

KALIBRAČNÍ NÁSTAVEC PRO PERMEAČNÍ CELU ZAŘÍZENÍ PIEZOTEST

CALIBRATION EXTENSION FOR PERMEATION CELL OF PIEZOTEST DEVICE

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

Došlo 9. 5. 2012, upraveno 28. 5. 2012, přijato 4. 6. 2012.

Dostupné na http://www.population-protection.eu/attachments/041_vol4n2_florus_otrisal.pdf.

Abstract

The PIEZOTEST device is designed for measurement of square constructive materials used in body surface protection's resistance. Commercially delivered device cannot be able to perform calibration. The aim of this information is to present calibration solution of this device with the help of calibration extension, available dose device within permeation cell calibration.

Key words

Permeation cell, calibration, resistance, breakthrough time, normalized permeation mass, normalized permeation time, QCM detector, PIEZOTEST device.

ÚVOD

V oboru individuální ochrany je měření odolnosti konstrukčních materiálů ochranných prostředků důležité jak z hlediska komerčního, tak z pohledu konečného uživatele, který by měl znát vlastnosti používaných ochranných prostředků proti zájmovým chemickým látkám.

Podstatou komerčního přístupu je zařazení oděvů (konstrukčních materiálů) do některé ze tříd odolnosti závislé na době potřebné k dosažení stanovených permeačních veličin. Permeačními veličinami jsou normalizovaná permeační hmotnost pro zkoušku v uzavřené smyčce, či normalizovaná rychlost permeace při zkoušce v otevřené smyčce. Kvantitativně jsou obě veličiny definovány normou ČSN EN ISO 6529 [1]. Doba potřebná k dosažení stanovených hodnot uvedených permeačních veličin je nazývána normalizovanou průnikovou dobou. Na jejím základě jsou pak ochranné prostředky (konstrukční materiály) zařazeny do jedné ze šesti tříd odolnosti, plně v souladu s normou ČSN EN 941-1 (83 2726) [2].

Uživatelský přístup k hodnocení konstrukčních materiálů však nemůže vycházet z proniklého množství, které je stejné pro každou zkušební látku, ale měl by vycházet z toxikologických vlastností konkrétní škodliviny. V praxi by to tedy

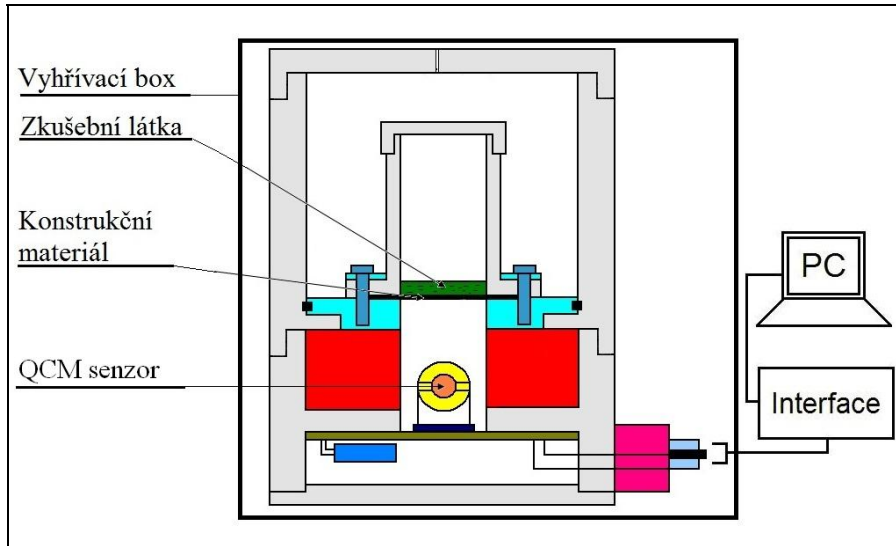
znamenalo, že rezistenční doba pro každou látku, či skupinu toxikologicky podobných látek, by vycházela z maximálně přípustného množství látky, které by mohlo proniknout konstrukčním materiálem na jeho rubní stranu a přijít tedy do přímého kontaktu s povrchem těla uživatele. Takto definovaná rezistenční doba by tedy představovala dobu od počátku působení konkrétní chemické látky do okamžiku, kdy by prošla v množství, která by z hlediska toxikologického neznamenal pro uživatele žádné zdravotní riziko, či riziko toxikologicky akceptovatelné.

