

**dr inż. Andrzej Polańczyk**

**dr Anna Dmochowska**

**bryg. dr inż. Małgorzata Majder-Łopatka**

**bryg. dr inż. Zdzisław Salamonowicz**

*Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego*

*Szkoła Główna Służby Pożarniczej*

## **Analiza mieszanin organicznych występujących podczas działań ratowniczych prowadzonych przez grupy ratownictwa chemicznego w Państwowej Straży Pożarnej**

### **Abstrakt**

W gospodarstwach domowych, a także w zakładach przemysłowych nieustannie zwiększa się zapotrzebowanie na substancje chemiczne, które są często bardzo toksyczne dla środowiska, a tym samym mogą stanowić zagrożenie dla ludzi. W identyfikacji nieznanymi substancjami niezbędne są specjalistyczne przyrządy. Z tego względu celem przedmiotowych badań było opisanie zastosowania metody chromatografii gazowej z detekcją masową (GC-MS) do oznaczania substancji rozprzestrzeniających się w wyniku wycieku.

W badaniach analizowano pięć próbek substancji chemicznych (aceton, benzen, heptan, oktan, toluen). Badania prowadzono przy pomocy dwóch urządzeń, tj. spektrometru masowego E<sup>2</sup>M firmy Bruker będącego na wyposażeniu Państwowej Straży Pożarnej, a także stacjonarnego chromatografu gazowego z detekcją masową (GC-MS).

W wyniku przeprowadzonych badań zarówno na spektrometrze mas E<sup>2</sup>M Bruker oraz chromatografie gazowym FinniganTrace GC 2000 Series otrzymano widma dla badanych próbek substancji niebezpiecznych. Ze względu na konstrukcję spektrometru mas E<sup>2</sup>M Bruker możliwa była analiza jedynie pojedynczych substancji. Natomiast w przy pomocy chromatografu gazowego FinniganTrace GC 2000 Series analizowano mieszaninę składającą się z pięciu substancji chemicznych.

Porównując wyniki uzyskane za pomocą mobilnego GC-MS (E<sup>2</sup>M Bruker) oraz stacjonarnego GC-MS Firmy Thermo stwierdzono, że technika stacjonarna była efektywniejsza w porównaniu do techniki mobilnej. Ograniczenie techniki mobilnej było spowodowane umieszczeniem tzw. uniwersalnej kolumny GC, przy pomocy której nie jest możliwe wykonanie prawidłowego rozdziału nieznanymi mieszanin.

**Słowa kluczowe:** Bruker E<sup>2</sup>M, FinniganTrace GC 2000 Series/FinniganTrace, identyfikacja substancji niebezpiecznych, specjalistyczne grupy ratownictwa chemicznego Państwowej Straży Pożarnej

# Analysis of Organic Mixtures Occurring during Rescue Operations Conducted by the Chemical Rescue Groups in the State Fire Service

## Abstract

In households, as well as in industrial plants, the demand for chemicals which are often toxic is constantly increasing, and thus may pose a threat to people. Therefore, the special tools are needed to identify the unknown substances. For this reason, the objective of the research was to describe the use of gas chromatography with mass detection (GC-MS) for the determination of substances that are spread as a result of a dangerous substance leak.

This study aimed to analyze five samples of chemical substances: acetone, benzene, heptane, octane, toluene. The research was carried out with the use of two devices: the Bruker E<sup>2</sup>M mass spectrometer, which is available for the State Fire Service, as well as a stationary gas chromatograph with mass detection (GC-MS).

As a result of the conducted tests, spectra for the samples tested were obtained both on the Bruker E<sup>2</sup>M Mass Spectrometer and the FinniganTrace GC 2000 Series gas chromatograph. Due to the construction of the Bruker E<sup>2</sup>M mass spectrometer, it was possible to analyze only a single substance. However, a mixture consisting of five chemicals was analyzed using the FinniganTrace GC 2000 Series gas chromatograph.

Comparing the results obtained with the mobile GC-MS (E<sup>2</sup>M Bruker) and the stationary GC-MS of the Thermo company, it was found that the stationary technique was more effective compared to the mobile technique. The limitation of mobile technology was due to the placement of the so-called universal GC column, by means of which it is not possible to divide the unknown mixtures correctly.

**Keywords:** Bruker E<sup>2</sup>M, FinniganTrace GC 2000 Series/FinniganTrace, identification of hazardous substances, specialist chemical rescue groups of the State Fire Service

## 1. Wstęp

Wprowadzanie substancji chemicznych do codziennego życia prowadzi do poprawy jego komfortu, ale może również stanowić niebezpieczeństwo dla zdrowia ludzi [1]. Zagrożenia mogą powstawać na wielu etapach, czyli produkcji, przechowywania,

