

Analiza przeglądowna metod i urządzeń pomiarowych oraz projekt inteligentnego systemu elektronicznego do badania stężeń szkodliwych środków chemicznych w powietrzu w przemyśle spożywczym

Streszczenie. W publikacji prezentowana jest analiza przeglądowna w zakresie metod i urządzeń pomiarowych dotyczących detekcji szkodliwych lub potencjalnie niebezpiecznych substancji chemicznych w zakładach przemysłowych. Szczególną uwagę poświęcono procedurom identyfikacji popularnych środków dezynfekujących, takich jak kwas nadoctowy, kwas octowy i nadtlenek wodoru, których rosnące zastosowanie w przemyśle spożywczym napędza implementację coraz bardziej rygorystycznych regulacji dotyczących ich zawartości w powietrzu. Opracowanie zawiera również opis projektowanego systemu elektronicznego, który ma na celu umożliwienie efektywnego monitorowania i regulacji obecności tych substancji w czasie rzeczywistym.

Abstract. The publication presents a thorough analysis of the current state of knowledge regarding the methods of detection of harmful or potentially dangerous chemical substances in industrial facilities. Particular focus has been placed on the procedures for identifying popular disinfectants, such as peracetic acid, acetic acid, and hydrogen peroxide, the increasing use of which in the food industry drives the implementation of increasingly stringent regulations regarding their content in the air. The study also includes a description of a proposed electronic system intended to enable effective monitoring and regulation of the presence of these substances. **(Review analysis of measurement methods and devices and design of an intelligent electronic system for testing concentrations of harmful chemicals in the air in the food industry.)**

Słowa kluczowe: kwas nadoctowy, kwas octowy, nadtlenek wodoru, system elektroniczny.

Keywords: peracetic acid, acetic acid, hydrogen peroxide, electronic system.

1. Wstęp

W dzisiejszych czasach, dezynfekcja została uznana jako jedno z nadrzędnych elementów utrzymania higieny w przemyśle spożywczym. Do zwalczania mikroorganizmów, powszechnie wykorzystywane są roztwory dezynfekujące zawierające kwas nadoctowy, kwas octowy oraz nadtlenek wodoru. Zauważalny wzrost popularności tych środków dezynfekujących skutkuje powstawaniem nowych norm dotyczących ich detekcji i monitorowania w środowisku atmosferycznym. Prezentowany artykuł zawiera analizę przeglądowną bieżącej sytuacji w zakresie wiedzy na temat stosowanych środków dezynfekujących, czujników i detektorów stosowanych w komercyjnych i przemysłowych aplikacjach do ich identyfikacji. Na zakończenie, przedstawione są założenia projektowe realizowanego w ramach doktoratu wdrożeniowego bezprzewodowego systemu elektronicznego, umożliwiającego monitorowanie i badanie stężeń środków dezynfekcyjnych, z możliwością prognozowania zagrożeń, dla przemysłu spożywczego, jako część prowadzonych przez firmę D-SAN Solutions sp. z o. o. działań naukowo-badawczych.

2. Przegląd środków chemicznych stosowanych w przemyśle spożywczym

W kontekście współczesnego przemysłu spożywczego, w procesie dezynfekcji, wykorzystywane są liczne grupy substancji chemicznych, których dobór jest uzależniony od typu zanieczyszczeń i mikroorganizmów, które mają za zadanie zneutralizować. Wśród najczęściej stosowanych znajdują się roztwory kwasu nadoctowego, preparaty bazujące na nadtlenku wodoru stabilizowanym za pomocą kwasu mlekowego oraz środki o charakterze aminowym.

2.1. Kwas nadoctowy

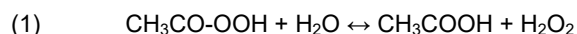
Kwas nadoctowy PAA, reprezentowany molekularnie jako $C_2H_4O_3$ lub CH_3COOOH , jest substancją chemiczną o charakterze żrącym i silnie utleniającym, stosowaną w procesach sterylizacji i dezynfekcji w przemyśle medycznym i spożywczym. Wykazuje działanie drażniące na skórę i oczy, stanowi łatwopalną ciecz wykorzystywaną do eliminacji mikroorganizmów i patogenów. Zalicza się go

do peroksokwasów, które stanowią grupę organicznych związków chemicznych, zawierających w swojej strukturze grupę kwasową $-O-OH$.

Monitorowanie stężenia PAA w otoczeniu produkcyjnym odbywa się zgodnie z normą PN-Z-04494:2018-09, wykorzystującą wysokosprawną chromatografię cieczową z detekcją spektrofotometryczną. Istnieją dwa kluczowe parametry stężenia kwasu nadoctowego w powietrzu, zgodnie z rozporządzeniem Dz.U. 2018 poz. 1286, a mianowicie [5]:

- współczynnik najwyższego dopuszczalnego stężenia średniego NDS, wynoszący $0,8 \text{ mg/m}^3$
- współczynnik najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego NDSch, wynoszący $1,6 \text{ mg/m}^3$.

Progiem węchowej wyczuwalności substancji przez człowieka jest wartość równa $0,15 \text{ mg/m}^3$, natomiast czas połowicznego rozpadu tej substancji w powietrzu przy temperaturze pokojowej wynosi 22 minuty. Współczynnik przeliczeniowy dla 1 ppm jest równy $3,162 \text{ mg/m}^3$. Kwas nadoctowy nie jest substancją stabilną i ulega procesowi hydrolizy w powietrzu, skutkując powstaniem kwasu octowego i nadtlenku wodoru:



Należy zaakcentować, iż obie substancje będące produktem rozpadu kwasu nadoctowego mają zastosowanie jako środki dezynfekujące. Podwyższona temperatura i wysoki poziom pH przyspiesza szybkość reakcji jego rozpadu. Niestety pomiar tych substancji wymaga zastosowania specjalizowanych czujników i metod pomiarowych co zostało opisane w dalszej części pracy.

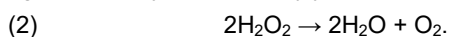
W kontekście aplikacji przemysłowych, ta substancja prezentuje się jako bezbarwna, transparentna ciecz o intensywnym zapachu octu, występując najczęściej w formie mieszaniny z wcześniej wymienionym kwasem octowym i nadtlenkiem wodoru. Stężenie kwasu nadoctowego w roztworach roboczych oscyluje w przedziale od 0,5 % do 15 % [3, 11, 13, 14, 19, 20, 21, 22].

2.2. Nadtlenek wodoru

Nadtlenek wodoru, reprezentowany molekularnie jako H_2O_2 , stanowi bezbarwną ciecz o delikatnym aromacie ozonu i wykazuje silne właściwości utleniające. Znajduje zastosowanie jako element składowy środków czystości, dezynfekujących i wybielających. W wysokich koncentracjach ta substancja może mieć działanie drażniące na skórę i błony śluzowe człowieka. Norma PN-EN 482 określa parametry stężenia nadtlenu wodoru w powietrzu [17]:

- współczynnik najwyższego dopuszczalnego stężenia średniego NDS wynoszący $0,4 \text{ mg/m}^3$,
- współczynnik najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego NDSh wynoszący $0,8 \text{ mg/m}^3$.

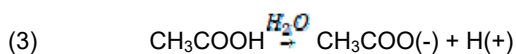
Współczynnik konwersji dla 1 ppm wynosi $1,391 \text{ mg/m}^3$. Substancja ta naturalnie ulega degradacji w procesie egzotermicznym, prowadzącym do powstania tlenu i wody:



Roztwory wodne nadtlenu wodoru dzieli się w zależności od ich stężenia roboczego na: wodę utlenioną (3 %), wybielacz (3 ÷ 15 %), perhydrol (30 ÷ 35 %) i utleniacz paliwa (85 ÷ 98 %). Należy podkreślić, że o ile kwas octowy czy nadoctowy wymagają do pomiaru specjalizowanych czujników to produkty przemiany nadtlenu wodoru, tj. zarówno woda jak i tlen czy temperatura mogą być mierzone z wykorzystaniem standardowych czujników IoT (Internet of the Things) do pomiaru i monitorowania parametrów środowiskowych [4, 13, 18].

2.3. Kwas octowy

Kwas octowy, oznaczony molekularnie jako CH_3COOH i alternatywnie określany jako kwas etanowy, to bezbarwny kwas organiczny o silnym, ostro octowym zapachu. Jest klasyfikowany jako kwas karboksylowy niższego rzędu o dobrych właściwościach elektrolitycznych. Jest szeroko stosowany w produkcji różnorodnych chemikaliów, takich jak octan winylu, bezwonnik octowy czy rozpuszczalniki estrowe. Wykorzystuje się go również w procesie tworzenia włókien syntetycznych, barwników, tworzyw sztucznych, a także jako konserwant i środek aromatyzujący żywności. Roztwór wodny kwasu octowego w stężeniach od 4 % do 10 % jest określany mianem octu kwasowego. Stężony kwas etanowy jest substancją żrącą, która może wywołać szkody na skórze i oczach człowieka. Czysty kwas octowy jest silnie higroskopijny - po otwarciu naczynia ze środkiem w pomieszczeniu zaczyna on pochłaniać wilgoć z powietrza w reakcji endotermicznej, co prowadzi do ochłodzenia pojemnika i powstania szronu na ściankach butelki. Kwas etanowy jest substancją dysocjującą pod wpływem wody, rozpadając się na kationy wodoru i aniony etanianowe:



Kwas octowy jest składnikiem środków dezynfekcyjnych stosowanych w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym. Zgodnie z rozporządzeniem Dz.U. 2018 poz. 1286, określone zostały współczynniki zawartości kwasu etanowego w powietrzu [5]:

- wskaźnik najwyższego dopuszczalnego stężenia średniego (NDS) wynosi $25,0 \text{ mg/m}^3$,
- wskaźnik najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSh) wynosi $50,0 \text{ mg/m}^3$.

Przyjmuje się, że wartość progowa wyczuwalności węchowej kwasu octowego przez człowieka wynosi $0,25 \text{ mg/m}^3$. Norma PN-Z-04323:2004 opisuje metodę oznaczania tego związku na stanowiskach pracy za pomocą chromatografii gazowej. Współczynnik przeliczeniowy dla 1 ppm wynosi $2,456 \text{ mg/m}^3$ [7, 12, 16, 26, 27].

3. Przegląd czujników i detektorów stosowanych do detekcji środków chemicznych w powietrzu

Na rynku dostępne są czujniki i detektory pozwalające na pomiar i detekcję obecności związków chemicznych w środowisku pracy. Najbardziej rozpowszechnione wśród nich są czujniki elektrochemiczne, katalityczne oraz podczerwienni. Czujniki te są integralnym składnikiem urządzeń przemysłowych stosowanych w zakładach produkcyjnych do wykrywania zagrożeń na stanowisku pracy. Odrębną kategorię stanowią urządzenia laboratoryjne, które są używane do analizy próbek powietrza pobranych z miejsc w konkretnej chwili czasu, a ich analiza jest wykonywana w specjalizowanym laboratorium

3.1. Czujniki i detektory elektrochemiczne

Czujniki elektrochemiczne są urządzeniami zaprojektowanymi do ilościowego i jakościowego wykrywania związków chemicznych w roztworach lub w formie gazu poprzez wykorzystanie reakcji elektrochemicznych. Struktura urządzenia pomiarowego obejmuje co najmniej dwie elektrody, medium przewodzące oraz zewnętrzny obwód elektryczny. Detekcja specyficznej substancji odbywa się na podstawie generowanego w elektrodzie sygnału elektrycznego, który jest rezultatem zachodzącej reakcji chemicznej.

Niektóre urządzenia są wyposażone w dodatkową elektrodę odniesienia, której potencjał pozostaje stały podczas procesu detekcji. Implementacja elektrody odniesienia ma na celu zwiększenie dokładności pomiaru oraz ograniczenie błędu pomiarowego, który może wystąpić przy wyższych stężeniach związków chemicznych ze względu na większy spadek napięcia.

Różni się różne typy czujników elektrochemicznych, takie jak: potencjometryczne, amperometryczne i konduktometryczne. Urządzenia potencjometryczne bazują na pomiarze różnicy potencjałów między elektrodami. Czujniki amperometryczne, z kolei, mierzą prąd generowany przez reakcję utleniania lub redukcji analitu na elektrodzie. Czujniki konduktometryczne rejestrują zmiany przewodnictwa roztworu, które są spowodowane obecnością jonów badanej substancji.

Urządzenia oparte na sensorach elektrochemicznych mają szereg zastosowań we współczesnym przemyśle. Są wykorzystywane do monitorowania jakości środowiska, detekcji zanieczyszczeń w wodzie i powietrzu, a także do wykrywania patogenów w produktach spożywczych. [1,2,13].

3.2. Czujnik katalityczny

Czujnik katalityczny jest urządzeniem zaprojektowanym do mierzenia stężenia gazu poprzez wykorzystanie zjawiska katalizy. Innymi słowy, jest to narzędzie, które przyspiesza przebieg reakcji chemicznej za pomocą katalizatora, który nie ulega samodzielnej trwałej transformacji, ale wymaga innych substratów do wytworzenia produktów reakcji.

Typowy czujnik katalityczny składa się z dwóch pellistorów, czyli miniaturowych kulek ceramicznych o średnicy około 1 mm, które zawierają osadzone w nich cewki. Cewki są połączone w obwód mostka Wheatstone'a, a prąd elektryczny przepływający przez nie prowadzi do ogrzewania wnętrza czujnika. Pierwszy pellistor pokryty jest materiałem katalitycznym, takim jak platyna lub pallad. W obecności gazu palnego w komorze czujnika, cząsteczki tego gazu ulegają utlenieniu w reakcji z katalizatorem co skutkuje wzrostem temperatury w komorze i zmianą rezystancji cewki. Ta zmiana jest proporcjonalna do stężenia mierzonego gazu.

Drugi pellistor, pozbawiony katalizatora, pełni rolę elementu referencyjnego, którego celem jest eliminacja wpływu zmian parametrów otoczenia na pomiar. Czujniki katalityczne są szczególnie użyteczne w wykrywaniu i pomiarze stężeń gazów palnych, takich jak metan, propan i wodór. Znajdują zastosowanie w rafineriach, zakładach produkcyjnych i gazociągach. Możliwość ich zastosowania w środowiskach łatwopalnych jest zapewniona dzięki specjalnej konstrukcji kompensującej energię generowaną przez zapłon wewnątrz czujnika. Stosuje się je również w budynkach mieszkalnych do wykrywania wycieków z urządzeń gazowych [5].

3.3. Czujnik IR

Czujniki podczerwieni IR (ang. Infrared) wykonują pomiary stężenia gazu w powietrzu, wykorzystując zjawisko absorpcji promieniowania podczerwonego przez cząsteczki gazu w określonym zakresie długości fal. Są one skonstruowane z czterech podstawowych elementów: emitera, komory optycznej, komory pomiarowej i detektora.

Źródło światła emituje wiązkę promieniowania podczerwonego, która następnie przechodzi przez komorę optyczną do komory pomiarowej, gdzie znajduje się gaz poddany analizie. Ten gaz absorbuje część promieniowania o specyficznej długości fali. Następnie czujnik mierzy ilość promieniowania, które zostało pochłonięte przez gaz, a sygnał wyjściowy jest proporcjonalny do stężenia związku chemicznego zawartego w powietrzu.

Pochłanianie promieniowania podczerwonego przez gaz zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj gazu, jego stężenie oraz droga optyczna. Te zależności wymagają skonstruowania i kalibracji czujnika z uwzględnieniem specyficznych widm absorpcji dla poszczególnych gazów.

Czujniki podczerwieni są używane do detekcji i analizy zawartości różnych substancji w powietrzu, takich jak tlenek węgla, dwutlenek węgla, metan czy propan, co umożliwia ich zastosowanie zarówno w przemyśle, jak i komercyjnie. Czujniki te charakteryzują się długą żywotnością i niskim zużyciem energii, co czyni je popularnym wyborem w zastosowaniach wymagających ciągłego pomiaru stężenia gazu.

Rysunek 1 prezentuje przykładowe czujniki komercyjne dostępne na rynku do pomiaru substancji chemicznych zawartych w powietrzu [5, 9, 10, 23, 27].



Rys. 1. Przykłady czujników komercyjnych dostępnych na rynku: a. Czujnik elektrochemiczny firmy ATI [2], b. Czujnik katalityczny firmy Drager [3], c. Czujnik podczerwieni Hamamatsu [7]. Uwaga: brak zachowanej skali zdjęć.

3.4. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy to instrument analityczny wykorzystywany do analizy związków chemicznych zawartych w mieszaninie cieczy. Próbkę jest wprowadzana do kolumny chromatograficznej zawierającej fazę stacjonarną, na przykład polimer lub żel krzemionkowy, które interakcją z konkretnym związkiem chemicznym umożliwiają jego separację.

W chromatografii cieczowej faza ruchoma, czyli rozpuszczalnik, jest przepompowywana przez kolumnę, powodując przemieszczanie się składników próbki i ich oddziaływanie na fazę stacjonarną. Dzięki temu składniki

próbki są rozdzielane na podstawie ich powinowactwa do fazy stacjonarnej - niektóre związki przechodzą przez kolumnę szybciej, a inne wolniej. Następnie odseparowane składniki, opuszczając kolumnę, przechodzą przez detektor, którego sygnał jest proporcjonalny do stężenia danej substancji w mieszaninie.

W chromatografii cieczowej najczęściej stosowane są detektory UV, fluorescencyjne, elektrochemiczne i spektrometrii mas. Dzięki tym detektorom można nie tylko określić zawartość danego związku w mieszaninie, ale także uzyskać informacje o strukturze chemicznej składników analizowanego roztworu.

Chromatografia cieczowa znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak biotechnologia, farmacja czy nauki o żywności. Jej główne zalety to wysoka czułość, precyzja i szerokie spektrum wykrywanych związków chemicznych [14,29].

3.5. Elektroniczny nos

Elektroniczny nos to urządzenie zaprojektowane do wykrywania i identyfikacji "zapachów" na podstawie związków chemicznych obecnych w powietrzu. Te urządzenia umożliwiają zarówno ilościową, jak i jakościową analizę substancji, takich jak odoranty, które stymulują komórki nabłonka węchowego.

Rosnące zastosowanie chemikaliów w przemyśle oraz coraz bardziej rygorystyczne regulacje doprowadziły do dynamicznego rozwoju tej technologii. W początkowym stadium elektroniczne nosy składały się z pojedynczego czujnika skoncentrowanego na wykrywaniu konkretnej substancji, ale obecnie ich skomplikowanej konstrukcji może zawierać kilkanaście czujników, które mogą analizować szerokie spektrum substancji chemicznych.

Funkcjonowanie e-nosów można porównać do przenośnych chromatografów, składających się z czujników i oprogramowania przetwarzającego uzyskane dane z wykorzystaniem algorytmów uczenia maszynowego, takiego jak sieci neuronowe. Proces pomiaru zaczyna się od pobrania próbki powietrza, następnie przeprowadza się analizę zapachową, a na końcu próbkę powietrza z powrotem wypuszcza się do środowiska.

Główne zalety tej technologii to łatwość obsługi, prostota pomiarów, niski koszt produkcji i mobilność. Elektroniczne nosy znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach, takich jak przemysł spożywczy, diagnostyka medyczna, oczyszczanie ścieków i procesy spalania.

Rysunek 2b przedstawia przykładowe komercyjne urządzenia dostępne na rynku do pomiaru ilości substancji chemicznych w powietrzu [15, 16, 27].



Rys. 2. Przykłady urządzeń komercyjnych dostępnych na rynku: a. Chromatograf cieczowy Agilent Technologies serii 1200 [11], b. Elektroniczny nos Cyranose 320 [20]. Uwaga: brak zachowanej skali zdjęć.

4. Sposoby detekcji gazów w zastosowaniach przemysłowych / komercyjnych

Aktualnie w przemyśle spożywczym do pomiaru zawartości kwasu nadoctowego, kwasu octowego i nadtlenu wodoru wykorzystuje się wąską gamę czujników i aparatury laboratoryjnej. Zalicza się do nich głównie urządzenia oparte na czujnikach elektrochemicznych, chromatografy gazowe oraz chromatografy cieczowe. Niestety, stosowane metody badawcze są czasochłonne lub wymagają transportowania próbek pomiarowych do specjalizowanych laboratoriów, co nie jest wskazane w przypadku konieczności monitorowania procesów dezynfekcyjnych czy prognozowania możliwości wystąpienia zagrożenia w czasie rzeczywistym.

4.1. Metody detekcji kwasu nadoctowego

Zawartość kwasu nadoctowego w powietrzu można mierzyć za pomocą metod analitycznych lub urządzeń przeznaczonych do zastosowania przemysłowego.

Metodą laboratoryjną, którą stosuje Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy do określania ilości kwasu nadoctowego w powietrzu, jest badanie z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Proces badania rozpoczyna się od przepuszczenia powietrza, zawierającego PAA, przez płuczkę wypełnioną wodą. Następnie kwas nadoctowy jest pośrednio wykrywany poprzez identyfikację jego produktu reakcji utleniającej z sulfidem-p-tolilowym. Tworzenie sulfotlenku metylo-p-tolilowego sprawia, że próbki reakcji są stabilne i mogą być później poddane analizie w laboratorium. Do detekcji PAA używany jest na przykład chromatograf cieczowy firmy Agilent Technologies serii 1200 z detektorem diodowym oraz kolumną Ultra C18. Metoda ta umożliwia określenie stężenia kwasu nadoctowego w powietrzu od 0,08 do 1,60 mg/m³, nawet w obecności nadtlenu wodoru, który jest produktem rozkładu kwasu nadoctowego i substancją towarzyszącą w równoważnych preparatach chemicznych stosowanych do dezynfekcji. To badanie jest precyzyjne i spełnia wymagania normy PN-EN 482.

Metodą przemysłową, która umożliwia badanie zawartości kwasu nadoctowego w powietrzu, może być wykorzystanie czujników z rodziny H10-51 produkowanych przez firmę ATI, połączonych przykładowo z miernikiem C16 tej samej firmy. Są to urządzenia oparte na czujnikach elektrochemicznych z dwoma elektrodami, które generują prąd proporcjonalny do zawartości kwasu nadoctowego w powietrzu. Pozwalają one na selektywne wykrycie PAA w otaczającym go powietrzu, nawet gdy obecny jest w nim nadtlenek wodoru. Czujniki H10-51 mają wbudowane elementy umożliwiające kontrolę odchylenia pomiaru, przechowywanie danych kalibracyjnych i zapisywanie danych pomiarowych. Firma ATI oferuje czujniki z dwoma zakresami pomiarowymi:

- 0 ÷ 2 ppm ± 0,01 ppm,
- 0 ÷ 20 ppm ± 0,1 ppm.

Istotnym parametrem tych czujników jest czas T₉₀ oznaczający czas opóźnienia, po którym sygnał uzyskuje 90 % wartości stanu ustalonego i wynosi dla tych urządzeń poniżej 60 s [2, 3, 11, 14, 19, 20, 22].

4.2. Metody detekcji nadtlenu wodoru

Podobnie jak w przypadku kwasu nadoctowego, stężenie nadtlenu wodoru można zmierzyć za pomocą metod laboratoryjnych lub urządzeń przeznaczonych do zastosowań przemysłowych.

Metodą umożliwiającą oznaczenie stężenia nadtlenu wodoru na stanowisku pracy jest procedura spektrofotometryczna stosowana przez Instytut Medycyny

Pracy w Łodzi. Proces ten polega na przepuszczeniu stałego strumienia powietrza przez szereg połączonych płuczek wodnych zawierających roztwór wzorcowy. Następnie z każdego naczynia pobiera się próbkę, do której dodaje się metanol i roztwór kompleksujący. Po 30-minutowej inkubacji w temperaturze pokojowej, roztwór jest analizowany spektrofotometrycznie za pomocą spektrofotometru UNICAM UV-VIS Spectrometer UV 4. Uzyskane wyniki absorpcji są następnie porównywane z pomiarami roztworu wzorcowego o tym samym stężeniu. Ta metoda badania nadtlenu wodoru umożliwia oznaczenie jego stężenia w zakresie od 0,04 do 0,8 mg/m³, co jest zgodne z wymaganiami normy PN-EN 482.

Czujniki elektrochemiczne do pomiaru stężenia nadtlenu wodoru oferowane są na przykład przez firmy ATI, MGK Sensor i EURO-GAS. W zależności od wybranego producenta, dostępne są urządzenia z trzema elektrodami i różnymi zakresami pomiarowymi:

- 0 ÷ 5 ppm ± 0,05 ppm,
- 0 ÷ 2000 ppm ± 20 ppm,

Aby przeprowadzić pomiar, czujnik musi zostać zainstalowany w urządzeniu pomiarowym wybranego producenta. Te urządzenia posiadają wbudowaną pamięć, która rejestruje dane pomiarowe, monitoruje odchylenia pomiarowe oraz przechowuje dane kalibracyjne. Czas T₉₀, który oznacza opóźnienie po którym sygnał osiąga 90 % wartości stanu ustalonego, wynosi dla tych urządzeń poniżej 150 sekund [1, 4, 8, 18].

4.3. Metody detekcji kwasu octowego

Stężenie kwasu octowego można dokładnie określić za pomocą różnych technik laboratoryjnych i przemysłowych.

W ramach przeprowadzonej analizy literatury odnaleziono badanie opisujące detekcję kwasu octowego za pomocą chromatografii gazowej podczas fumigacji nim gruszek. Chromatograf wykazał liniową zależność stężenia kwasu octowego w powietrzu (0-8 mg/l) z dolnym limitem detekcji na poziomie 0,5 mg/l, co pozwoliło na przeprowadzenie dokładnych pomiarów podczas procesu fumigacji [7].

Dodatkowo, na rynku dostępnych jest kilka czujników elektrochemicznych, które mogą być używane do badania obecności kwasu octowego. Są one produkowane między innymi przez firmę ATI oraz MEMBRAPOR. Aby skorzystać z tych trzelektrycznych czujników elektrochemicznych, należy je skonfigurować z dedykowanymi urządzeniami przeznaczonymi do ich implementacji. Te czujniki, podobnie jak w przypadku kwasu nadoctowego i nadtlenu wodoru, oferują dodatkowo wewnętrzną pamięć do rejestrowania historii pomiarów, kontrolę odchylenia pomiarów oraz przechowywanie danych kalibracyjnych. Na rynku dostępne są czujniki o jednym zakresie pomiarowym, tj. 0 ÷ 100 ppm ± 1,0 ppm, których czas T₉₀ wynosi poniżej 60 sekund.

Interesującą metodą umożliwiającą oznaczenie zawartości kwasu octowego w powietrzu jest metoda przeznaczona do zastosowania w muzeach podczas badania stężenia tego związku wewnątrz gablot wystawowych. W tym celu proponuje się zastosowanie piezoelektrycznych czujników kwarcowych, które umożliwiają pomiar zawartości substancji poniżej progu zapachowego z dokładnością do części miliardowych ppb. Czujniki te składają się z kwarcowego dysku wyposażonego w dwie złote elektrody, które są podłączone do urządzeń elektronicznych. Podczas budowy złotych elektrod, często dodawany jest reagujący z kwasem octowym tlenek ołowiu. Zasada pomiaru polega na wzbudzeniu elektrycznym oscylacji kwarcowego dysku z częstotliwością proporcjonalną do zmiany masy komponentu. Waga elementu zmienia się przez reakcję tlenu ołowiu

znajdującego się w elektrodach i będącego w otoczeniu kwasu octowego. Zmiana częstotliwości umożliwi m.in. oznaczenie ilości tego związku w powietrzu z dokładnością do części miliardowych ppb [12, 17, 26].

5. Projekt inteligentnego czujnika do badania stężeń chemicznych

W tabeli 1 zebrano wyniki przeprowadzonej analizy literaturowej dla najbardziej popularnych i dostępnych na rynku czujników, urządzeń i technik pomiarowych, w odniesieniu do tzw. czasu T₉₀ po którym sygnał uzyskuje 90 % wartości stanu ustalonego.

Tabela 1. Czasy T₉₀ dla wybranych czujników elektrochemicznych

Lp.	Środek chemiczny	Czujnik	Czas T ₉₀ [s]
1.	Kwas nadctowy	ATI – H10-51	~ 60
2.	Nadtlenek wodoru	ATI – H10-34	~ 150
3.	Kwas octowy	MEMBRAPOR – M-100	~ 60

Zgodnie z uzyskanymi wynikami, czasy T₉₀ oscylują w zakresie od 60 do 150 sekund, co z perspektywy bezpieczeństwa i higieny pracy jest niewystarczające. W związku z tym, można stwierdzić, że metody stosowane do badań aktualnej zawartości szkodliwych substancji chemicznych są zbyt powolne i nie umożliwiają wykrycia zmian ich stężeń w powietrzu w optymalnym czasie dla metod dezynfekcyjnych obecnie stosowanych w przemyśle spożywczym.

Mając na uwadze rosnące oczekiwania sektora spożywczego, a także nowe osiągnięcia w dziedzinie elektroniki i informatyki, podjęto prace naukowo-badawcze, których celem jest opracowanie inteligentnego systemu rozproszonego do badania stężeń substancji chemicznych w tzw. czasie rzeczywistym z możliwością prognozowania ewentualnego zagrożenia. Projekt ten jest częścią realizowanych prac badawczych w firmie D-SAN Solutions sp. z o. o.

Celem projektu jest stworzenie systemu elektronicznego, które umożliwi pomiar wybranych substancji chemicznych w powietrzu, wykorzystując dostępne czujniki, np. stosowane w ramach technologii IoT i techniki pomiaru dla wybranych parametrów środowiskowych, takich jak temperatura, zawartość tlenu, wilgotność czy pH. W ramach realizowanego projektu, planuje się wykorzystać techniki i algorytmy uczenia maszynowego, aby na podstawie pomiaru tych parametrów pośrednich oszacować zmiany zawartości poszczególnych środków dezynfekujących, np. roztworu równoważnego kwasu nadctowego.

W ramach projektu planuje się zastosowanie różnych technik i algorytmów uczenia maszynowego, które są stosowane zarówno w celu klasyfikacji jak i prognozowania, np. metody regresji liniowej i nieliniowej. Proces uczenia zostanie przeprowadzony na podstawie wyników pomiarów uzyskanych z czujników dedykowanych i atestowanych do pomiaru koncentracji kwasu nadctowego w atmosferze, bazując na danych zgromadzonych z czujników przeznaczonych do pomiaru kwasu octowego, nadctenu wodoru, itp. Pomiaru zostaną wykonane w warunkach kontrolowanych, tj. zaprojektowanej stacji laboratoryjnej pozwalającej na precyzyjne dawkowanie środków dezynfekcyjnych.

Fundamentalnym wyzwaniem dla projektowanego systemu będzie przeprowadzenie identyfikacji substancji, która zgodnie z równaniem nr 1 ulega rozpadowi na wymienione produkty pod wpływem wody. Dodatkowo, w równoważnej mieszaninie dostarczanej do pomieszczenia

znajdują się zarówno substraty jak i produkty reakcji rozpadu kwasu nadctowego.

Minimalna wartość detekcji, której spodziewa się od inteligentnego sensora przeznaczanego do analizy koncentracji substancji chemicznych wynosi:

- 0,15 ± 0,01 ppm dla kwasu nadctowego
- 0,20 ± 0,01 ppm dla nadctenu wodoru w obecności wody,
- 5,00 ± 0,5 ppm dla kwasu octowego.

Podczas procedur dezynfekcji, przestrzenie produkcyjne są nasycone roztworami chemicznymi, które zawierają przykładowe stężenia następujących substancji:

- 1,84 ppm kwasu nadctowego,
- 4,74 ppm nadctenu wodoru,
- 16,04 kwasu octowego.

Końcowa założeniem projektowanego systemu będzie możliwość pracy w postaci systemu rozproszonego z możliwością monitoringu wybranych parametrów w czasie rzeczywistym. Dane zebrane z odpowiednio rozmieszczonych stacji pomiarowych zostaną przesłane bezprzewodowo do serwera, gdzie następnie zostaną przeanalizowane przez urządzenie z wykorzystaniem technik uczenia maszynowego. Jednym z elementów badań będzie przygotowanie zbiorów danych treningowych i testowych, aby przeprowadzić proces uczenia wybranych algorytmów uczenia maszynowego do klasyfikacji i prognozowania, takich jak regresja, najbliższy sąsiad kNN, wnioskowanie bayesowskie czy sztuczne sieci neuronowe w różnych konfiguracjach, np. z uwzględnieniem procesu konwolucji.

Następnym etapem będzie porównanie wyników z urządzeń atestowanych z wynikami uzyskanymi za pomocą przygotowanych algorytmów uczenia maszynowego. W ramach realizacji części sprzętowej systemu pomiarowego, planuje się wykorzystać urządzenia firmy Raspberry, które zostały przedstawione na rysunku 3, tj.:

- serwer Raspberry Pi4,
- stacje pomiarowe Raspberry Pico.

Stacje pomiarowe zostaną połączone z różnymi czujnikami środowiskowymi, np. zgodnymi z technologiami IoT. W ramach części softwarowej systemu pomiarowego, zebrane dane ze stacji pomiarowych zostaną przesłane bezprzewodowo i zapisane na serwerze w zewnętrznej bazie danych z wykorzystaniem technologii szeregów czasowych i architektury REST API (z ang. REpresentational State Transfer Application Programming Interface).

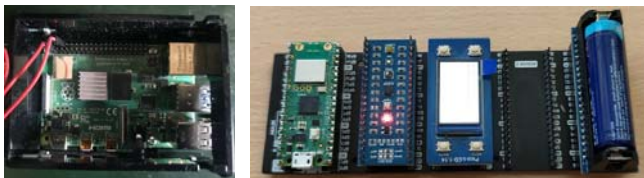
Zaproponowane rozwiązanie zarówno części hardwarejowej jak i softwarowej systemu pozwoli na wykorzystanie bezprzewodowej rozproszonej sieci czujników, efektywnej metod cyfrowej analizy danych oraz obniży koszty wdrożenia systemu, głównie dzięki technikom uczenia maszynowego. System będzie składał się z zestawu stacji pomiarowych rozlokowanych w badanej przestrzeni pomieszczenia produkcyjnego, a jego działanie będzie oparte o architekturę mikroserwisową. Pojedyncze urządzenie mikrokontrolerowe, oprócz zbierania i wysyłania danych do chmury obliczeniowej, będzie dodatkowo analizowało aktualne odczyty i porównywało ze stanem dopuszczalnym. Planuje się także dodanie dodatkowych funkcjonalności użytkowych, jak:

- prognozowania możliwości wystąpienia stanu zagrożenia,
- wysłanie ostrzeżeń,
- odczyt pomiarów za pomocą głosowej komunikacji ze sterownikiem,

- zdalny odczyt danych z dowolnego miejsca na ziemi.

Projekt urządzenia zostanie wykonany tak, aby spełniał wymagania dotyczące dopuszczenia go do pomieszczeń produkcyjnych, w tym wymagania materiałowe oraz klasę szczelności IP.

Na rysunku 3 przedstawiono przygotowane komponenty projektowanego inteligentnego bezprzewodowego systemu elektronicznego.



a. b.
Rys. 3. Elementy projektowanego bezprzewodowego inteligentnego systemu elektronicznego do badania stężeń chemicznych: a. Serwer Raspberry Pi4, b. Stacja pomiarowa Raspberry Pico W z czujnikami do pomiaru parametrów środowiskowych. Uwaga: brak zachowanej skali zdjęć.

Docelowo, projektowany system będzie częścią wewnątrzzakładowej sieci rozproszonej, mającej na celu analizę dyspersji środków chemicznych w pomieszczeniu w czasie rzeczywistym.

6. Podsumowanie

Niniejsze opracowanie przeglądowe koncentruje się na zagadnieniach związanych z metodologią stosowaną w sektorze spożywczym do detekcji środków dezynfekcyjnych zawierających kwas nadoctowy, kwas octowy i nadtlenek wodoru w atmosferze. Autorzy przedstawili aktualne osiągnięcia w dziedzinie konstrukcji i możliwości zastosowania czujników umożliwiających przeprowadzanie badań, detekcji i analizy zawartości środków dezynfekcyjnych w kontekście komercyjnym i przemysłowym.

Efektom tego przeglądu i analizy aktualnego stanu wiedzy jest prezentacja projektu systemu zdolnego do badań i analizy koncentracji tych środków w powietrzu w czasie rzeczywistym z możliwością prognozowania zagrożeń. Niniejszy artykuł skupia się na przedstawieniu potencjału rozwoju urządzeń, których celem jest zapewnienie odpowiedniego poziomu bezpieczeństwa pracownikom podczas realizacji coraz bardziej zaawansowanych procedur dezynfekcyjnych.

W obecnych warunkach nieodzowne jest ciągłe monitorowanie stężenia środków chemicznych w powietrzu oraz prognozowanie potencjalnych zagrożeń w czasie rzeczywistym. Projekt systemu zostanie realizowany w ramach przewodu doktorskiego o profilu wdrożeniowym oraz działalności badawczo-naukowej prowadzonej na Politechnice Wrocławskiej oraz w firmie D-San Solutions sp. z o. o.

Autorzy: mgr inż. Zbigniew Jędrusiak, D-SAN Solutions sp. z o. o., ul. Graniczna 8c, 54-610 Wrocław, E-mail: z.jedrusiak@d-san.pl, prof. dr hab. inż. Artur Wymysłowski, Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów, Katedra Mikrosystemów, ul. Janiszewskiego 11/17, 50-372 Wrocław, E-mail: artur.wymyslowski@pwr.edu.pl;

LITERATURA

[1] ATI. (2023). Hydrogen Peroxide Monitor.
[2] ATI. (2023). Peracetic Acid Sensor.
[3] Cheng, C., Li, H., Wang, J., Wang, H. i Yang, X. (2020). A review of measurement methods for peracetic acid (PAA). *Frontiers of Environmental Science & Engineering*.
[4] Christensen, C. S., Brodsgaard, S., Mortensen, P., Egmose, K. i Linde, S. A. (2000, 06 23). Determination of hydrogen

peroxide in workplace air: interferences and method validation. *JEM*, strony 339-343.
[5] Drager. (2023). Wprowadzenie do detekcji gazów.
[6] DUGHERI, S., BONARI, A., POMPILIO, I., COLPO, M., MONTALTI, M., MUCCI, N. i ARCANGELI, G. (2018). ASSESSMENT OF OCCUPATIONAL EXPOSURE TO GASEOUS PERACETIC ACID. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, strony 527-535.
[7] Esposito, G. G. i Schaefer, K. K. (1976, 05). Gas chromatographic determination of acetic acid in industrial atmosphere and waste water. *American Industrial Hygiene Association Journal*, strony 267-273.
[8] Euro-Gas. (2023). Hydrogen Peroxide Sensor.
[9] Hamamatsu. (2023). Devices for Gas Measurement.
[10] Hamamatsu. (2023). Xenon Flash Lamps.
[11] Hecht, G., Hery, M., Hubert, G. i Subra, I. (2004). Simultaneous Sampling of Peroxyacetic Acid and Hydrogen Peroxide in Workplace Atmospheres. *Oxford University Press*, strony 715-721.
[12] Hunt, S. (2018, 7 9). UCL. Pobrano z lokalizacji Student Sarah Hunt blogs on acetic acid sensors for museum display cases: <https://www.ucl.ac.uk/seaha-cdt/news/2018/jul/student-sarah-hunt-blogs-acetic-acid-sensors-museum-display-cases>
[13] JUMO. (2023). Informacje na temat pomiaru nadtlenu wodoru i kwasu nadoctowego.
[14] Kowalska, J. i Woźnica, A. (2015). Kwas nadoctowy Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, strony 125-142.
[15] Krzyżewska, I. i Kozarska, A. (2021). Nowoczesna metoda detekcji związków chemicznych E-nos (elektroniczny nos). *ŚRODOWISKO*, strony 20-28.
[16] Macías, M. M., Manso, A. G., Orellana, C. J., Velasco, H. M., Caballero, R. G. i Chamizo, J. C. (2013). Acetic Acid Detection Threshold in Synthetic Wine Samples of a Portable Electronic Nose. *Sensors*, strony 208-220.
[17] Membrapor. (2023). Acetic Acid Gas Sensor.
[18] Mysur, W., Kucharska, N., Bonczarowska, M. i Brzeźnicki, S. (2021). Nadtlenek wodoru Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, strony 161-171.
[19] Nordling, J., Kinsky, O. R., Osorio, M. i Pechacek, N. (2017). Description and evaluation of a peracetic acid air sampling and analysis method. *Toxicology and Industrial Health*.
[20] Pacenti, E., Dugheri, S., Boccalon, P., Arcangeli, G., Dolara, P. i Cupelli, V. (2010). Air Monitoring and Assessment of Occupational Exposure to Peracetic Acid in a Hospital Environment. *Industrial Health*, strony 2017-221.
[21] Pakulska, D. i Czerczak, S. (2014). Kwas nadoctowy Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, strony 25-54.
[22] Putt, K. S. i Pugh, R. B. (2013). A High-Throughput Microtiter Plate Based Method for the Determination of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide. *PLOS ONE*.
[23] Sanchez, N. P., Yu, Y., Dong, L., Griffin, R. J. i Tittel, F. K. (2016). Mid-IR laser-based sensor for hydrogen peroxide detection. *SPIE Photonics West*, strony 1-3.
[24] Sensigent. (2023, 02). Cyranose 320 brochure.
[25] Sensor, M. (2023). Elektrochemical hydrogen peroxide sensor.
[26] Sholberg, P., Shephard, T. i Moyle, L. (2003). Monitoring acetic acid vapour concentrations during fumigation of fruit for control of post harvest decay. *CANADIAN BIOSYSTEMS ENGINEERING*.
[27] Tan, X., Zhang, H., Li, J., Wan, H., Guo, Q., Zhu, H., . . . Yi, F. (2020). Non-dispersive infrared multi-gas sensing via nanoantenna integrated narrowband detectors. *Nature Communications*.
[28] Turek, P. i Chmielewski, J. (2006). Nos elektroniczny jako nowoczesne narzędzie w ocenie jakości wyrobów. *Zeszyty Naukowe nr 718*, strony 147-160.
[29] Woźnica, A. i Kowalska, J. (2014). Bezwodnik octowy Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, strony 129-142.
[30] Yu, H.-W., Anumol, T., Park, M., Pepper, I., Scheideler, J. i Snyder, S. (2015). On-line sensor monitoring for chemical contaminant attenuation. *Water Research*, strony 250-260.