Oba přístupy, tedy jak komerční, tak uživatelský vyžadují znalost proniklého množství škodliviny konstrukčními materiály.

1. MĚŘENÍ ODOLNOSTI KONSTRUKČNÍCH MATERIÁLŮ V AČR

V Armádě České republiky je rezistenční doba konstrukčních materiálů standardně měřena pomocí metody zvané MIKROTEST, která využívá jako testovací látku sírový yperit. Jako indikátor průniku sírového yperitu je u této metody využíván hygroskopický celulózový papír s neutrálním výluhem zabarvený Kongo červení jako pH indikátorem, který je po vysušení aktivovaný *N*-chlor-*N*-(2-tolyl)benzamidem, označovaným jako chloramin CNITI-8. Princip indikace je založen na reakci chloramidu CNITI-8 se sírovým yperitem za uvolnění chlorovodíku, který převádí alkalickou formu acidobazického indikátoru na kyselou, zde pak červenou na modrou, cestou azo-hydrazonové tautomerie [3]. Tato metoda má celou řadu nedostatků [4], z nichž nejzávažnější je nemožnost měření průnikové koncentrace zkušební látky a možnost měření odolnosti konstrukčních materiálů jen pro jednu látku, tedy sírový yperit.

Vzhledem ke skutečnosti, že v AČR nastala aktuální potřeba měřit odolnost konstrukčních materiálů i pro jiné látky ze skupiny tzv. průmyslových chemických látek, bylo VTÚO Brno vyvinuto, na armádních pracovištích experimentálně ověřeno a do laboratorní praxe zavedeno zařízení PIEZOTEST [5,6,7,8,9]. Toto zařízení, využívající k detekci látek QCM (Quartz Crystal Microbalance) senzor s reverzibilní polymerní vrstvou, je schopno velmi citlivě zjišťovat hmotnostní změny způsobené záchytem testovací látky v jeho polymerní vrstvě, které jsou indikovány změnou pracovní frekvence QCM senzoru zapojeného do oscilačního obvodu QCM detektoru. Ze závislosti změny pracovní frekvence QCM detektoru na čase je pak možné určit okamžik průniku látky konstrukčním materiálem a současně i rychlost ztráty ochranných vlastností testovaného materiálu. Samotný detektor je umístěn v permeační cele, jejíž schéma je uvedeno na obrázku 1.



Obr. 1
Permeační cela zařízení PIEZOTEST

Při vlastním měření odolnosti je detektor oddělen od zkušební chemikálie pomocí testovaného materiálu. Látka, která prošla testovaným materiálem a transportními procesy, pronikla až k detektoru, je zachycena v polymerní vrstvě nanesené na detektoru, což vyvolá změnu jeho pracovní frekvence. Frekvenční signál je pak veden přes vhodný převodník do počítače, kde je pomocí programu zaznamenán, zpracován a vyhodnocen.

I v případě tohoto konstrukčního uspořádání permeační cely není možné ze změny pracovní frekvence QCM detektoru určit proniklé množství testovací látky. Vyřešení tohoto problému se tedy ukázalo jako stěžejní pro další experimentální práci i pro naplnění kritérií stanovených normou ČSN EN ISO 6529 k zabezpečení komerčních požadavků pro testování konstrukčních materiálů, tak i pro možné stanovení toxikologického dopadu dermální expozice proniklým množstvím škodliviny na uživatele ochranného prostředku.

2. ŘEŠENÍ KALIBRACE PERMEAČNÍ CELY A TRANSPORTU ZKUŠEBNÍ CHEMICKÉ LÁTKY DO PROSTORU QCM DETEKTORU

Vzhledem k vysoké citlivosti QCM detektoru bylo nutné zadat požadavky, které by měly být vzaty v úvahu pro zabezpečení reprodukovatelné kalibrace permeačních cel. Bylo stanoveno že:

- při kalibraci musí být možnost nadávkování malého množství zkušební látky v minimálním počtu pěti dávek pro sestavení kalibrační křivky;
- dávkování musí být jednoduché z hlediska použitého instrumentária i metodiky kalibrace, proveditelné tak, aby se dalo použít jak ve stacionárních, tak i v automobilních laboratořích s nasazenými ochrannými pomůckami;
- kalibrace musí být dobře reprodukovatelná a rozptyl hodnot musí být minimální a srovnatelný s analytickými metodami bez ohledu na skutečnost, že se nejedná o analytické stanovení;
- při kalibraci musí být zabezpečen vhodný rozptyl látky v podobě par v měřicím prostoru QCM detektoru, tedy přechod z dávkované kapalné fáze na fázi plynnou;
- kalibrační zařízení musí být univerzální pro všechny permeační cely bez nutnosti dodatečných úprav.

