

dr inż. Andrzej Polańczyk
mł. bryg dr inż. Małgorzata Majder-Łopatka
kpt. mgr inż. Małgorzata Ciuka-Witrylak
kpt. mgr inż. Rafał Matuszkiewicz

Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego
Szkoła Główna Służby Pożarniczej

Zastosowanie specjalistycznych mobilnych urządzeń do identyfikacji substancji niebezpiecznych w miejscu zdarzenia

Abstrakt

Postęp cywilizacji prowadzi często do powstawania zagrożeń związanych z wyciekiem substancji niebezpiecznych. W celu zabezpieczenia miejsca zdarzenia angażowana jest Państwowa Straż Pożarna. Ratownicy przybywający na miejsce zdarzenia nie mają świadomości, z jaką substancją mają do czynienia. Z tego względu bardzo ważny jest aspekt identyfikacji nieznaną substancji zarówno pod względem jakościowym, jak i ilościowym. Celem niniejszych badań była ocena możliwości wykorzystania dwóch mobilnych urządzeń analitycznych stosowanych przez Państwową Straż Pożarną do identyfikacji wybranych substancji niebezpiecznych.

W warunkach laboratoryjnych przygotowano cztery substancje, czyli alkohol metylowy, amoniak, epichlorohydrynę oraz proszek czyszczący, które następnie identyfikowano przy pomocy dwóch mobilnych urządzeń analitycznych – StreetLab Mobile i Mobile IR, które to urządzenia wykorzystują odpowiednio spektroskopię Ramana i podczerwień (IR).

W przypadku alkoholu metylowego oraz epichlorohydryny oba urządzenia wykryły analizowaną substancję. W przypadku amoniaku, a także proszku czyszczącego, żadne z zastosowanych urządzeń nie wykryło analizowanej substancji. Urządzenie StreetLab w przypadku amoniaku wykrył kwas 4-hydroksyfenoksyoctowy.

Zaobserwowano, iż w przypadku wysokiego rozcieńczenia próbek brak jest możliwości ich identyfikacji, co było pokazane na przykładzie 25% roztworu amoniaku do wody.

Słowa kluczowe: spektroskopia Ramana, identyfikacja substancji, mobilne urządzenia analityczne

Use of Special Mobile Devices to Identify Hazardous Substances on the Incident Site

Abstract

The progress of civilization often leads to incidences of leakage of dangerous substances which involve the State Fire Service to secure the incident site. However, rescuers arriving at the spot are unaware of what substance was splatted. For this reason, it is important to identify the unknown substance both qualitatively and quantitatively.

The aim of the research was to assess the possibility of using two mobile analytical devices used by the State Fire Service to identify selected hazardous substances.

In the laboratory conditions 4 substances were prepared, i.e. methyl alcohol, ammonia, epichlorohydrin, cleaning powder, which were then identified with two mobile devices, i.e. StreetLab Mobile and Mobile IR, which use the Raman spectroscopy and the infrared (IR).

In case of methyl alcohol and epichlorohydrin, both devices detected the substance. In case of ammonia, as well as in the cleaning powder, none of the tested devices detected them. What is more, the StreetLab detected 4-hydroxyphenoxyacetic acid instead of ammonia.

Both devices, which use the phenomenon of the Raman spectroscopy and the infrared IR, are used to analyze unknown compounds in chemical and ecological rescue in the State Fire Service. It was observed that in case of high dilution of samples both devices were not able to identify the tested substance or the results were incorrect. Moreover, the lack of detection of high-dilution samples was observed, as exemplified by the comparison of 25% solution of ammonia to water.

Keywords: Raman spectroscopy, identification of substances, mobile analytical devices

Wstęp

Do zadań ratownictwa chemicznego i ekologicznego należy m.in. planowanie, organizowanie, a także czynności zmierzające do ograniczenia lub całkowitej likwidacji zagrożeń stwarzanych przez substancje niebezpieczne. Zasady te pozwalają zapewnić odpowiedni poziom gotowości operacyjnej. Strażak na miejscu zdarzenia powinien m.in.: dokonać pomiaru stężenia substancji niebezpiecznych, rozpoznać zagrożenie, ocenić jego rozmiar, przewidzieć dalszy rozwój sytuacji oraz skutków dla ludzi i środowiska. Ratownicy powinni wyznaczyć strefy niebezpieczne, pobrać w bezpieczny sposób próbki substancji gazowych, stałych lub ciekłych, następnie zidentyfikować

je w zakresie jakościowym i ilościowym, a także określić sposób ich neutralizacji [1]. Wiedza na temat właściwości analizowanych substancji jest niezbędna w prowadzeniu działań w zakresie ratownictwa chemiczno-ekologicznego. Klasyfikacja substancji niebezpiecznych wskazuje na zagrożenie, które może wystąpić podczas ich stosowania [2].

W analizie substancji chemicznych stosowane są różne techniki pomiarowe, m.in. spektroskopia Ramana oraz spektroskopia IR [3]. W zależności od analizowanego materiału niektóre substancje mogą ujawnić się jako pasmo aktywne w spektroskopii IR, natomiast inne w widmie Ramana [4]. Celem przedmiotowych badań była ocena możliwości wykorzystania obu wspomnianych wcześniej urządzeń przez Państwową Straż Pożarną w identyfikacji wybranych substancji niebezpiecznych [5].

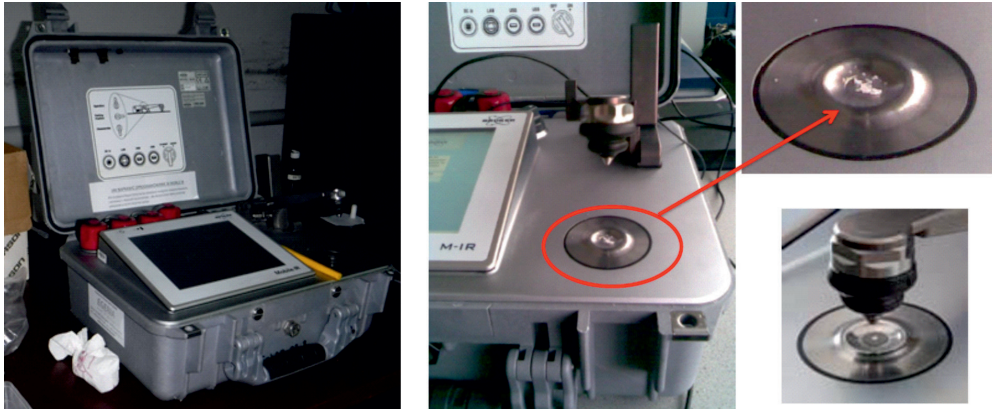
1. Metodyka badań

W warunkach laboratoryjnych przeanalizowano działanie dwóch urządzeń – mobilnego spektrometru podczerwieni (Mobile IR) oraz mobilnego spektrometru Ramana (StreetLab). Urządzenie M-IR jest przenośnym spektrometrem FT-IR przeznaczonym do kontroli jakości i analizy materiałów na miejscu (rys. 1). Spektrometr pozwala uzyskać widma ciał stałych, płynnych, a także past. Za pomocą zintegrowanego oprogramowania spektroskopowego OPUS/Mentor możliwa jest analiza nieznannej substancji na podstawie widma podczerwieni i porównanie wyniku pomiaru z widmami przechowywanymi w bibliotece. Czas trwania pomiaru zależy od rodzaju badanej substancji, a także liczby widm znajdujących się w bibliotece. Po wykonanej analizie, urządzenie każdorazowo wyświetla wynik wraz z kartą bezpieczeństwa chemicznego z baz danych NIOSH (ang. *National Institute for Occupational Safety and Health*). W informacji otrzymanej z urządzenia użytkownik uzyskuje również numer rejestru CAS (ang. *Chemical Abstracts Service*).

