

RĘKAWICE OCHRONNE W ZAGROŻENIU CHEMICZNYM - CZY WIEM JAK DŁUGO MOGĘ JE STOSOWAĆ?

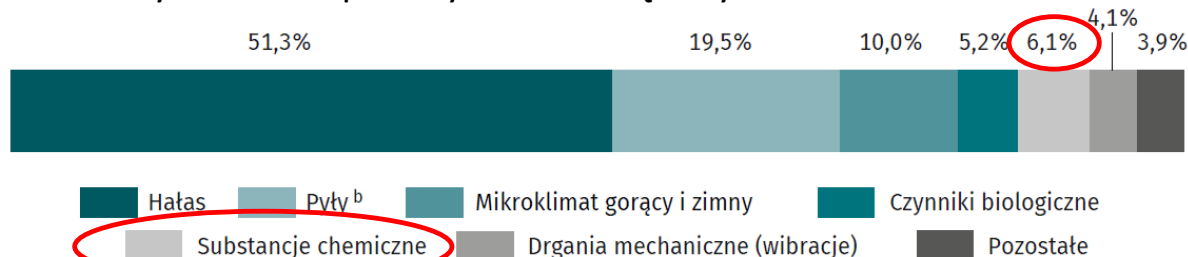


mgr inż. Klaudia Halicka
dr hab inż. Emilia Irzmańska

Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy
Zakład Ochron Osobistych
Pracownia Ochron Rąk i Nóg

ZAGROŻENIA CHEMICZNE W PRACY

Dane GUS: Warunki pracy w 2023 roku – zatrudnieni w warunkach zagrożenia związanego ze środowiskiem pracy według czynników szkodliwych i niebezpiecznych oraz uciążliwych dla zdrowia



Substancje chemiczne powszechnie znane, łatwe do zidentyfikowania

- rozpuszczalniki, oleje, smary, kwasy, zasady itd.
– toksyczne, żrące, drażniące, utleniające

Nowe na liście substancje niebezpiecznych, trudniejsze do zidentyfikowania

- mieszaniny wieloskładnikowe, nowe złożone związki organiczne
– mutagenne, rakotwórcze, reprotoksyczne

Europejska Agencja Chemikaliów (ECHA)
Program unijny REACH - lista kandydacka
SVHC (Substances of Very High Concern)



W dniu 23 stycznia 2024r. Europejska Agencja Chemikaliów (ECHA) dodała pięć substancji chemicznych do listy kandydackiej. Substancje te stosowane są np. w farbách i powłokach, tuszach i tonerach, woskach, klejach oraz w cieczach chłodzących stosowanych przy obróbce metali.

Nowe substancje na liście kandydackiej

Lista kandydacka została uzupełniona o poniższe substancje:

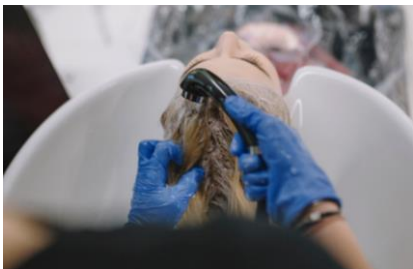
- 2,4,6-tri-tert-butylphenol (nr WE 211-989-5, nr CAS 732-26-3),
- 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol (nr WE 221-573-5, nr CAS 3147-75-9),
- 2-(dimethylamino)-2-[(4-methylphenyl)methyl]-1-[4-(morpholin-4-yl)phenyl]butan-1-one (nr WE 438-340-0, nr CAS 119344-86-4),
- Bumetrizole (nr WE 223-445-4, nr CAS 3896-11-5),
- Produkty reakcji oligomeryzacji i alkilowania 2-fenylopropenu i fenolu (nr WE 700-960-7),
- Dibutyl phthalate (aktualizacja wpisu) (nr WE 201-557-4, nr CAS 84-74-2),

**ROZPORZĄDZENIE
MINISTRA ZDROWIA**

z dnia 22 lipca 2024 r.



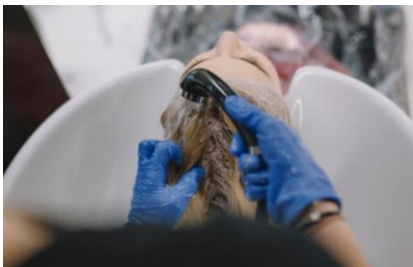
Zmiana przepisów rozszerza katalog badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy o **substancje reprotoksyczne**



Schemat postępowania podczas doboru rękawic do ochrony przed substancjami chemicznymi:

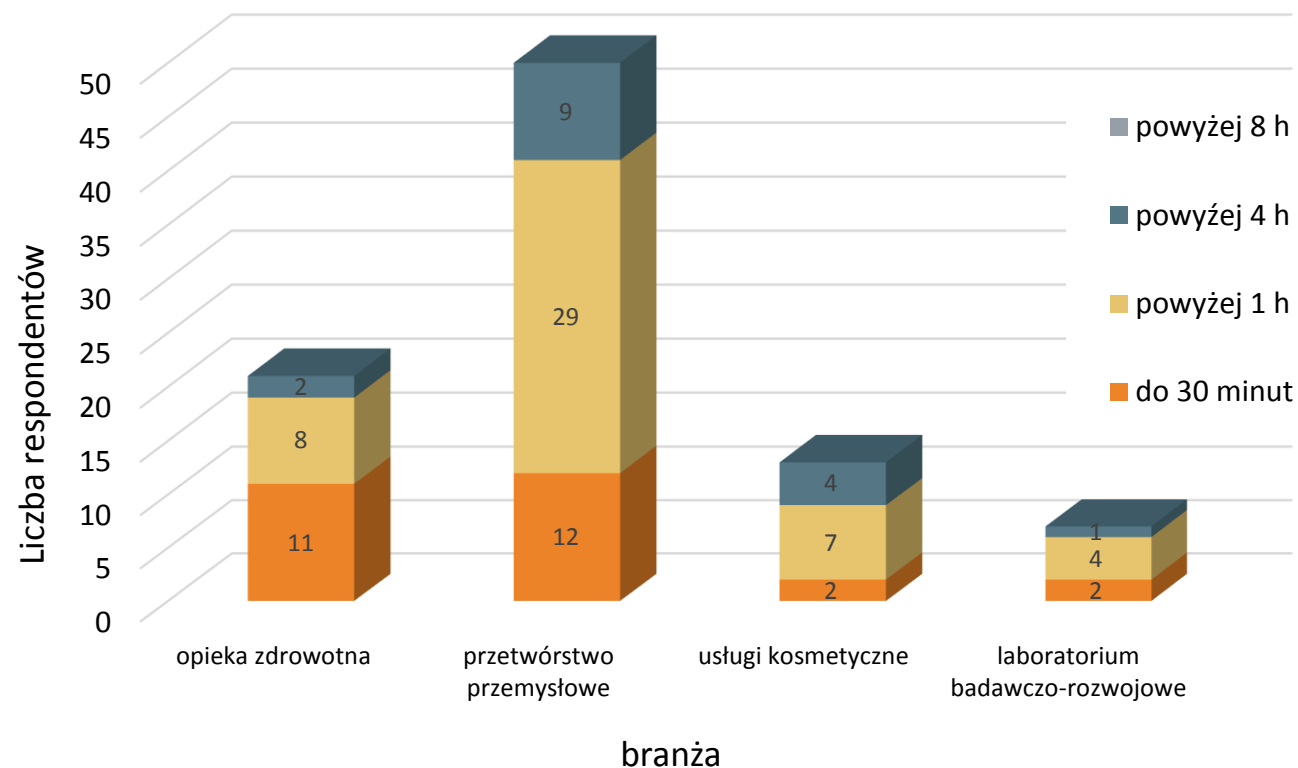


STANOWISKA PRACY – DOBÓR RĘKAWIC OCHRONNYCH



Wyniki ankiety przeprowadzonej we współpracy z firmą RAW-POL Stefański Spółka Komandytowo-Akcyjna*:

Jaki czas pracy w rękawicach chemoodpornych Cie interesuje?



*Rękawice do ochrony przed substancjami chemicznymi – czy zawsze bezpieczne i skuteczne?
Litwicka N., Irzmańska E., Dźbikowska-Góraj J., Stefański T., Promotor BHP 7-8/2023

STANOWISKA PRACY – NARAŻENIE NA CHEMIKALIA, CZAS STOSOWANIA RĘKAWIC

Rękawice ochronne stosowane podczas pracy z niebezpiecznymi substancjami chemicznymi, mają za zadanie odizolować rękę pracownika od bezpośredniego kontaktu z tymi czynnikami.

Należy stosować rękawice SZCZELNE, PIĘCIOPALCOWE, wykonane z materiałów polimerowych.

PRZYKŁADOWE MATERIAŁY POLIMEROWE NA RĘKAWICE OCHRONNE I ICH WŁAŚCIWOŚCI

Materiał	KAUCZUK NATURALNY (LATEX)	KAUCZUK POLIAKRYLONITRYLOWY (PERBUNAN)	POLICHLOREK WINYLU (PVC) PLASTYFIKOWANY	KAUCZUK POLICHLOROPRENOWY (NEOPREN)	KAUCZUK BUTYLOWY	HYPALON, VITON	POLIALKOHOŁ WINYLOWY (PVA)
Odporność na:	• średnio stężone roztwory kwasów i zasad • alkohole, aldehydy, ketony • patogeny krwiopochodne	• węglowodory alifatyczne (benzyna, oleje, smary) • alkohole, aminy • średnio stężone kwasy i zasady	• oleje, tłuszcze • ozon • płyny ustrojowe • obojętny chemicznie	• węglowodory alifatyczne • kwasy, zasady • alkohole • ozon	• kwasy, zasady • alkohole, etery, fenole, ketony, • anilina, oleje • woda utleniona • UV, ozon	• stężone kwasy • substancje utleniające • oleje • wysokie temperatury	• rozpuszczalniki aromatyczne • rozpuszczalniki chlorowane • oleje, tłuszcze • tlen, ozon
Brak odporności na:	• rozpuszczalniki organiczne i niepolarne • związki ropopochodne (benzyna, pochodne benzenu) • octan etylu • tlen, ozon, UV, temp	• chlor, brom • stężone kwasy	• stężone kwasy utleniające	• rozpuszczalniki aromatyczne i chlorowane • stężone kwasy utleniające	• halogeny • węglowodory parafinowe i chlorowane	• rozpuszczalniki aromatyczne i chlorowane	• roztwory wodne



WYMAGANIA

RĘKAWICE OCHRONNE CHRONIĄCE PRZED CZYNNIKAMI CHEMICZNYMI

Można stosować również rękawice wykonane z dzianin lub tkanin powleczone gumą lub kauczukiem, pod warunkiem, że cała powierzchnia rękawic jest powleczone.

Częściowe powleczenie nie zapewnia ochrony przed czynnikami chemicznymi !



Według norm europejskich PN-EN ISO 21420:2020-09 oraz PN-EN 374-1:2017-01/A1:2018-09 zharmonizowanych z **Rozporządzeniem UE 2016/425 w sprawie Środków Ochrony Indywidualnej (ŚOI)**

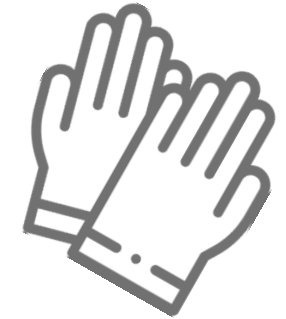
Rękawice ochronne:	Rodzaj zagrożeń:
Kategoria I	wyłącznie minimalne zagrożenia tj. kontakt ze środkami czyszczącymi o słabszym działaniu lub dłuższy kontakt z wodą (wewnętrzna kontrola produkcji)
Kategoria II	zagrożenia średnie, inne niż wymienione w kategoriach I i III
Kategoria III	zagrożenia związane z niebezpiecznymi dla zdrowia substancjami i mieszaninami, które mogą mieć bardzo poważne konsekwencje dla zdrowia

WYMAGANIA

RĘKAWICE OCHRONNE CHRONIĄCE PRZED CZYNNIKAMI CHEMICZNYMI

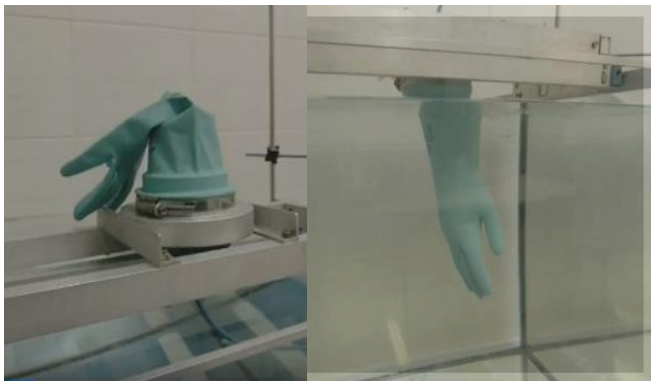
Wymagania ogólne wobec rękawic ochronnych według PN-EN ISO 21420:2020-09, to:

- nieszkodliwość materiału
- zręczność
- wymiary rękawic



Zgodnie z **PN-EN 374-1:2017-01//A1:2018-09** dla rękawic chroniących przed niebezpiecznymi substancjami chemicznymi wykonuje się badania w zakresie:

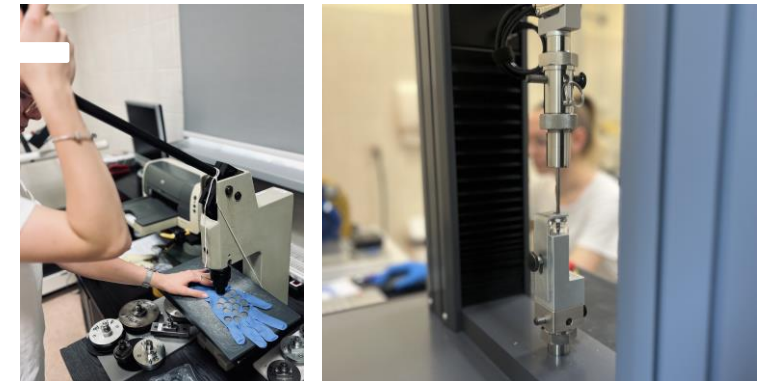
ODPORNOŚCI NA PRZESIAKANIE WODY I POWIETRZA



ODPORNOŚCI NA PRZENIKANIE CIEKŁYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

