

# ZAŘÍZENÍ PIEZOTEST – VHODNÝ NÁSTROJ K TESTOVÁNÍ CHEMICKÉ ODOLNOSTI OCHRANNÝCH PROSTŘEDKŮ V PODMÍNKÁCH STACIONÁRNÍCH I POLNÍCH LABORATOŘÍ

## PIEZOTEST DEVICE – SUITABLE TOOL FOR PROTECTIVE EQUIPMENT CHEMICAL RESISTANCE TESTING IN BOTH STATIONARY AND MOBILE LABORATORIES CONDITIONS

Pavel OTRĚSAL, Stanislav FLORUS  
Pavel.Otrisal@unob.cz, Stanislav.Florus@unob.cz

Došlo 2. 9. 2011, upraveno 1. 11. 2011, přijato 9. 11. 2011.

Dostupné na [http://www.population-protection.eu/attachments/039\\_vol3n2\\_otrisal\\_florus.pdf](http://www.population-protection.eu/attachments/039_vol3n2_otrisal_florus.pdf).

### Abstract

*Permanent bigger threats of TICs employment as a potential terrorists' aims tool, their leakage in consequences of an industry incident or a need of liquidation of illegal dumping places of chemical waste call for skilled knowledge of body surface protective suits protective properties. They are mostly expressed with a value of breakthrough time (BT). A device BT is measured in accordance with valid both civilian and military norms usually in a process of their establishment into the CAF armament. In these norms chemical compounds on which protective suits have to be tested are set. A number of ordered substances are only a fraction of TICs which CAF Chemical Corps specialists can meet in operations with. BT measurement is both technically and timely very difficult by the rule. That is why it is performed in stationary laboratories. Measurement of material resistance in either stationary or field conditions would enable a measurement set which use a QCM detector with a polymer layer as a sensitive unit. This devise is not difficult for service and accessories of mobile laboratories. It is able to provide essential information concerning protection device constructive properties within an interested amount of either TICs or mixtures of unknown compounds.*

### Key words

*Breakthrough time, personal protection, chemical protection suit, Quartz Crystal Microbalance, chemical warfare agents, toxic industrial compounds, detector, QCM detektor with a polymer layer.*

### ÚVOD

Kvalitu individuální ochrany je možné chápat ze dvou pohledů. Jednak je to zavedení ochranných prostředků do výzbroje armády, které by chránily proti

zájmovému okruhu chemických (toxických) látek a jednak vytvoření informační podpory o skutečných ochranných vlastnostech konstrukčních materiálů, z kterých jsou tyto prostředky vyrobeny, vůči zájmovým chemickým látkám. V případě, že nejsou známy hodnoty rezistenčních dob pro konkrétní chemickou látku, je možné přijmout jistou míru rizika, která spočívá v tom, že na základě znalosti chemické odolnosti konstrukčních materiálů pro známou látku budou vyvozeny jejich přibližné ochranné vlastnosti pro látku podobnou. V případě neznámých toxických látek či jejich směsí jsou jakákoliv práce s nimi nebo pobyt v kontaminovaném prostředí vysoce rizikové. V uvedeném případě je nutné přijmout nezbytná organizační a technická opatření k snížení možného dopadu účinků těchto látek na osoby. Jedním z opatření by mělo být zjištění typu kontaminantu a následné odvození odolnosti konstrukčních materiálů, či změření ochranných vlastností materiálů pro neznámou látku pomocí jednoduchých a spolehlivých měřicích zařízení.

## **1 TESTOVÁNÍ ODOLNOSTI KONSTRUKČNÍCH MATERIÁLŮ PROSTŘEDKŮ INDIVIDUÁLNÍ OCHRANY**

Testování odolnosti konstrukčních materiálů pro toxické látky je proces velmi zdoluhavý a je možné bez nadsázky říci, že nikdy nekončí. Je pochopitelné, že armádní prostředky jsou povinně testovány na bojové chemické látky (BCHL). Pro průmyslové chemické látky (PCHL) se testování provádí v souladu se zavedenou normou ČSN EN ISO 6529 (83 2732) [1], ve které jsou uvedeny doporučené kapalné chemikálie jak organického, tak anorganického charakteru. Pro praktické účely a podporu rozhodovacího procesu velitele chemické jednotky jsou však výsledky testování nedostatečné nehledě na skutečnost, že nemůže dělat podrobnější predikci odolnosti oděvu v případě, že se střetne s vynucenou potřebou pracovat s látkou, která ani přibližně neodpovídá chemické struktuře testovacích látek uvedených v normě. V ideálním případě by bylo žádoucí, aby odborný náčelník nebo velitel chemické jednotky měl k dispozici přehled odolnosti používaných typů oděvů pro široký okruh chemických látek a měl definovanou závislost rezistenční doby izolační ochranné fólie na chemické struktuře látky. Tento vztah je velmi složitý, protože izolační ochranná fólie oděvu není po stránce chemické zpravidla homogenní, skladba jednotlivých vrstev (nosná, bariérová) navíc proces permeace chemických látek do materiálu může činit značně nepředvídatelným. Je pochopitelné, že poskytnutí všech nezbytných informací je záležitostí servisu, který může poskytnout zkušební nebo vývojová organizace.

