

dr Anna Dmochowska

mł. bryg. dr inż. Małgorzata Majder-Łopatka

mł. bryg. dr inż. Zdzisław Salamonowicz

kpt. mgr inż. Rafał Matuszkiewicz

Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego

Szkoła Główna Służby Pożarniczej

Substancje niebezpieczne jako zagrożenia identyfikowane dzięki spektroskopii ramanowskiej i w podczerwieni

Abstrakt

Duże postępy w dziedzinie spektroskopii laserowej pozwalają na szybkie zidentyfikowanie substancji niebezpiecznej. W podjętych badaniach porównano skuteczność działania dwóch spektrometrów – StreetLab Mobile i Mobile-IR. W celu porównania pracy obu urządzeń zestawiono jakość trafień wykonanych przy ich użyciu, wykorzystując do tego 12 substancji. Otrzymano 83% prawidłowych identyfikacji. Jest to wysoki odsetek, dzięki któremu czas podjęcia decyzji dotyczących dalszych działań ratowniczych oraz wprowadzenia odpowiednich procedur ulega skróceniu.

Słowa kluczowe: spektroskopia ramanowska i w podczerwieni, identyfikacja substancji, spektroskopy mobilne

Hazardous Substances as Hazards Identified by the Raman and Infrared Spectrometry

Abstract

The great advances in the field of the laser spectroscopy allow the quick identification of a dangerous substance. In the undertaken studies, the effectiveness effects of two StreetLab Mobile and the Mobile-IR spectrometers were compared. In order to compare the work of both devices, the quality of hits made with their use was compared, using at the same time 12 substances. This gives 83% correct answers to the question concerning the substance we are dealing with. This is a high percentage, which shortens the decision-making time for the further rescue operations and at the same time the introduction of appropriate procedures.

Keywords: the Raman and infrared spectrometry, substance identification, mobile spectroscopes

Wstęp

Spektroskopia laserowa należy do bardzo szybko rozwijających się dziedzin nauki. Wykorzystanie jej wraz z rozbudowanymi bazami danych, a także użycie metod szybkiego przetwarzania, powoduje pozyskanie nowych, szybkich i skuteczniejszych metod identyfikacyjnych substancji niebezpiecznych. Wcześniejszy pobór próbek takich substancji przez specjalistyczny personel, ich zabezpieczenie i transport oraz identyfikacja pochłaniały wiele czasu. Wpływało to na wydłużenie podejmowania decyzji dotyczących neutralizacji badanej substancji niebezpiecznej, wydłużenie akcji i zwiększenie jej kosztów. Rozwój technologii, w tym miniaturyzacja, spowodowały, że urządzenia mobilne dostępne obecnie są wystarczająco niewielkie, dzięki czemu mogą być transportowane na znaczne odległości i wykorzystywane do identyfikacji pobranej substancji. Problemem wydaje się koszt zakupu wystarczająco rozbudowanych baz danych substancji niebezpiecznych oraz koszt szkolenia odpowiednio dużej liczby funkcjonariuszy jednostek ratowniczych [2, 11].

W artykule porównano wyniki pracy mobilnych spektrometrów: ramanowskiego i w podczerwieni, stosowanych obecnie w jednostkach ratowniczych do identyfikacji substancji niebezpiecznych.

Spektroskopia ramanowska i w podczerwieni

Spektroskopia odnosi się do dużej ilości różnych technik wykorzystywanych do badania struktury materii przy użyciu promieniowania elektromagnetycznego przez obserwację i analizę rozkładu energii powstałej na skutek emisji, absorpcji lub rozproszenia przez dany obiekt fizyczny [1, 3]. Na rys. 1 przedstawiono uproszczony schemat oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z próbką.

Dla zobrazowania efektu Ramana bierze się pod uwagę oddziaływanie światła z materią, korzystając z klasycznej teorii ruchu falowego. Amplitudę pola elektrycznego, indukowanego przez padającą falę światła o częstotliwości ν_0 , można zapisać jako:

$$E(t) = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (1)$$

gdzie:

$E(t)$ – amplituda pola elektrycznego,

E_0 – indukcja pola elektrycznego [$\frac{V}{cm^{-1}}$],

ν_0 – częstotliwość lasera,

t – czas.

