

mgr inż. SYLWIA KRZEMIŃSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Metoda badania odporności barierowych materiałów na przenikanie mieszanin substancji chemicznych

Wprowadzenie

Powszechnie wiadomo, że bezpośredni kontakt ze szkodliwymi substancjami chemicznymi bez zapewnienia odpowiedniego poziomu ochrony, adekwatnego do oszacowanego rodzaju i wielkości narażenia na daną substancję, może przyczynić się do zagrożenia bezpieczeństwa pracowników. W pierwszej kolejności na działanie substancji chemicznych narażony jest układ oddechowy, przez który mogą wnikać do organizmu gazy i pary łatwo lotnych związków. Wchłanianie substancji chemicznych przez skórę jest dużo mniej intensywne, niemniej jednak również bardzo szkodliwe ze względu na dużą toksyczność substancji. Często dochodzi też do poparzeń żrącymi cieczami i odczynów alergicznych skóry. Dlatego też, w celu zapewnienia odpowiedniego poziomu ochrony, barierowe materiały polimerowe wykorzystywane do produkcji odzieży, rękawic i obuwia ochronnego, poddawane są w pierwszej kolejności badaniom doświadczalnym odporności na przenikanie substancji chemicznych. **Wyznaczane właściwości ochronne wymienionych wyrobów charakteryzowane są przez parametr nazywany czasem przebicia materiału przez daną substancję, definiowany jako czas upływający od chwili kontaktu badanej próbki z substancją chemiczną do momentu pojawienia się tej substancji po drugiej stronie materiału.**

Badania przenikania substancji szkodliwych przez materiały polimerowe prowadzone są według norm polskich – w zakresie odzieży ochronnej według PN-EN ISO 6529:2003(U) [1], zaś dla rękawic według PN-EN 374-3:2005 [2]. Wspomniane normy zawierają ogólne zalecenia odnośnie do warunków prowadzenia badania i wyznaczania badanego parametru ochronnego. Ze względu na dużą różnorodność substancji chemicznych nie precyzują jednak sposobu prowadzenia badania i aparatury pomiarowej, która powinna być wykorzystywana do analizy przenikania danej substancji. Narażenie pracowników na równoczesne działanie kilku substancji chemicznych szczególnie jest widoczne w przemyśle farb i lakierów, gdzie są stosowane wieloskładnikowe mieszaniny rozpuszczalników organicznych (węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz ich pochodne chlorowcowe i nitrowe, alkohole, eter, ketony i estry) [3, 4]. Z danych literaturowych [5, 6] wy-

W artykule przedstawiono metodę badania odporności materiałów barierowych odzieży i rękawic ochronnych na przenikanie mieszanin substancji chemicznych. Zastosowano aparaturę badawczą, której głównym elementem był chromatograf gazowy wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny. Ze względu na długi czas badania, odzwierciedlający niejednokrotnie wielogodzinne oddziaływanie związków na materiał, w metodzie wprowadzono okresowe pobieranie próbek do analizy w celu określenia ilości przenikających składników. Opracowana metoda badawcza została wykorzystana do przeprowadzenia badań odporności wytłupowanego barierowego materiału (wulkanizatów kauczuku butylowego) na przenikanie wybranych mieszanin substancji chemicznych (acetone-toluen, toluen-octan n-butylu, octan n-butylu-octan etylu).

The methodology for assessment of barrier materials resistance to permeation by mixtures of chemicals

The paper presents the methodology for assessment of protective clothing and glove barrier materials resistance to permeation by mixtures of chemicals. The main element of the testing apparatus was a gas chromatograph equipped with a flame ionisation detector. Given the length of testing time, reflecting many-hour exposure of the material to chemical substances, characteristic of actual working conditions, the methodology included periodic collection of samples for analysis in order to determine the quantity of mixture components penetrating the material. The developed testing methodology was applied to investigate the resistance of the selected barrier material (butyl rubber vulcanisates) to permeation by selected mixtures of chemicals (acetone - toluene - n-butyl acetate, n-butyl acetate - ethyl acetate).

nika, że wieloskładnikowe roztwory mogą działać odmiennie podczas ich kontaktu z materiałami barierowymi niż pojedyncze substancje. Jeden ze składników może wpływać na podwyższenie przenikania pozostałych składników i wywierać większy wpływ na organizm człowieka niż w przypadku oddzielnie występującego związku. Względny te skłoniły autorów pracy do opracowania metody badania odporności polimerowych materiałów barierowych na przenikanie mieszanin lotnych rozpuszczalników organicznych.

