

VYBRANÉ METODY STUDIA CHEMICKÉ ODOLNOSTI IZOLAČNÍCH OCHRANNÝCH FÓLIÍ PRO BOJOVÉ CHEMICKÉ LÁTKY

STANISLAV FLORUS a PAVEL OTŘÍŠAL

*Ústav ochrany proti zbráním hromadného ničení Univerzity obrany v Brně, Sídliště Víta Nejedlého, 682 03 Vyškov
stanislav.florus@unob.cz; pavel.otrisal@unob.cz*

Došlo 23.10.13, přijato 22.11.13.

Klíčová slova: ochranné prostředky povrchu těla, chemická odolnost, rezistenční doba, bojové chemické látky, chemické nebezpečné látky, sírový yperit, zkušební chemikálie, ochrana osob

Obsah

1. Úvod
2. Metody používané ke studiu odolnosti konstrukčních materiálů pro bojové chemické látky
 - 2.1. Chemické metody testování konstrukčních materiálů
 - 2.2. Využití fyzikální metody pro zjišťování odolnosti konstrukčních materiálů
3. Závěr

1. Úvod

Ačkoliv bezpečnostní prostředí již není charakterizováno reálnou hrozbou vedení ozbrojených konfliktů za použití chemických zbraní v masovém měřítku, ale události v Sýrii naznačují, že lokální použití chemických zbraní není možné vyloučit a že na místo je nutné vyslat experty v ochranných oděvech. Testování konstrukčních materiálů ochranných oděvů pro tyto látky je proto stále záležitostí potřebnou a vysoce žádanou. Udržovat funkční testovací základnu a metodiky ke zjišťování odolnosti konstrukčních materiálů proti bojovým chemickým látkám má tedy význam, jmenovitě právě pro bojové chemické látky. V žádném případě se není možné spokojit s všeobecně prosazovaným a dokonce i vyžadovaným přístupem, který k testování reálné odolnosti využívá pouze simulanty a to z toho důvodu, že některé z nich mohou poskytovat rozdílné hodnoty nevypovídající o skutečné schopnosti chránit život konečného uživatele.

Z hlediska hodnocení odolnosti konstrukčních materiálů proti zájmovým chemickým látkám je možné nalézt dva přístupy. Oba shodně využívají odolnost konstrukčních materiálů jako východisko pro hodnocení kvality. Prvním přístupem je zájem konečného uživatele, tedy oso-

by, která bude ochranný prostředek používat a bude tedy právem očekávat, že jej prostředek bude spolehlivě chránit po celé časové období „deklarované“ ochranné doby. U tohoto přístupu platí, že okamžik průniku testovací látky na rubní stranu konstrukčního materiálu znamená okamžik ztráty jeho ochranných vlastností. Druhý přístup je přístup srovnávací či obchodně-komerční, kdy je zjišťována odolnost konstrukčních materiálů s akcentem na dobu, za kterou projde jisté (normované) množství látky jednotkovou plochou konstrukčního materiálu. Oba přístupy mohou výrazným způsobem ovlivnit způsoby testování konstrukčních materiálů prostředků ochrany povrchu těla.

2. Metody používané ke studiu odolnosti konstrukčních materiálů pro bojové chemické látky

K hodnocení kvality konstrukčních materiálů je používána veličina, která je nazývána dobou odolnosti, průnikovou dobou, nebo rezistenční dobou a tato doba je vyjadřována v minutách^{1,2}. Jedná se o takový časový úsek, který uplynul od počátku působení zkušební chemikálie na konstrukční materiál do okamžiku, kdy se tato chemikálie objeví na rubní straně zkoušeného materiálu v požadovaném množství. Jinými slovy, jde o časový interval, který specifikuje dobu ochranného působení od okamžiku prvního kontaktu zkušební chemikálie s testovaným konstrukčním materiálem do doby, kdy je možné vyhodnotit jeho přítomnost na straně přivrácené k povrchu těla konečného uživatele vybranou analytickou metodou.

Ke studiu odolnosti konstrukčních materiálů pro bojové chemické látky je jako testovací látka standardně používán sírový yperit (HD, CAS 505-60-2). Protože schopnost permeace chemických látek je vždy závislá na teplotě, bylo stanoveno, že testování konstrukčních materiálů bude prováděno při 30 °C.

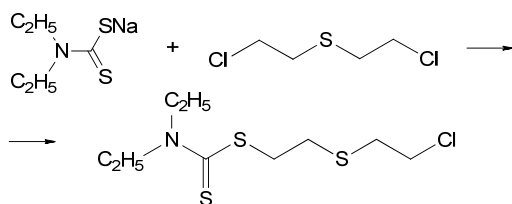
Ztráta ochranných vlastností konstrukčních materiálů může být vyjadřována jako okamžik, kdy došlo k průniku zkušební chemikálie, což je využíváno u chemických metod určených pro testování chemické odolnosti. Dále může být ztráta chemické odolnosti vyjádřena v závislosti na použitých analytických metodách a to v souladu s požadavky vyplývajícími z ČSN EN ISO 6529 (cit.³). Normovaný přístup se uplatňuje u fyzikálních metod testování. I když množství prošlé zkušební chemikálie může být normami definováno různě, bude záviset jen na konečném uživateli, jaký přístup k hodnocení kvality konstrukčních materiálů zvolí. Jeho volba bude pochopitelně záviset i na toxicitě látek, proti kterým mají ochranné prostředky povrchu těla primárně chránit. Lze předpokládat, že

v případě bojových chemických látek bude určujícím kritériem ztráty ochranných vlastností prostředků individuální ochrany okamžik, kdy dojde k prvnímu průniku bojové chemické látky materiálem prostředku bez ohledu na množství či koncentrace, které jsou požadovány příslušnými normami. Neznačená to tedy, že by metody založené na detekci prvního průniku zkušební chemikálie poskytovaly údaje v neprospěch konečného uživatele. Naopak, takovéto hodnocení kvality konstrukčních materiálů proti vysoce toxickým látkám může být z pohledu platných norem extrémně náročné, na druhou stranu však z hlediska ochrany konečného uživatele žádoucí, ukazující reálný počátek ztráty ochranných vlastností konstrukčních materiálů.

2.1. Chemické metody zkoušení konstrukčních materiálů

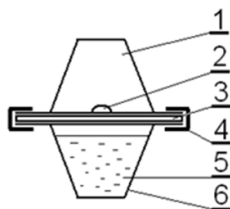
Ochranné oděvy určené pro armádu a její specialisty byly dříve testovány výhradně na odolnost proti bojovým chemickým látkám. K testování konstrukčních materiálů byly používány dvě metody – metoda kupralová a metoda označovaná jako MIKROTEST, přičemž testovací látkou byl v obou případech sírový yperit.

Princip kupralové metody⁴ spočívá v tom, že sírový yperit reaguje ve vodném prostředí s diethyldithio-karbamátem sodným (kupralem, CAS 20624-25-3) za vzniku nerozpustné bíle zbarvené sloučeniny. Reakce může být vyjádřena rovnicí⁵:



Reakce kupralu se sírovým yperitem

Nerozpustná sloučenina způsobuje v malé koncentraci opalescenci roztoku, pozorovatelnou v bočním světle dopadajícím na skleněnou reakční nádobku. Jedná se o citlivou metodu⁴, při které je kupral schopen reagovat na koncentraci yperitu menší než $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$. Uvádí se⁶, že

