

ZMĚNY HODNOCENÍ ODOLNOSTI IZOLAČNÍCH OCHRANNÝCH ODĚVŮ PROTI PERMEACI TOXICKÝCH LÁTEK

**PAVEL OTŘÍŠAL^a, STANISLAV FLORUS^a,
VLADIMÍR OBŠEL^b, KAREL FRIESS^c,
RADOVAN KARKALIC^d, DANUT MOSTEANU^e,
ZLATE VELIČKOVIČ^d a ĽUBOMÍR ŠVORC^f**

^a Ústav ochrany proti zbraním hromadného ničení, Univerzita obrany v Brně, Sídliště Víta Nejedlého, 682 03 Vyškov, ^b DEZA – Detekce a záchyt škodlivin, Hochmanova 1, 628 00 Brno, ^c Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^d Oddělení ochrany proti zbraním hromadného ničení, Vojenská akademie v Bělehradu, Pavla Jurišiča Šturma 33, 110 00 Bělehrad, Srbská republika, ^e Vysoká vojenská škola pozemního vojska „Nicolae Balcescu“, ulice Revolutiei 3-5, Sibiu, 550170, Rumunsko, ^f Ústav analytickej chémie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko pavel.otrisal@unob.cz

Došlo 28.2.18, přijato 18.5.18.

Klíčová slova: ochranné rukavice, ochranný oděv, prostředek individuální ochrany, bariérový materiál, toxická látka, permeace, norma

Obsah

1. Úvod
2. Norma ČSN EN ISO 6529 (2002)
3. Normy ČSN EN 16523-1 a 16523-2 (2015)
 - 3.1. Norma ČSN EN 16523-1
 - 3.2. Norma ČSN EN 16523-2
4. Porovnání norem ČSN EN ISO 6529 a ČSN EN 16523
5. Praktické dopady porovnání ČSN EN ISO 6529 a ČSN EN 16523
6. Závěr

1. Úvod

Účelem použití izolačních ochranných oděvů je ochránit jejich uživatele od kontaminace kůže toxickými chemickými, radioaktivními či biologickými látkami^{1–3}. Obecně platí, že odolnost bariérových materiálů vůči permeaci toxických látek s perkutánním účinkem je jedním z nejdůležitějších parametrů, které rozhodují o schopnosti prostředků individuální ochrany (PIO) z nich zhotovených odolávat průniku těchto látek při krátkodobém či dlouho-

dobém styku s jejich plynnou nebo kapalnou fází. Bariérový materiál zde však není chápán jako separační membrána, ale jako prostředek pro záchyt škodliviny v její kapalně, popřípadě plynné fázi^{4–7}. Pro hodnocení bariérových vlastností zavedených či nově vyvíjených materiálů je v souladu s ČSN EN ISO 6529 (cit.⁸) využívána celá řada metod a pracovních postupů, které umožňují testování a hodnocení odolnosti porézních i neporézních bariérových materiálů vůči permeaci i penetraci plyných i kapalných toxických látek⁹. Tyto postupy respektují ustanovení americké normy F739 (cit.¹⁰) z kategorie ASTM (American Society for Testing and Materials).

2. Norma ČSN EN ISO 6529 (2002)

Norma ČSN EN ISO 6529 byla ke dni 1. května 2016 zrušena Věstníkem¹¹. Avšak ve Věstníku není uvedena následná norma, která by ji nahrazovala. Ačkoli existuje její aktualizované znění¹² z roku 2013, je možné se oprávněně domnívat, že do prostředí České republiky nebyla reálně zavedena. Porovnáním verzí norem ČSN EN ISO 6529 z let 2002 a 2013 bylo zjištěno, že obě používají stejné pojmy a definice a že některá ustanovení normy ČSN EN ISO 6529 byla využita při tvorbě norem ČSN EN 16523-1 (cit.¹³) a 16523-2 (cit.^{14,15}). I přesto se nabízí otázka, která norma je v současné době plně využitelná a aplikovatelná jako náhrada zrušené ČSN EN ISO 6529 v prostředí ČR. Odborná veřejnost se prozatím plně neshodla, že náhradou této normy by měly být právě ČSN EN 16523-1 a 16523-2. Je to dáno i tím, že doposud není jasné, zdali nové normy odpovídají požadavkům na odolnost bariérových materiálů PIO (cit.¹⁶) stanovené Severoatlantickou aliancí NATO.

Norma ČSN EN ISO 6529 stanovila, že pracovníci zapojení do výroby, užívání a dopravy kapalných a plyných chemikálií, a také např. vojáci určené k odstraňování následků havárií (pozn. autorů), mohou být vystaveni působení toxických látek schopných při styku s lidským tělem způsobit poškození organismu. Škodlivé účinky těchto toxických látek mohou mít různý dopad na organismus formou: (a) akutní intoxikace látek působících transdermálně, (b) podráždění kůže při jejím zasažení toxickou látkou, (c) popálení pokožky či hlubších vrstev kůže, (d) nekrózy kůže a (e) dlouhodobého škodlivého účinku s různou odezvou organismu. Norma ČSN EN ISO 6529 uváděla, že technická a organizační opatření nikdy nemohou vyloučit možnost expozice toxickými látkami. Důraz byl primárně kladen na snížení možného přímého kontaktu s pokožkou při použití ochranného oděvu, který pokud možno dlouhodobě odolává permeaci, penetraci a degradaci (cit.^{17–20}).

