

MOŽNOSTI IDENTIFIKACE ROPNÝCH LÁTEK VE VODĚ V PODMÍNKÁCH CHEMICKÝCH LABORATOŘÍ HZS

POSSIBILITIES FOR IDENTIFICATION OF OIL PRODUCTS IN WATER IN THE CHEMICAL LABORATORIES OF THE FIRE RESCUE SERVICE REGIONS

Dagmar URBANOVÁ, Tomáš ČAPOUN
dagmar.urbanova@ioolb.izscr.cz

Abstract

Oil accidents are extraordinary situations accompanied by release of oil products, such as various types of gasoline, petroleum, diesel, grease, etc. From the point of view of the Fire Rescue Service of the Czech Republic, these interventions are very frequent events. The problem of leakage of contaminants to the environment and the elimination of their consequences is a multi-critical discipline, when one of the most important tasks associated with detecting culprit of the accident is the identification of the leaked substance. As a large part of the accidents is represented by release of petroleum substances in water, the following methods are used in the chemical laboratories of the Fire Rescue Service regions: UV spectrometry, FTIR spectrometry, Raman spectrometry, gas chromatography with mass detector.

Key words

Oil accidents, identification, chemical laboratories of the Fire Rescue Service regions, FTIR spectrometry, Raman spectrometry, gas chromatography with mass detector.

Úvod

Obrovská množství látek, která jsou v současné době zpracovávána, přepravována, spalována či jinak používána a z nichž řada vykazuje velmi nebezpečné účinky, podmiňuje skutečnost, že v případě mimořádných událostí může dojít k úniku těchto látek do okolí. To již samo o sobě může znamenat vážné nebezpečí pro člověka či životní prostředí.

V případě některých mimořádných událostí nastává situace, kdy začnou chemické látky unikat do vnějšího okolí a svými nežádoucími účinky ohrožují obyvatelstvo, rostliny, budovy, vodní toky, celé životní prostředí. Tato situace může přitom nastat z nejrůznějších příčin. Takové události se nazývají havárie s únikem nebezpečných látek (dále jen „NL“). Tyto havárie je možné rozdělit do několika druhů a typů. Jednak může k úniku NL dojít následkem působení člověka či přírodních sil, ale i při teroristických či kriminálních akcích. Pro potřeby havárií s únikem NL je jedním z nejdůležitějších hledisek znalost, o jaký druh unikající NL v daném případě se jedná. Podle tohoto kritéria se lze opět setkat s různým členěním, často se např. přímo označuje havárie podle konkrétní unikající látky: havárie s únikem chlóru, havárie s únikem amoniaku, havárie s únikem žiravin apod. Z metodických důvodů se však nejčastěji uvádí rozdělení havárií s únikem NL na:

- havárie s únikem průmyslových škodlivin,
- havárie s únikem radioaktivních látek,
- havárie s únikem ropných látek [1].

Ropné látky

Za ropné látky se považují uhlovodíky a jejich směsi, které jsou při normálním tlaku a teplotě +40 °C tekuté. Ze surové ropy jsou získávány katalytickým krakováním a frakční destilací. Jednotlivé produkty se od surové ropy liší svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi v závislosti na způsobu zpracování. Patří mezi ně především benzín, benzen a jeho deriváty, nafta, petrolej, lehké a těžké oleje, mazut, surová ropa, případně další látky obdobného charakteru. Jsou minimálně rozpustné ve vodě a pronikají do spodních vod. Vzhledem k tomu, že jsou lehčí než voda, rozšiřují se po hladině na rozsáhlých vodních plochách, zamezují přístupu vzdušného kyslíku do vody a tím znemožňují samočistící pochody ve vodě.

Havárie ropných látek

Havárie s únikem ropných látek (dále jen „ropná havárie“) je mimořádná událost, při níž došlo k úniku ropných produktů nebo jiných obdobných látek (dále jen „ropné látky“) v takovém množství, že je ohroženo životní prostředí, zejména pak jakost podzemních a povrchových vod [2]. Její základní charakteristikou je skutečnost, že většinou bezprostředně neohrožuje osoby – pokud ovšem nejsou tyto havárie doprovázeny požárem či výbuchem.

K ropným haváriím dochází v převážné míře při zpracování, výrobě, skladování a manipulaci s ropnými látkami (stacionární zdroje rizik) a dále při přepravě ropných látek (mobilní zdroje rizik). K nejčastějším únikům ropných látek (PHM a provozní náplně vozidel) dochází v důsledku dopravních nehod motorových vozidel. Tyto úniky jsou však klasifikovány jako dopravní nehoda [2].

Ze statistických údajů vyplývá, že v případě úniku ropných látek se jedná o velmi četné události. V roce 2017 představovaly zásahy jednotek požární ochrany (dále jen „JPO“) k únikům ropných látek 5 190, což činí 71 % z celkového počtu zásahů JPO k nebezpečným látkám [3]. Hlavním úkolem jednotek HZS při těchto zásazích je provádění činností směřujících k omezení rizik vyvolaných havárií a přerušení jejich příčin. Při zásahu je nutné vzít ohled na druh uniklé látky (ředitelná vodou, plovoucí na vodě, rozpustná ve vodě, toxické vlastnosti látek apod.).

K havarijnímu znečištění vod může dojít při úniku ropných produktů:

- na terén a průsakem do podzemních vod,
- přímo do povrchových vod,
- do kanalizace,
- kombinací výše uvedených úniků.

Z uvedených skutečností je zřejmé, že i tyto havárie vyžadují zabezpečení chemického průzkumu spojeného s laboratorní kontrolou. Na základě zjištěných výsledků se odvíjejí všechny další činnosti zaměřené na minimalizaci následků těchto havárií. Pro rozhodování zasahujících jednotek jsou potom nezbytné spolehlivé údaje o charakteru, rozsahu a úrovni kontaminace osob, techniky, objektů a životního prostředí.

Potřebné informace mohou poskytnout pouze racionálně organizovaný systém chemického průzkumu a laboratorní kontroly, vybavený moderními prostředky, přístroji a odpovídajícími metodickými postupy. Tyto skutečnosti dokumentují význam kvalitního zabezpečení chemického průzkumu a laboratorní kontroly pro ochranu obyvatelstva, materiálních a kulturních hodnot.

Chemické laboratoře školicích středisek HZS krajů

V rámci uvedeného systému zaujímají velmi významné místo chemické laboratoře školicích středisek HZS krajů, které jsou účelovým zařízením ředitelství HZS krajů pro plnění úkolů ochrany obyvatelstva a úkolů ve prospěch HZS ČR na určeném teritoriu. Metodicky jsou řízeny Institutem ochrany obyvatelstva. Střediska zabezpečují vzdělávací, výcvikovou, konzultační, poradenskou a informační činnost v oblasti ochrany obyvatelstva [4]. Jednotlivá sídla školicích středisek jsou: Třemošná u Plzně, Kamenice, Frenštát pod Radhoštěm a Tišnov.

Tyto laboratoře kromě již zmíněného zabezpečují také nepřetržitou výjezdovou připravenost v rámci daného teritoria. Jsou vybaveny prostředky, kterými mohou potvrdit přítomnost nebezpečné látky přímo v terénu, popř. odebrat vzorky a provést analýzu ve stacionární laboratoři. Jedná se například o jednoduché detekční prostředky, univerzální detektory, přenosné laboratoře a analyzátoři.

Možnosti identifikace ropných látek v podmínkách CHL HZS krajů

Jak již bylo uvedeno, významné místo při zásazích nebezpečných látek představují ropné havárie. S těmito zásahy je následně spojena likvidace kontaminantů životního prostředí. Přesný způsob likvidace se stanoví podle druhu uniklé látky. Zachycený produkt musí být likvidován nezávadným způsobem při respektování zákonů o životním prostředí, zákona o odpadech apod. Asanační zásah je skončen prakticky až po prokázání, že zbytkový obsah není rizikem pro vodní zdroje a okolí.

V mnoha případech se však nepodaří viníka havárie zjistit, ale i tak je nutné bezodkladně zahájit asanaci havárie s tím, že náklady na asanaci bude hradit stát. Z toho vyplývají další úkoly pro chemické laboratoře HZS, které provedou identifikaci uniklé ropné látky a mohou tak pomoci k odhalení viníka havárie.

