

# Projekt Pospolu

## Stanovení ve vodě rozpustného chrómu podle ČSN EN 196-10 a vztah k nařízení REACH

28 - 44 - M/01 Aplikovaná chemie, Technická chemie a chemie silikátů

*Autorem materiálu a všech jeho částí, není-li uvedeno jinak, je Šárka Klimešová.*



## Nařízení REACH, ve vodě rozpustný šestimocný chróm, povinnost sledování

V Evropské unii je platné tzv. Nařízení REACH, které ve své příloze XVII - Omezení výroby, uvádění na trh a používání některých nebezpečných látek, přípravků a předmětů, v bod 47 Cement předepisuje podmínky, za nichž je možno cement a směsi cement obsahující uvádět na trh:

1. Cement a přípravky obsahující cement **se nesmějí** používat ani uvádět na trh, jestliže po smíchání s vodou obsahují **více než 0,0002 % rozpustného šestimocného chrómu**, vztaženo na celkovou hmotnost suchého cementu.



2. Jestliže se použijí redukční činidla, musí být obal cementu nebo přípravků obsahujících cement čitelně a nesmazatelně označen informacemi o datu balení, jakož i údaji o podmínkách a době skladování vhodných pro zachování aktivity redukčního činidla a udržení obsahu rozpustného šestimocného chrómu pod limitem uvedeným v odstavci 1, aniž je dotčeno uplatňování ostatních předpisů Společenství o klasifikaci, balení a označování nebezpečných látek a přípravků.

3. 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.



**Předchozí tři body v nařízení říkají, že:**

- 1) balený cement a směsi, které ho obsahují, materiály, které mohou přijít do kontaktu s lidskou pokožkou, musí být ošetřeny (je-li to potřeba) redukcí tak, aby obsah šestimocného chrómu byl pod hodnotou  $0,0002 \text{ hm.\%} = 2 \text{ ppm}$
- 2) cement a směsi, které ho obsahují, pro strojní zpracování v uzavřených, kontrolovaných, plně automatizovaných procesech, kde přímý kontakt materiálu s člověkem není, toto omezení nemají – jedná se o tzv. volně ložené materiály (nejsou balené)
- 3) pokud se cement a směsi redukují, musí být o tom informace na obalu
- 4) hodnota pod 2 ppm musí být udržena po celou dobu použitelnosti materiálů
- 5) hodnota šestimocného chrómu se tedy musí sledovat



Důvod sledování obsahu šestimocného chrómu vyplývá z nařízení, ale důvodem je především to, že je řazen mezi **karcinogeny kat. 2**.

Šestimocný chróm způsobuje při kontaktu s kůží podráždění a především u citlivějších jedinců a při opakovaném nebo dlouhodobém kontaktu senzibilizaci pokožky.

*POZNÁMKA:*

Senzibilizace – vznik přecitlivělosti na určitou látku či situaci. Dochází k ní při opakovaném vystavení expozici. Uplatňuje se při vzniku např. alergie, astmatický záchvat, kopřivka, ekzém.



# Stanovení ve vodě rozpustného chrómu v cementu podle ČSN EN 196-10

## Podstata zkoušky

Z cementu, normalizovaného písku CEN a vody se zhotoví malta. Ta se po předepsanou dobu míchá a pak filtruje. Z filtrátu se odebere aliquotní objem, k němuž se přidá s-diphenykarbazid a okyselí se na úzké rozmezí pH. Chróm ( $\text{Cr}^{6+}$ ) vytváří v kyselém prostředí červenofialový komplex, který se proměřuje spektrofotometricky při 540 nm. Obsah rozpustného chrómu ( $\text{Cr}^{6+}$ ) se stanoví z kalibrační křivky.



## Chemikálie

- 1) Voda, destilovaná nebo deionizovaná s elektrickou vodivostí  $\leq 0,5$  mS/m.
- 2) Kyselina chlorovodíková, koncentrovaná (HCl),  $\rho = 1,18$  až  $1,19$ .
- 3) Kyselina chlorovodíková, zředěná,  $1,0$  mol/l.
- 4) Kyselina chlorovodíková, zředěná,  $0,04$  mol/l.
- 5) Aceton ( $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ ),  $\rho = 0,79$ .
- 6) Indikátor, roztok.  
V odměrné baňce o objemu  $50$  ml se v  $25$  ml acetonu rozpustí  $0,125$  g s-diphenylcarbazu ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2\text{CO}$  (1,5-diphenylcarbohydrazid). Doplní se vodou po značku. Pokud je roztok indikátoru uložen v chladu, lze jej použít v průběhu jednoho týdne.
- 7) Normalizovaný písek CEN - podle ČSN EN 196-1.