Dále bylo v normě uvedeno, že zkušební metody jsou běžně užívány k vyhodnocení bariérové účinnosti materiálů použitých pro ochranné oděvy i vzorky z hotových částí ochranných oděvů určených k ochraně proti permeaci kapalných nebo plyných chemikálií. Pod pojem „hotové části ochranného oděvu“ se zahrnovaly samostatné konstrukční prvky, jako jsou rukavice, chrániče ramen, zástěry, obleky, kukly, obuv apod., které mohly být zároveň i doplňky. Fráze „vzorek z hotových částí“ velmi pravděpodobně zahrnoval šité a další nespojitě části, stejně jako obvyklé spojitě části ochranného oděvu. Podstatné bylo sdělení, že zkoušky mohly být prováděny za podmínek trvalého i přerušovaného kontaktu se zkušebními chemikáliemi. Norma dále specifikovala využitelnost zkušebních metod z hlediska různých voleb interpretace výsledků zkoušek za použití terminologických názvů, jako je průniková doba, poměr permeace, celková permeace apod. Tyto a ostatní parametry jednoznačně umožňovaly srovnání vlastností materiálů ochranných oděvů mezi sebou a zůstávají i nadále klíčovým měřítkem účinnosti materiálu ochranného oděvu, který působí jako bariéra proti působení zkušebních chemikálií. Zásadním sdělením dále bylo, že údaje získané při použití zkušebních metod nemohou být použity k tvorbě závěrů o bezpečné expozici. Nabízí se tedy otázka, jaké hodnoty jsou závazné pro výběr bariérového materiálu, který má být konstrukčním základem pro konkrétní PIO (cit.^{21,22}).

Norma ČSN EN ISO 6529 popisovala laboratorní zkušební metody, které umožňovaly stanovení odolnosti konstrukčních materiálů použitých pro ochranný oděv proti permeaci kapalných nebo plyných chemikálií za podmínek nepřetržitého nebo přerušovaného kontaktu. Je nutné ale zdůraznit, že zkušební metody byly vhodné pouze pro zkoušení izolačních (neprodyšných) bariérových materiálů ochranného oděvu. Stanovily odolnost materiálu ochranného oděvu proti permeaci toxických látek za laboratorních podmínek na základě průnikové doby, rychlosti permeace a celkové permeace. Metody také umožňovaly sledování účinků vlivu kapalných zkušebních chemikálií na materiál ochranného oděvu během zkoušky. Metody byly určeny pouze ke zjišťování užitečných vlastností materiálů nebo konstrukce materiálu (např. švů) použitých na ochranném oděvu a nezabývaly se stříhem (designem), konstrukcí ochranného oděvu a jeho součástí, nebo připojením dalších součástí, které mohou ovlivnit celkovou ochranu poskytovanou ochranným oděvem. Je dále třeba zdůraznit, že tyto zkoušky nemusely napodobovat podmínky, za kterých by byly materiály oděvu pravděpodobně vystaveny expozici při praktickém užívání. Užití výsledků zkoušek bylo proto omezeno pouze na přímé porovnávání materiálů podle jejich odolnosti proti permeaci.

3. Normy ČSN EN 16523-1 a 16523-2 (2015)

Normy ČSN EN 16523-1 a 16523-2 nahradily normu ČSN EN 374-3 (cit.²³) a jsou ve Věstníku²⁴ zařazeny do seznamu evropských norem harmonizovaných do prostředí ČR.

3.1. Norma ČSN EN 16523-1

V úvodu normy je uvedeno, že zkušební metoda je určena pro použití k vyhodnocení účinnosti bariérových materiálů používaných pro ochranné oděvy, rukavice a dále obuvnických materiálů proti permeaci kapalných chemikálií. Dále je specifikováno, že zkušební metoda neposuzuje chemickou degradaci nebo penetraci materiálu. Odolnost proti chemické degradaci může být určena podle ČSN EN 374-4 (cit.²⁵) pro rukavice a podle ČSN EN 13832 (cit.²⁶) pro obuv. Za důležité považujeme upřesnění, že zkušební metoda poskytuje výsledky testů z hlediska doby průniku toxických látek permeací a nikoli penetrací. V případě, že by bylo možné tyto pojmy za jistých okolností zaměnit, pak by tento parametr byl klíčovým měřítkem pro kvalitu materiálu, který je určen jako bariérový. Uvedené informace se používají při porovnávání účinnosti bariérových materiálů osobních ochranných pracovních pomůcek během procesu jejich výběru pro ochranu před toxickými látkami. Na tomto místě je důležité zdůraznit, že doba použitelnosti (rezistenční doba) ochranných oděvů neposkytuje korelaci mezi poskytovanou ochranou a toxicitou použité zkušební chemikálie. Zmíněnou informaci může poskytnout pouze údaj o kumulativní permeaci, který musí být kombinován se znalostí fyzikálně-chemických a toxikologických vlastností zkušební chemikálie a transformován např. do podoby faktoru transdermální permeace. S těmito pojmy však norma nepracuje. Povinnost přijmout příslušná opatření při provádění tohoto typu zkoušek směřujících k zabránění újmě na zdraví nabývá na svém praktickém významu právě ve vztahu k testování permeace bojových nebo jiných vysoce toxických chemických látek.