Ropné produkty typu benzinů, nafty, topných olejů, petroleje, různých druhů minerálních a syntetických olejů představují vždy směsi chemických látek. Směsi obsahují jednak alifatické, cyklické a aromatické uhlovodíky, různá aditiva a celou řadu dalších organických sloučenin. Metoda k identifikaci ropné látky ve vodě musí tedy umožňovat kvalitativní analýzu organických sloučenin. Tento požadavek splňují následující metody, k jejichž realizaci jsou v chemických laboratořích HZS krajů vytvořeny – především po instrumentální stránce – podmínky:

- UV-spektrometrie,
- Infračervená spektrometrie (FTIR spektrometrie),
- Ramanova spektrometrie,
- Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí (GC/MS).

UV-spektrometrie

Spektrometrie v ultrafialové oblasti spektra (**UV-spektrometrie**) má v rámci laboratorní kontroly u chemických laboratoří HZS krajů dlouhodobou tradici. Je založena na absorpci ultrafialového záření některými molekulami v oblasti elektronových spekter. Běžné přístroje přitom zahrnují tzv. blízkou ultrafialovou oblast 190 až 360 nm. UV-spektrometry dokážou změřit celou absorpční křivku (tzv. UV spektrum) jako závislost absorbance na vlnové délce. Vyhodnocení již dnes většinou provádí PC, a tak je možné automaticky vyhledávat vlnové délky nejvyšších absorbancí, zadávat kalibrační křivku, automatizovat celé postupy

stanovení včetně výstupů ve formě koncentrace analyzovaných látek a tištěného protokolu. Tím se aplikační možnosti přístroje podstatně rozšiřují. Pro kvalitativní analýzu lze metodou přímé UV-spektrometrie porovnávat naměřené absorpční křivky s křivkou standardu, a tak provést identifikaci analyzované látky nebo určit funkční skupiny na základě charakteristických absorpčních pásů [5].

Infračervená spektrometrie

Infračervená spektrometrie je analytická metoda založená na schopnosti látky absorbovat infračervené záření, tj. elektromagnetické záření o vlnových délkách 1 mm až 800 nm, což odpovídá rozsahu vlnočtů 10 až 12500 cm^{-1} . V analytické praxi má pro určování struktury látek největší význam střední oblast infračerveného záření odpovídající rozsahu vlnových délek 20 až 2,5 μm , tj. 500 až 4000 cm^{-1} . Absorpce infračerveného záření molekulami látky způsobuje zvýšení jejich vibrační a rotační energie. Infračervená absorpční spektra tak poskytují informaci o vibračních a rotačních pohybech, které jsou pro danou molekulu charakteristické, a proto infračervená spektrometrie představuje v rámci laboratorní kontroly jednu z nejvýznamnějších metod identifikace látek a určování jejich struktury, neboť většina organických ale i řada anorganických látek vykazuje v infračerveném spektru intenzivní absorpci. Při plnění úkolů laboratorní kontroly se metoda využívá především tehdy, nestačí-li skupinová analýza a požaduje-li se rozlišení látek. Dále se používá ve sporných případech, kdy je potřebné ověřit předcházející analýzu jinou nezávislou metodou [5].

Možnost využití metody pro stanovení ropných látek ve vodě je dána i tím, že infračervená spektrometrie je velmi frekventovanou normovanou metodou pro stanovení těchto látek ve vodě [6]. Postup je založen na extrakci ropných látek z vody vhodným rozpouštědlem (např. tetrachlorethylenem) a změření extraktu na infračerveném spektrometru. Koncentrace látky ve vodě se stanoví výpočtem z maximální absorpce při vlnočtech 3055 cm^{-1} (odpovídá vibračním vazbám C-H aromatických a olefinických), 2960 cm^{-1} (CH_3 -) a 2925 cm^{-1} (CH_2 -). Na druhou stranu je však třeba připomenout, že možnost využití metody pro kvantitativní analýzu vyplývá ze značné „podobnosti“ infračervených spekter ropných látek.

