

METODICKÝ POKYN MŽP

pro stanovení obsahu rtuti (Hg) a kadmia (Cd) v přenosných bateriích nebo akumulátorech

1. Úvod:	1
2. Podstata zkoušky	2
2.1 Potřeby a pomůcky:	2
2.1.1 Nářadí:	2
2.1.2 Laboratorní sklo a pomůcky:	3
2.1.3 Činidla:	3
2.2 Přístroje a zařízení:	3
2.3 Demontáž článků:	3
2.3.1 Válcové články:	4
2.3.2 Knoflíkové články:	5
2.4 Rozklad článků:	5
2.4.1 Válcové články:	5
2.4.2 Knoflíkové články:	6
2.5 Vlastní měření:	6
2.5.1. Stanovení Cd metodou ICP-OES nebo AAS	6
2.5.2. Stanovení Hg jednoúčelovým analyzátozem rtuti AMA-254.	7
2.6 Výpočet obsahu Hg a Cd v člancích	7
2.7 Normy pro stanovení Hg a Cd	7

1. Úvod:

Ministerstvo životního prostředí vydává tento metodický pokyn, jehož cílem je dosažení shody postupů používaných při stanovení obsahu rtuti (Hg) a kadmia (Cd) v přenosných bateriích nebo akumulátorech. Sjednocuje postupy předúpravy vzorků pro analýzy a samotné analýzy vzorků pro potřeby zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění (dále jen „zákon“), který stanoví v § 31b výrobcům, distributorům nebo osobám, které dováží baterie a akumulátory, povinnost na požádání předložit kontrolním orgánům technickou dokumentaci prokazující dodržení podmínek stanovených v § 31a odst. 1 zákona pro uvádění baterií nebo akumulátorů na trh nebo do oběhu.

Cílem metodiky je zavedení jednotného postupu při stanovení obsahu rtuti (Hg) a kadmia (Cd) v přenosných bateriích nebo akumulátorech, zařazovaných pod položky celního sazebníku (KN 8506 10 a 8506 30) tzn.:

8506 10 – Na bázi oxidu manganičitého:

Alkalické:

8506 10 11 – – – Válcové články

8506 10 15 – – – Knoflíkové články

8506 10 19 – – – Ostatní

Ostatní:

8506 10 91 – – – Válcové články

8506 10 95 – – – Knoflíkové články

8506 10 99 – – – Ostatní

8506 30 – Na bázi oxidu rtuťnatého:

8506 30 10 – – Válcové články

8506 30 30 – – Knoflíkové články

8506 30 90 – – Ostatní

Metodický pokyn je určen pracovníkům laboratoří. Limitní hodnoty stanovené zákonem pro baterie nebo akumulátory uváděné na trh nebo do oběhu nesmí přesahovat následující hodnoty, podle § 31a zákona:

- a) Obsah rtuti v přenosných bateriích a akumulátorech 0,0005 % hm.,
- b) Obsah rtuti v knoflíkových člancích 2 % hm.,
- c) Obsah kadmia v přenosných bateriích a akumulátorech 0,002 % hm. (kromě výjimek stanovených v § 31a, odst. 2 zákona)

Pro provádění zkoušek je nutné do laboratoře dodat minimálně 3 kusy zkušebních vzorků od jedné výrobní šarže (1 ks pro vlastní zkoušku, 1 ks pro případné opakování zkoušky, 1 ks pro archivaci).

2. Podstata zkoušky

Podstatou zkoušky je mineralizace vnitřní části článku po odstranění obalu nebo jeho úpravě, v případě knoflíkových článků mineralizace celého článku včetně obalu, a následné stanovení obsahu Hg a Cd v mineralizátu.

2.1 Potřeby a pomůcky:

2.1.1 Nářadí:

Kleště

Nůž

Nůžky

Svěrák

Šroubovák

2.1.2 Laboratorní sklo a pomůcky:

Kádinky

Hodinová sklíčka

Odměrné baňky

Odměrné válce

Filtrační nálevky

Skleněné pipety

Papírové filtry (např. Filtrak 389 - 84 g/m², rychlost filtrace cca 20 s)

Vzorkovnice

2.1.3 Činidla:

HCl konc. minimální čistoty p.a.