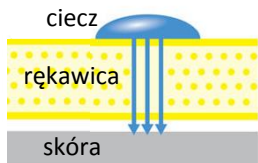


ODPORNOŚCI NA DEGRADACJĘ CHEMICZNĄ W WYNIKU DZIAŁANIA SUBSTANCJI CHEMICZNYCH



AD 1. ODPORNOŚĆ NA PRZESIAKANIE WODY/POWIETRZA – metoda według normy PN-EN ISO 374-2:2020-03

Idea:



W wyniku działania powietrza pod ciśnieniem wprowadzanego do rękawicy zanurzonej w wodzie lub działania wlanej do rękawicy wody, sprawdza się, czy nie dochodzi do przesiąkania (przez szwy, otwory lub inne wady w materiale).

Wynik badania

rękawice są szczelne lub nieszczelne

AD 2. ODPORNOŚĆ NA PRZENIKANIE CIEKŁYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH – metoda według normy PN-EN 16523-1+A1:2018-11

Idea:



Badanie przenikania określa skuteczność bariery materiału rękawic na ekspozycję na ciekłą substancję chemiczną na poziomie molekularnym.

Wynik badania

czasy przenikania dla wybranych substancji

Lista substancji chemicznych wraz z kodami litrowymi zgodnie z normą PN-EN ISO 374-1:2017-01/A1:2018-09

Poziom skuteczności	1	2	3	4	5	6
Czas przebicia (min)	>10	>30	>60	>120	>240	>480

Litera Kodu	Substancja chemiczna
A	Metanol
B	Aceton
C	Acetonitryl
D	Dichlorometan
E	Disiarczek węgla
F	Toluen
G	Dimetyloamina
H	Tetrahydrofuran
I	Octan etylu
J	n-heptan
K	Wodorotlenek sodu 40%
L	Kwas siarkowy (VI)
M	Kwas azotowy (V)
N	Kwas octowy 99%
O	Wodorotlenek amonu 25%
P	Nadtlenek wodoru 30%
S	Kwas fluorowodorowy 40%
T	Metanal 37%

znakowanie:

EN ISO 374-1 / Typ A



XXXXXX

EN ISO 374-1 / Typ B



XXX

EN ISO 374-1 / Typ C



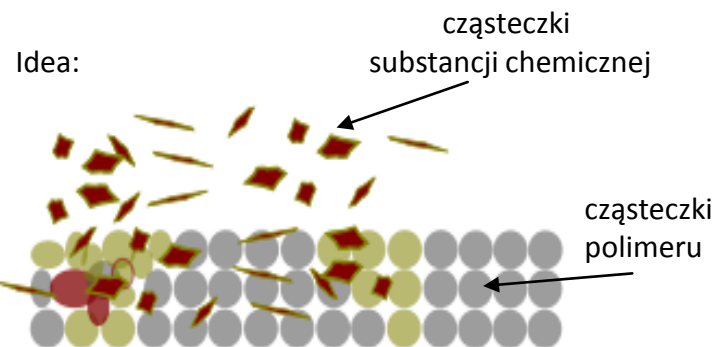
deklarowana
ochrona:

Odporność na przenikanie na co najmniej 2 poziome skuteczności (ponad 30 minut) wobec 6 substancji chemicznych

Odporność na przenikanie na co najmniej 2 poziome skuteczności (ponad 30 minut) wobec 3 substancji chemicznych

Odporność na przenikanie na co najmniej 1 poziom skuteczności (ponad 10 minut) wobec 1 substancji chemicznej

AD 3. ODPORNOŚĆ NA DEGRADACJĘ CHEMICZNĄ W WYNIKU DZIAŁANIA SUBSTANCJI CHEMICZNYCH – metoda według normy PN-EN ISO 374-4:2020-03



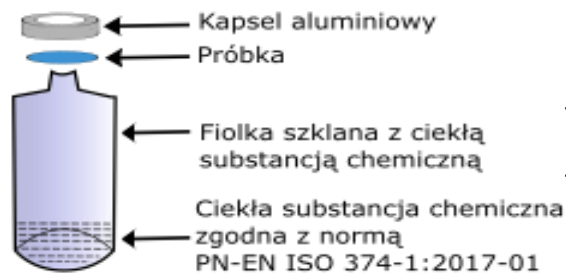
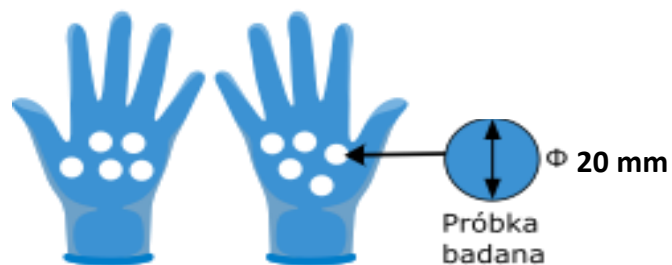
DEGRADACJA CHEMICZNA RĘKAWIC to niepożądana zmiany właściwości fizycznych oraz użytkowych po kontakcie z ciekłą substancją chemiczną po 1h kontaktu z substancją chemiczną.

Dodatkowo, ocenia się organoleptycznie zmiany w powierzchni materiału tj.: pęcznienie, wykurcz, kruchość, twardnienie, zmiękczenie, łuszczenie, rozpad, odbarwienie, rozwarstwienie.

Wynik badania

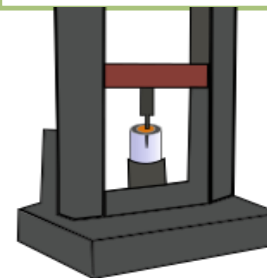
degradacja wyrażona w %

SCHEMAT METODY:



Kontakt 1 h

Badanie siły przekłucia [N]



INTERPRETACJA WARTOŚCI DEGRADACJI

$$DR_x = \frac{(OP_x - RP_x)}{OP_x} * 100 \%$$

DR_x [%] – **degradacja chemiczna** pojedynczej rękawicy polimerowej, wyrażona w procentach

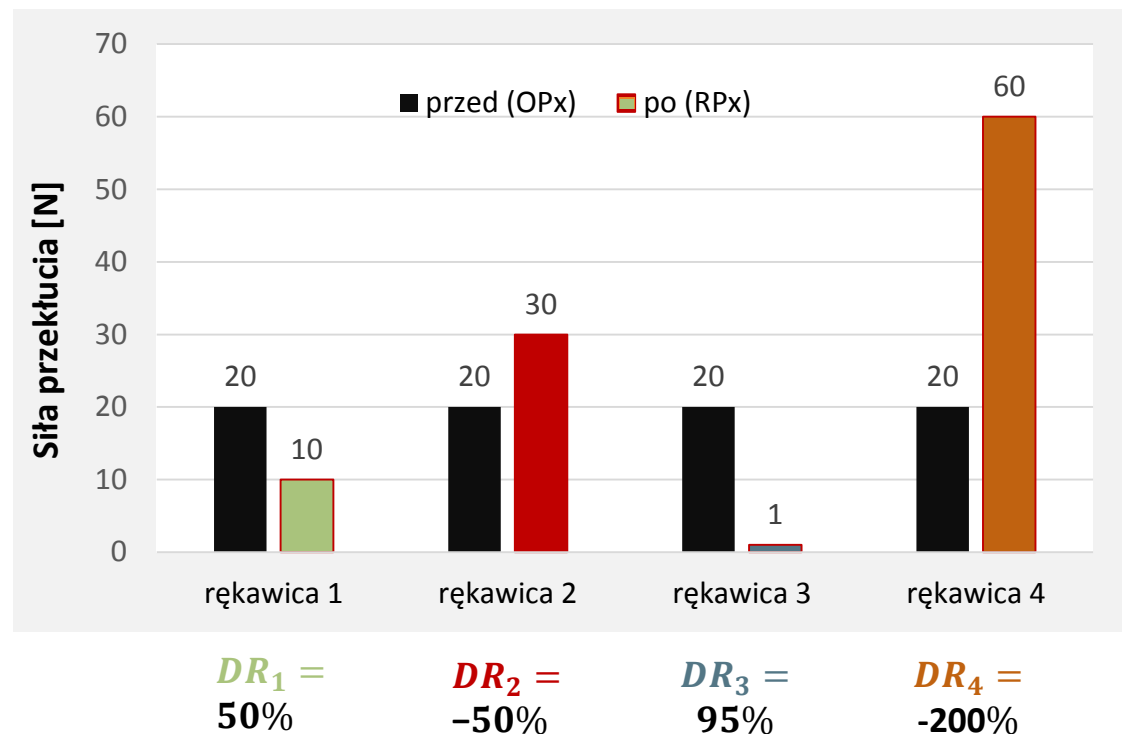
OP_x [N] – średnia wartość **siły przekłucia** z trzech próbek materiału polimerowego

przed kontaktem z substancją chemiczną

RP_x [N] – średnia wartość **siły przekłucia** z trzech próbek materiału polimerowego

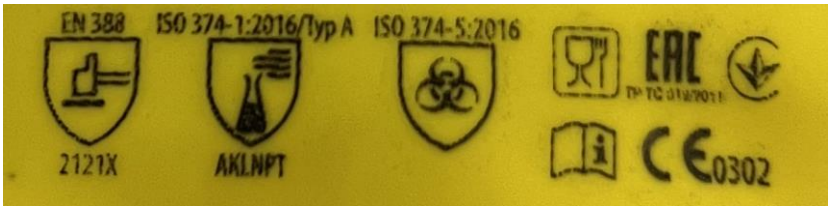
po kontakcie z substancją chemiczną

Przykładowa siła przekłucia rękawic
przed / po 1 h kontakcie
z cieklą substancją chemiczną:



Np. degradacja 50 % oznacza zmniejszenie siły potrzebnej do przekłucia materiału rękawicy po kontakcie z substancją chemiczną o połowę wartości siły

INTERPRETACJA ZNAKOWANIA RĘKAWIC OCHRONNYCH CHRONIĄCYCH PRZED CZYNNIKAMI CHEMICZNYMI



EN 388:2016		Protective gloves against mechanical risks		
EN 388	Test parameter	Performance level	Test result	
 ABCDE	A Abrasion resistance	1-4	2	
	B Blade cut resistance (Coupe test)	1-5	1	
	C Tear resistance	1-4	1	
	D Puncture resistance	1-4	1	
	E Blade cut resistance (TDM)	A-F	X	

If gloves consist of two or more layers, the overall classification does not necessarily reflect the performance of the outermost layer.

The test result of the cut resistance (B) is only to be understood as an indication. The TDM cut resistance test (E) provides reference results in terms of performance.

EN ISO 374-1:2016		Protective gloves against dangerous chemicals and micro-organisms		
ISO 374-1:2016/ Type A	Test chemical	Code letter	Class	Test result
 AJKLMN	Methanol	A	1-6	3
	n-heptane	J	1-6	2
	Sodium hydroxide 40%	K	1-6	6
	Sulphuric acid 96%	L	1-6	2
	Nitric acid 65%	M	1-6	6
	Acetic acid 99%	N	1-6	3

Class Breakthrough time (minutes)		Class Breakthrough time (minutes)	
1	> 10	4	> 120
2	> 30	5	> 240
3	> 60	6	> 480

Results according to EN 374-2:2014, 7.2 / 7.3: Passed

Results according to EN 374-4:2013:

Test chemical	Degradation (%)
Methanol	10,4
n-heptane	43,0
Sodium hydroxide 40%	-5,0
Sulphuric acid 96%	27,4
Nitric acid 65%	20,0
Acetic acid 99%	0,1

BADANIA LABORATORYJNE – RZECZYWISTY CZAS UŻYTKOWANIA

1. Materiał badawczy



2. Substancje chemiczne

- zgodnie z normą PN-EN ISO 374-1:2017-01
 - aceton (keton)
 - metanol (alkohol pierwszorzędowy)
- poza normą:
 - olej mineralny (certyfikowany, IRM 903)

3. Czas degradacji

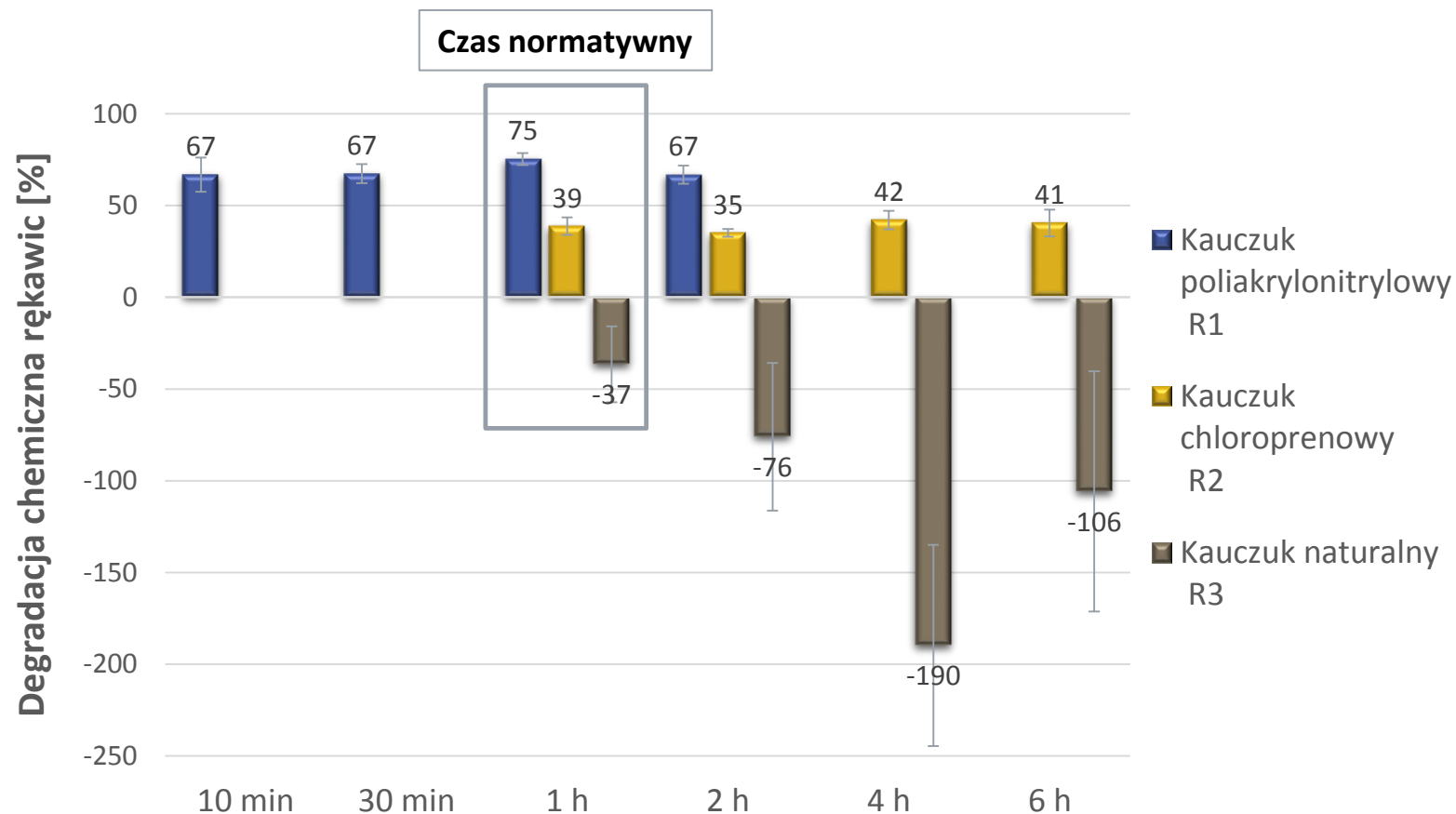
- 1 h – zgodnie z normą PN-EN ISO 374-1:2017-01
- **2, 4, 6 h** – dla degradacji po 1 h < 65 %
- **10, 30 minut** – dla degradacji po 1h ≥ 65 %

BADANIA LABORATORYJNE – PRZYKŁADOWE WYNIKI

4. Analiza ilościowa – wartość degradacji chemicznej

ACETON (keton)

- Uniwersalny rozpuszczalnik
- Produkcja farb i lakierów, powłok ochronnych, klejów i żywic syntetycznych
- Synteza włókien octanowych w przemyśle tekstylnym
- Dezynfekcja powierzchni i narzędzi chirurgicznych
- Oczyszczanie sprzętu i szkła laboratoryjnego



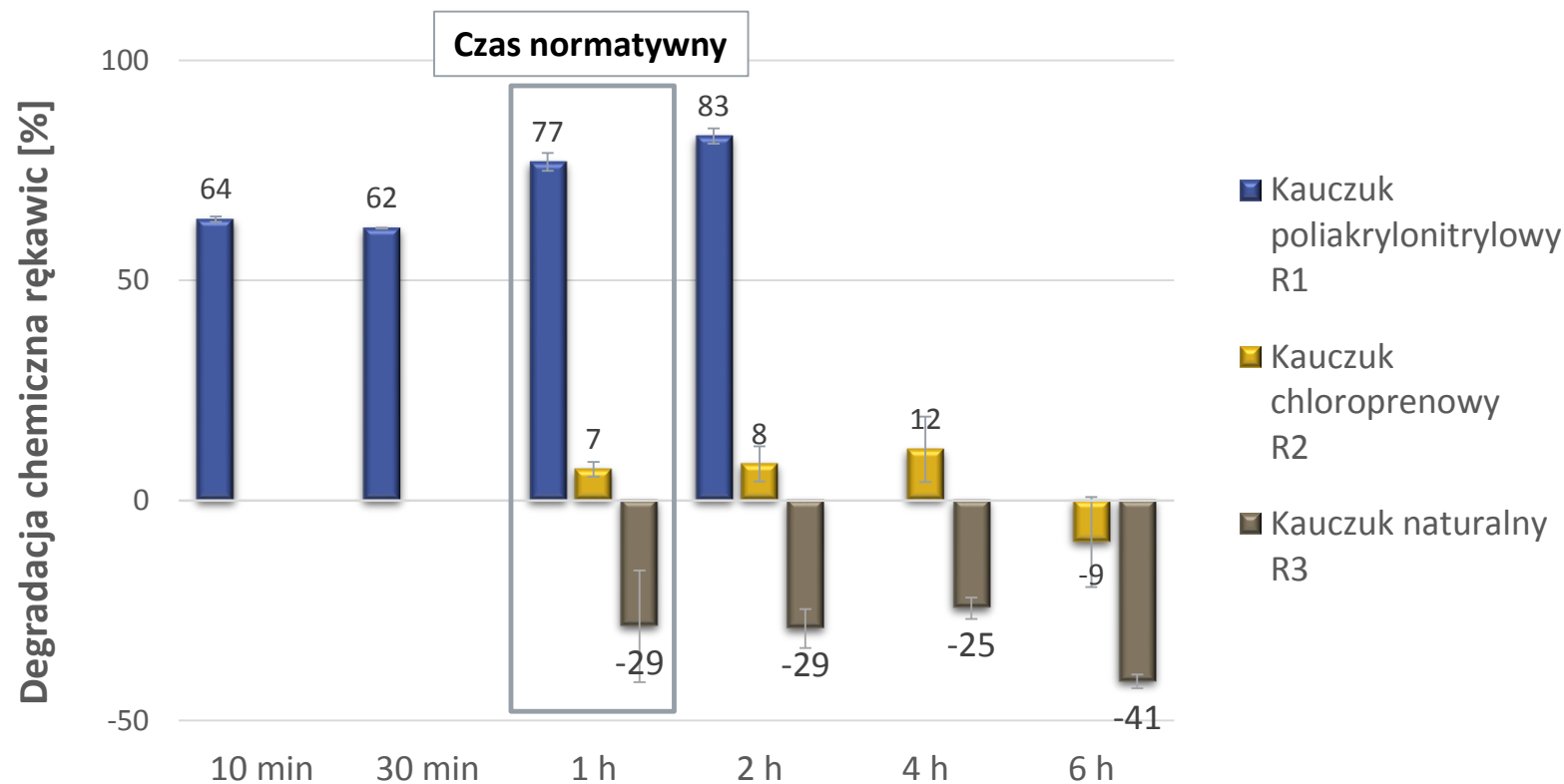
BADANIA LABORATORYJNE – PRZYKŁADOWE WYNIKI

4. Analiza ilościowa – wartość degradacji chemicznej

METANOL

(alkohol pierwszorzędowy)

- Rozpuszczalnik w syntezie organicznej
- Składnik paliwa
- Produkcja wyrobów kosmetycznych
- „Skażalnik” do substancji trujących
- Składnik płynów myjących
- Produkcja klejów, farb, lakierów
- Produkcja tworzyw sztucznych



BADANIA LABORATORYJNE – PRZYKŁADOWE WYNIKI

5. Analiza jakościowa – obserwacja mikroskopowa

METANOL

(alkohol pierwszorzędowy)

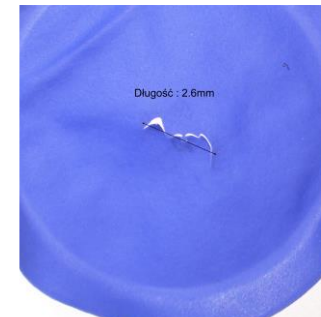
- Rozpuszczalnik w syntezie organicznej
- Składnik paliwa
- Produkcja wyrobów kosmetycznych
- „Skaźnik” do substancji trujących
- Składnik płynów myjących
- Produkcja klejów, farb, lakierów
- Produkcja tworzyw sztucznych

Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu stereoskopowego (OPTA-TECH serii SK, Polska) z powiększeniem 10-krotnym

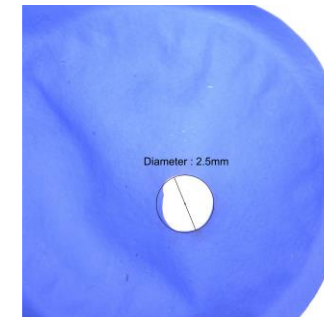
Czas kontaktu:

0

Rękawice z kauczuku
poliakrylonitrylowego



10 min



2 h

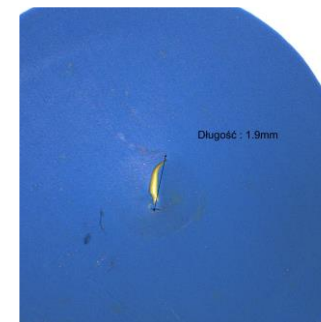


wysoki % degradacji

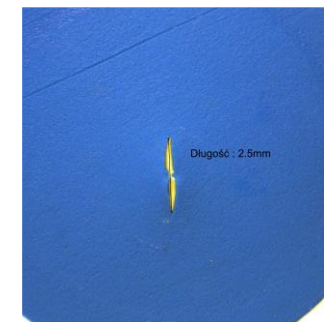
Czas kontaktu:

0

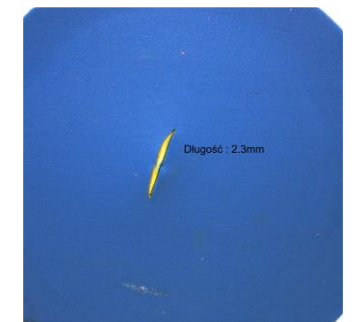
Rękawice z kauczuku
chloroprenowego



2 h



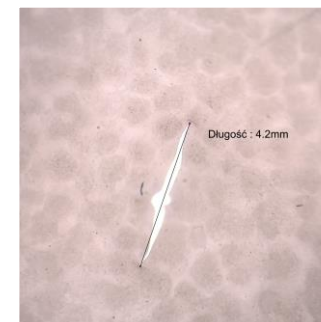
6 h



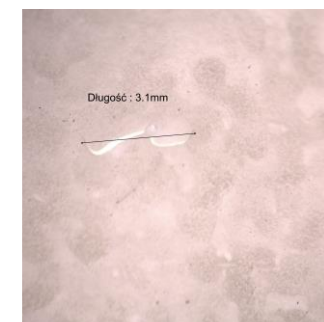
Czas kontaktu:

0

Rękawice z kauczuku
naturalnego



2h



6 h

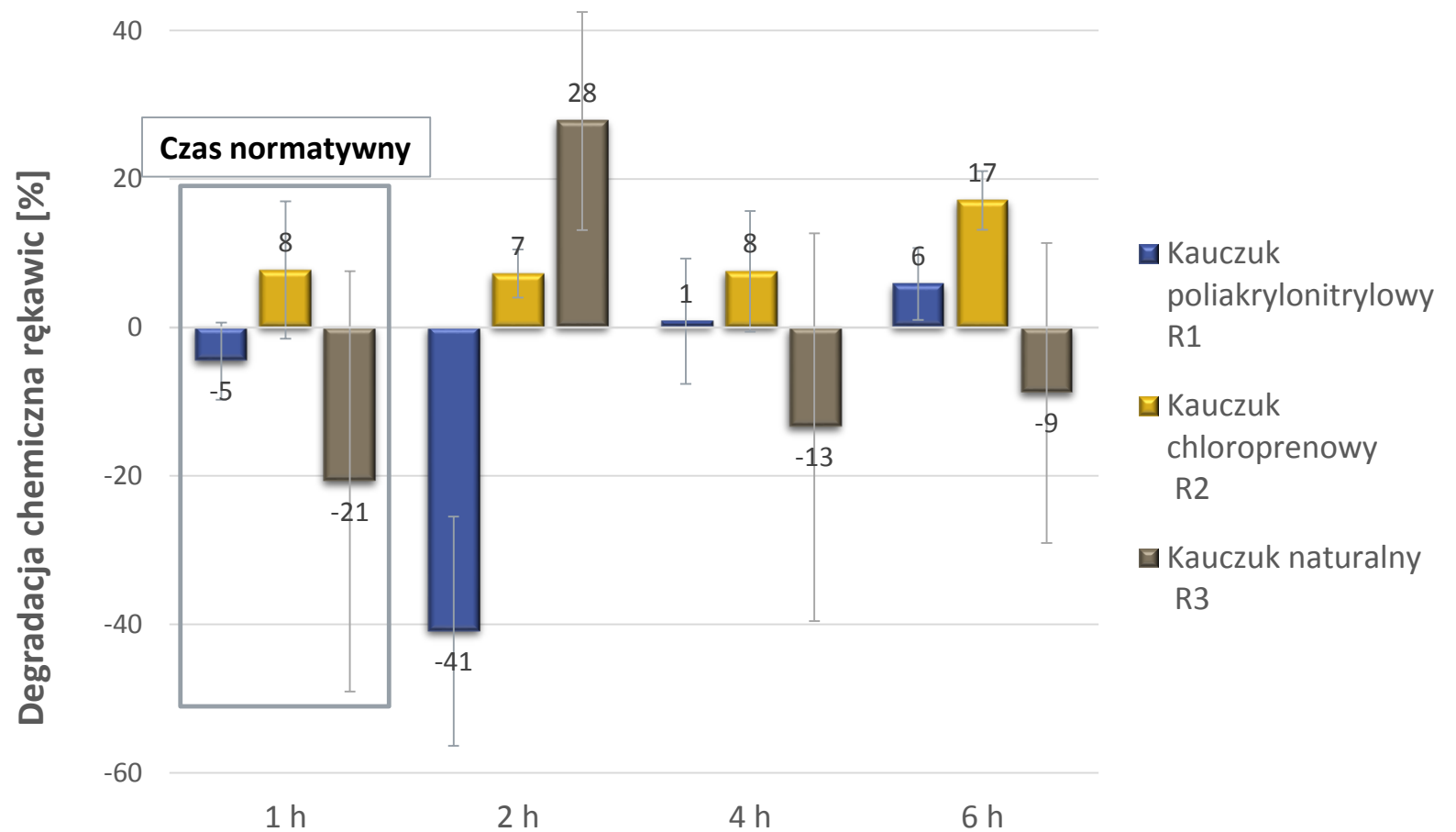


BADANIA LABORATORYJNE – PRZYKŁADOWE WYNIKI

4. Analiza ilościowa – wartość degradacji chemicznej

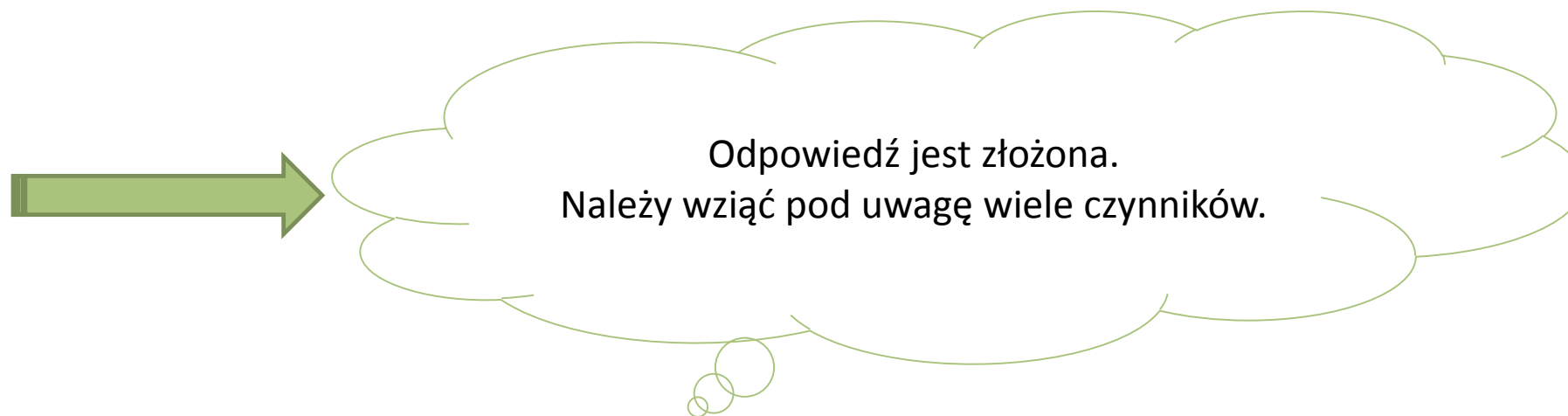
OLEJ MINERALNY

- Smar
- Środek ochronny przeciw korozji metali
- Czynnik chłodzący
- Czynnik hartujący





A WIĘC - JAK DŁUGO MOGĘ STOSOWAĆ RĘKAWICE DO OCHRONY PRZED ZAGROŻENIEM CHEMICZNYM?



Laboratorium Pracowni Ochron Rąk i Nóg CIOP-PIB w dniu 20.08.2024 r. uzyskało akredytację Polskiego Centrum Akredytacji na metodę: *wyznaczanie odporności na degradację chemiczną rękawic zgodnie z PN-EN ISO 374-4:2020-03 (AB 038)*.

W związku z tym powstała ulotka promująca możliwości badawcze polimerowych rękawic do ochrony przed substancjami chemicznymi:



WYZNACZANIE ODPORNOŚCI NA DEGRADACJĘ CHEMICZNĄ RĘKAWIC

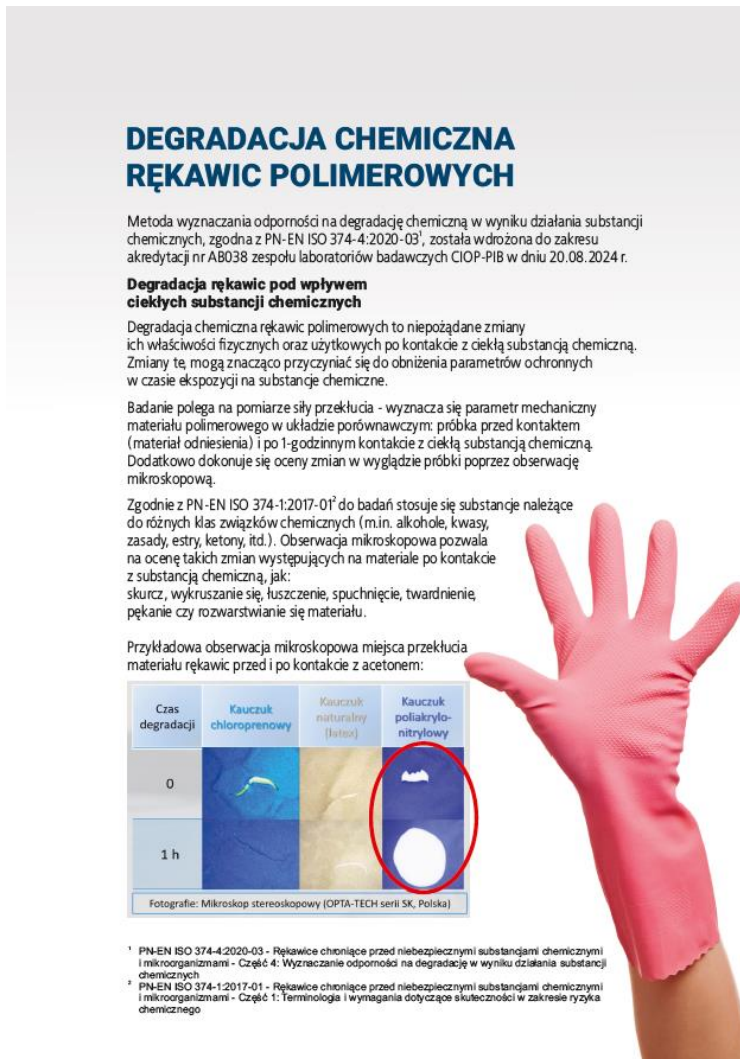
- nowe możliwości laboratoriów badawczych CIOP-PIB

Wdrożona do zakresu akredytacji zespołu laboratoriów badawczych CIOP-PIB metoda wyznaczania odporności na degradację chemiczną (zgodna z PN-EN ISO 374-4:2020-03) pozwala na ocenę zmiany odporności mechanicznej materiału rękawic po długim kontakcie z ciekłą substancją chemiczną trwającym jedną godzinę.

Oferujemy pełen pakiet badań laboratoryjnych w odniesieniu do polimerowych rękawic, przeznaczonych do ochrony przed substancjami chemicznymi, obejmujący:

- wyznaczanie odporności na degradację chemiczną (zgodnie z PN-EN ISO 374-4:2020-03)
- wyznaczanie odporności na przenikanie ciekłych substancji chemicznych (zgodnie z PN-EN 16523-1+A1:2018-11)
- ocenę odporności na przesiąkanie – nieuszczelnienie z zastosowaniem wody/powietrza (zgodnie z PN-EN ISO 374-2:2020-03)

CIOP PIB



DEGRADACJA CHEMICZNA RĘKAWIC POLIMEROWYCH

Metoda wyznaczania odporności na degradację chemiczną w wyniku działania substancji chemicznych, zgodna z PN-EN ISO 374-4:2020-03¹, została wdrożona do zakresu akredytacji nr AB038 zespołu laboratoriów badawczych CIOP-PIB w dniu 20.08.2024 r.

Degradacja rękawic pod wpływem ciekłych substancji chemicznych

Degradacja chemiczna rękawic polimerowych to niepożądane zmiany ich właściwości fizycznych oraz użytkowych po kontakcie z ciekłą substancją chemiczną. Zmiany te, mogą znacząco przyczynić się do obniżenia parametrów ochronnych w czasie ekspozycji na substancje chemiczne.

Badanie polega na pomiarze siły przekucia - wyznacza się parametr mechaniczny materiału polimerowego w układzie porównawczym: próbka przed kontaktem (materiał odniesienia) i po 1-godzinym kontakcie z ciekłą substancją chemiczną. Dodatkowo dokonuje się oceny zmian w wyglądzie próbki poprzez obserwację mikroskopową.

Zgodnie z PN-EN ISO 374-1:2017-01² do badań stosuje się substancje należące do różnych klas związków chemicznych (min. alkohole, kwasy, zasady, estry, ketony, itd.). Obserwacja mikroskopowa pozwala na ocenę takich zmian występujących na materiale po kontakcie z substancją chemiczną, jak: skurcz, wykruszanie się, łuszczenie, spuchnięcie, twardnienie, pękanie czy rozwarstwianie się materiału.

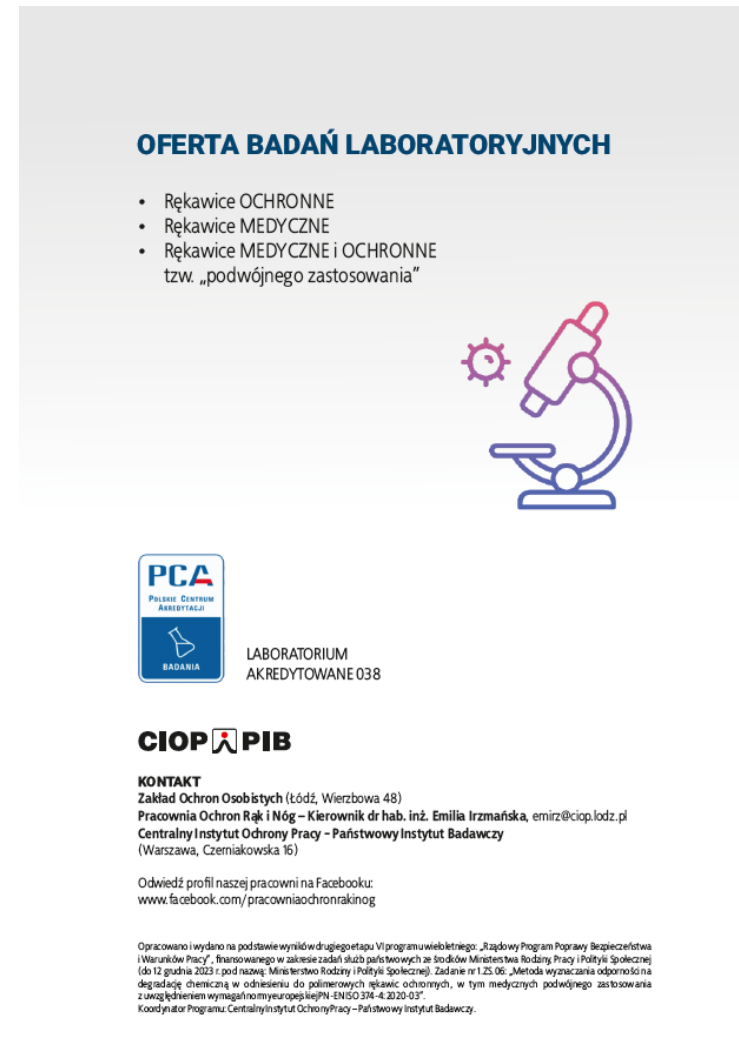
Przykładowa obserwacja mikroskopowa miejsca przekucia materiału rękawic przed i po kontakcie z acetonem:

Czas degradacji	Kauczuk chloroprenowy	Kauczuk naturalny (butex)	Kauczuk poliakrylonitrylowy
0			
1 h			

Fotografie: Mikroskop stereoskopowy (OPTA-TECH serii SK, Polska)

¹ PN-EN ISO 374-4:2020-03 - Rękawice chroniące przed niebezpiecznymi substancjami chemicznymi i mikroorganizmami - Część 4: Wyznaczanie odporności na degradację w wyniku działania substancji chemicznych

² PN-EN ISO 374-1:2017-01 - Rękawice chroniące przed niebezpiecznymi substancjami chemicznymi i mikroorganizmami - Część 1: Terminologia i wymagania dotyczące skuteczności w zakresie ryzyka chemicznego



OFERTA BADAŃ LABORATORYJNYCH

- Rękawice OCHRONNE
- Rękawice MEDYCZNE
- Rękawice MEDYCZNE i OCHRONNE tzw. „podwójnego zastosowania”



PCA
POLSKIE CENTRUM
AKREDYTACJI
BADANIA

LABORATORIUM
AKREDYTOWANE 038

CIOP PIB

KONTAKT
Zakład Ochron Osobistych (Łódź, Wierzbowa 48)
Pracownia Ochron Rąk i Nóg – Kierownik dr hab. inż. Emilia Irzmańska, emirz@ciop.lodz.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
(Warszawa, Czerniakowska 16)

Odwiedź profil naszej pracowni na Facebooku:
www.facebook.com/pracowniaochronrakinog

Opracowano i wydano na podstawie wytychów drugiego etapu VI programu wieloletniego „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny i Polityki Społecznej (do 12 grudnia 2023 r. pod nazwą: Ministerstwo Rodziny i Polityki Społecznej). Zadanie nr 1.25.06 „Metoda wyznaczania odporności na degradację chemiczną w odniesieniu do polimerowych rękawic ochronnych, w tym medycznych podwójnego zastosowania z uwzględnieniem wymagań normy europejskiej PN-EN ISO 374-4:2020-03”.
Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ

Kontakt do prelegenta
mgr inż. Klaudia Halicka
(klaha@ciop.lodz.pl +48(42) 648-02-43)

Kontakt do Kierownika Pracowni Ochron Rąk i Nóg
dr hab. inż. Emilia Irzmańska
(emirz@ciop.lodz.pl +48(42) 648-02-46)



Zapraszamy na nasz profil
na Facebooku:
<https://www.facebook.com/pracowniaochronrakinog>



Opracowano i wydano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny i Polityki Społecznej.

Zadanie nr 1.ZS.06 pt.: *Metoda wyznaczania odporności na degradację chemiczną w odniesieniu do polimerowych rękawic ochronnych, w tym medycznych podwójnego zastosowania z uwzględnieniem wymagań normy europejskiej PN-EN ISO 374-4:2020-03.*

Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy