0.1~28 THz 범위에서 조사하였다[29]. 실제 많은 테라헤르츠 분광기들이 0.1~2.0 THz 범위에서 작동하므로 보고된 스펙트럼 데이터베이스를 기반으로 은폐된 폭발물을 검출하기 위한 예비 장비 또는 이미징 에이전트로서 사용하려 한다. 일반적으로 테라헤르츠 분광법을 위한 검출 각도를 결정할 때, 테라헤르츠 파동이 시료의 표면에 부딪히면서 반사된 빛의 각도를 측정하여 반영한다. 하지만, 현장에 존재하는 시료 표면은 매끄럽지 않아 원격외선 범위 내의 빛 반사 각도가 정확하게 측정되지 않는다는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 Liu 그룹은 프레넬(fresnel) 반사를 응용한 테라헤르츠 분광법을 통해 RDX를 0.82 THz에서 성공적으로 검출하였다[28]. 이외에도 방출기 및 감지기 개선을 통해 3~6 THz 영역 내에서 검출되는 폭발물에 대한 스펙트럼을 새롭게 보고하였다[25, 26, 30]. 또한, Lo 그룹을 통해 폭발성 화합물이 음식,

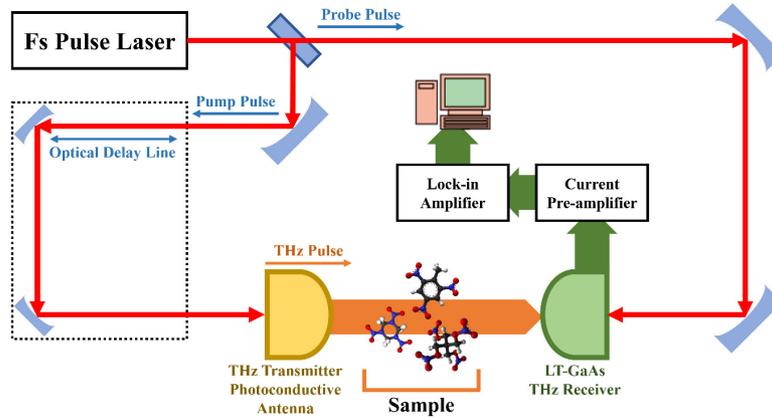


Figure 2. Schematic diagram of terahertz spectroscopy[28].

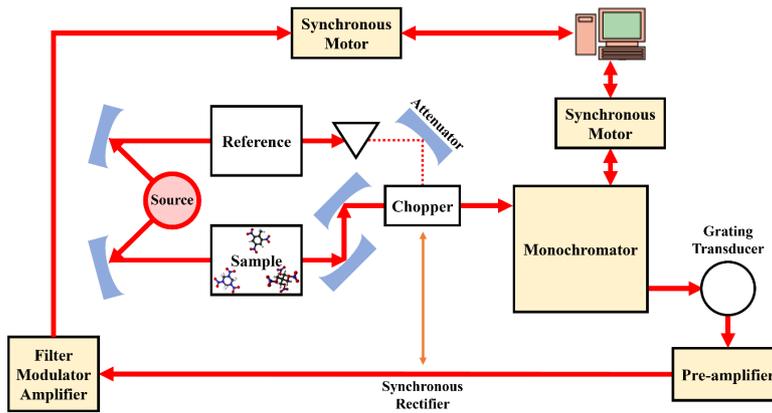


Figure 3. Schematic diagram of infra-red spectroscopy[32].

세면도구와 같은 유기물질과 함께 혼재되어 있을 때 폭발성 화합물 스펙트럼에 미치는 영향에 관한 연구도 보고되었다[31]. 연구 결과에 따르면, 폭발성 화합물 이외에 혼재된 물질들의 스펙트럼이 선명하게 나타나지 않았지만, 설탕을 함유한 물질은 관련 스펙트럼이 측정되었다. 그러나, 이 스펙트럼이 폭발성 화합물들의 스펙트럼에 간섭하지 않음을 확인하였다. 이와 같이 다양한 연구 보고를 통해 테라헤르츠 분광법의 성능 개선을 위한 노력이 이루어지고 있으나, 해당 기술이 상용화되기 위해서는 프레임 속도, 시료 측정 거리 증가에 따른 민감도 손실, 시스템 전력 요구 사항과 같은 문제점들을 해결해야 한다[27].

2.1.3. 근적외선 분광법

앞서 언급한 원적외선보다 짧은 근적외선 영역(λ : 0.7~2.5 μm)을 활용한 근적외선 분광법(near-infrared spectroscopy)은 화합물의 작용기가 근적외선 영역의 특정 파장을 흡수하는 특성을 이용한다. 일반적인 근적외선 분광기는 Figure 3과 같은 구조로 작동한다. 시료가 광원의 특정 파장의 복사선을 흡수하고, 흡수되지 못한 다색 복사선이 단색광기(monochromator)에 의해 특정 파장의 복사선만 검출기로 도달하게 한다. 하지만, 이러한 일반적인 근적외선 분광법을 통한 폭발물 탐지엔 측정 감도와 분별력이 낮다는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)을 사용한다[32, 33]. 모든 적외선 주파수를 개별적으로 스캔하는 일반적인 근적외선 분광법과 달리, FT-IR 기술은 모든 적외선 주파수를 동시에 스캔할 수 있어서 시료 분석에 소요되는

시간을 단축하고 정확도를 높일 수 있다. 또한, FT-IR 기술로 미지 시료를 검출할 때, 화합물들이 서로 다른 파장을 흡수한다는 특성을 이용하여 물질을 식별할 수 있다. 반면, Primera-Pedrozo 그룹은 FT-IR 기술에 광섬유 기술을 접목한 광섬유 결합 반사/흡수 적외선 분광법(fiber optic coupled reflection/absorption infrared spectroscopy, RAIRS)을 사용하여 금속표면에 잔류하고 있는 폭발성 화합물을 성공적으로 검출 및 정량화하였다고 보고하였다[32]. 보고에 따르면 TNT, dinitrotoluene (DNT), HMX, PETN, 그리고 tetryl을 검출하였으며, 모두 400 ng cm^{-2} 미만의 농도에서도 감지할 수 있었다. Mou와 Rabalais는 FT-IR 기술에 감쇠 전반사 기술을 사용한 감쇠 전반사 푸리에 변환 적외선(attenuated total reflection-Fourier transform infrared, ATR-FTIR) 분광 현미경을 통해 지문에 잔류한 폭발성 화합물 입자를 검출하였다[33]. ATR-FTIR 분광 현미경은 비파괴(non-destructive) 분석법이므로 지문의 용기 패턴을 훼손하지 않는다는 장점이 있다. 또한, 폭발성 화합물의 판별 여부는 관련 스펙트럼 데이터베이스 자료를 활용하여 결정할 수 있다. 이 보고에 사용된 TNT와 DNT의 스펙트럼 자료는 구체적으로 명시하지 않았으나, dinitrobenzene(DNB)의 스펙트럼과 거의 일치한다는 것을 확인하였다.

2.1.4. 레이저 유도 플라즈마 분광법

장소에 한계 없이 실내외 모두 범용 가능한 탐지법으로써 레이저 유도 플라즈마 분광법(laser-induced breakdown spectroscopy)이 연구되고 있다[34-37]. 이 기술은 고휘도 레이저를 시료에 조사하면서 기

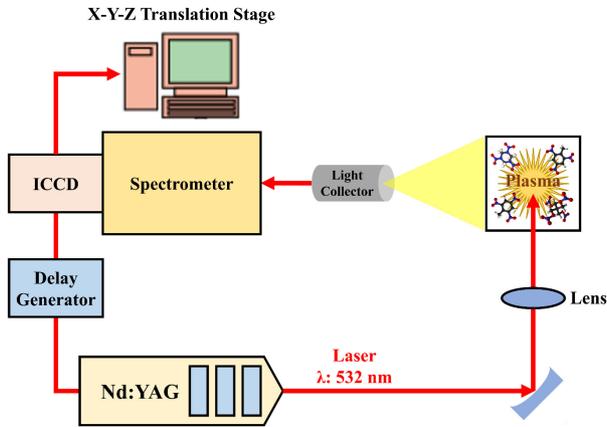


Figure 4. Schematic diagram of laser-induced breakdown spectroscopy [34].

화가 발생되고, 시료가 기화하면서 생성된 플라즈마 기둥에서 방출된 빛을 분석하는 분석법이다(Figure 4). 시료 채취와 같은 전처리가 필요 없으며, 실시간 분석이 가능하고, 원거리로 검출이 가능하여 야외에서 사용 가능하다. 또한, 소형화가 가능하고 적은 양의 폭발물을 검출할 수 있는 높은 민감도를 가지고 있다. 하지만, 야외에서 레이저 유도 플라즈마 분광법을 사용할 시, 대기에 존재하는 질소와 산소의 간섭으로 인해 폭발성 화합물을 정밀하게 측정하기 어렵다는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 Lucena 그룹은 레이저 유도 플라즈마 분광법을 통한 폭발물 감지에 대한 공기와 헬륨의 간섭 정도를 비교 분석하였다[35]. De Lucia 그룹은 대기 간섭의 영향을 줄이기 위해 이중 펄스 레이저를 사용한 레이저 유도 플라즈마 분광법을 제시하였다[36]. 이 보고에 따르면, 이중 펄스 레이저로 플라즈마 플룸(plasma plume)을 증가시켜 시료에서 여기(excite)되는 원자의 양을 대폭 증가시켰다. 많은 양의 원자가 여기됨에 따라 시료 주변 대기 밀도가 감소하는 효과를 불러 일으켰고, 대기로 인한 탐지 간섭을 줄여 폭발성 화합물과 복합 유기물을 분별할 수 있게 하였다. Bohling 그룹은 급조 폭발물(improvised explosive device, IED)을 원거리에서 높은 정확도로 탐지할 수 있도록 레이저 유도 플라즈마 분광법에 광섬유 기술을 접목한 시스템을 보고했다[37]. 이 시스템에서 광섬유는 레이저의 강도를 증폭시키는 역할과 펄스 레이저를 감지기로 보내는 역할을 수행하게 된다. 또한, 이 기술로 검출된 데이터들은 principle component analysis와 신경 네트워크 접근 방식으로 분석하여 80% 이상의 정확도로 숨겨진 개체를 판별하였고, 5% 미만으로 오판하는 결과를 보고하였다.

앞서 언급한 네 가지의 분광학적 분석법 이외에도 다양한 분석법을 도입하여 폭발성 화합물을 탐지하려는 노력이 이어지고 있다. 이온 이동도 분석법(ion mobility spectroscopy)를 사용하여 폭발물을 검출한 사례가 있으며[38-45], Karasek과 Denney는 이 기술을 활용하여 LOD가 10 ng L⁻¹인 TNT를 검출하였다[46]. 또한, 라만 분광법(standoff infrared and Raman spectroscopy, SIRS)을 활용한 연구도 진행되었다[47-55]. 그 중에서 Pacheco-Londono 그룹은 연속과 레이저를 접목하여 7 m 떨어진 원거리에서 TNT, DNT, RDX, C4, 그리고 TATP를 검출하였다[49]. 이 보고에 따르면 TNT, DNT, RDX, C4, 그리고 TATP의 LOD가 각각 2 mg cm⁻², 2 mg cm⁻², 3 mg cm⁻², 3 mg cm⁻², 그리고 10 mg cm⁻²로 측정되었다. 공동 감쇠 분광법(cavity ring-down spectroscopy, CRDS)을 사용하여 폭발물을 검출하였다[56-60].

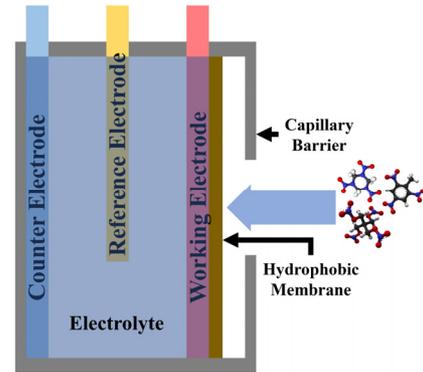


Figure 5. Schematic diagram of electrochemical sensor[2].

Ramos와 Dagdigian의 보고에 따르면, 적외선을 사용하는 CRDS 기술의 낮은 검출 감도 문제점을 해결하기 위해 자외선을 도입하였다[58]. 적외선을 사용한 CRDS 기술보다 100배 낮은 농도의 2,4-DNT와 2,6-DNT를 감지할 수 있었으나, 240~260 nm 파장 범위 내에서 선택성이 좋지 않았고 오존에 의한 간섭이 발생한다는 문제점을 가지고 있었다. 이처럼 다양한 분광법을 통한 폭발물 탐지 연구가 진행되고 있으나, 다양한 환경(극지방, 열대지역, 사막지대, 심해 등)에서의 폭발물 탐지 가능 여부 연구가 추가적으로 진행되어야 하며 소형화를 통한 상업화 가능성도 수반되어야 한다.

2.2. 감지기 기술

2.2.1. 화학 및 전기화학 감지기

분광법으로 폭발성 화합물의 고유 특성을 측정하여 탐지하는 방법도 있지만, 폭발성 화합물이 활성물질에 선택적으로 반응하여 감지 여부를 판별하는 감지기 기술(sensor technique)로도 폭발물을 탐지할 수 있다. 화학 감지기(chemical sensor)는 활성물질이 폭발물과 화학반응을 일으켰을 때 색의 변화 또는 전도도의 변화를 측정하여 탐지하는 기술이다[61-65]. 예를 들어 TNT를 염기와 반응시킬 시 발생하는 색변화로 액체 내 TNT 존재 여부를 판별할 수 있다[61]. Engel 그룹은 다양한 염기 물질 중에 유기 아미노기가 TNT 반응에 적합하다는 결과를 활용하여, 실리콘 나노 와이어에 3-aminopropyltriethoxy silane로 개질한 전극을 TNT 검출에 사용하였다[62]. 이 전극을 통해 TNT를 femto 이하의 몰 농도까지 감지할 수 있었다고 보고하였다. 이러한 화학 감지기 기술을 기반으로 Expray®와 DropEx 제품으로 상용화되어 폭발성 화합물 검출에 사용되고 있다.

화학 감지기와 달리, 전기화학 감지기(electrochemical sensor)는 전위차에 따라 발생하는 전기화학 반응을 전류 변화로 측정하여 폭발성 화합물 검출 여부를 판별하는 기술이다[66-81]. 전기화학 감지기는 폭발성 화합물의 전기화학적 산화-환원 반응에 기반하여 탐지한다(Figure 5). 전위차가 달라짐에 따라 전극 표면에서 폭발성 화합물이 특정 전위에서 화학반응을 일으키게 되며, 화학반응으로 인해 발생한 전자 또는 이온의 흐름을 전기 신호로 측정하게 된다. 이 기술은 화학 감지기와 공통적으로 높은 재현성과 빠른 측정 속도, 그리고 소형화가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 하지만, 검출 감도, 신뢰성과 같은 문제점이 제시되고 있다. 이러한 단점을 극복하고자, 구형파 전압전류법(square-wave voltammetry, SWV)을 사용하여 폭발물을 검출한다[69]. 이 기술은 빠른 탐지 속도, 높은 검출 감도, 그리고 소형화에 따른 저전력 계측이 가능하여 현장에서 자주 사용된다. Agúí 그룹은 미세

