

Determinación de metais pesados en diferentes tipos de PVC Comercial. XXX...

Informe elaborado a petición de XXX S.A.

Palabras clave:

PVC, Metais pesados, chumbo, XRF

Test realizado por:

Unidad de RayosX

Sección de Fluorescencia de Raios X

INDICE

1. Datos básicos
 - a. Análises requeridas
 - b. Solicitante
 - c. Mostras
2. Mostras
3. Metodoloxía
 - a. Técnica utilizada
 - b. Tratamento da mostra
4. Resultados
 - a. Elementos identificados e cuantificación
 - b. Espectros obtidos
5. Conclusións

Datos Básicos

1. Análises requeridas

Determinación de Metais Pesados, con especial interese no Chumbo (Chumbo, Pb) en diversas mostras de PVC (Policloruro de Vinilo) comercial.

2. Solicitante

Contrátanse os servizos por un representante da empresa XXX S. A. que se pon en contacto ca Universidade de Santiago de Compostela (Servizo de Fluorescencia, RIAIDT) e facilita as mostras de PVC con data XXX/XXX/2006.

RIAIDT

Mostras

As mostras recibidas -fragmentos de marcos de portas e ventanas- son láminas de PVC brancas e negras e algunhas cun recubrimento plástico por unha das caras como embellecemento imitando madeira. As dimensións son de 5 x 5 cm aproximadamente e uns 2-3 mm de grosor. Os tipos de PVC son XXX, XXX-XXX, XXX e XXX. Na Figura 1 aparecen fotografados recortes das mostras de uns 2 cm de diámetro preparadas para a análise, nas imaxes da esquerda pola cara anversa e á dereita polo reverso.

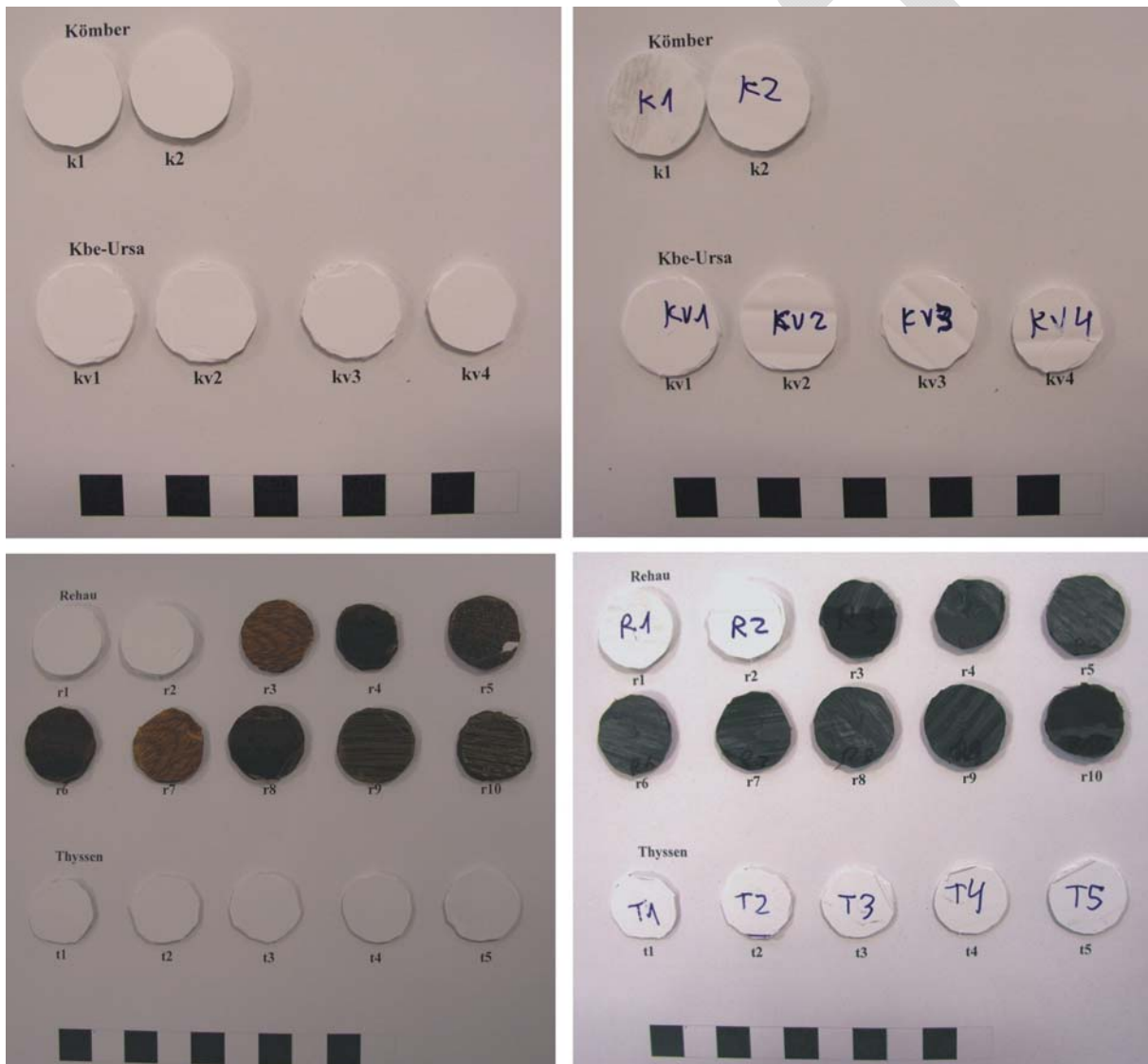


Figura 1: Fotografías das mostras de PVC analizadas. Probetas dos tiposXXX anverso e reverso.

Metodoloxía

1. Técnica Utilizada

Espectrometría de Fluorescencia de Raios X de Enerxía Dispersiva. Esta técnica permítenos identificar e tamén cuantificar os elementos químicos presentes nunca mostra dun modo preciso e practicamente sen necesidade de pretratamentos. O valor que se obtén é o contido total de elemento, sen ter en conta o seu estado químico (oxidación, enlaces, cristalinidade...). O fundamento teórico baséase na excitación que sobre os orbitais electrónicos internos dos átomos producen os Raios X que inciden na mostra, provocando excitacións electrónicas e posteriores regresos ó estado normal cunha conseguinte liberación de enerxía en forma de Raios X, característica de cada tipo atómico, o que permite discernir entre os diferentes elementos químicos. A intensidade é proporcional á cantidade de elemento presente na mostra, polo que podemos coñecer a súa concentración.

O equipo utilizado é un Espectrómetro de manufactura *USC-Dr. Andrij Cheburkin* con tubo emisor de Raios X con ánodo de Molibdeno e un detector semiconductor –refrixerado en nitróxeno líquido- de Silicio-Litio. O equipo está calibrado para mostras inorgánicas(matrices Si-Al-O) e orgánicas (matrices C-N-H-O) con patróns e estándares internacionais (NIST: *National Institute of Standards and Technology*).

Os elementos químicos detectados son todos os comprendidos na Táboa periódica entre o número atómico do Magnesio (Mg: 12) e do Uranio (U: 92). Isto abarca a tódolos Metais Pesados de maior interese, a excepción do Cadmio e o Molibdeno que non son visibles ca lonxitude de onda de emisión do ánodo deste equipo.

2. Tratamento da Mostra

A mostra é cortada en círculos duns 2 cm de diámetro sen necesidade de ter que disolver ou moer. Determínase a cara libre de recubrimento plástico, salvo en dúas analíticas que se analiza este recubrimento.

Resultados

1. Elementos identificados e cuantificación

Na táboa 1 aparecen os resultados obtidos a través desta análise para cada unha das mostras e variedades de PVC. As determinacións foron feitas pola cara que non ten ningún recubrimento, que nos informa do contido medio de elemento químico que posúe a mostra. En dúas das mostras, r3b e r4b analízase a cara que posúe o recubrimento plástico ca intención de coñecer a súa composición elemental. Os valores exprésanse para algúns elementos en porcentaxe (%) e noutros en ppm, é dicir partes por millón ou mg/Kg.

