

ÚPRAVA ZAŘÍZENÍ KONDUKTOTEST PRO ZJIŠŤOVÁNÍ ODOLNOSTI BARIÉROVÝCH MATERIÁLŮ VŮČI PERMEACI MÁLO TĚKAVÝCH KYSELIN A ZÁSAD

MODIFICATION OF THE KONDUKTOTEST DEVICE FOR DETERMINING THE RESISTANCE OF BARRIER MATERIALS TO PERMEATION OF LOW-VOLATILE ACIDS AND BASES

Vladimír Obšel^{a,b*}, Pavel Otřísal^b

^a DEZA - Detekce a záchyt škodlivin, Hochmanova 1, 62800 Brno, Česká republika

^b Fakulta tělesné kultury, Univerzita Palackého v Olomouci, třída Míru 117 771 11 Olomouc, Česká republika

*Korespondující autor. e-mail: vobsel@seznam.cz tel.: +420 603 209 001

Abstrakt

Byla vyřešena náhrada současného subjektivního způsobu vizuálního sledování okamžiku průniku (rezistenční doby málo těkavých kyselin nebo zásad konstrukčními materiály ochranných prostředků objektivním stanovením okamžiku průniku zkušební kapaliny s acidobazickými vlastnostmi pomocí zařízení KONDUKTOTEST s automatickým záznamem i zpracování generovaných permeačních dat, popsáným již dříve. K tomuto účelu byla stávající permeační cela se zabudovaným vodivostním senzorem, používaná ke sledování permeace těkavých kyselin nebo zásad (např. HCl nebo NH₄OH) nahrazena inovovanou permeační celou, umožňující sledování průniku i netěkavých nebo málo těkavých kyselin nebo zásad (např. H₂SO₄ nebo roztok NaOH).

Klíčová slova: KONDUKTOTEST, permeační cela, permeace, penetrace, rezistenční doba, těkavost, kyselina, zásada, bariérový materiál

Abstract

Replacement of the current subjective method of visual monitoring of the time of penetration (breakthrough time) of low volatile acids or bases through the construction materials of protective devices by objective determination of the time of penetration of the test liquid with acid-base properties using the KONDUKTOTEST device with automatic recording and processing of the generated permeation data, described earlier, has been solved. For this purpose, the existing permeation cell with built-in conductivity sensor, used to monitor the permeation of volatile acids or bases (for example, HCl or NH₄OH), was replaced by an innovative permeation cell, allowing the monitoring of the permeation of non-volatile or low-volatile acids or bases (for example, H₂SO₄ or NaOH solution).

Key words: KONDUKTOTEST, permeation cell, permeation, penetration, breakthrough time, volatility, acid, base, barrier material

1. ÚVOD

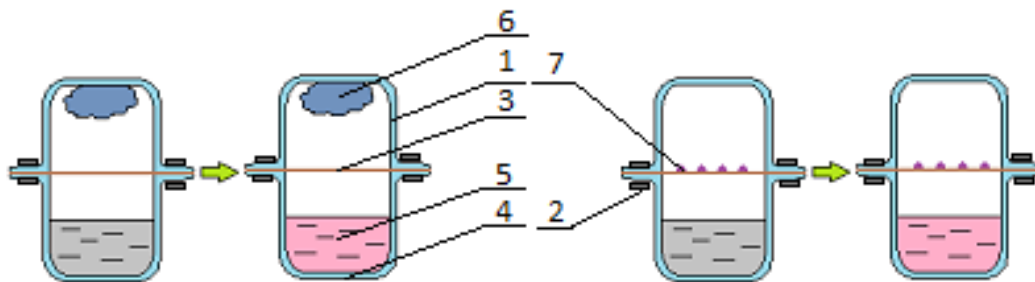
Současný způsob hodnocení odolnosti konstrukčních materiálů ochranných prostředků vůči pronikání kyselin nebo zásad spočívá ve vizuálním pozorování zbarvení detekčního roztoku s barevným acidobazickým indikátorem, který se při průniku zkušební chemikálie (testovací látky) více či méně intenzivně zbarví. Nevýhodou tohoto postupu je skutečnost, že pracovník musí po celou dobu testování v pravidelných intervalech sledovat změnu zbarvení indikačního roztoku pod kontaminovaným materiálem. Pokud je bariérový materiál kontaminován dobře (vysoce) těkavou zkušební chemikálií, je určení okamžiku průniku sice subjektivní, ale dobře prokazatelné. V případě kontaminace materiálu málo těkavou nebo netěkavou testovací látkou s acidobazickými vlastnostmi je tato zkouška zatížena značnou chybou, neboť v důsledku malé tenze par dochází k barevné změně indikátoru jen velmi pozvolna nebo vůbec ne. Tuto nevýhodu odstraňuje zařízení KONDUKTOTEST, využívající k objektivnímu zjišťování okamžiku průniku vodivostní princip měření. V prvním případě je mezi bariérovým materiálem a hladinou indikačního roztoku s vodivostním senzorem mezera, umožňující bezproblémové sledování průběhu permeace dobře těkavých kapalin s acidobazickými vlastnostmi. Při použití málo těkavé nebo netěkavé testovací kapaliny musí být rubní strana kontaminovaného neporézního materiálu v těsném kontaktu s hladinou indikačního roztoku, neboť v tomto případě prochází testovací látka bariérovým materiálem spíše penetrací kapaliny než permeací par. Vodivostní data generovaná zařízením KONDUKTOTEST jsou pomocí programového vybavení digitalizována, průběžně zaznamenávána, automaticky ukládána a vyhodnocována.

2. PŘEHLED DOSAVADNÍCH POZNATKŮ

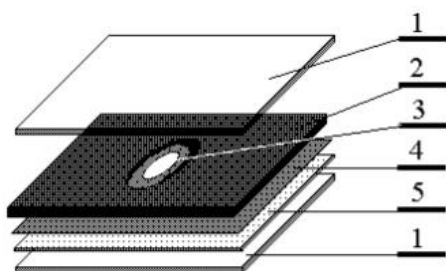
V současné době se ke sledování permeace těkavých kyselin a zásad používá akreditovaná "kloboučková" metoda" (obr. 1) spočívající v barevné změně roztoku acidobazického indikátoru po průchodu par testovací látky bariérovým materiálem. Změna zbarvení detekčního roztoku se kontroluje vizuálně. Při použití málo těkavé nebo netěkavé testovací látky však při tomto testu prakticky nedochází k permeaci par, ale spíše k penetraci kapalně fáze kontaminantu na rubní stranu bariérového materiálu, která však není v přímém kontaktu s indikačním roztokem, a proto se změna zbarvení acidobazického indikátoru projevuje značně opožděně, což zcela zkresluje výsledek testu.

V protichemické ochraně se k hodnocení odolnosti konstrukčních materiálů ochranných prostředků vůči permeaci bojových chemických látek a jiných těkavých toxických látek používají dva základní způsoby. Vedle klasické metody MIKROTEST (obr.2) s vizuální detekcí průniku, používané k testování odolnosti neporézních bariérových materiálů vůči permeaci bis(2-chloretyl)sulfidu (sirného yperitu) při kontaminaci materiálu jeho kapalnou fází, se používá také metodika MINITEST (obr.3) určená ke sledování permeace par bis(2-chloretyl)sulfidu porézními (textilními) materiály. Odolnost vůči permeaci je v obou případech zjišťována rovněž vizuálně.

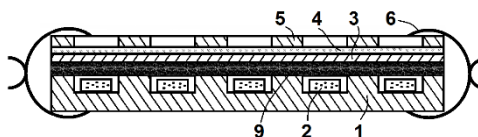
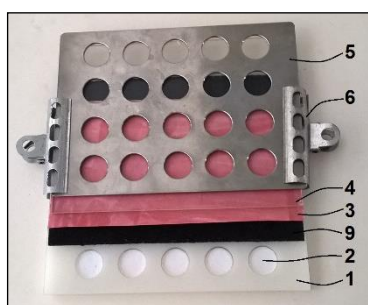
Obrázek 1: Zkušební nádobka: 1,4 - tělo nádobky, 2 - pérová svorka, 3 - zkoušený materiál 5 - indikační roztok, 6 - křemenná vata s kyselinou, 7 - kapky kyseliny



Obrázek 2: Uspořádání jednotlivých vrstev při sledování statické permeace těkavých látek s acidobazickými vlastnostmi neporézními bariérovými materiály metodou MIKROTEST (vlevo). Barevná skvrna na indikačním papíru vzniklá po průchodu par kyselých nebo zásaditých par vzorkem materiál (vpravo): 1 - podložní a krycí skla, 2 - pryžová maska s otvorem, 3 - skleněná fritra o průměru 1 cm smočená testovací látkou, 4 - vzorek izolační ochranné fólie, 5 - indikační papír



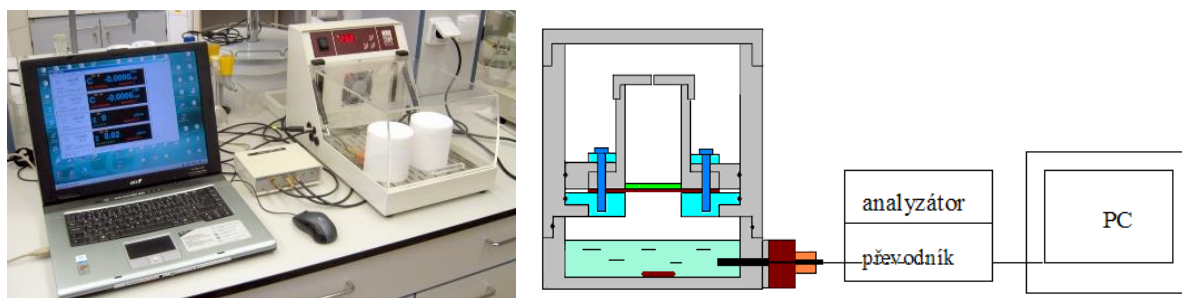
Obrázek 3: Zařízení MINITEST pro vizuální sledování permeace těkavých látek s acidobazickými vlastnostmi porézními bariérovými materiály: 1 - PVDF podložka s 20 kruhovými jamkami, 2 - skleněná fritra o průměru 15 mm, 3 - zkoušený materiál, 4 - skleněná deska, 5 - maska s otvory, 6 - pérové svorky



3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

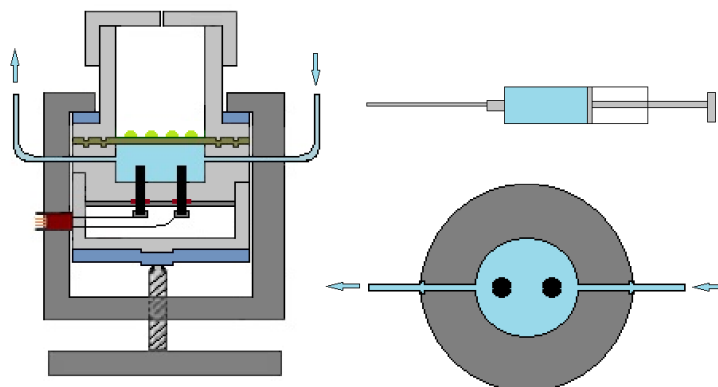
Jak bylo řečeno výše, dosavadní zařízení KONDUKTOTEST pro sledování permeace těkavých toxických látek s acidobazickými vlastnostmi používá k měření standardní permeační celou se zabudovaným vodivostním senzorem s elektrodami ze sklovitého uhlíku, ve které je kontaminovaný bariérový materiál od hladiny detekčního roztoku oddělen vzduchovou mezerou a transport par testovací látky bariérovým materiálem i vzduchovou mezerou je řízen jen difúzí (obrázek 4). Vzhledem k rychlosti difuze par ve vzduchu a rychlosti jejich absorpce do míchaného detekčního roztoku dochází sice k jistému zpoždění při stanovení RD, které je však velmi malé a reprodukovatelné a výrazně neovlivňuje výsledky měření.

Obrázek 4: Zařízení KONDUKTOTEST s původní permeační celou používané pro vodivostní sledování permeace těkavých kapalin s acidobazickými vlastnostmi bariérovými materiály



V případě kontaminace neporézního bariérového málo těkavou nebo netěkavou kyselinou nebo zásadou probíhá difúze par testovací látky vzduchovou mezerou jen v malém množství nebo vůbec, které senzor reaguje příliš pomalu, což má na výsledek měření výrazný vliv. Tento problém jsme vyřešili novou konstrukcí permeační cely, která umožňuje nejen sledování průběhu permeace těkavých, ale i málo těkavých nebo netěkavých toxických kapalin s acidobazickými vlastnostmi. Podstatou tohoto řešení je změna konstrukce permeační cely takovým způsobem, že umožňuje přímý kontakt rubní strany kontaminovaného neporézního bariérového materiálu s indikačním roztokem (obrázek 5).

Obrázek 5: Modifikovaná permeační cely pro sledování průběhu penetrace málo těkavých nebo netěkavých toxických kapalin s acidobazickými vlastnostmi



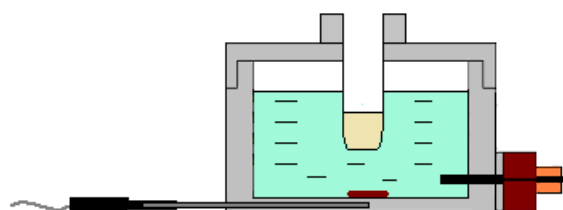
Pokud tuto modifikovanou permeační celou naplníme menším množstvím indikačního roztoku, můžeme její pomocí sledovat i permeaci těkavých testovacích látek s acidobazickými vlastnostmi, obdobně jako s původní permeační celou. Na obrázku 6 je uveden reálný vzhled i schematické znázornění této permeační cely.

Obrázek 6: Reálný vzhled modifikované permeační cely pro sledování průběhu permeace těkavých toxických kapalin s acidobazickými vlastnostmi



Pokud se k testování penetrace toxických kapalin s acidobazickými vlastnostmi použijí pouze prstové rukavice z izolačních neporézních materiálů, lze ke sledování průběhu penetrace použít i zjednodušenou standardní permeační celou s využitím odstříženého prstu naplněného testovací kapalinou a ponořeného do indikačního roztoku, jak je patrné z obrázku 7.

Obrázek 7: Upravená standardní permeační cela zařízení KONDUKTOTEST pro sledování penetrace toxických kapalin s acidobazickými vlastnostmi

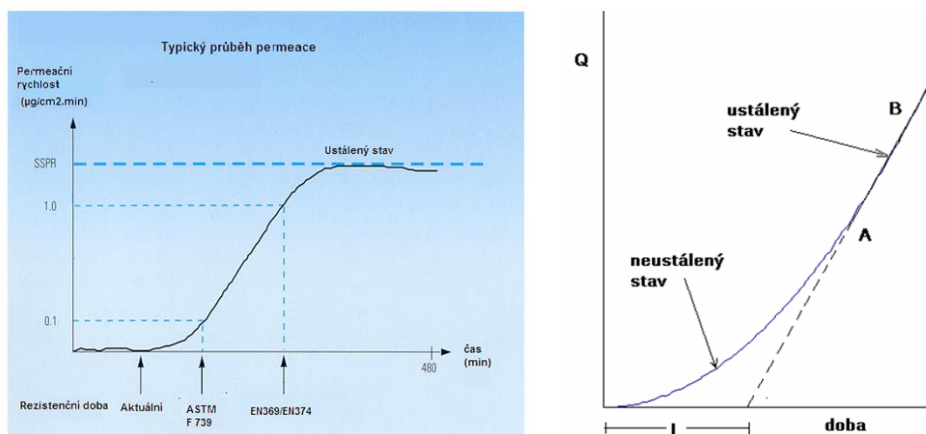


Vlastní realizace inovované permeační cely však neproběhla zcela bez problémů. Po zhotovení a ověření funkčnosti první varianty modifikované permeační cely nastaly nejprve problémy s netěsností uhlíkových elektrod, takže při měření s koncentrovanou kyselinou sírovou nebyly výsledky měření uspokojivé. Proto byly grafitové elektrody ve dně permeační cely dodatečně utěsněny pomocí o-kroužků. Dále bylo nutné dořešit způsob dokonalého naplnění spodní části permeační cely. Po naplnění spodní části permeační cely detekčním roztokem (redestilovanou vodou) musí být dosaženo stavu, kdy při sestavování spodní části cely s horní částí cely nesmí vznikat vzduchové bublinky na hladině. Proto byla spodní část cely upravena tak, aby umožňovala její plnění detekčním roztokem až po sestavení cely (viz obr.5). Na základě požadavku pracovníků Státního ústavu jaderné, chemické a biologické ochrany bylo dále upraveno programové vybavení zařízení KONDUKTOTEST, aby lépe odpovídalo požadavkům uvedeným v nové normě. Výsledkem řešení bylo mimo jiné i zhotovení 8 kusů kompletních permeačních cel pro přímý kontakt zkoušeného materiálu s detekčním roztokem.

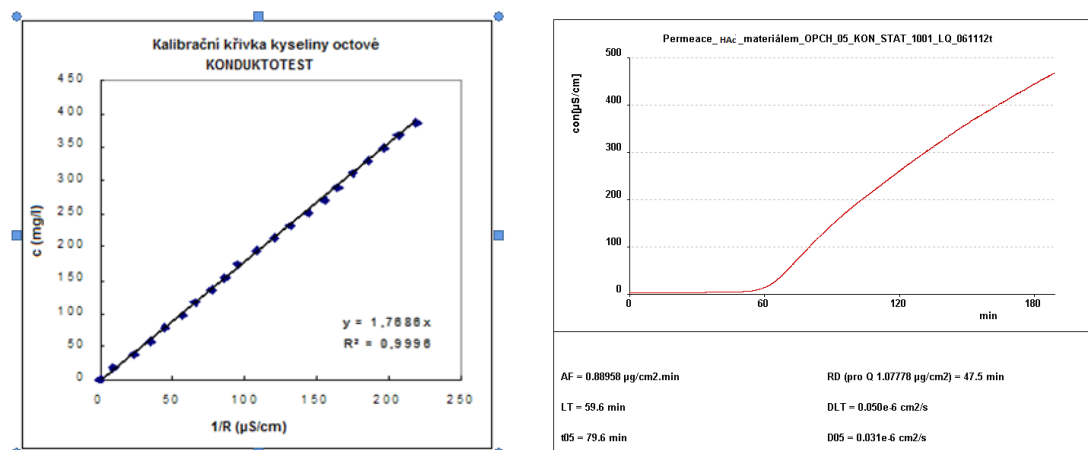
4. VÝSLEDKY A DISKUZE

S inovovanou permeační celou se zatím uskutečnilo pouze několik permeačních měření s materiálem jednoho typu pracovních rukavic kontaminovaných koncentrovanou kyselinou sírovou, chlorovodíkovou a octovou. Byla tím sice prokázána správná funkce inovované permeační cely, ale vzhledem k nízké kvalitě použitých rukavic byla toto měření pouze orientační, neboť již po krátké době expozice docházelo k destrukci materiálu rukavic. V průběhu dalšího výzkumu budou výsledky měření s inovovanou permeační celou pokračovat a naměřené výsledky budou porovnávány s výsledky měření se standardní permeační celou a také ověřována citlivost a spolehlivost těchto měření. Obrázek 8 ukazuje typický průběh permeační křivky a způsob jejího posuzování při použití různých norem a hodnocení jejího průběhu ve vztahu k pronikajícímu množství testovací látky. Na obrázku 9 jsou uvedeny kalibrační a permeační křivky naměřené s inovovanou permeační celou pro kyselinu octovou na materiálu protichemického oděvu OPCH-90. Průběh permeace kyseliny sírové materiálem protichemické soupravy JP-90 ukazuje obrázek 10. Pro měření byl použitý náhradní materiál, neboť materiál rukavice, původně vybrané pro testování se působením kyseliny sírové již po krátké době destrukoval. Pro zajímavost je na obrázku 11 uvedena barevná změna detekční textilie impregnované acidobazickým indikátorem vyvolaná již krátkým působením par HCl zatímco působením par H₂SO₄ se toto zbarvení vyvíjí jen velmi pomalu. Zajímavý je také průběh permeace par kyseliny chlorovodíkové tenkou vrstvou CaO, pořízený rovněž s využitím zařízení KONDUKTOTEST na obrázku 12.

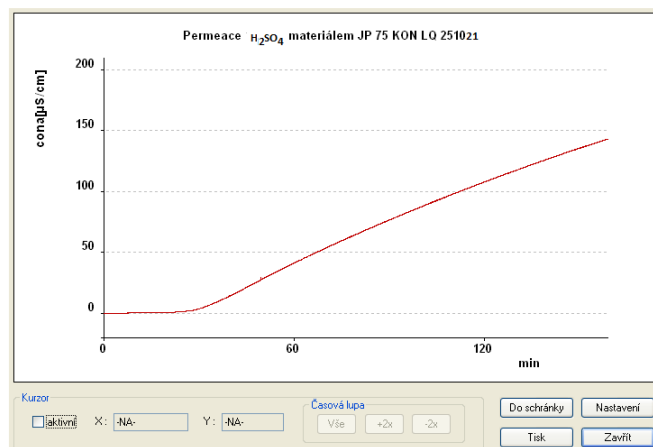
Obrázek 8: Typický průběh permeační křivky a způsob jejího posuzování při použití různých norem a hodnocení jejího průběhu ve vztahu k pronikajícímu množství testovací látky



Obrázek 9: Kalibrační a permeační křivky naměřené s inovovanou permeační celou pro kyselinu octovou na materiálu OPCH-90



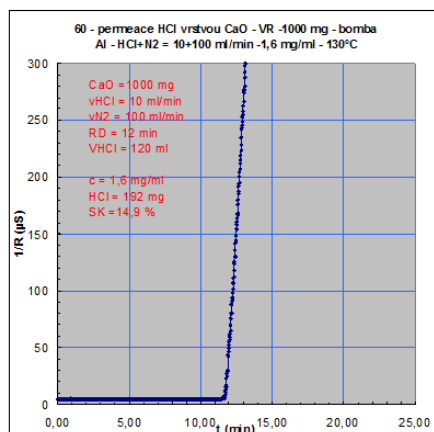
Obrázek 10: Průběh permeace kyseliny sírové materiálem JP-90



Obrázek 11: Barevná změna detekční textilie impregnované acidobazickým indikátorem vyvolaní již krátkým působením par HCl

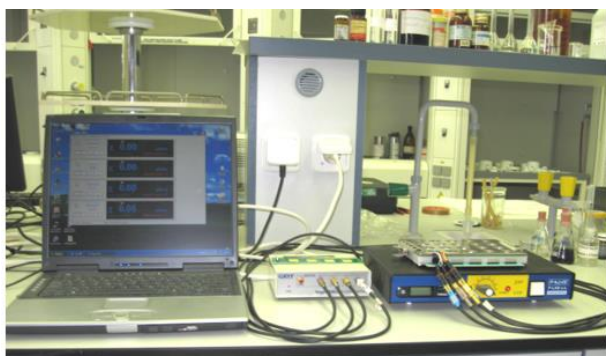


Obrázek 12: Průběh permeace par kyseliny chlorovodíkové tenkou vrstvou CaO pořízený s využitím zařízení KONDUKTOTEST



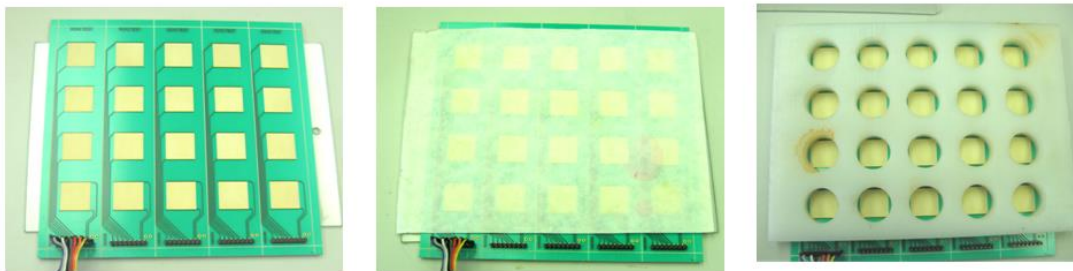
Další možností monitorování průběhu permeace málo těkavých nebo netěkavých kapalin s acidobazickými vlastnostmi bariérovými materiály je použití k tomuto účelu připravenou hřebínekovou platformu s interdigitálními kovovými elektrodami bez jakékoliv úpravy. Tato platforma při kontaktu s kapalnou fází látek s acidobazickými vlastnostmi funguje jako vodivostní senzor a lze ji tedy použít pro přímé sledování okamžiku průniku těchto kapalin plošnými bariérovými materiály. Výhodou této metody je, že k detekci průniku testovací látky není zapotřebí ani indikační roztok ani detekční vrstva a sledování průběhu penetrace lze snadno realizovat jen s použitím detekčních destiček inovovaného MINITESTU opět v kombinaci se zařízením KONDUKTOTEST (obrázek 13).

Obrázek 13: Kombinace zařízení KONDUKTOTEST s destičkami inovovaného MINITESTU pro automatické sledování penetrace kapalin s acidobazickými vlastnostmi



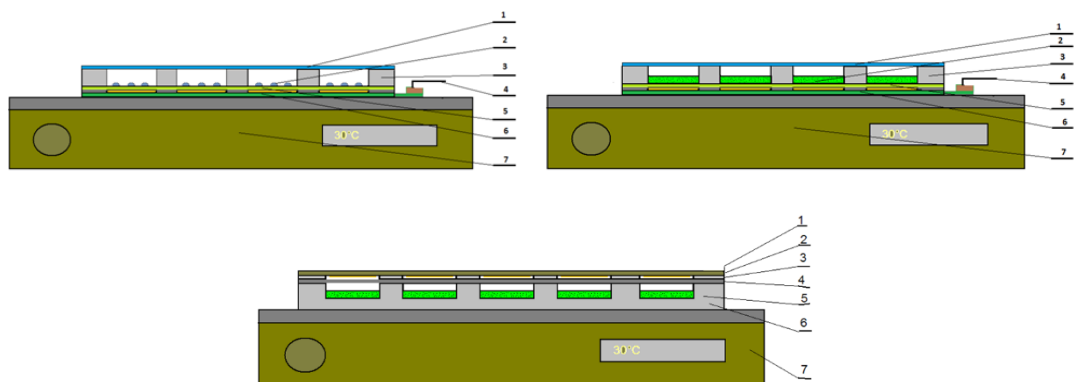
Sestava jednotlivých komponent inovovaného zařízení MINITEST pro sledování penetrace acidobazických kapalin plošnými bariérovými materiály je zřejmé z obrázku 14.

Obrázek 14: Sestava jednotlivých komponent inovovaného zařízení MINITEST pro sledování penetrace acidobazických kapalin plošnými bariérovými materiály



Obr. 15 Uspořádání jednotlivých sestav zařízení MINITEST pro různé podmínky sledování permeace nebo penetrace porézními i neporézními bariérovými materiály

1 - skleněná deska 2 - frita smočená testovací látkou nebo kapky testovací látky 3 - PVDF děrovaná maska 4 - kontakty 5 - zkušební vzorek 6 - senzorová destička 7 - deskový termostat



Vzhledem k tomu, že senzorovou platformu IDE senzoru s hřebínkovými elektrodami lze po nanesení vhodné detekční vrstvy použít i k detekci par těkavých acidobazických kapalin, je možné používat jeden typ senzoru a vyhodnocovacího zařízení nejen ke sledování penetrace kapalné fáze těchto látek ale při jiném uspořádání sestavy destiček i ke sledování permeace jejich par. To je důležité, chceme-li testování provádět podle stávajících norem. Řešení této problematiky se budeme věnovat v samostatné studii.

5. ZÁVĚR

Výsledky dosažené s inovovanou permeační celou umožňující sledování penetrace málo těkavých kapalin s acidobazickými vlastnostmi neporézními bariérovými materiály svědčí o její dobré funkčnosti a umožňují tak rozšířit použitelnost zařízení KONDUKTOTEST.

Použitá literatura

- [1] Obšel V.: Zařízení BARIÉRTTEST pro testování odolnosti bariérových materiálů vůči permeaci toxických látek, článek pro Sborník příspěvků, armádní konferenci, „Nové metody a technologie ochrany proti ZHN a průmyslovým škodlivinám“, UO OPZHN Vyškov.
- [2] Otřísal P.; Florus S.; Obšel V.: New methods in testing of selected barrier materials protective properties. In Sborník přednášek z konference mladých vědeckých pracovníků „Věda a krizové situace 2009“. Technická univerzita v Liberci, 22.10.2009, s. 33-38. ISBN 978-80-7372-528-0.
- [3] Obšel, V.; Otřísal, P: Metodika KONDUKTOTEST pro rychlé zjišťování odolnosti porézních (filtračních) i neporézních (izolačních) bariérových materiálů vůči statické permeaci yperitu a jiných těžkých toxických látek s acidobazickými vlastnostmi rozpustných ve vodě na iontové roztoky, Ústav ochrany proti ZHN, Univerzita obrany, Ev. č.: 41/1/7/4/1/2013-2994, 26. července 2013.
- [4] Obšel, V.: Úvodní zpráva projektu výzkumu MOČR, BARIÉRA –Výzkum bariérových materiálů pro ochranné prostředky proti ZHN, Příloha 2, CEP OSVTUO2006004, VOP 026 Šternberk, s. p., Divize VTÚO Brno, 2006, 6 s.
- [5] Obšel, V., Dvořáková, J.: Moderní bariérové materiály a testování jejich odolnosti vůči permeaci toxických látek, Průběžná studie projektu obranného výzkumu bariérových materiálů pro ochranné prostředky proti ZHN – BARÉRA, VOP 026 Šternberk, s. p., divize VTUO Brno, 2007, 130 s.
- [6] Obšel, V.; Dvořáková, J.: Moderní bariérové materiály a testování jejich odolnosti vůči permeaci toxických látek, Závěrečná studie projektu obranného výzkumu bariérových materiálů pro ochranné prostředky proti ZHN – BARÉRA, VOP 026 Šternberk, s. p., divize VTUO Brno, č.j. ob/210/01/09, 2008, 123 s.
- [7] Obšel, V.; Dvořáková, J.: Soubor metodik pro testování odolnosti bariérových materiálů vůči permeaci toxických látek, Příloha 3 k Závěrečné studii projektu obranného výzkumu bariérových materiálů pro ochranné prostředky proti ZHN – BARÉRA, VOP 026 Šternberk, s. p., divize VTUO Brno, č.j. ob/210/01/09, 2008, 141 s.
- [8] Obšel, V.; Dvořáková, J.: Nanostrukturované bariérové materiály a testování jejich odolnosti vůči permeaci toxických látek, Technická zpráva projektu obranného výzkumu NANOMATERIÁLY – Výzkum možností aplikací nanotechnologií a nanomateriálů v protichemické ochraně za rok 2009, VOP 026 Šternberk, s. p., divize VTÚO Brno, č.j. OBS/001/10, 2010,135 s.
- [9] Obšel, V.: Průzkum zkušebních metod a výběr metodik vhodných pro zkoušení ochranných vlastností prostředků IPCHO. Studie VZS 070 Brno,1988, 8 s.
- [10] Obšel, V.: Stanovení odolnosti ochranných materiálů proti permeaci toxických látek pomocí zařízení KONDUKTOTEST. Zpráva – aktualizace metodiky 11/2004, Brno, VTUO 2004, 17 s.
- [11] Otřísal, P.: Permeace nebezpečných průmyslových látek pryžovými materiály. Disertační práce, Vyškov: Univerzita obrany v Brně, Ústav ochrany proti zbraním hromadného ničení, 2012, 303 s.
- [12] Otřísal, P.: Studium chemické odolnosti pryžových materiálů vůči permeaci vybraných aminů. Habilitační práce, Vyškov: Univerzita obrany v Brně, Ústav ochrany proti zbraním hromadného ničení, 2015, 374 s.