

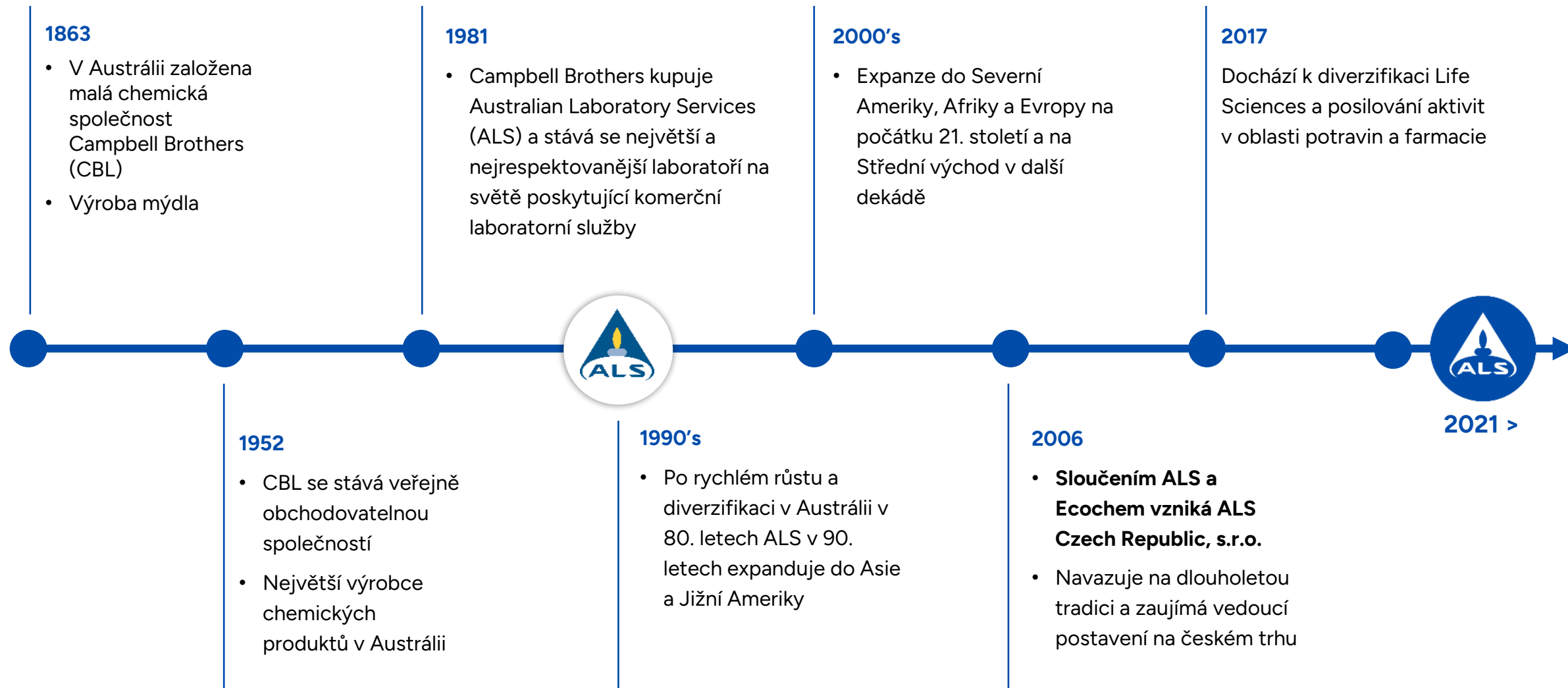


Stanovení kovů v emisních vzorcích dle normy ČSN EN 14385

Jaromír Vyhnánovský

- Představení ALS Czech Republic
- Metody pro stanovení (celkových) kovů nejen v emisích
 - Jednotlivé druhy přístrojů, jejich principy a porovnání
 - Přípravné metody
- Norma ČSN EN 14385, její nejnovější aktualizace, úskalí a budoucnost
- Další specifika stanovení kovů v emisních vzorcích a praktické informace
 - Problematika certifikovaných referenčních materiálů
- Shrnutí a závěr

ALS Limited – historie a současnost



ALS v České republice



13

poboček

15+

let

600+

zaměstnanců

17 tis/týden

zpracováno vzorků

700+ mil.

CZK

roční tržby

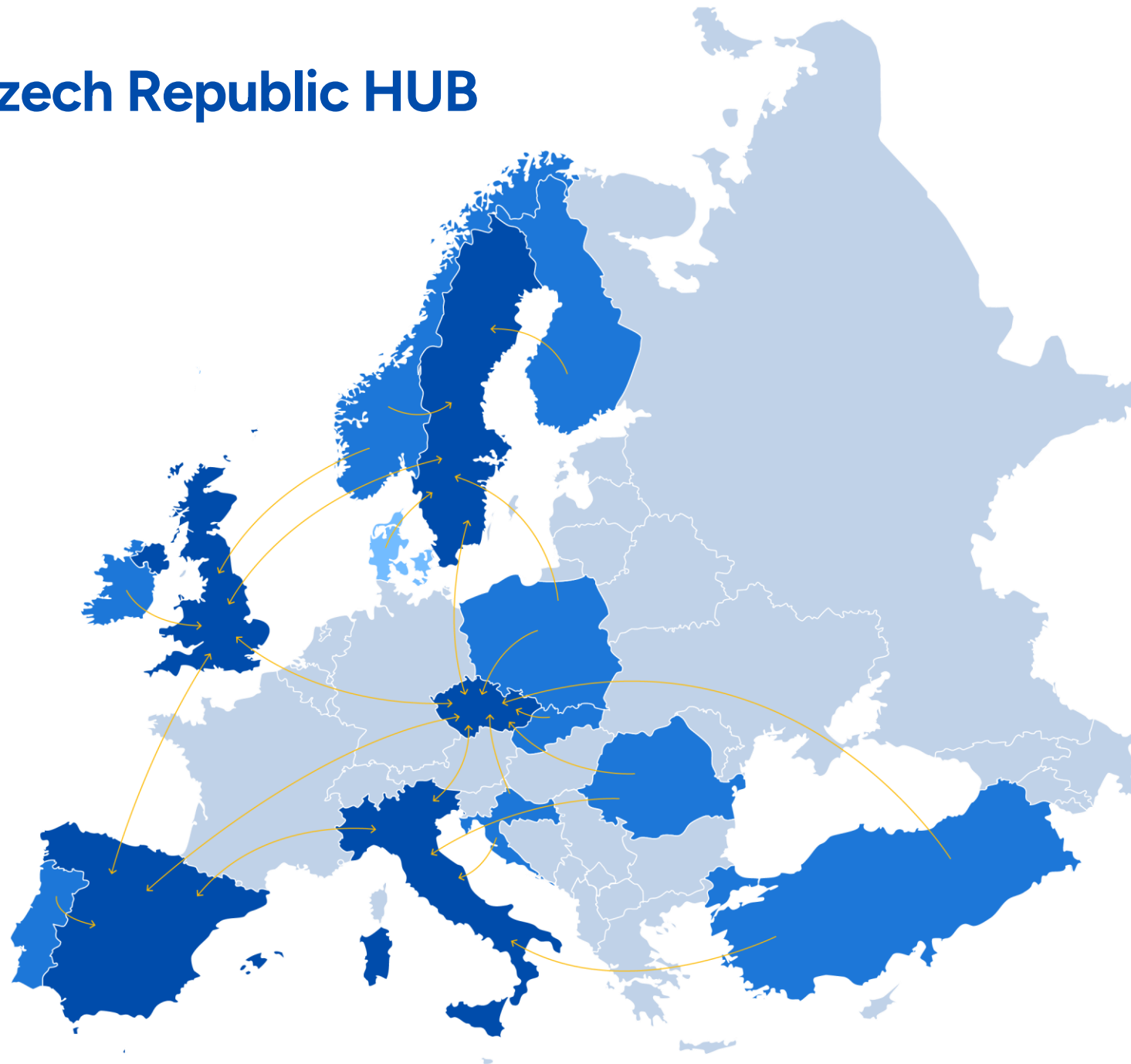
- Laboratoře ALS Czech Republic, s.r.o. jsou centrálou ALS v Evropě.
- Díky lokaci českých laboratoří a rozsahem poskytovaných služeb v oblasti testování životního prostředí, potravin, farmacie a průmyslových olejů zaujímáme dominantní pozici v Evropě.
- Dlouhodobě patříme mezi největší hráče na poli analytických laboratorních služeb v České republice s funkční sítí laboratoří a obchodních míst.

ALS Czech Republic HUB



Laboratoře a pobočky ALS

- Czech Republic
- Denmark
- Norway
- Sweden
- Finland
- Poland
- Slovakia
- Romania
- Croatia
- Italy
- Spain
- Portugal
- Turkey
- United Kingdom
- Scotland



ALS v České republice



13

poboček

15+

let

600+

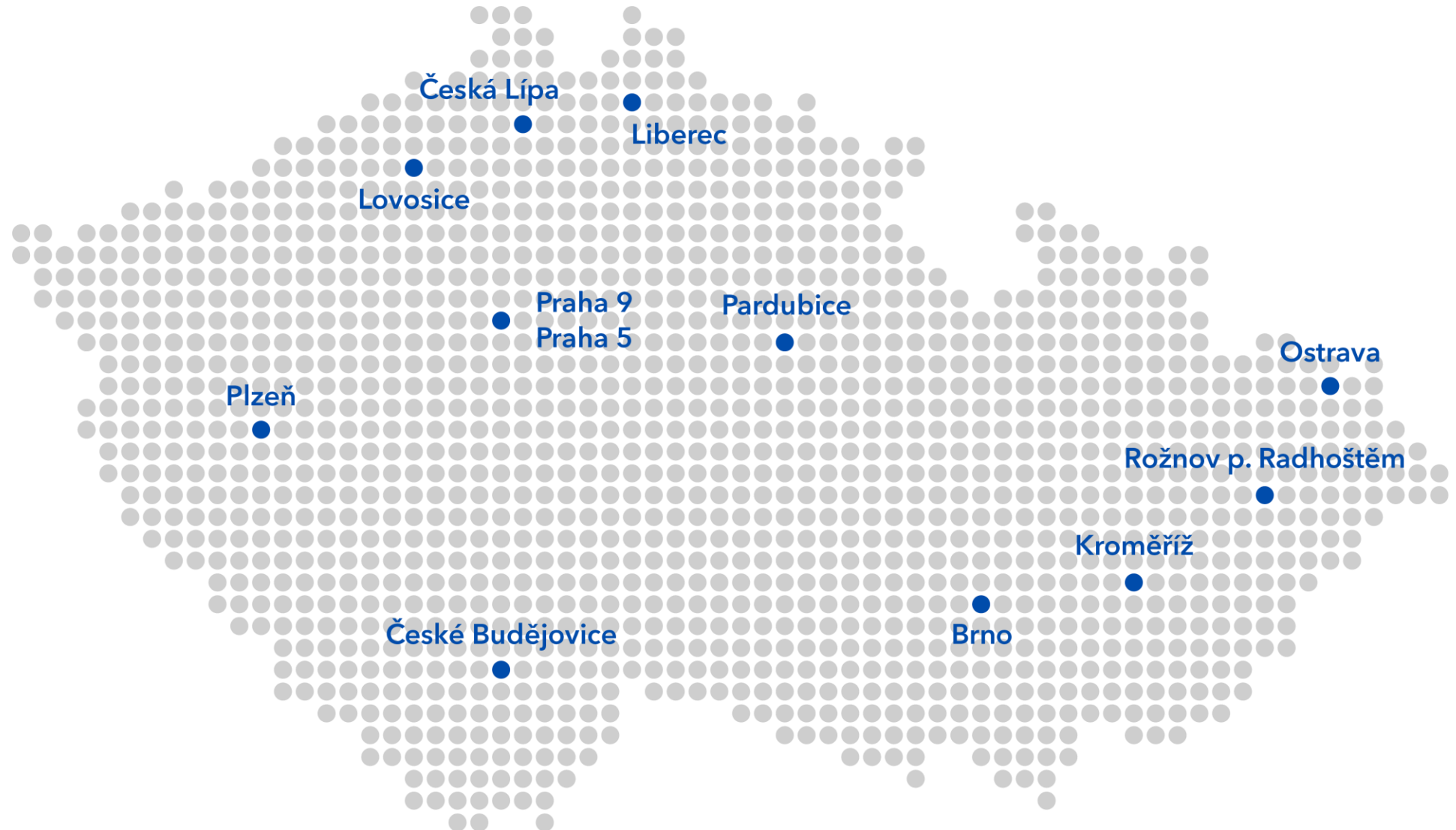
zaměstnanců

17 tis/týden

zpracováno vzorků

10 000+ m²

laboratorního
prostroru pro analýzy
našich klientů



Rozsah služeb



right solutions.
right partner.



ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

- › Voda, půda, ovzduší
- › Kontaminanty
- › Legislativní parametry
- › Akreditované vzorkování



OLEJE & MAZIVA

- › Mazací oleje, plastická maziva, motorová nafta, obráběcí kapaliny apod.
- › Řešení pro údržbu zařízení



POTRAVINY

- › Testování bezpečnosti a kvality potravin, doplňků stravy, krmiv a kosmetiky
- › Mikrobiologie, instrumentální analýzy, senzorické analýzy
- › Poradenské služby, audity, školení



FARMACIE

- › Testování humánních a veterinárních léčiv
- › Certifikáty (SVP/GMP)
- › Pravidelné audity SÚKL a FDA

Prémiové analýzy



Léčiva, omamné
a psychotropní látky



Ekotoxická



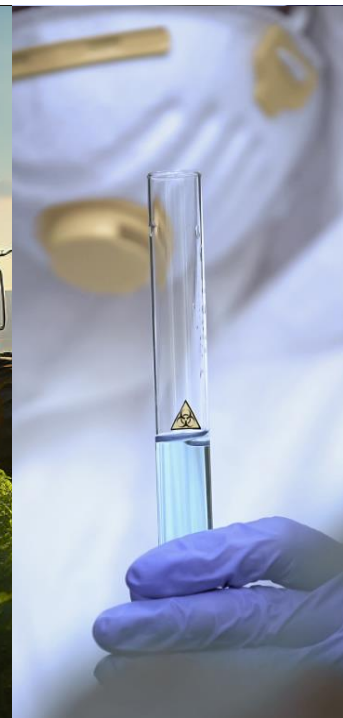
Stanovení azbestu



Stanovení dioxinů

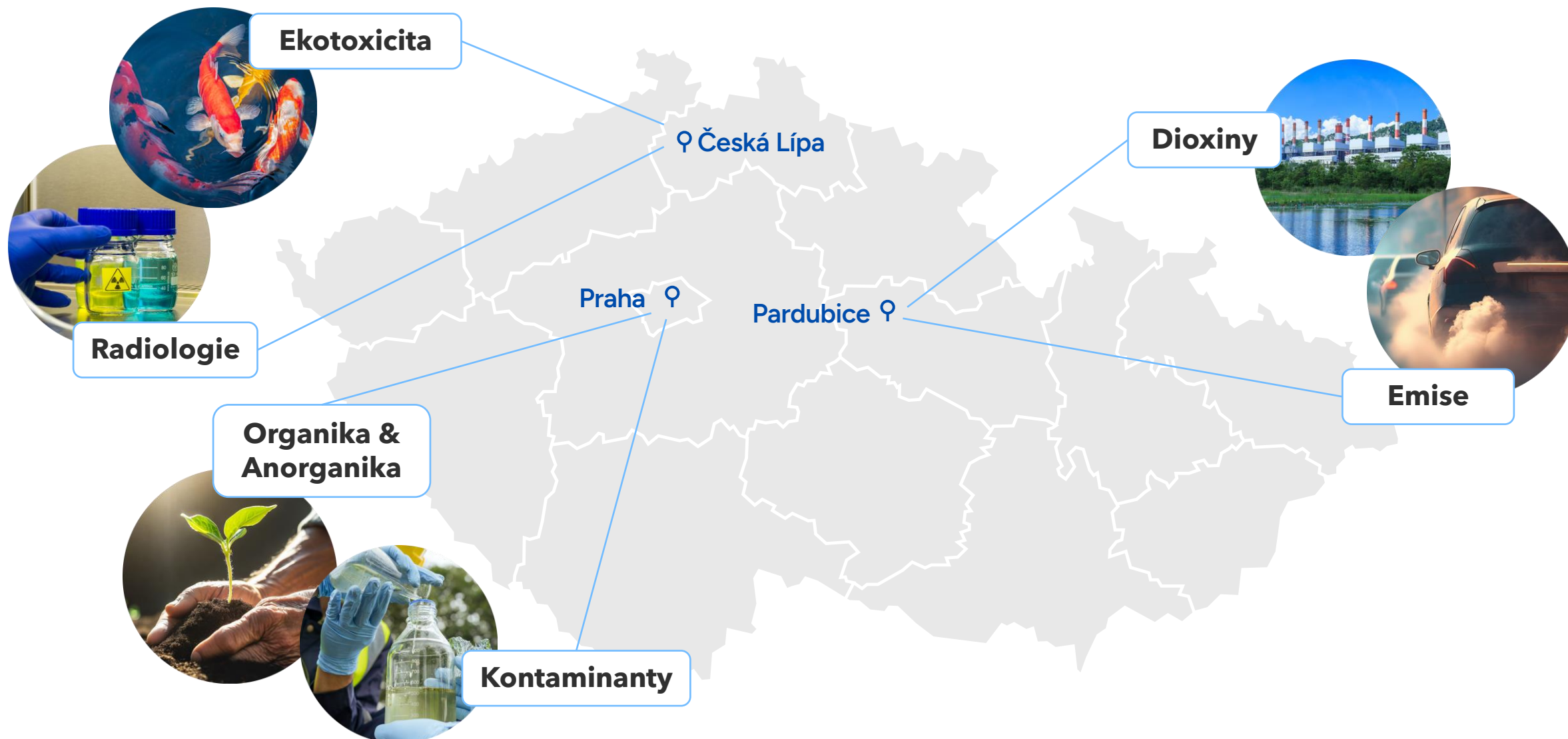


Stanovení pesticidů



Radiologické
analýzy

Jedinečnost našich laboratoří



Jsme akreditovanou laboratoří od roku 2006



- Akreditace slouží jako potvrzení, že ALS splňuje stanovené standardy.
- Akreditace ověřuje bezúhonnost, nestrannost a odbornou způsobilost naší práce a služeb.

**> 2.900
metod**

**> 17.000
parametrů**

**> 300
matric**



Metody pro stanovení (celkových) kovů nejen v emisích

- Nutno rozlišit „celkové kovy“ a speciaci (Cr vs Cr^{3+} a Cr^{6+})
 - Cr^{6+} je karcinogenní, Cr^{3+} je naopak považován za esenciální v malých množstvích
 - Informace o celkovém obsahu Cr ve vzorku nám tedy mnoho neřekne o potenciální nebezpečnosti
- Povětšinou se jedná o **metody atomové spektrometrie**
 - Starší metody, jako např. titrace či spektrofotometrie jsou v dnešní době již méně časté
 - Pro stanovení nízkých obsahů celkových kovů často nejsou dostatečně citlivé
 - Stále se však využívají pro speciaci, např. stanovení Cr^{6+} pomocí iontové chromatografie s UV/VIS detekcí
- Velmi důležitá je i příprava vzorků k měření a samotné vzorkování
 - Pokud vzorek špatně navzorkuji či připravím (např. kontaminace, nereprezentativní podíl vzorku či špatný rozklad) je úplně jedno jak „dobře“ vzorek následně změřím

Metody atomové spektrometrie

- Metody založené na interakci elektromagnetického záření s atomy
 - Na „atomy svítíme (či jim dodáváme energii) a pozorujeme interakci a/nebo záření které produkují“
 - Tyto interakci jsou velmi specifické „určitý druh záření interaguje jen s určitým atomem“
 - Nejčastěji se jedná o různou vlnovou délku záření pro různé prvky
 - Umožňuje nám např. odlišit signál arsenu (193.7 nm) od signálu od kadmia (228.8 nm)
 - Na základě velikosti interakce jsme schopni vypočítat koncentraci daného prvku
- Atomová absorpční spektrometrie, **(F)-AAS**
 - Pozorujeme úbytek záření („absorpci“)
- Atomová (Optická) emisní spektrometrie, **(ICP)-AES/OES**
 - Vzorku dodáme energii (plamen, plasma) a pozorujeme produkci záření („emisi“)
- Atomová fluorescenční spektrometrie, **AFS**
 - Na vzorek svítíme v jedné ose a pozorujeme produkované záření v kolmé ose



Metody atomové spektrometrie II.



