
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 19
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok VII

Warszawa–Opole 2014

GRZEGORZ BAJOREK*
BOLESŁAW KALUKIN**
MARTA KIERNIA-HNAT***

Instrumentalne metody analiz chemicznych materiałów budowlanych w ujęciu normowym

Słowa kluczowe: instrumentalne badania chemiczne, materiały budowlane.

Badania materiałów budowlanych obejmują szereg oznaczeń parametrów fizycznych i chemicznych. Badania chemiczne dotyczące składników betonu: cementu, kruszywa, popiołu czy wody zarobowej opierały się w większości na analizach klasycznych. Od 2013 r. zostały jako obowiązujące wprowadzone nowe normy, które wskazują na możliwość zastosowania instrumentalnych analiz chemicznych będących metodami alternatywnymi. W szczególności tyczy się to normy PN-EN 196-2:2013-11 – Metody badania cementu. Część 2 – Analiza chemiczna cementu, która funkcjonuje również jako opis metodyki badań popiołów czy wody zarobowej. Wykorzystanie instrumentalnych metod analitycznych jako wzorcowych napotyka jednak przeszkody w postaci braku walidacji względem metod referencyjnych. Nie można więc posiłkować się nimi jako metodami badawczymi będącymi podstawą np. ekspertyz sądowych. Będąc analizami o dużo niższych granicach oznaczalności, dokładniejszymi i na pewnych etapach eliminującymi błąd ludzki, nie są one w pełni wykorzystywane.

W artykule omówiono instrumentalne metody analityczne, funkcjonujące jako alternatywne metody badawcze materiałów budowlanych w obowiązujących normach. Wskazano i opisano inne metody, których zastosowanie jest możliwe w badaniach chemicznych. W podsumowaniu zaproponowano cykl porównań międzylaboratoryjnych, których celem jest nadanie instrumentalnym metodom analizy chemicznej statusu metod wzorcowych.

* Dr inż., Politechnika Rzeszowska, Centrum Technologiczne Budownictwa przy Politechnice Rzeszowskiej, g.bajorek@ctb-prz.pl

** Mgr inż., Centrum Technologiczne Budownictwa przy Politechnice Rzeszowskiej, engg@intertia.eu

*** Mgr inż., Centrum Technologiczne Budownictwa przy Politechnice Rzeszowskiej, m.kiernia@ctb-prz.pl

1. Wprowadzenie

Chemia analityczna, jako samodzielna dyscyplina naukowa, rozwija metody i narzędzia pozwalające na uzyskanie informacji o składzie materiałów poddawanych analizie. Odpowiadając na pytania: co?, gdzie?, ile?, w jakiej postaci?, korzysta się z wielu dziedzin nauki. Jest to więc nauka interdyscyplinarna. Prowadzone badania pozwalają dostarczyć informacji nie tylko o składzie układów materialnych, ale również o przemianach w nich zachodzących, anizotropii czy specjacji [1].

Biorąc pod uwagę szerokie zastosowanie chemii analitycznej, pewne cechy przeprowadzanych badań są wspólne dla wszystkich dziedzin. Podstawowe pytania formułowane dla każdego badania powinny dotyczyć:

- składu, czyli co należy oznaczyć i jaka ma być dokładność oznaczenia oraz czy w próbce mogą być obecne składniki przeszkadzające w oznaczeniu;
- ilości materiału potrzebnego do przeprowadzenia badania, biorąc pod uwagę próbki rozjemcze;
- niezbędnego instrumentarium;
- wiarygodności uzyskanych wyników i metod jej weryfikacji.

Otrzymane odpowiedzi pozwalają na uzyskanie reprezentatywnej próbki analitycznej, co jest kluczem do sukcesu badawczego [2].

Materiały budowlane i ich parametry techniczne zmieniały się na przestrzeni lat. Coraz bardziej zaawansowane konstrukcje oraz wymagania ekonomiczne czy środowiskowe są motorem działań badawczych. Więcej uwagi poświęca się powtórnemu wykorzystaniu materiałów. Efektem takiego podejścia jest konieczność posiłkowania się nowoczesnym instrumentarium, by jak najdokładniej poznać właściwości fizykochemiczne nowych i przetwarzanych składników oraz produktów podlegających wbudowaniu.

