

IDENTIFIKACE NEBEZPEČNÝCH LÁTEK – PŘÍSTROJE, METODIKA

Autoři: pplk. Ing. LADISLAVA NAVRÁTILOVÁ, pplk. Ing. PETRA LOČÁRKOVÁ

Institut ochrany obyvatelstva, MV – GŘ HZS ČR

Na Lužci 204, 533 41 Lázně Bohdaneč,

e-mail: ladislava.navratilova@ioolb.izscr.cz, petra.locarkova@ioolb.izscr.cz

Abstrakt: *This report describes a precise determination of unknown solid and liquid substances by the most modern equipment: a portable Raman spectrometer First Defender XL, portable FTIR spectrometer TruDefender FT and portable ED XRF spectrometer Alpha-4000S. Using the above mentioned devices were measured 160 substances that were identified within the Hazmat emergencies during the period 2001-2009 by the staff of Chemical Department of Population Protection Institute Lazne Bohdanec.*

Klíčová slova: detekce, Ramanova spektrometrie, FTIR spektrometrie, rentgen-fluorescenční analýza, identifikace, nebezpečná látka

ÚVOD

Nálezy látek neznámého složení jsou vždy potenciální chemickou hrozbou jak pro obyvatelstvo, pohybující se v jejich blízkosti, tak pro okolní životní prostředí. Z tohoto důvodu je prioritou zasahujících jednotek, a to jak výjezdových skupin HZS krajů, tak chemických laboratoří HZS ČR, provést co nejrychleji identifikaci nalezené látky, která buď potvrdí, nebo vyvrátí toxicitu nalezené látky. V poslední době tvoří identifikace látek neznámého složení 60 – 80 % veškerých analýz chemických laboratoří HZS ČR. Identifikace – tzn. přesné určení látky nebo jejího chemického vzorce – je prvotní a nejdůležitější informací, od které se odvíjejí veškerá rozhodování velitele zásahu týkající se řešení vzniklé mimořádné události s únikem nebezpečné látky. Pokud je unikající látka správně a rychle identifikována, pak je možno urychleně přijmout opatření k ochraně obyvatelstva a důsledně eliminovat následky jejího úniku. Rychlost stanovení neznámé látky je pro další postup zasahujících jednotek velmi důležitá, proto je kladen důraz na identifikaci látky přímo na místě zásahu, tzn. v terénu. Díky tomu, že odborníci Institutu ochrany obyvatelstva bedlivě sledují technický vývoj v problematice identifikace a stanovení nebezpečných látek,

výjezdová laboratoř Institutu ochrany obyvatelstva v současnosti disponuje nejmodernější technikou, která je určena k identifikaci neznámé látky v terénu.

Chemická laboratoř Institutu ochrany obyvatelstva má pro účely terénní identifikace látek neznámého složení k dispozici jak přenosné chemické laboratoře, tak rozličné přístrojové vybavení. Vzhledem ke kladení důrazu na rychlost a přesnost identifikace, tento příspěvek popisuje přesné určení látek pomocí nejmodernějších přístrojů: přenosného Ramanova spektrometru First Defender XL, přenosného FTIR spektrometru TruDefender FT a ručního ED XRF spektrometru Alpha-4000S. Každý z výše zmíněných analytických přístrojů je schopen identifikovat neznámou chemickou látku na základě svých specifických spektrálních možností: pomocí Ramanova spektra, infračerveného spektra s Fourierovou transformací a rentgen-fluorescenčního spektra. Nebylo možno samozřejmě předpokládat, že každý přístroj umí identifikovat všechny látky, ale kombinací výše uvedených metod se účinnost identifikace podstatně zvyšuje. Jelikož veškeré výše uvedené přístroje jsou schopny detekovat a identifikovat pouze kapalně a pevně látky, nebyl výzkum prováděn na plynných sloučeninách, ale měření a následně metodika je zaměřena pouze na kapaliny a pevné látky.