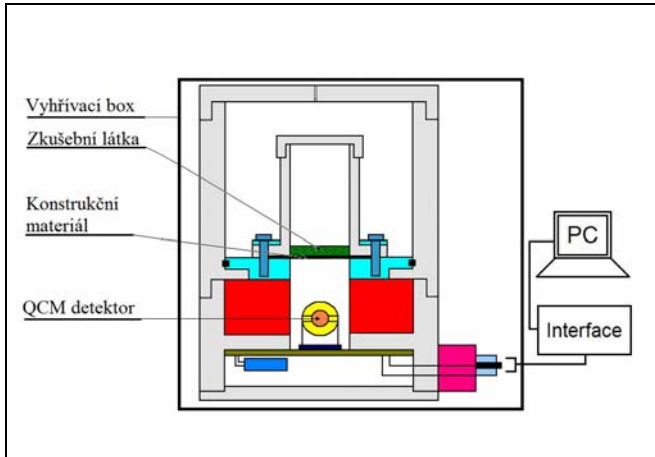
V Armádě České republiky je prováděno testování ochranných oděvů v etapě jejich vývoje, tedy před zavedením oděvu do výzbroje. V minulosti se měření odolnosti téměř výhradně provádělo pro bojové chemické látky. V současné době musí být oděvy rovněž testovány i pro chemické látky vyjmenované v České státní normě pro příslušný typ oděvu. Zástupcem bojových chemických látek pro zkoušení odolnosti konstrukčních materiálů ochranných prostředků je sírový yperit. Měření vychází z metodiky Vojenského technického ústavu ochrany v Brně [2], která používá dvojestupňovou chemickou reakci mezi

sírovým yperitem a indikačními činidly. Jako indikátor průniku yperitu se u této metody používá hygroskopický celulóзовý papír zbarvený Kongo červení jako pH-indikátorem a po vysušení aktivovaný *N*-chlor-*N*-(2-tolyl)benzamidem, označovaným jako chloramid CNITI-8. Princip indikace spočívá v reakci chloramidu CNITI-8 se sírovým yperitem za uvolnění chlorovodíku, který převede alkalickou formu acidobazického indikátoru na kyselou, zde pak červenou formu Kongo červeně na modrou, cestou azo-hydrazonové tautomerie. Indikační papír se nachází v přímém kontaktu s měřenou izolační fólií a ke zmodrání dochází v místě průniku sírového yperitu. Okamžik průniku prahového množství použité bojové chemické látky ( $0,005 \text{ mg}\cdot\text{cm}^2$ ) je signalizován první zřetelnou modrou skvrnou o průměru přibližně 1 mm. Testování je velmi jednoduché a přístrojově nenáročné. Protože je testování prováděno s reálnou bojovou chemickou látkou, jsou dosažené výsledky reprezentativní a vypovídají o skutečných ochranných vlastnostech testovaných materiálů proti těmto látkám. Základní nevýhodou uvedené metody je to, že po celý průběh měření je třeba vzorek pozorovat k zachycení prvního okamžiku průniku testovací látky na rubní stranu zkoušeného materiálu.