Drugim analizowanym urządzeniem był przenośny spektrometr Ramana StreetLab (rys. 2). Urządzenie służy do wykrywania i identyfikacji nieznanymi substancji chemicznych, narkotyków oraz materiałów wybuchowych. Analizowana substancja umieszczana jest w urządzeniu w celu dokonania pomiaru. Wynikiem badania jest widmo analizowanej substancji.

W warunkach laboratoryjnych przygotowano cztery substancje, czyli alkohol metylowy, amoniak, epichlorohydrynę, proszek czyszczący, które następnie zidentyfikowano przy pomocy obu mobilnych urządzeń. Każdorazowo w badaniach analizowano 10 ml substancji ciekłej oraz 10 g substancji sypkiej. Badania powtarzano trzykrotnie. Otrzy-

mane widmo z pomiaru danej substancji było porównywane z widmami z biblioteki urządzenia. Otrzymane widma z pomiaru danej substancji były porównywane do widm znajdujących się w bibliotece urządzenia z wyszczególnionym podobieństwem dopasowania.



Rys. 1. Spektrometr podczerwieni Mobile IR

Źródło: opracowanie własne



Rys. 2. Spektrometr Ramana StreetLab

Źródło: opracowanie własne

2. Charakterystyka badanych próbek

Alkohol metylowy (CH_3OH) jest bezbarwną, lotną cieczą o charakterystycznym zapachu. Cechują go właściwości toksyczne, jest łatwopalny, a także bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie. 25% roztwór amoniaku charakteryzuje się ostrym zapachem. Posiada właściwości żrące i toksyczne.

Epichlorohydryna jest organicznym związkiem chemicznym wywodzącym się z grupy epoksydów, posiadającym boczną grupę chlorometylową. Działa drażniąco i może powodować reakcję alergiczną skóry.

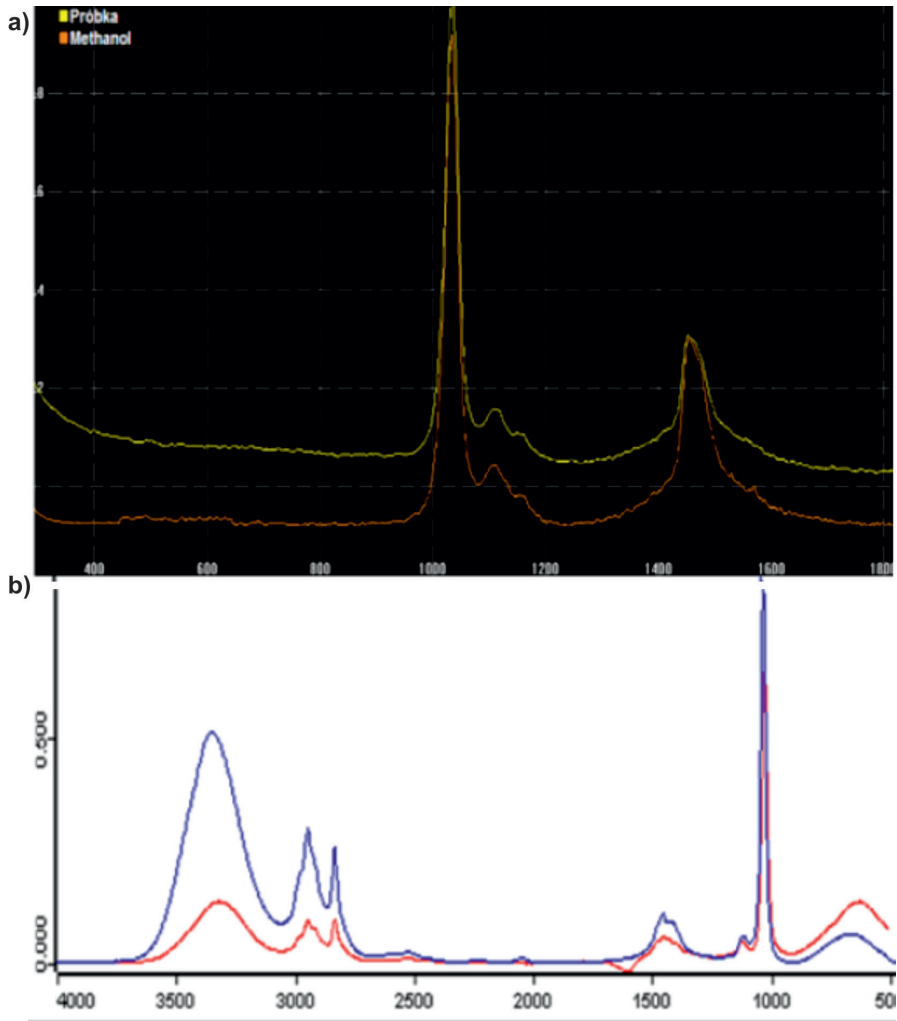
Proszek czyszczący zawiera mieszaninę węgla sodu w stężeniu $< 8\%$ i alkilobenzenosulfonian sodowy w stężeniu $< 2,5\%$. Produkt ma właściwości drażniące.

3. Wyniki

Pierwszą analizowaną substancją był alkohol metylowy. Widmo substancji z urządzenia StreetLab Mobile przedstawia zależność liczby falowej [cm^{-1}] w stosunku do intensywności [cts/s] (rys. 3a). Kolorem pomarańczowym oznaczono widmo wzorca alkoholu metylowego, który znajduje się w bibliotece urządzenia, kolorem żółtym natomiast widmo badanej substancji. Wskaźnik prawdopodobieństwa zgodności widma substancji w stosunku do wzorca wynosi 99,5%. Fakt ten wskazuje, że analizowana próbka to alkohol metylowy. W przypadku urządzenia Mobile IR otrzymywano również widmo będące zależnością liczby falowej [cm^{-1}] w stosunku do liczby absorpcji (ang. *absorbance units*) (rys. 3b). Widmo wzorca alkoholu metylowego oznaczone jest kolorem niebieskim, natomiast kolorem czerwonym oznaczone zostało widmo badanej substancji. Wskaźnik prawdopodobieństwa w tym wypadku wynosił 99,2%. Tym samym uznano, iż również w przypadku urządzenia Mobile IR możliwe było wskazanie, iż analizowaną substancją jest alkohol metylowy.

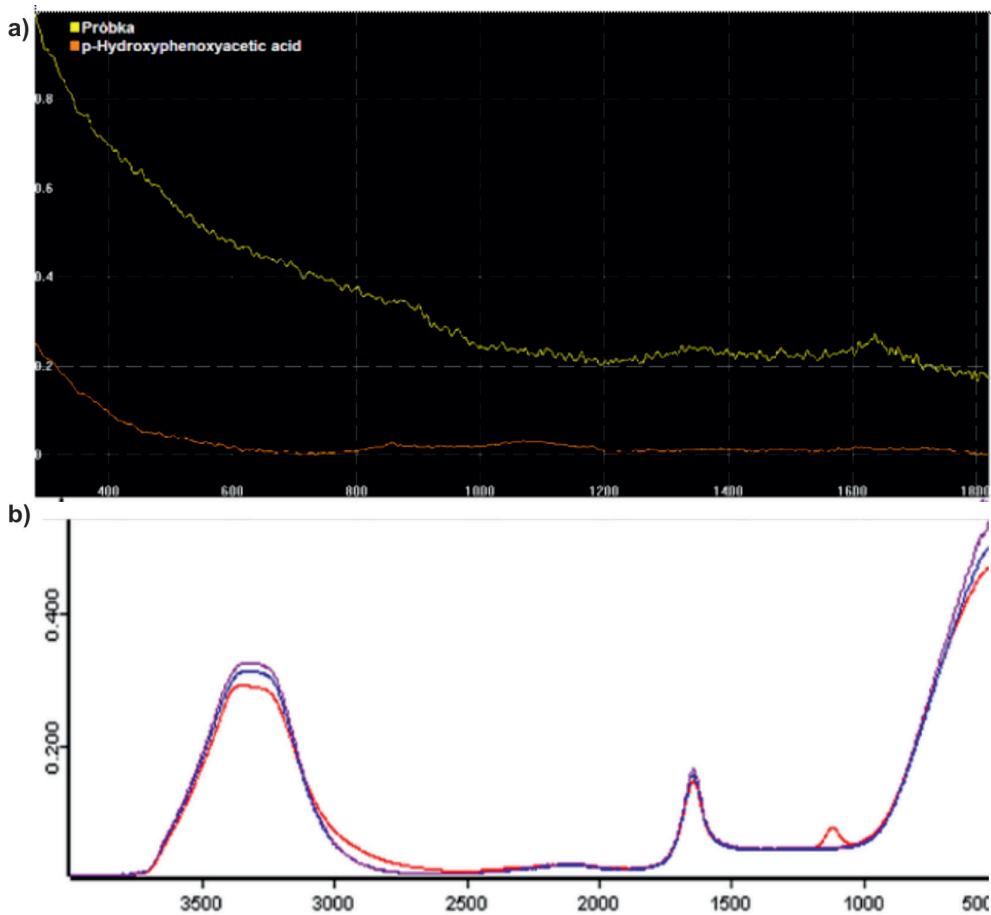
Drugą analizowaną substancją był 25% wodny roztwór amoniaku. Widmo substancji z urządzenia StreetLab Mobile wskazuje na znaczne różnice pomiędzy wzorcem i substancją badaną (rys. 4a). Należy stwierdzić, iż analizowana substancja nie posiada pozytywnego wykresu spektralnego. Brak jest wyraźnych pików charakteryzujących substancję. Najprawdopodobniej było to spowodowane rozcieńczeniem badanej substancji. W tym przypadku urządzenie przyporządkowało widmo badanego 25% wodnego roztworu amoniaku do widma kwasu 4-hydroksyfenoksyoctowego. Wskaźnik prawdopodobieństwa wyniósł 85,2%. Pomiar wykonany przy pomocy urządzenia

Mobile IR odniesiono do widma wody ze wskaźnikiem prawdopodobieństwa, kolejno 66% i 65,1% (rys. 4b). Wynik z urządzenia Mobile IR wskazywał jedynie, iż rezultatem pomiaru jest zanieczyszczona woda, bez wskazania, jaka to substancja. Porównanie otrzymanych wyników wskazuje, iż żadne z urządzeń nie wykryło poprawnie badanej substancji. Najprawdopodobniej wynika to ze zbyt niskiej zawartości amoniaku w roztworze wodnym.



Rys. 3. Widmo alkoholu metylowego dla: a) StreetLab Mobile, b) Mobile IR

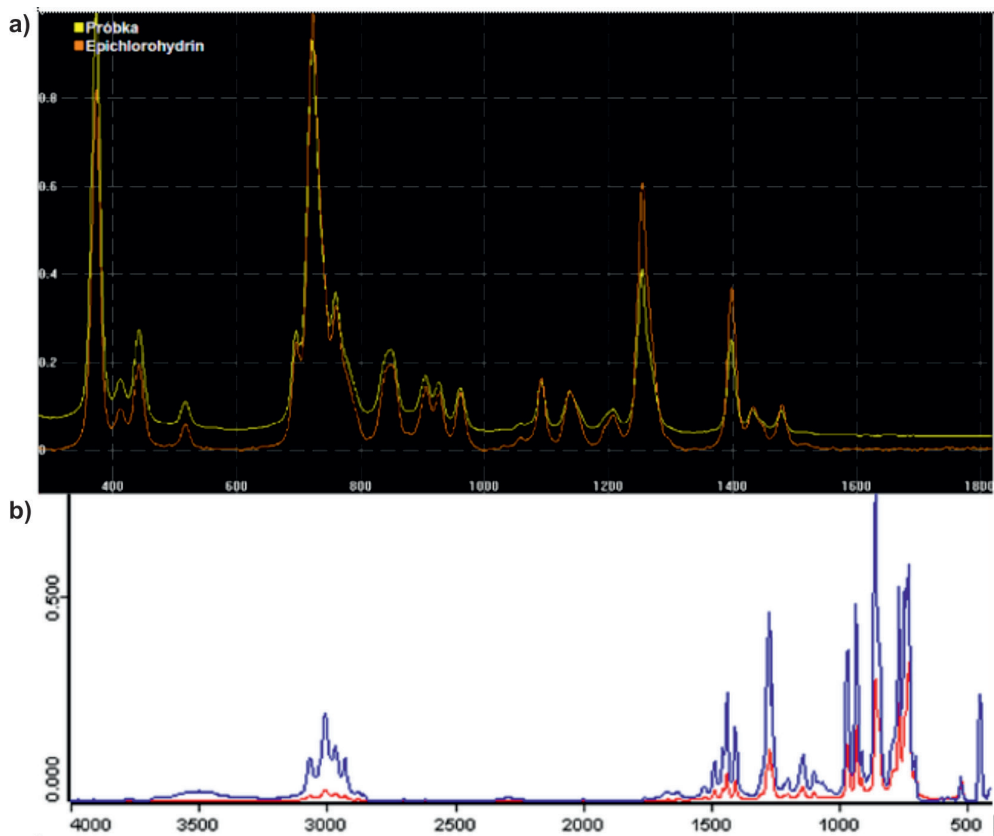
Źródło: opracowanie własne



Rys. 4. Widmo 25% wodnego roztworu amoniaku dla: a) StreetLab Mobile, b) Mobile IR

Źródło: opracowanie własne

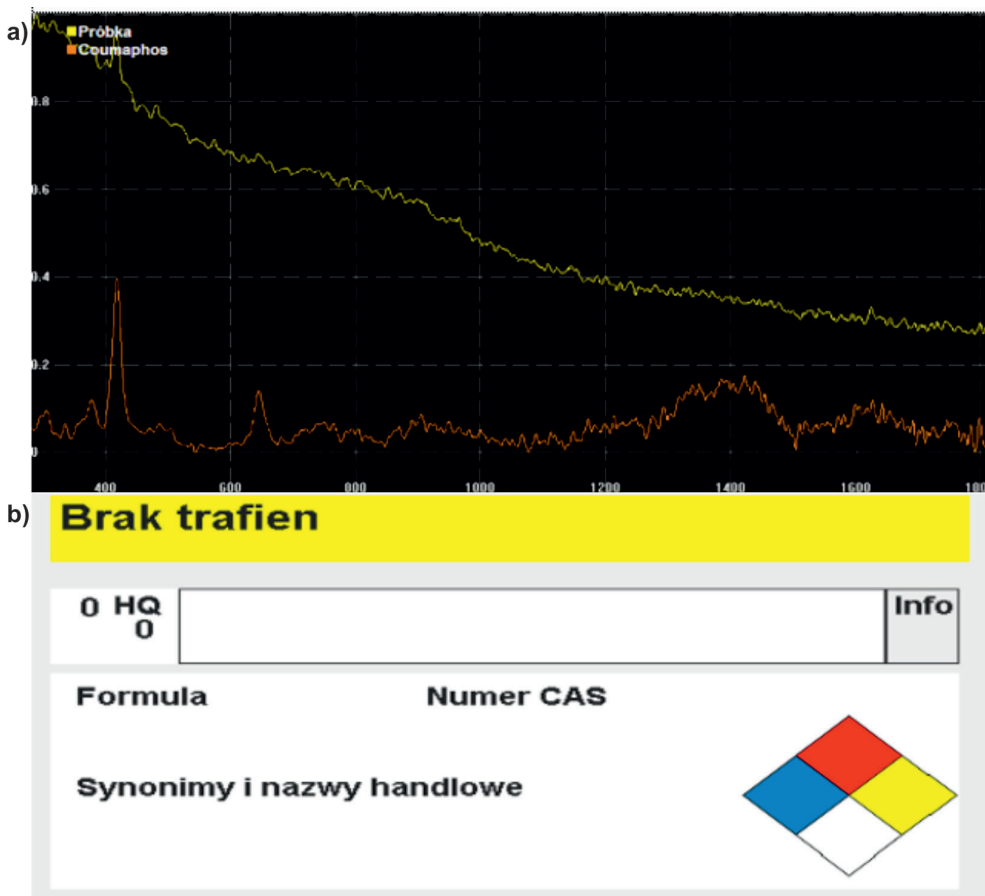
Trzecią analizowaną substancją była epichlorohydryna. Widmo substancji z urządzenia StreetLab Mobile wskazuje na podobieństwo do alkoholu metylowego. Wskaźnik prawdopodobieństwa zgodności widma badanej substancji w stosunku do wzorca wynosi 68,8% (rys. 5a). Natomiast pomiar wykonany przy pomocy urządzenia Mobile IR wskazuje na dobre dopasowanie analizowanej substancji do widma wzorcowego. Wskaźnik prawdopodobieństwa zgodności widma badanej substancji w stosunku do wzorca wynosi 96,9%. Porównanie otrzymanych wyników wskazuje, iż jedynie urządzenie Mobile IR zidentyfikowało poprawnie analizowaną substancję.