1 VÝBĚR MĚŘENÝCH VZORKŮ

Výjezdová skupina Institutu ochrany obyvatelstva řeší každoročně desítky případů identifikací látek neznámého složení. Jelikož úkolem tohoto výzkumu bylo ověřit možnost identifikace neznámé látky pomocí moderních spektrometrů, byly v této práci proměřeny konkrétní a přesně ty látky, které byly identifikovány při expertizní činnosti chemickou laboratoří Institutu ochrany obyvatelstva v letech 2001 až 2009. Vzhledem ke skutečnosti, že používané přístroje nejsou schopny měřit sloučeniny v plynném skupenství, byla tato práce zaměřena pouze na identifikaci pevných látek a kapalin. Chemikálie, které byly proměřovány za účelem jejich identifikace, byly v naprosté většině získány ze skladu chemikálií oddělení protichemických opatření Institutu ochrany obyvatelstva a v menší míře ze zdrojů externích či domácích (potravinářské produkty jako mouka, olej stolní; REMAL atd.). Celkem bylo proměřeno 83 různých chemikálií, které v období 2001 až 2009 bylo nutno identifikovat chemickou laboratoří Institutu ochrany obyvatelstva. Vzhledem ke skutečnosti, že některé látky byly ve zmíněném období identifikovány vícekrát, celkový počet identifikací je ve skutečnosti vyšší než počet chemikálií. Celkem bylo vyhodnoceno 160 případů identifikací neznámých látek. Do této skupiny nebyly započteny identifikace bojových otravných látek, jelikož tyto budou předmětem dalšího zkoumání a dalšího dílčího výzkumu.

2 IDENTIFIKACE LÁTEK

2.1 Ramanův spektrometr First Defender XL (výrobce Ahura Scientific, USA)

Z celkového množství 160 analyzovaných látek byl Ramanův spektrometr účinný ve 116ti případech, tj. v 72 %. Je-li posuzována identifikace příslušných látek Ramanovým spektrometrem, je nutno si uvědomit, že přístroj není schopen identifikovat kromě plynů také biatomové molekuly s iontovými nebo iontově polárními vazbami (např. chlorid sodný), kovy a většinu nekovových prvků, vodu, bílkoviny a vysoce fluoreskující sloučeniny [1,2]. Budou-li tyto materiály vyloučeny z hodnocení úspěšnosti přístroje a vzata v potaz skutečnost, že materiály, u nichž bylo změřeno spektrum, je možno uložit do knihovny přístroje a pak vyhodnotit, potom by mezi látky, které přístroj neuměl identifikovat, patřilo pouze pět látek a dvě sloučeniny, které byly identifikovány chybně (ty však svým anorganickým původem spadají spíše do oblasti látek, jenž přístroj identifikovat nedokáže). Po uvědomění si všech těchto skutečností je patrné, že přístroj je v oblasti identifikace látek vynikajícím pomocníkem, jelikož jeho úspěšnost v oblasti, ve které měření zvládá je 97 %.

2.2 FTIR spektrometr TruDefender FT (výrobce Ahura Scientific, USA)

Z celkového množství 160 analyzovaných látek byl FTIR spektrometr účinný ve 101 případech, tj. v 63 %. Jelikož spektrometr, měřící v infračervené oblasti, je určen zvláště pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin, má přístroj svá omezení jak v oblasti anorganických látek, tak v rozsahu látek uložených v knihovně. Spektrometr není schopen (stejně jako Ramanův spektrometr) detekovat plyny, biologické vzorky, kovy, iontové soli a prvky bez kovalentní vazby [3,4]. Z tohoto důvodu je jeho úspěšnost nižší v oblasti anorganických látek.

Jestliže by do úspěšné identifikace byly započteny položky, kde přístroj změřil spektra vzorků, ale látky nemohl identifikovat, jelikož nebyly v knihovně (po proměření a uložení do knihovny by se látky staly identifikovatelnými), potom by účinnost přístroje vzrostla na 71 %. Jestliže by byly ze seznamu položek vyloučeny látky nacházející se mimo měřicí rozsah přístroje, pak jeho účinnost vzrůstá až na 76 %, což je pro identifikaci látek velmi dobrá procentuální úspěšnost.

2.3 ED XRF spektrometr Alpha-4000S (výrobce INNOV-X Systems, USA)

Z celkového množství 160 analyzovaných látek byl ED XRF spektrometr účinný v 68 případech, tj. ve 42 %. Jelikož rentgen-fluorescenční analýza je použitelná pro identifikaci prvků s atomovou hmotností vyšší než 30,97, tuto analytickou metodu nelze

použit pro stanovení lehkých prvků od vodíku až po křemík, prvním identifikovatelným prvkem se stává fosfor [5]. Z tohoto důvodu je využitelnost ED XRF spektrometru pro prvkovou analýzu značně omezená. Pokud bude hodnocení spektrometru zaměřeno pouze na jeho měřicí oblast, úspěšnost přístroje se podstatně zvýší. Ve své měřitelné oblasti ED XRF spektrometr správně určil prvky ve 33 vzorcích z celkového množství 33 měřených látek, což znamená 100 % účinnost spektrometru v jeho měřicím rozsahu.