Założenia do metody badania przenikania mieszanin

Podczas opracowywania metody badawczej zwrócono uwagę na:

- konieczność wytypowania substancji chemicznych, pełniących rolę modelowych składników mieszanin
- możliwości dostosowania istniejącego układu pomiarowego (do badania przenikania pojedynczych substancji) w celu analizy przenikania mieszanin.

Uwzględniając ogromną różnorodność szkodliwych substancji chemicznych mogących stwarzać zagrożenie, **podczas opracowywania metody badawczej jako podstawowe założenie przyjęto, aby wytypowane składniki modelowych mieszanin reprezentowały substancje chemiczne spotykane powszechnie na stanowiskach pracy.** Jako bardzo ważne uznano również, aby substancje chemiczne były składnikami takich mieszanin, jakie występują na stanowiskach pracy.

W trakcie projektu realizowanego w CIOP-PIB, przeprowadzono badania ankietowe z udziałem krajowych zakładów produkcyjnych wytwarzających i stosujących rozpuszczalniki i rozcieńczalniki. Na podstawie analizy uzyskanych danych stwierdzono, że w skład określonych rodzajów rozpuszczalników wchodzi: połączenie toluenu z acetonem, toluenu z ksylenem, toluenu z octanem etylu i n-butylu, izomery heksanu, toluen z octanem etylu i butanolem, toluen z cykloheksanem, benzyna. W analizie zwrócono uwagę na powszechność stosowania mieszanin substancji, zużywane ilości oraz ich skład. Dokonano wyboru substancji, które wchłaniały się do organizmu przez skórę.

Wykorzystując przeprowadzoną analizę oraz uwzględniając właściwości fizyko-chemiczne związków, w szczególności zaś moment dipolowy, parametry rozpuszczalności i wielkość cząsteczek, wytypowano do badań mieszaniny zawierające w swoim składzie po dwie substancje organiczne w zróżnicowanych proporcjach objętościowych składników (1:1, 1:3 lub 3:1):

- aceton-toluen
- toluen-octan n-butylu
- octan n-butylu- octan etylu.

Kolejnym elementem, na który zwrócono uwagę w trakcie opracowywania metody, była **konieczność modyfikacji układu pomiarowego ukierunkowana na jego dostosowanie do badań nad jednoczesnym przenikaniem dwóch składników przez barierę ochronną.**

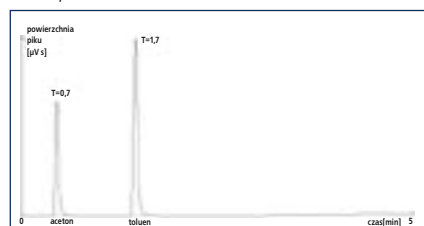
W tym celu dokonano zmian w oprogramowaniu sterującym aparaturą analityczną oraz zastosowano dodatkowe elementy wyposażenia, które pozwoliły na rozdzielenie składników mieszaniny, ich rejestrowanie w czasie trwania badania i obróbkę danych.

Istotnym problemem było **zapewnienie pobierania w sposób ciągły próbek do analiz chromatograficznych przenikających składników.**

Stosowany do badań odporności na przenikanie pojedynczych substancji chemicznych chromatograf gazowy, wyposażony w kolumnę bez wypełnienia fazowego spełniał taką rolę w zadowalający sposób. W przypadku badania przenikania mieszanin substancji przez materiały barierowe uznano za niezbędne zastosowanie kolumny chromatograficznej z odpowiednio dobranym wypełnieniem, pozwalającym na rozdział składników poszczególnych mieszanin, tak aby można było przyporządkować piki otrzymane w trakcie analizy do każdego składnika i określić, który z nich przenika w jakiej ilości i z jaką prędkością. Próbkę do analizy pobierano co 5 minut. Badanie prowadzono w długim okresie, trwającym nawet kilka godzin.

