

POROVNÁNÍ VYUŽITELNOSTI TESTOVACÍCH METOD V AČR PRO HODNOCENÍ CHEMICKÉ ODOLNOSTI IZOLAČNÍCH BARIÉROVÝCH MATERIÁLŮ PROTI KYSELINÁM

COMPARISON OF TESTING METHODS EMPLOYMENT FOR ISOLATIVE BARRIER MATERIALS CHEMICAL RESISTIVITY AGAINST ACIDS

Pavel Otrísal^{a*} a Jitka Hladíková^a a Vladimír Obšel^b

^a Ústav ochrany proti zbraním hromadného ničení Univerzity obrany, Sídliště Víta Nejedlého, 682 01 Vyškov, Česká republika

^b DEZA, Hochmanova 1, 628 01 Brno, Česká republika

*Korespondující autor. e-mail: pavel.otrisal@unob.cz, tel.: +420 973 452 335

Abstrakt

Příslušníci AČR jsou připravováni k plnění úkolů ve vojenských i nevojenských operacích. Zejména při plnění úkolů v nevojenských operacích na území České republiky mohou řešit problémy v prostředí s výskytem kontaminace způsobené úniky kyselin. Prostředky individuální ochrany, které jsou v AČR zavedeny, nebyly cíleně k tomuto účelu navrhovány a v minulosti ani testovány, a tudíž neexistují reálná data o jejich chemické odolnosti. Do prostředí AČR byly v nedávné době zavedeny metody, které jsou využitelné ke zjišťování chemické odolnosti bariérových materiálů vůči toxickým látkám detekovatelným acidobazickými (kolorimetrickými) metodami či konduktometrickými metodami. Článek pojednává o možnosti využití zavedených metod a porovnává vhodnost jejich použití ve vztahu k zavedeným ochranným prostředkům ochrany povrchu těla příslušníků AČR.

Klíčová slova: izolační bariérový materiál, rezistenční doba, kyselina, metoda, MINITEST, KONDUKTOTEST, MIKROTEST, chemická odolnost

Abstract

The Czech Armed Forces members are prepared for task fulfilment in military and non-military operations. They can solve problems in areas with presence of contamination caused with acids leakage mainly within task fulfilment in non-military operations on the Czech Republic territory. Individual protective equipment which are established in the Czech Armed Forces were neither design for this purpose and, moreover, nor tested and thus there is no real data concerning their chemical resistivity. In recent time some methods have been introduced into the Czech Armed Forces environment. They are usable for determination of chemical resistivity of barrier materials against toxic compounds detectable with acidobasic (colorimetric) methods and conductometric ones. A paper deals with a possibility of established methods employment and compares suitability of their usage in relationship to established protective garments designated for the Czech Armed Forces' members body surface.

Keywords: isolative protective material, breakthrough time, acid, method, MINITEST, KONDUKTOTEST, MIKROTEST, chemical resistivity

1. ÚVOD

Chemický průmysl v České republice (ČR) má dlouholetou tradici a je možné jej považovat za relativně bezpečný. I přesto, že míra regulačních a bezpečnostních opatření je v ČR velmi striktně řízena zákony a vyhláškami, které jsou velmi úzce provázána s pravidly Evropské unie, tak není možné vyloučit situace spojené s úniky průmyslových nebezpečných látek toxických nejenom pro obyvatelstvo, ale i životní prostředí.

Ozbrojené síly (OS) ČR jsou systematicky a dlouhodobě připravovány nejenom k plnění úkolů ve vojenských operacích vedených mimo území ČR, ale i nevojenských operacích probíhajících uvnitř státu. Deklarované závazky OS ČR ve vztahu k asistenčním operacím na podporu Integrovaného záchranného systému (IZS) mohou být vedeny k záchranným pracím při pohromách nebo při jiných závažných situacích, ohrožujících životy, zdraví, značné majetkové hodnoty nebo životní prostředí, pokud správní úřady, orgány územní samosprávy a základní složky IZS nemohou zajistit záchranné práce vlastními silami [1,2]. Z toho vyplývá, že všichni vojáci, bez rozdílu odbornosti a příslušností k jednotce (útvary, svazku či zařízení), mohou být využiti v případech, kdy dojde k narušení objektů průmyslové infrastruktury. V praxi to znamená, že mohou řešit problémy spojené s odstraňováním následků kontaminace způsobené úniky průmyslových chemických látek včetně anorganických i organických kyselin. Plnění tohoto typu úkolů nebylo před účinností „balíčku krizových zákonů“ z roku 2000 standardním požadavkem na OS ČR, a proto není možné předpokládat, jaké ochranné vlastnosti budou izolační ochranné materiály použité ke konstrukci PIO ve skutečnosti vykazovat [3].

2. TEORETICKÁ ČÁST

Z hlediska obecných vlastností polymerních materiálů použitých jako konstrukční základ k výrobě prostředků ochrany povrchu těla zavedených v Armádě České republiky (AČR) je možné předpokládat vysokou úroveň poskytované ochrany vůči působení kapalných fází použitých zkušebních chemikálií. Předpoklady platící pro čisté polymerní materiály však nemusí být totožné s reálně poskytovanou ochranou v případě polymerních směsí použitých k výrobě PIO v podmínkách dlouhodobé expozice koncentrovaných organických a anorganických kyselin.

V současné době jsou v AČR k dispozici standardním způsobem zavedené metody pro testování a zjišťování chemické odolnosti bariérových materiálů vůči permeaci toxických látek. Mezi nejjednodušší a uživatelsky nejméně náročné je možné považovat ty metody, které jsou založeny na chemické reakci proniklé kyseliny s acidobazickým indikátorem zakotveným na celulózovém nosiči za současného sledování barevné změny na této detekční vrstvě. Tyto způsoby zjišťování rezistenční doby (RD) pro chemicky odolné bariérové materiály jsou však poměrně náročné na obsluhu z hlediska nutnosti permanentního sledování a zaznamenání okamžiku barevné změny indikační vrstvy, tedy odezvy průniku zkušební chemikálie testovaným konstrukčním materiálem. Z tohoto důvodu byly do AČR zavedeny metody využívající klasické elektro-fyzikální případně elektrochemické analytické metody. Jejich využití na jedné straně předpokládá jistou úroveň znalostí obsluhujícího personálu, ale díky poloautomatickému systému snímání a záznamu dat umožňují aplikovat moderní způsoby vyhodnocování dat včetně jejich digitalizace.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Přehled a základní údaje o použitých chemikáliích je uveden v tab. 1.

Tabulka 1: Specifikace použitých chemikálií

Název chemikálie	Specifikace, čistota	Mr	Výrobce (dodavatel)
Bromfenolová modř	-	669,99	Lachema, n. p. Brno
Bromkresolová zeleň	-	698,04	Lachema, n. p. Brno
Ethanol	čistý	46,07	Penta, výrobní divize Chrudim
Kongo červeň	-	696,68	Penta, výrobní divize Chrudim
Kyselina dusičná (HNO ₃)	65 % p. a.	63,01	Lach-Ner, s. r. o., Neratovice
Kyselina orthofosforečná (H ₃ PO ₄)	85 % p. a.	98,00	Lach-Ner, s. r. o., Neratovice
Kyselina chlorovodíková (HCl)	35 % p. a.	36,46	Penta, výrobní divize Chrudim
Kyselina mravenčí (HCOOH)	85 % p. a.	46,03	Penta, výrobní divize Chrudim
Kyselina octová (CH ₃ COOH)	99 % p. a.	60,05	Penta, výrobní divize Chrudim
Kyselina sírová (H ₂ SO ₄)	96 % p. a.	98,08	Lach-Ner, s. r. o., Neratovice
Malachitová zeleň	-	364,92	Lachema, n. p. Brno
Methyl červeň	-	269,31	Merck-Schuchardt, SRN
Methyl oranž	-	327,34	Lachema, n. p. Brno

3.2 Použité pomůcky a zařízení

Pro výběr indikátoru k měření byly použity celulózové kosmetické ubrousky Big Soft deluxe (MORACELL s.r.o., Žabčice) s neutrálním výluhem. Acidobazické indikátory byly připraveny podle normy [4]. Rozprašovačem DESAGA SG1B (Desaga GmbH, Wiesloch, Německo) byly roztoky nanášeny na celulosové ubrousky a ponechány k vysušení při běžné laboratorní teplotě (obr. 1).



Obrázek 1: Vysoušení připravených indikačních vrstev

Ke zjišťování RD byly použity přípravky k modifikované metodě MIKROTEST [5] (obr. 2), které byly k zabezpečení těsnosti sestavy spojeny svorkami MAULY 25 mm, přípravky k upravené metodě MINITEST [6-8] využívající buď PVDF desku (obr. 3) anebo pryžovou vložku z chemicky odolného VITONu (obr. 4) a sestava zařízení KONDUKTOTEST, jehož princip vychází z obr. 5. Jako indikační papír pro modifikovanou metodu MIKROTEST a upravenou metodu MINITEST byl použit Whatman (Whatman International Ltd Maidstone England, Anglie).

Obrázek 2: Modifikovaná sestava MIKROTEST

1 - podkladové sklo, 2 - detekční vrstva, 3 - testovaný materiál, 4 - pryžová maska s kulatým otvorem, 5 - krycí sklíčko, 6 - kapka zkušební chemikálie



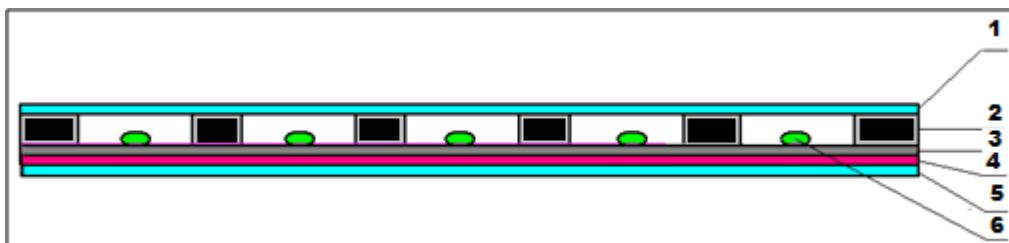
Obrázek 3: Upravená sestava MINITEST využívající PVDF desku (pohled shora)

1 - podkladové sklo, 2 - indikační vrstva (papír Whatman impregnovaný roztokem indikátoru), 3 - testovaný materiál, 4 - PVDF deska s 20 otvory pro nanesení vzorku zkušební chemikálie, 5 - krycí sklo

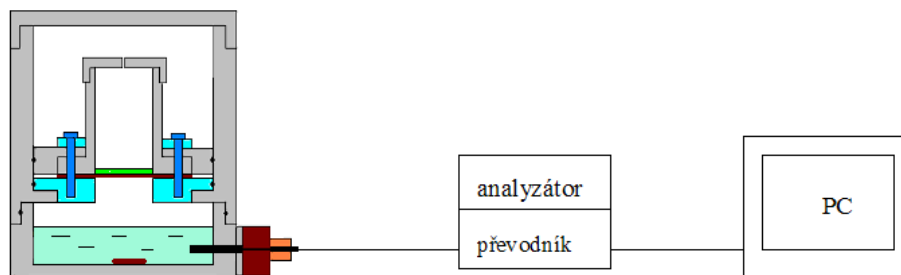


Obrázek 4: Upravená sestava MINITEST využívající pryžovou vložku z chemicky odolného VITONu (boční pohled)

1 - krycí sklo, 2 - pryžová vložka z chemicky odolného VITONu, 3 - vzorek testovaného materiálu, 4 - papír Whatman impregnovaný roztokem indikátoru, 5 - podkladové sklo, 6 - zkušební chemikálie



Obrázek 5: Blokové schéma zařízení KONDUKTOTEST při kontaminaci vzorku testovaného materiálu kapalnou fází zkušební chemikálie (kyseliny)



Vzorky testovaných materiálů byly stříhány z originální metráže standardními nůžkami anebo vysekávány ručním hydraulickým lisem (Polymertest, Zlín, ČR) za použití raznice (MARBACH - ČR, spol. s.r.o., Brno, ČR). Tloušťky vzorků byly měřeny tloušťkoměrem MITUTOYO (Mitutoyo Corporation, Kawasaki, Japonsko). Sestavy modifikovaného zařízení MIKROTEST a upravené sestavy MINITEST se vzorky testovaného materiálů byly po celou dobu měření temperovány v biologickém inkubátoru FRIOCEL 111 (BMT Medical Technology s.r.o., Brno, ČR). Permeační cely zařízení KONDUKTOTEST byly temperovány v inkubátoru MINI (GFL 4010, Gesellschaft für Labortechnik mbH, D-30938 Burgwedel, Německo). K sestavení permeačních cel zařízení KONDUKTOTEST byl používán akumulátorový šroubovák (Hitachi DB3DL, Hitachi, Japonsko) a k úplnému dotažení šroubů běžný imbusový klíč ELLIX velikosti 3 mm (Emil Lux GmbH, Wermelskirchen, Německo).

3.3 Použité bariérové materiály

Pro zjišťování skutečných RD byly použity konstrukční materiály PIO zavedené do výbavy AČR ve formě standardních výrobků:

- polyethylen (PE) s retardérem hoření, který je základním konstrukčním materiálem protichemické soupravy JP-75;
- polyethylvinylacetát (PEVA), který je používán k výrobě jednorázové pláštěnky JP-90;

- butylkaučuková polymerní směs (BPS) oboustranně nánosována na polyamidové nosné tkanině, která je využívána pro výrobu provětrávaného protichemického izolačního oděvu OPCH-05;
- textilie Tyvek s laminovaným filmem aclar jako konstrukční materiál lehkého dekontaminačního oděvu TRF-4. Ten byl použit ve variantě šedého obleku primárně určeného k ochraně proti účinkům organických látek.

3.4 Použité metody měření

3.4.1 Modifikovaná metoda MIKROTEST

Modifikovaná metoda MIKROTEST (obr. 1) je jednoduchá, subjektivní, vizuálně-kolorimetrická metoda, která je určena k orientačnímu stanovení RD testovaných materiálů. Detekční vrstvou je indikační papír Whatman impregnovaný Kongo červení jako pH indikátorem. Proniklé páry zkušebních chemikálií převádí alkalickou formu pH indikátoru na kyselou, což se projeví změnou zbarvení indikátoru kongo červeň z červené na modrou. Barevná změna je pozorována a vyhodnocena pozorovatelem subjektivně.

3.4.2 Upravená metoda MINITEST

Metoda MINITEST je primárně určena pro hodnocení odolnosti bariérových materiálů textilního charakteru typu filtračního ochranného převleku vůči permeaci toxických látek ve formě par. Pro účely zjišťování odolnosti plošných izolačních bariérových materiálů byla využita sestava pro průnik kapalné fáze zkušební chemikálie (obr. 3 a 4). Páry proniklé zkušební chemikálie v případě permeačních procesů anebo kapalná fáze zkušební chemikálie v případě destrukce bariérového materiálu s výskytem procesů penetrace pronikly (proreagovaly) přes testovaný materiál a vyvolaly barevnou změnu indikátoru obdobně jako v případě metody MINITEST.

3.4.3 Metoda KONDUKTOTEST

Metoda a následně i metodika KONDUKTOTEST je určena ke stanovení chemické odolnosti porézních i neporézních ochranných materiálů proti permeaci těkavých toxických látek s acidobazickými vlastnostmi, včetně yperitu, na základě normovaných veličin jako jsou permeační rychlost a kumulované množství. Ve statických podmínkách je možné z průběhu křivky nárůstu koncentrace disociovaných iontů v redestilované vodě a následně i nárůstu kumulovaného množství využitím aplikačního a programového vybarví (APV) GRYF-XBC8 Magic stanovit tzv. lag-time, který pro účely rychlého hodnocení chemické odolnosti bariérových materiálů přibližně odpovídá RD. Použité permeační cely využívaly k detekci změny měrné vodivosti speciálně upravené válečkovité elektrody ze sklovitého uhlíku.

3.5 Použité speciální aplikační a programové vybavení

Pro záznam a zpracování naměřených dat získaných metodou KONDUKTOTEST bylo použito speciální APVGRYF XBC8 Magic, které je realizováno jako nástavba standardního počítače. Měřicí sondy a Interface XBC Magic jsou součástí jednoho zařízení, které je připojeno k počítači pomocí USB portu. Interface XBC8 Magic je zařízení, které převádí signál z uhlíkových elektrod do počítače. Uvedené APV bylo využito ke kalibraci elektrod i samotnému zjišťování permeace toxických látek metodou KONDUKTOTEST.

3.6 Pracovní postupy

3.6.1 Výběr indikátoru a příprava indikační vrstvy pro kolorimetrické měření

Vybrané acidobazické indikátory byly připraveny podle normy. Celulózový ubrousek byl rozstřížen napůl, na několik sekund smočen v příslušném indikátoru a poté ponechán k volnému vysušení tak, že byl pověšen svorkou na kovovou tyčinku uchycenou ve stojanu (obr. 1). Usušené indikační papíry byly uchovávány v Petriho misce z důvodu jejich ochrany před účinkem chemických látek v laboratorním prostředí. Obdobně byly připraveny indikační vrstvy s využitím papíru Whatman. Funkčnost, odezva a intenzita barevné změny indikačních papírů byla testována na koncentraci nasycených par zkušebních chemikálií (vzdálenost cca 0,2 cm nad hladinou příslušné kyseliny) a na plynnou fázi ve vzdálenosti přibližně 2 cm od hladiny. Usušené indikační papíry byly nastříhány na rozměr 70 x 70 mm nebo 130 x 160 mm podle toho, zda byly určeny pro metodu MINITEST či MIKROTEST a nadále uchovány v Petriho misce.

3.6.2 Měření odolnosti konstrukčních materiálů modifikovanou metodou MIKROTEST

Testovaný materiál byl nastříhán na rozměr 70 x 70 mm. Každý vzorek ve středu změřen tloušťkoměrem. Na podkladové sklo byl umístěn indikační impregnovaný indikační papír indikátorem Kongo červeně. Přímo na indikační vrstvu byl vložen vzorek testovaného materiálu a překryt pryžovou maskou se středovým otvorem o průměru 20 mm, do kterého bylo nadávkováno vždy 30 µl zkušební chemikálie (kyseliny). Sestava byla opatřena krycím sklem, byla uzavřena svorkami. Sestavy (obr. 1) byly vloženy do biologického indikátoru vytemperovaného na 30 °C tak, aby bylo možné sledovat zabarvení indikační vrstvy na spodní straně sestavy za dodržení podmínky vodorovného umístění. Od okamžiku nadávkování zkušební chemikálie byla měřena RD. Měření bylo zastaveno v okamžiku průniku zkušební chemikálie materiálem, což bylo indikováno změnou barvy indikační vrstvy z červené na modrou, nebo při uplynutí 480 minut od nanesení kyseliny a to i přesto, že průnik zkušební chemikálie testovaným materiálem nebyl zaznamenán.

3.6.3 Měření odolnosti konstrukčních materiálů upravenou metodou MINITEST

Testovaný materiál byl nastříhán na rozměr 130 x 160 mm. Každý vzorek byl v místě středového otvoru desky z PVDF nebo vložky z VITONu změřen tloušťkoměrem. Na podkladové sklo byl umístěn indikační papír Whatman impregnovaný Kongo červení. Na indikační vrstvu byl položen vzorek testovaného materiálu. Materiál byl poté překryt PVDF deskou nebo pryžovou vložkou z VITONu stejných rozměrů a výškou 3 mm s 20 kruhovými otvory o průměru 20 mm, do kterých bylo nadávkováno vždy po 30 µl stejné zkušební chemikálie. Sestava (obr. 3 a 4) byla zakryta krycím sklem a celý komplet byl sepnut svorkami. Průběh měření i podmínky měření byly shodné jako v případě metody MIKROTEST.

3.6.4 Měření odolnosti konstrukčních materiálů zařízením KONDUKTOTEST

Vzorky ochranné fólie byly raznicí a hydraulickým lisem vyseknuty na formát určený pro permeační celu metody KONDUKTOTEST. Každý vzorek byl na několika místech ve středu pečlivě změřen tloušťkoměrem. Vzorky byly rozděleny po 8 kusech tak, aby každá sada vzorků byla charakteristická co nejmenší odchylkou naměřené tloušťky. Zařízení KONDUKTOTEST

umožňuje měření 4 vzorků najednou, proto byly pro každé měření materiál-kyselina použity 4 vzorky. V případě výsledků prokazujících permeaci zkušebních chemikálií byly změřeny další 4 vzorky z dané sady. Vzorek testovaného materiálu byl vložen do permeační cely. Cela byla zkompletována běžným způsobem a do 50 ml redestilované vody bylo vloženo magnetické míchadélko. Po nadávkování 2 ml zkušební chemikálie bylo na vyhodnocovacím zařízení spuštěno APV GRYF-XBC8 Magic, pomocí něhož byla shromažďována a zpracována aktuální permeační data. Při měření byly permeační cely 1 a 2 temperovány v inkubátoru MINI shodně na 30 °C, zatímco cely 3 a 4 byly ponechány při běžné laboratorní teplotě, a tudíž poskytovaly údaje o rezistenční době odpovídající teplotě o přibližně 10 stupňů nižší.

Po vykreslení lineární části závislosti změn permeační hmotnosti Q na čase t nebo při dosažení 480 minut od startu bylo měření zastaveno. Z lineární části grafu závislosti nárůstu kumulovaného množství na čase byla odečtena hodnota lag-time.

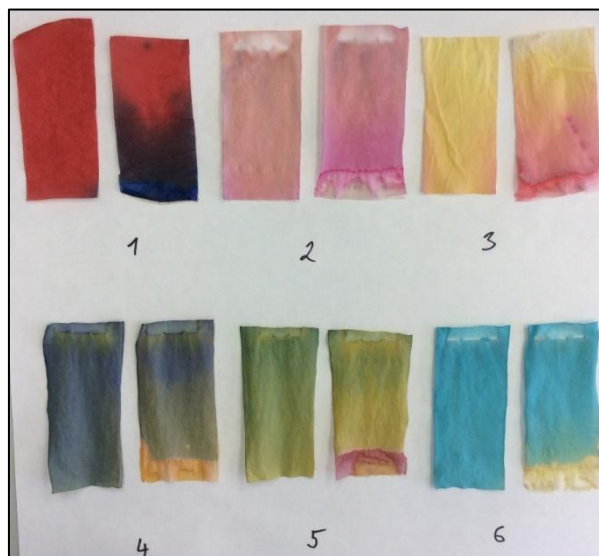
4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUSE

4.1 Výběr a použití indikátorů

Na základě provedených zkoušek, které měly za cíl ověřit vhodnost využitelnosti různých acidobazických indikátorů pro použití při měření odolnosti konstrukčních bariérových materiálů vůči kyselinám, bylo zjištěno, že jako nejvyužitelnější byly vyhodnoceny indikátory Kongo červeň a methyl oranž. Na obr. 6 jsou ukázány výsledky zabarvení indikačních papírů před a po expozici zkušebními chemikáliemi. Indikátory methyl červeň, bromfenolová modř a bromkresolová zeleň nebyly nadále pro měření využity, neboť se z důvodu přílišné citlivosti v prostředí chemické laboratoře zabarvovaly do své kyselé formy.