Po analýze dostupných dávkovacích zařízení a pomůcek s přihlédnutím ke specifikaci permeačních cel byla jako nejvhodnější vybrána mikrostříkačka HAMILTON 7001N PST 2 (ostrá jehla), která zabezpečovala dostatečnou přesnost pro účely kalibrace. Vzhledem k citlivosti detektoru byla pro kalibraci vybrána mikrostříkačka o celkovém objemu 1,0 μl s možností dávkování po 0,001 μl .

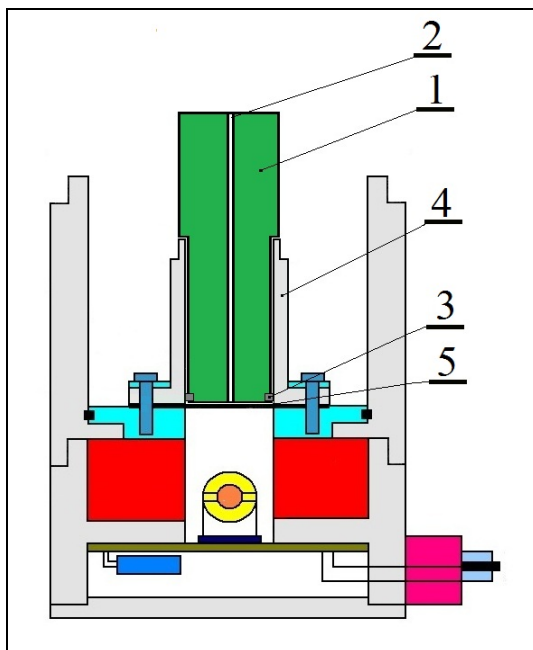
Výběr mikrostříkačky HAMILTON měl zásadní vliv na konstrukci kalibračního nástavce. Pro jeho konstrukci byly specifikovány následující požadavky:

- konstrukce kalibračního nástavce musí umožňovat opakované nadávkování zkušební chemické látky za přesně vymezených geometrických podmínek tak, aby došlo k uvolnění chemické látky do prostoru QCM detektoru a nedošlo k poškození detektoru;
- kalibrační nástavec musí být konstruován tak, aby byla zabezpečena dobrá těsnost systému při dávkování zkušební chemické látky a aby tvořící se páry neunikly mimo měřicí prostor QCM detektoru.

Za dodržení těchto požadavků byl kalibrační nástavec vyroben z teflonu, tedy ze stejného materiálu jako tělo permeační cely. Kalibrační nástavec byl zhotoven v podobě válce, jehož délka byla volena o 0,5 mm menší než délka jehly mikrostříkačky HAMILTON. K zasunutí jehly stříkačky byl do středu válce vyvrtán otvor o průměru 0,8 mm. Vnější průměr válce byl stejný jako vnější průměr části permeační cely určené pro dávkování chemické látky (obrázek 2). Část kalibračního nástavce určená pro zasunutí do permeační cely byla soustružením upravena na příslušný průměr. Na této části byla asi 2 mm od konce vysoustružena drážka pro vložení chemicky odolného těsnění z materiálu VITON k dokonalému utěsnění prostoru QCM detektoru a k zabránění úniku par zkušební chemické látky z prostoru QCM detektoru.

Kromě dávkování zkušební chemické látky bylo nutné vyřešit i její účinné převedení do podoby par a současně zabránit možnému skápnutí chemické látky na QCM detektor. Řešením bylo umístit na místo testovaného materiálu vhodnou membránu, která by umožnila nasát kapalinu vytlačenou ze stříkačky HAMILTON, zvětšit její plochu k odparu a umožnit její účinný odpar. Z celé řady materiálů byla nakonec vybrána tenká polyesterová tkanina bez úprav, která má

dobrou chemickou odolnost a splňovala stanovené požadavky na odpar zkušebních chemických látek.

