

MOŽNOSTI VYUŽITÍ METODY QCM DETEKCE KE STANOVENÍ KONCENTRACÍ TOXICKÝCH LÁTEK V ZÁVISLOSTI NA VYHODNOCENÍ ODOLNOSTI BARIÉROVÝCH MATERIÁLŮ

APPLICATION OF OPTIONS OF THE QCM DETECTION METHOD FOR THE DETERMINATION OF CONCENTRATIONS OF TOXIC COMPOUNDS DEPENDING ON RESISTANCE ASSESSMENTS OF BARRIER MATERIALS

PAVEL OTŘÍSAL, STANISLAV FLORUS

Univerzita obrany, Ústav ochrany proti zbraním hromadného ničení Univerzity obrany, Vyškov

SOUHRN

Omezené množství nasaditelných sil složených z vysoce specializovaných jednotek a útvarů Chemického vojska Armády České republiky může působit limitně při plnění operačních úkolů souvisejících s odstraňováním následků po použití zbraní hromadného ničení či po únicích průmyslových nebezpečných látek. Článek poukazuje na některé aspekty možného využití metody QCM detekce při stanovování koncentrací proniklých toxických látek na základě průběhu permeačních křivek a po provedené kalibraci zařízení. Ukázané přístupy mohou být uplatněny nejenom ve vztahu ochrany specialistů CHV AČR ve vojenských operacích, ale následně také ve vztahu k ochraně personálu pracujícího v prostředí, kde se toxické látky vyskytují.

Klíčová slova: metoda QCM detekce, toxikologie vojenská

SUMMARY

The restricted amount of deployable forces composed of highly specialized units of the Czech Armed Forces Chemical Corps can be limiting within the fulfillment of operational tasks connected with problems concerning the liquidation of consequences of either the employment of Weapons of Mass Destruction or the leakage of Toxic Industrial Materials. The paper points to some aspects of the possible application of the QCM method in determining the concentration of toxic substances that have penetrated, based on the course of permeation curves and after calibration of the measuring equipment. The presented approaches can be applied not only regarding the protection of Czech Armed Forces Chemical Corps specialists but subsequently also as regards the protection of personnel working in environment in which toxic compounds occur.

Key words: QCM detection method, military toxicology

Úvod

Kůže je největším orgánem lidského těla. Je zřejmé, že transdermální absorpcí může v pracovním i mimo-pracovním prostředí vstupovat do organismu významné množství chemických látek. Kůži, jako jedné z možných cest vstupu látek do organismu, byla v minulosti věnována poměrně malá pozornost. Ochrana proti perkutánní toxicitě, tedy rozvoji prostředků ochrany povrchu těla a zejména těch, které jsou určeny k izolační ochraně specialistů, nebyla v tomto směru také doposud věnována patřičná pozornost. Zájem o anatomii kůže, její fyziologii a chemické procesy v ní probíhající, se začal zvyšovat teprve koncem sedmdesátých let, intenzivnější rozvoj pak přišel v letech devadesátých. Hlavním podnětem rozvoje této oblasti byly požadavky efektivního přenosu biologicky účinných látek do organismu pro kosmetické a farmakologické účely. Paralelně narůstal

zájem o mechanismy transdermálního přenosu škodlivých látek ze životního a pracovního prostředí, o čemž svědčí i odborné publikace (1–3).

Problematika permeace a difuze a jejich vztah ke stanovení koncentrace proniklých toxických látek bariérovými materiály

Dosavadním studiem ochranných vlastností izolačního ochranného oděvu OPCH-05, který je zaveden v Armádě České republiky (AČR) a který bylo prováděno na Ústavu ochrany proti zbraním hromadného ničení (ZHN) bylo zjištěno, že zabezpečení kvalitní izolační ochrany specialistů s sebou nese řadu problematických aspektů, se kterými je nutné do budoucna dále pracovat. Jedním z těch nejvýznamnějších je problematika permeace toxických látek bariérovými materiály na

bázi butylkaučuku, které jsou využity jako základní konstrukční materiály ochranného protichemického oděvu OPCH-05 a stanovení konkrétních koncentrací proniklých toxických látek.

