

RNDr. Karel Hoch, CSc.
Ing. Hana Zámečnicková
Ing. Věra Hudáková

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

Stanovení obsahu Hg aCd v přenosných bateriích

Výzkum zahájen v roce 2005 a 2006

- **ověřován postup demontáže jednotlivých typů baterií**
- **ověřovány analytické metody pro 100 % rozklad**

Původně - porovnání s požadavky, v té době, platné směrnice Rady 91/157/ES, o bateriích a akumulátorech

Později – plnění požadavků směrnice Evropského parlamentu a Rady 66/2006/EU, o bateriích a akumulátorech a odpadních bateriích a akumulátorech implementovaných do:

- Zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech – novelou č. 297/2009 Sb.
- Vyhlášky č. 170/2010 Sb., o bateriích a akumulátorech

Stanovení obsahu Hg, Cd a Pb v přenosných bateriích



Požadavky zákona č. 185/2001 Sb. - díl 3 baterie a akumulátory

§ 31a Podmínky pro uvádění baterií nebo akumulátorů na trh nebo do oběhu

Na trh nebo do oběhu je zakázáno uvádět

- a) baterie nebo akumulátory obsahující více než **0,0005 % hm. Hg**, s výjimkou knoflíkových článků s obsahem Hg nepřesahujícím **2 % hm.**, a
- b) přenosné baterie nebo akumulátory, které obsahují více než **0,002 % hm. Cd**

Výjimky: uvedení na trh před 26.9.2008, do nouzových a poplašných systémů, zdravotnické přístroje, bezšňůrové el. nástroje

Požadavky vyhlášky č. 170/2010 Sb.

§ 2

Osoba, která dováží baterie nebo akumulátory, prokazuje celnímu úřadu dodržení podmínek pro uvádění baterií nebo akumulátorů na trh nebo do oběhu předložením technické dokumentace.

Vývoz, dovoz a přeprava odpadních baterií a akumulátorů

Pro ČR je závazné Nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 1013/2006, o přepravě odpadů

seznam A přílohy V - obsahuje nebezpečné odpady jejichž vývoz je podle čl. 36 zakázán

A1170 – Netříděné odpadní baterie

A1180 – OEEZ obsahující složky jako baterie uvedené v seznamu A

seznam B přílohy V – pro tyto odpady zákaz vývozu neplatí, nejsou-li znečištěny jiným materiálem (nebezpečné vlastnosti, zabrání využití odpadů způsobem šetrným k ŽP)

B1090 - Upotřebené baterie vyhovující normě, s výjimkou baterií obsahujících olovo, kadmium nebo rtuť



Strategie vypracování nového analytického postupu - obecně

1. Mechanické předúpravy

Používají se v případě tuhých heterogenních vzorků (např. mletí, drcení, sítování, případně demontáž na zájmové komponenty ve kterých se provede vlastní stanovení).

2. Převod stanovované látky do formy, kterou je již možné stanovit vhodnou analytickou metodou.

- ❑ Převod analytu do kapalné fáze
 - extrakce
 - rozklady (např. mineralizace za zvýšené teploty a tlaku, alkalické tavení,...)
 - Chemický převod na stanovitelnou formu (např. v případě organických látek - hydrogenace, methylace,....)
- ❑ Odstraňování rušivých látek („čištění vzorku“ – filtrací, opakovanou extrakcí, selektivní sorpcí, gelovou chromatografií,....)

3. Volba vhodné analytické metody – vlastní stanovení

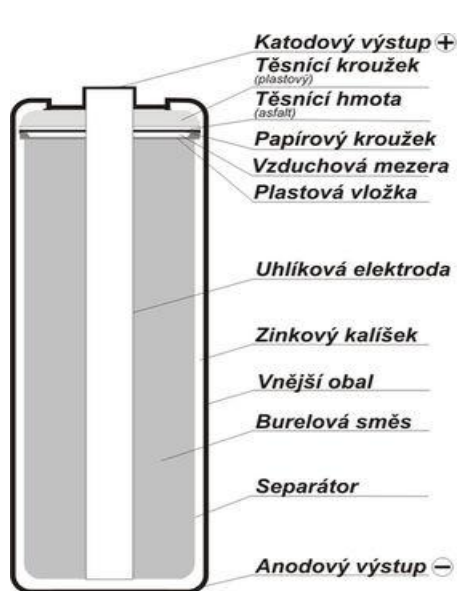
Optimalizace parametrů metody a stanovení validačních parametrů: mez detekce, mez stanovení, robustnost, opakovatelnost, nejistota,...

4. Vyhodnocení výsledků a způsob jejich uvádění

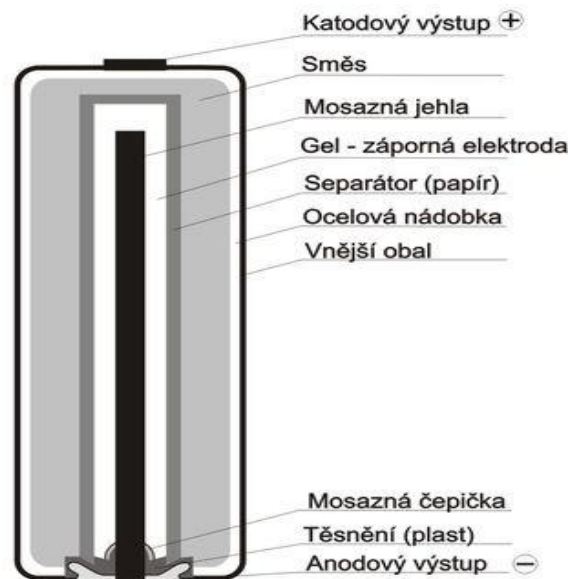
Postup stanovení obsahu Hg, Cd a Pb v přenosných bateriích

1. Demontáž vzorků baterií v závislosti na jejich konstrukčním řešení (mechanické předúpravy)

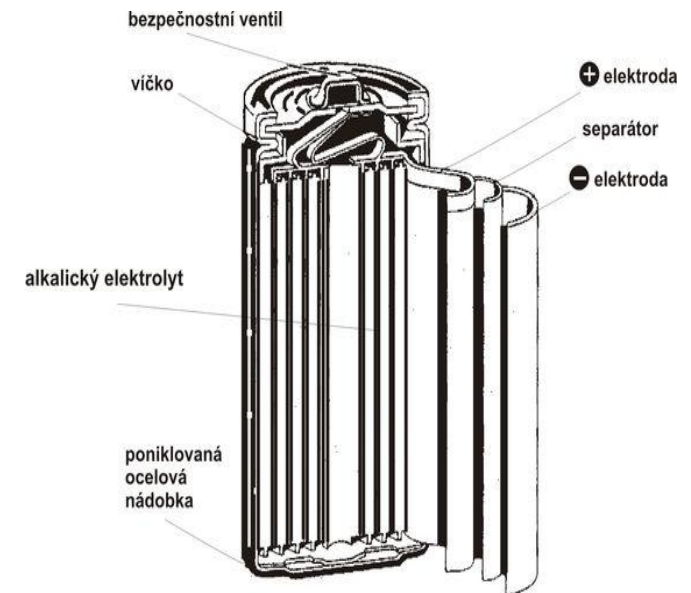
Ukázky konstrukce článků



Konstrukční provedení cylindrického zinkochloridového článku



Konstrukční provedení cylindrického alkalického článku



Konstrukční provedení cylindrického Ni-Cd akumulátoru

Ukázky demontáže



Demontáž lepenkového obalu



Demontáž obalu Zn kalíšku



Uvolněný článek v kovové dutince

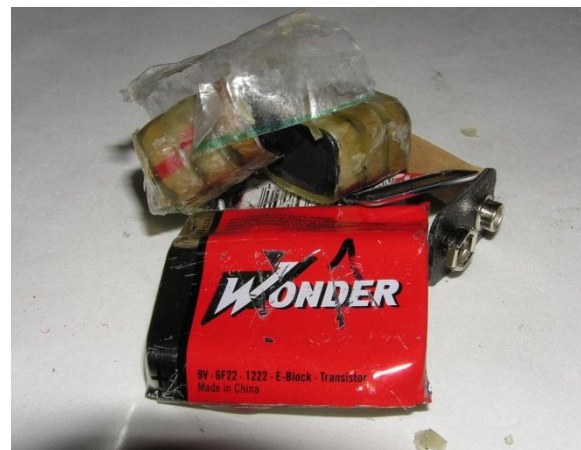


Kompletní demontáž obalu Zn kalíšku článku

Ukázky demontáže



Demontáž ploché 4,5 V baterie



Demontáž 9 V baterie

2. Vlastní rozklad

V rámci výzkumu byla pro rozklad použita následující činidla :

- a) koncentrovaná kyselina dusičná
- b) lučavka královská
- c) koncentrovaná kyselina dusičná s přídavkem peroxidu vodíku

Srovnatelné výsledky byly získány použitím:

- lučavky královské
- koncentrované kyseliny dusičné s přídavkem peroxidu vodíku

3. Analytické metody

- Pro stanovení kadmia (Cd) byla zvolena jako referenční metoda optická emisní spektrometrie (OES).
- Pro stanovení rtuti (Hg) byla zvolena jako referenční analytická metoda atomová absorpční spektrometrie (AAS) prováděná na přístroji AMA-254.

3. Analytické metody

Kalibrace se musí provádět kalibračními roztoky s vysokým obsahem zinku, manganu a železa v poměrném zastoupení, které modeluje matrici článku

Mez stanovitelnosti musí být taková, aby rozšířená kombinovaná nejistota výsledku byla nejvýše ± 25 % rel. při koncentraci v měřeném roztoku odpovídající desetinně limitní koncentrace stanovené v § 31a zákona.

Pokud provozovatel zařízení použije jinou než referenční metodu, musí prokázat dodržení požadované meze stanovitelnosti, přesnosti a správnosti metody.

Výsledky zkoušky se uvádějí jako obsah prvku ve článku včetně obalu v hm.%

Výsledky
analýz
baterií typu
AA
„tužkové“
v závislosti
na použité
metodě
(spolupráce s
ČIŽP)

Vzorek-výrobce	Metoda	Rtuť (Hg)	Kadmium (Cd)	Olovo (Pb)
	Jednotka	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Wonder	HNO ₃	0,0653	<2	608
Wonder	lučavka královská	0,203	3,75	521
Wonder	HNO ₃ +peroxid	0,208	3,21	673,5
Wonder Indonésie	HNO ₃	0,08	<2	1446
Wonder Indonésie	lučavka královská	0,237	<2	1522
Wonder Indonésie	HNO ₃ +peroxid	0,370	<2	1416
Philips	HNO ₃	0,124	<2	648
Philips	HNO ₃ +peroxid	0,0348	<2	619,2
GP Supercell	lučavka královská	0,115	2,1	753
GP Supercell	HNO ₃ +peroxid	0,0311	4,1	832,2
Bateria Ultra Prima	lučavka královská	0,08	137	1583
Bateria Ultra Prima	HNO ₃ +peroxid	0,2702	107	1183
Bateria Prima	lučavka královská	0,063	83,3	1095
Sony	lučavka královská	0,0857	<2	491
Sony	HNO ₃ +peroxid	0,131	<2	567,9
Varta	lučavka královská	0,031	<2	65,2
Varta	HNO ₃ +peroxid	0,071	2,86	88,7
Saline	lučavka královská	0,037	90,03	1495
Saline	HNO ₃ +peroxid	0,610	93,51	1592
Fidak	lučavka královská	0,072	109,5	1203
Fidak	HNO ₃ +peroxid	0,059	149,1	1077
Směrnice 91/157/ES novelizovaná směrnicí 98/101/ES		5	25	4000
Směrnice 2006/66/ES		5	20	-

Závěry

Metodický pokyn byl vydán v Věstníku MŽP v čísle 3/2012

- sjednotil postupy používané pro stanovení obsahu Hg a Cd v přenosných akumulátorech a bateriích
- sjednotil postupy předúpravy vzorků pro analýzy
- sjednotil analýzy vzorků

Děkujeme za pozornost

karel_hoch@vuv.cz

hana_zamecnikova@vuv.cz

vera_hudakova@vuv.cz

www.vuv.cz

www.ceho.cz