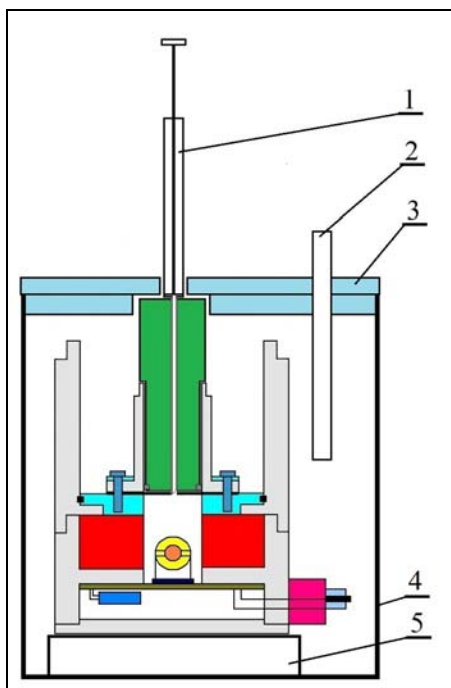


Obr. 2
Permeační cela s vloženým kalibračním nástavcem

1 – kalibrační nástavec, 2 - otvor pro vložení jehly mikrostríkačky HAMILTON,
3 - těsnění, 4 – dávkovací prostor permeační cely, 5 – odpařovací tkanina

Vlastní kalibrace potvrdila vhodnou konstrukci nástavce. Kalibrační nástavec umožnil bezproblémové zasunutí jehly stríkačky HAMILTON. Zmenšení délky nástavce o 0,5 mm oproti jehle umožnilo proniknutí jejího hrotu do polypropylénové tkaniny a po nadávkování zkušební chemické látky došlo k jejímu rozptýlu na tkanině a k následnému odparu do prostoru QCM detektoru. Nástavec bylo možné použít u kterékoli permeační cely.

Protože bylo nutné dodržet stejné teplotní podmínky při kalibraci jako při měření, bylo nutné zabezpečit ohřev permeační cely v průběhu kalibrace. Biologický inkubátor, který je používán k zabezpečení ohřevu permeačních cel v průběhu měření chemické odolnosti konstrukčních materiálů, se ukázal jako nevhodný z důvodu úniku tepla z vyhřívajícího prostoru. Proto byl jako zdroj tepla využit vodní termostat U 15 (VEB MLV Prüfdaräte-Werk/Site Freital, NDR). Původní víko bylo nahrazeno víkem zhotoveným z organického skla (obrázek 3).

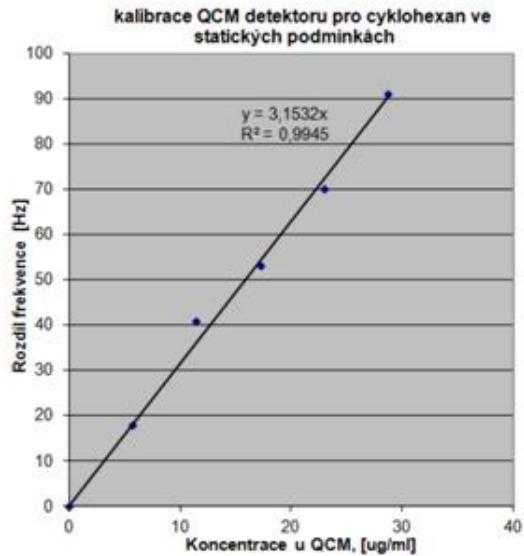


*Obr. 3
Ohřev cely při kalibraci permeační cely*

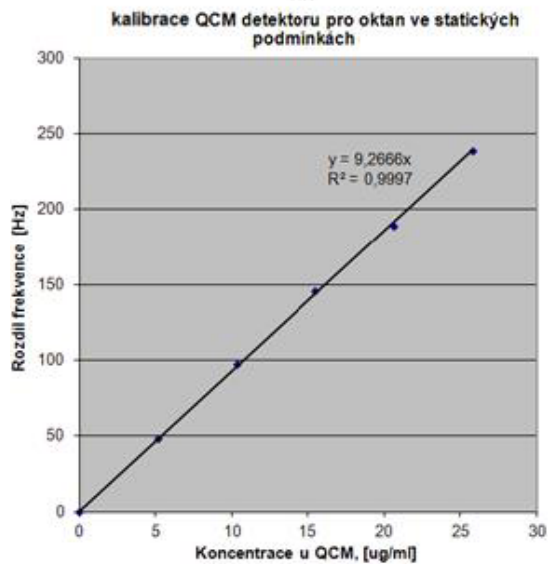
*1 – mikrostříkačka HAMILTON, 2 – čidlo k měření teploty zařízení PIEZOTEST,
3 – víko, 4 – vyhřívaná nádoba vodního termostatu, 5 – podložka upravující výšku
permeační cely ve vztahu k víku termostatu*