Problematické permeace, tedy transportu molekul látek biologickými materiály pod vlivem gradientu koncentrace bez jejich rozrušení, se věnoval již Thomas Graham v roce 1829. Tehdy pozoroval postupné přepřňování močových měchýřů prasat pomocí detekce unikajícího CO_2 (4). Již v této době byly autorem pozorovány významné děje, které permeaci plynů charakterizují. Již v té době bylo konstatováno, že je možné získat transportní parametry a různé konstanty bariérových materiálů, které nezávisí na teplotě, tlaku a druhu permeujících plynů. Znalost základních materiálových charakteristik umožňuje aplikaci zavedených metod studia ochranných vlastností konstrukčních materiálů používaných k výrobě izolačních protichemických oděvů, kde je přesnější popis transportu hmoty důležitý.

Základním a charakteristickým procesem, kterým se dá popsat průnik toxických látek bariérovou vrstvou ochranných protichemických oděvů je difuze, která je úzce spojena s procesy permeace. Slabotinský, pro případ izolačních oděvů bez ventilace uvádí, že: „Neporušeným a těsným oděvem může chemikálie pronikat pouze nejpomalejším procesem, tj. difuzí“ (5). Ta však neprobíhá jako děj prvotní, ale navazuje na procesy sorpční, mezi které patří absorpce, adsorpce a děje, kterými jsou obvykle doprovázeny, tedy procesy exsorpce a desorpce (6, 7). Difuzní procesy charakteristické pro studium bariérových vlastností materiálů používaných k izolační ochraně lze charakterizovat jako děje, při kterých se molekuly toxické látky pohybují tuhým polymerním materiálem. Difuzní procesy předchází procesům adsorpčním, tedy procesům spojeným se záchytem molekul toxické látky na povrchu bariérového materiálu. Účinnost, efektivnost a význam adsorpce však vždy závisí na velikosti pórů zkoumaného povrchu, na němž probíhá. Povrch polymerní fólie tvořené butylkaučukovou polymerní směsí je z hlediska poréznosti nevýznamný a v porovnání například s povrchem aktivního uhlí používaného jako základní sorpční materiál u filtračních ochranných oděvů, je jeho poréznost téměř zanedbatelná. Pro všechny materiály používané k ochraně osob před účinky plynů a par toxických látek je typické, že se u nich projevují významné vlivy permeace, které jsou pro posuzování neprodyšných bariérových materiálů zcela zásadní (8). Procesy permeace jsou navíc velmi často doprovázeny botnáním izolačních bariérových materiálů. Vlivem procesů botnání dochází k zásadní změně transportních charakteristik membrány.

Hodnocení rizikovitosti dermální expozice je v regulační toxikologii (průmyslové hygieně) oblastí prozatím stále ještě opomíjenou. V současné době určité údaje sice k dispozici jsou, ale v žádném případě nelze hovořit o obecné možnosti snadného přístupu k nim. Trávníčková uvedla, že konkrétní hodnoty nebezpečných koncentrací se v hygienické praxi zjišťují „ad hoc“, tedy až na vyžádání a jsou prováděny ve vzájemné spolupráci žadatele a Státního zdravotního ústavu. Je zřejmé, že systémový přístup řešení uvedené problematiky doposud chybí a že každé řešení by bylo potencionálně velmi důležité.

Historický vývoj křemenných rezonančních detektorů (piezosenzorů) byl zahájen použitím křemenných rezonátorů jako časové báze pro frekvenční regulaci průběhu času v křemenných hodinách. Vysoká spolehlivost a stabilita křemenných oscilátorů je založena na stabilitě rezonančních oscilací vhodně strukturovaného jednoduchého křemenného krystalu. Ten je typický tím, že ukládání malého množství materiálu na povrch křemenných krystalových mikrovah (Quartz Crystal Microbalance – QCM) snižuje jejich rezonanční frekvenci. Gravimetrické využití QCM senzorů je založeno na změně základní oscilační frekvence f_0 po adsorpci nebo absorpci molekul z okolní plynné fáze. V nejjednodušším případě tento jev může být popsán pomocí Sauerbrayovy rovnice: *

$$\Delta f = -f_0^2 \cdot \frac{c_f}{A_k} \cdot \Delta m \quad [1]$$

kde:

Δm je přírůstek hmotnosti

Δf je úbytek frekvence

A_k je velikost povrstvené plochy krystalu

f_0 je základní oscilační frekvence krystalu

c_f je hmotnostní citlivost.

U křemenného rezonátoru pracujícího ve vibračně-střižném módu může hmotnostní citlivost c_f dosáhnout hodnoty asi $2,3 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-2}$. Při základní frekvenci rezonátoru $f_0 = 10 \text{ MHz}$ je tedy detekční limit detektoru roven nanogramové úrovni (9, 10). Obšel a Dvořáková uvádějí, že s využitím vztahu [1] lze vypočítat jednotkový přírůstek hmotnosti Δm , který, v případě použitého QCM senzoru, dosahoval hodnoty přibližně $6,8 \text{ ng.cm}^{-2}$. Z rovnice [1] také vyplývá, že relativní změna frekvence je úměrná změně hmotnosti na povrchu detektoru (krystalu).

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta m}{m} \quad [2]$$

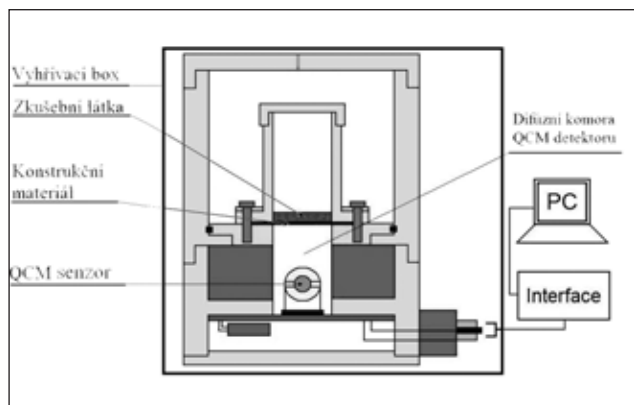
Ze vztahu [2] je zřejmé, že hmotnostní limit závisí na hmotnosti celého krystalu m . Pro pracovní frekvenci QCM detektoru s polymerní vrstvou je určující tloušťka AT řezu krystalu, avšak tato frekvence nemůže přesáhnout 20 MHz . Tato frekvence omezuje detekční limit na maximální hodnotu $0,1 \text{ ng.mm}^{-2}$ aktivní plochy detektoru (krystalu).

Zařízení PIEZOTEST

Ke zjišťování ochranných charakteristik bylo využito zařízení PIEZOTEST (obr. 1), které bylo vyvinuto ve Výzkumném technickém ústavu ochrany v Brně. K detekci proniklých molekul těkavých a středně těkavých organických toxických látek přes testovaný bariérový materiál byl využit výše popsáný QCM detektor. Sestava uvedená na obrázku 1 je využitelná pro testování odolnosti porézních (filtračních) i neporézních (izolačních) bariérových materiálů vůči statické permeaci toxických látek.

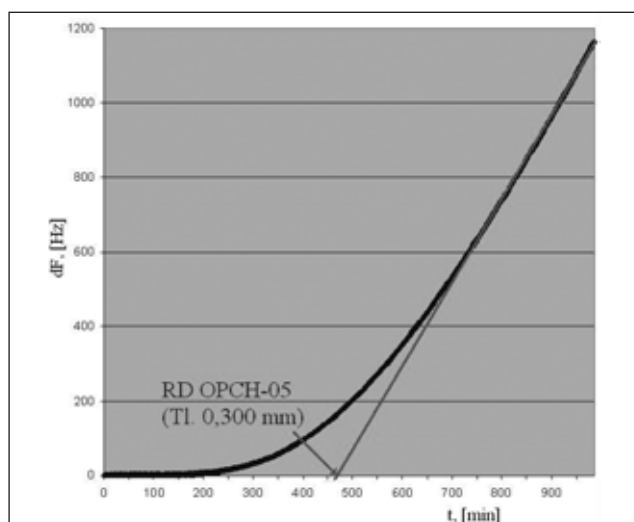
Ze vztahu [1] vyplývá, že exaktně měřenou fyzikální veličinou je frekvence. Velmi významnou výhodou využití QCM detektorů je možnost poskytování výstupů

*Obšel V, Dvořáková J. NANOMATERIÁLY - Výzkum možností aplikací nanotechnologií a nanomateriálů v protichemické ochraně. Technická zpráva projektu za rok 2009.



Obr. 1: Schéma zařízení PIEZOTEST pracujícího na principu QCM detekce. Zdroj: autor.

v podobě digitálně měřitelné hodnoty, která nemusí být dále převáděna. Po přepočtu změny frekvence (Δf) QCM detektoru na koncentraci je možné sestavit 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 sestavena závislost přírůstku pracovní frekvence QCM detektoru na čase. Prodloužením lineární části závislosti a jejím protnutím na časovou osu lze získat orientační hodnoty rezistenční doby, tzv. lag time (t), pro konkrétní chemickou látku, konstrukční materiál a teplotu měření (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, tedy jakou rychlostí narůstá koncentrace toxické látky v difúzní komoře QCM detektoru (obr. 1), která je od kapalné toxické látky oddělena testovaným materiálem izolační ochranné fólie. Velmi významnou a ceněnou výhodou QCM detektorů je jejich schopnost dlouhodobého opakovaného používání bez nutnosti provádění dekontaminace. K obnovení původních vlastností QCM senzorů, definovaných návratem k počáteční pracovní frekvenci, postačí pouhé odvětrání při běžné laboratorní teplotě. Pokud byly k testování použity méně těkavé toxické látky, tak bylo možné proces obnovení počáteční pracovní frekvence urychlit odvětráváním za zvýšené teploty.



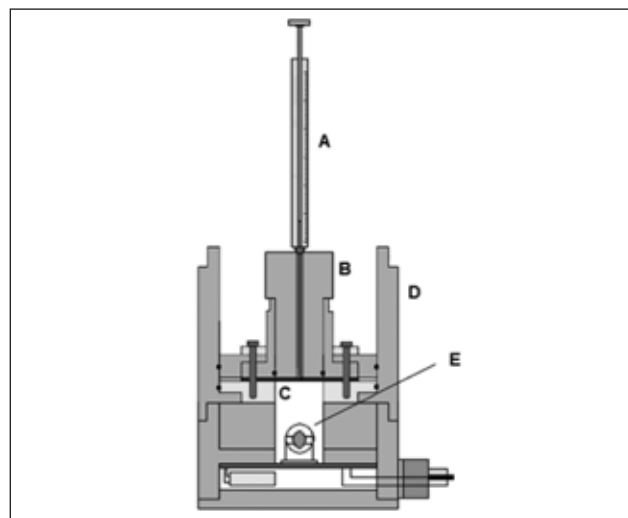
Obr. 2: Obecné schéma rychlého vyhodnocení odolnosti konstrukčních materiálů ze závislosti změny pracovní frekvence QCM detektoru na čase pomocí t_l . Zdroj: autor.

Experimentální část

K provádění přepočtů Δf na množství proniklé zkušební chemikálie (její koncentraci) byly prováděny kalibrace QCM detektorů. Kalibrace detektorů byla prováděna při teplotě 30 °C. Permeační cela byla zkompletována a připravena pro měření tak, jak je uvedeno na obrázku 1. Do difúzní komory QCM detektoru (do vrchní části „nad vzorek“) byl vložen permeační nástavec (permeační distanční vložka) umožňující dávkování zkušební chemikálie pomocí mikrostříkačky. Kompletní uspořádání při statické kalibraci QCM senzoru umístěného v permeační cele je uvedeno na obrázku 3.

Místo vzorku testované izolační ochranné fólie byl do permeační cely vložen výsek polyesterové tkaniny (dále jen „PES“). Dávkovací prostor byl uzavřen distanční vložkou, která byla ve své spodní části opatřena o-kroužkem k zabezpečení dostatečné těsnosti par zkušební chemikálie. Výška distanční vložky byla volena s ohledem na délku jehly mikrostříkačky tak, aby po úplném zasunutí jehly do vložky zasahovala její zkosená část do vzorku tkaniny PES a došlo tak k nasátí a roztečení dávkovaného množství zkušební chemikálie po tkanině a tím k zabezpečení jejího lepšího odparu.

Sestavená permeační cela ve variantě pro provádění kalibrace opatřená tkaninou PES (obr. 3) byla připojena pomocí stíněného kabelu k interface měřicího zařízení GRYF XBC-8C Magic, který je základním programovým a aplikačním vybavením pro uvedený typ testování. Interface byl propojen s přenosným počítačem. GRYF XBC-8C Magic byl spuštěn v kalibračním módu ve variantě pro měření koncentrace. Do prostoru, kde je dávkována zkušební chemikálie, byla přes distanční vložku vložena mikrostříkačka. Permeační cela byla vložena na dobu 10 minut do termostatu. Po vytemperování bylo na tkaninu PES mikrostříkačkou dávkováno konstantní množství zkušební chemikálie o objemu 0,05; 0,1; resp. 1 μ l v závislosti na její těkavosti. Byl sledován nárůst pracovní frekvence QCM detektoru. V okamžiku, kdy pracovní frekvence poklesla o 2–3 Hz bylo měření zastaveno, bylo dávkováno další množství zkušební chemikálie a program opětovně spuštěn. Kalibrace byla opakována



Obr. 3: Uspořádání při statické kalibraci QCM senzoru umístěného v permeační cele. Zdroj: autor.

A – mikrostříkačka Hamilton, B – teštonová distanční vložka, C – odpařovací vrstva (vzorek PES tkaniny), D – těleso permeační cely, E – senzor

pro pět koncentrací. Po kalibraci byla přepočtena aktuální koncentrace zkušební chemikálie. Byla tak získána závislost dvojice kalibračních dat koncentrace zkušební chemikálie – pracovní frekvence QCM detektoru.

Výsledky a diskuse

Ze získaných kalibračních křivek byly následně odečteny převodní rovnice kalibrace, resp. rovnice regrese pomocí aplikace MS Excel, ve které byly sestaveny grafy závislosti nárůstu Δf na konkrétní dávkovaná množství (koncentrace) zkušební chemikálie. Získané údaje byly využity k určení koncentrace konkrétní zkušební chemikálie v difuzní komoře permeační cely (u QCM senzoru) konstruované pro měření chemické odolnosti ve statických podmínkách (uzavřenou permeační smyčku) v okamžiku dosažení času odpovídajícímu t_f podle vztahu [3]:

$$c_{QCM} = \frac{\Delta f}{y} \quad [3]$$

kde:

c_{QCM} je koncentrace v difuzní komoře permeační cely v okamžiku dosažení t_f

Δf vyjadřuje nárůst pracovní frekvence QCM detektoru v čase dosažení t_f

y je zjištěná hodnota rovnice regrese na základě lineární závislosti průběhu křivky Δf na c v rámci kalibrace QCM detektoru ve statických podmínkách. Konkrétní hodnota Δf byla zjištěna tak, že v okamžiku dosažení t_f byla sestavena tečna kolmá k ose x (nárůst času) a protnuta s křivkou průběhu nárůstu Δf na čase expozice. Hodnota Δf byla odečtena na ose y , jak je ukázáno na obrázku 4.

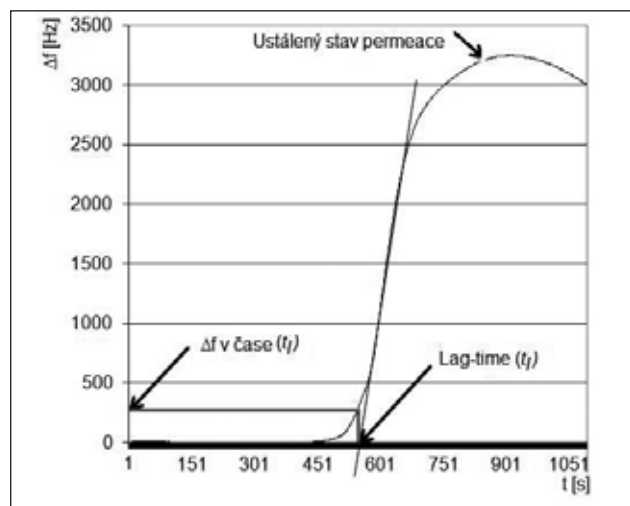
Na základě provedené kalibrace QCM detektorů je možné získat údaje o koncentracích toxických látek nejenom v době dosažení t_f , ale i v okamžiku totální ztráty ochranných vlastností izolačního ochranného oděvu, tedy v okamžiku dosažení ustáleného stavu permeace. Dosažení tohoto stavu je charakteristické pronikáním tak vysokého množství toxické látky do pododěvového prostoru izolačního ochranného oděvu, že uživatel s izolačním ochranným oděvem nebo bez něj je vystavován prakticky stejné expozici toxické látky

a tudíž, že izolační ochranný oděv bude úplně nefunkční. Metoda QCM detekce však není metodou analytickou, nýbrž metodou určenou ke zjišťování ochranných charakteristik bariérových materiálů, proto je nepochybně možné ji využít ke stanovování koncentrací proniklé toxické látky do pododěvového prostoru izolačního ochranného oděvu, tedy do prostoru velmi blízkého kůži samotného uživatele.

I přesto, že masová kontaminace izolačního ochranného oděvu, která by byla charakterizována permeací toxických látek celou plochou izolačního ochranného oděvu se v zásadě nepředpokládá, tak je velmi důležité stanovit maximální přípustné doby, po které bude uživatel spolehlivě chráněn před účinky toxických látek permeujících v místech, kde ke kontaminaci může s velkou pravděpodobností docházet. Jak již bylo uvedeno, tyto informace v současné době velmi často chybí, respektive jsou k dispozici pouze pro vybrané spektrum toxických látek, které jsou v technologické a výrobní praxi nejvíce používány. Operativní určení dob ochranného působení izolačních ochranných oděvů stanovených na základě znalosti konkrétních koncentrací toxických látek, které jsou pro organismus uživatele zdraví škodlivé, je velmi důležité. Pomineme-li skutečnost, že uživatel ochranného izolačního oděvu je velmi významně limitován délkou jeho nošení z hlediska možnosti výskytu tepelného šoku spojeného možností dehydratace organismu a to, že prakticky neexistují limitní koncentrace toxických látek a specifikace jejich charakteristických účinků na lidský organismus, tak možnost operativního a téměř okamžitého určení doby ochranného působení se zdá být velmi přínosnou. Norma, která se zabývá principy a popisem metod měření dermální expozice v pracovním prostředí, označovaná ČSN P CEN/TS 15279 (83 3618) „Expozice pracoviště. Měření expozice kůže. Principy a metody“ z roku 2006 poskytuje návod k běžně užívaným postupům měření dermální expozice, uvádí jejich výhody a omezení i způsob, jak mohou být hodnoceny ve specifických podmínkách určité škodlivé látky. Tato specifikace má umožnit uživateli metod pro hodnocení dermální expozice osvojit si konzistentní přístup k validaci metody a poskytuje rámec pro hodnocení prováděné metody. Specifikace popisuje požadavky potřebné k hodnocení odběrové metody. Tím také ukazuje na metody, které jsou ve shodě s uvedenými požadavky. Fuchs (12) k zavedení této normy uvádí, že: „Bylo by jistě účelné, aby v normě popisované metody byly ověřeny v praxi.“ Toto tvrzení je možné chápat jako výzvu pro výzkum vhodnosti využití metody QCM detekce pro naplnění požadavků uvedených ve výše uvedené normě.

Závěr

Ani v současné době, kdy materiálová a užitná chemie dosáhla velmi vysoké úrovně, nelze spolehlivě tvrdit, že existuje dokonalý bariérový materiál, který by absolutně chránil před účinky toxických látek. I přesto, že se v současné době studiu ochranných vlastností prostředků izolační ochrany věnuje v armádní i civilní testovací praxi zvýšená pozornost, tak získané výstupy stále čekají na své rozsáhlejší praktické uplatnění. Možnost využití QCM detekce ke stanovení maximální doby, po kterou izolační ochranný oděv bude spolehlivě chránit před



Obr. 4: Způsob odečtení Δf v čase dosažení t_f (11).

účinky toxických látek a bude tedy spolehlivě chránit zdraví uživatele před intoxikací organismu, se zdá být reálná. Toto tvrzení nabývá na významu zejména pod vlivem skutečnosti, že prezentovaná problematika se netýká ryze vojenství. Zvyšování spolehlivosti odhadu permeace (penetrace) chemických látek vrstvami ochranných materiálů totiž usnadňuje rozhodovací procesy v oblasti hygieny práce, průmyslové toxikologie a pracovního lékařství. Lze předpokládat, že rozvojem vzájemné spolupráce mezi Ústavem ochrany proti ZHN se specializovanými armádními i civilními pracovišti je možné metodu QCM detekce využít k cílenému výzkumu řešené problematiky.

LITERATURA

1. Kotingová L, Borská L, Fiala Z. Testování transdermální absorpce chemických látek in vitro. *Chem Listy*. 2009;103(7):533-9.
2. Kotingová L, Voříšek V, Borská L, Čermáková E, Fiala Z. Vliv rozpouštědla na dermální absorpci pyrenu in vitro. *Hygiena*. 2012;57(2):50-5.
3. Fiala Z, Vyskočil A, Lemay F, Kremláček J, Borská L, Drolet D, a kol. Hodnocení potenciální aditivní a interakční ve směsích chemických látek v pracovním prostředí. Brno: MSD; 2011.
4. Dhingra SS. Mixed gas transport study through polymeric membranes: a novel technique [dissertation]. Blacksburg (VA): Virginia Polytechnic Institute and State University; 1997.
5. Slabotinský J, Brádka S. Ochrana osob při chemickém a biologickém nebezpečí. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství; 2006.
6. Chovancová L. Chemická technika: difúzní operace. Havlíčkův Brod: Fragment; 1998.
7. Romano JA Jr, Lukey BJ, Salem H, editors. Chemical warfare agents: chemistry, pharmacology, toxicology and therapeutics. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press; 2008.
8. Hauffe K, Morrison SR. Adsorption: introduction to problems of adsorption. Berlin: Walter de Gruyter; 1974. (In German.)
9. Tajitsu Y. Piezoelectricity of ferroelectric film. In: Conference proceeding of the international conference PERMEA 2009; 2009 Jun 7-11; Prague. Prague: Institute of Macromolecular Chemistry AS CR; 2009. p. 62.
10. Toko K. Biomimetic sensor technology. Cambridge: Cambridge University Press; 2000.
11. Otrisal P. Permeace průmyslových nebezpečných látek pryžovými materiály [disertační práce]. Vyškov: Univerzita obrany, Ústav ochrany proti zbraním hromadného ničení; 2012.
12. Státní zdravotní ústav [Internet]. Praha: SZÚ; 2008. Fuchs A, Waldman M. Možnosti využití českých technických norem při identifikaci chemických rizik na pracovištích [cit. 13. dubna 2013]. Dostupné z: <http://www.szu.cz/tema/pracovni-prostredi/moznosti-vyuziti-ceskych-technickych-norem-pri-identifikaci>.

Došlo do redakce: 25. 7. 2012

Přijato k tisku: 14. 11. 2012

pplk. Ing. Pavel Otrisal, Ph.D., MBA

Ústav OPZHN UO

Sídlíště V. Nejedlého

68201 Vyškov

E-mail: pavel.otrisal@unob.cz