Obrázek 6: Reakce indikátorů na kyselé prostředí (vpravo) ve srovnání s indikátory v laboratorním prostředí (vlevo);

1 - kongo červeň, 2- methyl červeň, 3 - methyl oranž, 4 - bromfenolová modř, 5 - bromkresolová zeleň, 6 - malachitová zeleň



Ačkoliv oba acidobazické indikátory Kongo červeň i methyl oranž byly vhodné pro využití v následných měřeních, k zajištění stejných podmínek při měření a jednoznačnější interpretaci výsledků bylo rozhodnuto o použití indikátoru Kongo červeň, která poskytovala výraznější rozdíl v barvě při přechodu z bazické na kyselou formu.

4.2 Výsledky měření odolnosti konstrukčního materiálu vůči permeaci kyselin modifikovanou metodou MIKROTEST, upravenou metodou MINITEST a metodou KONDUKTOTEST

Každá sada měření pro jednotlivé zkušební chemikálie obsahovala:

- 9 samostatných sestav MIKROTEST;
- 1 samostatnou sestavu MINITEST obsahující 20 na sobě nezávislých měřících míst;
- 4 permeační cely zařízení KONDUKTOTEST, z nichž dvě byly temperovány na 30 °C a dvě byly ponechány při běžné laboratorní teplotě.

Výsledky statistického vyhodnocení nejmenší hodnoty tloušťky vzorků použitých pro všechny 3 metody měření byly u PE pro všechny zkušební chemikálie vypočítány v rozmezí 0,105 až 0,109 mm, v případě PEVA v rozmezí 0,096 až 0,102 mm, u fólie tvořené BPS od 0,304 do 0,309 mm a u Tyvek od 0,168 do 0,181 mm. Hodnoty RD všech typů testovaných materiálů ve vztahu k použitým zkušebním chemikáliím zjišťovaných všemi metodami jsou sumárně uvedeny v tab. 2. Časový údaj odpovídá odečtené a následně statisticky vyhodnocené nejnižší hodnotě RD. Tam, kde časový údaj není uveden, nebylo po dobu 480 minut dosaženo RD a měření bylo ukončeno. Údaje uvedené v čitateli odpovídají výsledkům měření prováděných při 30 °C a ve jmenovateli při měření při běžné laboratorní teplotě.

Tabulka 2: Výsledky měření odolnosti testovaných materiálů vůči působení zkušebních chemikálií

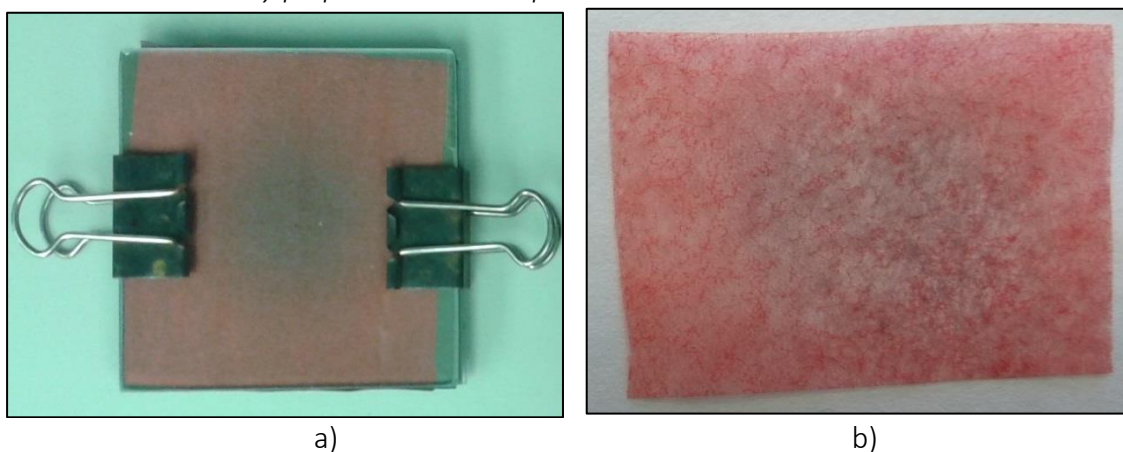
	MIKROTEST				MINITEST				KONDUKTOTEST			
	PE	PEVA	BPS	Tyvek	PE	PEVA	BPS	Tyvek	PE	PEVA	BPS	Tyvek
HCl	>480	>480	>480	153,0	>480	>480	>480	260,7	>480	>480	>480	>480
H ₂ SO ₄	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480
HNO ₃	164,7	>480	294,3	281,5	160,4	>480	293,7	279,3	>480	>480	$\frac{220,5}{261,5}$	>480
H ₃ PO ₄	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480
CH ₃ COOH	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480	>480	$\frac{30}{37,5}$	>480	>480
HCOOH	383,7	228,5	>480	228,6	382,7	299,1	>480	287,3	>480	282,5	>480	>480

V případě studia permeace zkušebních chemikálií přes PE byly za dobu měření trvajících 480 minut registrovány pouze dva průniky. Permeace HNO₃ byla statisticky vyhodnocena z hlediska minimální hodnoty RD a činila 164,7 min. a v případě HCOOH 383 min. Průniky obou kyselin však byly velmi postupné v nízkých malých koncentracích par. Měření bylo ukončeno na základě porovnání etalonů indikačních papírů po jejich zkoušce na barevnou reakci odpovídající průniku par. Na obr 7a je patrný plošný průnik HCOOH testovaným materiálem v době, kdy bylo rozhodnuto o ukončení měření a stanovení RD. Po rozebrání sestavy MINITEST nebyly na vzorku testovaného materiálu viditelné žádné známky jeho destrukce. Měření ukázala, že testovaný materiál PEVA je odolný vůči všem kyselinám s výjimkou HCOCOH, u nich byla minimální

hodnota RD vypočtena 228,5 minut. Tak jako v předchozím případě rozhodnutí o ukončení měření bylo spojeno s obtížně detekovatelnou barevnou změnou (obr. 7b).

Obrázek 7: Detekované změny zbarvení indikační vrstvy

a) viditelná změna zbarvení indikační vrstvy po průniku HCOOH přes PE, b) registrovaná změna zbarvení indikační vrstvy po průniku HCOOH přes PEVA

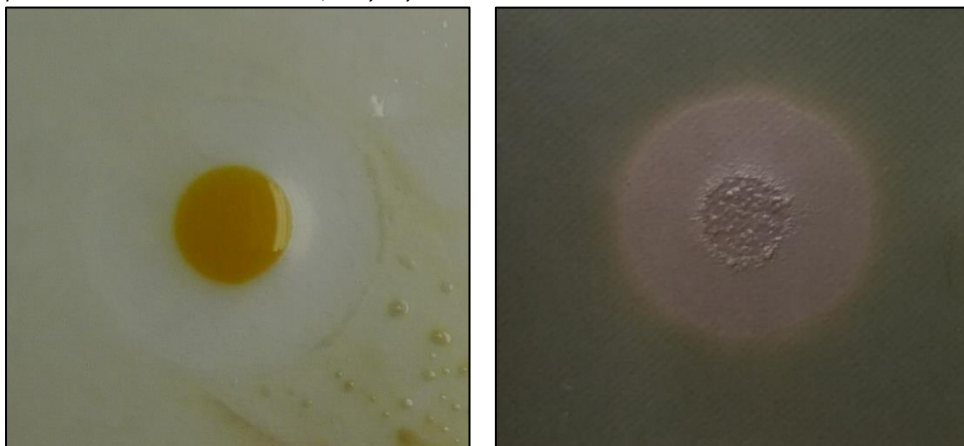


Na rozdíl od PE fólie PEVA a fólie tvořená BPS vykazovaly známky destrukce a to i přesto, že hodnota RD nebyla vždy zjištěna. Kontakt s H_2SO_4 s fólií PEVA způsobil nevratné zbarvení téměř čirého testovaného materiálu do žluté až hnědé barvy za současného nevratného zbarvení zkušební chemikálie (obr. 8a). Fólie tvořená BPS po dlouhodobém kontaktu s HNO_3 v místě přímého kontaktu s HNO_3 změnila svoji strukturu a velmi intenzívně botnala (obr. 8b). Je možné se oprávněně domnívat, že v případě velmi významného trvalého a nevratného botnání se může jednat o poškození vnitřní struktury zátěru tvořeného BPS, který již není schopen obnovy svých původních vlastností pravděpodobně z důvodu zpřetrhání jeho lineárních řetězců. Bylo dále pozorováno, že po demontáži měřící sestavy MIKROTEST byl vzorek v místě kontaktu hnědý, silně nabotnalý a BPS měla konzistenci jako želatina. Po dalším působení HNO_3 , charakteristické svými nebezpečnými oxidujícími a žíravými vlastnostmi, došlo k tomu, že hnědá barva ještě více zintenzívněla, což ukazuje na možnost přechodu uhlíku z makromolekul tvořených isobutylen-isoprenovým kaučukem do jeho oxidovaných forem.

Po expozici všemi kyselinami byly zaznamenány projevy botnání testovaného materiálu PEVA. Ačkoli existuje obecný předpoklad, že botnání je spojeno s rozpouštěním polymerů a současně změnou (nárůstem) hodnoty difúzního toku a tedy i permeace materiálem, tak tato teoretická úvaha byla potvrzena v případě HCOOH a testovaného materiálu PEVA.

Obrázek 8: Destrukční vlivy testovaných materiálů po dlouhodobém působení kyselin

a) zhnědnutí PEVA po dlouhodobém kontaktu s H_2SO_4 , b) náznak nevratné destrukce materiálu OPCH-05 působením HNO_3 v době, kdy byla odečtena RD



Testovaný materiál Tyvek určený pro ochranu proti působení organických látek je využitelný k zabezpečení dlouhodobé ochrany povrchu těla vůči expozici H_2SO_4 , H_3PO_4 a CH_3COOH . V případě HCl byla dosažena nejnižší hodnota RD (153 min.), pro HNO_3 281,5 min a pro $HCOOH$ 228,6 min. Vzorky materiálu Tyvek nevykazovaly žádné okem pozorovatelné změny destrukce. I v případě tohoto materiálu nebyly průniky permeujících kyselin masové, což se projevilo na obtížném určení přesného RD. Důvodem obtížného určení RD byly nevýrazné barevné změny plošného charakteru, které postupně a velmi pomalu nabývaly intenzivního zbarvení.