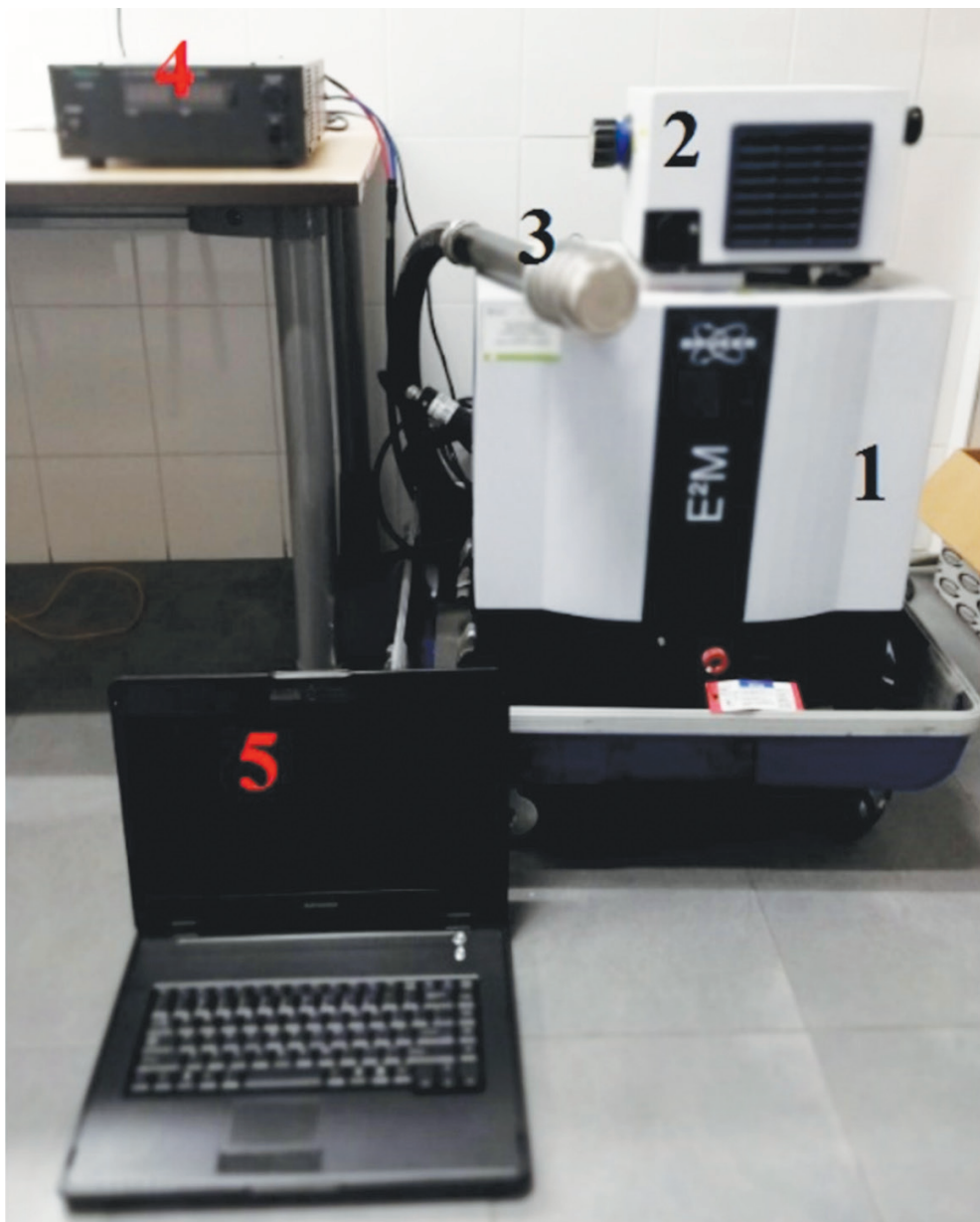
transportu, eksploatacji, a także utylizacji. Jest to problem istotny dla wszystkich służb ratunkowych zajmujących się organizacją działań ratowniczych [2]. Zagrożenia, jakie niesie ze sobą rozwój przemysłu chemicznego, wymusza ciągle doposażanie jednostek Państwowej Straży Pożarnej (PSP) w nowoczesne urządzenia pomiarowe, a także przeprowadzanie szkoleń [3]. Większość działań, jakie wykonuje PSP, prowadzona jest po wystąpieniu zagrożenia, np. wycieku substancji niebezpiecznej [4]. Szczegółowy zakres czynności oraz zadania, jakie realizowane są przez jednostki PSP, określa m.in. rozporządzenie Ministerstwa Spraw Wewnętrznych i Administracji z 29 grudnia 1999 r. w sprawie szczegółowych zasad organizacji krajowego systemu ratowniczo-gaśniczego. Dla ratunkowych jednostek chemicznych szczegółowe zasady postępowania zostały przedstawione w Zasadach Organizacji Ratownictwa Chemicznego i Ekologicznego w Krajowym Systemie Ratowniczo-Gaśniczym z 2013 r. Określono w nich standardy wyposażenia i liczbę ratowników z odpowiednim poziomem wyszkolenia.

Prowadzenie akcji ratowniczej, usuwanie i neutralizacja skutków awarii zależy od rodzaju substancji chemicznych [5]. W początkowej fazie działań jednostki ratownictwa chemicznego odpowiedzialne są za identyfikację substancji z jaką możemy mieć do czynienia. Specjalistyczne grupy posiadają na swoim wyposażeniu wiele urządzeń pomiarowych, m.in. dozymetry, spektrometry, toksykometry, a także eksplozometry [6]. Pozostała część jednostek PSP posiada przyrządy, które nie są selektywne, a jedynie wskazują grupę substancji, bez identyfikacji konkretnego związku chemicznego [7, 8].

Z tego względu celem przedmiotowych badań było opisanie zastosowania metody chromatografii gazowej z detekcją masową (GC-MS) do oznaczania substancji rozprzestrzeniających się w wyniku wycieku substancji niebezpiecznej.

## 2. Metodyka badań

W badaniach analizowano pięć próbek wybranych niebezpiecznych substancji chemicznych, tj. aceton, benzen, heptan, oktan, oraz toluen, z którymi PSP ma najczęściej do czynienia w trakcie prowadzenia działań ratowniczych. Badania prowadzono przy pomocy dwóch urządzeń, tj. spektrometru masowego E<sup>2</sup>M firmy Bruker będącego na wyposażeniu PSP (rys. 1), a także stacjonarnego chromatografu gazowego z detekcją masową Finnigan Trace GC 2000 Series (GC-MS) (rys. 2).



**Rys. 1. Spektrometr masowy E<sup>2</sup>M firmy Bruker**

**1 – moduł podstawowy, 2 – chromatograf gazowy E<sup>2</sup>M, 3 – sonda powietrzno-powierzchniowa, 4 – zasilacz prądu stałego, 5 – komputer**

Źródło: opracowanie własne



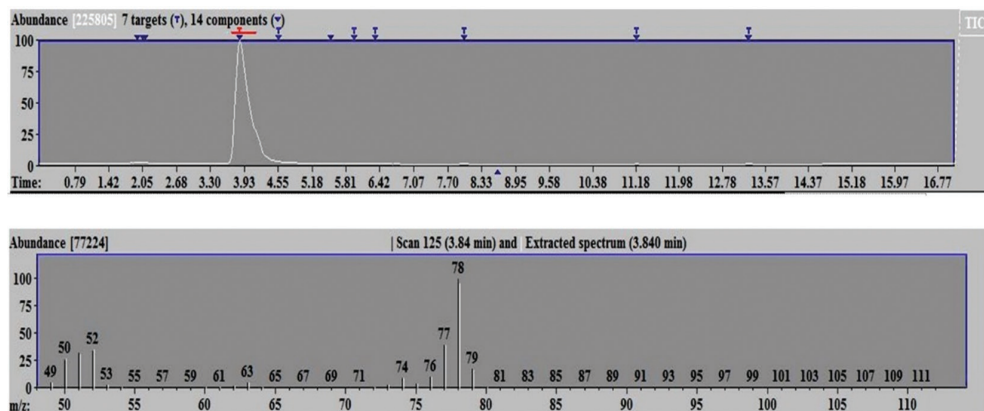
**Rys. 2. Chromatograf gazowy sprzężony z detektorem masowym (GC/MS)**

Źródło: opracowanie własne

Stacjonarny chromatograf gazowy z detektorem masowym (GC-MS) analizował mieszaninę 5-składnikową, natomiast przy pomocy mobilnego spektrometru masowego E<sup>2</sup>M Bruker z przystawką chromatograficzną, wykonywał analizę pięciu próbek substancji niebezpiecznych pojedynczo. W przypadku spektrometru masowego E<sup>2</sup>M Bruker nie wykonano analizy mieszaniny wybranych substancji, gdyż sam spektrometr masowy nie jest przystosowany do analizy mieszaniny. Po podłączeniu przystawki chromatograficznej do spektrometru, wykonano próbę rozdziału mieszaniny, jednak badany układ nie rozdzielał się separatywnie na fabrycznie zamontowanej kolumnie w przystawce GC. W związku z tym analizowano poszczególne substancje oddzielnie, a nie jako mieszaninę. Każdorazowo próbkę związku w objętości 10  $\mu$ L pobierano strzykawką, a następnie zawartość podawano na przystawkę chromatograficzną spektrometru. Analizy wykonywano trzykrotnie dla każdego związku.

### 3. Wyniki

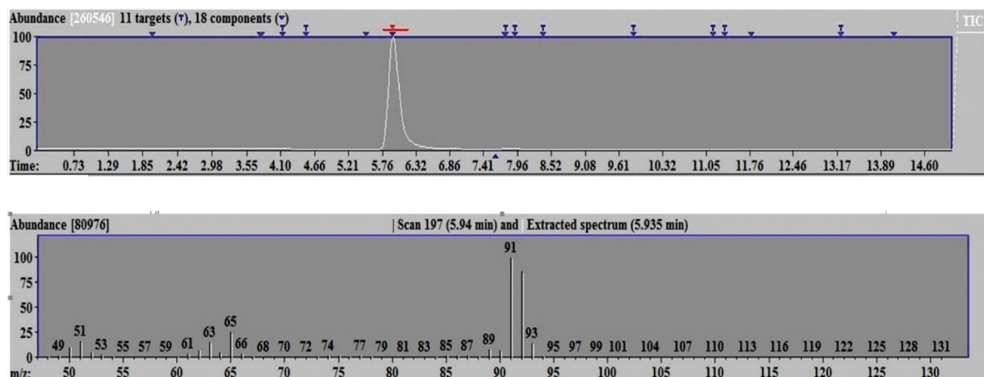
Pomiary w układzie GC-MS dla poszczególnych składników mieszaniny wskazują, iż dla próbki benzenu na widmie masowym (rys. 3) widoczne są cztery wyraźne sygnały. Jony charakteryzujące się największą intensywnością posiadają wartości  $m/z$  51, 52, 77 i 78, co odpowiada cząsteczce benzenu, a także wzorcowemu widmu benzenu z biblioteki NIST.



**Rys. 3. Chromatogram i widmo masowe benzenu**

Źródło: opracowanie własne

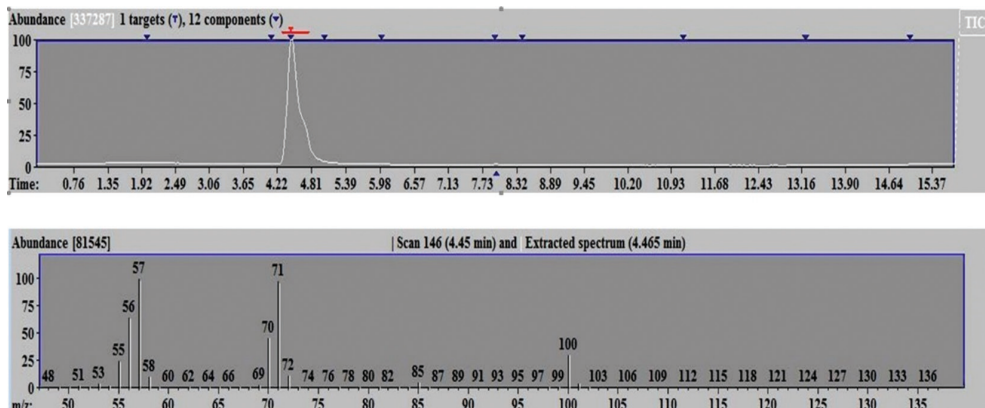
Dla próbki toluenu na widmie masowym (rys. 4) widoczne są trzy wyraźne sygnały. Największą intensywność posiadają jony o odpowiednich wartościach  $m/z$  65, 92, 91, co odpowiada cząsteczce toluenu. Otrzymany rezultat został porównany z widmem wzorcowym toluenu z biblioteki NIST.



**Rys. 4. Chromatogram i widmo masowe toluenu**

Źródło: opracowanie własne

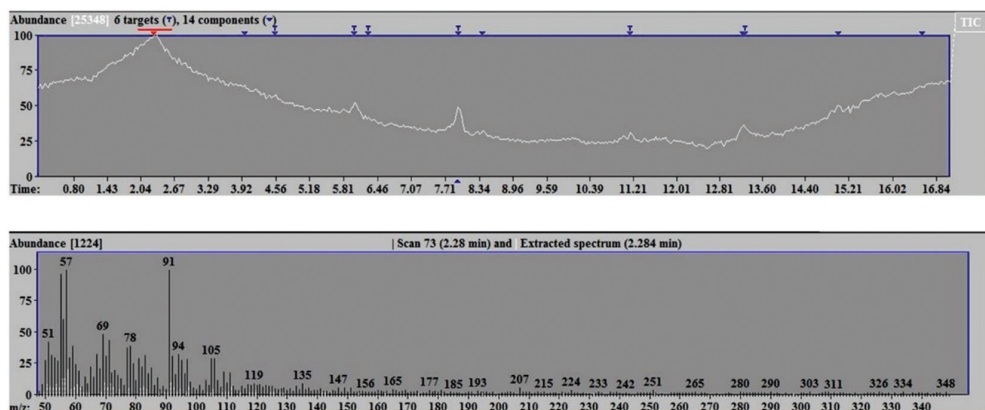
Dla próbki heptanu na widmie masowym (rys. 5) widoczne są trzy wyraźne sygnały. Największą intensywność mają jony o wartości  $m/z$  57, 71 i 100, co odpowiada cząsteczce heptanu. Potwierdzeniem powyższych założeń jest całkowita zgodność widma uzyskanego w trakcie analizy z widmem wzorcowym heptanu z biblioteki NIST.



**Rys. 5. Chromatogram i widmo masowe heptanu**

Źródło: opracowanie własne

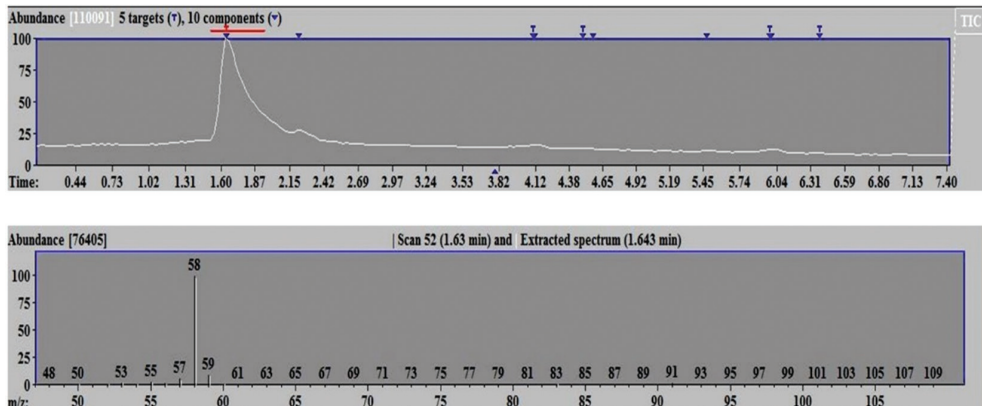
Dla próbki oktanu na chromatogramie (rys. 6) wyraźnie widać kilka nierozdzielnych sygnałów, co świadczyć może o braku możliwości rozdzielania chromatograficznego identyfikowanego związku w próbce. Na widmie masowym widoczne są sygnały od oktanu, jednak pojawia się dużo innych jonów, co powoduje, że identyfikacja jest utrudniona. Dokonanie analizy porównawczej przez program analizujący również nie powiodło się.



**Rys. 6. Chromatogram i widmo masowe oktanu**

Źródło: opracowanie własne

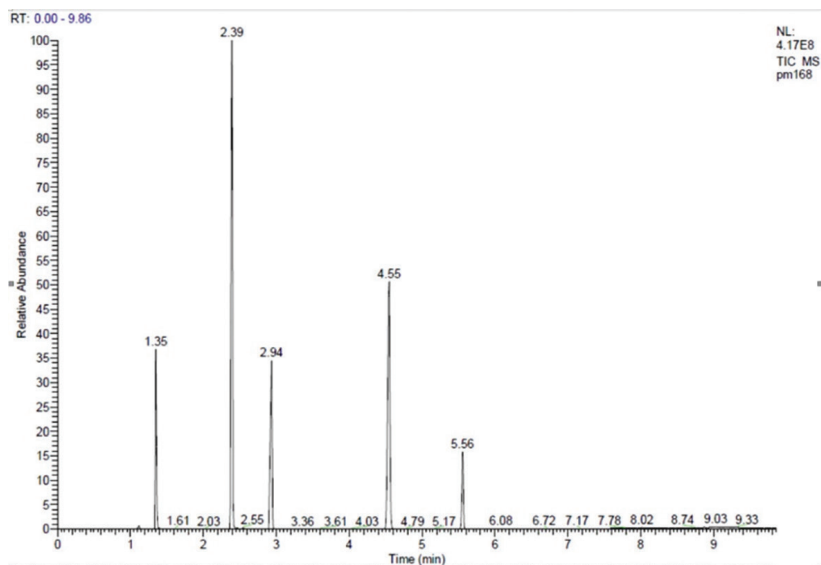
Dla próbki acetonu na widmie masowym (rys. 7) widoczny jest wyraźnie jeden sygnał o wartości  $m/z$  58, co odpowiada cząsteczce acetonu. Uzyskany wynik porównano z widmem wzorcowym acetonu zawartym w bibliotece NIST.



**Rys. 7. Chromatogram i widmo masowe acetonu**

Źródło: opracowanie własne

W kolejnym kroku analizy na chromatografie gazowym Finnigan Trace GC 2000 Series otrzymano chromatogramy mieszanin badanych próbek (rys. 8).



**Rys. 8. Chromatogram mieszaniny**

Źródło: opracowanie własne



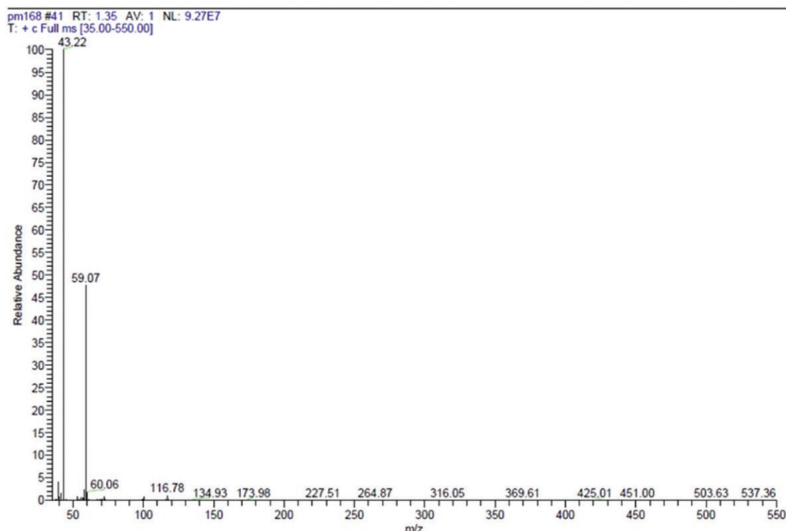
Na chromatogramie wyraźnie widać pięć sygnałów pochodzących od składników mierzonej mieszaniny wzorcowej. Czystość widma (na chromatografie pojawiły się tylko piki od składników) świadczy o prawidłowym rozdzieleniu mieszaniny. Kolejność rozdzielenia (czasy retencji) poszczególnych składników mieszaniny jest zgodny z kolejnością wzrostu temperatury wrzenia tych składników (tabela 1)

**Tabela 1. Zbiór wyników (porównanie czasów retencji z temperaturą wrzenia)**

Lp.	Substancja chemiczna	Czas retencji [min.]	Temperatura wrzenia [°C]
1	Aceton	1,35	56
2	Benzen	2,39	80
3	Heptan	2,94	98
4	Toluen	4,55	110
5	Oktan	5,56	125

Źródło: opracowanie własne

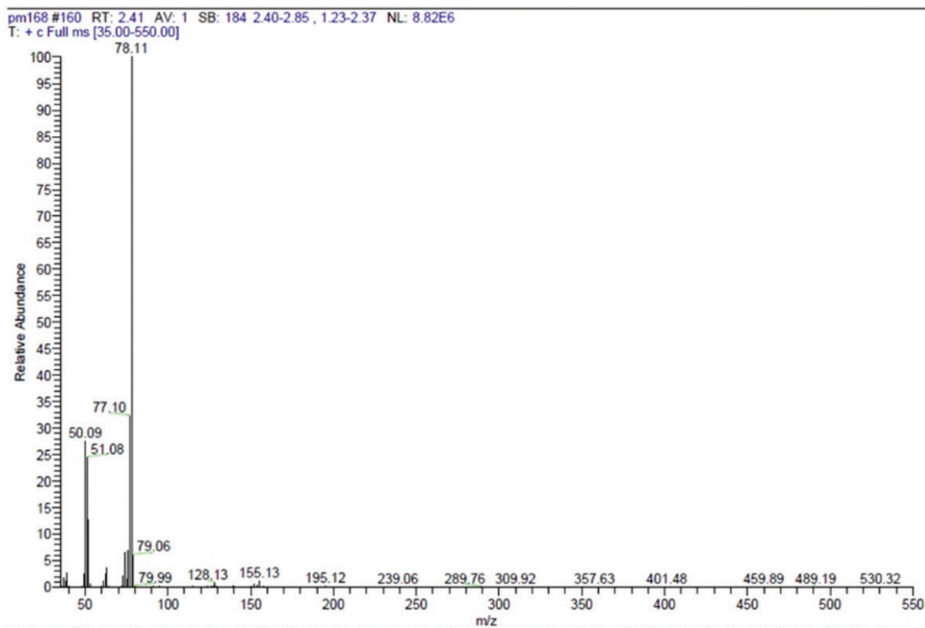
Na widmie masowym (rys. 9) widać jony molekularne o wartości 43 i 59. Pik o wartości 43 pochodzi od fragmentu jonu karboksymetylowego. Pik o wartości 59 pochodzi od całej cząsteczki acetonu. Charakterystyka widma MS jednoznacznie świadczy o tym, że analizowaną substancją jest aceton.



**Rys. 9. Widmo masowe acetonu**

Źródło: opracowanie własne

Na widmie masowym (rys. 10) wyraźnie widać jony molekularne o wartości 51, 78. Pik o wartości 51 pochodzi od fragmentu jonu ( $C_4H_2$ )\*. Pik o wartości 78 pochodzi od całej cząsteczki benzenu. Charakterystyka widma MS jednoznacznie świadczy o tym, że analizowaną substancją jest benzen.

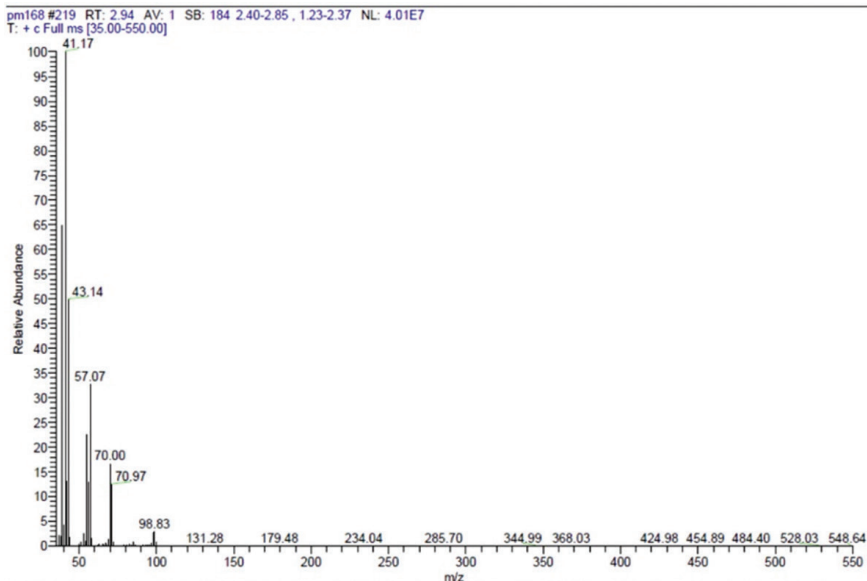


**Rys. 10. Widmo masowe benzenu**

Źródło: opracowanie własne

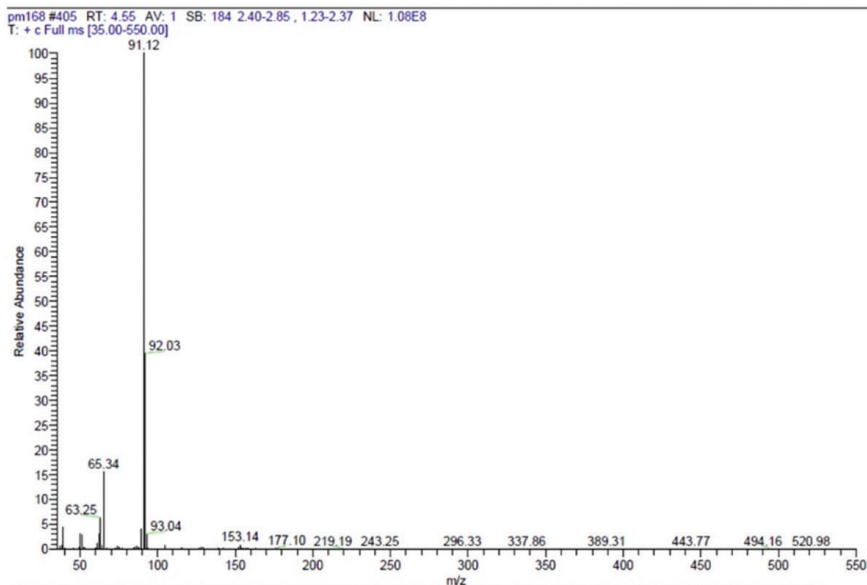
Na widmie masowym (rys. 11) wyraźnie widać jony molekularne o wartości 41, 43, 57, 70, 99 (98,83). Pik o wartości 41 i 43 pochodzi od fragmentu jonu ( $C_3H_4$ )\* oraz ( $C_3H_7$ )\*. Pik o wartości 57 pochodzi od fragmentu jonu ( $C_4H_9$ )\*. Pik o wartości 70 pochodzi od fragmentu jonu ( $C_5H_{10}$ )\*. Pik o wartości 99 pochodzi od całej cząsteczki heptanu. Charakterystyka widma MS jednoznacznie świadczy o tym, że analizowaną substancją jest heptan.

Na widmie masowym (rys. 12) wyraźnie widać jony molekularne o wartości 63, 65, 91, 93. Pik o wartości 63 pochodzi od fragmentu jonu ( $C_5H_3$ )\*. Pik o wartości 65 pochodzi od fragmentu jonu ( $C_5H_5$ )\*. Pik o wartości 91 pochodzi od fragmentu jonu ( $C_6H_5CH$ )\*. Pik o wartości 93 pochodzi od całej cząsteczki toluenu. Charakterystyka widma MS jednoznacznie świadczy o tym, że analizowaną substancją jest toluen.



**Rys. 11. Widmo masowe heptanu**

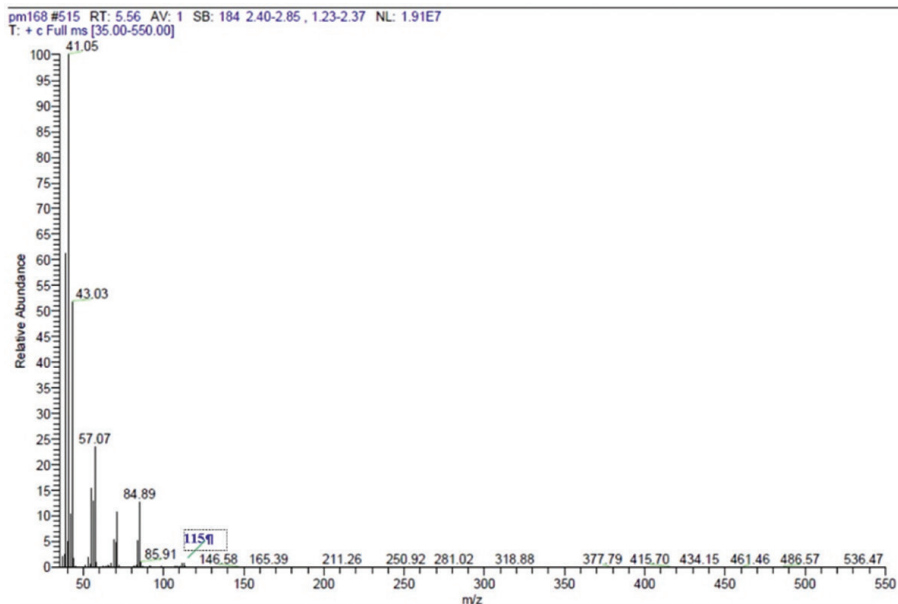
Źródło: opracowanie własne



**Rys. 12. Widmo masowe toluenu**

Źródło: opracowanie własne

Na widmie masowym (rys. 13) wyraźnie widać jony molekularne o wartości 41, 43, 57, 70, 85, 115. Pik o wartości 41 i 43 pochodzi od fragmentu jonu  $(C_3H_4)^+$  i  $(C_3H_7)^+$ . Pik o wartości 57 pochodzi od fragmentu jonu  $(C_4H_9)^+$ . Pik o wartości 70 pochodzi od fragmentu jonu  $(C_5H_{10})^+$ . Pik o wartości 85 pochodzi od fragmentu jonu  $(C_6H_{13})^+$ . Pik o wartości 115 pochodzi od całej cząsteczki oktanu. Charakterystyka widma MS jednoznacznie świadczy o tym, że analizowaną substancją jest oktan.



**Rys. 13. Widmo masowe oktanu**

Źródło: opracowanie własne

#### 4. Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że piki i czasy retencji uzyskane w stacjonarnym chromatografie z detekcją masową (GC-MS) dla poszczególnych składników mieszaniny wskazują na prawidłowy rozdział na poszczególne substancje użyte do przygotowania mieszanin. Efektu rozdziału nie uzyskano przy użyciu mobilnego aparatu firmy Bruker E<sup>2</sup>M, dlatego wykonano analizę pojedynczych składników badanej mieszaniny. Brak możliwości wykonania analizy mieszaniny był spowodowany faktem zastosowania przystawki chromatograficznej z fabrycznie zamontowaną kolumną, która nie zawsze ma możliwość rozdzielenia mieszaniny. Co więcej, z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie mobilnego spektrometru masowego E<sup>2</sup>M Bruker z przystawką masową

daje najlepsze (wiarygodne) wyniki tylko dla substancji czystych, a nie ich mieszanin. Uzyskane wyniki, które zostały przeanalizowane na podstawie danych teoretycznych oraz baz danych, posłużyły do identyfikacji substancji badanej.

Porównując wyniki uzyskane za pomocą mobilnego GC-MS (E<sup>2</sup>M Bruker) oraz stacjonarnego GC-MS Firmy Thermo, stwierdzono, że technika stacjonarna była efektywniejsza w porównaniu do techniki mobilnej. Ograniczenie techniki mobilnej było spowodowane umieszczeniem tzw. uniwersalnej kolumny GC, przy pomocy której nie jest możliwe wykonanie prawidłowego rozdziału nieznanymi mieszanin.

## Literatura

- [1] Dmochowska A., Skuneczny K., Polańczyk A., Jarosz W., Ciuka-Witrylak M., *Zagrożenia wynikające z emisji pyłu zawieszzonego z liniowych źródeł komunikacji*, „Zeszyty Naukowe SGSP” 2018, nr 68 (4), s. 51–80.
- [2] Polańczyk A., Salamonowicz Z., Dmochowska A., Makowski R., *Numerical Modeling of Dispersion Process for Different Density of Gas Mixtures-2d and 3d Numerical Approach*, „Zeszyty Naukowe SGSP” 2018, nr 66 (2), s. 23–38.
- [3] Polańczyk A., Majder-Łopatka M., Ciuka-Witrylak M., Matuszkiewicz R., *Zastosowanie specjalistycznych mobilnych urządzeń do identyfikacji substancji niebezpiecznych w miejscu zdarzenia*, „Zeszyty Naukowe SGSP” 2019, nr 69 (1), s. 49–58.
- [4] Polańczyk A., Majder-Łopatka M., Jarosz W., Matuszkiewicz R., *Application of the Regression Function for the Descriptio of Sorption Process*, „Zeszyty Naukowe SGSP” 2018, nr 66 (2), s. 39–48.
- [5] Dmochowska A., Polańczyk A., Jarosz W., Ciuka-Witrylak M., Matuszkiewicz R., *Zagrożenia związane z pyłem zawieszonym na terenie przyległym do zamkniętego składowiska odpadów komunalnych*, „Zeszyty Naukowe SGSP” 2019, nr 69 (1), s. 7–18.
- [6] Polańczyk A., Dmochowska A., Salamonowicz Z., Jarosz W., *Przewidywanie zasięgu stref zagrożenia dla wycieku amoniaku z przemysłowej instalacji chłodniczej*, „Zeszyty Naukowe SGSP” 2019, nr 69 (1), s. 37–47.
- [7] Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [8] Komorowicz I., Hanc A., Lorenc W., Baralkiewicz D., Falandysz J., Wang Y., *Arsenic speciation in mushrooms using dimensional chromatography coupled to ICP-MS detector*, “Chemosphere” 2019, 233, s. 223–233.