

# VLIV PRÁŠKOVÝCH SORBENTŮ NA ODOLNOST MEMBRÁN PROTI PRONIKÁNÍ SOMANU

## INFLUENCE OF POWDERED SORBENTS ON MEMBRANES RESISTANCE TO SOMAN PERMEATION

Iva Vošahlíková<sup>a\*</sup>, Jiří Slabotinský<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v.v.i., Kamenná 71, 262 31 Milín, Česká republika

\*Korespondující autor; e-mail: vosahlikova@sujchbo.cz, tel.: +420 318 600 235

### Abstrakt

Práškové sorbenty obecně poskytují velmi rozsáhlý reakční povrch. K záchytu sledovaného toxického analytu proto postačuje menší množství v porovnání s jinými typy sorpčních materiálů. Předmětem tohoto příspěvku je ověření postupu testovací metody a stanovení resistenční doby membrány v kombinaci s vybranými práškovými sorbenty proti somanu za definovaných experimentálních podmínek. K testování resistenční doby těchto systémů byla používána kolorimetrická metoda, při které je používaným detekčním médiem tzv. Schönemannův roztok. Ten při reakci s nervově paralytickými organofosforovými látkami (látkami typu G) vytváří specifické světle žluté zbarvení původně bezbarvého roztoku. Soman v kapalném skupenství je aplikován v kapkách přímo na testovaný materiál v plynotěsně uzavřené skleněné cele. Pod testovanou sestavou v cele je umístěn Schönemannův roztok. Po permeaci par somanu testovanou vrstvou dochází k reakci s Schönemannovým roztokem a k jeho zbarvení. Testovaná sestava obsahovala několik vrstev: práškový sorbent, netkané rouno z polypropylenu, polyethylenovou folii.

**Klíčová slova:** *nervové plyny, soman, permeace, práškové sorbenty, membrány, odolnost proti somanu*

### Abstract

Powdered sorbents have very large reactive surface in general. In contrast to some other sorbing materials, smaller amount of powdered sorbents is required. The aim of this paper is to describe resistance of selected membranes improved by several powdered sorbents and determination of permeation of soman applied under defined experimental conditions. Verification of membranes quality was performed by means of a special colorimetric procedure based on Schönemann's solution application. In reaction with nerve agents (substances of G-series), the colourless Schönemann's solution generates light yellow tint of colour. Liquid soman was applied directly on the surface of tested material. Permeation tests were carried out in hermetically closed glass cell. In the middle of the cell a testing set was placed. Filter disc was placed over the testing set with Schönemann's solution under the testing set. Testing set of sorbents was consisted of several layers, e.g. powdered sorbents, not-woven polypropylene fleece, foil of polyethylene etc.

**Key words:** *nerve agents, soman, permeation, powdered sorbents, membranes, resistance to soman*

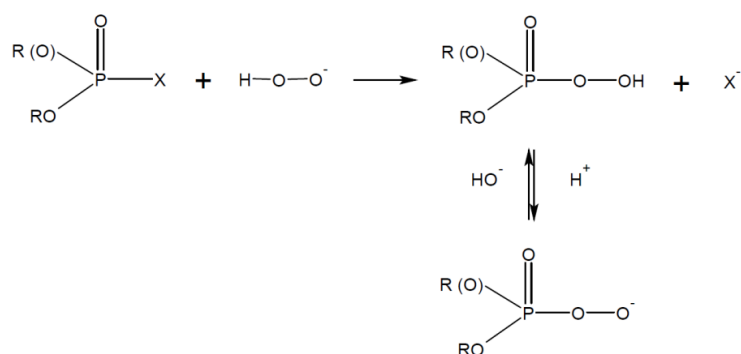
## 1 ÚVOD

Smyslem příspěvku je specifikace kolorimetrické metody stanovení organofosforových sloučenin Seznamu 1 Vyhlášky č. 208/2008 Sb. a polemika o vhodnosti jejího užití v případě testování odolnosti membrán v kombinaci s modifikovanými práškovými sorbenty, tzv. kompozitní materiály.

Měření ochranné účinnosti (resistenční doby – RD) proti bojovým chemickým látkám, jejichž hlavními představiteli z pohledu účinnosti lidskou pokožkou jsou soman (za tzv. organofosfátové látky) a yperit (za tzv. percutánně účinné), je důležitým úkonem při hodnocení ochranných prostředků kůže. Jejich průnik z vnější (lící) strany vzorku materiálu ochranného prostředku (oděvu, ochranné masky, rukavic, přezůvek atd.), charakterizovaný časovým údajem účinné ochrany, je důležitým ukazatelem kvality ochranného materiálu, na němž závisí zdraví a život uživatele ochranného prostředku. Resistenční doba alespoň u jednoho z nich je proto nezbytným ukazatelem každého ochranného prostředku určeného k ochraně před vysoce nebezpečnými chemickými látkami.

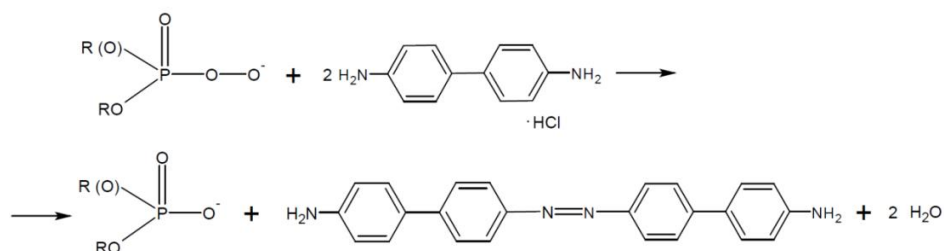
Diskutovaná metodika je s úspěchem užívána k testování resistenční doby somanu pro filtrační nebo izolační materiály jako např. pryž, polymerní fólie, opryžované textilie, či tkané i netkané textilie. V těchto případech užití je jako resistenční doba definován čas, při kterém testovaným materiálem pronikne normalizovaná permeační hmotnost kontaminantu  $2,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  [1,2].

Principem použité kolorimetrické detekce je Schönemannova reakce. Její první stupeň je založen na reakci organofosforové sloučeniny s peroxidickou skupinou, která odštěpuje z P-X vazby halogenid za vzniku peroxofosforové kyseliny.



**Obrázek 1** Princip reakce organofosfátu s peroxidickou skupinou [3,4].

Druhým stupněm je reakce peroxofosforové kyseliny v alkalickém prostředí s aromatickým aminem, např. s benzidinhydrochloridem, při které dochází k tvorbě azobarviva a která je doprovázena barevnou změnou indikátorového roztoku z bezbarvé na žlutou. K reakci lze též užít další aminy např. *o*-dianisidin, popř. *o*-tolidin [4]. Alkalické prostředí je udržováno roztokem citronanu sodného. Intenzita zbarvení detekčního roztoku je úměrná koncentraci v mezích platnosti Lambertova-Beerova zákona.



**Obrázek 2** Princip reakce peroxofosforové kyseliny s benzidin hydrochloridem v alkalickém prostředí [3,4].

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Příprava roztoků

Schönemannův detekční roztok byl připraven smícháním 0,002% vodně-alkoholového roztoku benzidinu hydrochloridu, 0,0025% vodného roztoku peroxoboritanu sodného a 10% vodného roztoku citranu sodného. Složky pro indikaci byly míseny v objemovém poměru 1:2:2. Referenčním roztokem je 0,004% vodný roztok dichromanu draselného, který vykazuje stejnou intenzitu zbarvení jako prahová dávka somanu. Všechny chemikálie byly použity v čistotě p.a.

### 2.2 Kalibrační řada

Kalibrační sada byla připravena ze standardního roztoku somanu o čistotě ~ 98 %, přičemž čistota vstupní látky byla ověřena GC-MS analýzou. Pracovní roztok byl získán ředěním somanu 96% ethanolom na hmotnostní koncentraci 5,21 µg/ 10 µl. Z pracovního roztoku bylo aplikováno 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5 µl vždy do 2,5 ml detekčního roztoku, čímž byla získána hmotnostní koncentrace somanu 2,61; 3,91; 5,21; 6,52; 7,82; 9,12 µg/ 2,5 ml Schönemannova činidla.

### 2.3 Testované sorbenty

K experimentům byly použity polyethylenové folie typu PE – LD (nízkohustotní polyethylen) v kombinaci s přírodním a modifikovanou variantou brazilského Vermikulitu a Vermikulitu Palabora, viz *Tab. 1*. Práškový sorbent byl umístěn na netkané polypropylenové rouno vyrobené technologií spunbond (přímé zvlákňování polymerních granulátů na nekonečná vlákna, která následně vytváří plošnou netkanou textilií). Resistenční doba somanu pro takovouto sestavu byla porovnávána s resisteční dobou somanu užitých polyethylenových folií.