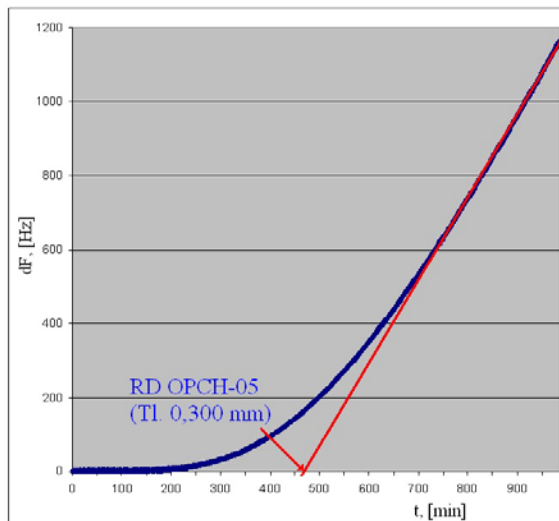
Testování pro průmyslové chemické látky je poněkud složitější a jeho složitost je dána především použitým zařízením k detekci zkušební chemické látky prošlé konstrukčním materiálem. K dispozici musí být vysoce citlivé detekční systémy, které by byly schopny zaznamenat nízké koncentrace chemických látek. Samotný proces zjišťování odolnosti bariérových materiálů je zdoluhavý, protože pro odečet rezistenčních dob je nutné sestrojit graf závislosti rychlosti permeace<sup>1</sup> na čase. Doba nutná k testování je závislá na rezistenční době konstrukčních materiálů, pracnost a nároky na stupeň vzdělání obsluhy budou závislé na zvolené detekční metodě. Vlastní testování materiálů je zpravidla nutné provádět ve stálých laboratořích. To však v konečném důsledku bude záviset na zvolené metodě měření a konkrétním přístrojovém vybavení.

K testování odolnosti konstrukčních materiálů pro průmyslové chemické látky bylo pracovníky VTÚO Brno vyvinuto a je jimi rovněž experimentálně používáno zařízení s označením PIEZOTEST [3], jehož zjednodušené konstrukční schéma je uvedeno na Obr. 1. Toto zařízení bylo rovněž experimentálně ověřeno a je používáno pracovníky Ústavu OPZHN Univerzity obrany. Jedná se o piezoelektrické zařízení využívající QCM (Quartz Crystal Microbalance) detektor. Na křemenném krystalu je nanášena tenká polymerní vrstva, ve které se zachycuje chemická látka prošlá testovaným konstrukčním materiálem do pracovního prostoru QCM detektoru. Detektor je schopen velmi citlivě měřit hmotnostní změny v polymerní vrstvě a to s nanogramovou přesností. Přírůstek hmotnosti škodliviny v této vrstvě se projevuje nárůstem pracovní frekvence piezoelektrického krystalu, což je vyhodnocovacím zařízením zaznamenáváno jako objektivní veličina. Po přepočtu frekvence QCM detektoru na koncentraci je možné sestrojit závislost této koncentrace na čase a z ní pak odečíst hodnotu rezistenční doby materiálu pro zkušební chemickou látku. Pro rychlé zhodnocení odolnosti testovaného materiálu může být sestrojena závislost přírůstku pracovní frekvence piezoelektrického krystalu na čase. Prodloužením lineární části závislosti a jejího protnutí na časovou osu lze získat orientační hodnoty rezistenční

dobu, tzv. Lag Time, pro konkrétní chemickou látku a konstrukční materiál (Obr. 2). Lag Time v podstatě určuje počátek ustálené rychlosti permeace chemické látky konstrukčním materiálem. Sklon lineární části křivky vypovídá o rychlosti, s jakou konstrukční materiál ztrácí své ochranné vlastnosti.



Obr. 1  
Schéma zařízení PIEZOTEST



Obr. 2  
Schéma rychlého vyhodnocení odolnosti konstrukčních materiálů ze závislosti změny pracovní frekvence QCM detektoru na čase pomocí Lag Time

Mezi výhody metody QCM detekce patří:

- možnost provádění měření pro širokou škálu chemických látek. Podmínkou je permeace látek zkoušeným materiálem;
- objektivita měření. Naměřené výsledky nejsou ovlivňovány mezi postřehu člověka, ale je získána exaktně měřitelná fyzikální veličina;
- měření je možné provádět pro teoreticky libovolně dlouhé rezistenční doby jakéhokoli bariérového materiálu a to jak již zavedeného do výzbroje CHV AČR, tak i pro studium perspektivně využitelných či nových materiálů určených k ochraně osob před účinky chemické kontaminace, včetně tak zvaného kořistního materiálu, či PIO poskytovaného v rámci podpory hostitelskou zemí;
- automatické měření sledovaných hodnot po přípravě a spuštění měřicího zařízení ve formě jednoduchého softwarového nástroje spojeného s běžným komerčním počítačem;
- možnost hodnocení dynamiky permeace pro dvojici chemická látka – zkoušený materiál;
- variabilitnost měřicí cely. Pomocí různě konstruované části cely pro zkoušený materiál je možné provádět například měření odolnosti filtračních prostředků ochrany povrchu těla, sorpčních kapacit sorbentů atd. Navíc, modulární výměna částí měřicí cely (QCM detektoru, tištěného spoje, drobných teflonových dílů apod.) výrazně snižuje náklady na její případné opravy;
- relativně nízká pořizovací cena kompletního měřicího zařízení;
- relativně vysoká odolnost proti poškození s výjimkou samotného QCM detektoru (odolnost detektoru závisí na jeho konstrukčním typu);
- jednoduché vyhodnocení výsledků měření;
- dobrá reprodukovatelnost měření;
- to, že se jedná o experimentálně nenáročnou metodu, která je zvládnutelná po krátkém praktickém zaškolení uživatele;
- možnost testování konstrukčních materiálů pro chemické látky ve statických i dynamických podmínkách a tím možnost studia přímého vlivu kapaliny či par (případně plynů) na studovaný materiál. Tato přednost se dá využít v prostředí stacionární i polní automobilové laboratoře;
- možnost získání velkého množství výsledků použitím teoreticky neomezeného počtu měřicích cel. Současně může být zařízením testován jeden typ bariérového materiálu pro různé chemické látky (jejich počet je dán pouze počtem připojených měřicích cel), nebo naopak, různé typy materiálů mohou být testovány na jednu chemickou látku;
- možnost poskytnutí výstupů v elektronické formě a jejich dalšího zpracování podpůrnými softwarovými nástroji pro přepočet frekvence na konkrétní množství prošlé chemické látky zkoušeným materiálem.