## Ředění kyseliny chlorovodíkové

Příprava 1 M HCl				
HCl	Koncentrace (mol/l)	Hustota $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Objem HCl (ml)	Objem roztoku (ml)
30%	8,2	1,15	12,2	100
35%	9,6	1,18	10,4	100

Příprava 0,04 M HCl				
HCl	Koncentrace (mol/l)	Hustota $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Objem HCl (ml)	Objem roztoku (ml)
30%	8,2	1,15	4,9	1000
35%	9,6	1,18	4,2	1000



## Chemikálie

### 8) Standardní roztok chromanu

#### ***Zásobní roztok***

V odměrné baňce o objemu 1 000 ml se ve vodě rozpustí 0,1414 g dvojchromanu draselného ( $K_2Cr_2O_7$  – dichroman draselný) vysušeného do ustálené hmotnosti při  $(140 \pm 5) ^\circ C$  a doplní se vodou po značku. Zásobní roztok lze používat jeden měsíc. Tento roztok obsahuje 50 mg chrómu ( $Cr^{6+}$ ) v litru.

**POZNÁMKA:** Může být rovněž použit obchodní standardní certifikovaný roztok dodaný výrobcem v požadované koncentraci chrómu ( $Cr^{6+}$ ). Případně se na požadovanou koncentraci upraví ředěním.

#### ***Standardní roztok***

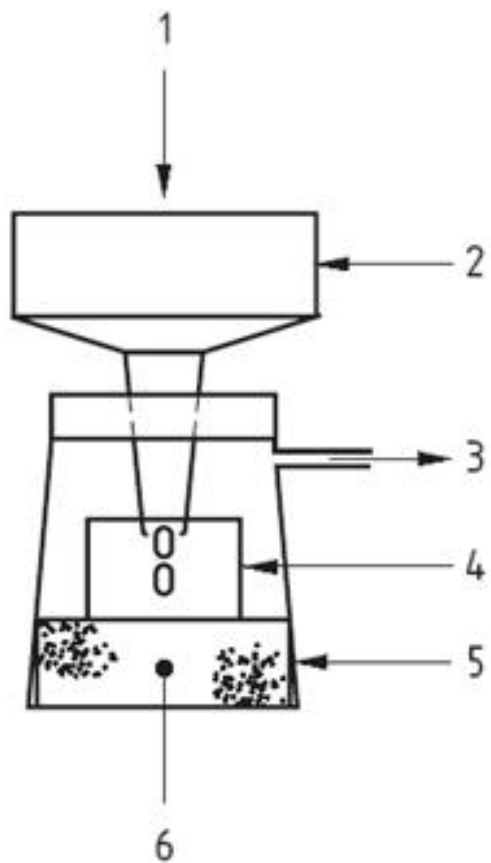
Do odměrné baňky o objemu 500 ml se vnese 50,0 ml zásobního roztoku a doplní se vodou po značku. Tento roztok obsahuje 5 mg chrómu ( $Cr^{6+}$ ) v litru. Standardní roztok lze používat jeden měsíc.



### Zkušební zařízení

- 1) Váhy, analytická váha umožňující vážení s přesností  $\pm 0,0005$  g a váha umožňující vážení s přesností  $\pm 1$  g.
- 2) Míchačka, umožňující míchání dvěma rychlostmi podle ČSN EN 196-1.
- 3) Spektrofotometr, pro měření absorpance roztoku při 540 nm nebo filtrový fotometr vybavený filtrem umožňujícím maximální transmisí při asi 540 nm.
- 4) Měřicí nádoby se světlou tloušťkou 10 mm.
- 5) Objemoměrné skleněné nádobí, odměrné baňky o objemu 50 ml, 500 ml a 1 000 ml; pipety o objemu 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 a 50,0 ml.
- 6) pH metr umožňující měření pH s přesností  $\pm 0,05$ .
- 7) Filtrační zařízení zahrnující vývěvu připojenou k odsávací baňce s filtrační nálevkou, Büchnerovou nálevkou nebo jiným vhodným zařízením.





Obrázek 1: Uspořádání filtrační  
aparatury

**Legenda:**

- 1 Malta
- 2 Büchnerova nálevka
- 3 Spojení s vakuem
- 4 Malá kádinka
- 5 Odsávací baňka
- 6 Písek



### Zkušební zařízení

- 8) Filtr, o velikosti pórů 7  $\mu\text{m}$  nebo menší, zhotovený z vláken, bez organických pojiv nebo obdobný skleněný filtr.
- 9) Filtrační vybavení sestávající z Büchnerovy nálevky (např. o průměru 205 mm), spojené s odsávací baňkou o objemu 2 litry, zčásti naplněné pískem. Na povrchu písku je umístěna kádinka k jímání filtrátu. Vybavení je připojeno k vývěvě (viz obrázek 1).
- 10) Laboratorní sušárna umožňující udržení teploty s přesností  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .
- 11) Stopky umožňující měření s přesností  $\pm 1\text{s}$ .



### Velikost zkušebního vzorku cementu

- Odeberte asi 1 000 g laboratorního vzorku.
- Vzorek vnešte do čisté nádoby se vzduchotěsným uzávěrem a intenzivním protřepáváním promíchejte.
- Všechny úkony proveďte pokud možno rychle, aby vzorek byl co nejméně vystaven okolnímu prostředí.



### Příprava malty

V poměru hmotností obsahuje malta jeden díl cementu, tři díly normalizovaného písku CEN a polovinu dílu vody (tj. vodní součinitel 0,50). Každá záměs musí sestávat z  $(450 \pm 2)$  g cementu ( $M$ ),  $(1350 \pm 5)$  g písku a  $(225 \pm 1)$  g vody ( $V_1$ ).

- Pomocí váhy odvažte cement a vodu. (Je-li voda přidávána objemově, musí být odměřena s přesností  $\pm 1$  ml.)
- Každou záměs malty mechanicky zamíchejte pomocí míchačky.  
Časový program pro jednotlivé úseky míchání se vztahuje na dobu mezi zapnutím a vypnutím a musí být dodržen s přesností  $\pm 2$  s.



## Postup míchání musí být následující:

- Do nádoby vnešte vodu a cement, při čemž dbejte na to, aby nedošlo ke ztrátám vody nebo cementu.
- Ihned po nadávkování vody a cementu spusťte míchání nízkou rychlostí (viz ČSN EN 196-1, tabulka rychlostí míchání) a zahajte měření času jednotlivých úseků míchání. Zaznamenejte také čas s přesností na minuty jako „nulový čas“.

Po 30 s míchání plynule v následujících 30 s přisypte písek. Poté přepněte míchání na vysokou rychlost (viz ČSN EN 196-1, tabulka rychlostí míchání) a pokračujte v míchání dalších 30 s.

- Míchání na 90 s zastavte. Během prvních 30 s pomocí pryžové nebo plastové stěrky setřete maltu, která ulpí na stěnách a spodní části nádoby, a umístěte do středu nádoby.
- V míchání pokračujte 60 s vysokou rychlostí.

**POZNÁMKA:** Míchání je obvykle řízeno automaticky. Může být použito manuální ovládání míchání a času.



### Filtrace

- Zajistěte, aby před každým použitím bylo celé filtrační vybavení (odsávací baňka, Büchnerova nálevka, filtr, malá kádinka) suché.
- Usadíte Büchnerovu nálevku a vložte filtr. Filtr nevlhčete.
- Spustíte vývěvu a maltu vneste do filtračního vybavení. K získání nejméně 10 až 15 ml filtrátu filtrujte nejdéle 10 minut.  
(Nezíská-li se po této době 10 až 15 ml filtrátu, pokračujte ve filtraci tak, aby bylo získáno dostatečné množství filtrátu pro potřebné (potřebná) stanovení. Změnu doby filtrace zaznamenejte.)



### Stanovení chrómu ( $\text{Cr}^{6+}$ )

Výsledky kruhových zkoušek mezi laboratořemi prokázaly důležitost přesného provedení všech postupů, jejich následnost a časové období pro získání správných hodnot opakovatelnosti a reprodukovatelnosti.

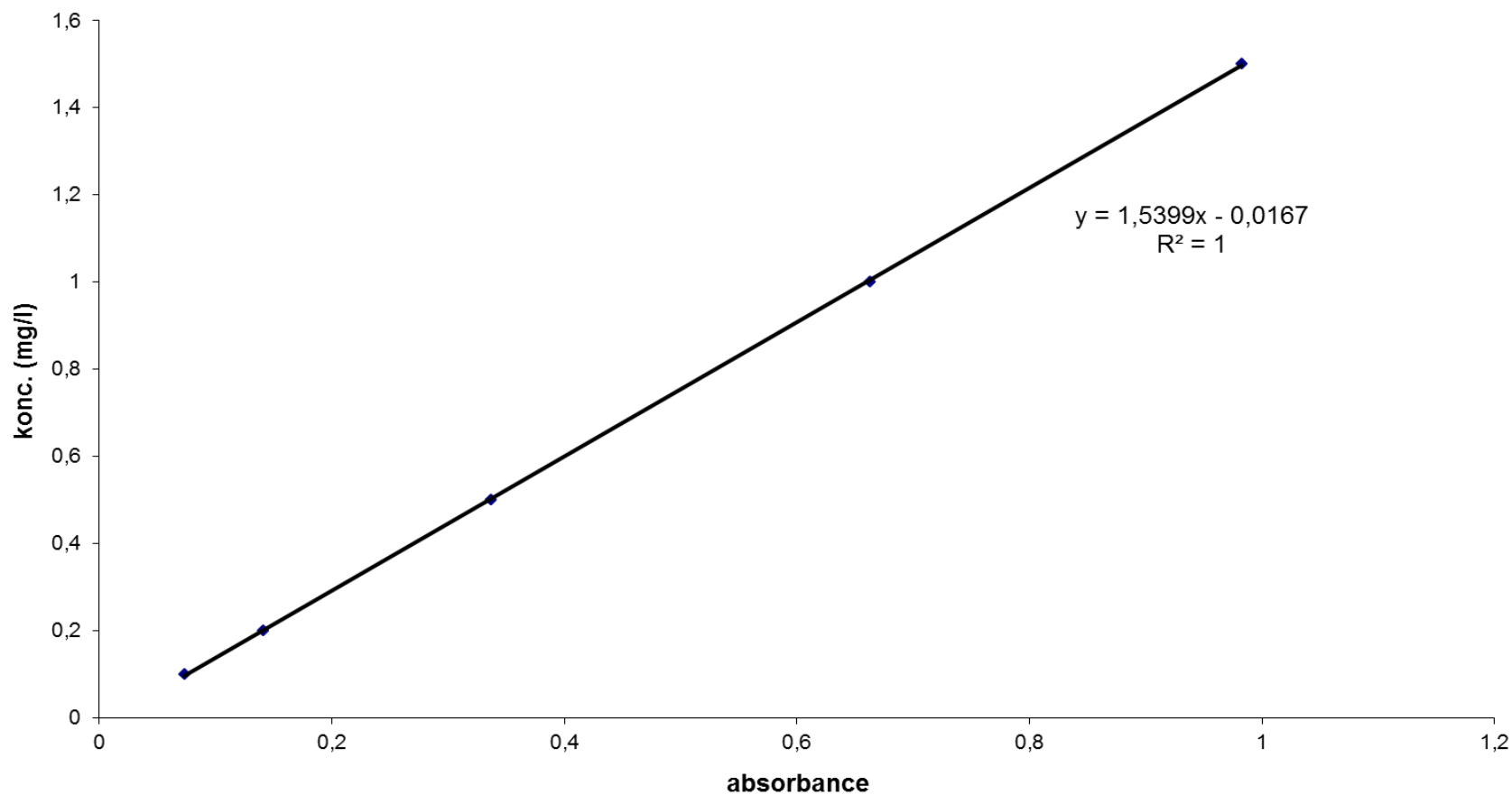
### Měření absorbance

#### Sestrojení kalibrační křivky

- Do odměrných baněk o objemu 50 ml vnešte 0 (nulový); 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 a 15,0 ml připraveného standardního roztoku chromanu 5 g/l. Přidejte 5,0 ml roztoku indikátoru a 5 ml kyseliny chlorovodíkové 0,04 mol/l. Doplňte po značku vodou. Kalibrační roztoky obsahují 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 a 1,5 mg chrómu ( $\text{Cr}^{6+}$ ) v litru (viz obrázek 3).
- Hodnoty absorbance měřte proti nulovému roztoku při 540 nm v době 15 až 20 minut po přidání roztoku indikátoru. Sestrojte kalibrační křivku (viz obrázek 2) vynesáním změřených hodnot absorbance proti koncentraci chrómu ( $\text{Cr}^{6+}$ ).



### kalibrace



Obrázek 2 – Příklad kalibrační křivky





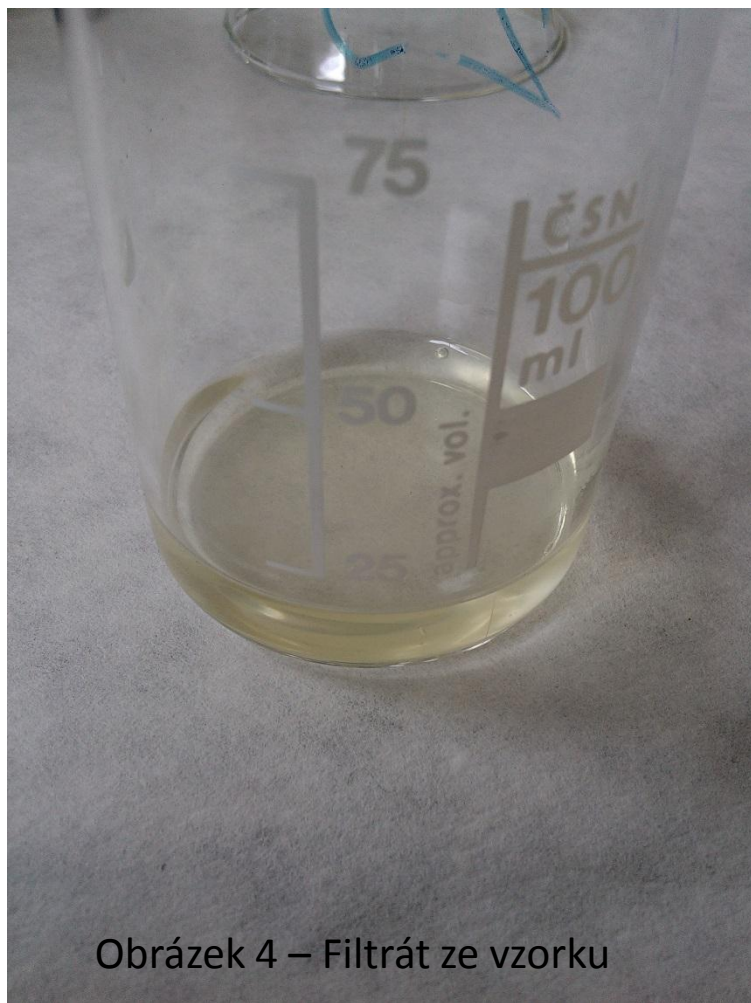
Obrázek 3 – Kalibrační roztoky



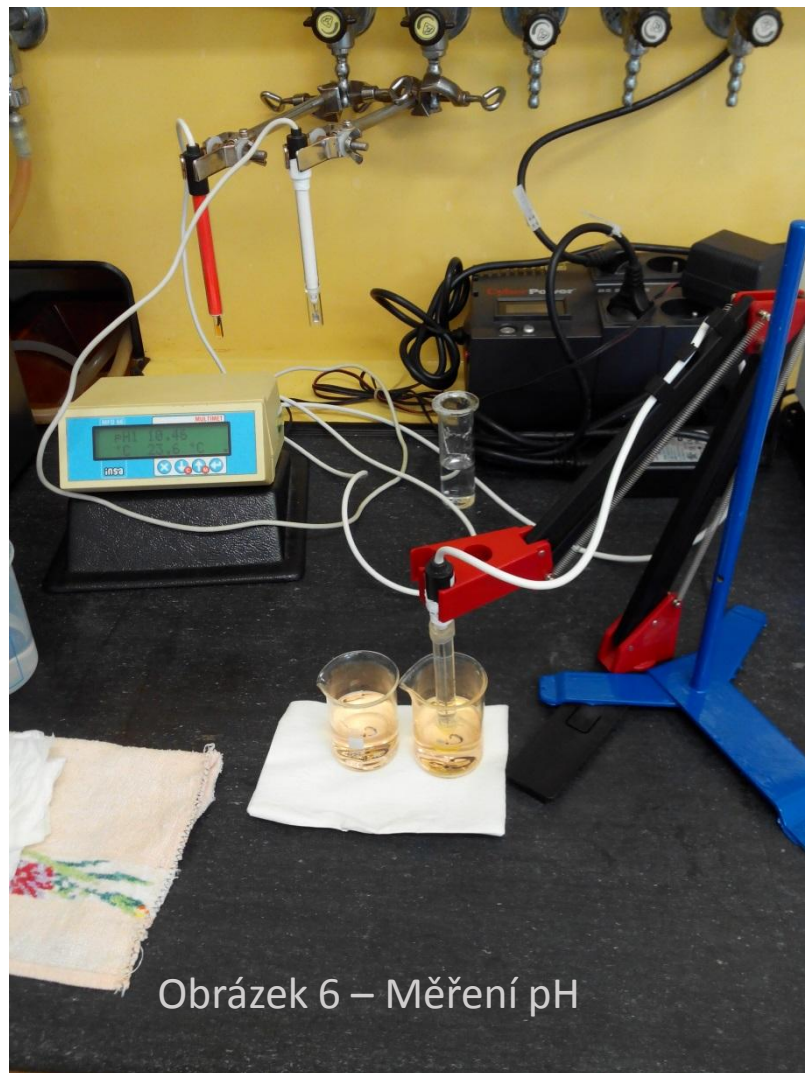
## Absorbance při rozboru vzorku

- Ihned po filtraci do kádinky (viz obrázek 4) o objemu 100 ml převed'te 5,0 ml ( $V_2$ ) filtrátu.
- Přidejte 20 ml vody, 5,0 ml roztoku indikátoru (viz obrázek 5) a roztok zamíchejte.
- Hodnotu pH ihned upravte na 2,1 až 2,5 roztokem kyseliny chlorovodíkové 1,0 mol/l (obvykle spotřebou 0,2 až 0,6 ml, což odpovídá 5 až 15 kapkám). Úkony od přidání roztoku indikátoru do ustavení hodnoty pH musí být ukončeny v 30 sekundách. Hodnotu pH zaznamenejte (viz obrázek 6, 7, 8).
- Pak roztok převed'te do odměrné baňky o objemu 50 ml ( $V_3$ ).
- Doplňte vodou po značku a obsah baňky protřepete (viz obrázek 9).

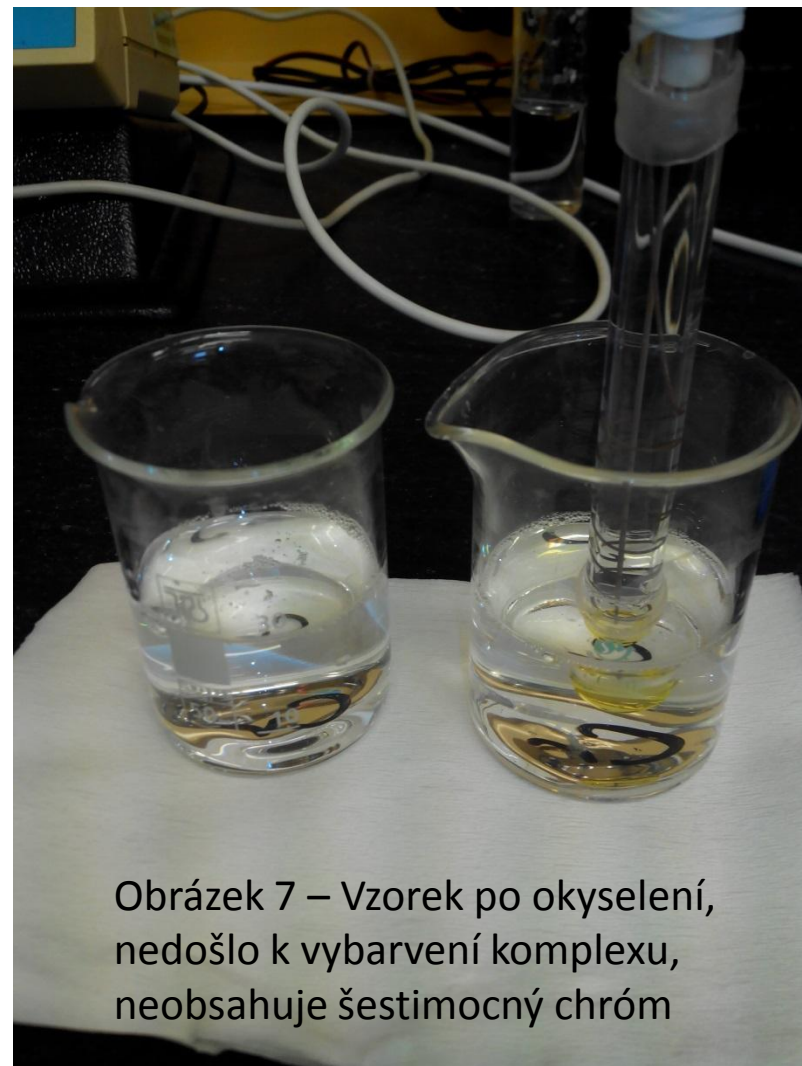






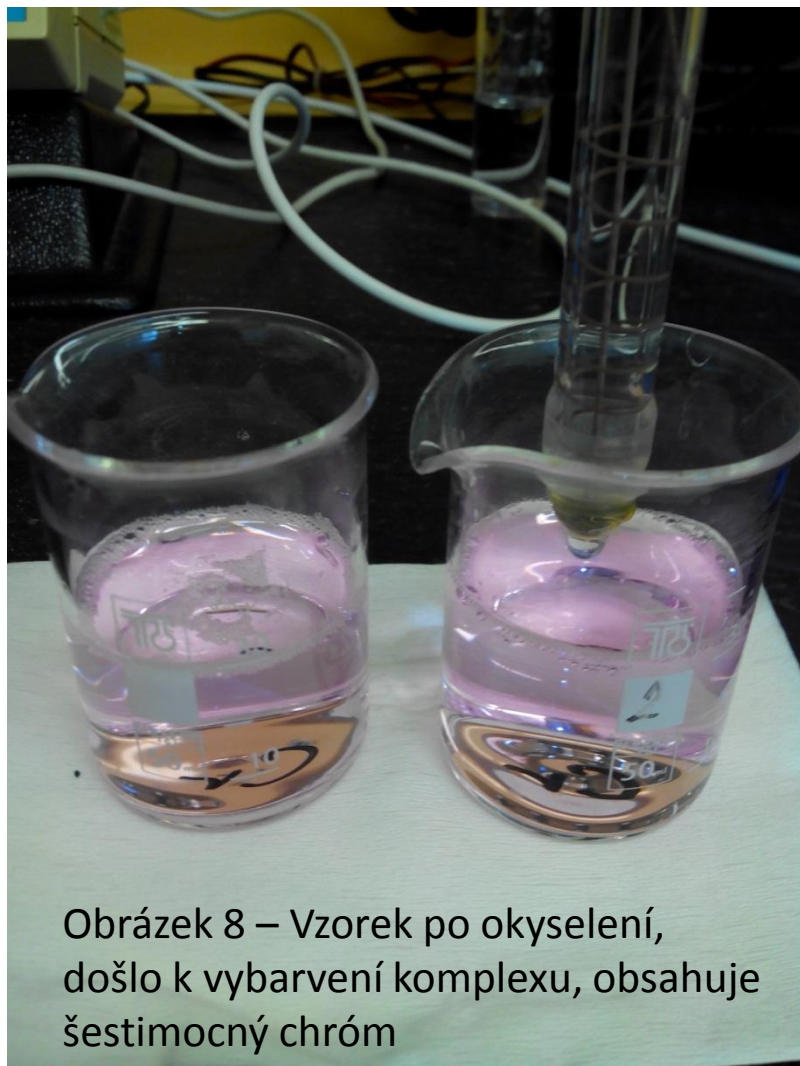


Obrázek 6 – Měření pH



Obrázek 7 – Vzorek po okyselení,  
nedošlo k vybarvení komplexu,  
neobsahuje šestimocný chróm





Obrázek 8 – Vzorek po okyselení,  
došlo k vybarvení komplexu, obsahuje  
šestimocný chróm



Obrázek 9 – Vzorek k měření absorpance

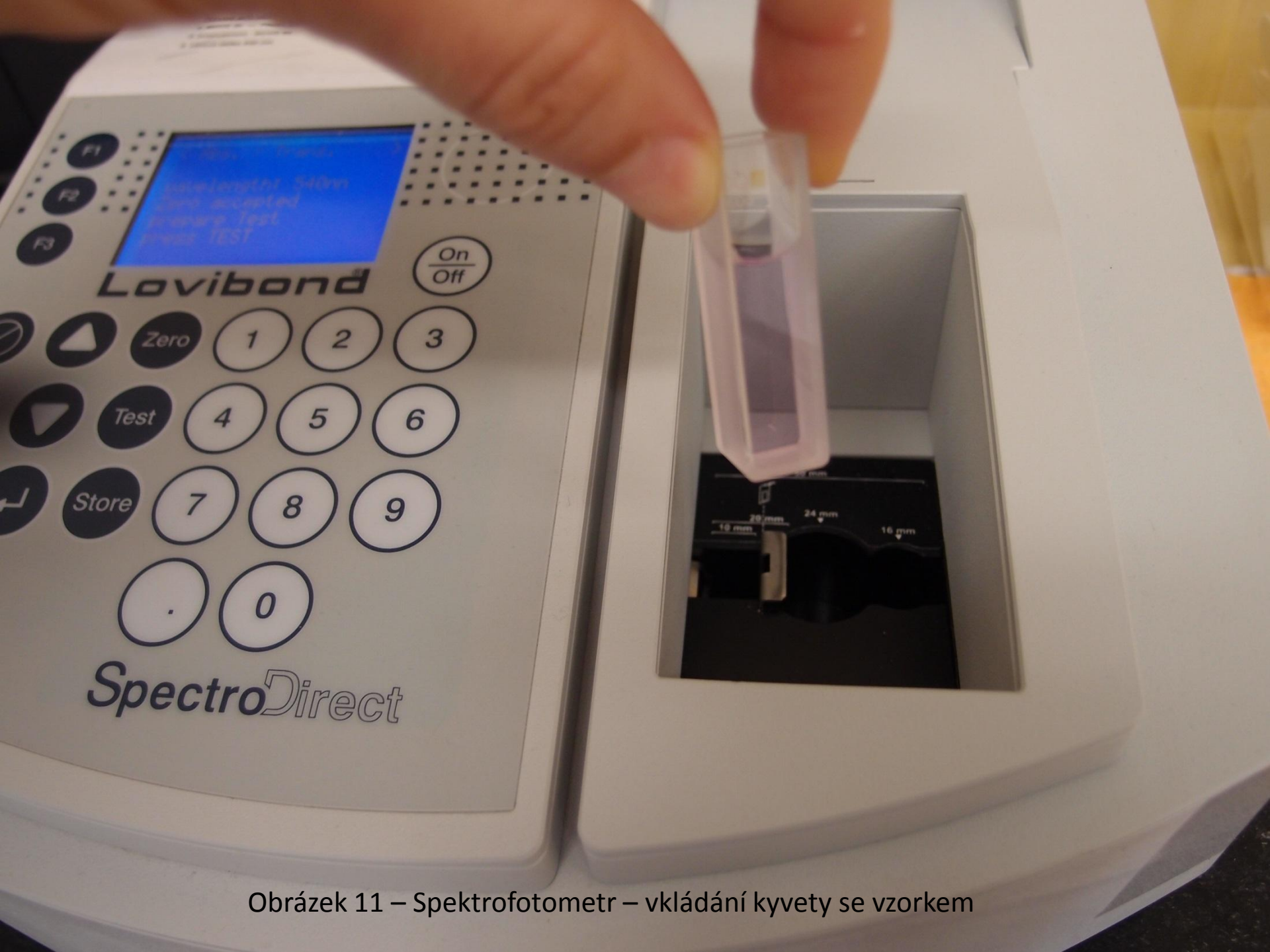


- Změřte absorbance roztoku proti nulovému roztoku při 540 nm v době 15 až 20 minut po přidání roztoku indikátoru. Spektrofotometr viz obrázek 10 a 11.
- Koncentraci  $[C]$  ve vodě rozpustného chromu ( $\text{Cr}^{6+}$ ) v mg/l odečtete z kalibrační křivky.



Obrázek 10 - Spektrofotometr





Obrázek 11 – Spektrofotometr – vkládání kyvety se vzorkem



### Výpočet a vyjádření výsledků

- Vypočítejte obsah chrómu ( $\text{Cr}^{6+}$ )  $K$  v procentech hmotnosti cementu v dodaném stavu s přesností 0,00001 % podle následujícího vztahu:

$$K = C \times \frac{V_3}{V_2} \times \frac{V_1}{M} \times 10^{-4} = C \times \frac{50}{5} \times \frac{225}{450} \times 10^{-4}$$

kde	C	je	koncentrace chrómu, odečtená z kalibrační křivky, v mg/l
	$V_1$		objem výluhu, v ml
	$V_2$		objem filtrátu, v ml
	$V_3$		objem odměrné baňky, v ml
	M		hmotnost vyluhovaného cementu, v g
	K		obsah chrómu ( $\text{Cr}^{6+}$ ) v cementu, v %



Výsledky se vyjádří buď jako průměr ze dvou hodnot,  
nebo jednou hodnotou obsahu ve vodě rozpustného chromu ( $\text{Cr}^{6+}$ )  
s přesností 0,00001 % hmotnosti cementu.

Pro zajištění kvality výsledků se doporučuje provést minimálně  
3 stanovení.

*POZNÁMKA:*

Pro převod výsledku vyjádřeného v % na ppm ( $10^{-6} = \text{mg/kg} = \mu\text{g/g}$ )  
se provede vynásobení 10 000.



### Citované dokumenty:

1. ČSN EN 196-1 Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti.
2. ČSN EN 196-10 Metody zkoušení cementu - Část 10: Stanovení obsahu ve vodě rozpustného chromu (Cr6+) v cementu.
3. Nařízení REACH - Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 ze dne 18. prosince 2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES.