



Stanovení obsahu ve vodě rozpuštěného chromu Cr^{VI} v cementu a přípravcích obsahujících cement

Ing. Šárka Klimešová, Ing. Lukáš Peřka

Výzkumný ústav maltovin Praha, s.r.o.



Obsah

- Úvod
- Legislativa
- Normalizace
- Zkušebnictví



Úvod

Již řadu let se řeší problematika snížení obsahu ve vodě rozpustného chromu Cr^{VI} v cementu a přípravcích obsahujících cement. Z vědeckých studií vyplývá, že cement a cementové přípravky obsahující ve vodě rozpustný chrom Cr^{VI} mohou za určitých okolností vyvolat alergické reakce, pokud jsou v přímém a dlouhodobém styku s lidskou pokožkou s výjimkou jejich nakládání v kontrolovaných uzavřených a plně automatizovaných procesů. Osobní ochranné prostředky pro zabránění styku pokožky s cementovými přípravky jsou nezbytné, ale nikoliv dostatečné.

V České republice je sledován výskyt dermatitid při práci s cementem. Chronické a dráždivé dermatitidy se objevují pouze u zvláště citlivých jedinců při větší vlhkosti a zvýšené teplotě. Ročně je to u nás kolem desítky jedinců.



Legislativa

Na základě zpřísnění požadavků na ochranu zdraví člověka byla přijata

SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2003/53/ES

ze dne 18. června 2003, kterou se po dvacáté šesté mění směrnice Rady 76/769/EHS týkající se omezení uvádění určitých nebezpečných látek a přípravků na trh a jejich používání (nonylfenol, nonylfenol ethoxylát a cement). V dodatku této směrnice je tedy jako 47. látka uveden cement. Tato směrnice byla do české legislativy implementována jako

Vyhláška č. 221/2004 Sb. ze 14.4.2004,

kterou se stanoví seznamy nebezpečných chemických látek a nebezpečných chemických přípravků, jejichž uvádění na trh je zakázáno nebo jejichž uvádění na trh, do oběhu nebo používání je omezeno. Jako látka s pořadovým číslem 47 je v této vyhlášce uveden cement. Následující druhy omezení jsou převzaty ze směrnice EU:



Legislativa

- Cement a přípravky obsahující cement se nesmějí používat ani uvádět na trh, jestliže po smíchání s vodou obsahují více než 0,0002 % rozpustného šestimocného chromu vztaženo na celkovou hmotnost suchého cementu.
- Jestliže se použijí redukční činidla, musí být obal cementu nebo přípravků obsahujících cement čitelně a nerasatelně označen informacemi o datu balení, jakož i údaji o podmínkách a době skladování vhodných pro zachování aktivity redukčního činidla a udržení obsahu rozpustného šestimocného chromu pod limitem uvedeným v odstavci 1, a to bez dotčení ustanovení hlavy II a IV zákona.
- Odchylně se odstavce 1 a 2 nepoužijí pro uvádění na trh a používání v kontrolovaných uzavřených a plně automatizovaných procesech, v nichž s cementem a přípravky obsahujícími cement manipulují pouze strojní zařízení a v nichž není možný styk s pokožkou.



Legislativa

Ustanovení uvedená v bodech 1) až 3) nabývají účinnosti dnem

17.ledna 2005



Legislativa

Problémem bylo definování pojmu „kontrolované uzavřené a plně automatizované procesy, v nichž s cementem a přípravky obsahujícími cement manipulují pouze strojní zařízení a v nichž není možný styk s kůží“. Ve spolupráci s MŽP, které zapracovávalo směrnici do české legislativy, byl nadefinováním výše zmíněného pojmu pověřen Výzkumný ústav maltovin Praha, s.r.o., který nechal vypracovat posudky, na jejichž základě bylo vydáno Sdělení odboru environmentálních rizik MŽP.

- Posudek k výrobě a manipulaci se suchými omítkovými a maltovými směsmi podal Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s., Brno a Svaz výrobců suchých omítkových a maltových směsí ČR se s ním ztotožnil.
- Posudek k výrobě, manipulaci a ukládání betonu podal Kloknerův ústav ČVUT Praha a Svaz výrobců betonu ČR se s ním ztotožnil.



Legislativa

V tomto Sdělení se uvádí:

Za“ kontrolované uzavřené a plně automatizované procesy, v nichž cementem a přípravky obsahujícími cement manipulují pouze strojní zařízení a v nichž není možný styk s kůží“ se považují následující procesy:

- Proces výroby cementu, jeho přeprava jako volně loženého cementu v autocisternách nebo železničních vagónech a pneumatická doprava cementu do sil odběratelů.



Legislativa

- Proces pneumatické dopravy cementu, jeho dávkování do zařízení pro přípravu a míchání čerstvého betonu, hydraulická doprava čerstvé betonové směsi do autodomíchávačů, její přeprava na stavbu a ukládání čerstvého betonu hydraulickými pumpami na příslušné místo betonáže na stavbách. V případě výroby prefabrikovaných dílců přímé ukládání čerstvého betonu do forem.
- Proces dávkování cementu do zařízení pro průmyslovou výrobu suchých nebo vlhkých maltových a omítkových směsí pro strojní zpracování i proces jejich aplikace na stavbě. Před použitím na stavbě jsou aplikační míchací a omítací stroje automaticky plněny z jednotlivých přepravních zásobníků a následně postupně vyprazdňovány v technologickém procesu bez možnosti fyzického kontaktu s obsluhou.



Normalizace

S ohledem na návrh Komise pověřil Evropský parlament a Rada vypracováním evropské zkušební normy pro stanovení obsahu ve vodě rozpustného chromu v cementu Evropský výbor pro normalizaci CEN. Návrh normy zpracovala technická komise CEN/TC51/W15/T 2 pod označením

prEN 196-10 Metody zkoušení cementu – Část 10 Stanovení obsahu ve vodě rozpustného chromu (VI) v cementu.

Tento návrh bude na podzim letošního roku rozeslán k připomínce a poté k formálnímu hlasování jednotlivým členům komise. Předpokládá se, že norma vejde v platnost současně se Směrnicí, tedy nejpozději do 17.ledna 2005.



**Metody zkoušení cementu – Část 10: Stanovení obsah ve vodě
rozpuštěného chromu (VI) v cementu**

Methods of testing cement – Part 10: Determination of the water-soluble
chromium (VI) content of cement

Méthodes d'essais des ciments - Partie 10:

Prüfverfahren für Zement – Teil 10:

Stane-li se tento návrh evropskou normou jsou členové CEN povinni splnit požadavky Vnitřních předpisů CEN/CENELEC, v nichž jsou stanoveny podmínky, za kterých se této evropské normě bez jakýchkoliv modifikací uděluje status národní normy.

Tento návrh evropské normy existuje v CEN ve třech oficiálních verzích (anglické, francouzské, německé). Verze v každém jiném jazyce přeložená členem CEN do jeho vlastního jazyka, za kterou zodpovídá a kterou notifikuje Řídicímu centru CEN, má stejný status jako oficiální verze.

Členy CEN jsou národní normalizační orgány Belgie, České republiky, Dánska, Estonska, Finska, Francie, Irsko, Islandu, Itálie, Kypru, Litvy, Lotyšska, Lucemburska, Maďarska, Malty, Německa, Nizozemska, Norska, Polska, Portugalska, Rakouska, Řecka, Slovenska, Slovinska, Spojeného království, Španělska, Švédska a Švýcarska.

CEN

Evropský výbor pro normalizaci
European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation
Europäisches Komitee für Normung

Řídicí centrum : rue de Stassart 36, B-1050 Brusel



Normalizace

Tato evropská norma sestává ze dvou stupňů – postup vyluhování a analýza filtrátu.

- První stupeň zahrnuje vyluhování normové cementové malty připravené podle EN 196-1 s preferovaným vodním součinitelem 0,5 a předepsanými dalšími podmínkami.
- Ve druhém stupni metody se použije analytická metoda pro určení množství šestimocného ve vodě rozpustného chromu v cementu. Je založena na oxidaci 1,5-diphenylcarbazu chromem za tvorby červenofialového komplexu, kdy se intenzita zabarvení stanovuje spektrofotometricky při 540 nm.



Zkušebnictví

Příprava vzorků ke zkoušení v praxi:

- Vodní součinitel 0,5 lze dodržet prakticky jen při zkoušení cementu jako takového
- Při zkoušení přípravků obsahujících cement (malty, potěry, tmely, omítky) se musí zvolit takový vodní součinitel, aby bylo filtrováním získáno dostatečné množství filtrátu pro další zkoušení (vodní součinitel v rozsahu 0,9 – 3,0)
- Přepočet na suchý cement $K=C.(V_3/V_2).(V_1/M).10^{-4}$ [hm.% Cr^{VI+}]



Zkušebnictví

Citlivost metody na některé aspekty:

Trvanlivost roztoku indikátoru	původní v ethanolu 3h, nyní v acetonu 1 týden	<u>Není významný vliv</u> v používání na počátku a konci použitelnosti
Příprava filtrátu ze vzorku	15 ml nebo max. 10 min	<u>Významný vliv</u> doby styku vody s cementem na vyloužené množství chrómu
Úprava pH vzorků	2,1 – 2,5 (vhodné používat pH 2,3)	Lepší vybarvení komplexu při nižším pH, ale rozdíly minimální – <u>nebyl prokázán jednoznačný vliv</u> pH



Zkušebnictví

Citlivost metody na některé aspekty:

Doba mezi přidáním roztoku 1,5-diphenylcarbazu a okyselením	Hned a po 1 hodině (současná podoba normy říká, že vzorek se smí uchovávat 8 hod jen v případě, že ještě nebyly provedeny žádné úpravy)	<u>Velmi významný vliv</u> nutno okyselovat ihned po přidání roztoku, rozdíl je dvojnásobný
Doba tvorby komplexu	15 až 30 min	<u>Mírný vliv</u> - výsledky po 30.min byly vyšší než po 15 min, <u> lze eliminovat</u> měření kalibrační křivky i všech vzorků po stejné době



Zkušebnictví - cementy

Laboratoř země (průměry z měření)	CEM III/A with Ferramel ex-VDZ (Německo)	CEM I 42.5R ex-Castle (Velká Británie)	CEM III/B ex-CRIC (Belgie)	CEM II/B-L ex- ATILH (Francie)	CEM V ex-IECA (Španělsko)	CEM IV ex-CTG (Itálie)
Lab.1. Rakousko	0,300	4,450	5,900	3,300	2,500	1,500
Lab.2, Belgie	0,166	4,576	5,342	2,816	2,132	1,270
Lab.3, ČR	0,180	3,958	5,290	2,992	2,045	1,142
Lab.4, Dánsko	0,300	4,300	5,150	2,650	2,100	1,300
Lab.5, Finsko	0,255	3,290	4,600	2,555	1,875	1,070
Lab.6, Francie	0,212	3,846	4,946	2,628	1,902	1,268
Lab.7, Německo	0,188	3,534	4,456	2,524	1,786	1,170
Lab.8, Maďarsko	0,136	4,542	6,006	2,730	1,684	1,398
Lab.9, Itálie	^	4,338	^	2,662	2,072	1,080
Lab.10, Nizozemí	0,240	4,400	5,173	2,993	2,147	1,270
Lab.11, Polsko	0,142	4,912	6,070	3,222	2,487	1,515
Lab.12, Slovinsko	^	4,000	4,840	2,940	1,780	1,080
Lab.13, Španělsko	0,040	4,580	5,860	3,060	2,220	1,600
Lab.14, Švédsko	0,210	3,803	4,257	2,523	1,580	1,063
Lab.15, Turecko	0,296	3,512	4,022	2,478	1,708	1,308
Lab.16, V.Británie	0,240	4,374	5,202	2,784	2,086	1,308
Průměr	0,194	4,187	5,166	2,808	2,000	1,279



Zkušebnictví – přípravky obsahující cement

	Obsah ve vodě rozpustného chromu Cr ^{VI+} [ppm]		
Cementy	neredukované – nejčastěji 15 – 22		
Přípravky	Použitý vodní součinitel	Obsah v přípravku	Přepoččet na cement
s 9,5% cementu	cca 3	1,3	13,6
s 15% cementu	cca 1	2,4	15,9
s 35% cementu	cca 1,5	4,0	11,4



Děkujeme za pozornost

Ing. Lukáš Peřka
perka@vumo.cz

Ing. Šárka Klimešová
klimesova@vumo.cz