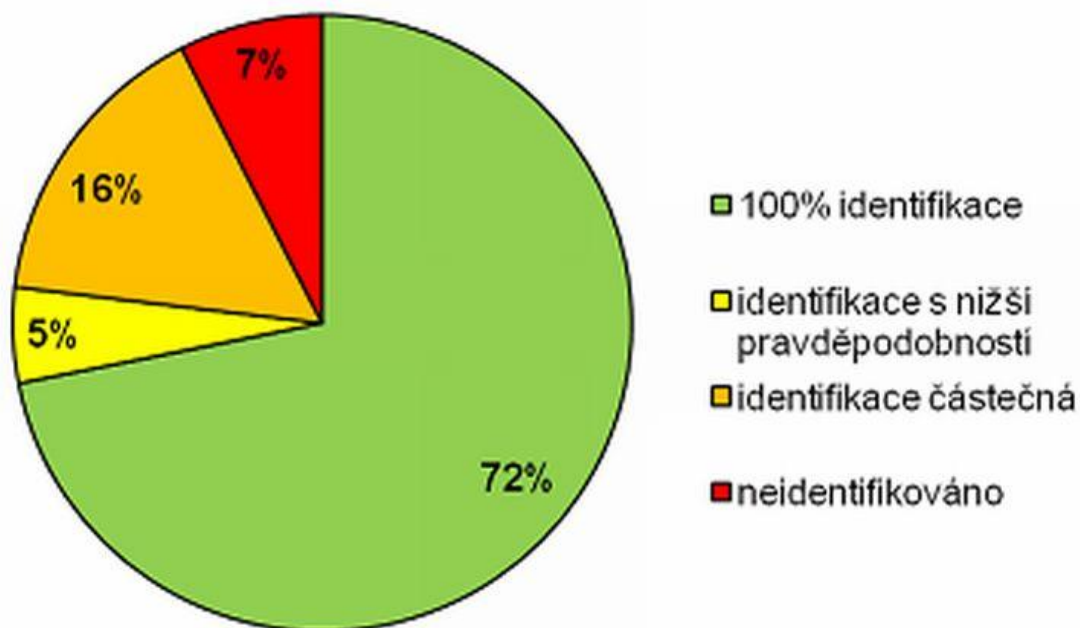
2.4 Kritéria hodnocení identifikací pevných a kapalných látek

Identifikační schopnosti zde hodnocených moderních analytických přístrojů využívaných při terénní analýze nelze hodnotit odděleně, ale z komplexního hlediska, jelikož při expertizní činnosti chemické laboratoře Institutu ochrany obyvatelstva budou přístroje využívány společně. Vzorek se musí nejen jedním přístrojem identifikovat, ale také dalším přístrojem je nutno identifikaci potvrdit. Aby bylo možno souhrnně vyhodnotit účinnost přístrojů, to znamená u jednotlivých analyzovaných vzorků porovnat možnosti identifikace všemi třemi analytickými spektrometry, bylo nutno podle účinnosti spektrometrů vyhodnotit typ identifikace, který příslušnému vzorku odpovídá.

Kritéria hodnocení jednotlivých typů identifikací jsou následující:

- a) 100 % identifikace:** látka musí být minimálně jednou metodou jednoznačně identifikována a druhou metodou musí být potvrzena buď její identifikace, nebo potvrzeny prvky ve vzorku obsažené metodou ED XRF
- b) Identifikace s nižší pravděpodobností:** látka musí být jednoznačně identifikována buď metodou Ramanovy nebo FTIR spektrometrie, ED XRF analýza nemusí prvky ve vzorku identifikovat
- c) Identifikace částečná:** látku neidentifikuje ani Ramanův ani FTIR spektrometr, pomocí ED XRF analýzy musí být ve vzorku identifikovány prvky
- d) Neidentifikováno:** látku nelze identifikovat žádnou z metod.

Veškeré analyzované látky byly vyhodnoceny pomocí výše uvedených pravidel, byly k nim přiřazeny typy identifikace, které byly také přehledně vyneseny do grafu (Obr. 1).



Obr. 1: Výsledná identifikace pevných a kapalných látek

Z výše uvedeného obrázku 1 vyplývá, že při kombinaci třech moderních detekčních přístrojů (Ramanův, FTIR a ED XRF spektrometr) je možno stoprocentně identifikovat neznámou látku v 72 %. Látku nebylo možno identifikovat pouze v 7 %, což znamená, že ze 160 případů identifikací pouze ve 12 případech po použití výše uvedených detekčních přístrojů nebude mít výjezdová skupina ani jednu relevantní informaci, která by jí napomohla ke zjištění složení neznámé látky.

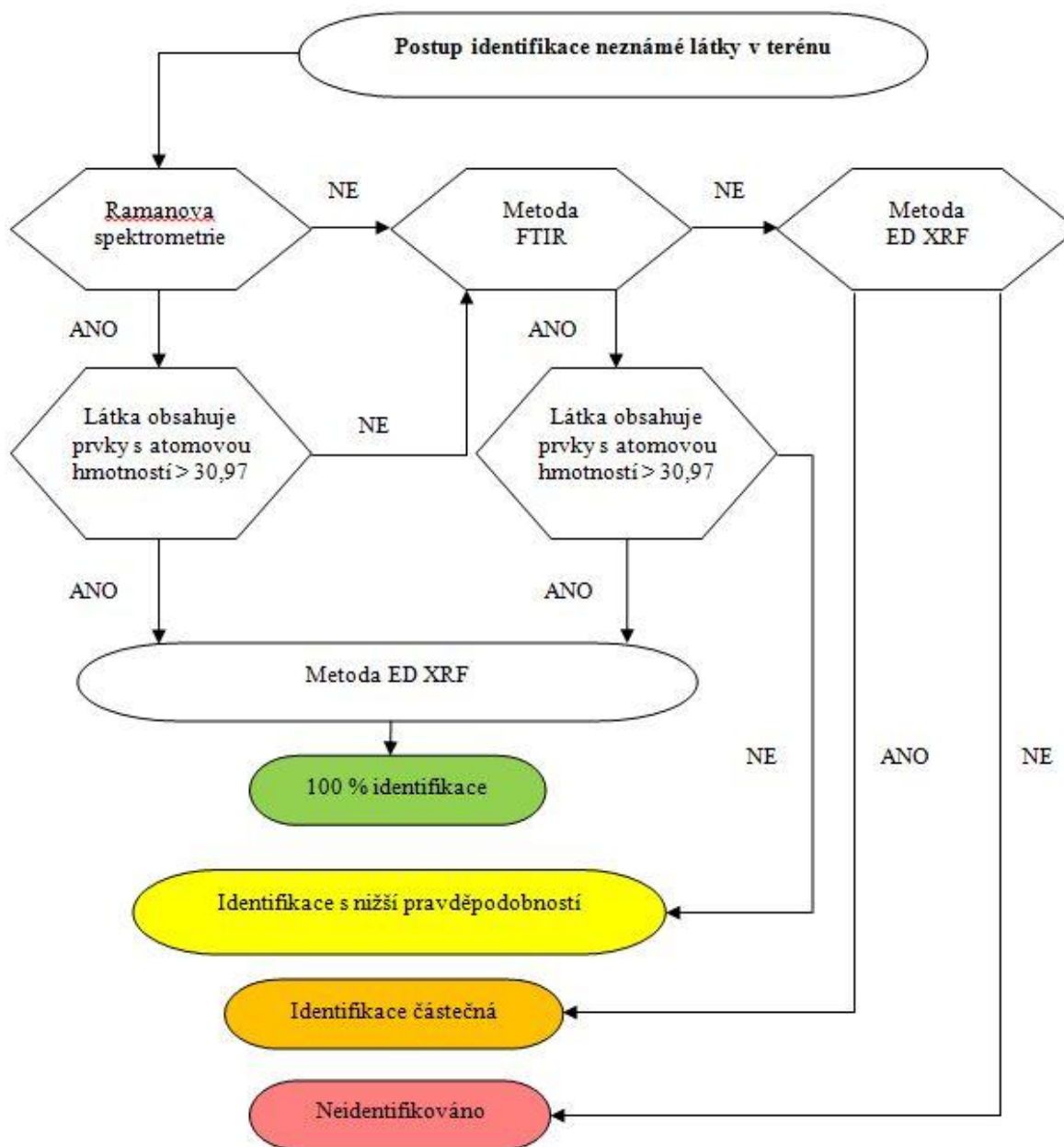
3 METODIKA IDENTIFIKACE NEZNÁMÉ LÁTKY V TERÉNU

Metodika způsobu použití spektrometrických přístrojů určených pro identifikaci látek je určena pro výjezdovou skupinu chemické laboratoře Institutu ochrany obyvatelstva, případně pro ostatní chemické laboratoře HZS ČR, disponující totožným přístrojovým vybavením. Jejím účelem je specifikovat a zkompletovat postup použití Ramanova spektrometru First Defender XL, FTIR spektrometru TruDefender FT a ED XRF spektrometru Alpha-4000S tak, aby identifikace látky byla co nejpřesnější, nejrychlejší a nejúčinnější. Pravidlem pro identifikaci neznámé látky je zásada, že složení látky musí být nejen jednou metodou určeno, ale také další metodou potvrzeno. Postup identifikace neznámé látky v terénu je schematicky

znázorněn na obrázku 2 (vývojový diagram postupu identifikace neznámé látky v terénu) a popsán v následujícím textu.