- Hmotnostní spektrometrie, **(ICP)-MS**
 - Vzorku dodáme energii (plasma), atomy vlivem energie získávají náboj a ty jsme schopni rozdělit dle poměru hmota/náboj, počítáme jednotlivé dopady atomů na detektor
 - Každý náraz produkuje malé množství elektrické energie
- Všechny tyto metody (až na speciální výjimky) vyžadují kapalný vzorek
 - Pevné vzorky (např. zemina, odpad či filtr) je nutné před samotným měřením rozložit či měřené prvky ze vzorku extrahovat
 - Nejčastěji se používá rozklad či extrakce kyselinami
 - Pro různá aplikace se používají různé kyseliny či jejich kombinace
- Každá z těchto metod má své výhody a nevýhody
 - Citlivost a měřicí rozsah; jedno či více prvková analýza
 - Robustnost, rychlost analýzy, jednoduchost na obsluhu
 - Pořizovací a provozní náklady
 - Požadavky na prostředí (čistota prostředí, chladicí voda, plyny)

Table 2.				
Comparison of Detection Limits by Modern AA*, ICP-OES** and ICP-MS*** (µg/l) ^a				
Element	Flame AA	ICP-OES	ICP-MS	
Arsenic	150	2	0.0006	
Lead	15	1	0.00004	
Chromium	3	0.2	0.0002	
Titanium	75	0.4	0.003	
*	Atomic Absorption			
**	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission			
***	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry			

Přípravné metody pro stanovení kovů

- Nutno rozlišit (kompletní) rozklad vzorku a extrakci prvků ze vzorku
- Při kompletním rozkladu by měl být všechny pevný vzorek převeden do roztoku
 - Často využívá koncentrované kyseliny a jejich kombinace (lučavka královská), další činidla (např. peroxid vodíku) a zvýšenou teplotu a tlak
 - Zůstane nám (v ideálním případě) čirý roztok bez zákalu či plovoucích částecek
- Při extrakci/výluhu se snažíme dostat do roztoku jen některé prvky (či jejich část)
 - Např. loužení ve zředěné kyselině či pouze ve vodě po dobu 24h, povaření vzorku ve zředěné kyselině, apod.
 - Často se jedná o rozklady dle norem které se snaží nasimulovat nějaký proces
 - Např. loužení těžkých kovů ze skládky působením deště, interakci hnojiv s vodou apod.
 - Existují i specifické extrakční metody které ze vzorku vylouží pouze některé prvky (či formy prvku)
 - Často je nutné po extrakci/výluhu kapalný vzorek přefiltrovat a oddělit tak nerozložený pevný vzorek

Přípravné metody pro stanovení kovů v emisích



- Emisní vzorky pro stanovení kovů mají nejčastěji formu absorpčních roztoků a/nebo částic zachycených na filtrech
 - Absorpční roztoky mohou mít různé složení pro analýzu různých kovů (např. Rtuť má své vlastní roztoky)
 - Filtry mohou z různých materiálů – papír, teflon, skelná vlákna aj.
- Absorpční roztoky nemusí být před měřením nijak zdlouhavě připravovány a mohou být měřeny po jednoduchém úkonu jako je např. okyselení na požadované pH či naředění
 - Roztoky však mohou obsahovat i sediment, takovéto roztoky pak následně vyžadují rozklad
 - Sediment může obsahovat prvky v nerozpustných formách
 - Některé normy jako např. ČSN EN 14385 definují také tzv. oplachové roztoky u kterých vyžadují rozklad, nehledě na to zda obsahuje sediment
 - Tyto oplachové roztoky se následně mohou míchat s rozloženým filtrem a tvoří pak jeden vzorek
- Filtry se nejčastěji rozkládají v mikrovlnném rozkladném zařízení směsí kyselin
 - Jednotlivé normy mají různé požadavky na kombinaci kyselin a další případnou úpravu vzorků

- Kvalita ovzduší - Stacionární zdroje emisí - Stanovení celkových emisí As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl a V
- Norma popisuje jednotlivé fáze stanovení, tj. příprava vzorkovací tratě, odběr vzorku, **úprava vzorku a vyjadřování výsledků**
 - Popis a požadavky na samotnou analýzu mineralizovaného vzorku nejsou předmětem této normy
- Aktuálně platná verze normy (v ČR) je z roku 2004
 - V roce 2024 však vyšla nová verze normy kterou Česko musí přijmout nejpozději během června 2025
 - Krom drobných úprav týkajících se především jasnosti a jednoznačnosti některých tvrzení a pravidel je nejzajímavější nový **Annex H**

- Norma popisuje celý proces vzorkování a požadavky na vzorkovací zařízení a vzorkovnice. Následně popisuje přípravu vzorků a požadavky na kvalitu
- Norma definuje tři „části“ vzorku – filtry, oplachové roztoky a absorpční roztoky
- Absorpční roztoky jsou po vzorkování připraveny k analýze bez nutné další úpravy
- Filtry a oplachové roztoky je nutné před měřením rozložit v mikrovlnném zařízení směsí kys. dusičné a fluorovodíkové s následnou neutralizací HF pomocí kys. borité
 - U oplachových roztoků navíc rozkladu předchází krok opatrného snížení objemu vzorku při mírně zvýšené teplotě

ČSN EN 14385 – specifiky rozkladu



- Kyselina fluorovodíková je vysoce toxická látka (dle § 44b odst. 1 zákona č. 258/2000 Sb.).
 - Nakládání s ní podléhá specifickému režimu
 - Leptá sklo – je nutné použít speciální laboratorní nádobí z plastu, a příslušenství ke stroji k tomu určené
 - Jedna tato sada příslušenství z teflonu, safírový injektor a platinové kóny stojí přibližně 350 tisíc Kč
- Rozklad přesně dle normy je velice pracný, zdlouhavý a nákladný
 - Odpařování oplachových roztoků trvá desítky hodin a je možným zdrojem kontaminace
 - Po neutralizace kys. boritou je nutné opět vzorek „protočit“ mikrovlnkou
 - Opět vede k prodloužení přípravy a snížení celkové kapacity rozkladů
- Dle našeho testování (a účasti ve zkoušení způsobilosti) je tento pracný rozklad zbytečný a oproti „klasickému“ lučavkovému rozkladu bez HF neposkytuje měřitelné výhody
- Zde přichází na řadu novinka v podobě **Annexu H**



ČSN EN 14385:2024 - Annex H



- V nejnovější verzi normy obsažený Annex H zmiňuje možnost použít rozklad bez HF
 - HF nahrazuje kyselinou tetrafluoroboritou (HBF_4) která je vlastně již zakomplexovaná HF s kyselinou boritou
- HBF_4 již není dle platné legislativy považována za vysoce toxickou látku
 - Zároveň odpadá nutnost vzorek podruhé „točit mikrovlnkou“ k zakomplexování HF s kys. boritou
 - To vede ke zvýšení kapacity rozkladu
 - Stále však tato chemikálie leptá sklo a je nutné používat speciální nádobí a příslušenství
- Dle našich prvotních testů tato změna nemá vliv na účinnost rozkladu
- Nutnost odpařovat a následně rozkládat všechny oplachové roztoky zůstává
- Jedná se o krok správným směrem ale stále je tato norma velice „přísná a opatrná“



Další specifika stanovení kovů v emisních vzorcích

- U emisních vzorků je velmi častý požadavek na report výsledků v jednotkách $\mu\text{g}/\text{vzorek}$
 - Je nutné mít změřený objem absorpčních roztoků a následně přepočítat obsah na celý objem vzorku
 - Měří se pouze odebraný alikvót (nejčastěji 10 ml)
 - U oplachových roztoků a filtrů není nutné přepočítávat na celkový objem protože se rozkladem zpracovává celý vzorek
- Nutno rozlišit absorpční roztoky pro rtuť, pro celkové kovy a speciaci, mají různé složení a nejsou zaměnitelné
 - Rtuť I. (dle ČSN EN 13211) $\approx 2\% \text{KMnO}_4$ a $\approx 10\% \text{H}_2\text{SO}_4$
 - Rtuť II. (dle ČSN EN 13211) $\approx 2\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a $\approx 20\% \text{HNO}_3$
 - Celkové kovy (dle ČSN EN 14385) $\approx 4,4\% \text{HNO}_3$ a $\approx 1,6\% \text{H}_2\text{O}_2$

Shrnutí



- Existují různé instrumentální a přípravné metody pro stanovení kovů
 - Každá instrumentální metoda má své výhody a nevýhody
 - Celkové kovy X speciace
 - Celkový rozklad X extrakce
- Vyjde (vyšla?) nová aktualizace normy ČSN EN 14385:2024
 - Drobné, spíše formální změny
 - **Annex H** – rozklad bez kyseliny fluorovodíkové



right solutions.
right partner.

Otázky a diskuze



right solutions.
right partner.

Děkuji za pozornost