탄소 섬유 전극을 작업 전극(working electrode)으로 사용하여 SWV 기술로 나이트로 방향족 화합물을 검출하였다[70]. SWV 기술로 인해 미세 탄소 섬유 내 균열이 발생하게 되고, 균열로 인해 증가된 표면적에 나이트로 방향족 화합물의 흡착하여 전기화학적 환원반응을 증가시켰다. 보고에 따르면, TNT, 2,6-DNT, 2-nitrotoluene (2-NT), 2-amino-4,6-dinitrotoluene(2-A-4,6-DNT), 3,5-dinitroaniline (3,5-DNA), and NB의 LOD는 인산 완충용액(phosphate buffer saline) 내에서 약 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ 로 측정되었다. Shi 그룹은 작업 전극으로서 유리질 탄소 전극(glassy carbon electrode)의 감도를 증가시키기 위해 전극 표면에 다공성 SiO_2 와 염화 폴리디알릴디메틸암모늄(polydiallyldimethylammonium chloride)을 교대로 층별 조립하여 표면적을 증가시켰다[71]. 측정에 사용된 TNT의 LOD는 KCl 용액 내에서 340 ng L^{-1} 로 보고되었다. Fu 그룹은 아미노 작용기를 부착하기 위해 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane)으로 개질된 다공성 구형 실리카 분말을 합성하였다[72]. 합성된 분말은 TNT를 감지하기 위해 유리질 탄소 전극에 박막으로 도포하여 사용하였다. SWV 기술을 통해 TNT의 LOD는 NaCl 용액 내에서 114 ng L^{-1} 로 보고되었다. 또한, 30일 후에 제조된 전극을 재활용하여 측정한 결과, 원래 반응의 81% 정도의 재현성을 나타냈다. 그러나, 실리카의 낮은 전도성으로 인해 감지기 성능에 영향을 미치는 단점이 존재한다. 이를 보완하기 위해 Zang 그룹은 실리카 대신에 규착성을 가진 다공성 탄소 전극을 사용하여 낮은 전도성 문제를 해결하였다[73]. 실리카 기반 구조와 비슷한 표면적 구조를 지녔음에도 향상된 전도성으로 인해 폭발성 화합물의 LOD가 감소한 것으로 보고되었다. TNT, 2,4-DNT, 그리고 1,3-DNB의 LOD는 각각 0.2 ppb, 1 ppb, 그리고 1 ppb로 측정되었다. 이와 같이 액상의 전해질에 용해된 폭발성 화합물을 전기화학적으로 검출하려는 연구가 있지만, 기체상태의 폭발성 화합물을 전기화학적으로 검출한 연구결과도 보고되었다. Cizek 그룹은 기체상태의 TNT를 전기화학적으로 검출하기 위해 예비 농축 장치(preconcentration device)로 TNT를 열적으로 탈착시켰고, 하이드로 젤이 스크린 인쇄법으로 코팅된 전극으로 SWV 기술을 통해 TNT를 감지하는 연구를 보고하였다[74].

나이트로 그룹(nitro group)을 가진 방향족 폭발성 화합물(TNT, DNT, NB 등)은 전기화학적으로 산화-환원 반응을 일으킬 때 뚜렷한 특성을 나타내지만, 나이트로 그룹이 존재하지 않는 과산화물계 폭발물(TATP)은 전기화학적으로 검출하기 어렵다는 한계가 존재한다[75]. 특히 근래 테러 활동으로 자주 사용되는 과산화물계 폭발물은 상업적으로 이용 가능한 물질로부터 손쉽게 제조할 수 있으므로 과산화물계 폭발물 검출 관련 연구가 중요해지고 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해, Lu 그룹은 과산화물 프리시안 블루(Prussian-Blue)로 개질된 전극을 사용하여 인위적으로 생성된 과산화수소의 전류로 TATP를 신속하게 탐지하는 기술을 보고하였다[76]. 15초만에 탐지가 가능하며, TATP에 대한 LOD는 인산 완충용액에서 7.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ 로 보고되었다. 다양한 폭발성 화합물을 감지할 수 있는 범용성 넓은 전기화학 감지기 관련 연구뿐만 아니라, 감지기의 휴대성을 고려하여 화학 감지기과 같이 일회용으로 측정 가능한 전기화학 감지기 기술 연구도 보고되었다. Chen 그룹은 세 개의 전극(작업 전극, 기준 전극, 상대 전극)이 스크린 프린팅 된 일회용 탄소 전극을 보고하였다[79]. 또한, 전기화학적으로 산화-환원 반응 피크의 선명도를 증가시키기 위해 NafionTM을 도포하였다. 또한, 스크린 프린팅 된 카본 전극으로 강물에 함유된 TNT를 정량했을 때 95.7% 일치함을 보였다. 강물에 함유된 다양한 물질이 전극의 검출 성능에 영향을 미치지 않을 정도로 높은 선택도와 감도를 가진 일회용 전극임을 강조하였다.

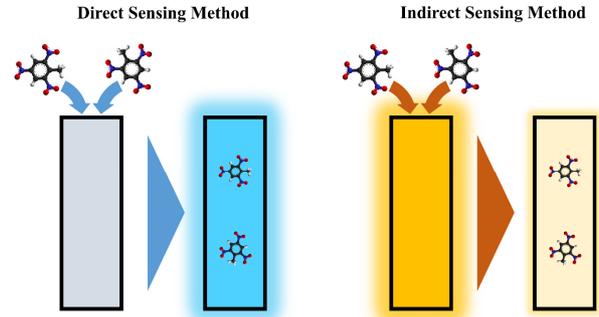


Figure 6. Schematic diagram of fluorescence sensor[85].

2.2.2. 형광 감지기

화학 감지기와 비슷한 메커니즘으로 폭발물을 탐지하는 형광 감지기(fluorescence sensor)는 직·간접적으로 발생하는 형광(fluorescence) 또는 소광(quenching of fluorescence) 효과를 가지적으로 확인함으로써 폭발성 화합물의 존재 여부를 판별하는 탐지 기술이다[82-94]. 형광 감지기는 크게 직접 검출법과 간접 검출법으로 분류할 수 있다 (Figure 6). 직접 검출법은 폭발성 화합물 시료가 자체적으로 빛을 발산하게 만들거나, 폭발성 화합물로 인해 형광효과를 발생시키도록 유도하는 검출법이다. Monterola 그룹은 단일 파장 레이저로 폭발성 화합물을 광분해시켰고, 이로 인해 방출된 NO_x 성분을 발광 물질로 감지하였다[84]. 보고에 따르면, 레이저에 의해 TNT, RDX, PETN로부터 방출된 NO_x 성분이 루미놀(luminol) 용액과 반응하여 발광하는 현상을 가지적으로 관찰함으로써 폭발성 화합물의 존재 여부를 판단하였다. 또한, TNT, RDX, 그리고 PETN의 LOD는 각각 34 ppb, 2 ppb, 그리고 3 ppb로 측정되었다. 이 기술은 빠르고 간단하게 폭발성 화합물을 검출할 수 있다는 장점을 가지고 있지만, 나이트로 그룹이 존재하지 않는 과산화물계 폭발물(TATP)은 탐지하기 어렵다는 범용성에 한계가 있다. 일반적으로 폭발물 탐지에 이용되는 간접 검출법은 폭발성 화합물 시료로 인해 형광물질이 소광되어 가지적으로 폭발성 화합물의 존재 여부를 확인하는 검출법이다. Gao 그룹은 유기 아미노기와 형광 염료로 실리카 나노 입자를 개질하여 TNT 감지에 사용하였다[63]. TNT가 아미노기와 결합하여 형광 염료를 소광시키는 메커니즘을 통해 액체 내에서의 LOD는 1 nmol L^{-1} , 기상에서의 LOD는 ppb 단위까지 측정되었다. Toal 그룹은 나이트로 방향족 폭발물에 의해 여과지에 흡착된 형광 중합체가 소광하는 현상을 시각적으로 관찰함으로써 나이트로 방향족 폭발물의 존재 여부를 판단하였다[85]. 이 보고에 따르면, 아세톤에 용해된 나이트로 방향족 폭발물을 여과지에 분무하거나 고체 시료를 도포하고 자외선(ultraviolet, UV)을 조사하면 형광 중합체가 소광하였다. 또한, 이 실험에 사용된 폭발물인 TNT의 LOD는 5 ng 으로 측정되었다. Shi 그룹은 올레산(oleic acid)으로 덮인 CdSe 양자점(quantum dot)이 나이트로 방향족 화합물에 의해 소광하는 현상을 보고하였다[86]. 연구에 따르면 클로로포름(chloroform)에 용해된 TNT의 LOD 범위가 10^{-6} ~ 10^{-7} mol L^{-1} 로 측정되었다. Algarra 그룹은 덴드리머(dendrimer) 구조로 형성된 poly(amido amine)(PAMAM)에 CdSe 양자점을 조합하여 나이트로 방향족 화합물로 인한 소광효과를 확인하였다[87]. 여기에 α -cyclodextrin을 첨가함으로써 수용성 용해도가 증가하였고, 이로 인해 소광효과 또한 증가함을 보였다. 이 실험에 사용된 3-methoxy-4-nitrobenzoic acid (MNB), 2-amine-5-chloro-1,3-dinitrobenzene (ACNB), 그리고 4-methoxy-2-nitrophenol (MNP)의