První činností, kterou musí výjezdová skupina před zahájením vlastní analýzy vykonat, je přesvědčit se jednoduchými charakterizačními testy podle HAZCAT (PCHL-CO) nebo alespoň důkladnou prohlídkou vzorku, zda se nejedná o látku výbušnou či extrémně hořlavou, která se laserem může ohřívat a vzplanout.

Vlastní identifikaci je nutno začít použitím Ramanova spektrometru, jelikož jeho identifikační účinnost byla nejvyšší. Pokud Ramanův spektrometr identifikuje látku obsahující prvek či prvky s atomovou hmotností vyšší než 30,97, tyto prvky se potvrdí rentgen-fluorescenčním spektrometrem. Pokud ne, potvrdí se identifikace látky infračerveným spektrometrem. Jestliže Ramanův spektrometr látku neidentifikoval, potom se jako druhý detekční přístroj použije FTIR spektrometr, a pokud ani tento přístroj identifikaci neprovede, na posledním místě se použije spektrometr ED XRF. Postup, kdy rentgen-fluorescenční přístroj bude jediným spektrometrem schopným látku identifikovat, bude využit například pro analýzu kovů či iontových sloučenin, jelikož metoda ED XRF je jedinou, která je tento typ látek schopna změřit. Typickým a obvyklým příkladem identifikace prvku je stanovení rtuti (v letech 2001 až 2009 bylo provedeno 16 stanovení rtuti).



Obr. 2: Vývojový diagram postupu identifikace neznámé látky v terénu

ZÁVĚR

Studium různých metod identifikací látek neznámého složení v terénu pomocí nejmodernějších analytických spektrometrů mělo za účel určit nejúčinnější postup identifikace neznámé látky a zároveň stanovit souhrnnou metodiku pro identifikaci. Ke studiu byly použity následující přístroje: Ramanův spektrometr First Defender XL (výrobce Ahura

Scientific, USA), FTIR spektrometr TruDefender FT (výrobce Ahura Scientific, USA) a ED XRF spektrometr Alpha-4000S (výrobce INNOV-X Systems, USA).

Studiem byl též vyhodnocen a stanoven nejvýhodnější postup identifikace neznámé látky v terénu. Při požadavku identifikace neznámé pevné či kapalné látky bude jako první měřicí přístroj použit Ramanův spektrometr, jelikož dokázal jednoznačně identifikovat největší množství zkoumaných látek, a to 72 %. Dále bude následovat potvrzení identifikace (v závislosti na atomovém čísle dokázaných prvků) buď FTIR spektrometrem (atomová čísla všech prvků ve zkoumaném vzorku menší než 30,97) nebo ED XRF spektrometrem (atomová čísla všech prvků ve zkoumaném vzorku větší nebo rovna 30,97). Pokud nebude látka určena ani Ramanovým ani FTIR spektrometrem, použije se ED XRF spektrometr.

Tato metodika se vzhledem ke své aktuálnosti a využitelnosti v praxi zajisté stane návodem pro identifikaci pevných a kapalných látek i v ostatních chemických laboratořích HZS ČR, disponujících totožným přístrojovým vybavením. Prezentace metodiky na mezinárodních akcích zajisté rozšíří obzor v oblasti detekce neznámých chemických látek i odborníkům z cizích zemí, poněvadž téměř v žádné z nich se pro identifikaci látek nevyužívá rentgen-fluorescenční spektrometr, který našim odborníkům při detekci a identifikaci látek již v mnoha případech při konečné analýze velmi pomohl.

LITERATURA

[1] ČAPOUN, T., MATĚJKA, J.: Ramanův spektrometr. *Časopis 112*, **2007**, č. 2, s. 24-25. ISSN: 1213-7057.

[2] *Metrologický záznamník CHP 10-1: Přenosný Ramanův spektrometr*. Lázně Bohdaneč: MV-GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2007. 8 s.

[3] *Safety News No. 2* [online]. 2008 [cit. 2010-07-21]. Dostupné z WWW: <http://www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf_cz_153.pdf>.

[4] *Metrologický záznamník CHP 10-2: Přenosný FTIR spektrometr*. Lázně Bohdaneč: MV-GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2009. 8 s.

[5] *Metrologický záznamník CHP 09-1: Ruční ED XRF spektrometr Alpha-4000 S*. Lázně Bohdaneč: MV-GŘ HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, 2007. 11 s.