Víko bylo spleno ze dvou vrstev. Ve spodní vrstvě byl vyříznut otvor, který umožňoval vložení kalibračního nástavce a vymezoval tak polohu permeační cely pro kalibraci. Nad ním v místě odpovídajícím jeho středu byl vyvrtán otvor, který umožnil vložit mikrostříkačku HAMILTON. Další otvor ve víku byl vyvrtán pro vložení čidla k měření teploty zařízení PIEZOTEST tak, aby bylo možné dokumentovat teplotu, při které byla prováděna kalibrace. Výška permeační nádoby v termostatu byla upravena podložkou.

Úprava zařízení PIEZOTEST pro kalibraci se ukázala jako vyhovující. Byla provedena kalibrace zařízení pro celou řadu chemických látek s výbornými výsledky. Na obrázku 4 jsou představeny výsledky kalibrace pro cyklohexan, n-oktan, 1,6-dichlorhexan a benzylamin. Z obrázku 4 je patrné, že kalibrační křivky mají téměř lineární průběh, který je dokumentován vysokými hodnotami spolehlivosti v rámci provedené lineární regresní analýzy.



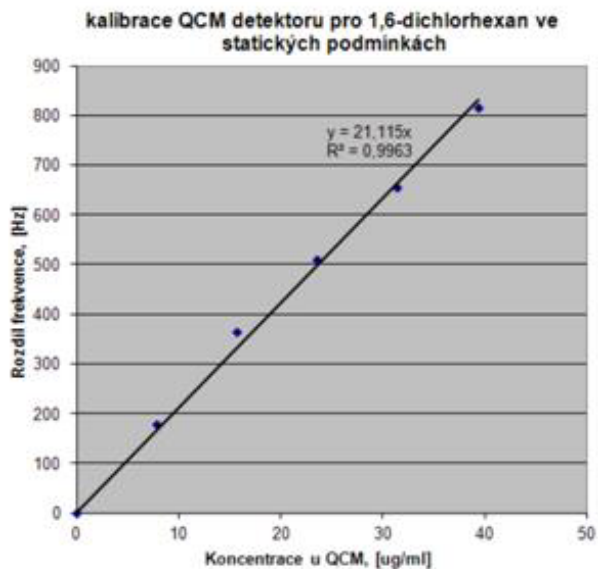
a)



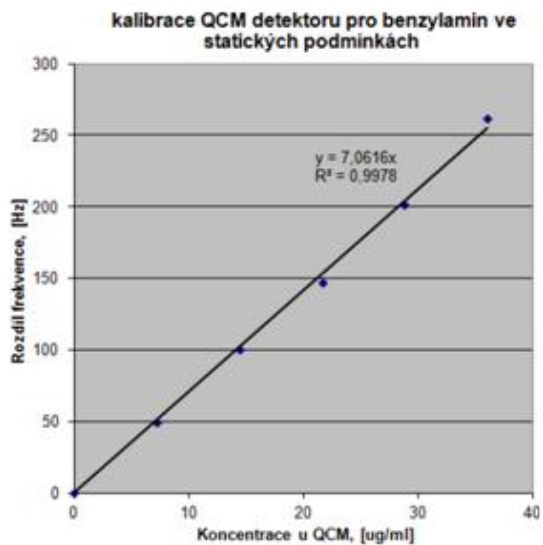
b)

Obr. 4
Kalibrační křivky pro vybrané chemické látky

a) cyklohexan; b) n-oktan



c)



d)

Obr. 4
Kalibrační křivky pro vybrané chemické látky

c) 1,6-dichlorhexan; d) benzylamin

ZÁVĚR

Kalibrační nástavec rozšířil možnosti využití zařízení PIEZOTEST. Zejména možnost odečtu průnikové koncentrace a jejich následné využití pro odhad toxikologického působení zkoumané chemické látky umožní kvalifikovaněji stanovit doby odolnosti prostředků individuální ochrany. Na základě závislosti proniklého množství zkušební chemické látky na čase bude možné stanovit mezní hranice doby použití ochranných prostředků v kontaminovaném prostoru, tedy v podmínkách, kdy toxická látka působí na celou plochu prostředku individuální ochrany.