V části „předmět normy“ je uvedeno, že norma specifikuje zkušební metodu pro stanovení odolnosti ochranného oděvu, rukavic a obuvi proti permeaci možných nebezpečných kapalných chemikálií za podmínky neustálého kontaktu s ochranným oděvem a dále, že metoda je použitelná pro hodnocení ochrany proti kapalným chemikáliím, které mohou být shromažďovány pouze ve sběrném médiu na kapalné nebo plyné bázi. Z hlediska zjišťování reálných užitečných vlastností ochranných prostředků se jako problematické jeví ustanovení, že zkušební metoda není uzpůsobena pro posouzení vlivu chemických směsí, s výjimkou vodných roztoků, což pro reálnou praxi např. v chemickém průmyslu, může být zásadní omezení.

3.2. Norma ČSN EN 16523-2

Tato norma navazuje na její první díl, tedy ČSN EN 16523-1. Specifikuje zkušební metodu pro stanovení odolnosti ochranného oděvu, rukavic a obuvi materiálů proti permeaci potenciálně nebezpečných plyných chemikálií za podmínky neustálého kontaktu. I zde je uvedeno, že metoda je použitelná pro hodnocení ochrany proti plyným chemickým látkám, které mohou být shromažďovány ve sběrném médiu založeném pouze na kapalné nebo plyné bázi, a že metoda není uzpůsobena pro posouzení vlivů směsí plyných chemických látek.

4. Porovnání norem ČSN EN ISO 6529 a ČSN EN 16523

Na základě výše uvedených skutečností je možné tvrdit, že normy z kategorie ČSN EN 16523 jsou využitelné pro testování odolnosti bariérových materiálů vůči permeaci toxických látek. V porovnání se zrušenou normou ČSN EN ISO 6529 je ale jejich rozsah použití poněkud užší, a to zejména z pohledu množství parametrů, které jsou pro hodnocení využity. Normy ČSN EN 16523-1 a 16523-2 hovoří o jediném parametru, kterým je průniková doba, zatímco ČSN EN ISO 6529 pracuje s pojmy jako jsou průniková doba, poměr permeace a celková permeace. Pro podporu tohoto tvrzení je možné uvést, že normy ČSN EN 16523-1 a 16523-2 používají tyto informace k porovnávání účinnosti materiálů osobních ochranných pracovních pomůcek během procesu jejich výběru pro ochranu před toxickými látkami. V nově zavedených normách jednoznačně chybí možnost provedení korelace mezi poskytovanou ochranou a toxicitou zkušební chemické látky. Z toho důvodu doba použitelnosti ochranného oděvu nemusí vždy korespondovat s dlouhými časy průniku, které jsou základní charakteristikou vysoké odolnosti proti pronikání toxických látek. Tuto informaci může poskytnout pouze údaj o kumulativní permeaci, toxicitě zkušební chemikálie a případně transdermální permeaci, který touto normou není zjišťován. V případě zrušené normy ČSN EN ISO 6529 jsme se setkávali s tvrzením, že zjišťované informace se používají pro porovnávání materiálů oděvu během procesu výběru oděvu pro ochranu před toxickými látkami. Při porovnání těchto ustanovení je možné konstatovat, že nové normy se více zaměřují na zjišťování odolnosti bariérových materiálů vůči permeaci toxických látek ve statických podmínkách, zatímco zrušená norma byla zaměřena na podmínky dynamické. Ve skutečnosti však jsou v obou normách používány typické pojmy, které jsou specifické jak pro statické, tak i pro dynamické podmínky. Z hlediska výše uvedeného porovnání je možné dále dovést, že objem informací (informační báze) pro hodnocení získaných výsledků bude v případě nových norem nižší. Pro podporu tohoto tvrzení je vhodné doplnit, že zcela chybí vysvětlení možnosti využitelnosti normy pro testování v uzavřené smyčce (statické podmínky) a otevřené smyčce (dynamické podmínky) a souvislost s porézními či neporézními bariérovými materiály.

Rozdíly lze taktéž nalézt i v přístupu k vlastnímu výběru vzorků. Norma ČSN EN ISO 6529 umožňovala testování vzorků bariérových materiálů použitých pro ochranné oděvy a zároveň i vzorky z hotových částí ochranných oděvů určených k ochraně proti permeaci kapalných nebo plyných chemikálií. V normě ČSN EN 16523-1 je uvedeno, že zkušební metoda je určena pro použití k vyhodnocení účinnosti bariérových materiálů používaných pro ochranné oděvy, rukavice a dále obuvnických materiálů proti permeaci kapalných chemikálií. Je tedy otázkou, zdali míra obecnosti tohoto tvrzení umožní testování již zavedených bariérových materiálů ochranných oděvů, z nichž by se vzorky testovaly.

Rozdíly jsou taktéž v těch částech norem, které se týkají požadavků na znalosti a erudici personálu. Zatímco v normě ČSN EN ISO 6529 je stanovena povinnost provádění měření náležitě kvalifikovaným a zkušeným osobám, tak v normě ČSN EN 16523-1 je stejná povinnost stanovena kvalifikovanému a zkušenému personálu, který se patřičně orientuje v analytické chemii, avšak míra není nijak stanovena a to ani z pohledu požadovaného vzdělání, ani délky praxe. Je totiž evidentní, že zcela jiné požadavky na personál budou uplatňovány při výrobě bariérových materiálů, jiné při testování ochranných prostředků a jiné při výzkumu nových bariérových materiálů i ochranných prostředků jako takových. To však norma nebere v úvahu.

Norma ČSN EN ISO 6529 také specifikovala vhodnost použití metod pouze ve vztahu k neprodyšným (izolačním) bariérovým materiálům ochranných oděvů a jejich odolnosti proti permeaci za laboratorních podmínek. Norma ČSN EN 16523-1 žádné takové omezení neuvádí, což může v praxi znamenat její využitelnost i pro měření prodyšných bariérových materiálů v různém intervalu teplot. Neexistence této restriktce může být přínosná, a do jisté míry i výhodou, k dokonalejší specifikaci použitelnosti bariérových materiálů v extrémních podmínkách, ve kterých se mohou jejich uživatelé vyskytnout. Zůstává však otázkou, zdali tato výhoda vyváží nedostatky, o kterých je průřezově v tomto článku pojednáno.

V normě ČSN EN ISO 6529 bylo uvedeno, že zkoušky nemusely napodobovat (modelovat) podmínky, za kterých byly materiály oděvu pravděpodobně vystaveny expozici při reálném (skutečném) užívání. Užití výsledků zkoušek bylo proto omezeno na přímé porovnávání materiálů podle jejich odolnosti proti permeaci. V normě ČSN EN 16523-1 toto ustanovení není a je tedy možné vést diskusi nad problémem, jak vlastní zkoušky provádět a zejména, jak interpretovat získané výsledky.

Některé rozdíly a změny je možné vysledovat i v používané terminologii. V dalším textu budou uvedeny pouze ty, které autoři považují za nejdůležitější.

Ve zrušené normě je uvedena definice pojmu analytická metoda takto: „Postup, pomocí něhož je kvantitativně stanovena koncentrace chemikálie ve sběrném médiu“, zatímco v nové je následující definice: „Způsob identifikace a kvantifikace množství permeující chemické látky ve sběrném médiu.“ Je zde evidentní, že nová norma se zaměřuje také na identifikaci chemické látky, což vzhledem k tomu, že zkušební chemikálie je ve většině případů známa, postrádá podobné ustanovení smysl. Navíc i s ohledem na to, že testování s využitím směsí látek je považováno normou za nepřipustné. Studium permeace směsí kapalných chemických látek je problematika zcela zásadní a potřebná. Při rozhodování o případné využitelnosti hodnoceného bariérového materiálu je nutné znát, která látka ze směsi látek proniká jako první, protože podle obou norem se hodnotí pouze první průnik.

Odlíšně je chápán i pojem sběrné médium. Ve zrušené normě je definován jako: „Kapalina nebo plyn, které neovlivňují měřenou permeaci, a ve kterém je zkušební chemikálie snadno rozpustná nebo se adsorbuje až

k nasycené koncentraci větší než 0,5 % hmotnostních nebo objemových.“ V nové normě je definice poněkud jednodušší. Je uvedeno: „Kapalina nebo plyn na vnitřní (čisté) straně zkušební vzorku, ve kterém je jakákoli permeující chemikálie shromážděna.“ Zde je tedy evidentní, že spektrum využitelných sběrných médií není nijak omezeno.

Zásadní rozdíly je možné rovněž spatřit v chápání významu pojmu normalizovaná rychlost permeace. Ve staré normě je definován jako: „Permeační rychlost užívaná pro určení normalizované průnikové doby při zkoušce v otevřené smyčce“. Pojem je doplněn poznámkou ve znění: „Tato zkušební metoda poskytuje dvě volby normalizované permeační rychlosti $0,1 \mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ nebo $1 \mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ “. Nová norma je poněkud stručnější a uvádí pouze: „Libovolný pevný údaj hodnoty $1 \mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ “. Navíc je pojem doprovázen dvěma poznámkami ve tvaru (a) „Tento optimalizovaný údaj je kompromisem mezi parametry testovací metody (míchání, průtoková rychlost, detekční limity, atd.) a konkrétními možnostmi analýzy v současné době s cílem zajistit lepší opakovatelnost a reprodukovatelnost testu.“ a (b) „V některých normách je normalizovaná rychlost permeace stanovena v nižší koncentraci, například $0,1 \mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$. Nicméně, parametry ostatních norem, jako je průtok a míchání, jsou často méně závažné ve vztahu svého vlivu na současné zkušební metody. Zkušební metody jsou určeny pouze k vyhodnocení ochranných oděvů, rukavic a obuvi.“ I přesto, že nakonec jsou uvedeny oba konkrétní údaje týkající se normalizované rychlosti permeace, tak schopnost detekce v nižších hodnotách normalizované rychlosti permeace nemusí být vždy výsledkem průtoku a míchání, ale zejména citlivosti detekčního zařízení. Pro účely testování v armádních podmínkách však reálně může být dosaženo stavu, kdy při použití vysoce toxických látek typu bojových chemických látek (BCHL) mohou i nižší hodnoty představovat reálně nebezpečí pro uživatele ochranného prostředku.

Rozdílně je chápán i pojem otevřená smyčka. Zrušená norma jej specifikuje tak že: „Zkouška, při které nové (čerstvé) sběrné médium je přiváděno kontinuálně do sběrné komory zkušební cely a není dále znovu využíváno nebo recyklováno.“ Nová norma jej definuje jako: „Systém, ve kterém sběrné médium prochází přes vzorkovací prostor testovací cely bez recirkulace. V nové normě je navíc uvedena poznámka, která zní: „Systém uzavřené smyčky se běžně nepoužívá s plynnými sběrnými médii.“ Zde je evidentně příkrý rozdíl s praxí, která byla realizována na základě normy ČSN EN ISO 6529. Rozdíl je v tom, zdali je procházející plynná fáze absorbována do kapalného média (například redestilované vody), anebo působí na použitý senzor přímo v plynné fázi.

Odlišně je v normách popisován i proces permeace i přesto, že je definičně vymezen stejným způsobem. Při popisu 1. fáze permeačního procesu je nově použit pojem „absorpce“ namísto obecnějšího „sorpce“. Autoři se domnívají, že jistá míra obecnosti mohla být zachována vzhledem k faktu, že odolnost vůči permeaci toxických látek je možné studovat také u permeabilních (porézních,

prodyšných) bariérových materiálů, kdy se primárně projevují mechanismy adsorpce.

V normě ČSN EN 16523-1 je nově použit termín čas odezvy (doba odezvy). Je definován jako: „Doba mezi skutečným průnikem testovací (zkušební) chemikálie na straně sběrného vzorku a okamžikem, kdy analytická instrumentace na ni reaguje.“ Aplikací času (doby) odezvy se odstraňuje problém mezi celkovou zjištěnou rezistenční dobou a citlivostí použité analytické metody. U toxických látek typu BCHL tato skutečnost platí více než u běžných průmyslových chemických látek (PCHL), resp. škodlivin.

Definice pojmu rychlost permeace jsou velmi podobné. Ve staré normě je uvedeno, že rychlost permeace je: „Množství zkušební chemikálie, které proniklo materiálem ochranného oděvu na daném expozičním povrchu za jednotku času.“ V nové normě je uvedeno, že rychlost permeace je: „Množství zkušební chemické látky prostupující jednotkou plochy ochranného oděvu, rukavic a obuvi za jednotku času.“ Zdůraznění, že se jedná o „expoziční“ povrch se zdá být vhodnější vzhledem k tomu, že permeace je fyzikální proces, který probíhá v závislosti na hnací síle za příslušných podmínek a to skrze všechny druhy materiálů.

5. Praktické dopady porovnání ČSN EN ISO 6529 a ČSN EN 16523

Provedené porovnání dopadu nově zvedených norem vyvolává celou řadu podnětných námětů a otázek k diskusi v rámci odborné komunity. V této souvislosti uvádíme v několika bodech následující záležitosti:

- nevýhodou zrušení normy ČSN EN ISO 6529 je ztráta přímé návaznosti na ASTM F739 a jí odpovídající normy NATO, které jsou závazné pro všechny armády NATO a jejich obdoby, které se používají k hodnocení ochranných vlastností bariérových materiálů jak výrobními společnostmi (např. DUPONT), tak výzkumnými institucemi;
- zavedením norem ČSN EN 16523-1 a ČSN EN 16523-2 se předpokládá pouze ochrana s použitím neporézních (izolačních materiálů). V Armádě České republiky (AČR) se však používají i prodyšné ochranné oděvy typu filtračních ochranných převleků. Není tedy zcela jasné, podle jaké normy se mají tyto prostředky testovat;
- v normě ASTM F739 i v normě ČSN EN ISO 6529 byly ochranné vlastnosti definovány permeační rychlostí F a prošlým množstvím Q za přesně definovaných podmínek. Předpokládalo se, že výsledky jakýchkoliv měření budou vždy srovnatelné, což z novelizovaných norem jasně nevyplývá;
- nové pojetí zjišťování odolnosti vůči permeaci chemikálií bariérovými materiály celou záležitost výrazně komplikuje a v některých případech nebude mít exaktní řešení. Nabízí se tedy otázka, jak posoudit vliv konstrukčního řešení oděvu a ostatních doplňků (kukel

- apod.) na výběr bariérového materiálu;
- ačkoli se norma zmiňuje o své relevanci vůči ochranným oděvům, rukavicím a dále obuvnickým materiálům, bez jakékoli specifikace zůstaly v nové normě takové prostředky, kterými jsou např. jednorázové prostředky, ochranné masky atp., jejichž konstrukčním základem jsou také bariérové materiály, u nichž je rovněž nutné získávat informace o odolnosti vůči permeaci chemikálií;
 - ukazuje se, že pro testování PIO v AČR bude pravděpodobně nezbytné vypracovat vojenskou verzi norem ČSN EN 16523-1 a ČSN EN 16523-2, které by více respektovaly požadavky na testování různých typů bariérových materiálů za různých testovacích podmínek a podmínek různých způsobů kontaminace;
 - jako problematické se jeví to, že určování rezistenční doby ve všech normách nerespektuje vysokou toxicitu BCHL. Vzhledem k tomuto faktu je normou stanovená hodnota normalizované permeační rychlosti $0,1 \mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ nebo $1 \mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ příliš vysoká. S tímto problémem souvisí dále to, že není zohledněna i rychlost vstřebávání kůží a ani expoziční plocha, kterou zkušební chemikálie do ochranného prostředku proniká;
 - v minulosti bylo obvyklé, že hotové výrobky se v AČR vždy testovaly v závislosti na konstrukci a účelu použití. Spojení normy pro testování bariérových materiálů a hotových výrobků je poněkud nešťastné a bude zcela jistě vyvolávat problémy nejen u výrobců, ale i u uživatelů, zejména při zpracování technických podmínek pro daný výrobek či materiál;
 - poněkud diskutabilně jsou uvedeny požadavky na personál, který bude vlastně testování provádět. Je evidentní, že zcela jiné požadavky budou stanoveny na testování v rámci výroby (meziprodukty, finální produkty apod.), u samotných uživatelů (životnost, skladovatelnost apod.) a v rámci vědeckých pracovišť (vývoj, modernizace, porovnávací zkoušky apod.);
 - vojenská odborná veřejnost by měla zvážit, zdali by bylo účelné vypracovat návrh standardizační alianční dohody (STANAG) pro testování odolnosti bariérových materiálů vůči permeaci BCHL respektující požadavky všech armád NATO s tím, že jednotlivé části by byly zaměřeny na různé typy bariérových materiálů a podmínky testování. Jedna část souboru takovýchto standardů by měla být věnována i problematice toxicity BCHL ve vztahu k ochranným vlastnostem testovaného materiálu. Normy pro hodnocení PIO (hotových výrobků nebo jejich částí) by měly tvořit samostatnou skupinu norem rozdělených podle typu ochranného prostředku;
 - ukazuje se, že pro používání norem v AČR se jeví jako vhodný americký systém vycházející z technických podmínek pro konkrétní ochranný prostředek, ve kterých je pro každý požadovaný parametr citovaná příslušná vojenská norma, anebo pokud není k dispozici, tak norma civilní. Tato specifikace je po-
tom závazná i pro výrobce a dodavatele ochranného prostředku, bez ohledu na to, jestli pro hodnocení existují ve světě jiné normy;
 - praxe dlouhodobě ukázala, že metody testování by neměly být striktně předepsané, ale pouze doporučené. Je proto otázkou, kam zařadit obecně používané gravimetrické metody pracující na bázi QCM detektorů zavedené v AČR;
 - tvůrci normy by měli jednoznačně rozlišovat pojmy týkající se permeace plynů a permeace par;
 - v případě testování bariérových materiálů anebo hotových výrobků pro vojenské účely by bylo vhodné pojem „expoziční povrch“ specifikovat. Nabízí se proto spekulace, že by expoziční povrch mohl být chápán jako příslušný geometrický povrch plochy ležících kapek v případě BCHL nebo by jím byl částečně nebo celkově exponovaný povrch testovaného materiálu vymezený konstrukcí permeační cely, na který současně působí i páry BCHL, avšak které bariérovým materiálem pronikají výrazně pomaleji než při kontaminaci materiálu kapalnou fází BCHL. U ostatních těkavých PCHL odpovídá expoziční povrch povrchu vymezenému plochou permeační cely, který je kontaminován (exponován) kapalnou fází;
 - i přesto, že normy ČSN EN 16523-1 a ČSN EN 16523-2 nejsou uzpůsobeny pro posouzení vlivu chemických směsí, s výjimkou vodných roztoků, považovali bychom za vhodné zařadit do normy příslušnou metodiku (způsob testování), která by odpovídala chování směsí zkušebních chemikálií. Praxe si však žádá, aby byly k dispozici informace o chování bariérového materiálu při permeaci směsí a to, jak bude vypadat permeační křivka. Nebude totiž charakteristická výskytem několika „skoků“ a permeaci v ustáleném stavu;
 - je rovněž k zamyšlení, proč je norma označená ČSN k dispozici pouze v anglickém jazyce. Tím, že nejsou uvedeny příklady zapojení v systémech uzavřené a otevřené smyčky a není respektován způsob hodnocení průniku zkušební chemikálie, tak může docházet k chybným interpretacím přístupů k měření. Vychází se ze skutečnosti, že u systémů pracujících na bázi otevřené smyčky se hodnotí dosažení minimální permeační rychlosti F , kdežto u uzavřené smyčky se hodnotí dosažení minimální permeační hmotnosti Q ;
 - dlouhodobým nedostatkem norem zůstává, že v nich není zmíněna problematika rychlého hodnocení odolnosti vůči permeaci pomocí metody tzv. lag-time;
 - norma nestanoví žádné přesné postupy, jak přistupovat k hodnocení permeace chemikálií vícevrstevnými bariérovými materiály a bariérovými materiály, které jsou tvořeny kombinací polymerních materiálů se sorpčními;
 - formální otázkou se zdá být skutečnost, proč se používají jiné symboly pro označení rychlosti permeace, normalizované průnikové rychlosti, ustálené rychlosti, minimální detegovatelné rychlosti permeace a průni-

kové rychlosti, než je v literatuře obvyklé. dále není jasné, jak se má značit proniklé množství, exponovaná plocha vzorku, tloušťka vzorku apod.;

- norma zcela postrádá hodnocení průniku na základě kumulovaného množství pronikající zkušební chemikálie ve statických podmínkách (uzavřená smyčka). Dále v ní není řešen vliv koncentračního spádu na výsledné hodnoty rezistenční doby. Dlouhodobě je prosazována myšlenka, že ve statických podmínkách (uzavřená smyčka, vzorek není ze spodní části ofukován) se koncentrační spád neustále a postupně snižuje. V aerodynamických (podle normy v dynamických) podmínkách (otevřená smyčka, vzorek je zesponu ofukován nosným plynem) zůstává koncentrační spád přibližně konstantní. Množství nosného plynu použitého k ofukování vzorku však ovlivňuje citlivost použité detekční metody. Je tedy diskutabilní, jaké má být optimální množství nosného plynu vzhledem k objemu a konstrukci permeační cely;
- v tabulce doporučených zkušebních chemikálií jsou uvedeny jako vhodné způsoby detekce FTIR, PID, FID, ECD apod. Z textu normy není jasné, zdali jsou tyto techniky závazné. Měly by být doplněny i další metody pracující např. s QCM či SAW senzory, vodivými polymery atp. anebo alespoň nezmiňovat konkrétní použité metody či případně zachovat maximální míru univerzality;
- autoři se zároveň domnívají, že by mělo být navrženo používání permeačních cel se zabudovaným senzorem, který je v bezprostřední blízkosti testovaného materiálu s možností kontinuálního sledování průběhu permeace;
- v normě nedošlo k jednoznačnému vysvětlení pojmu ustálená rychlost permeace v případě použití metod pracujících na bázi uzavřené smyčky. V nové i staré normě je na obrázcích znázorněna ukázka dosažení tohoto stavu v případě měření permeační rychlosti, avšak v případě měření kumulativní permeace není vysvětlení poskytnuto. Je známo, že v případě permeační rychlosti hovoříme o stavu, kdy se permeační rychlost s narůstajícím časem nezvyšuje, zatímco kumulované množství narůstá s časem lineárně. Bylo by tedy vhodné zavést nový pojem „ustálený stav permeace“, který by vyhovoval využití ke vztahu k výsledkům zjištěným ve statických podmínkách, to znamená v případě, kdy hlavním sledovaným parametrem je kumulované množství z hlediska jeho konstantního nárůstu.

6. Závěr

Na základě provedené analýzy zrušené normy ČSN EN ISO 6529 a nově zavedených norem ČSN EN 16523-1 a ČSN EN 16523-2 je možné konstatovat, že jejich znění poskytují obecnou využitelnost pro účely hodnocení bariérových vlastností konstrukčních materiálů používaných

k výrobě protichemických oděvů v rámci odborné komunity. Porovnáním norem však byly zjištěny některé zcela zásadní nesrovnalosti a nedostatky, které mohou mít praktický vliv či dopad na uplatnění výsledků některých doposud používaných a zavedených testovacích metod vycházejících ze zrušené normy. Na základě těchto skutečností je nutné nadále vést diskusi nad tématy souvisejícími se zjišťováním chemické odolnosti vůči permeaci chemických látek ve statických podmínkách a dále nad problémy týkajícími se zabezpečení continuity mezi civilním a armádním myšlením realizovaným při posuzování ochranných vlastností bariérových materiálů.

LITERATURA

1. Otrisal P., Florus S.: Mil. Med. Sci. Lett. (Voj. Zdrav. Listy) 81, 113 (2012).
2. Otrisal P., Florus S.: Chem. Listy 108, 1168 (2014).
3. Plzáková L., Kročová Z., Kubelková K., Macela A.: PLoS One 10, 21 (2015).
4. Vopička O., Hynek V., Friess K., Šípek M., Sysel P.: Chem. Listy 103, 310 (2009).
5. Friess K., Šípek M., Hynek V., Sysel P., Bohatá, K., Izák P.: J. Membr. Sci. 240, 179 (2004).
6. Šípek M., Friess K., Hynek V.: Chem. Listy 98, 4 (2004).
7. Radotínský D., Vopička O., Hynek V., Friess K.: Chem. Listy 109, 619 (2015).
8. ČSN EN ISO 6529 (83 2732): *Ochranné oděvy - Ochrana proti chemikáliím - Stanovení odolnosti materiálů ochranných oděvů proti permeaci kapalin a plynů* (říjen 2002).
9. Florus S., Otrisal P.: Chem. Listy 108, 838 (2014).
10. ASTM F739: *Standard Test Method for Resistance of Protective Clothing Materials to Permeation by Liquids or Gases Under Conditions of Continuous Contact* 1999.
11. Věstník Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016, číslo 7, str. 17.
12. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:44800:en>, staženo 20. 12. 2017.
13. ČSN EN 16523-1: *Stanovení odolnosti materiálu proti permeaci chemikálií - Část 1: Permeace kapalných chemikálií v podmínkách trvalého kontaktu* (říjen 2015).
14. ČSN EN 16523-2: *Stanovení odolnosti materiálu proti permeaci chemikálií - Část 2: Permeace plyných chemikálií v podmínkách trvalého kontaktu* (říjen 2015).
15. Věstník Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015, číslo 9, str. 20.
16. AEP-52: *Assessment of Effect Levels of Classical Chemical Warfare Agents applied to the Skin to be used in the Design of Protective Equipment* (červenec 2007).
17. Uchytíl P.: Chem. Listy 94, 181 (2000).
18. Lavorante M. J., Franco J. I.: Int. J. Energy Environ. Eng. 8, 123 (2017).
19. Crank J.: *The Mathematics of Diffusion*. 2. vyd. Clarendon Press, Oxford 1975.

20. Hasilová K., Vališ D.: *2017 International Conference on Military Technologies (ICMT)* (Krivánek V., ed.), str. 136. University of Defence, Brno 2017.
21. Kotingová L., Borská L., Fiala Z.: *Chem. Listy* 103, 533 (2009).
22. Hošková-Mayerová Š., Rosická Z.: *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 131, 135 (2014).
23. ČSN EN 374-3: *Ochranné rukavice proti chemikáliím a mikroorganismům - Část 3: Stanovení odolnosti proti permeaci chemikálií* (červen 2004).
24. *Věstník Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví*, 2015, číslo 9, str. 20.
25. ČSN EN 374-4: *Ochranné rukavice proti chemikáliím a mikroorganismům - Část 4: Stanovení odolnosti proti degradaci chemikáliemi pro rukavice* (červenec 2014).
26. ČSN EN 13832-1: *Obuv chránící před chemikáliemi - Část 1: Terminologie a metody zkoušení* (srpen 2006).

P. Otrřisal^a, S. Florus^a, V. Obšel^b, K. Friess^c, R. Karkalić^d, D. Mosteanu^e, Z. Veličković^d, and Ľ. Švorc^f (^a Nuclear, Biological and Chemical Defence Institute, University of Defence, Brno, ^b DEZA – Detection and Capture of Harmful Substances, Brno, ^c Department of Physical Chemistry, University of Chemistry and Technology, Prague, ^d Department of Military Chemical Engineering, Military Academy, Belgrade, Serbia, ^e Nicolae Balcescu Land Forces Academy, Sibiu, Romania, ^f Institute of Analytical Chemistry, Bratislava, Slovak Republic): **Changes in Evaluation of Barrier Materials Resistivity against Toxic Compounds Permeation**

Protective barrier materials designated against the effects of toxic compounds on human health have to fulfil a lot of normalized demands. These demands are mandatory for both producers of technological products and those of the final individual protective equipment. The resistivity of barrier materials has to be evaluated not only in the process of their development but also during their usage and shelf life. The present work reveals the changes in standard approaches to testing barrier materials against toxic compounds permeation in static and dynamic conditions. The main aim of this paper is to analyze specifications and differences among canceled standards ČSN EN ISO 6529 (2002) and ČSN EN 374-3 (2004) on the one side and newly established standards ČSN EN 16523-1 a 16523-2 (2015) on the other from the viewpoint of their impact into the field of practical testing of the protective clothing resistivity to toxic compounds. Our contribution should also invoke a broader discussion on declared approaches, methodologies and testing techniques with a focus on the specification and differences in particular areas (scope, terms and definitions).

Keywords: gloves, protective clothing, individual protective equipment, barrier material, toxic compound, permeation, standards