Identifikace těchto látek se provádí na základě poměru methylových a methylenových vazeb. Podstatou analýzy je skutečnost, že pro každý ropný produkt je charakteristický poměr počtu pásů $-\text{CH}_3$ a $-\text{CH}_2$ [7]. Poloha antisymetrické vibrace vazby C-H v methylylu na nasyceném uhlovodíku činí 2960 cm^{-1} , poloha stejné vibrace v methylynu je 2930 cm^{-1} . Bylo zjištěno, že identifikaci látek na základě poměru skupin $-\text{CH}_3$ a $-\text{CH}_2$ lze spolehlivě aplikovat nejen pro polární i nepolární extrahovatelné látky, které představují chemická individua, ale též pro charakterizaci směsí včetně ropných produktů [8].

Ramanova spektrometrie

Vibrační, rotační a rotačně vibrační pohyby molekul se uplatňují rovněž při **Ramanově spektrometrii**, a proto obě metody dohromady bývají označovány jako metody vibrační spektroskopie. Principiální rozdíl spočívá hlavně v tom, že u infračervené spektrometrie se měří absorbované záření, zatímco v Ramanově spektrometrii rozptýlené záření.

Výsledkem měření je infračervené nebo Ramanovo spektrum, které je pro danou látku charakteristické. Jednotlivé píky ve spektru se označují jako absorpční pásy, které se obvykle charakterizují polohou maxima a relativní intenzitou.

Moderní spektrometry jsou vybaveny laserem jako zdrojem monochromatického záření a výstupní signál je softwarově transformován Fourierovou transformací na infračervené

spektrum. Jedná se o tzv. infračervené spektrometry s Fourierovou transformací (zkratka **FTIR**).

U obou uvedených metod vyhodnocení spektra provádí PC, který porovná pomocí korelačního koeficientu či jiného algoritmu naměřené spektrum analyzované látky se spektry uloženými v knihovně, přiřadí jim určitou hodnotu pravděpodobnosti a vybere z nich spektra „nejpodobnější“ spektru analyzované látky.

Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí (GC/MS)

Plynové chromatografy s hmotnostním spektrometrem (GC/MS) našly široké uplatnění v laboratořích HZS krajů, kde představují moderní a účinný nástroj k identifikaci látek neznámého složení včetně bojových chemických látek.

Plynová chromatografie patří mezi separační metody umožňující analyzovat plyny a veškeré látky, které lze definovaným způsobem převést v páry. Separace probíhá v systému plyn – kapalina, kde stacionární fází je kapalinový film zakotvený na inertním nosiči. Stacionární fáze je upravena do tvaru kolony, a proto se metoda označuje jako kolonová chromatografie. Vzorek se z dávkovače vpraví do mobilní fáze (tzv. nosný plyn), která kolonou protéká konstantní rychlostí. Za vhodně zvolených podmínek dochází v koloně k rozdělení jednotlivých složek vzorku podle jejich bodu varu a sorpce na stacionární fázi. Výsledkem chromatografického děje je grafická závislost signálu detektoru na čase, tzv. chromatogram.

V rámci laboratorní kontroly v chemických laboratořích HZS krajů je metoda plynové chromatografie určena především pro identifikaci a stanovení těžkých organických látek v různých vzorcích životního prostředí od vzduchu, přes vodu až po pevné vzorky [5].

Hmotnostní spektrometrie je moderní fyzikálně-chemická metoda strukturální analýzy, která se vyznačuje vysokou citlivostí, protože umožňuje detekovat a identifikovat množství látky o hmotnosti kolem 10^{-9} g. Hmotnostní spektrometr je iontově spektrální zařízení, které ze směsi molekul a iontů separuje nabitě částice podle poměru jejich hmotnosti a náboje (m/z) a umožňuje je určit. Dále poskytuje údaje o relativním zastoupení iontů stejné hmotnosti v celkovém množství iontů ve směsi. Záznam molekulárních a fragmentových iontů je charakteristický pro danou látku, podává cenné informace o její struktuře a na jeho základě lze většinou strukturu látky odvodit nebo potvrdit. Vlastní identifikaci provede PC po porovnání spektra změřeného se spektry uloženými v knihovně.

Nevýhodou samotné hmotnostní spektrometrie je skutečnost, že sice umožňuje identifikaci čisté látky, ale je málo účinná při analýze směsí. Spojení s plynovou chromatografií představuje jedinečný způsob separace a identifikace složek ve směsích. Tyto dvě metody se navzájem dokonale doplňují, neboť samotný plynový chromatograf je účinný v dělení složek a přitom sám neposkytuje úplnou identifikaci. Velmi důležitým faktorem je srovnatelně vysoká citlivost obou přístrojů [5].

Na základě metody GC/MS byl rovněž zpracován normovaný postup stanovení ropných látek ve vodě [9,10]. Postup je založen na extrakci vzorku vhodným rozpouštědlem, vyčištěním organické fáze a její analýza systémem GC/MS. Změří se celková plocha chromatografických píků mezi dekanem a tetrakontanem. Množství ropných látek se vyhodnotí pomocí vnějšího standardu.

Závěr

Ropné havárie představují velmi významné nebezpečí pro životní prostředí. Vzhledem k četnosti zásahů jednotek HZS a také k rychlému provedení záchranných a likvidačních prací

je nutné zabývat se problémem identifikace uniklých látek. Významnou roli při těchto zásazích pak sehrávají chemické laboratoře HZS krajů, které disponují moderními prostředky, pomocí kterých je možné uniklou látku identifikovat. K základním metodám identifikace patří UV-spektrometrie, FTIR spektrometrie, Ramanova spektrometrie a plynová chromatografie s hmotnostní detekcí. Dlouholetou praxí bylo zjištěno, že ne všechny uvedené metody jsou vhodné k identifikaci ropných látek. Proto je nutné zhodnotit jednotlivé metody z hlediska využitelnosti v podmínkách chemických laboratoří HZS. Za tímto účelem byly vytipované metody a postupy, které byly následně experimentálně ověřeny. Jejich výsledky budou obsahem dalších článků.

Článek vznikl v rámci řešení projektu „VI20152020009 – Cílený aplikovaný výzkum nových moderních technologií, metod a postupů ke zvýšení úrovně schopností HZS ČR – CAVHZS“.

Literatura

- [1] ČAPOUN, T. a kol. *Havárie s únikem nebezpečných látek a protichemická opatření*. [Učební texty]. Lázňe Bohdaneč: Institut Civilní obrany ČR, 1999, s. 10.
- [2] Havárie ohrožující vody. Ropné havárie. Metodický list č. 10/L. *Bojový řád jednotek požární ochrany - taktické postupy zásahu*. MV GR HZS ČR, 2017.
- [3] *Statistická ročenka 2017 ČR*. MV GR HZS ČR.
- [4] LINHART, P. a T. ČAPOUN. *Systém chemického průzkumu a laboratorní kontroly v HZS ČR*. Praha: MV – GR HZS ČR, 2005. ISBN 80-86640-54-X.
- [5] ČAPOUN, T. Laboratorní kontrola ve stacionárních laboratořích. In: PITSCHMANN, V. aj. *Chemické zbraně a ochrana proti nim*. Praha: MANUS, 2011, s. 64–87. ISBN 978-80-86571-09-6.
- [6] ČSN 757506. *Jakost vod – Stanovení extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie*. Praha: Český normalizační institut, 2002.
- [7] *Identifikace struktury sloučenin metodou infračervené spektrofotometrie*. Syllabus. Lázňe Bohdaneč: Institut CO ČR, 2000. 97 s.
- [8] VAVROUCH, Z. Možnosti charakterizace ropných produktů ve vodách pomocí spektroskopických metod. In: *Sborník Hydrochémiá 81*. Bratislava, 1981, s. 121.
- [9] ČSN EN ISO 9377-2 (75707). *Jakost vod – Stanovení nepolárních extrahovatelných látek – Část 2: Metoda plynové chromatografie po extrakci rozpouštědlem*. Praha: Český normalizační institut, 2001.
- [10] ČSN EN 14039 (838025). *Charakterizace odpadů – Stanovení obsahu uhlovodíků C₁₀ až C₄₀ plynovou chromatografií*. Praha: Český normalizační institut, 2005.