Résumé

Measurement of constructive materials resistance against under interest toxic compounds has a huge importance not only from the point of user's view but also commercial one. Within both accesses it is necessary to differ an amount of permeated under interest permeated toxic compound through protective material. If it is demanded penetration of exactly determinated amount of toxic compound through material for protective materials' quality assessment for purposes of their mutual comparison so from the point of user's point of view should have been reckoned with either toxicological characteristic of toxic compound permeated through barrier material or to determine a maximum amount of toxic compound which is still allow to penetrate.

Literatura

- [1] ČSN EN ISO 6529 (83 2732): *Ochranné oděvy – Ochrana proti chemikáliím – Stanovení odolnosti materiálů ochranných oděvů proti permeaci kapalin a plynů*. Praha: Český normalizační institut, 2002. 36 s.
- [2] ČSN EN 943-1 (83 2726): *Ochranné oděvy proti kapalným a plynným chemikáliím, včetně kapalných aerosolů a pevných částic – Část 1: Požadavky na účinnost protichemických oděvů ventilovaných a neventilovaných: „plynotěsných“ (typ 1) a které nejsou „plynotěsné“ (typ 2)*. Praha: Český normalizační institut, 2003. 36 s.
- [3] HALÁMEK, Emil, KOBLIHA, Zbyněk, PITSCHMANN, Vladimír. *Analýza bojových chemických látek*. 1. vyd. Brno: Univerzita obrany, Ústav OPZHN, 2007. 143 s. ISBN 978-80-7231-258-0.
- [4] FLORUS, Stanislav. *Studium ochranných vlastností izolační ochranné tkaniny oděvu pro specialisty OPCH-05 pomocí metod MIKROTEST a PIEZOTEST a jejich vzájemné srovnání*. Vyškov, 2008. 37 s. Výzkumná zpráva pro výroční zprávu dílčího úkolu č. 3 výzkumného záměru ÚOPZHNMO0UOPZHN0401. Univerzita obrany v Brně, Ústav OPZHN.
- [5] OTŘÍSAL, Pavel, FLORUS, Stanislav. Quartz Crystal Microbalance Detection Usage for Study of Permeation of Hydrocarbon in a Homological

- Line. *Advances in Military Technology*, 2011, roč. 6, č. 1, s. 21-32. ISSN 1802-2308.
- [6] FLORUS, Stanislav, OTŘÍŠAL, Pavel, OBŠEL, Vladimír. Possibilities of usage a piezoelectric detektor to measure the breakthrough time of protective materials. In *Sborník 7th Symposium on CBRNE threads „Meeting the future challenges“*. Jyväskylä: Defence Forces Technical Research Centre, 2009, s. 239-243. ISBN 978-951-25-2012-1.
- [7] OTŘÍŠAL, Pavel, FLORUS, Stanislav. Některé perspektivní metody studia odolnosti bariérových materiálů proti permeaci zájmových látek. In *Sborník 5. Ročníku doktorandské konference „Nové přístupy k zabezpečení ochrany“*. [CD-ROM]. Brno: Univerzita obrany, 2010. s. 1-6. ISBN 978-80-7231-754-7.
- [8] OTŘÍŠAL, Pavel, FLORUS, Stanislav. Possibilities of QCM Detection Usage as a quite new Base for Testing of Individual Protective Equipment Barrier Properties. In *Conference proceedings of the 16th International Conference „The Knowledge-Based Organisation – KBO-2010“*. [CD-ROM]. Sibiu: „Nicolae Balcescu“ Land Forces Academy, 2010, s. 291-297. ISSN 1843-682X.
- [9] OTŘÍŠAL, Pavel, FLORUS, Stanislav. Studium ochranných vlastností butylkaučukové polymerní směsi ve vztahu k vybraným uhlovodíkům v homologické řadě pomocí QCM detekce. In *Sborník mezinárodní konference mladých vědeckých pracovníků „Veda a krizové situácie“*. [CD-ROM]. Žilina: Žilinská Univerzita, 2010. ISBN 978-80-554-0272-7. Adresář: \articles\clanky\otrisal_florus.pdf.