Rys. 5. Widmo epichlorohydriny dla: a) StreetLab Mobile, b) Mobile IR

Źródło: opracowanie własne

Czwartą analizowaną substancją był proszek czyszczący. Widmo substancji z urządzenia StreetLab Mobile nie wskazało właściwych substancji wchodzących w skład analizowanej próbki, a wskaźnik prawdopodobieństwa wynosi 69,8%. Substancją, jaką urządzenie określiło jako wzorzec jest kumafos (środek stosowany w pszczelarstwie) (rys. 6a). Natomiast pomiar wykonany przy pomocy urządzenia Mobile IR nie wykrył żadnej substancji (rys. 6b). Porównanie otrzymanych wyników wskazuje, iż w przypadku StreetLab Mobile urządzenie błędnie zidentyfikowało substancję, natomiast urządzenie Mobile IR nie wykryło żadnej substancji (najprawdopodobniej było to spowodowane brakiem odpowiednich widm wzorców w bibliotece).



Rys. 6. Widmo proszku czyszczącego dla: a) StreetLab Mobile, b) Mobile IR

Źródło: opracowanie własne

Wnioski

Wykonane badania umożliwiły porównanie działania dwóch urządzeń wykorzystywanych w analizie substancji niebezpiecznych przez Państwową Straż Pożarną. Otrzymane wyniki wskazują, iż analizowane urządzenia nie są uniwersalne i nie mogą być stosowane do dowolnych substancji. Jedynie w przypadku analizy próbki alkoholu metylowego oba urządzenia wskazały poprawny wynik.

Urządzenie wykorzystujące zjawisko spektroskopii IR wykazuje brak możliwości pomiaru związku posiadającego wiązania jonowe. Zaobserwowano również brak możliwości wykrywania próbek o wysokim rozcieńczeniu, czego przykładem jest analiza 25% wodnego roztworu amoniaku. Otrzymane wyniki wskazują, iż jedynie urządzenie Mobile IR zidentyfikowało poprawnie epichlorohydrynę.

Literatura

- [1] *Zasady organizacji ratownictwa chemicznego i ekologicznego w krajowym systemie ratowniczo-gaśniczym*, Warszawa 2013, s. 4-15.
- [2] Obwieszczenie Ministra Zdrowia z dnia 12 stycznia 2015 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin (Dz.U. 2015 poz. 208).
- [3] Dudek M., Zając G., Szafraniec E., Wiercigroch E., Tott Sz., Malek K., Kaczor A., Baranska M., *Raman Optical Activity and Raman spectroscopy of carbohydrates in solution*, "Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy" 2019, nr 206(5), s. 597–612.
- [4] Qin J., Kim M.S., Chao K., Dhakal S., Cho B.K., Lohumi S., Mo Ch., Peng Y., Huang M., *Advances in Raman spectroscopy and imaging techniques for quality and safety inspection of horticultural products*, "Postharvest Biology and Technology" 2019, nr 149, s. 101–117.
- [5] Long D.A., *The Raman Effect. A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, wyd. John Wiley & Sons Ltd 2002.