De entre todo o espectro de elementos químicos barridos por esta técnica, dun modo global, detéctanse Xofre (S), Cloro (Cl), Potasio (K), Calcio (Ca), Titanio (Ti), Vanadio (V), Cromo (Cr), Manganeso (Mn), Ferro (Fe), Níquel (Ni), Cinc (Zn), Bromo (Br), Rubidio (Rb), Estroncio (Sr), Zirconio (Zr) e Chumbo ou Chumbo (Pb).

Entre as réplicas de cada un dos tipos de PVC existe unha alta homoxeneidade para tódolos elementos, Isto é, as mostras-réplicas de cada unha das variedades son moi similares entre sí.

Tódolos tipos de PVC posúen Cloro como elemento maioritario, algo lóxico porque entra na propia composición do PVC (policloruro de vinilo). En todas elas aparece potasio, en moi baixas concentracións (salvo en Kömber), Titanio, Ferro e Cinc. O chumbo está presente en tódolos tipos, salvo en Kömber.

Comparativamente:

XXX caracterízase por valores altos de Titanio (sobre 10000 ppm) e Cinc (sobre 1000 ppm), valores medios de Calcio (1-2 %), Ferro (sobre 100 ppm), presenza de Xofre e ausencia total de Chumbo. A mostra K1 ten algo de Manganeso e Níquel.

XXX-XXX posúe valores altos de Calcio (3-4 %), Titanio (sobre XXX ppm), valores medios de Zn (200-300 ppm) e Ferro (sobre 100 ppm) e da orde do 2 % de Chumbo como media.

XXX ten valores variables de Titanio (100-10000 ppm), presenza aillada nalgunha mostra de Vanadio, Cromo, Manganeso e Zirconio (próximos ós límites de detección, da orde de unidades de ppm) e valores baixos e homoxeneos de Ca (1-2 %), Fe (sobre 90 ppm), Ni (sobre 15 ppm) e Zn (20-40 ppm). A concentración de Chumbo varía entre o 1,8 e o 2,4 %.

XXX caracterízase por uns valores altos de Titanio (6000-10000 ppm), valores variables de Calcio (oscilando entre o 1,5 e o 3,5 %), medios de Ferro (sobre 100 ppm) e XXX (100-200 ppm) e baixos de Níquel (sobre 15 ppm). Ocasionalmente aparecen trazas de Cromo, Manganeso e Rubidio. A porcentaxe de Chumbo está entre o 2,3 e o 2,5 %, sendo así o PVC que máis Chumbo posúe, xunto con algunha mostra da variedade Rheau.

Táboa 1: Análise cuantitativa de metais pesados e outros elementos químicos das mostras de PVC. d: detectado pero non cuantificable (próximo ó límite de detección); m: elemento maioritario; -: non detectado (non presente ou inferior ó límite de detección). **Límites de Detección:** S: 0,2 %; Cl.: 0,1 %; K: 0,01 %; Ca: 0,01 %; Ti: 30 ppm; V: 40 ppm; Cr: 15 ppm; Mn: 10 ppm; Fe: 5 ppm; Ni: 3 ppm; Zn: 1 ppm; Br: 0,5 ppm; Rb: 0,3 ppm; Sr: 0,5 ppm; Zr: 0,5 ppm; **Pb: 1 ppm.**