민감도는 각각 0.01 mg L^{-1} , 0.01 mg L^{-1} , 그리고 0.1 mg L^{-1} 로 측정되었다. 하지만, 앞서 언급한 연구 보고들의 핵심인 CdSe 양자점이 공기 중에서 산화되기 쉽다는 단점으로 인해 안정화 및 최적화가 필요하다. Ponnu와 Anslyn은 앞서 언급한 cyclodextrin 물질을 응용하여 소광을 통한 폭발물 탐지를 연구하였다[88]. 이 보고에 따르면, 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene (BPEA)에 γ -cyclodextrin을 결합한 복합체를 사용하면 나이트로 방향족 화합물(TNT, tetryl)에 대한 소광효과가 발현하였다. 하지만, 방향족이 아닌 나이트로 폭발물(RDX, HMX, PETN)은 소광효과를 발현시키지 못한다는 한계가 존재했다.

이와 같이 다양한 형광 감지 기술을 연구하는 것뿐만 아니라 탐지 성능을 향상시키기 위한 연구도 이루어지고 있다. Sanchez 그룹은 형광 감지기의 선택도 성능을 향상시키기 위해 박막 적층 공정을 이용하였다[89]. 이 보고에 따르면 2,3-diaminonaphthalene (DAN) 박막으로 3단계 공정에 따라 나이트로 방향족 화합물(TNT), 나이트로아민(nitroamine) (RDX, HMX, tetryl), 그리고 질산염 에스테르 폭발물(PETN, nitroglycerin)에 대한 형광 소광효과를 가시적으로 구분할 수 있게 형성하였다. 첫번째 단계에서 TNT에 의해 녹색 형광을 나타내는 polymetalloles ($\lambda \approx 400\text{--}510 \text{ nm}$)가 소광한다. 두번째 단계에서는 polymetalloles이 소광하면서 DAN 박막이 드러나게 된다. 마지막 단계에서 RDX, HMX, tetryl, PETN, nitroglycerin이 DAN 박막과 반응하면서 청색 형광 triazole 복합물($\lambda = 450 \text{ nm}$)을 형성하게 되어 비방향족 나이트로 화합물(non-aromatic nitrocompounds)인 것을 가시적으로 확인할 수 있었다. 이를 통해 실험에 사용된 폭발성 화합물의 LOD는 1 ng 미만으로 측정되었다. 더 나아가, Sanchez 그룹은 앞서 언급한 적층 공정을 활용하여, 청색 형광 silafluorene-fluorene 공중합체로 나이트로 폭발성 화합물의 LOD를 1 pg cm^{-2} 로 감소시켰다[90,91]. Caron 그룹은 다양한 환경(습도, 간섭물질 등)에 영향을 받지 않는 휴대용 형광 감지기를 보고하였다[92,93]. 이 감지기는 공기 중에 존재하는 나이트로 방향족 화합물(TNT, DNT)이 형광 공중합체 물질에 흡착할 시 소광하는 메커니즘을 활용하였으며, 초미량 TNT와 DNT를 탐지할 수 있을 정도로 고감도 성능을 나타냈다. TNT와 DNT와 같은 나이트로 방향족 화합물만 탐지할 수 있는 한계를 지니고 있지만, 다양한 형광 물질을 응용하여 범용성을 넓힐 수 있다는 가능성을 제시하였다. Woodka 그룹은 형광 감지기를 통한 오염지 가능성을 제한하기 위해, 상업적으로 판매되고 있는 형광 고분자를 유리구슬에 도포하여 형광 고분자 감지기(fluorescent polymer sensor array, FPSA)를 개발하였다[94]. FPSA는 주성분 분석(principal component analysis)과 선형판별분석(linear discriminant analysis)을 통해 최소화된 오염지 성능으로 폭발성 화합물과 비폭발성 활성감소 화합물(non-explosive electron withdrawing compounds)를 구별할 수 있었다. 이와 같이 형광 감지기의 성능 및 최적화를 위한 노력이 이루어지고 있으나, 색상 및 형광 변화 정도를 판별하는 것이 주관적이라는 본질적인 문제가 존재한다. 그러므로 체계화된 정량화 시스템과 결합하여 이를 개선하는 것이 중요하다.

2.2.3. 면역 화학 감지기

항체-항원 반응의 특성을 이용한 면역 화학 감지기(immunochemical sensor)는 폭발물을 선택적으로 검출할 수 있는 화학 감지기의 일종이다(Figure 7)[95-99]. 면역 화학 감지기는 항체-항원 반응을 통해 전기 화학, 형광, 물리적 특성과 같은 변화를 감지하는 것으로 활용할 수 있는 장점이 있다. Anderson 그룹은 100개의 서로 다른 형광 라텍스 미소 구체로 분석물을 식별하는 Luminex¹⁰⁰ 유세포 분석기를 사용하

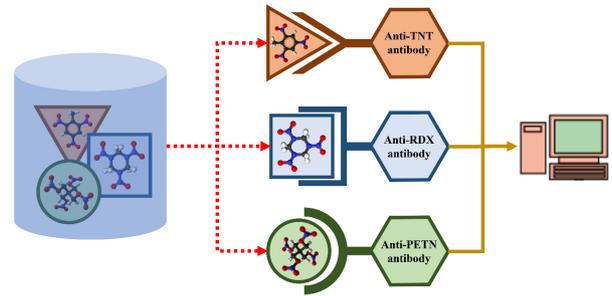


Figure 7. Schematic diagram of immunochemical sensor[95].

여 다중 면역 화학 감지법을 보고했다[96]. 폭발물이 형광 염료로 입력되면서 방출하는 형광 강도를 비교하여 탐지 여부를 판별하며, 이 분석법을 통해 측정된 TNT의 LOD는 인산 완충용액에서 $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ 으로 나타났다. 또한, 이 그룹은 PETN을 검출하기 위해 라마 폴리클로날 항체(llama polyclonal antibodies)를 개발하였다[97]. 이 보고에 따르면 생체 접합된 PETN은 Luminex¹⁰⁰ 유세포 분석기를 통해 검출이 가능했으나, 생체 접합되지 않은 PETN은 검출하지 못했다. 이와 다르게 Nagatomo 그룹은 면역 화학 감지기에 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 기술을 접목하여 화학반응을 통한 물리적 변화로 폭발물을 감지하였다[98]. 이 감지 기술은 폭발물이 항체와 결합할 때 발생하는 표면의 굴절률 변화 정도를 측정하여 탐지 여부를 판단했다. 또한, anti-DNT 항체가 oligo(ethylene glycol)에 자기조립된 단층을 통해 간접 경쟁적 결합 효과(indirect competitive binding effect)로 DNT를 검출하였다. 이 시스템 내에 DNT가 존재하게 되면 표면결합의 역제가 발생하고, 이로 인해 SPR 각도를 감소시켰다. 감소된 플라즈몬 공명 각도의 정도에 따라 DNT의 존재 양을 정량할 수 있었다. 보고에 따르면 DNT의 LOD는 인산 완충용액에서 20 ng L^{-1} 로 측정되었다. 하지만, SPR을 통한 면역 감지기의 검출 성능이 타 감지기 기술보다 낮다는 문제점이 보고되고 있다. Singh 그룹은 PAMAM 덴드리머로 표면을 개질하여 SPR 기반 면역 화학 감지기의 성능을 향상시켰다. 또한 TNT에 대한 선택도를 증가시켰으며, TNT에 대한 LOD는 110 ng L^{-1} 로 측정되었다. 이처럼 면역 화학 감지기를 사용하여 나이트로 방향족 화합물 및 나이트로아민 폭발물에 대한 탐지 연구는 활발히 보고되고 있으나, 과산화물계 폭발물(TATP)을 탐지한 연구는 활발히 보고되지 않고 있다. 그러므로 다양한 폭발성 화합물을 검출할 수 있도록 면역 화학 감지기의 범용성을 넓혀야 한다.