Pole to wytwarza w ośrodku polarnym moment dipolowy, gdzie α nazywany jest współczynnikiem polaryzowalności.

$$P = \alpha E \quad (2)$$

$$P = \alpha(E_0 \cos 2\pi\nu_0 t) \quad (3)$$

gdzie:

α – współczynnik polaryzowalności,

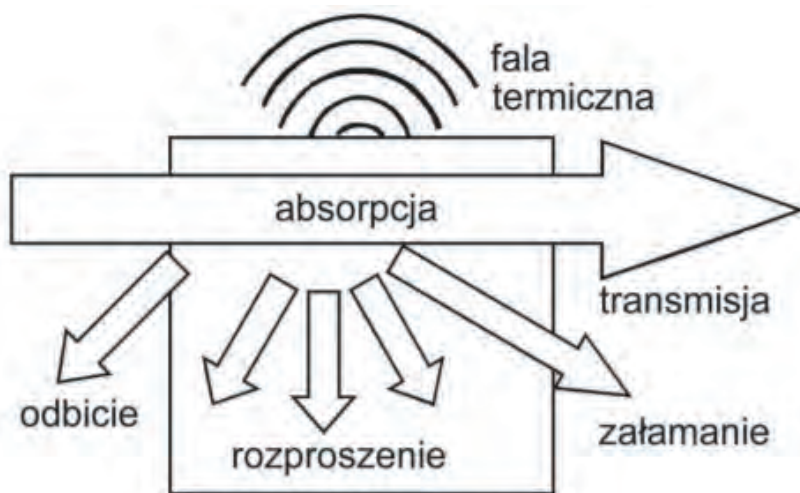
E – pole elektryczne,

P – polaryzacja [$\frac{V}{cm^{-1}}$],

E_0 – indukcja pola elektrycznego [$\frac{V}{cm^{-1}}$],

ν_0 – częstotliwość lasera,

t – czas.



Rys. 1. Uproszczony schemat oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z próbką

Źródło: [3]

Każda materia mająca temperaturę wyższą od zera bezwzględnego posiada określone drgania własne. Dla jednego modelu relacje czasu od drgań o częstotliwości ν_m można zapisać jako:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \quad (4)$$

gdzie:

q_0 – amplituda drgań,
 ν_m – częstotliwość drgań,
 t – czas.

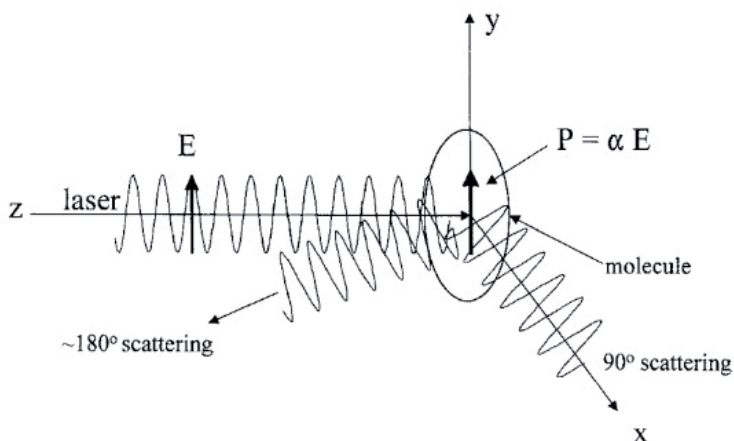
Dla małych amplitud drgań (q_0) współczynnik polaryzowalności (α) można zapisać w postaci równania (5):

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q + \dots \quad (5)$$

gdzie:

α_0 – człon zerowego rzędu w regule Taylor'a,
 q – stan normalny wibracji (oscylacji),
 α – współczynnik polaryzowalności.

Na rys. 2 przedstawiono schemat rozproszenia światła.



Rys. 2. Rozproszenie światła w różnych kierunkach w indukowanej chmurze elektronowej

Źródło: [9]

Podstawiając równanie drgań własnych (q) z równania (4) do równania (5), a następnie polaryzowalność (α) z równania (5) do równania (3) otrzymujemy:

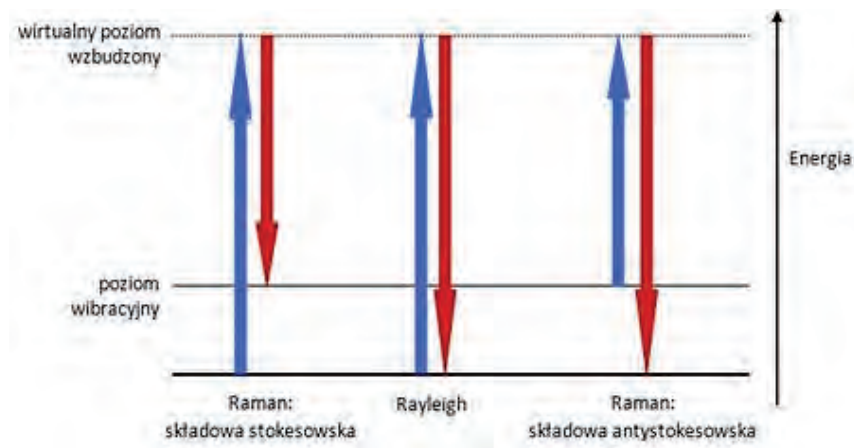
$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_o t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 E_0 \cos(2\pi \nu_o t) \cos(2\pi \nu_m t) \quad (6)$$

Stosując równanie tożsamości trygonometrycznej $\cos(a)\cos(b)=1/2[\cos(a+b)+\cos(a-b)]$, finalnie otrzymujemy równanie (7):

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_o t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 E_0 [\cos 0 \{2\pi(\nu_o + \nu_m)t\} + \cos \{2\pi(\nu_o - \nu_m)t\}] \quad (7)$$

Przy założeniu, że spolaryzowane elektrony będą emitować światło o częstotliwości ich drgań, światło rozproszone będzie w trzech częstotliwościach:

- 1) ν_o – pasmo Rayleigha, pierwszy człon równania (7) reprezentuje to pasmo, rozproszenie znajduje się na tej samej częstotliwości co laser i ma wielkość proporcjonalną do polaryzowalności (α) cząsteczki,
 - 2) $\nu_o + \nu_m$ – pasmo antystokesowe Ramana, drugi człon równania (7), pojawia się, gdy energia fotonu wiązki laserowej powiększona jest o energię fononu,
 - 3) $\nu_o - \nu_m$ – pasmo stokesowe Ramana, trzeci człon równania (7), pojawia się, gdy energia fotonu wiązki laserowej pomniejszona jest o energię fononu.
- Pasmo antystokesowskie pojawia się w widmie Ramana po przeciwległej stronie do pasma stokesowskiego w stosunku do pasma Rayleigha. Pasmo to ma zwykle niższą intensywność niż pasma stokesowskie (rys. 3).



Rys. 3. Poziomy energetyczne procesów rozproszenia światła wg Ramana

Źródło: [10]

Zarejestrowane widmo światła rozproszonego w spektroskopii ramanowskiej obrazuje się w funkcji Raman shift (jest to przesunięcie Ramana). Przedstawia ona różnicę światła rozproszonego i światła pobudzającego, wyrażoną jako różnicę liczb falowych wzorem (8):

$$\text{Ramanshift (cm}^{-1}\text{)} = \Sigma \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_R} \quad (8)$$

gdzie:

λ_0 – zmierzona długość fali promieniowania padającego,

λ_R – zmierzona długość fali promieniowania rozproszonego.

Spektroskopia w podczerwieni obejmuje zakres widma promieniowania elektromagnetycznego w przedziale liczb falowych 12500–10 cm⁻¹. Umownie podany przedział podzielony został na trzy zakresy:

- 1) NIR (ang. *near infrared*) – podczerwień bliska,
- 2) MIR (ang. *mid infrared*) – podczerwień środkowa,
- 3) FIR (ang. *far infrared*) – podczerwień daleka.

W środkowej części podczerwieni zauważono największy efekt wzbudzenia się drgań cząsteczek. Dlatego badanie MIR jest najczęściej wykorzystywane w analizie jakościowej (rys. 4).

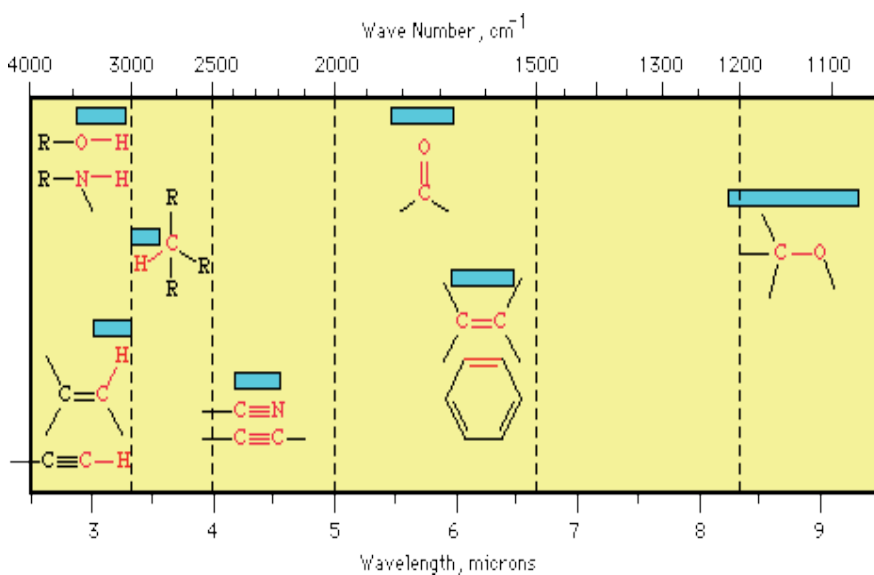
		liczba falowa [cm ⁻¹]	energia [kJ/mol]	detekcja
Podczerwień	NIR	12500 - 4000	155 - 42	nadtonów
	MIR	4000 - 400	42 - 4	drgań cząsteczek
	FIR	400 - 10	4 - 0,4	drgań sieci krystalicznej

Rys. 4. Widmo promieniowania podczerwonego

Źródło: [3]

Obecnie do pomiaru widm w podczerwieni stosuje się spektrometry z transformacją Fouriera, czyli tak zwane FT-IR, szczególnie do analiz w środkowej części podczerwieni. Promieniowanie elektromagnetyczne oddziałuje z materią przez wymianę energii. Całkowita energia cząsteczki jest rozbijana na różne jej rodzaje, które są powiązane z formami ruchu cząsteczek: translacyjną, rotacyjną, oscylacyjną i elektronową. Promieniowanie zakresu podczerwonego wzbudza oscylacyjny ruch atomów. Ponadto absorpcja promieniowania podczerwonego powoduje przejście na wyższe poziomy oscylacyjne. Nie wszystkie przejścia są jednak aktywne i mierzalne. Przejścia aktywne nazywane są przejściami dozwolonymi, muszą jednak spełnić regułę wyboru. W zakresie podczerwonym aktywne są tylko wzbudzenia cząsteczek polarnych, czyli wzbudzone są tylko te drgania, które zmieniają moment dipolowy cząsteczki. Liczba drgań w cząsteczce wynosi: nieliniowej : $3N - 6$, liniowej : $3N - 5$, gdzie N oznacza liczbę atomów w cząsteczce [4, 5, 6].

Na rys. 5 przedstawiono zakresy charakterystycznych częstotliwości w widmie IR.



Rys. 5. Zakresy charakterystycznych częstotliwości w widmie IR

Źródło: [5]

Charakterystyczne poziomy w widmie IR można podzielić na cztery grupy (tabela 1).

Tabela 1. Podział obszarów widma IR

obszar 1 ok. 4000–2500 cm^{-1}	obszar 2 ok. 2500–2000 cm^{-1}	obszar 3 ok. 2000–1500 cm^{-1}	obszar 4 poniżej 1500 cm^{-1}
N-H O-H C-H	$\text{C}\equiv\text{C}$ $\text{C}\equiv\text{N}$	C=O C=N C=C	zakres daktyloskopowy

Źródło: [3]

Obszar 4 nazywany jest zakresem daktyloskopowym lub *fingerprint region*. W zakresie tym można znaleźć wiele pojedynczych drgań z każdej grupy. Widmo IR tego zakresu wykorzystywane jest do porównania ze związkiem wzorcowym. *Fingerprint region* stanowi potwierdzenie identyczności badanej próbki ze wzorcem [8, 12].

Spektrofotometr ramanowski StreetLab Mobile jest lekki i mobilny. Obudowa została wykonana z trwałego, odpornego na gorąco i substancje toksyczne materiału, zabezpieczona antypoślizgową i zarazem amortyzującą w razie uderzenia grubą warstwą gumową. [7]

Na rysunkach 6 a, b, c, d przedstawiono to urządzenie wraz z obudową.



a



b



c



d

Rys. 6 a, b, c, d – StreetLab Mobile

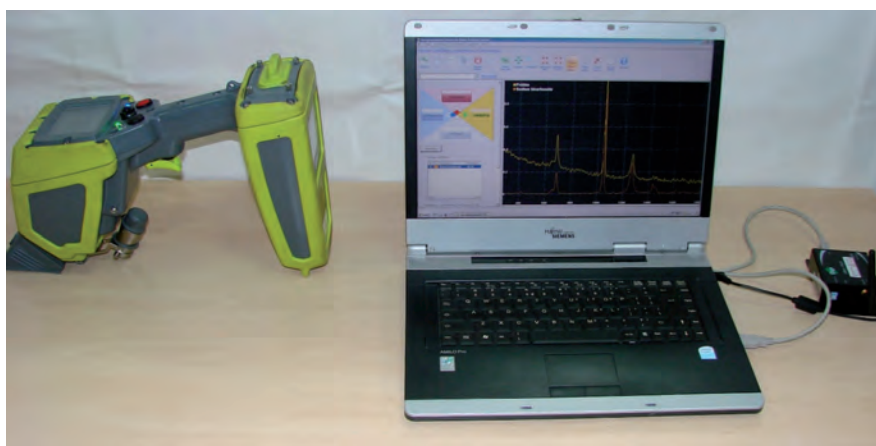
Źródło: [13]



Rys. 7. Fiolki do pobierania próbek

Źródło: [13]

Do wykonania badania należy pobrać próbkę, np. do szklanej 4 ml fiolki załączonej do zestawu (rys. 7). Wystarczy w 1/8 wypełnić tę fiolkę dla próbek stałych, natomiast dla ciekłych – w 1/4 objętości. W przypadku próbek sypkich używamy woreczków zamykanych strunowo dołączonych do zestawu – do badania wystarczy 100 mg substancji. Spektrometr pozwala na wykonanie badania bezpośrednio na substancję lub przez jasny, bezbarwny pojemnik. Urządzenie analizuje próbkę i porównuje jej widmo z dostępnymi w bibliotece – wg znalezionych dopasowań. Jeśli są dostępne, można wybrać również podstawowe dane dotyczące wskazanej substancji. Zestaw StreetLab Mobile wyposażony jest w modem, który pozwala na zdalne dokonanie analizy. Pozwala to zminimalizować czas przebywania ratownika w strefie niebezpiecznej oraz zmniejsza ryzyko narażenia na utratę zdrowia na wypadek wybuchu. Funkcja Wireless (bezprzewodowy) dostępna jest po zainstalowaniu na komputerze oprogramowania z płyty CD (rys. 8).



Rys. 8. Spektrometr StreetLab Mobile w konfiguracji do badania zdalnego przez oprogramowanie w komputerze

Źródło: [13]

Przenośny spektrometr podczerwieni Mobile-IR jest spektrometrem FT-IR przeznaczonym do kontroli jakości i analizy materiałów w dowolnym miejscu. Zasilany jest wbudowaną, niezależną od zasilania zewnętrznego baterię.

Na rys. 9 i 10 przedstawiono ten spektrofotometr wraz z obudową.



Rys. 9. Spektrometr Mobile-IR w konfiguracji transportowej

Źródło: [13]

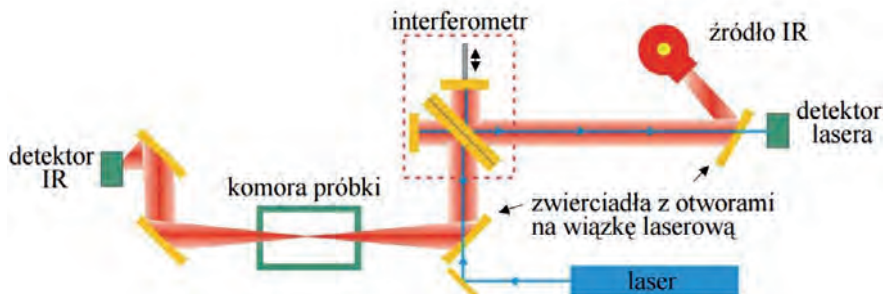


Rys. 10. Spektrometr Mobile-IR widok na panel przedni

Źródło: [13]

Spektrometr wbudowany jest w solidną i trwałą walizkę, zaopatrzoną w dwa zamki oraz solidną, bezpieczną rączkę transportową. Obudowę spektrometru zrobiono z polipropylenu. Całość wykonana jest w zabezpieczeniu przeciwwstrząsowym i zapobiegającym wilgoci. Spektrometr podczerwieni Mobile-IR posiada w swojej budowie interferometr ROCKSOLID, który

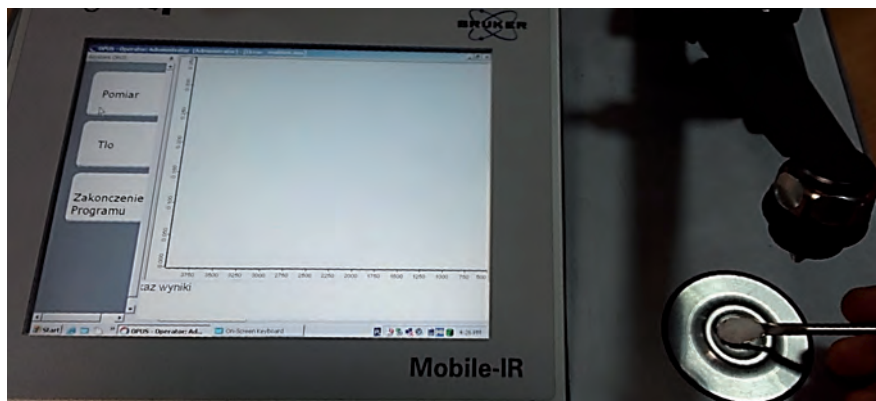
zwiększa jakość dopasowań widm. Wyposażenie urządzenia w interferometr nazywane jest transformą furierowską. W urządzeniu tym zastosowano laser oraz detektor DTGS. Schemat budowy przedstawiono na rys. 11.



Rys. 11. Schemat budowy spektrometru z modyfikacją Furiera

Źródło: [6]

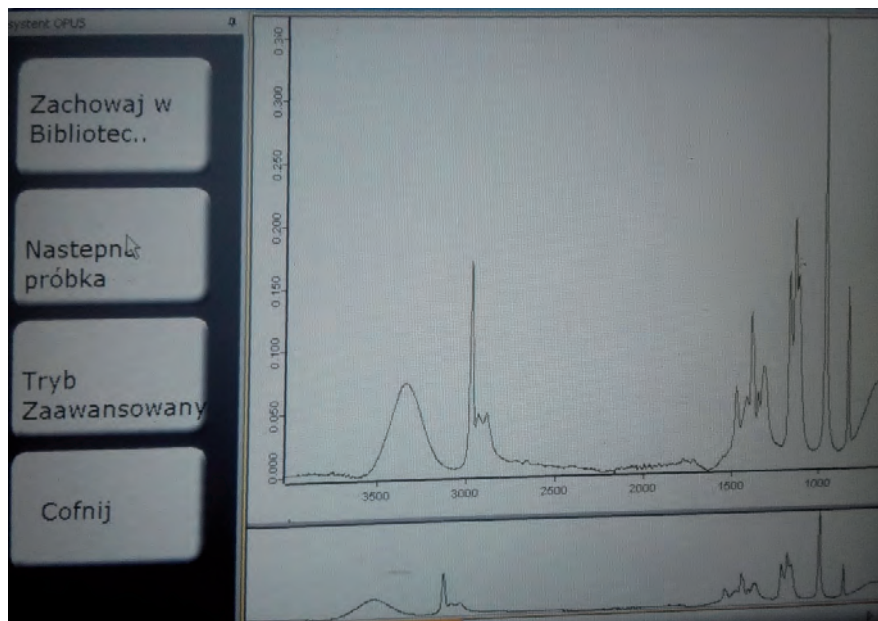
Obsługa urządzenia w trybie użytkownika jest intuicyjna i bardzo prosta. W celu zbadania próbki należy wykonać pomiar tła, a następnie umieścić badaną substancję na kryształ ATR i docisnąć ramię. Na rys. 12 przedstawiono pulpit operatora.



Rys. 12. Pulpit operatora

Źródło: [13]

Urządzenie analizuje próbkę, a następnie porównuje jej widmo z biblioteką. Określa również prawdopodobną jakość trafień w promilach. Do badania wystarcza ok. 1 ml badanego płynu lub 150 mg, jeśli próbka jest w stanie stałym. Na rys. 13 pokazano ekran z widmem analizowanej próbki.



Rys. 13. Oprogramowanie Opus-Expert spektrometru Mobile-IR

Źródło: [13]

Operator, po wybraniu jednego z otrzymanych wyników, może wyświetlić widmo, porównać z widmem z biblioteki oraz wykonać kilka operacji związanych z przetwarzaniem, skalowaniem i nakładaniem widm.

Porównanie funkcji użytkowych spektrometru Ramana oraz spektrometru IR

Obydwa spektrometry są stosunkowo niewielkich rozmiarów w porównaniu do ich laboratoryjnych odpowiedników. Są mobilne, łatwe w transporcie, wykonane w zabezpieczeniu przeciwwstrząsowym. Spektrometr StreetLab Mobile jest o 12 kg lżejszy. Spektrometr podczerwieni posiada wbudowaną baterię, natomiast spektrometr Ramana – wymienne baterie dołączone do zestawu, dzięki którym urządzenie może pracować niemal cztery razy dłużej. Zestaw StreetLab Mobile zawiera ładowarkę sieciową i samochodową. Modem pozwala na zdalne sterowanie, bez konieczności dłuższej ekspozycji ratownika w strefie niebezpiecznej. Dołączone fiolki ułatwiają pobieranie i zabezpieczenie próbek. Spektrometr Mobile-IR wyposażony został w większy 8,4” ekran LCD o rozdzielczości 800 × 600 pikseli z funkcją dotykową, dzięki

czemu wyświetlane komunikaty są dobrze widoczne i przejrzyste. Obydwa urządzenia zabezpieczone są przed wilgocią i można je dekontaminować. Oprogramowanie dołączone do spektrometru podczerwieni pozwala na rozróżnianie substancji w mieszaninie przez odejmowanie widm z biblioteki. Program przygotowuje automatycznie raport na temat zmierzonego widma z podstawowymi informacjami, które można wysłać do specjalistów. Spektrometr StreetLab Mobile daje jedynie możliwość wysłania zmierzonego widma. Baza danych spektrometru Ramana posiada 10 600 widm, natomiast biblioteka spektrometru podczerwieni to blisko 30 000 widm substancji. W bibliotekach obu spektrometrów są: substancje toksyczne, materiały wybuchowe, leki, pestycydy, rozpuszczalniki, węglowodory [6, 7].

Metodyka i wyniki badań

Badania miały na celu uzyskanie odpowiedzi, w jakim stopniu spektroskopia Ramana oraz spektroskopia w podczerwieni mogą być przydatne w identyfikacji substancji niebezpiecznych. Porównano jakość trafień zbadanych substancji z danymi dostępnymi w bazach. W celu porównania pracy obu urządzeń zestawiono jakość trafień wykonanych z ich użyciem, wykorzystując przy tym 12 substancji: kwas askorbinowy, aceton, mocznik, glukozę, kwas octowy 80%, etanol ok. 40%, izopropanol, węglan potasu, sodę kaustyczną, benzynę, amoniak, chlorek amonu. Próbkę zostały przygotowane do badań w sposób zgodny z instrukcjami poszczególnych spektrometrów. W StreetLab Mobile próbki zostały umieszczone w fiolkach SLM, natomiast w Mobile-IR próbki po kolei trafiały na kryształ ATR, który po każdym badaniu był dokładnie czyszczony ściereczkami nawilżanymi alkoholem. Za każdym razem wykonywano też nowy pomiar tła.

W tabeli 3 zestawiono wyniki badań.

Otrzymane wyniki badań pokazują jak pomocne w podejmowaniu decyzji w trakcie działań ratowniczo-gaśniczych są przedstawione w artykule spektrometry. W 10 na 12 przypadków, jedno z urządzeń wskazało właściwie badaną substancję, co daje 83% prawidłowych trafień. Pozwala to na skrócenie czasu podjęcia decyzji co do dalszych działań ratowniczych. Rozpatrując osobno spektrometry, to Mobile-IR w czterech przypadkach znalazł dopasowania. Jest to jedynie 33% z badanych substancji. Jednak w każdym z przypadków, gdy urządzenie wyświetliło nazwę substancji, okazała się ona prawidłowa. StreetLab Mobile w 11 przypadkach znalazł dopasowania, co stanowi ponad 91% wszystkich badanych substancji.

Tabela 2. Wyniki badań 12 próbek obydwoma spektrometrami

Lp.	Nazwa badanej substancji	StreetLab Mobile			Mobile-IR		
		Znalezione dopasowania	Jakość trafień	Prawidłowość określenia substancji	Znalezione dopasowania	Jakość trafień	Prawidłowość określenia substancji
1.	Kwas askorbinowy	L-ascorbic acid	95/100	Prawidłowe	1. Ascorbic acid 2. Ascorbic acid in KBR	1. 960/1000 2. 771/1000	Prawidłowe
2.	Aceton	1. Bromian sodu 2. Aceton	1. 98/100 2. 97/100	1. Nieprawidłowe 2. Prawidłowe	Brak	Brak	Brak
3.	Mocznik	Mocznik	99/100	Prawidłowe	Urea	996/1000	Prawidłowe
4.	Glukoza	1. Splenda (słodzik) 2. Bromotri-chlorometan	1. 98/100 2. 56/100	1. Nieprawidłowe 2. Nieprawidłowe	D – Glucose	989/1000	Prawidłowe
5.	Kwas octowy 80%	Kwas octowy	98/100	Prawidłowe	Brak	Brak	Brak
6.	Etanol 40%	Alkohol etylowy	99/100	Prawidłowe	Brak	Brak	Brak
7.	Izopropanol 99%	Izopropanol	99/100	Prawidłowe	Isopropyl alcohol IPA	996/1000	Prawidłowe
8.	Węglan potasu	Węglan potasu	99/100	Prawidłowe	Brak	Brak	Brak
9.	Soda kaustyczna	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak	Brak
10.	Benzyna	Benzyna RF-A	96/100	Prawidłowe	Brak	Brak	Brak
11.	Amoniak	1. n-winylo karbazol 2. Beztłuszczowe mleko w proszku	1. 52/100 2. 50/100	1. Nieprawidłowe 2. Nieprawidłowe	Brak	Brak	Brak
12.	Chlorek amonu	1. Chlorek amonowy 2. Beztłuszczowe mleko w proszku	1. 76/100 2. 51/100	1. Prawidłowe 2. Nieprawidłowe	Brak	Brak	Brak

W 9 na 11 przypadków urządzenie wskazało właściwie nazwę badanej próbki, daje to ok. 81% skuteczności prawidłowego rozpoznawania widma substancji. Natomiast w blisko 20% przypadkach spektrometr ten wskazał błędnie badaną próbkę. W przypadku glukozy, wg StreetLab Mobile wskazania wykazały obecność splend (słodzik). Jest to substancja pokrewna, co można uznać za mały błąd. Jeżeli chodzi o amoniak, to urządzenie wskazało n-winylo-karbazol, co skutkowałoby podjęciem błędnych decyzji. Natomiast ze względu na niską jakość trafienia, należy zachować czujność, czy spektrometr wskazał poprawnie badaną próbkę. Obydwa urządzenia nie podały żadnych dopasowań w przypadku sody kaustycznej w stanie stałym. Cząsteczka tej substancji ma silne wiązania i należałoby zbadać jej roztwór wodny, aby uzyskać silniejsze widmo.

Podsumowanie i wnioski

Badane spektrometry Ramana i podczerwieni są mobilnymi wersjami swoich laboratoryjnych odpowiedników. StreetLab Mobile jest mniejszy i lżejszy od Mobile-IR. Posiada w zestawie moduł WI-FI, który po podłączeniu do komputera daje możliwość pracy zdalnej. Baza danych spektrometru Ramana to 10 600 widm substancji. Mobile-IR jest spektrometrem i komputerem w jednym urządzeniu. Pozwala na manipulacje widmem, np. przesunięcie, odejmowanie oraz na tworzenie automatycznego raportu o badanej próbce. Odejmovanie widm jest przydatne w przypadku mieszanin. Baza danych spektrometru podczerwieni wynosi 30 000 widm. Badane urządzenia wykonane są w technologii wstrząsoodpornej oraz charakteryzują się wodoszczelnością. Można je dekontaminować wodą. Oba spektrometry są intuicyjne w obsłudze z poziomu użytkownika. Wyszkolenie podstawowego operatora obu urządzeń trwa kilka godzin. Natomiast wyszkolenie administratora obu urządzeń jest procesem długotrwałym i wymaga od operatora doksztalcenia i poświęcenia dużo czasu na doskonalenie technik poboru próbek oraz administrowanie bazą danych. Badania próbek wykonane spektrometrami Mobile-IR i StreetLab Mobile pokazały, że urządzenia, działając we współpracy, dały 83% prawidłowych dopasowań.

Literatura

- [1] Brożek-Płuska B., *Analiza instrumentalna II*, PŁ, Łódź 2015.
- [2] Czopek K., Zazulak M., *Notatki w internecie. Wstęp do fizyki atomowej i kwantowej*, AGH, Kraków 2006.
- [3] Dębczak A., Ryczkowski J., *Spektroskopia IR w badaniach absorbentów i katalizatorów*, UMCS, Lublin 2010.
- [4] Drożdż B., Tarsa M., Żylewski M., *Spektroskopia IR*, UJ, Kraków 2011.
- [5] Dubis A., *Interpretacja IR*, UB, Białystok 2008.
- [6] Instrukcja obsługi Spektrometru Mobile-IR.
- [7] Instrukcja obsługi spektrometru StreetLab Mobile.
- [8] Kasprowicz M., *Agrofizyka wykład V*, UR, Kraków 2009.
- [9] Łapsa K., *Badanie optycznych widm emisyjnych*, Politechnika Poznańska, Poznań 2009.
- [10] McCreery R. L., *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, Wydanie 157, New York 2005.
- [11] Nykiel P., *Spektroskopia Ramana: nowoczesna technika w diagnostyce medycznej i analizie biochemicznej*, WUM, Warszawa 2013.
- [12] Wrosz P., *Zastosowanie spektroskopii bliskiej podczerwieni i klasycznej podczerwieni w analizie jakościowej i ilościowej surowców w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym*, PG, Gdańsk 2012.
- [13] Zefert J., *Analiza możliwości wykorzystania spektrometrii ramanowskiej oraz spektroskopii podczerwieni do identyfikacji substancji niebezpiecznych*, praca dyplomowa, 2017.