*Tabulka 1 Specifikace testovaných jílových materiálů*

Druh materiálu	Označení	Specifikace
Vermikulit	VMT 1661/14	přírodní Vermikulit bez úprav
brazilský	Na VMT 1661/14	sodná forma - původní kationty přítomné v mezivrstevném prostoru vyměněny za kationty Na <sup>+</sup>
	1970/14	modifikovaný Vermikulit, do jehož mezivrstevného prostoru byl zaveden kationt HDTMA* a to při 50% výměně kationtů
	1971/14	modifikovaný Vermikulit, do jehož mezivrstevného prostoru byl zaveden kationt HDP* a to při 50% výměně kationtů
Vermikulit	VMT 1324/14	přírodní Vermikulit bez úprav
Palabora	Na VMT 1324/14	sodná forma - původní kationty přítomné v mezivrstevném prostoru vyměněny za kationty Na <sup>+</sup>
	380/15	modifikovaný Vermikulit, do jehož mezivrstevného prostoru byl zaveden kationt HDTMA a to při 50% výměně kationtů
	381/15	modifikovaný Vermikulit, do jehož mezivrstevného prostoru byl zaveden kationt HDP a to při 50% výměně kationtů

\* HDTMA = hexadecyltrimethylammonium, HDP = hexadecylpyridinium

## 2.4 Postup analýzy

Systém je založen na oddělení dvou prostor bariérou tvořenou polymerní membránou nebo vrstveným systémem s aktivním sorbentem. Vrchní, exponovaná, strana je na ploše 6,6 cm<sup>2</sup> kontaminována kapalným somanem, pod rubní stranou je indikátor, který je založen na Schönemannově peroxidické reakci za vzniku barevné změny původně čirého roztoku. První pozorovatelná změna zbarvení je pokládána za indikaci prahového množství průniku somanu. Membrány z polyethylenu slouží jako omezovače toku par somanu, odpovídající výskytu v kontaminovaném ovzduší. Předpokládá se, že po průniku membránou z polyethylenu o dané tloušťce se ustaví konstantní tok par somanu, který je u kompozitní membrány zachycován příslušným sorbentem. Ten je nanesen na netkané rouno (spunbond), které neomezuje pronikání par, v rovnoměrně odváženém (definovaném) množství, které je vetřeno do mezer mezi vlákny rouna. Experiment probíhá za definované teploty 30±1°C. Intenzita zbarvení detekčního roztoku je vizuálně porovnávána s intenzitou zbarvení standardního 0,004% vodného roztoku dichromanu draselného.

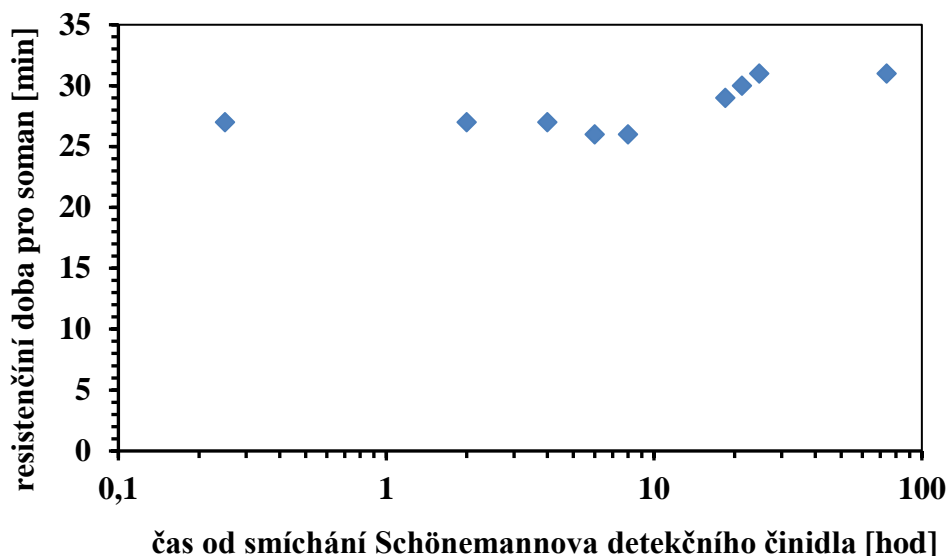
## 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Zbarvení kalibrační řady (viz **Obrázek 3**) ukazuje, že intenzita žlutého odstínu indikačního roztoku je v použitých intervalech (diference mezi kalibračními body ~ 1,3 µg somanu) okem rozlišitelná. Nejnižší bod kalibrační závislosti lze také pro účely této metodiky považovat za nejnižší prokazatelné, okem postřehnutelné, zbarvení indikačního roztoku. Citlivost je tedy 2,61 µg somanu ve 2,5 ml indikačního roztoku.



**Obrázek 3** Kalibrační sada

Vzhledem k tomu, že indikační roztok obsahuje méně stabilní složky jakou je např. peroxoboritan sodný, byla při teplotě na 30 °C testována jeho detekční schopnost v časovém rozmezí 0,25 – 74 hodin pomocí retenční doby polyethylenové folie PE-LD o tloušťce ~0,03 mm. Grafické znázornění v semilogaritmickém měřítku na **Obrázku 4** ukazuje, že minimálně po dobu 74 hodin je detekční schopnost indikačního roztoku stále zachována.



Obrázek 4 Ověření stability Schönemannova detekčního činidla.

Výsledky testování uvedené v **Tabulce 2** ukazují, že v případě sorbentů na bázi Vermikulitu je třeba věnovat zvýšenou pozornost analytické detekci. Ze zabarvení detekčního roztoku po dostatečně dlouhé době totiž není jednoznačně patrné, zda a v jaké míře dochází k průniku parní směsi a reakci s detekčním činidlem. Protože zbarvení roztoku není charakteristicky žluté, je možné, že k průniku somanu většímu než je citlivost metody buď nedochází, nebo by mohla být vizualizace průniku znemožněna či částečně potlačena případnými chemisorpčními reakcemi somanu s Vermikulitem.

**Tabulka 2** Výsledky testování jílových materiálů

Druh testovaného materiálu	Označení	Resistenční doba somanu
Vermikulit brazilský	VMT 1661/14	> 52 hod
	Na VMT 1661/14	> 52 hod
	1970/14	> 52 hod
	1971/14	> 52 hod
Vermikulit Palabora	VMT 1324/14	> 52 hod
	Na VMT 1324/14	> 52 hod
	380/15	> 52 hod
	381/15	> 52 hod
Polyethylenová folie	PE-LD, tloušťky~0,03 mm	28 ± 2 min
Polyethylenová folie	PE-LD, tloušťky~0,06 mm	63 ± 8 min
Polypropylenové netkané rouno	PA	< 5 min

Experiment ve stejném uspořádání byl proveden také s polyethylenovými foliemi typu PE-LD tloušťky 0,03 mm a 0,06 mm. Z výsledků je zřejmé, že pro polyethylen je metodika zcela vyhovující a poskytuje dobrou opakovatelnost. Resistenční doba netkané polypropylenové textilie (spunbond) je menší než 5 min.

## 4 ZÁVĚR

Ve využití kompozitního materiálu s přírodní nebo modifikovanou formou Vermikulitu pro ochranné účely lze spatřovat potenciál. Je patrné, že je dosahováno vyšší resistenční doby, nicméně tento fakt by bylo vhodné ještě ověřit jinou analytickou technikou, popřípadě se zabývat identifikací produktu reakce indikátoru s parní směsí po předpokládané chemisorpci par somanu Vermikulitem.

### Poděkování

Autoři příspěvku děkují doc. Ing. Daniele Plaché, Ph.D. a Ing. Marcelovi Mikeskovi z Centra nanotechnologií VŠB-Technické univerzity Ostrava za poskytnutí Vermikulitu a přípravu jeho modifikovaných forem.

### Použitá literatura

1. MAZL 36-10. *Ochrana těla a dýchacích orgánů. Stanovení ochranných vlastností materiálů proti kapkám a parám somanu a yperitu: Permeatest 3*. Kamenná: SÚJCHBO, v.v.i., interní metodika, 2013. 10 s.
2. ČSN EN ISO 6529. *Ochranné oděvy - Ochrana proti chemikáliím - Stanovení odolnosti materiálů ochranných oděvů proti permeaci kapalin a plynů*. Praha: Český normalizační institut, 2002. 34 s.
3. MERIAN, E., FREI, R. W., LAWERENCE, J., BRINKMAN, U. A. T. (ed.). *Chemistry and Fate of Organophosphorus compounds*. Montreux: Gordon and Breach Science Publishers, Inc., 1987. ISBN 2-88124-215-4.
4. *East Europe Report Scientific Affairs No. 759*; Joint Publications Research Service: Springfield, 1982. Dostupné z WWW: [handle.dtic.mil/100.2/ADA357027](http://handle.dtic.mil/100.2/ADA357027), staženo 21. 7. 2016