

**Halina Deptuła\***

## **ZASTOSOWANIE ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ DO OZNACZANIA METALI W WYROBACH STOSOWANYCH W BUDOWNICTWIE**

W artykule przedstawiono wyniki badań zawartości metali w wyrobach stosowanych w budownictwie z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, wykonanych w ramach działalności statutowej ITB w latach 2002–2005 w Zakładzie Ochrony Środowiska. Metale ciężkie obecne w wyrobach mogą stanowić zagrożenie dla robotników budowlanych, użytkowników obiektów budowlanych oraz wszystkich elementów środowiska naturalnego (wód, powietrza i gleby), dlatego ich poziom podlega ograniczeniom i kontroli. Przedmiotem badań były: polichlorek winylu, środki ochrony drewna i drewno impregnowane, cement oraz kruszywa.

### **1. Wstęp**

W wyrobach budowlanych może występować wiele metali: ołów, kadm, chrom, nikiel, cynk, miedź, cyna, arsen, antymon, glin, molibden. Stanowią one na przykład naturalny składnik kruszyw czy cementów. Często wchodzi w skład niezbędnych dodatków, takich jak farby, lakiery, preparaty antykorozyjne, farby antyporostowe, środki ochrony drewna czy wyroby z polichlorku winylu (stabilizatory, pigmenty, substancje uniepalniające). Wiele z tych metali to metale toksyczne, w tym również o działaniu nowotworowym czy mutagennym (arsen, kadm, ołów, chrom).

Metale ciężkie obecne w wyrobach stosowanych w budownictwie mogą stanowić zagrożenie dla robotników budowlanych, użytkowników obiektów budowlanych oraz wszystkich elementów środowiska naturalnego (wód, powietrza i gleby). Wprowadzane w coraz szerszym zakresie ograniczenia i zakazy dotyczące obecności metali w wyrobach stosowanych w budownictwie powodują konieczność kontroli ich poziomu.

Szybką i precyzyjną metodą analityczną, zapewniającą wysoką dokładność i odtwarzalność w oznaczaniu zawartości metali, w tym również w ilościach śladowych, jest atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA) [1].

W latach 2002–2005 w Zakładzie Ochrony Środowiska ITB prowadzono w ramach prac statutowych badania nad zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej jako

---

\* mgr inż. – st. specjalista w Zakładzie Ochrony Środowiska ITB

metody analitycznej do oznaczania metali w wyrobach stosowanych w budownictwie. Badania prowadzono z wykorzystaniem spektrometru absorpcji atomowej HITACHI Z5000 wyposażonego w atomizer grafitowy i płomieniowy, co zapewniało możliwość oznaczania zawartości metali praktycznie w całym zakresie stężeń mogących występować w różnorodnych próbkach materiałów. Do przygotowywania próbek stosowano system mineralizacji mikrofalowej ANTON PAAR. Przedmiotem badań było: oznaczanie ołowiu i kadmu w wyrobach z polichloru winylu, oznaczanie miedzi i cynku w środkach ochrony drewna i w drewnie impregnowanym, oznaczanie sodu i potasu w cementach oraz oznaczanie metali w roztworach jako metoda badania szeroko pojętego uwalniania tych pierwiastków z wyrobów gotowych do środowiska. W artykule zostały zaprezentowane wyniki tych badań.

## 2. Występowanie metali w wyrobach stosowanych w budownictwie i przyjęte wymagania

Zestawienie metali ciężkich, których związki znajdują zastosowanie w wyrobach budowlanych, przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1. Zastosowanie metali  
Table 1. Metals application

Nazwa metalu	Zastosowanie
Arsen	środki ochrony drewna, pigmenty, farby antyporostowe
Kadm	pigmenty, powłoki antykorozyjne metali, stabilizatory tworzyw sztucznych
Chrom	pigmenty, środki ochrony drewna, powłoki antykorozyjne, cementy
Miedź	przewody do wody pitnej, środki ochrony drewna
Rtęć	pigmenty
Molibden	inhibitory korozji, barwniki, środki uniepalniające
Nikiel	stopy, powłoki antykorozyjne, pigmenty
Ołów	pigmenty, stabilizatory tworzyw sztucznych
Antymon	środki uniepalniające, pigmenty
Selen	pigmenty, środki smarujące
Cyna	stabilizatory tworzyw sztucznych
Tytan	pigmenty

Poziom metali w wyrobach budowlanych podlega w wielu wypadkach uregulowaniom prawnym i kontroli. Zarządzenie MZIOS z dnia 12.03.1996 r. [2] w wykazie substancji chemicznych, których wartości w materiałach budowlanych podlegają ograniczeniom, wymienia trzy metale. Uznaje za niedopuszczalną obecność chromu VI w cemencie oraz

zabrania używać związków ołowiu i kadmu jako pigmentów. Ogranicza również stosowanie ołowiu jako czynnika antykorozyjnego wyłącznie do obiektów przemysłowych.

Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 5 lipca 2004 r. w sprawie ograniczeń, zakazów lub warunków produkcji, obrotu lub stosowania substancji niebezpiecznych i preparatów niebezpiecznych oraz zawierających je produktów [3] wprowadza następujące ograniczenia lub zakazy dotyczące występowania metali ciężkich w wyrobach budowlanych:

- zakaz stosowania związków rtęci do zabezpieczania drewna,
- ograniczenia w stosowaniu związków arsenu do zabezpieczania drewna obejmujące: dopuszczenie do stosowania związków arsenu tylko w postaci rozpuszczonej jako nieorganiczne mieszaniny miedzi, chromu i arsenu do stosowania wyłącznie w przemysłowych, próżniowych lub ciśnieniowych instalacjach do impregnacji drewna, przy jednoczesnym obowiązku znakowania drewna oraz traktowania odpadów powstałych w trakcie obróbki jako odpadów niebezpiecznych; zakaz stosowania drewna impregnowanego preparatami zawierającymi arsen do konstrukcji domów i w mieszkaniach, w zastosowaniach związanych z ryzykiem wielokrotnego kontaktu ze skórą człowieka, kontaktem z produktami przeznaczonymi do spożycia przez ludzi i zwierzęta oraz w rolnictwie,
- zakaz stosowania organicznych związków cyny oraz zawierających je preparatów jako produktów biobójczych,
- zakaz stosowania kadmu i jego związków do barwienia produktów z tworzyw sztucznych (PCW, PUR, LDPE, CA, CAB, MF, UF, UP, PET, PTB, AMMA, VPE, PP) oraz do utrwalania produktów z polimerów lub kopolimerów polichlorku winylu; dopuszcza się występowanie kadmu jako zanieczyszczenia w farbach z dużą zawartością cynku, w ilości do 0,1%, oraz w produktach końcowych z tworzyw sztucznych, w tym z polichlorku winylu, w ilości do 0,01%.
- zakaz stosowania związków ołowiu jako składników farb lub preparatów przeznaczonych do stosowania jako farby, z wyjątkiem zastosowań w konserwacji zabytków,
- zakaz wprowadzania do obrotu preparatów zawierających cement, jeżeli zawierają one w formie uwodnionej więcej niż 0,0002% rozpuszczonego chromu VI w przeliczeniu na ogólną suchą masę.

Przytoczone przepisy wprowadzają zakaz stosowania lub określają dopuszczalną zawartość metalu w wyrobie. W takich przypadkach w celu kontroli właściwej jakości wyrobu konieczne jest oznaczenie bezwzględnej ilości danego pierwiastka. W innych wypadkach wymagane jest określenie emisji lub migracji metali w trakcie normalnego użytkowania. Dopuszczalne poziomy migracji podają normy określające wymagania dla poszczególnych grup wyrobów, na przykład tapet [4,5].

### **3. Oznaczanie metali w wyrobach z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej**

#### **3.1. Wyroby z polichlorku winylu**

Polichlorek winylu jest najstarszym syntetycznym termoplastem wytwarzanym w skali przemysłowej. Przemysł budowlany to największy odbiorca wyrobów wytwarzanych na bazie polichlorku winylu, wykorzystuje bowiem około 60% całej produkcji [6]. W aspekcie

szerokiego stosowania wyrobów z PVC największe kontrowersje budzi znaczny udział związków ołowiu i kadmu stosowanych jako stabilizatory i smary w procesach przetwórstwa PVC. Związki ołowiu zostały zaklasyfikowane jako zagrażające rozrodczości, szkodliwe dla zdrowia i środowiska oraz obarczone ryzykiem działań kumulujących. Kadm i jego związki oceniono jako rakotwórcze, szkodliwe dla zdrowia oraz o własnościach kumulowania się w organizmach i środowisku.

Właściwości toksykologiczne związków ołowiu i kadmu jako pigmentów i dodatków do tworzyw sztucznych i wynikające z ich stosowania ewentualne zagrożenia ekologiczne szczegółowo omawiają raporty przygotowane na zlecenie Komisji Europejskiej [7, 8]. W wyniku przeanalizowanych opracowań nie potwierdzono niebezpieczeństwa ze strony wyrobów z PVC w fazie użytkowania gotowych produktów.

Na potrzeby kontroli obecności metali toksycznych w wyrobach z PVC, w Zakładzie Ochrony Środowiska została opracowana procedura badawcza pt. „Oznaczanie zawartości ołowiu i kadmu w wyrobach z PVC metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej”. Próbką badanego wyrobu jest poddawana procesowi mineralizacji mikrofalowej w mieszaninie kwasu solnego i azotowego. W roztworze po mineralizacji oznacza się zawartość ołowiu i kadmu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z zastosowaniem atomizacji w płomieniu lub w piecu grafitowym, w zależności od oznaczanych poziomów pierwiastka. Procedura umożliwia oznaczanie zawartości ołowiu i kadmu w wyrobach z polichlorku winylu na poziomie od 0,5% ołowiu i od 0,1% kadmu w wyrobie z zastosowaniem techniki płomieniowej oraz od 0,005% ołowiu i od 0,0005% kadmu w wyrobach badanym techniką kuwety grafitowej.

Wyniki oznaczania zawartości ołowiu w wyrobach z PVC przedstawiono w tabelicy 2. Stwierdzono obecność ołowiu w zakresie od 1,82% do 2,28% w pięciu spośród sześciu badanych profili okiennych. W wyrobach nie stwierdzono obecności kadmu. Ołowiu i kadmu nie zawierała również badana wykładzina PVC.

Tablica 2. Wyniki oznaczania zawartości ołowiu w próbkach wyrobów z PVC  
Table 2. Results of determination of lead and cadmium content in PVC products

Badana próbka	Zawartość ołowiu w wyrobie, %
Profil 1	1,93 ± 0,03
Profil 2	2,28 ± 0,03
Profil 3	1,87 ± 0,04
Profil 4	1,95 ± 0,01
Profil 5	1,82 ± 0,07
Profil 6	< 0,05
Wykładzina 1	< 0,05

### 3.2. Środki ochrony drewna i drewno impregnowane

Związki metali: miedzi, cynku, rzadziej chromu czy arsenu stanowią jedną z grup substancji czynnych stosowanych w środkach ochrony drewna. Najczęściej są to związki nieorganiczne, takie jak siarczan miedzi, zasadowy węglan miedzi, tlenek miedzi, ponadto tlenek chromu i dichromian sodu. Stosowane są również organiczne połączenia: naftenian miedzi, połączenia miedzi z solami amoniowymi. Cynk występuje w postaci połączeń organicznych.

Oznaczanie zawartości metali w impregnowanym drewnie jest stosowaną obecnie metodą oceny jakości impregnacji. Na podstawie oznaczania zawartości metali w impregnatkach można również prowadzić ich identyfikację oraz kontrolę ich składu.

Metodą oznaczania zawartości metali w środkach ochrony drewna badano cztery preparaty zawierające związki miedzi i jeden zawierający związki cynku. Zasada oznaczania polegała na ogrzewaniu próbki impregnatu o masie od 1 g do 3 g w temperaturze 60°C w rozcieńczonym kwasie siarkowym w obecności nadtlenu wodoru, a następnie na oznaczeniu w tak przygotowanej próbce stężenia metalu (miedzi, cynku) metodą absorpcji atomowej – techniką płomieniową. Przeprowadzone badania wykazały dobrą zgodność wyników oznaczania z zawartością deklarowaną przez producenta. Różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi w laboratorium a wartościami deklarowanymi przez producentów wynosiły od 1,2% do 5,5%, a względne odchylenie standardowe powtarzalności w przypadku poszczególnych preparatów nie przekraczało 1%. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabelicy 3.

Tablica 3. Wyniki oznaczania zawartości miedzi i cynku w impregnatkach – porównanie wielkości oznaczonych z deklarowanymi

Table 3. Results of determination of copper and zinc content in wood preservatives

Badany preparat	Związek metalu	Zawartość deklarowana, %	Zawartość oznaczona, %
I	zasadowy węglan miedzi $2\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$	20,0	21,1
II	zasadowy węglan miedzi $2\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$	15,2	15,9
III	związki cynku (brak informacji o formie chemicznej)	16,0 (w przeliczeniu na metal)	16,7
IV	bis-(N-cykloheksyldiazoniudioxy)-Cu – 3,5%	9,6 (w przeliczeniu na metal)	9,7
	zasadowy węglan miedzi $2\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$ – 16,5%		
V	węglan miedzi $\text{CuCO}_3$	20,5	21,0

Oznaczenie zawartości metali w drewnie impregnowanym może być podstawą do badań skuteczności impregnacji. Zasada oznaczania polega na wymyciu składników impregnatu z odpowiednio przygotowanych próbek zabezpieczonego drewna, oznaczeniu w tak przygotowanych roztworach zawartości metalu i obliczeniu na tej podstawie re-

tencji środka ochrony drewna, czyli ilości środka w badanej próbce drewna wyrażanej w  $\text{kg/m}^3$  w procesach zabezpieczenia wgłębnego i w  $\text{g/m}^2$  w procesach zabezpieczania powierzchniowego. Poniżej przedstawiono wyniki badania retencji, jakiemu poddano drewno impregnowane środkami zawierającymi związki miedzi.

Proces wmywania związków miedzi z drewna prowadzono według normy brytyjskiej BS 5666:1979 *British Standard Methods of analysis of wood preservatives and treated timber. Part 4 Quantitative analysis of preservatives and treated timber containing cooper naphthenate*. Przedmiotem badań były próbki impregnowanego drewna w postaci krążków o średnicy 40 mm i grubości 2,5 mm. Kolejne warstwy drewna o grubości 2,5 mm, z których przygotowywano krążki, były wycinane z głębokości 0; 1,5; 3; 5 i 8 mm. W przypadku każdego badanego krążka określano jego masę, średnią grubość, średnicę i obliczano objętość próbki drewna w celu określenia retencji impregnatu wyrażonej w  $\text{kg/m}^3$  w przypadku impregnacji ciśnieniowo-próżniowej oraz w  $\text{g/m}^2$  w przypadku impregnacji powierzchniowej (metoda kąpieli). Powierzchnia krążków wynosiła  $12,56 \text{ cm}^2$ .

W procesie ekstrakcji stosowano próbki o masie od 0,5 g do 2 g w zależności od badanej warstwy. Na podstawie zawartości miedzi w ekstraktach z próbek badanego drewna określano retencję preparatu.

Uzyskane wyniki badań (tablica 4) wskazują, że oznaczanie zawartości miedzi w impregnowanym drewnie pozwala na określenie retencji impregnatów w drewnie, co z kolei może stanowić podstawę do oceny jakości zabezpieczenia, zgodności retencji rzeczywistej z deklarowaną przez producenta.

Porównanie retencji deklarowanej z uzyskaną w wyniku przeprowadzonych badań wykazało, że wartości otrzymane w badaniach są zbliżone do wartości deklarowanej. Różnice wynoszą od 3% do 13%.

Tablica 4. Retencja impregnatów w próbkach drewna  
Table 4. Wood preservatives retention in wood samples

Nazwa preparatu	Zużycie impregnatu	Retencja, g roztworu / $\text{m}^2$				
		powierzchnia	1,5 mm	3 mm	5 mm	8 mm
Impregnat A 4%	468 $\text{g/m}^2$	528	46	< 8	< 8	< 8
Impregnat A 4%	1017 $\text{g/m}^2$	1048	73	< 8	< 8	< 8
		retencja, kg koncentratu / $\text{m}^3$				
Impregnat B	brak danych	10,2	9,43	8,32	11,0	10,4
Impregnat C	12 $\text{kg/m}^3$	10,9	10,6	9,4	9,8	12,5

### 3.3. Alkalia w cemencie

Metodę oznaczania zawartości alkaliów w cemencie określa PN-EN 196-21:1997 *Metody badania cementu. Oznaczanie zawartości chlorków, dwutlenku węgla i alkaliów w cemencie*. Polega ona na oznaczeniu zawartości sodu i potasu w rozłożonych

kwasami próbkach cementu metodą fotometrii płomieniowej. Analiza pozwala ustalić sumaryczną zawartość sodu w przeliczeniu na  $\text{Na}_2\text{O}$  i zawartość potasu w przeliczeniu na  $\text{K}_2\text{O}$ , podawaną w przeliczeniu na równoważnik  $\text{Na}_2\text{O}$ , będący sumą  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$  wyrażoną w procentach. W oznaczaniu sodu i potasu metodą fotometrii płomieniowej problemem analitycznym jest brak prostoliniowej zależności pomiędzy stężeniem pierwiastków a absorbancją w zakresie wyższych stężeń.

Tablica 5. Oznaczenie zawartości alkaliów w cementach – porównanie rozkładu według PN-EN 196-21 i mineralizacji mikrofalowej

Table 5. Determination of alkalis content in cement – comparison of wet digestion (according to PN-EN 196-21) and microwave sample preparation

Numer próbki	Rozkład wg PN-EN 196-21			Mineralizacja mikrofalowa		
	zawartość, %					
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	alkalia	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	alkalia
Cement portlandzki popiołowy						
1	0,22	0,68	0,69	0,30	1,09	1,05
2	0,22	0,68	0,69	0,27	1,06	1,00
Cement portlandzki żuźlowy						
1	0,23	0,98	0,90	0,22	1,00	0,91
2	0,26	0,98	1,05	0,24	1,11	1,00
Cement hutniczy I						
1	0,37	0,60	0,78	0,36	0,60	0,77
2	0,38	0,58	0,78	0,35	0,58	0,75
Cement hutniczy II						
1	0,40	0,59	0,79	0,48	0,62	0,89
2	0,44	0,57	0,82	0,46	0,63	0,87
Cement portlandzki						
1	0,34	0,53	0,69	0,44	0,58	0,82
2	0,32	0,55	0,68	0,43	0,58	0,81

Przeprowadzono badania laboratoryjne nad oznaczaniem alkaliów w cementach z zastosowaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu oraz mineralizacji mikrofalowej jako techniki roztrawiania próbek. Absorpcja atomowa charakteryzuje się znacznie wyższą czułością niż fotometria płomieniowa, co pozwala na oznaczanie z większą dokładnością niskich zawartości alkaliów. Zakres roboczy krzywych kalibracji obejmował stężenia od 0,1 mg/l do 6,0 mg/l pierwiastka, co odpowiada

– przy użyciu do badań próbki cementu o masie 0,1 g – zawartościom  $\text{Na}_2\text{O}$  0,01–0,8% i  $\text{K}_2\text{O}$  0,01–0,7%. Badania wykazały, że w przypadku oznaczania bezpośrednio w roztworach cementów przygotowanych według PN-EN 196-21:1997 otrzymujemy wyniki zaniżone o około 30%.

Zastosowanie rozcieńczenia próbki pozwala na zmniejszenie wpływu składników matrycy i pozwala uzyskać lepszą powtarzalność wyników. W badaniach powtarzalności przeprowadzonych dla czterech różnych typów cementu względne odchylenie standardowe powtarzalności wyniosło od 3% do 7,3% [9].

Badania potwierdziły przydatność techniki absorpcji atomowej jako alternatywy dla fotometrii płomieniowej, stanowiącej metodę normową, zwłaszcza że jej znacznie wyższa czułość pozwala na oznaczanie z większą dokładnością niskich zawartości alkaliów. Badania wykazały również, że zastosowanie mineralizacji mikrofalowej do rozkładu próbek cementu pozwala na całkowity rozkład wszystkich rodzajów cementu, znacznie skraca czas analizy i umożliwia zmniejszenie możliwości zanieczyszczenia próbek w trakcie ich rozkładu (tablica 5).

### 3.4. Wyciągi wodne i ekstrakty

W zależności od przyjętych wymagań można oznaczać zawartość bezwzględną metali w wyrobie, jak również zdolność do uwalniania ich z badanego wyrobu do środowiska w warunkach naturalnego użytkowania. Zdolność ta zarówno w literaturze jak i w normach jest określana w bardzo różny sposób. Spotykamy pojęcie migracji, ekstrakcji, uwalniania bądź wymywania. Dotyczy to wyrobów mających bezpośredni kontakt z człowiekiem lub ze środowiskiem naturalnym. W tym zakresie wśród norm obecnie obowiązujących znajdują się normy dotyczące: uwalniania ołowiu i kadmu z płytek szklawionych [10], oznaczania metali toksycznych ekstrahowanych kwasem solnym z wyrobów lakierowych [11], oznaczania migracji metali ciężkich z tapet w zwoikach [12], oznaczanie migracji z rur i kształtek z tworzyw sztucznych [13] oraz badania ekstrakcji ołowiu i cyny z rur z niezmiękzonego PVC do wody pitnej [14]. Norma PN-EN 12620:2004 *Kruszywa do betonu* jako jedną z cech kruszywa do znakowania znakiem CE wymienia uwalniane metale ciężkie. Norma nie podaje ani metodyki badań, ani kryteriów oceny. Jako wartości odniesienia do oceny poziomu stężeń w wyciągach wodnych z kruszyw można przyjąć dopuszczalne stężenia metali ciężkich w oczyszczonych ściekach przemysłowych, które mogą być wprowadzane do wód lub do ziemi, określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [15].

Wymienione normy określają warunki badania procesów uwalniania metali ciężkich z zawierających je wyrobów z zastosowaniem płynów modelowych, odpowiadających warunkom naturalnego użytkowania. Przykładowo do badania migracji metali ciężkich z tapet w zwoikach stosuje się roztwór kwasu solnego o stężeniu 0,07 mola, a proces wymywania jest prowadzony w temperaturze 37°C, co ma odzwierciedlać oddziaływanie wyrobów w przypadku połknięcia. W badaniach nad uwalnianiem ołowiu i kadmu z płytek szklawionych płynem modelowym jest 4-procentowy roztwór kwasu octowego. W przy-



padku badań uwalniania metali ciężkich z kruszyw do betonu płynem do przygotowywania wyciągu jest woda.

Normy nie podają często metodyki oznaczania stężenia metali w otrzymanych roztworach. Wymieniają zalecane techniki analityczne, ewentualnie wymagania dotyczące oznaczalności metody analitycznej. Technika wymieniana w normach lub zalecaną jest najczęściej absorpcyjna spektrometria atomowa.

W Zakładzie Ochrony Środowiska ITB została opracowana procedura badawcza oznaczania metali ciężkich w wyrobach budowlanych, wyciągach i ekstraktach metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z zastosowaniem techniki płomieniowej i elektrotermicznej. Procedura określa ogólne warunki oznaczania zawartości miedzi, kadmu, chromu, niklu, ołowiu i cynku w roztworach oraz sposób ich zastosowania do:

- oznaczania miedzi, cynku i chromu w drewnie impregnowanym i środkach ochrony drewna,
- uwalniania metali ciężkich (kadmu, cynku, chromu, ołowiu, niklu, miedzi) z kruszyw,
- badania migracji metali z tapet w zwoikach.

Sposób przygotowania próbek do badań określają odpowiednie normy: dla kruszyw PN-EN 1744-3:2004, dla tapet w zwoikach PN-EN 12149:2000. W przypadku drewna zaimpregnowanego i środków ochrony drewna są to procedury opracowane w laboratorium.

Przeprowadzono również badania uwalniania metali ciężkich z kruszyw naturalnych. Zakres badań obejmował przygotowanie wyciągu wodnego z badanej próbki i oznaczenie w przygotowanym wyciągu zawartości miedzi, kadmu, ołowiu, chromu, niklu i cynku. Przedmiotem badań były dwa rodzaje kruszywa oraz piasek rzeczny. W wyniku badań nie stwierdzono uwalniania metali ciężkich z badanych kruszyw. Stężenie metali w wyciągach wodnych było poniżej oznaczalności. Dotychczasowe wyniki wskazują, że w przypadku kruszyw naturalnych nie występuje niebezpieczeństwo uwalniania metali ciężkich.

## 4. Podsumowanie

W ramach prac statutowych prowadzonych w Zakładzie Ochrony Środowiska ITB wykonano badania nad wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) do oznaczania zawartości metali w wyrobach budowlanych. Metodę zastosowano do oznaczania metali ciężkich w wyrobach z polichlorku winylu, środkach ochrony drewna, drewnie zaimpregnowanym, a także w badaniach uwalniania metali ciężkich z kruszyw naturalnych oraz do oznaczania alkaliów w cemencie. Uzyskano wysoką dokładność i odtwarzalność w oznaczaniu, a wykorzystanie technik atomizacji płomieniowej i elektrotermicznej umożliwiło oznaczanie metali w badanych wyrobach w szerokim zakresie stężeń, w tym również w przypadku ilości śladowych.

Badania możliwości oznaczania alkaliów w cemencie z zastosowaniem metody absorpcji atomowej potwierdziły jej przydatność jako alternatywy dla fotometrii płomieniowej, stanowiącej metodę normową, zwłaszcza że jej znacznie wyższa czułość pozwala na oznaczanie z większą dokładnością niskich zawartości alkaliów.

W wyniku przeprowadzonych prac przygotowano procedury badawcze dla Laboratorium Badań Zanieczyszczeń Chemicznych i Pyłowych: procedurę oznaczania zawartości

ołowiu i kadmu w wyrobach z PVC oraz procedurę oznaczania chromu, kadmu, niklu, cynku, ołowiu i miedzi w wyrobach, wyciągach i ekstraktach, stosowaną do badania drewna zaimpregnowanego i środków ochrony drewna oraz procesów migracji metali z kruszywy i tapet w zwoikach.

Opracowane procedury umożliwiają prowadzenie badań kontrolnych w zakresie spełnienia określonych w odpowiednich przepisach wymagań związanych z obecnością metali w tych wyrobach.

## Bibliografia

- [1] Welz B., Sperling M.: Atomic Absorption Spectrometry, Third Completely Revised Edition. Wyd. WILEY-VCH
- [2] Zarządzenie MZIOS z dnia 12.03.1996 roku w sprawie dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia wydzielanych przez materiały budowlane, urządzenia i elementy wyposażenia w pomieszczeniach przeznaczonych na pobyt ludzi (Monitor Polski 1996, nr 19, poz. 231)
- [3] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 5 lipca 2004 r. w sprawie ograniczeń, zakazów lub warunków produkcji, obrotu lub stosowania substancji niebezpiecznych i preparatów niebezpiecznych oraz zawierających je produktów (Dz. U. 2004, nr 168, poz. 1762)
- [4] PN-EN 233:2002 Tapety w zwoikach. Wymagania dotyczące gotowych tapet papierowych, winylowych i z tworzyw sztucznych
- [5] PN-EN 234:2002 Tapety w zwoikach. Wymagania dla tapet przeznaczonych do dalszego uszlachetniania
- [6] Polichlorek winylu. *Rynek Chemiczny*, 5, 2002, s. 20–22
- [7] The risk to health and environment by Cadmium used as coloring agents or stabilizers in Polymers and for Metal Plating. Final Report prepared for the European Commission, DG Enterprise by Risk & Policy Analyst Limited 2001
- [8] Risk to health and the environment related to the use of lead in Products. TNO Report prepared for the European Commission, DG Enterprise, September 2001
- [9] Deptuła H.: Oznaczanie zawartości alkaliów w cementach metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej. XVI Ogólnopolska Interdyscyplinarna Konferencja Naukowo-Techniczna „Ekologia a budownictwo”, Bielsko-Biała 2004
- [10] PN-EN ISO 10545-15:1999 Płyty i płytki ceramiczne. Oznaczanie uwalnianego ołowiu i kadmu z płytek szklawionych
- [11] PN-86/C-81549-13 Wyroby lakierowe. Oznaczanie zawartości metali toksycznych ekstrahowalnych kwasem solnym – oznaczanie zawartości kadmu
- [12] PN-EN 12149:2000 Tapety w zwoikach – oznaczanie migracji metali ciężkich i innych określonych pierwiastków oraz chlorku winylu i wydzielającego się formaldehydu
- [13] Systemy przewodów rurowych z tworzyw sztucznych do przesyłania wody pitnej. Ocena migracji składników. Oznaczanie migracji z rur i kształtek z tworzyw sztucznych
- [14] PN-ISO 3144:1998 Rury z niezmiękczonego PVC do przesyłania wody pitnej. Metoda badania ekstrakcji ołowiu i cyny
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. 2004 nr 168, poz. 1763)

## APPLICATION OF ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY IN DETERMINATION OF METALS IN CONSTRUCTION PRODUCTS

### Summary

Heavy metals and their compounds are present in building materials as natural component or additive (pigments, stabilizers, antifouling agents). Some of them like Cd, Pb, Cr, As, Hg are classified as toxic, carcinogenic or dangerous for environment. In order to protect the environment and human health the use of toxic metals is regulated or restricted. The paper presents the results of laboratory tests of determination of metals in PVC products, wood preservatives and treated wood, cement and aggregates by means of atomic absorption spectrometry. Microwave digestion was used as sample preparation technique.

*Praca wpłynęła do Redakcji 14 VI 2006*