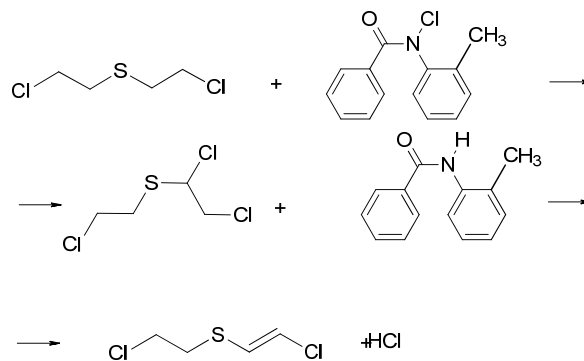


Obr. 1. Přípravek k měření odolnosti konstrukčních materiálů kupralovou metodou; 1 – krycí nádobka, 2 – testovací kapalina, 3 – zkoušený konstrukční materiál, 4 – svorka, 5 – indikační nádobka, 6 – indikační roztok

opalescence se projeví při průniku asi $5 \cdot 10^{-3} \text{ mg}$ uvažované testovací látky plochou 1 cm^2 . Výhodou metody je zejména její jednoduchost a nenáročnost na použité chemikálie a malá spotřeba testovací látky ($0,1 \text{ cm}^{-3}$). Metoda je jednoduchá i z hlediska používaného experimentálního zařízení a její obsluhy (obr. 1).

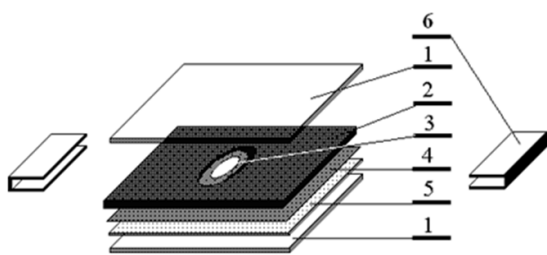
Citlivost metody je však ovlivňována celou řadou faktorů, z nichž nejdůležitější jsou čistota reakční nádoby, intenzita světla a mez postřehu pozorovatele. Je uváděno⁴, že stupeň poškození (opotřebení) nádoby může snížit mez postřehu vzniku opalescence u jednoho pozorovatele až $2,5\times$ ve srovnání s nepoškozenou nádobkou. Pozorování zákalu ve slunečním osvětlení způsobuje zpozorování opalescence při $2\times$ nižší intenzitě zákalu než za podmračeného nebo deštivého počasí. Bylo zjištěno⁴, že kupralová metoda není kvantitativní a kromě tzv. prvního zákalu, srovnatelného s čirým roztokem, nelze vizuálně srovnávat intenzity rozptylu. Zejména u vzorků s pomalým průnikem sírového yperitu může subjektivní vyhodnocení zákalu různými osobami způsobovat značnou chybu v měření, mnohdy vyjádřenou až v desítkách procent. Ačkoliv je možné kupralovou metodu použít, je pro velkou odlišnost výsledků méně průkazná a dnes již zastaralá.

Nedostatky kupralové metody odstraňuje metoda nazvaná MIKROTEST. Jako indikátor průniku sírového yperitu je u této metody používán hygroskopický celulosový papír, zbarvený Kongo červení (pH-indikátorem) a po vysušení aktivovaný chloramidem CNITI-8, připraveným chlorací benz-*o*-toluidinu. Princip indikace spočívá v tom, že reakcí chloramidu CNITI-8 [*N*-chlor-*N*-(2-tolyl)benzamid] se sírovým yperitem se uvolňuje chlorovodík, který převede alkalickou formu acidobazického indikátoru na kyselou, zde pak červenou formu Kongo červeně na modrou, cestou azo-hydrazonové tautomerie⁵.



Reakce chloramidu CNITI-8 se sírovým yperitem

Indikační papír se nachází v přímém kontaktu s měřenou izolační fólií a ke zmodrání dochází v místě průniku bojové chemické látky, přičemž okamžik průniku prahového množství bojové chemické látky ($0,005 \text{ mg cm}^{-2}$) je signalizován první zřetelnou modrou skvrnou o průměru přibližně 1 mm. Vznik modré skvrny je zjišťován subjektivně. Zmodrání vyjadřuje změnu pH v rozmezí 4 až 5. Změnu zbarvení vyvolá koncentrace kyseliny chlorovodí-



Obr. 2. Přípravek k měření rezistenční doby metodou MIKROTEST; 1 – podložní a krycí skla, 2 – pryžová maska se středovým otvorem, 3 – výsek filtračního papíru, 4 – vzorek izolační ochranné fólie (plošného materiálu), 5 – indikační papír, 6 – svorka

kové přibližně $1 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} , což teoreticky odpovídá stejné koncentraci siřného yperitu. Výhodou metody je rychlá odezva reakce sírového yperitu s indikátorem. Zařízení k měření permeace pomocí metody MIKROTEST je, jak ukazuje obr. 2, velmi jednoduché. Mezi indikační papír a pryžovou masku je umísťován vzorek zkoušeného plošného materiálu. Po nadávkování sírového yperitu v množství 20 μl na výsek filtračního papíru je přípravek sepnut svorkami a vložen do biologického inkubátoru nebo jiného termostatovacího zařízení s možností pozorování přípravku ze spodní strany a temperován na požadovanou teplotu. Po vložení přípravku do inkubátoru je pozorován vznik modré skvrny na indikační vrstvě, tj. ze spodní strany přípravku. V praxi se ukázalo, že rozlišení barevné změny, tedy vzniku modré skvrny na červeném pozadí, nezpůsobuje žádné problémy ani méně zkušeným pozorovatelům.

Mezi výhody metody MIKROTEST patří:

- vysoká citlivost,
- malá spotřeba bojové chemické látky (20 μl),
- testování konstrukčních materiálů reálnou bojovou chemickou látkou,
- jednoduchost metody nevyžadující složité přístrojové vybavení,
- malé nároky na vzdělání a zaškolení osob provádějící testování materiálů,
- bezprostřední kontakt měřené izolační ochranné fólie s indikační vrstvou.

Mezi základní nevýhody metody MIKROTEST patří:

- nutnost subjektivního pozorování po celou dobu experimentu, což je nevýhodné zejména při měření izolačních ochranných fólií s neznámou odolností,
- u izolačních ochranných fólií, které mají vysokou odolnost, dochází k velkému rozptylu hodnot výsledků, které jsou často způsobené pomalým „nárůstem“ velikosti skvrny indikačního zbarvení v místě průniku sírového yperitu a tím i jejich špatným nebo opožděným postřehem pozorovatele,
- možnost existence nepatrných rozdílů ve vyhodnocování okamžiku průniku sírového yperitu identifikovaného vznikem modré skvrny. To může být způsobeno

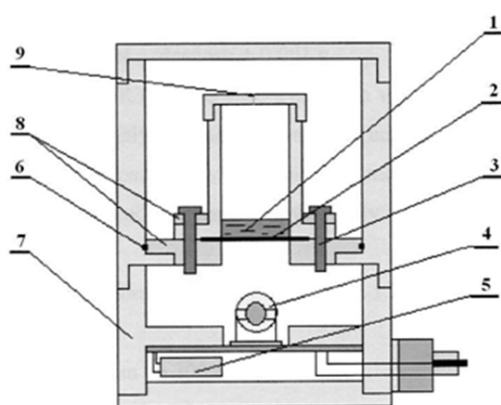
rozdílnou subjektivní zkušeností pozorovatele, jeho fyziologickými schopnostmi (např. únavou pozorovatele při dlouhé době pozorování), či světelnými podmínkami v místě vzniku skvrny (nedostatečným osvětlením předpokládaného místa průniku sírového yperitu),

- v případě, kdy dojde k deformaci měřeného vzorku v důsledku jeho botnění a vzorek není v kontaktu s indikační vrstvou, může dojít ke zkreslení výsledků měření z důvodu nutnosti vytvoření indikovatelné (prahové) koncentrace par sírového yperitu v prostoru mezi indikační vrstvou a vzorkem. Tato okolnost může způsobit časovou prodlevu a zkreslení reálné rezistenční doby zkoušeného materiálu,
- vzhledem ke skutečnosti, že indikace průniku je založena na dvojstupňové chemické reakci mezi sírovým yperitem, chloramidem CNITI-8 a acidobazickým indikátorem Kongo červení, může v určitých případech dojít k narušení některé z reakcí v důsledku vedlejší chemické reakce některé ze složek indikačního systému s látkami, které jsou obsaženy ve zkoušeném vzorku. Výsledkem vedlejší chemické reakce může být úplné selhání dvojstupňové chemické reakce nutné k indikaci průniku sírového yperitu na rubní stranu vzorku, nebo k jejímu ovlivnění,
- nutnost poměrně složité laboratorní přípravy chloramidu CNITI-8, který není možné v běžné obchodní síti získat. Navíc, roztok chloramidu CNITI-8 v chloridu uhličitém či chloroformu není možné dlouhodobě uchovávat. Je nutné jej opakovaně připravovat a ověřovat jeho schopnost k experimentálnímu využití,
- nutnost ověřovat reakční citlivost indikačního systému před vlastním měřením rezistenční doby vzorků,
- možnost měřit danou metodou rezistenční dobu pouze pro jednu látku,
- dodržování zvláštních bezpečnostních opatření souvisejících s prací s bojovou chemickou látkou (používání osobních ochranných pomůcek, zajištění bezpečnosti pracoviště související s nutností přípravy dekontaminačních směsí, ukládání bojové chemické látky, zabezpečení dostatečného odtahu digestoří, dodržování bezpečnosti při likvidaci vzorků, zvláštní režim zdravotních vyšetření obsluhujícího personálu atd.),
- vzhledem k množství sírového yperitu, které je ke zkoušce používáno a relativně malé ploše pokryté zkušební chemikálií, může dojít ke zkreslování výsledků měření rezistenčních dob v důsledku nerovnoměrnosti tloušťky zkušební izolační fólie a odlišnosti její povrchové struktury (nehomogenity) při měření různých vzorků těžce izolační ochranné fólie.

Jakkoliv se může metoda MIKROTEST jevit zastaralou, její citlivost, jednoduchost, kontinuálnost měření, malá spotřeba bojové chemické látky a nenáročnost na obsluhu ji činí i nadále využitelnou pro potřeby testování chemické odolnosti konstrukčních materiálů ochranných prostředků povrchu těla izolačního typu.

2.2. Využití senzorové metody pro měření odolnosti konstrukčních materiálů

Omezenost metody MIKROTEST, nemožnost měření odolnosti konstrukčních materiálů pro další bojové chemické látky, jejich směsi, případně bojové chemické látky s přísadami zlepšujícími jejich fyzikální vlastnosti vedla k vývoji zařízení, které by tyto nedostatky odstranilo, bylo jednoduché, poskytovalo reprodukovatelné výsledky a vyhovovalo potřebě zjišťování ochranných vlastností konstrukčních materiálů. Pro tyto potřeby bylo vyvinuto zařízení a metoda s názvem PIEZOTEST⁷. Zařízení k detekci proniklé látky využívá reverzibilní horizontálně nebo vertikálně umístěný QCM (Quartz Crystal Microbalance) senzor s polymerní vrstvou, který spolu s jeho elektronikou tvoří QCM detektor. Samotný vzorek testované izolační ochranné fólie je umístěn v teflonové permeační cele na dvě části – na část, kde dochází ke kontaminaci zkušební látkou a na část, kde je umístěn QCM senzor. Senzor je umístěn co nejbližší měřenému vzorku. Zkušební látka, která prošla izolační ochrannou fólií a jejíž koncentrace narůstá v uzavřeném prostoru okolo senzoru, postupuje difúzními pochody k senzoru. Rychlost postupu je řádově v cm min^{-1} . Molekuly zkušební látky jsou zachytávány v polymerní vrstvě senzoru, což způsobuje změnu jeho pracovní frekvence. Frekvenční signál senzoru je pak veden přes vhodný převodník do počítače, kde se pomocí zvláště k tomuto účelu vyvinutého software zaznamenává, zpracovává a vyhodnocuje. Výsledkem měření je tzv. permeační křivka, tj. závislost změny frekvence detektoru na čase. Protože permeace je závislá na teplotě měření, je v průběhu zkoušky permeační cela temperována na požadovanou teplotu. Děje se tak ve vhodném temperovacím zařízení. Odolnost konstrukčního materiálu je pak vyhodnocena ze závislosti změny pracovní frekvence na čase jako tzv. Lag-Time.



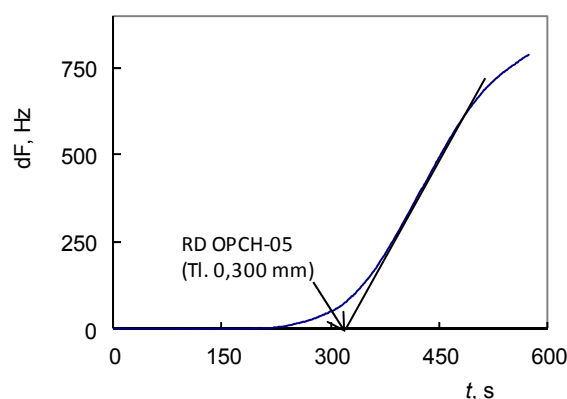
Obr. 3. Schéma permeační cely s QCM vertikálním senzorem s polymerní vrstvou; 1 – zkušební chemikálie, 2 – vzorek testovaného materiálu, 3 – stahovací šrouby, 4 – měřicí QCM senzor, 5 – referenční krystal, 6 – těsnicí kroužek, 7 – těleso permeační cely, 8 – příruby, 9 – odvětrávací otvor

Mezi výhody této metody patří:

- objektivita měření daná zejména vyloučením chyby způsobené pozorovatelem,
- malá spotřeba testovacích látek (větší však, než v případě obou chemických metod),
- automatické měření sledovaných hodnot po přípravě a spuštění měřicího zařízení,
- možnost zjišťování rezistenčních dob pro široké spektrum teplot,
- jednoznačné vyhodnocení výsledků měření, tj. závislosti změny pracovní frekvence (rozdílu pracovní frekvence od počátku měření) na čase měření (obr. 4),
- možnost měření rezistenčních dob pro širokou škálu zájmových látek,
- možnost měření rezistenčních dob v průběhu libovolně dlouhé doby,
- dobrá reprodukovatelnost měření,
- experimentálně snadno zvládnutelná metoda,
- možnost změny zařízení provedením nepatrných úprav a jeho využití pro sledování schopnosti zachytu toxických látek např. na sypaných vrstvách a filtračních materiálech,
- omezení vlivu lokální nestejnorodosti (nehomogenity) izolační ochranné fólie na výsledky měření rezistenční doby v důsledku pokrytí celého zkoumaného povrchu zkušební chemikálií,
- malá energetická náročnost na chod měřicí sestavy včetně malých nároků na výkonnost výpočetní techniky,
- možnost využití různých typů permeačních cel v závislosti na povaze měřeného materiálu.

Mezi hlavní nevýhody metody patří:

- delší doba měření způsobená potřebou získat průběh závislosti změny pracovní frekvence na čase (obr. 4) tak, aby bylo možné jednoznačně určit dobu průniku



Obr. 4. Grafické vyhodnocení rezistenční doby izolační ochranné fólie měřené metodou PIEZOTEST pomocí Lag-Time

- látky na rubovou stranu izolační ochranné fólie,
- nutnost používat pomocná zařízení, jako je vysekávací nástroj k přípravě vzorků plošných materiálů, či hydraulický lis k jejich vysekávání,
- obtížnější manipulace s permeačními celami při jejich rozebírání a následné dekontaminaci po ukončení měření s bojovými chemickými látkami než v případě dekontaminace pomůcek pro měření rezistenční doby podle metodiky MIKROTEST,
- možnost poškození QCM senzoru při nešetrné manipulaci s permeační celou nebo při práci s některými látkami, např. se silnými minerálními kyselinami, které by ve velké koncentraci pronikly do prostoru QCM senzoru.

Zkušenosti s měřením odolnosti konstrukčních materiálů pro bojové chemické látky pomocí zařízení PIEZOTEST ukazují, že zařízení podobného typu jsou velmi perspektivní, a to jak z hlediska studia odolnosti konstrukčních materiálů, tak pro operativní měření odolnosti materiálů, např. v podmínkách automobilových laboratoří operace nasazených ve vojenských operacích či zahraničních misích.

3. Závěr

Studium ochranných vlastností prostředků individuální ochrany, tzn. i konstrukčních materiálů, neprávem leží na okraji zájmu vědeckých institucí. O tom může svědčit i to, že z ohromného seznamu renomovaných časopisů není ani jeden věnován fyzické ochraně osob. Přitom užité vlastnosti jednotlivých součástí ochranných prostředků mohou výrazným způsobem ovlivnit nejenom vlastnosti ochranného prostředku jako celku, ale jejich neznalost může v konečném důsledku zapříčinit nenávratné poškození zdraví specializovaných, tedy velmi obtížně nahraditelných specialistů. Vybrat účinný ochranný prostředek proti konkrétnímu nebezpečí je možné jen tehdy, známe-li jeho ochranné vlastnosti jmenovitě proti konkrétnímu nebezpečí a pro podmínky, za kterých byly testovány. V opačném případě může být sice učiněn kvalifikovaný odhad, který bude stále jen obecně vyslovenou, ale nikoli potvrzenou hypotézou. Rovněž testování ochranných prostředků

a výsledky z něj by měly být podrobovány hlubší analýze s vědomím toho, že ochranné prostředky jsou používány osobami zpravidla v prostředí, které může představovat celou škálu rizik pro jejich zdraví.

LITERATURA

1. Valášek J., Čapoun T., Krykorková J., Gavel A., Hy-lák Č.: *Bojové biologické látky, biologická agents a prostředky individuální ochrany*. MV – GR HZS ČR, Praha 2007.
2. <http://www.oos.army.cz/cos/cos/841503.pdf>, staženo 18. října 2013.
3. ČSN EN ISO 6529: Ochranné oděvy – Ochrana proti chemikáliím – Stanovení odolnosti materiálů chemických oděvů proti permeaci kapalin a plynů. (říjen 2002).
4. Slabotinský J.: *Problematika hodnocení ochranných vlastností prostředků individuální ochrany kůže izolačního typu proti působení OL*. 1 (1987); Sborník VÚ 070, Brno 1987.
5. Haláček E., Kobliha Z., Pitschmann V.: *Analýza bojových chemických látek*. ÚOPZHN UO, Brno 2007.
6. Štětina J.: *Skladování, ošetřování a metody studia prostředků ochrany*. VVŠ PV, Vyškov 1986.
7. Obšel V.: *Nová aplikace piezoelektrického QCM detektoru pro testování odolnosti bariérových materiálů vůči permeaci toxických látek*. ÚOPZHN UO, Vyškov 2007.

S. Florus and P. Otrisal (*Nuclear, Biological, Chemical Defence Institute, University of Defence, Brno*): **Selected Methods of Study of Chemical Resistance of Insulation Protective Films for Chemical Warfare Agents**

The materials for protective garments resistant to chemical warfare agents can be assessed by chemical or physical methods. Chemical method Mikrotest and method Piezotest, which are intended to evaluate the chemical resistance of the materials are the subject of this communication.