	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Br	Rb	Sr	Zr	Pb
Kómbber																
k1	d	m		1,7	9214	-	-	326	116	14	1103	2	-	7	8	-
k2	d	m		1,4	8010	-	-	-	64	-	1077	-	-	6	8	-
Kbe-Ursa																
kv1	-	m	d	3,5	10030	-	-	-	105	-	283	-	-	-	-	2,03
kv2	-	m	d	3,2	9402	-	-	-	121	-	277	-	-	-	-	1,99
kv3	-	m	d	3,9	10362	-	-	-	93	-	309	-	-	-	-	2,08
kv4	-	m	d	3,9	10370	364	-	-	103	-	314	-	-	-	-	2,08
Rehau																
r1	-	m	d	0,9	11443	-	-	-	79	-	48	-	-	-	79	2,17
r2	-	m	d	0,8	10789	-	-	-	73	-	49	-	-	-	82	2,12
r3	-	m	d	0,9	-	-	-	-	74	-	d	-	-	-	-	1,88
r4	-	m	d	1,5	101	-	-	-	83	15	d	-	-	-	-	2,13
r5	-	m	d	1,6	108	-	-	-	87	17	d	-	-	-	-	2,18
r6	-	m	d	1,9	41	d	d	-	93	18	46	-	-	-	-	2,17
r7	-	m	d	1,7	80	-	d	d	92	13	44	-	-	-	-	2,06
r8	-	m	d	1,2	-	-	-	-	74	14	d	-	-	-	-	2,12
r9	-	m	d	1,9	107	-	d	-	95	14	d	-	-	-	-	2,31
r10	-	m	d	1,9	-	-	-	-	121	-	19	-	-	-	-	2,35
r3b	-	m	d	0,1	14937	-	1270	478	291	433	203	-	-	-	-	0,99
r4b	-	m	d	-	908	-	-	-	40	3	160	-	-	-	-	0,92
Thyssen																
t1	-	m	d	2,2	7447	-	-	d	128	14	141	-	-	-	-	2,33
t2	-	m	d	3,5	9942	-	d	d	152	26	170	-	-	-	-	2,51
t3	-	m	d	3,5	10390	-	d	-	133	14	179	-	-	-	-	2,51
t4	-	m	d	2,4	7850	-	-	d	110	16	140	-	-	-	-	2,39
t5	d	m	d	1,5	5957	-	-	-	109	-	128	-	26	-	-	2,29
u	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%

Dentro da variedade **XXX** hai pezas de cor negra (r3-r10, por certo con valores baixos de Titanio – elemento químico utilizado en pigmentos brancos-) con recubrimentos de plástico. Análzase dúas destas pezas pola cara do recubrimento e vemos que o contido en chumbo é menor (probablemente detectado por transparencia do plástico ós Raios X) e vemos como se incrementa o contido en Cromo, Manganeso e Níquel, chegando na mostra r3b a 12000, 470 e 430 ppm respectivamente.

2. Espectros obtidos

Para interpretar dun modo visual estas análises presentamos os espectros dunha das mostras de cada un dos tipos de PVC analizados. Como se comentou anteriormente, a variabilidade intratipo é moi baixa polo que cada un dos espectros é representativo de cada unha das variedades analizadas. Véxanse as figuras 2 a 6.

O espectro é a pegada dactilar que deixa cada mostra ó ser irradiada con Raios X, nel aparece unha serie de picos que son característicos de cada elemento químico e a súa intensidade é proporcional á súa concentración. Identifícase cada pico co tipo de átomo que o ocasiona.

O elemento químico polo que se manifestou maior interese por parte do solicitante foi o Chumbo (Pb). Nestas figuras pódese apreciar con gran claridade os dous picos principais que evidencian irrefutablemente a presenza de Chumbo. Isto acontece en tódalas mostras analizadas, a excepción da variedade Kömber, na que non se detecta Chumbo.

Para o resto dos metais pesados, podemos asimesmo apreciar as diferencias e semellanzas nas alturas relativas dos picos según as mostras. Na táboa exposta anteriormente exprésanse quantitativamente estas magnitudes.

Kömber (k1)

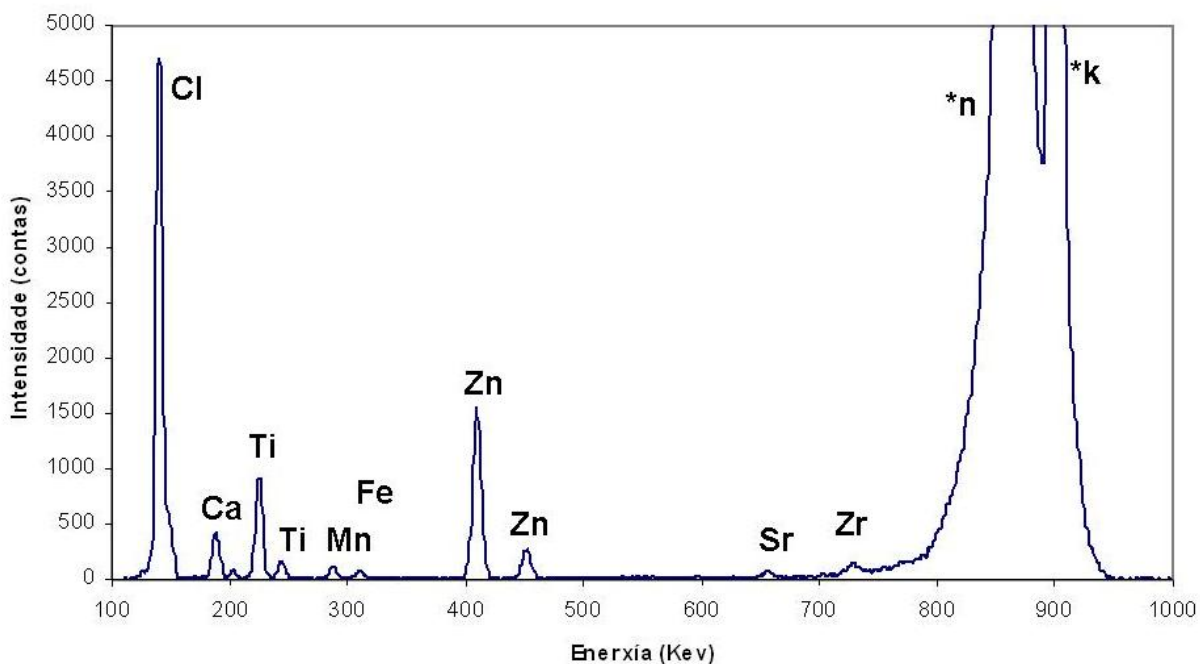


Figura 2: Espectro da mostra XXX, representativo da variedade de PVC Kömber.

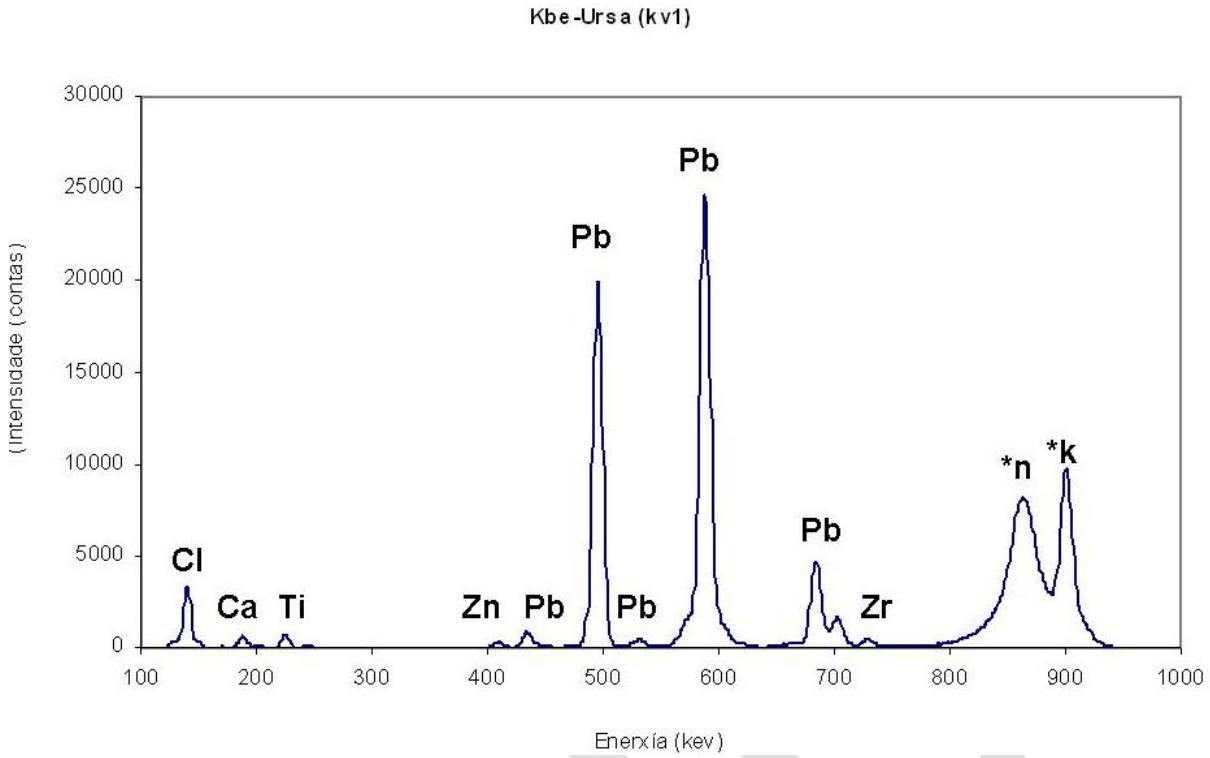


Figura 3: Espectro da mostra XXX, representativo da variedade de PVC XXX.

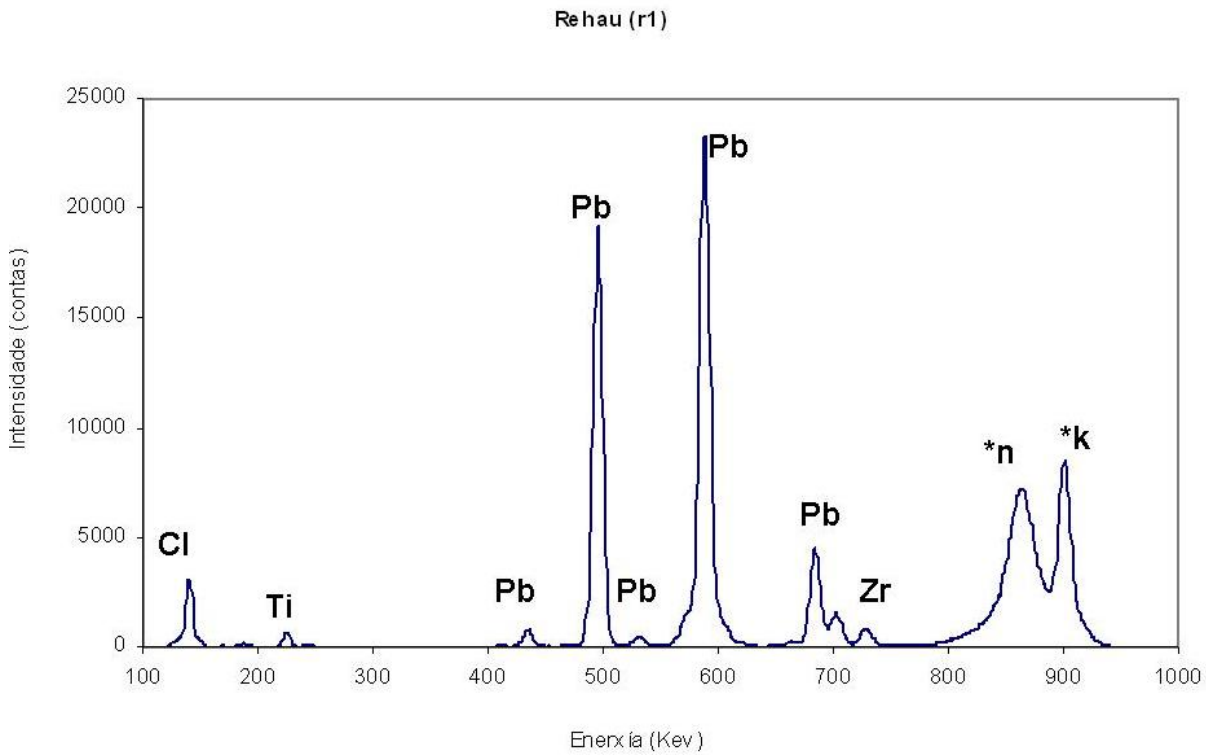


Figura 4: Espectro da mostra XXX, representativo da variedade de PVC XXX

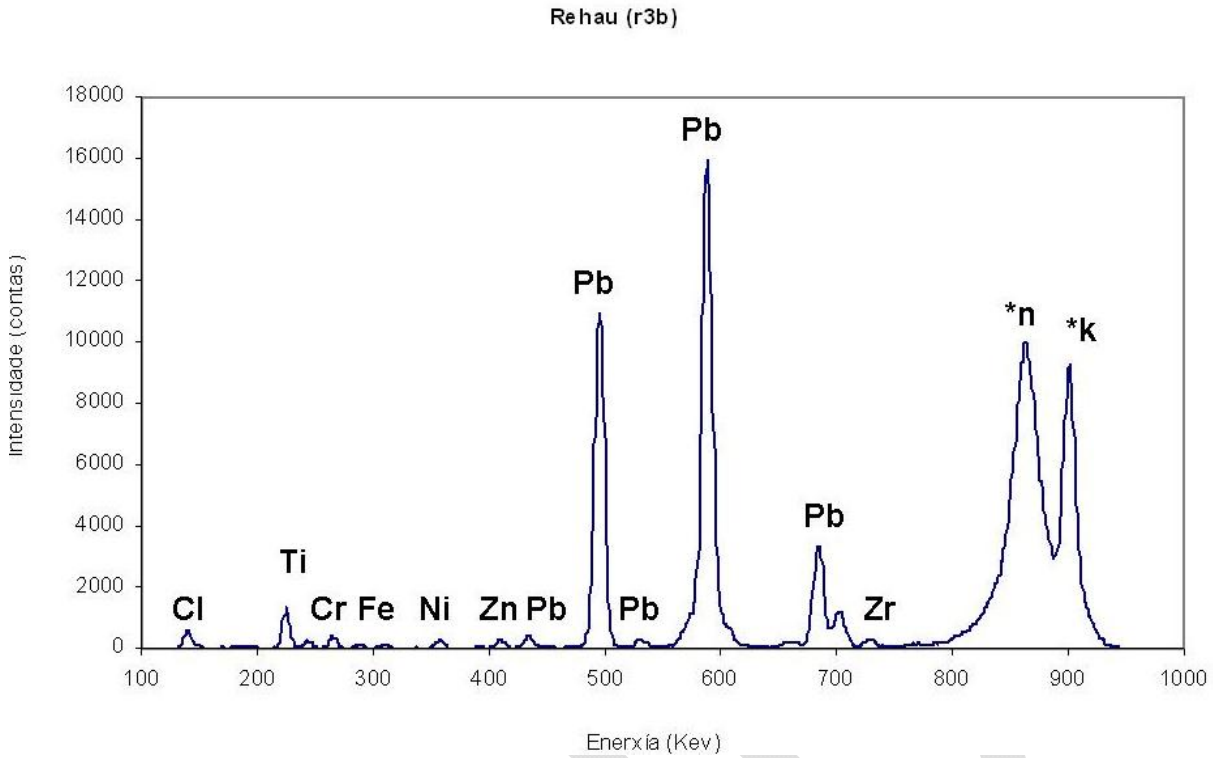


Figura 5: Espectro da mostra r3b, representativo do recubrimento da variedade de PVC Rehau

Thyssen (t1)

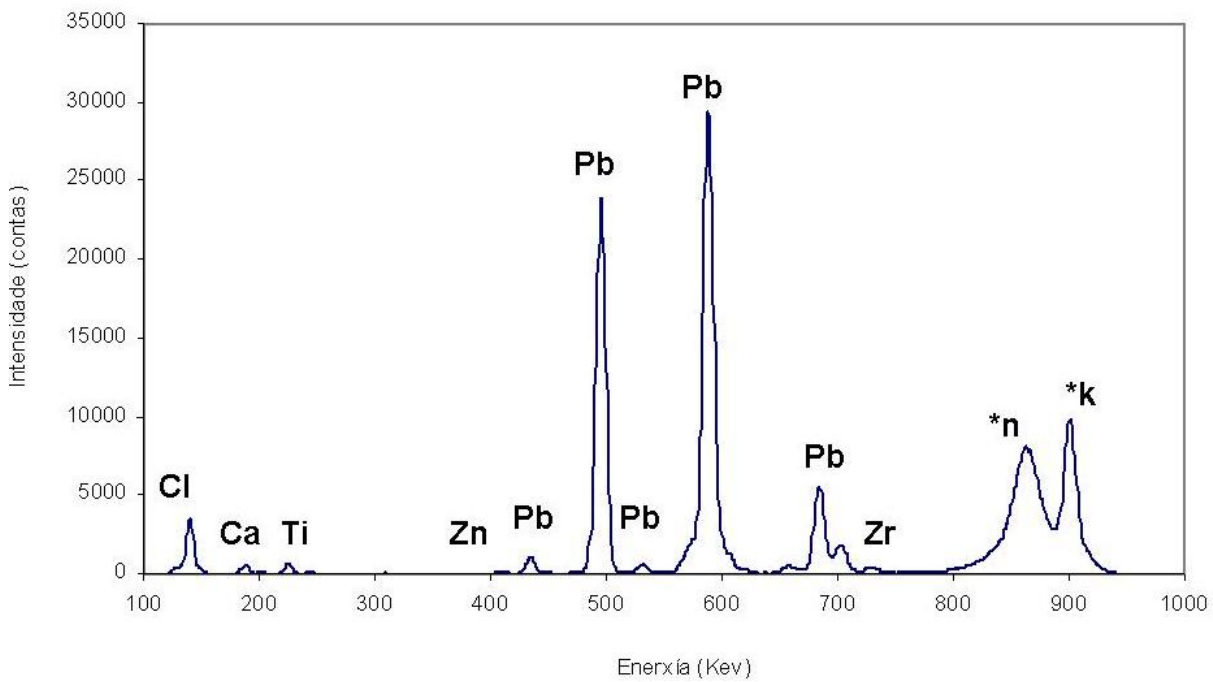


Figura 6: Espectro da mostra t1, representativo da variedade de PVC Thyssen

Conclusións

Unha vez efectuada a análise elemental a 23 mostras de catro tipos de PVC ou marcas comerciais a través dun barrido por practicamente toda a táboa periódica ca técnica espectrométrica *Fluorescencia de Raios X de Dispersión de Enerxía* podemos concluir:

1. Existe unha alta homoxenidade entre as mostras dun mesmo tipo de PVC e diferencias notables entre as variedades comerciais.
2. Todos teñen presenza de metais como Calcio, Titanio, Ferro e Cinz en cantidades apreciáveis.
3. En ocasións, nalgunhas mostras aparecen metais pesados en baixas concentracións como Vanadio, Cromo, Manganeso e Níquel, especialmente en *Rheau* e *Thyssen*.
4. O recubrimento plástico de *Rheau* é rico en Cromo, Manganeso e Níquel.
5. As variedades *Kbe-Ursa*, *Rehau* e *Thyssen* tenen presenza de Chumbo en porcentaxes que oscilan entre o 2 e o 3 %.
6. A variedade *Kömber* non te chumbo na súa composición ou o seu contido é inferior ó límite de detección da técnica que é 1 ppm (= 0,0001 %).

Santiago, a 10 de Xuño de 2006

Fdo.:

D. Óscar Lantes Suarez

Licenciado en Bioloxía

Tecnico Responsable do Servizo de Fluorescencia de Raios X

Unidade de Raios X

RIAIDT (Rede de Infraestructuras de Apoio á Investigación e ó Desenvolvemento Tecnolóxico)

Universidade de Santiago de Compostela