Mezi základní nevýhody QCM detekce patří:

- poměrně dlouhá doba nutná pro desorpci zkoumané chemické látky z polymerní vrstvy QCM detektoru a tím nemožnost provádění série po sobě jdoucích měření stejnými celami;

- možnost poškození QCM detektoru při manipulaci s permeační celou (zejména při likvidaci měření, tedy při rozebírání měřicí cely);
- relativně náročná kalibrace QCM detektorů. Tu je nutno provádět pro každý detektor (každou měřicí celou) a pro každou zkoumanou chemickou látku zvlášť. Zkušenosti z provádění kalibrací však naznačují, že v průběhu kalibrace QCM detektorů lze dosáhnout lineárního průběhu kalibračních křivek v poměrně širokém rozsahu pracovních frekvencí.

Jednoduchost QCM detekce a to jak technická, tak i na obsluhu, možnost provozování zařízení v polních automobilních laboratořích a jednoduché vyhodnocení odolnosti konstrukčních materiálů umožňuje operativní měření v podmínkách nasazení v misích. Toto zařízení může být vhodným nástrojem získávání nezbytných informací o odolnosti materiálů pro neznámé látky pro operační účely.

## ZÁVĚR

Využití metody QCM detekce se v současné době jeví jako velice efektivní způsob jak poskytnout operačním velitelům relevantní informace o kvalitě používaných prostředků individuální ochrany. Informace o tom, zda daný izolační PIO ještě chrání úplně či jen částečně, anebo své deklarované ochranné vlastnosti z nejrůznějších důvodů ztratil či byly významně omezeny, poskytují operačnímu veliteli informační základ pro realizaci kvalitních rozhodnutí spadajících do oblasti ochrany proti ZHN či chemického zabezpečení vojsk.

### Résumé

*A method of QCM detection seems to be a very useful method for testing of isolative protective equipment properties concerning liquid TICs. This device is very simple for management and it is relatively cheap. On the other hand it brings a new access for testing these materials not only in CAF Chemical Corps but also within Fire Brigades. This measurement tool is tested in conditions of NBC Defence Institute of University of Defence. The main aim of this testing is to gain information about availability or unacceptability of this method within the field employment in foreign mission.*

## POZNÁMKY:

---

<sup>1</sup> Rychlost permeace představuje množství zkušební chemikálie, které proniklo materiálem ochranného oděvu na daném expozičním povrchu za jednotku času.

**Literatura**

- [1] ČSN EN ISO 6529 Ochranné oděvy – Ochrana proti chemikáliím – Stanovení odolnosti ochranných oděvů proti permeaci kapalin a plynů. Praha: Český normalizační institut, 2002. 32 s.
- [2] Metodika VTÚO Brno 23 1301. „Individuální a kolektivní ochrana. Stanovení rezistenční doby ochranných materiálů zamořených kapkami nebo parami yperitu ve statických podmínkách (Metodika MIKROTEST).
- [3] OBŠEL, Vladimír. Nová aplikace piezoelektrického QCM detektoru pro testování odolnosti bariérových materiálů vůči permeaci toxických látek. In *Sborník příspěvků z konference „Aktuální problémy ochrany vojsk a obyvatelstva proti ZHN“*. Vyškov: ÚOPZHN UO v Brně, 2007. 20 s. CD ISBN 978-80-7231-263-4.