2.2.4. 후각 감지기

폭발물을 후각으로 감지하기 위해 오랫동안 개를 사용해왔다 [100-104]. 하지만, 동물을 실제 현장에 투입하기까지 소요되는 시간과 비용, 그리고 정량화된 데이터베이스를 구축하는 데에 기약 없는 오랜 시간이 요구되는 근본적인 문제점을 가지고 있다. 이를 해결하기 위해 근래에 전자코(electronic nose) 기술이 연구되기 시작했다[105-108]. Moore와 Scharff는 전자코와 같은 인공 후각 장치를 이용한 폭발물 탐지 가능성을 제시하기도 했다[48]. 전자코는 일반적으로 화학 감지기를 기반으로 구성되어 있는데, 이 기술에 인공 신경망 같은 패턴 인식 시스템을 결합하여 서로 다른 방식 및 정도로 폭발물 증가와 상호 작용한다(Figure 8). 이 기술은 증기 중에 존재하는 폭발성 화합물의 특성 및 농도에 따라 다른 탐지 반응을 보이고, 패턴 인식 과정을 거치면서 폭발성 화합물을 식별하게 된다[49]. Stitzel 그룹은 전자코

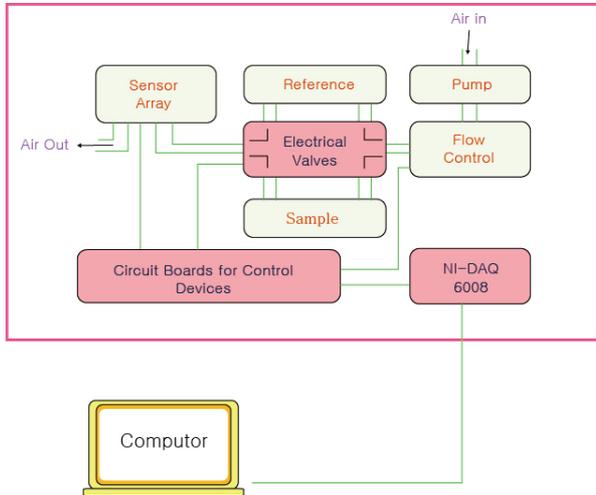


Figure 8. Schematic diagram of electronic nose block[103].

시스템에 형광 감지 기술을 접목하여 방향족 유기화합물 증기 내에 미량으로 존재하는 나이트로 방향족 화합물을 선택적으로 탐지하였다[106]. 이 보고에 따르면 3.1×10^4 ppm의 ethyl acetate 내에 0.3 ppm 존재하는 1,3-DNT를 성공적으로 검출하였으며, 1.5×10^4 ppm의 heptane 내에 0.6 ppm 존재하는 1,3-DNT를 성공적으로 검출하였다. 전자코와 같은 인공 후각 장치는 아직 연구개발 단계이며, 실제 현장에 투입하기에 신뢰성이 부족하다. 그러므로 전자코 기술을 현장에 투입하기 위한 성능 향상 및 데이터베이스 축적이 필요하다.

2.3. 연구 개발 전망

공항 보안의 경우, 높은 감도뿐만 아니라 빠른 탐지 속도가 중요하다. 그러므로 앞서 설명한 질량 분석법이 공항 현장에서 많이 사용된다. 이와 경쟁할 수 있는 다른 기술은 광학 기반 기술이지만, 빛에 대한 상호 작용 때문에 광범위한 분석물을 검출할 수 없다. 측정하고자 하는 증기가 흡착되어 전도성이 변하는 감지기 기술도 있지만, 물질에 대한 선택도가 낮다는 단점이 있다. 대인지뢰, IED 등과 같이 야외에 매설된 폭발 장치를 탐지하는 경우, 폭발물에 접근하지 않는 원거리 탐지능력이 중요하다. 그러므로 180 m 거리에서도 폭발물을 탐지할 수 있는 광학 레이저 기반 기술이 매우 중요하다. 게다가 이 기술은 유리나 플라스틱과 같은 비금속 밀폐 용기로 밀봉된 폭발물을 감지할 수 있으므로 광학 레이저 기반 탐지 기술에 대한 관심이 증가하고 있다. 법의학 조사, 화재 조사, 환경 모니터링 등을 위한 폭발물 탐지의 경우, 빠른 탐지 속도는 중요하지 않지만 탐지 및 분석을 위해 많은 수의 시료가 필요하다. 실험실 기반 기술들은 높은 장비 비용과 숙련된 직원을 필요로 하게 되는 문제가 발생한다. 하지만, 면역 화학 감지기와 같은 화학 기반 감지기를 통해 이러한 문제를 해결할 수 있을 것으로 보인다.

3. 결 론

폭발물 탐지 기술은 적국의 테러리스트 또는 자국 내 범범죄자들부터 시민을 보호하는 데 필요하지만, 세계 대전 이후 발굴되지 못한 대인·대전차 지뢰나 IED같은 급조 폭발물이 매설된 환경을 정리하는 작업자의 안전을 위해서도 필요하다. 본 총설은 해외에서 수행된 주요 폭발물 탐지 기술을 살펴보고, 우리나라 학계에서 다뤄져야 할 폭발물

탐지 연구 방향을 제시하고자 수행되었다. 이를 위해 폭발물 탐지 기술을 크게 분광학적 접근 방법과 감지기 기술로 분류했고, 각각에 해당하는 주요 선행연구를 분석하였다. 분석 결과, 본 고에서 언급된 대부분의 선행연구는 각 기술이 가진 일부 단점을 해결하기 위한 노력이었다. 민감도, 선택도, 장비 비용, 탐지 범용성, 소형화, 허위 응답과 같은 탐지기의 특성을 통합적으로 개선하기 위한 추가적인 연구가 필요하다. 또한, 실제 현장에 배치할 때를 고려하여 은폐된 폭발물, 외부 환경으로 인한 간섭, 폭발성 증기의 낮은 변동성 등과 같은 다양한 변수를 고려한 폭발성 화합물 탐지 기술 개발이 중요하다. 이와 같이 세계의 많은 연구자들의 노력으로 폭발물 탐지 기술에 대한 비약적인 발전이 있었지만, 폭발물 탐지를 위한 소형화, 높은 선택도와 감도, 원거리 탐지에 관한 연구는 아직까지 경쟁 분야로 남아있다.

감 사

본 연구는 국토교통부 빅데이터 기반 항공안전관리 보안인증 기술 개발사업의 연구비 지원(22BDAS-C151631-04)에 의해 수행되었습니다.

References

1. J. I. Eum, *A Study on Legislation for Introducing Aviation Security Equipments Certification System*, Master Dissertation, Korea Aerospace University, Gyeonggi-do, Korea (2018).
2. W. Lee and K. Lee, Recent Research Trends in Explosive Detection through Electrochemical Methods, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 399-407 (2019).
3. J. S. Caygill, F. Davis, and S. P. Higson, Current trends in explosive detection techniques, *Talanta*, **88**, 14-29 (2012).
4. Reliable Ministry of Government Legislation, Korea Law Information Center, Act No.14954, AVIATION SECURITY ACT [Website], (2021.09.25)
5. Chemring Group and Cobham, *Global Explosive Detection Equipment Market 2019-2023*, TechNavio (Infiniti Research Ltd.)
6. J. Yonon, *Detection of Explosives by Mass Spectrometry in Counterterrorist Detection Techniques of Explosives*, Elsevier, Netherlands (2007).
7. Y. Song and R. G. Cooks, Atmospheric pressure ion/molecule reactions for the selective detection of nitroaromatic explosives using acetonitrile and air as reagents, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **20**, 3130-3138 (2006).
8. Y. Takada, H. Nagano, M. Suga, Y. Hashimoto, M. Yamada, M. Sakairi, K. Kusumoto, T. Ota, and J. Nakamura, Detection of Military Explosives by Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry with Counter-Flow Introduction, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **27**, 224-228 (2002).
9. C. Mullen, A. Irwin, B. V. Pond, D. L. Huestis, M. J. Coggiola, and H. Oser, Detection of explosives and explosives-related compounds by single photon laser ionization time-of-flight mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **78**, 3807-3814 (2006).
10. R. G. Cooks, Z. Ouyang, Z. Takats, and J. M. Wiseman, Detection Technologies. Ambient mass spectrometry, *Science*, **311**, 1566-1570 (2006).
11. D. R. Justes, N. Talaty, I. Cotte-Rodriguez, and R. G. Cooks, Detection of explosives on skin using ambient ionization mass spectrometry, *Chem. Commun.*, 2142-2144 (2007).

12. I. Cotte-Rodriguez, H. Hernandez-Soto, H. Chen, and R. G. Cooks, In situ trace detection of peroxide explosives by desorption electrospray ionization and desorption atmospheric pressure chemical ionization, *Anal. Chem.*, **80**, 1512-1519 (2008).
13. Z. Takats, J. M. Wiseman, B. Gologan, and R. G. Cooks, Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization, *Science*, **306**, 471-473 (2004).
14. R. B. Cody, J. A. Laramée, and H. D. Durst, Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions, *Anal. Chem.*, **77**, 2297-2302 (2005).
15. J. M. Nilles, T. R. Connell, S. T. Stokes, and H. Dupont Durst, Explosives Detection Using Direct Analysis in Real Time (DART) Mass Spectrometry, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **35**, 446-451 (2010).
16. H. Wang, W. Sun, J. Zhang, X. Yang, T. Lin, and L. Ding, Desorption corona beam ionization source for mass spectrometry, *Analyst*, **135**, 688-695 (2010).
17. R. M. Alberici, R. C. Simas, G. B. Sanvido, W. Romao, P. M. Lalli, M. Benassi, I. B. Cunha, and M. N. Eberlin, Ambient mass spectrometry: bringing MS into the "real world", *Anal. Bioanal. Chem.*, **398**, 265-294 (2010).
18. F. M. Green, T. L. Salter, P. Stokes, I. S. Gilmore, and G. O'Connor, Ambient mass spectrometry: advances and applications in forensics, *Surf. Interface Anal.*, **42**, 347-357 (2010).
19. M. G. Blain, L. S. Riter, D. Cruz, D. E. Austin, G. Wu, W. R. Plass, and R. G. Cooks, Towards the hand-held mass spectrometer: design considerations, simulation, and fabrication of micrometer-scaled cylindrical ion traps, *Int. J. Mass Spectrom.*, **236**, 91-104 (2004).
20. C. C. Mulligan, N. Talaty, and R. G. Cooks, Desorption electrospray ionization with a portable mass spectrometer: in situ analysis of ambient surfaces, *Chem. Commun.*, 1709-1711 (2006).
21. N. L. Sanders, S. Kothari, G. Huang, G. Salazar, and R. G. Cooks, Detection of explosives as negative ions directly from surfaces using a miniature mass spectrometer, *Anal. Chem.*, **82**, 5313-5316 (2010).
22. J. M. Wells, M. J. Roth, A. D. Keil, J. W. Grossenbacher, D. R. Justes, G. E. Patterson, and D. J. Barket, Jr., Implementation of DART and DESI ionization on a fieldable mass spectrometer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **19**, 1419-1424 (2008).
23. E. Schramm, J. Holzer, M. Putz, R. Schulte-Ladbeck, R. Schultze, M. Sklorz, A. Ulrich, J. Wieser, and R. Zimmermann, Real-time trace detection of security-relevant compounds in complex sample matrices by thermal desorption-single photon ionization-ion trap mass spectrometry (TD-SPI-ITMS), *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 1795-1807 (2009).
24. M. R. Leahy-Hoppa, M. J. Fitch, and R. Osiander, Terahertz spectroscopy techniques for explosives detection, *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 247-257 (2009).
25. D. L. Woolard, R. Brown, M. Pepper, and M. Kemp, Terahertz Frequency Sensing and Imaging: A Time of Reckoning Future Applications?, *Proc. IEEE*, **93**, 1722-1743 (2005).
26. H.-B. Liu, H. Zhong, N. Karpowicz, Y. Chen, and X.-C. Zhang, Terahertz Spectroscopy and Imaging for Defense and Security Applications, *Proc. IEEE*, **95**, 1514-1527 (2007).
27. J. F. Federici, B. Schulkin, F. Huang, D. Gary, R. Barat, F. Oliveira, and D. Zimdars, THz imaging and sensing for security applications—explosives, weapons and drugs, *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, S266-S280 (2005).
28. H. B. Liu, Y. Chen, G. J. Bastiaans, and X. C. Zhang, Detection and identification of explosive RDX by THz diffuse reflection spectroscopy, *Opt. Express*, **14**, 415-423 (2006).
29. J. Chen, Y. Chen, H. Zhao, G. J. Bastiaans, and X. C. Zhang, Absorption coefficients of selected explosives and related compounds in the range of 0.1-2.8 THz, *Opt. Express*, **15**, 12060-12067 (2007).
30. M. R. Leahy-Hoppa, M. J. Fitch, X. Zheng, L. M. Hayden, and R. Osiander, Wideband terahertz spectroscopy of explosives, *Chem. Phys. Lett.*, **434**, 227-230 (2007).
31. T. Lo, I. S. Gregory, C. Baker, P. F. Taday, W. R. Tribe, and M. C. Kemp, The very far-infrared spectra of energetic materials and possible confusion materials using terahertz pulsed spectroscopy, *Vib. Spectrosc.*, **42**, 243-248 (2006).
32. O. M. Primera-Pedrozo, Y. M. Soto-Feliciano, L. C. Pacheco-Londoño, and S. P. Hernández-Rivera, Detection of High Explosives Using Reflection Absorption Infrared Spectroscopy with Fiber Coupled Grazing Angle Probe/FTIR, *Sens. Imaging*, **10**, 1-13 (2009).
33. Y. Mou and J. W. Rabalais, Detection and identification of explosive particles in fingerprints using attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectromicroscopy, *J. Forensic Sci.*, **54**, 846-850 (2009).
34. J. L. Gottfried, F. C. De Lucia, Jr., C. A. Munson, and A. W. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges, and future prospects, *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 283-300 (2009).
35. P. Lucena, A. Doña, L. M. Tobaría, and J. J. Laserna, New challenges and insights in the detection and spectral identification of organic explosives by laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, **66**, 12-20 (2011).
36. F. C. De Lucia, J. L. Gottfried, C. A. Munson, and A. W. Miziolek, Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of explosives: Initial study towards improved discrimination, *Spectrochim. Acta B*, **62**, 1399-1404 (2007).
37. C. Bohling, K. Hohmann, D. Scheel, C. Bauer, W. Schippers, J. Burgmeier, U. Willer, G. Holl, and W. Schade, All-fiber-coupled laser-induced breakdown spectroscopy sensor for hazardous materials analysis, *Spectrochim. Acta B*, **62**, 1519-1527 (2007).
38. R. G. Ewing, D. A. Atkinson, G. A. Eiceman, and G. J. Ewing, A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds, *Talanta*, **54**, 515-529 (2001).
39. R. G. Ewing and M. J. Waltman, Mechanisms for negative reactant ion formation in an atmospheric pressure corona discharge, *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.*, **12**, 65-72 (2009).
40. M. J. Waltman, P. Dwivedi, H. H. Hill, Jr., W. C. Blanchard, and R. G. Ewing, Characterization of a distributed plasma ionization source (DPIS) for ion mobility spectrometry and mass spectrometry, *Talanta*, **77**, 249-255 (2008).
41. M. Tabrizchi and V. Ilbeigi, Detection of explosives by positive corona discharge ion mobility spectrometry, *J. Hazard. Mater.*, **176**, 692-696 (2010).
42. J. S. Babis, R. P. Sperline, A. K. Knight, D. A. Jones, C. A. Gresham, and M. B. Denton, Performance evaluation of a miniature ion mobility spectrometer drift cell for application in hand-held explosives detection ion mobility spectrometers, *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 411-419 (2009).

43. S. Zimmermann, N. Abel, W. Baether, and S. Barth, An ion-focusing aspiration condenser as an ion mobility spectrometer, *Sens. Actuators B Chem.*, **125**, 428-434 (2007).
44. M. Martin, M. Crain, K. Walsh, R. A. McGill, E. Houser, J. Stepnowski, S. Stepnowski, H.-D. Wu, and S. Ross, Microfabricated vapor preconcentrator for portable ion mobility spectroscopy, *Sens. Actuators B Chem.*, **126**, 447-454 (2007).
45. A. B. Kanu, C. Wu, and H. H. Hill, Jr., Rapid preseparation of interferences for ion mobility spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **610**, 125-134 (2008).
46. F. W. Karasek and D. W. Denney, Detection of 2,4,6-trinitrotoluene vapours in air by plasma chromatography, *J. Chromatogr.*, **93**, 141-147 (1974).
47. E. L. Izake, Forensic and homeland security applications of modern portable Raman spectroscopy, *Forensic Sci. Int.*, **202**, 1-8 (2010).
48. D. S. Moore and R. J. Scharff, Portable Raman explosives detection, *Anal. Bioanal. Chem.*, **393**, 1571-1578 (2009).
49. L. C. Pacheco-Londono, W. Ortiz-Rivera, O. M. Primera-Pedrozo, and S. P. Hernandez-Rivera, Vibrational spectroscopy standoff detection of explosives, *Anal. Bioanal. Chem.*, **395**, 323-335 (2009).
50. A. Pettersson, I. Johansson, S. Wallin, M. Nordberg, and H. Östmark, Near Real-Time Standoff Detection of Explosives in a Realistic Outdoor Environment at 55 m Distance, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **34**, 297-306 (2009).
51. Y. Fleger, L. Nagli, M. Gaft, and M. Rosenbluh, Narrow gated Raman and luminescence of explosives, *J. Lumin.*, **129**, 979-983 (2009).
52. A. Portnov, I. Bar, and S. Rosenwaks, Highly sensitive standoff detection of explosives via backward coherent anti-Stokes Raman scattering, *Appl. Phys. B*, **98**, 529-535 (2009).
53. E. M. A. Ali, H. G. M. Edwards, M. D. Hargreaves, and I. J. Scowen, Detection of explosives on human nail using confocal Raman microscopy, *J. Raman Spectrosc.*, **40**, 144-149 (2009).
54. E. M. Ali, H. G. Edwards, and I. J. Scowen, In-situ detection of single particles of explosive on clothing with confocal Raman microscopy, *Talanta*, **78**, 1201-1203 (2009).
55. E. M. A. Ali, H. G. M. Edwards, and I. J. Scowen, Raman spectroscopy and security applications: the detection of explosives and precursors on clothing, *J. Raman Spectrosc.*, **40**, 2009-2014 (2009).
56. B. A. Paldus and A. A. Kachanov, An historical overview of cavity-enhanced methods, *Can. J. Phys.*, **83**, 975-999 (2005).
57. G. Berden, R. Peeters, and G. Meijer, Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **19**, 565-607 (2010).
58. C. Ramos and P. J. Dagdigian, Detection of vapors of explosives and explosive-related compounds by ultraviolet cavity ringdown spectroscopy, *Appl. Opt.*, **46**, 620-627 (2007).
59. C. Ramos and P. J. Dagdigian, Effect of photochemistry on molecular detection by cavity ringdown spectroscopy: case study of an explosive-related compound, *Appl. Opt.*, **46**, 6526-6532 (2007).
60. S. J. Peppernick, K. D. Dasitha Gunaratne, and A. W. Castleman, Towards comprehending the superatomic state of matter, *Chem. Phys. Lett.*, **489**, 1-11 (2010).
61. C. F. Bernasconi, Kinetic and spectral study of some reactions of 2, 4, 6-trinitrotoluene in basic solution. I. Deprotonation and Janovsky complex formation, *J. Org. Chem.*, **36**, 1671-1679 (1971).
62. Y. Engel, R. Elnathan, A. Pevzner, G. Davidi, E. Flaxer, and F. Patolsky, Supersensitive detection of explosives by silicon nano-wire arrays, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6830-6835 (2010).
63. D. Gao, Z. Wang, B. Liu, L. Ni, M. Wu, and Z. Zhang, Resonance energy transfer-amplifying fluorescence quenching at the surface of silica nanoparticles toward ultrasensitive detection of TNT, *Anal. Chem.*, **80**, 8545-8553 (2008).
64. F. Wang, W. Wang, B. Liu, Z. Wang, and Z. Zhang, Copolyptide-doped polyaniline nanofibers for electrochemical detection of ultra-trace trinitrotoluene, *Talanta*, **79**, 376-382 (2009).
65. C.-L. Yuan, C.-P. Chang, Y.-S. Hong, and Y. J. M. S.-P. Sung, Fabrication of MWNTs-PANI composite—a chemiresistive sensor material for the detection of explosive gases, *Mater. Sci.-Pol.*, **27**, 509-520 (2009).
66. A. Diaz Aguilar, E. S. Forzani, M. Leright, F. Tsow, A. Cagan, R. A. Iglesias, L. A. Nagahara, I. Amlani, R. Tsui, and N. J. Tao, A hybrid nanosensor for TNT vapor detection, *Nano Lett.*, **10**, 380-384 (2010).
67. S. Singh, Sensors—an effective approach for the detection of explosives, *J. Hazard. Mater.*, **144**, 15-28 (2007).
68. S. Moon, D. K. Charyulu, W. Lee, and K. Lee, Controlling the geometric design of anodic 1D TiO₂ nanotubes for the electrochemical reduction of 2,4,6-trinitrotoluene in ambient conditions, *J. Electroanal. Chem.*, **900**, 115717 (2021).
69. J. Wang, *Analytical Electrochemistry: Study of electrode reactions and interfacial properties*, Wiley (2006).
70. L. Agui, D. Vega-Montenegro, P. Yanez-Sedeno, and J. M. Pingarron, Rapid voltammetric determination of nitroaromatic explosives at electrochemically activated carbon-fibre electrodes, *Anal. Bioanal. Chem.*, **382**, 381-387 (2005).
71. G. Shi, Y. Qu, Y. Zhai, Y. Liu, Z. Sun, J. Yang, and L. Jin, {MSU/PDDA}_n LBL assembled modified sensor for electrochemical detection of ultratrace explosive nitroaromatic compounds, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1719-1724 (2007).
72. X.-C. Fu, X. Chen, J. Wang, J.-H. Liu, and X.-J. Huang, Amino functionalized mesoporous silica microspheres with perpendicularly aligned mesopore channels for electrochemical detection of trace 2,4,6-trinitrotoluene, *Electrochim. Acta*, **56**, 102-107 (2010).
73. J. Zang, C. X. Guo, F. Hu, L. Yu, and C. M. Li, Electrochemical detection of ultratrace nitroaromatic explosives using ordered mesoporous carbon, *Anal. Chim. Acta*, **683**, 187-191 (2011).
74. K. Cizek, C. Prior, C. Thammakhet, M. Galik, K. Linker, R. Tsui, A. Cagan, J. Wake, J. La Belle, and J. Wang, Integrated explosive preconcentrator and electrochemical detection system for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) vapor, *Anal. Chim. Acta*, **661**, 117-121 (2010).
75. J. Wang, Electrochemical Sensing of Explosives, *Electroanalysis*, **19**, 415-423 (2007).
76. D. Lu, A. Cagan, R. A. Munoz, T. Tangkuaram, and J. Wang, Highly sensitive electrochemical detection of trace liquid peroxide explosives at a Prussian-blue 'artificial-peroxidase' modified electrode, *Analyst*, **131**, 1279-1281 (2006).
77. S. Parajuli and W. Miao, Sensitive determination of hexamethylene triperoxide diamine explosives, using electrogenerated chemiluminescence enhanced by silver nitrate, *Anal. Chem.*, **81**, 5267-5272 (2009).
78. J. Wang and M. Pumera, Microchip flow-injection analysis of trace 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) using mercury-amalgam electrochemical detector, *Talanta*, **69**, 984-987 (2006).
79. J. C. Chen, J. L. Shih, C. H. Liu, M. Y. Kuo, and J. M. Zen,