Znormalizowane procedury badawcze mają na celu jednoznaczną ocenę właściwości materiałowych [3].

W zakresie analiz chemicznych składników betonu funkcjonują jako obowiązujące normy dla cementu i kruszyw. Procedury badawcze dla wody zarobowej czy popiołu lotnego odwołują się do oznaczeń opisanych w normie PN-EN 196-2:2013-11 – Metody badania cementu. Część 2 – Analiza chemiczna cementu [4].

Śledząc ewolucję metod badawczych, można zauważyć proces wdrażania nowoczesnych analiz instrumentalnych. Jest to związane z dostępem do nowych technologii i lepszej aparatury. Czy można więc zastąpić niektóre z analiz klasycznych metodami instrumentalnymi oraz czy tym drugim nadać status wzorcowych?

2. Normowe chemiczne analizy instrumentalne

Nieemożliwym jest wyczerpanie tematu analiz chemicznych w tak krótkim artykule, stąd autorzy skupili się jedynie na przykładach ich zastosowania dla podstawowych składników betonu. Szeroko prowadzone prace nad badaniem samego betonu jako materiałem konstrukcyjnym również uwzględniają oznaczanie właściwości chemicznych. Jednakże norma PN-EN 206-1:2003 – Beton. Część 1 – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność [5], celem określenia wymagań chemicznych, bazuje na badaniach składników.

3. Badania chemiczne kruszyw do betonu

Kruszywa, będąc składnikiem stanowiącym ok. 70% masy mieszanki betonowej, podlegają badaniom chemicznym zgodnie z PN-EN 1744-1+A1:2013-05 – Badania chemicznych właściwości kruszyw. Część 1 – Analiza chemiczna [6]. Jednym ze składników mających wpływ na trwałość betonu są jony chlorkowe. Od roku 2000, kiedy wprowadzona została europejska norma, procedurą zalecaną jest metoda Volharda (oznaczenie to funkcjonowało również we wcześniejszej polskiej normie). Polega ona na miareczkowaniu, a punkt końcowy określany jest na podstawie zmiany barwy roztworu. Funkcjonuje również metoda alternatywna – miareczkowanie potencjometryczne, która polega na rejestracji zmian pH badanego roztworu i dzięki temu możliwe jest dokładne wyznaczenie punktu końcowego miareczkowania [6].

Potencjometria jest jedną z najstarszych metod instrumentalnych w analizie chemicznej, której podstawy opracowali L. Galvani, C.A. Volta, J.W. Gibbs i W. Nernst [1]. To metoda analizy elektrochemicznej, polega na pomiarze siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa zbudowanego z dwóch elektrod zanurzonych w badanym roztworze, przy zerowym prądzie Faradaya. Obecnie na rynku dostępne są elektrody jonoselektywne, dzięki którym analizy są bardziej precyzyjne [1].

Choć zastosowanie metod potencjometrycznych wiąże się z trudnościami wynikającymi z występowania jonów zakłócających, np.: bromki, jodki, siarczki, to zastosowanie elektrod jonoselektywnych pozwala na precyzyjne oznaczenie zawartości chlorków w roztworach [7].

Oznaczanie zawartości wolnego wapna w żużlu stalowniczym, zgodnie z PN-EN 1744-1+A1:2013-05 – Badania chemicznych właściwości kruszyw. Część 1 – Analiza chemiczna [6], może być wykonywane nie tylko metodami miareczkowania, lecz także potencjometrycznymi. A od 2010 r., kiedy nastąpiła aktualizacja normy PN-EN 1744-1:2000, również metodą dyfrakcji rentgenowskiej – XRD.

Dyfrakcja rentgenowska (XRD – X-ray diffraction) wykorzystywana jest w analizie substancji krystalicznych głównie do określania ich składu fazowego.

Uzyskiwane dyfraktogramy stanowią wykresy, które przedstawiają zależność intensywności refleksów dyfrakcyjnych od kątów ugięcia promieniowania rentgenowskiego 2Θ lub odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} . Dyfraktogram jest indywidualny dla każdej struktury i stanowi charakterystyczny obraz dyfrakcyjny danej fazy o określonym upakowaniu. Obraz dyfrakcyjny pozostaje taki sam dla substancji w stanie czystym, jak i w przypadku jej występowania w mieszaninie. Pozwala to na analizę składu próbki z możliwością określenia fazy, w jakiej występuje dana substancja [8].

Oznaczenie zawartości siarki całkowitej zgodnie z rozdziałem 11 – PN-EN 1744-1 + A1:2013-05 [6] metodą klasyczną zastąpić można alternatywną, instrumentalną analizą spektrometrii w podczerwieni. Próbka jest spalana w piecu wysokotemperaturowym, a emitowane promieniowanie podlega detekcji. Wynik jest bezpośrednio odczytywany z układu przetwarzania danych. Metoda alternatywna jest gwarancją dokładniejszego oznaczenia, biorąc pod uwagę czasochłonność metody referencyjnej (grawimetrycznej), możliwości utraty składników analitu (roztwarzanie próbki metodą otwartą) oraz czynnik ludzki.

4. Badania chemiczne wody zarobowej

W zakresie instrumentalnej analizy chemicznej szerokie możliwości doboru metody badawczej pozostawia norma PN-EN 1008:2004 – Woda zarobowa do betonu – Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu [9]. Dokument ten dopuszcza stosowanie wody pitnej jako zarobowej, bez konieczności jakichkolwiek badań. Natomiast stosowanie wody z innych źródeł, np.: odzyskanej z procesów produkcji betonu, czy naturalnej powierzchniowej, powinno być poprzedzone wykonaniem badań. W ich zakresie, oprócz podstawowej analizy organoleptycznej, mieści się oznaczenie zawartości chlorków, siarczanów, alkaliów, azotanów, fosforanów, ołowiu i cynku.

Obecnie w analizach chemicznych dostępne jest instrumentarium pozwalające na oznaczenie tych składników w trakcie jednego badania. W zależności od wyposażenia laboratorium do dyspozycji są np.: metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS), czy atomowej spektrometrii emisyjnej (AES). Skraca to czas badania i pozwala uzyskać precyzyjne wyniki. Jednak stosowanie takich rozwiązań wymaga wykazania, że dają one równoważne wyniki z uzyskanymi drogą opisaną w metodach referencyjnych. Również w przypadkach wątpliwych stosować należy tylko procedury powołane [9]. Ale jednocześnie metodę AAS przyjęto jako wzorcową do badania zawartości alkaliów w domieszkach do betonu według PN-EN 480-12:2008 – Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu – Metody badań. Część 12 – Oznaczanie zawartości alkaliów w domieszkach [10].

5. Badania chemiczne cementu

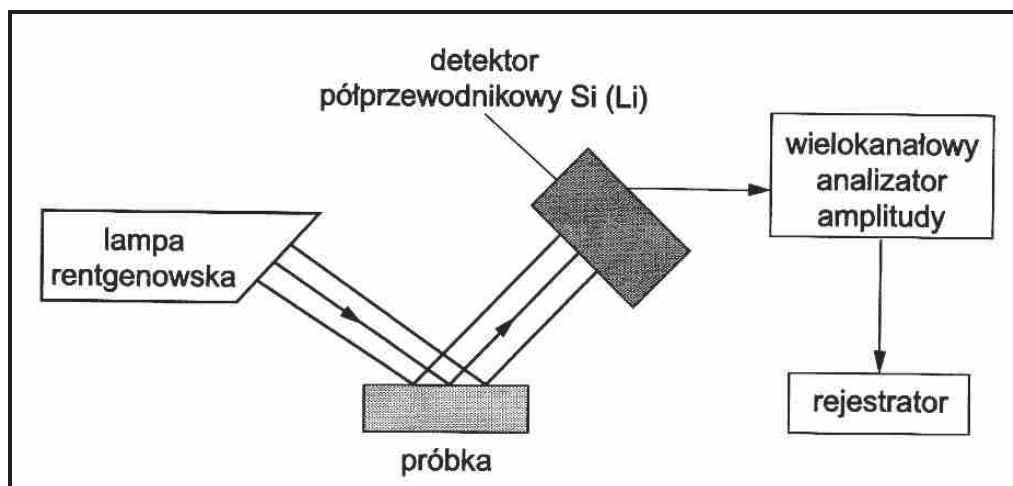
Cement, będąc składnikiem odgrywającym znaczącą rolę w produkcji betonu, podlega ścisłej kontroli już na etapie jego wytwarzania. W cementowniach, gdzie badania wykonywane są cyklicznie, w kontroli jakości produktu stosowane są instrumentalne analizy chemiczne. Niektóre z wymaganych oznaczeń, zgodnych z PN-EN 196-2:2013-11 – Metody badania cementu. Część 2 – Analiza chemiczna cementu [11], już w poprzednich edycjach normy wiązały się z koniecznością posiadania odpowiednich urządzeń. Do wykonania oznaczenia zawartości alkaliów metodą wzorcową (niezmieniona jeszcze od czasu kiedy funkcjonowała norma PN-EN 196-21:1997 – Metody badania cementu – Oznaczanie zawartości chlorków, dwutlenku węgla i alkaliów w cemencie) potrzebne są: palnik zasilany butanem, ale również aparatura do pomiaru intensywności promieniowania – spektrofotometr [4].

Już w PN-EN 196-2:2006 – Metody badania cementu. Część 2 – Analiza chemiczna cementu [11] – wskazywana jest możliwość zastosowania metody AAS lub podobnych metod alternatywnych, ale pod warunkiem wzorcowania ich według metod zalecanych. Natomiast wykorzystanie fluorescencji rentgenowskiej (XRF) było przedmiotem prac normalizacyjnych, co zostało wprowadzone nowelizacją z 2013 r. [4].

Oznaczenia bazujące na alternatywnej metodzie XRF stosowane są do oznaczania: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , K_2O , Na_2O , TiO_2 , P_2O_5 , Mn_2O_3 , SrO , Cl i Br . Ich wykorzystanie dozwolone jest pod warunkiem porównania z metodami wzorcowymi. Stanowią one równoważne do metod wzorcowych oznaczenia, ale brak jest jeszcze walidacji dla celów oceny zgodności oraz przypadków spornych [4].

Promieniowanie charakterystyczne jest informacją ściśle przypisaną do atomów pierwiastka, z których zbudowana jest antykatoda [1].

Fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska (XRF) jest jedną z metod spektroskopii atomowej, wykorzystywaną w analizie ilościowej i jakościowej pierwiastków. Zwana metodą wtórnej emisji promieni rentgenowskich, opiera się na pomiarze widm powstałych w wyniku wzbudzenia próbki wysokoenergetycznym promieniowaniem rentgenowskim. Każdy pierwiastek w próbce emituje charakterystyczne promieniowanie, które po rozszczepieniu stanowi podstawę analizy jakościowej i ilościowej. Metodą XRF można analizować ciecze, proszki i ciała stałe. Posiada ona dobrą selektywność (rozdziół pików różnych pierwiastków w widmie) i niską granicę oznaczalności – 10^{-9} g substancji w próbkach o masie ok. 0,1 g [1–2].



Ryc. 1. Zasada działania fluorescencyjnego spektrometru rentgenowskiego [1]

Głównym problemem podczas analiz z wykorzystaniem metod instrumentalnych jest odpowiednie przygotowanie próbki analitycznej [1]. Stąd w normie PN-EN 196-2:2013-11 [4] podano szczegółowe instrukcje dotyczące jakości próbki analitycznej oraz materiałów kalibracyjnych.

6. Podsumowanie

Wraz z rozwojem technologicznym zmienia się również podejście instytucji normalizujących do stosowanych metod badawczych. Wprowadzane zostają jako alternatywne metody wykorzystujące nowoczesne urządzenia. Zalety stosowania instrumentalnych metod widoczne są szczególnie podczas analizy śladów (zawartość pierwiastka oznaczanego poniżej 0,01%). W analizach chemicznych materiałów budowlanych, takich jak cement, kruszywa czy popioły lotne, głównym problemem badawczym jest uzyskanie reprezentatywnej próbki. Dlatego założenia normowe dotyczą sposobu przygotowania analitów. Natomiast w laboratoriach badawczych, zajmujących się głównie analizami chemicznymi, stosowane są również urządzenia do roztwarzania próbek, działające w układzie zamkniętym (reaktory mikrofalowe). Zaletą takich metod jest brak utraty lotnych produktów reakcji. Rekomendowane są również certyfikowane materiały wzorcowe (CRM) do sporządzania krzywych kalibracyjnych. Z analitycznego punktu widzenia istota stosowania tych metod nie tkwi więc w sprzeczności. Innym problemem są aspekty ekonomiczne. Klasyczne oznaczenia chemiczne są dużo tańsze w przypadkach małej ilości wykonywanych badań. Jednak instrumentalne metody analizy chemicznej powinny być walidowane z oznaczeniami wzorcowymi. Nadanie im statusu referencyjnych powinno być poprzedzone porównaniami międzylaboratoryjnymi w minimum 15 jednostkach badawczych, ma-

jących możliwość wykonania analiz metodami wzorcowymi i alternatywnymi. Zakres badań powinien obejmować również wyznaczenie granic powtarzalności i odtwarzalności. Stosowanie referencyjnych materiałów wzorcowych (CRM) powinno być obowiązkowe w przypadkach wykorzystywania tych analiz jako podstawa opinii i ekspertyz.

W przytoczonych badaniach domieszek do betonu instrumentalna analiza metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej uzyskała status wzorcowej, natomiast jako alternatywną norma podaje użycie odpowiednio skalibrowanego fotometru płomieniowego [10].

Nowoczesna aparatura oraz metodyka matematycznej i/lub chemicznej korekcji sygnału analitycznego pozwala na uzyskanie precyzyjnego wyniku. Stąd ocena materiału na podstawie oznaczeń wykonanych metodami instrumentalnymi, nawet w przypadkach spornych, jest jak najbardziej słuszna.

Literatura

- [1] S z c z e p a n i a k W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, wyd. 5, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [2] K e a l e y D., H a i n e s P.J., *Chemia analityczna – krótkie wykłady*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.
- [3] *Budownictwo ogólne*, t. 1: *Materiały i wyroby budowlane*, pod kier. B. Stefańczyka, Wydawnictwo „Arkady”, Warszawa 2010.
- [4] PN-EN 196-2:2013-11 – Metody badania cementu. Część 2 – Analiza chemiczna cementu.
- [5] PN-EN 206-1:2003 – Beton. Część 1 – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [6] PN-EN 1744-1+A1:2013-05 – Badania chemicznych właściwości kruszyw. Część 1 – Analiza chemiczna.
- [7] S o ł t y s i k B., B o d z e k - K o c h e l M., *Elektroda srebrowo-siarczkowa jako alternatywa dla klasycznych metod miareczkowych oznaczania zawartości chlorków w ściekach*, „Analityka – Nauka i Praktyka” 2014, nr 1, s. 44.
- [8] http://kckizw.ceramika.agh.edu.pl/Tresc/Dydaktyka/Obieralne/Dyfrakcja_Rentgenowska_anal/WykladXRD9_2010a.pdf (12.03.2014).
- [9] PN-EN 1008:2004 – Woda zarobowa do betonu – Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu.
- [10] PN-EN 480-12:2008 – Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu – Metody badań. Część 12 – Oznaczanie zawartości alkaliów w domieszkach.
- [11] PN-EN 196-2:2006 – Metody badania cementu. Część 2 – Analiza chemiczna cementu.

*GRZEGORZ BAJOREK
BOLESŁAW KALUKIN
MARTA KIERNIA-HNAT*

INSTRUMENTAL METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS OF CONSTRUCTION MATERIALS ACCORDING STANDARD

Keywords: instrumental methods of chemical analysis, construction materials.

Tests of building materials include determinations of physical and chemical parameters. Tests of components of concrete: cement, aggregates, fly ash for concrete or processing water for concrete based on classical analysis. In 2013, new standards were introduced that indicate the possibility of instrumental chemical analysis, as alternative methods. In particular, this applies to PN-EN 196-2:2013-11 – Methods of testing cement. Part 2: Chemical analysis of cement, which describes the test methods for fly ash for concrete or processing water for concrete. Instrumental analytical methods are not standard, because they are not validated against the reference methods. This means there is no possibility of their use as test methods for judicial expertise. The analysis methods with much lower limits of quantitative determination and that can eliminate human error are not fully utilized.

The paper discusses the instrumental analytical methods, that function as an alternative test method of building materials in the existing standards. Describes another method, the use of which is possible in chemical tests. As a summary of the proposed series of interlaboratory comparisons, aimed at giving an instrumental method of chemical analysis of the status of standard methods.