Upravená metoda MINITEST byla použita jako přímá alternativa k metodě MIKROTEST lišící se odlišným uspořádáním a jinou geometrií vzorků. Drobnou nevýhodou je skutečnost, že zabezpečení utěsnění sestavy bylo problematictější než je jednotlivých sestav MIKROTEST. Měření provedené s PE fólií a $HCOOH$ bylo nutné několikrát opakovat z důvodu velmi obtížné verifikace dosažených výsledků. Pravděpodobně v důsledku netěsnosti měřicí sestavy, nebylo možné identifikovat jednotlivá místa nanesení vzorku, neboť kyselé páry se rozšířily po celé indikační vrstvě. Na obr. 9 je vidět jasný rozdíl mezi zbarvením indikační vrstvy před měřením a po něm.



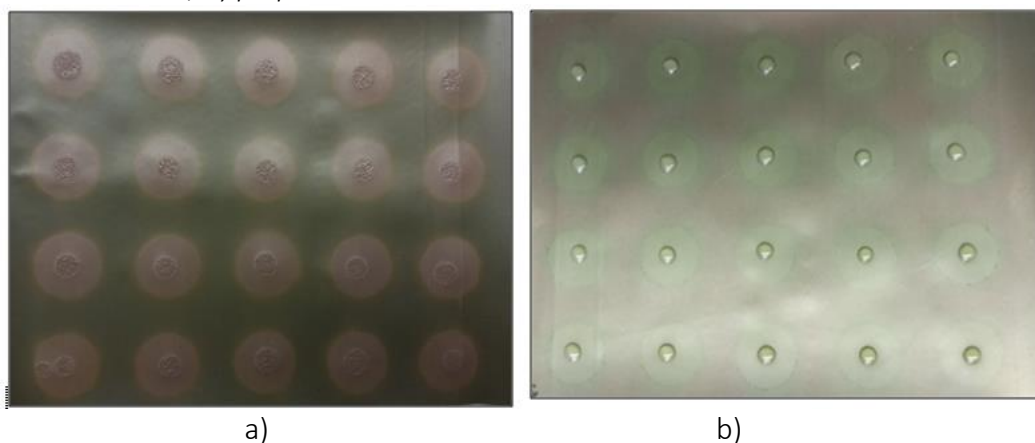
Obrázek 8: Rozdíl zbarvení indikační vrstvy před (vlevo) a po (vpravo) měření PE fólií pro $HCOOH$

Porovnáním údajů o vyplývajících z tab. 2 je možné dojít k závěru, který byl předpokládán. U obou kolorimetrických metod bylo dosaženo stejných výsledků z hlediska jednoduchého porovnání testovaný materiál versus zkušební chemikálie. V praxi to znamená, že pokud byl naměřen reálný výsledek modifikovanou metodou MIKROTEST, tak stejně tak byl naměřen i upravenou metodou MINITEST, což znamená, že 24 možných kombinací u obou metod bylo reálně zhodnoceno 7 vzorků. V případě kvalitativního porovnání dosažení výsledků bylo nejlepší shody dosaženo v případě BPS, kdy byly zaznamenány rozdíly v rádu jednotek minut, tedy do 5 %. Zcela odlišné výsledky byly dosaženy v případě porovnání hodnot ve vztahu k HCl a HCOOH, kde se byly zjištěny rozdíly přibližně od 0,03 % po 58 %. Takto významný rozdíl již není způsoben rozdílnou tloušťkou použitých vzorků.

Z hlediska hodnocení destrukčních vlivů zkušebních chemikálií je možné konstatovat, že byly velmi podobné a tedy srovnatelné mezi oběma kolorimetrickými metodami. Na obr. 9a je vidět výsledek po expozici fólie z BPS HNO_3 a na obr. 9b po expozici HCl. V případě HNO_3 se jednalo o proces, kdy byla zaznamenána RD, to znamená, že došlo ke ztrátě ochranných vlastností, zatímco v případě HCl k permeaci nedošlo. Ukazuje se, že odbarvení vzorku testovaného materiálu po reakci HCl s příslušnou barevnou komponentou nemusí vést ke ztrátě ochranných vlastností. Zásadním příspěvkem ke ztrátě ochranných vlastností pravděpodobně vždy bude narušení struktury řetězců polymerních materiálů na bázi nepolárních nesíťovaných elastomerů.

Obrázek 9: Destrukce materiálu tvořeného BPS

a) po působení HNO_3 , b) po působení HCl



Výsledky naměřené metodou KONDUKTOTEST ukázaly, že výsledky získané jednoduchými kontaktními kolorimetrickými metodami není možné vzájemně srovnávat a to nejenom z hlediska počtu testovaných materiálů, u nichž byla zaznamenána permeace, ale i z hlediska porovnání výsledných RD. Ukazuje se, že metoda rychlého hodnocení permeace zkušebních chemikálií pomocí lag-time u těch měření, která trvají dlouhou dobu a u nichž k permeaci dochází pozvolna, není vhodná a že průniku pravděpodobně dochází dříve. Navíc je nutné zdůraznit, že pro vyhodnocení RD touto metodou je nutné dosáhnout lineárního nárůstu

koncentrace zkušební chemikálie v redestilované vodě, což je spojeno s poměrně masovým průnikem zkušební chemikálie přes testovaný bariérový materiál. V praxi to znamená, že než je uživatel schopen přejít k vyhodnocení RD tímto způsobem, tak se už velmi pravděpodobně pohybuje v čase, kdy k permeaci skutečně došlo. Tato teorie však bude muset být experimentálně dále ověřována. Celá řada výsledků zjištěných metodou KONDUKTOTEST byla typická výskytem dvou lineárních nárůstů koncentrace toxické látky v čase. Rozhodnutí o tom, který z nich odpovídá skutečné RD je proto obtížnější. Reálným řešením může být extrapolace výsledků měření pomocí MS Excell, který umožní jednoznačnou determinaci průniku zkušební chemikálie a odečtení prvního lineárního nárůstu koncentrace toxické látky ve sběrném médiu. O využitelnosti metody KONDUKTOTEST tedy pravděpodobně nebude pochyb u vzorků, jejichž odolnost vůči permeaci toxických látek bude nižší a u vzorků, u nichž bude docházet k rychlému a masovému průniku látek v krátkém časovém úseku. V rámci provedené kalibrace uhlíkových elektrod bylo v případě všech použitých zkušebních chemikálií dosaženo velmi dobrých výsledků. Je také pravděpodobné, že se zde projevil problém související s odlišným přístupem k měření. U kolorimetrických metod je vzorek testovaného materiálu v přímém kontaktu se zkušební chemikálií a detekční vrstvou, avšak v případě metody KONDUKTOTEST je vzdálenost mezi rubní stranou vzorku a hladinou redestilované vody přibližně 1 cm. Nejenom, že permeace touto vstvou vzduchu proces vyhodnocení RD negativně ovlivní, ale je možné se navíc oprávněně domnívat, že u měření charakteristických dlouhými průběhy permeace dojde ke vzniku kondenzace vody na rubové straně vzorku, ve které bude docházet k primární absorpci permeujících par aniž by byly registrovány elektrodami. V případě, že tento kondenzát ulpí na stěnách měřicího zařízení a nedosáhne hladiny redestilované vody, tak jej elektrody nezaznamenají.

5. ZÁVĚR

Bylo provedeno porovnání využitelnosti jednoduchým kontaktních metod pracujících na bázi barevné změny acidobazických indikátorů (Kongo červeně) s metodou pracující na bázi klasické konduktometrie a využívající moderní a normované přístupy k hodnocení bariérových materiálů. Výsledky jednoznačně prokázaly, že jednoduché metody neztratily svůj význam a jsou nadále využitelné. Další výzkum bude vhodné zaměřit na změnu konstrukčního uspořádání permeační měřicí cely, kterou bude vhodné upravit tak, aby byly více napodobeny podmínky kontaktního měření. Oba přístupy k testování potvrdily své nesporné výhody a ukázaly některá svá negativa, která bude nutné dále experimentálně ověřovat a diskutovat. Ukázalo se, že možnost interpretace normovaných výpočtů prováděných metodou KONDUKTOTEST je zcela zásadní právě u těchto typů prováděných měření a že metoda rychlého odečtu RD poněkud selhává. Ukázalo se, že kontaktní metody využívající kolorimetrický princip vyhodnocení jsou velmi citlivé. Bude otázkou dalšího ověření, zdali tato citlivost odpovídá či neodpovídá první detekovatelné změně nárůstu vodivosti. Pokud by se tento přístup potvrdil, je možné o využitelnosti obou principů nadále reálně uvažovat.

Použitá literatura

- [1] Doktrína *Armády České republiky*. Vyškov : Správa doktrín ŘeVD, 2004. 147 s.
- [2] OTŘÍŠAL, Pavel; FLORUS, Stanislav. Destrukční vlivy vybraných kyselin na izolační ochrannou fólii oděvů pro specialisty. In *Sborník příspěvků z XII. ročníku mezinárodní konference „Ochrana obyvatelstva – DEKONTAM 2013“*. Editor M. Šenovský. [CD-ROM]. Ostrava : Vysoká škola báňská - Technická univerzita. Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 29.-30.1.2013, s. 110-113. ISBN 978-80-7385-122-4. ISSN 1803-7372.
- [3] OTŘÍŠAL, Pavel; FLORUS, Stanislav. Destructive Influences of selected Acids on isolative Protective Folio of Specialists' Garments. In *Proceedings from 33rd International Symposium "Industrial Toxicology 2013"*. Editor J. Babjaková. Bratislava : Slovak University of Technology, 19.-21.6.2013, s. 91-97. ISBN 978-80-227-3959-7.
- [4] ČSN 68 4062 (684062) A *Čisté chemikálie a zvláště čisté látky. Chemické indikátory. Příprava roztoků indikátorů*. Praha: Vydavatelství Úřadu pro normalizaci a měření, 1980.
- [5] Metodika VTÚO Brno 23 1301. „Individuální a kolektivní ochrana. Stanovení rezistenční doby ochranných materiálů zamořených kapkami nebo parami yperitu ve statických podmínkách (Metodika MIKROTEST).
- [6] OBŠEL, Vladimír; OTŘÍŠAL, Pavel; FLORUS, Stanislav. MINITEST - zařízení pro zjišťování průniku toxických par a kapalin textilními bariérovými materiály. In *Sborník abstraktů a celých článků 2. ročníku mezinárodní konference o ochraně proti CBRN látkám „HAZMAT PROTECT 2016“*. Editorka K. Lunerová. [CD-ROM]. Milín : Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, 9.-11.11.2016, s. 166-175. ISBN 978-80-270-0474-4.
- [7] OBŠEL, Vladimír; OTŘÍŠAL, Pavel; FLORUS, Stanislav. *METODIKA MINITEST pro zjišťování ochranných vlastností plošných porézních materiálů proti parám yperitu a vybraných průmyslových chemických látek s možností rychlého statistického vyhodnocení dosažených výsledků*. [Metodika pro stacionární laboratoř]. Vyškov : Ústav ochrany proti ZHN, 2016. 20 s.
- [8] OTRISAL, Pavel; FLORUS, Stanislav; SVORC, Lubomír; BARSAN, Ghita; MOSTEANU, Danut. A New Colorimetric Assay for Determination of Selected Toxic Vapors and Liquids Permeation Through Barrier Materials Using the Minitest Device. *REVISTA DE MATERIALE PLASTICE*, 2017, vol. 54. No. 4, pp. 748-751. ISSN 0025-5289.