HNO₃ konc. minimální čistoty p.a.

lučavka královská HNO₃+HCL (v poměru 1:3)

H₂O₂ p.a. (30%)

Standardní kalibrační roztok o koncentraci Cd 1000 mg/l

Standardní kalibrační roztok o koncentraci Hg 1000 mg/l

Kalibrační roztoky matričních prvků (Cr, Fe, Mn, Ni, Zn)

Destilovaná voda (stupeň čistoty č. 1 podle ČSN EN ISO 3696)

2.2 Přístroje a zařízení:

Topná deska

Analytické váhy

Digestoř

Automatické pipety s vyměnitelnými špičkami

Analyzátor rtuti (např. AMA-254)

ICP-OES spektrometr nebo AAS spektrometr

2.3 Demontáž článků:

K demontáži vnějšího obal článků se přistupuje individuálně podle typu článku.

Elektrický článek (zkušební vzorek) se zpracovává ve dvou krocích:

- V první fázi přípravy zkoušeného vzorku se mechanicky odstraní obaly. Volba postupu je závislá od konstrukčního řešení článku.

- Vnitřní část článku se po mechanickém odstranění obalu zmineralizuje. Mineralizát vnitřní části je zkoušeným vzorkem, který se podrobí chemické analýze.

Výsledek zkoušky se vztahuje na hmotnost celého zkušebního vzorku tj. hmotnost vnitřní části článku plus hmotnost obalu.

2.3.1 Válcové články

Postup demontáže článků je třeba provádět s přihlédnutím k použitému materiálu a typu článku jednotlivých výrobců. Rozebírání článků na jednotlivé komponenty je technicky velmi pracné, postačující je odstranění vnějšího obalu nebo alespoň jeho narušení (proražení) na několika místech po celém povrchu.

Obal článků většinou představuje:

- lepenka s potiskem
- tenký plech s potiskem
- plast s potiskem
- samolepicí plastová fólie s potiskem

Doporučený postup pro odstranění obalu:

Lepenkový obal zinkového kalíšku naříznout po celé délce článku ostrým nožem a článek vyjmout z obalu. V případě narušení kalíšku korozí může být oddělení obalu technicky obtížné.

Při demontáži kovových dutinek tvořících obal kalíšku je třeba nalézt dotykovou spáru. U nových a nezkorodovaných článků se spára obtížně nachází. Nejlépe se místo spáry identifikuje u horního pertlu (kladného pólu baterie). Baterii uchytit do svěráku a ostrým šroubovákem např. elektrikářským uvolnit pertl. Šroubovák zasunout do spáry pod okraj dutinky a jemným posunováním šroubováku v podélné ose uvolnit okraj dutinky po celé délce. Stejně pak uvolnit druhý podélný okraj dutinky. Po uvolnění baterie ze svěráku spáru rozšířit a článek vyjmout.

Smrštiteľné fólie se odstraňují analogickým postupem jako lepenkový obal, resp. izolační fólie u článků s kovovou dutinkou.

Samolepicí fólii je nutno strhnout.

2.3.2 Knoflíkové články

Demontáž se neprovádí.

2.4 Rozklad článků

Vlastní rozklad vzorku je možno provést dvěma způsoby, jejichž výtěžnost je srovnatelná:

- a) rozklad koncentrovanou kyselinou dusičnou s přídavkem peroxidu vodíku
- b) rozklad lučavkou královskou.

Výběr typu rozkladu je zcela na pracovníkovi laboratoře.

2.4.1 Válcové články

Celý článek zvážit s přesností na tři platné číslice a odstranit z něj obal. Poté vnitřní část článku vložit do kádinky a podle velikosti baterie postupně přidat kyselinu dusičnou (případně lučavku královskou) v množství např. 5 – 50 ml. Zde pozor! Reakce může být v některých případech velmi bouřlivá. Kádinku přikrýt hodinovým sklíčkem a ponechat reagovat za laboratorní teploty.

V případě použití kyseliny dusičné přidat po 4 hodinách 5 ml peroxidu vodíku a kádinku mírně zahřívat přibližně při 100 °C na topné desce po dobu cca 1 hodiny.

V případě použití lučavky královské probíhá rozklad za laboratorní teploty cca 12 – 16 hodin. Po odeznění bouřlivé rozkladné reakce je možné rozklad urychlit zahříváním reakční směsi na topné desce přibližně při 100 °C po dobu cca 1 hodiny (délka zahřívání závisí na průběhu reakce).

Poté nechat reakční směs zchladnout zpět na laboratorní teplotu.

Po ochlazení reakční směs v kádince opatrně naředit destilovanou vodou, převést včetně nerozpuštěného zbytku (PE těsnění, grafit) do 500 ml odměrné baňky a doplnit po rysku. Po promíchání roztok přefiltrovat přes papírový filtr do suché vzorkovnice.

Současně s rozkladem zkušebního vzorku se připraví i slepý pokus (úplný mineralizační postup bez přítomnosti vnitřní části článku).

2.4.2 Knoflíkové články

Vzhledem k použití vysoce korozně odolných materiálů při výrobě knoflíkových článků může být rozklad obtížný u některých typů, zejména větších rozměrů a hmotností.

Celý článek se zváží s přesností na tři platné číslice. Vlastní postup rozkladu je analogický válcovým článkům (bez demontáže obalu).

Vzhledem k nižší hmotnosti článků je objem přidávaných reakčních činidel i výsledný objem vzniklého roztoku menší (cca 100 ml). Množství přidávaných činidel je třeba přizpůsobit průběhu rozkladné reakce.

Filtrace není nutná, po promíchání a usazení se vzorek ředí pro analýzu.

2.5 Vlastní měření

Jako referenční analytická metoda pro stanovení kadmia je předepsána optická emisní spektrometrie. Mez stanovitelnosti musí být taková, aby rozšířená kombinovaná nejistota výsledku byla nejvýše ± 25 % relativních při koncentraci v měřeném roztoku odpovídající desetině limitní koncentrace stanovené v § 31a zákona. Pokud provozovatel zařízení použije jinou než referenční metodu; musí prokázat dodržení požadované meze stanovitelnosti, přesnosti a správnosti metody.

Jako referenční analytická metoda pro stanovení rtuti je předepsána atomová absorpční spektrometrie prováděná na přístroji AMA-254. Mez stanovitelnosti musí být taková, aby rozšířená kombinovaná nejistota výsledku byla nejvýše ± 25 % rel. při koncentraci v měřeném roztoku odpovídající desetině limitní koncentrace stanovené v § 31a zákona. Pokud provozovatel zařízení použije jinou než referenční metodu, musí prokázat dodržení požadované meze stanovitelnosti, přesnosti a správnosti metody.

2.5.1. Stanovení Cd metodou ICP-OES

Zfiltrovaný mineralizát je vhodné dále ředit podle charakteristik přístroje (např. pro válcové články 50x a pro knoflíkové 10x).

Pro kalibraci přístroje je vhodné připravit kalibrační roztok modelující matrici analyzovaných vzorků.

Příklad složení kalibračního roztoku pro válcové baterie:

Zn 200 mg/l

Mn 100 mg/l

Fe 30 mg/l

Cd 1 mg/l

HNO₃ (1 % v/v)

Poměrné zastoupení matričních prvků knoflíkových článků se liší v závislosti na typu, při měření je na toto třeba brát zřetel a kalibrační roztok přizpůsobit přídatkem matričních prvků v poměrném zastoupení.

Doporučená vlnová délka pro měření:

Stanovení Cd: 228,802 nm

Alternativně lze měření provádět rovněž metodami AAS (atomové absorpční spektrometrie).

2.5.2. Stanovení Hg jednoúčelovým analyzátozem rtuti AMA-254

Vzhledem k tomu, že některé typy knoflíkových článků mohou obsahovat až 2 % rtuti, je třeba mineralizát před vlastní analýzou naředit (až 1000x), aby se zamezilo kontaminaci přístroje.

2.6 Výpočet obsahu Hg a Cd v člancích

Výsledný obsah jednotlivých prvků se vypočítá dle následujícího vzorce:

$$x_{tot} = \frac{c \cdot V \cdot f}{10000 \cdot m}$$

x_{tot} obsah prvku ve článku včetně obalu v hm. %

c naměřená koncentrace prvku v mg/l

V celkový objem naředěného mineralizátu v ml

f ředicí faktor (ředění zfiltrovaného mineralizátu před dávkováním do stroje)

m celková hmotnost článku v g (včetně obalu)

2.7 Normy pro stanovení Hg a Cd

Stanovení kadmia:

ČSN EN ISO 11885 Stanovení 33 prvků atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem.

ČSN EN ISO 5961 Jakost vod. Stanovení Cd atomovou absorpční spektrometrií.

ČSN EN ISO 15586 Jakost vod. Stanovení stopových prvků atomovou absorpční spektrometrií s grafitovou kyvetou.

Stanovení rtuti:

ČSN 75 7440 Jakost vod. Stanovení veškeré rtuti jednoúčelovým atomovým absorpčním spektrometrem.

V Praze dne 12. března 2012

Ing. Jaromír Manhart, v.r.
pověřený řízením odboru odpadů MŽP