- Disposable electrochemical sensor for determination of nitroaromatic compounds by a single-run approach, *Anal. Chem.*, **78**, 3752-3757 (2006).
80. V. Bhalla, X. Zhao, and V. Zazubovich, Detection of explosive compounds using Photosystem II-based biosensor, *J. Electroanal. Chem.*, **657**, 84-90 (2011).
 81. L. Yu, Y. Huang, X. Jin, A. J. Mason, and X. Zeng, Ionic liquid thin layer EQCM explosives sensor, *Sens. Actuators B Chem.*, **140**, 363-370 (2009).
 82. M. S. Meaney and V. L. McGuffin, Luminescence-based methods for sensing and detection of explosives, *Anal. Bioanal. Chem.*, **391**, 2557-2576 (2008).
 83. H. Du, G. He, T. Liu, L. Ding, and Y. Fang, Preparation of pyrene-functionalized fluorescent film with a benzene ring in spacer and sensitive detection to picric acid in aqueous phase, *J. Photochem. Photobiol., A*, **217**, 356-362 (2011).
 84. M. P. Monterola, B. W. Smith, N. Omenetto, and J. D. Winefordner, Photofragmentation of nitro-based explosives with chemiluminescence detection, *Anal. Bioanal. Chem.*, **391**, 2617-2626 (2008).
 85. S. J. Toal, J. C. Sanchez, R. E. Dugan, and W. C. Trogler, Visual detection of trace nitroaromatic explosive residue using photoluminescent metallole-containing polymers, *J. Forensic Sci.*, **52**, 79-83 (2007).
 86. G. H. Shi, Z. B. Shang, Y. Wang, W. J. Jin, and T. C. Zhang, Fluorescence quenching of CdSe quantum dots by nitroaromatic explosives and their relative compounds, *Spectrochim. Acta A*, **70**, 247-252 (2008).
 87. M. Algarrá, B. B. Campos, M. S. Miranda, and J. C. da Silva, CdSe quantum dots capped PAMAM dendrimer nanocomposites for sensing nitroaromatic compounds, *Talanta*, **83**, 1335-1340 (2011).
 88. A. Ponnú and E. V. Anslyn, A fluorescence-based cyclodextrin sensor to detect nitroaromatic explosives, *Supramol. Chem.*, **22**, 65-71 (2010).
 89. J. C. Sanchez, S. J. Toal, Z. Wang, R. E. Dugan, and W. C. Trogler, Selective detection of trace nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosive residues using a three-step fluorimetric sensing process: a tandem turn-off, turn-on sensor, *J. Forensic Sci.*, **52**, 1308-1313 (2007).
 90. J. C. Sanchez, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, and W. C. Trogler, Synthesis, Luminescence Properties, and Explosives Sensing with 1,1-Tetraphenylsilole- and 1,1-Silafluorene-vinylene Polymers, *Chem. Mater.*, **19**, 6459-6470 (2007).
 91. J. C. Sanchez and W. C. Trogler, Efficient blue-emitting silafluorene-fluorene-conjugated copolymers: selective turn-off/turn-on detection of explosives, *J. Mater. Chem.*, **18**, 3143-3156 (2008).
 92. T. Caron, M. Guillemot, P. Montmeat, F. Veignal, F. Perraut, P. Prene, and F. Serein-Spirau, Ultra trace detection of explosives in air: development of a portable fluorescent detector, *Talanta*, **81**, 543-548 (2010).
 93. T. Caron, S. Clavaguera, M. Huron, P. Montméat, E. Pasquinet, J.-P. Lère-Porte, F. Serein-Spirau, F. Perraut, and P. J. C. E. T. Prené, Detection of explosive vapors: development and performances of a fluorescence sensor, *Chem. Eng. Trans.*, **23**, 25-30 (2010).
 94. M. D. Woodka, V. P. Schnee, and M. P. Polcha, Fluorescent polymer sensor array for detection and discrimination of explosives in water, *Anal. Chem.*, **82**, 9917-9924 (2010).
 95. R. G. Smith, N. D'Souza, and S. Nicklin, A review of biosensors and biologically-inspired systems for explosives detection, *Analyst*, **133**, 571-584 (2008).
 96. G. P. Anderson, S. C. Moreira, P. T. Charles, I. L. Medintz, E. R. Goldman, M. Zeinali, and C. R. Taitt, TNT detection using multiplexed liquid array displacement immunoassays, *Anal. Chem.*, **78**, 2279-2285 (2006).
 97. G. P. Anderson, M. Moore, P. T. Charles, and E. R. Goldman, Bead-Based Fluid Array Detection of Pentaerythritol Tetranitrate: Comparison of Monoclonal vs. Llama Polyclonal Antibodies, *Anal. Lett.*, **43**, 2913-2922 (2010).
 98. K. Nagatomo, T. Kawaguchi, N. Miura, K. Toko, and K. Matsumoto, Development of a sensitive surface plasmon resonance immunosensor for detection of 2,4-dinitrotoluene with a novel oligo (ethylene glycol)-based sensor surface, *Talanta*, **79**, 1142-1148 (2009).
 99. P. Singh, T. Onodera, Y. Mizuta, K. Matsumoto, N. Miura, and K. Toko, Dendrimer modified biochip for detection of 2,4,6 trinitrotoluene on SPR immunosensor: Fabrication and advantages, *Sens. Actuators B Chem.*, **137**, 403-409 (2009).
 100. K. Furton, The scientific foundation and efficacy of the use of canines as chemical detectors for explosives, *Talanta*, **54**, 487-500 (2001).
 101. I. Gazit and J. Terkel, Explosives detection by sniffer dogs following strenuous physical activity, *Appl. Anim. Behav. Sci.*, **81**, 149-161 (2003).
 102. J. Otto, M. F. Brown, and W. Long, Training rats to search and alert on contraband odors, *Appl. Anim. Behav. Sci.*, **77**, 217-232 (2002).
 103. B. Marshall, C. G. Warr, and M. de Bruyne, Detection of volatile indicators of illicit substances by the olfactory receptors of *Drosophila melanogaster*, *Chem. Senses*, **35**, 613-625 (2010).
 104. R. Glatz and K. Bailey-Hill, Mimicking nature's noses: from receptor deorphaning to olfactory biosensing, *Prog. Neurobiol.*, **93**, 270-296 (2011).
 105. J. Yinon, Peer Reviewed: Detection of Explosives by Electronic Noses, *Anal. Chem.*, **75**, 98 A-105 A (2003).
 106. S. E. Stitzel, L. J. Cowen, K. J. Albert, and D. R. Walt, Array-to-array transfer of an artificial nose classifier, *Anal. Chem.*, **73**, 5266-5271 (2001).
 107. M. E. Koscho, R. H. Grubbs, and N. S. Lewis, Properties of vapor detector arrays formed through plasticization of carbon black-organic polymer composites, *Anal. Chem.*, **74**, 1307-1315 (2002).
 108. H. Wohltjen and R. Dessy, Surface acoustic wave probe for chemical analysis. I. Introduction and instrument description, *Anal. Chem.*, **51**, 1458-1464 (2002).

Authors

Sanghyeon Moon; B.Sc., Master Student, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea; sh_moon@outlook.com

Wonjoo Lee; Ph.D., Researcher, Aerospace and Defence Reliability, Korea Testing Laboratory, Gyeongsangnam 52852, Republic of Korea; wjlee@ktl.re.kr

Kiyoung Lee; Dr.-Ing, Associate Professor, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea; kiyoung@inha.ac.kr