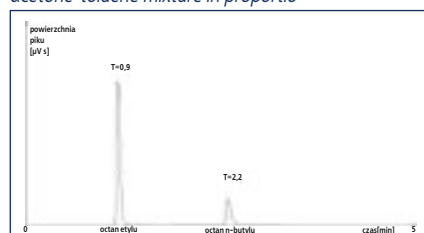
Na drodze licznych prób przy różnych wariantach ustawień, zmieniając temperatury głównych elementów przyrządu (piec, dozownik, detektor), prędkość przepływu gazu przez kolumnę i zakres czułości, dobrano jednakowe warunki analizy dla wszystkich wytypowanych substancji i ich mieszanin, z wykorzystaniem chromatografu gazowego wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny:

- rodzaj kolumny – kapilarna Rtx-5, długość 7 m, średnica wewnętrzna 0,32 mm
- temperatura kolumny – 40 °C
- temperatura dozownika – 110 °C
- temperatura detektora – 180 °C
- prędkość przepływu gazu nośnego – 1 ml/min.



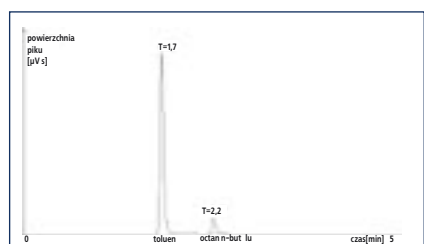
Rys. 1. Chromatogram przedstawiający rozdział mieszaniny aceton- toluen w proporcjach 1:1 (obj.)

Fig. 1. Chromatogram presenting the separation of acetone-toluene mixture in proportions 1:1 (obj.)



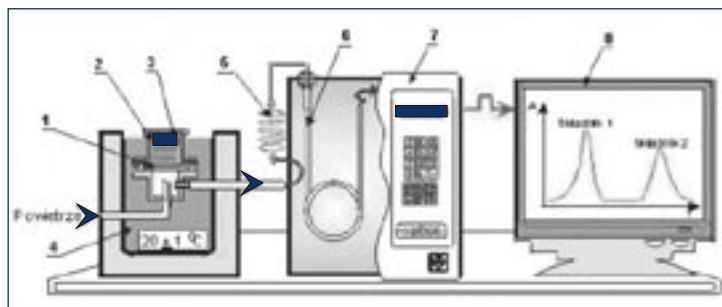
Rys. 2. Chromatogram przedstawiający rozdział mieszaniny octan etylu-octan n-butylu w proporcjach 1:1 (obj.)

Fig. 2. Chromatogram presenting the separation of ethyl acetate-n-butyl acetate mixture in proportions 1:1



Rys. 3. Chromatogram przedstawiający rozdział mieszaniny toluen-octan n-butylu w proporcjach 1:1 (obj.)

Fig. 3. Chromatogram presenting the separation of toluene-n-butyl acetate mixture in proportions 1:1



Rys. 4. Schemat badania odporności materiałów barierowych na przenikanie mieszanin substancji organicznych

1 – badana próbka, 2 – celka przenikania, 3 – substancje chemiczne, 4 – termostat, 5 – zawór nasrztkowy, 6 – kolumna chromatograficzna, 7 – chromatograf gazowy, 8 – rejestrator

Fig. 4. The testing schema of barrier materials resistance to permeation of organic chemicals mixtures

1 – test sample, 2 – permeation cell, 3 – chemical substances, 4 – thermostat, 5 – injecting valve, 6 – chromatographic column, 7 – gas chromatograph, 8 – register

Na rysunkach 1-3 przedstawiono przykładowe chromatogramy obrazujące rozdział składników mieszanin wytypowanych substancji i ich czasy retencji.

Sposób postępowania podczas badań

Zgodnie z opracowaną metodą badania, próbkę materiału barierowego zakładano pomiędzy dwoma komorami specjalnej przepływowej dwukomorowej celki przenikania [1]. W celu wyrównania temperatury umieszczano ją w termostacie. Termostatowano również w szklanych próbkówkach mieszaniny substancji chemicznych. Badania przenikania prowadzono w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Po 30 min termostatowania, do górnej komory celki nalewano ustaloną objętość mieszaniny. Natychmiast po napełnieniu celki, rozpoczynano rejestrowanie czasu trwania badania. Przez dolną komorę w sposób ciągły przepuszczano strumień powietrza, zbierający przedyfundowane cząsteczki substancji. Okresowo, co 5 min automatycznie pobierano określoną objętość powietrza omywającego od dołu badany materiał i kierowano na kolumnę chromatografu gazowego w celu przeprowadzenia analizy. Otrzymywano chromatogramy ilustrujące graficznie zmianę powierzchni pików (korelującej ze zmianą ilości przenikającej substancji) w czasie badania. Z otrzymanych chromatogramów odczytywano czas przebiecia substancji przez materiał. Sposób postępowania w trakcie badania przedstawiono schematycznie na rysunku 4.

Podsumowanie

Przedstawiona metoda badania odporności materiałów ochronnych na przenikanie mieszanin substancji chemicznych dotyczy wyznaczania barierowości odzieży i rękawic ochronnych. Ze względu na specyfikę oznaczania mieszanin substancji chemicznych zastosowano aparaturę badawczą, której głównym elementem był chromatograf gazowy wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny z kolumną chromatograficzną o odpowiednich pa-

rametrach rozdzielczych wytypowanych substancji. Ze względu na długi czas badania, odzwierciedlający niejednokrotnie wielogodzinne oddziaływanie związków na materiał, w metodzie wprowadzono okresowe pobieranie próbek do analizy w celu określenia ilości przenikających składników.

Przedstawiona metoda badawcza została wykorzystana do przeprowadzenia badań odporności wytypowanego barierowego materiału (wulkanizatów kauczuku butylowego) na przenikanie wybranych mieszanin substancji chemicznych. Wyniki badań są przedmiotem odrębnych publikacji [6, 7]. Przeprowadzone badania wykazały przydatność zaproponowanej metody do tego rodzaju oznaczeń, a także potwierdziły słuszność kierunku wykonanych modyfikacji.

Ogólna zasada opracowanej metody może być wykorzystana również przy analizie innych rodzajów mieszanin lotnych substancji chemicznych, np. innych grup rozpuszczalników organicznych. Niezbędne jest jednak wówczas zweryfikowanie przydatności kolumny do rozdziału badanej mieszaniny i warunków analizy.

PIŚMIENICTWO

[1] PN-EN ISO 6529:2003(U) *Odzież ochronna. Ochrona przed substancjami chemicznymi. Wyznaczanie odporności materiałów na odzież ochronną na przenikanie cieczy i gazów*

[2] PN-EN 374-3:2005 *Rękawice chroniące przed substancjami chemicznymi i mikroorganizmami. Część 3: Wyznaczanie odporności na przenikanie substancji chemicznych*

[3] Skowroń J., Zapór L., Gołofit-Szymczak M., Starek A. *Łączne działanie toksyczne niektórych rozpuszczalników organicznych na organizm. „Bezpieczeństwo Pracy” 10(351) 2000*

[4] *Zagrożenia chemiczne w wybranych procesach technologicznych*. M. Pośniak (red.). CIOP, Warszawa 1999

[5] Vahdat N., Sullivan V. D. *Estimation of Permeation Rate of Chemicals Through Elastomeric Materials. "Journal of Applied Polymer Science" 79/2001*

[6] Krzemińska S. *Badania odporności błon z wulkanizatów kauczuku butylowego na przenikanie mieszanin rozpuszczalników organicznych. „POLIMERY” 11/2005*

[7] S. Krzemińska: *Mat. 11th International Symposium on Separation Science ISSS 2005, Pardubice, wersja elektroniczna*

Publikacja opracowana na podstawie wyników badań uzyskanych w ramach programu wieloletniego „Dostosowywanie warunków pracy w Polsce do standardów Unii Europejskiej” dofinansowywanego przez Ministerstwo Gospodarki i Pracy w latach 2002-2004. Główny koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy