

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Farmaceutická fakulta v Hradci Králové
Katedra analytické chemie

Požadavky na způsobilost zkušebních laboratoří
a možnosti stanovení stříbra v odpadních vodách

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí bakalářské práce: PharmDr. Hana Sklenářová, Ph.D.

Vedoucí katedry: Prof. RNDr. Petr Solich, CSc.

Hradec Králové 2009

Gabriela Marešová

Prohlašuji, že tato práce je mým původním autorským dílem, které jsem vypracovala samostatně. Veškerá literatura a další zdroje, z nichž jsem při zpracování čerpala, jsou uvedeny v seznamu použité literatury a v práci řádně citovány.

V Hradci Králové

15. 5. 2009

Děkuji PharmDr. Haně Sklenářové PhD. za její odborné vedení, cenné rady a pomoc při vypracování této práce.

Obsah

1 ÚVOD	6
2 CÍL PRÁCE	8
3 VŠEOBECNÉ POŽADAVKY NA ZPŮSOBILOST ZKUŠEBNÍCH LABORATOŘÍ	10
3.1 Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních laboratoří	11
3.1.1. Předmět normy	11
3.1.2 Požadavky na management laboratoře	11
3.1.2.1 Organizace	11
3.1.2.2 Řízení dokumentů	12
3.1.2.3 Služby zákazníkovi a stížnosti	12
3.1.2.4 Opatření k nápravě	13
3.1.2.5 Řízení záznamů	13
3.1.2.6 Technické záznamy	13
3.1.2.7 Interní audity	14
3.1.3 Technické požadavky laboratoře	14
3.1.3.1 Osoby pracující v laboratoři	15
3.1.3.2 Prostory a podmínky prostředí	15
3.1.3.3 Zkušební a kalibrační metody a validace metod	16
3.1.3.4 Zařízení	17
3.1.3.5 Návaznost měření	17
3.1.3.6 Vzorkování	18
3.1.3.7 Zacházení se zkušebními a kalibračními položkami	18
3.1.4 Uvádění výsledků	18
3.1.5 Kalibrační listy/certifikáty	19
3.1.6 Úprava protokolů a kalibračních listů/certifikátů	20
3.1.7 Změny protokolů o zkouškách nebo změny kalibračního listu/certifikátu	20
4 STANOVENÍ STŘÍBRA V ODPADNÍCH VODÁCH	21
4.1 Stanovení stříbra v odpadních vodách	22
4.1.1 Předmět normy	22
4.2 Metoda potenciometrické titrace (PT)	23
4.2.1 Princip metody	23
4.2.2 Analýza jodometrickou titrací (PT)	24
4.2.2.1 Koncentrování a digesce	24

4.2.2.2 Postup zkoušky	26
4.2.2.3 Přístroje použité při titraci	28
4.3 Metoda atomová absorpční spektrometrie (AAS)	29
4.3.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)	29
4.3.1.1 Princip metody	29
4.4 Přehled stanovení stříbra v pitné a odpadní vodě	31
4.5 Přehled stanovení těžkých kovů	33
5 STANOVENÍ TĚŽKÝCH KOVŮ - ČESKÝ LÉKOPIS 2005	35
5.1 Metoda A	36
5.2 Metoda B	36
5.3 Metoda C	37
5.4 Metoda D	37
5.5 Metoda E	38
5.6 Metoda F	38
5.7 Metoda G	39
5.8. Souhrn metod stanovení v Českém lékopise	40
6 ZÁVĚR	41
7 LITERATURA	43

Použité zkratky

AAS - Atomová absorpční spektrometrie

PT - Potenciometrická titrační metoda

FIA - Průtoková injekční analýza

RSD - Směrodatná odchylka

ČSN - Česká technická norma

1 Úvod

Technické normy jsou dokumentované dohody, obsahující technické specifikace nebo jiná určující kritéria používaná jako pravidla, směrnice, pokyny nebo definice charakteristik k zajištění toho, že materiály, výrobky, postupy a služby vyhovují danému účelu a jsou bezpečné.

České technické normy

Česká technická norma je dokument schválený pověřenou právnickou osobou, pro opakované nebo stálé použití, vytvořený podle zvláštního zákona a označený písmenným označením ČSN, jehož vydání bylo oznámeno ve Věstníku Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Česká technická norma poskytuje pravidla, směrnice nebo charakteristiky činností nebo jejich výsledků zaměřené na dosažení optimálního stupně uspořádání ve vymezených souvislostech. Česká technická norma není obecně závazná. Název česká technická norma a písmenné označení ČSN nesmějí být použity k označení jiných dokumentů.

2 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je popsat obecná pravidla a postupy ve zkušebních a kalibračních laboratořích. V druhé části práce je popsána česká státní norma pro stanovení obsahu stříbra v odpadních vodách po fotografickém zpracování. Ve třetí části práce jsou popsány některé metody používané v lékopise při stanovení stříbra a těžkých kovů ve vodě.

***3 Všeobecné požadavky
na způsobilost zkušebních
a kalibračních laboratoří***

3.1 Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří¹

ČSN EN ISO/IEC 17025

3.1.1 Předmět normy

Tato mezinárodní norma stanovuje všeobecné požadavky na způsobilost provádět zkoušky a kalibrace, včetně vzorkování. Tuto normu lze použít ve všech organizacích, které provádějí kalibrace a zkoušky. Všechny laboratoře mohou tuto normu používat bez ohledu na počet osob, které v nich pracují, nebo na rozsah zkušebních nebo kalibračních činností. Laboratoře využívají tuto normu při rozvoji svých postupů v oblasti kvality a administrativních a technických systémů, kterými řídí své činnosti. Tato mezinárodní norma není základem pro certifikaci laboratoří.

3.1.2 Požadavky na management laboratoře

3.1.2.1 Organizace

Činnost zkušebních a kalibračních laboratoří má splňovat požadavky této mezinárodní normy a uspokojit potřeby zákazníka. Vedoucí pracovník laboratoří by měl být oproštěn od jakýchkoliv nepatřičných obchodních, finančních nebo jiných vnitřních nebo vnějších tlaků, které mohou ovlivňovat kvalitu práce laboratoře. Laboratoře by měly mít politiku a postupy, zamezující účast v jakýchkoliv činnostech, které by mohly snížit důvěru v její způsobilost. Laboratoře by měly vytvořit systém managementu, který odpovídá jejich činnosti. Svoje programy a postupy by měla laboratoř dokumentovat pro zajištění kvality výsledků zkoušek a kalibrací. Měly by být stanoveny souhrnné cíle, které mají být průběžně přezkoumávány.

¹ V kapitole 3.1 byly použity tyto zdroje[1]

3.1.2.2 Řízení dokumentů¹

Měly by být vytvořeny postupy pro řízení všech dokumentů v laboratoři, které jsou součástí jejího systému managementu; jsou to například předpisy, normy, jiné normativní dokumenty, zkušební a kalibrační metody, a také výkresy, software, specifikace, návody a příručky. Všechny dokumenty mají být před vydáním přezkoumány a schváleny k používání oprávněnými osobami. Následně schválená vydání příslušných dokumentů mají být dostupná všude tam, kde jsou vykonávány činnosti, které jsou podstatné pro funkci laboratoře. Dokumenty mají být neustále přezkoumávány a podle potřeby revidovány. Neplatné nebo zastaralé dokumenty mají být neodkladně staženy ze všech míst, kde byly používány. Všechny dokumenty, které laboratoř vytváří, by měly být nezaměnitelně identifikovány.

Identifikace zahrnuje datum jejich vydání a identifikaci revize, číslo strany, celkový počet stran, nebo značku konce dokumentu, a identifikaci toho, kdo dokument vydal. Případné změny dokumentů mají být přezkoumány a schváleny osobou se stejnou funkcí, která prováděla původní přezkoumání. Pokud jsou umožněny změny prováděné ručním zápisem, do okamžiku nového vydání dokumentů, mají být určeny postupy a oprávněné osoby pro provádění těchto změn. Změny mají být označeny, parafovány a datovány. Zároveň mají být vypracovány postupy, které ukazují jak provádět změny v dokumentech uložených v počítačových systémech.

3.1.2.3 Služby zákazníkovi a stížnosti²

Laboratoř má spolupracovat se zákazníky při vyjasňování jejich požadavků a sledování laboratorních výkonů. Laboratoř následně zajistí důvěrnost vůči ostatním zákazníkům. Zároveň má mít politiku a postup pro řešení stížností zákazníků a jiných stran. Záznamy o všech stížnostech, jejich prošetřování a opatření k nápravě, která byla laboratoří přijata, by měly být uschovány. Pro laboratoře je důležité neustále zlepšovat efektivnost svého systému managementu prostřednictvím využitím politiky kvality, cílů kvality, výsledků auditu, analýzy dat, opatření k nápravě, preventivních opatření a přezkoumání systému managementu.

¹ V kapitole 3.1.2.2 byly použity tyto zdroje[1]

² V kapitole 3.1.2.3 byly použity tyto zdroje[1]

3.1.2.4 Opatření k nápravě¹

Pokud byly identifikovány neshodné práce nebo odchylky od politiky a postupů nebo technických činností, měla by laboratoř vytvořit politiku a postupy, a má určit vhodné a pověřené osoby pro uplatnění k nápravě. Náprava by měla začít stanovením základní příčiny problému. Pokud jsou opatření k nápravě potřebné, měla by laboratoř zvolit a uplatňovat taková opatření, která problém vyloučí a zabrání jeho opakovanému výskytu. Laboratoř by měla výsledky monitorovat, aby zajistila, že přijatá opatření jsou účinná.

3.1.2.5 Řízení záznamů²

Povinností laboratoře je vytvářet postupy pro identifikaci, sběr, evidenci, přístup, uspořádání, uložení, údržbu a likvidaci záznamů o kvalitě technických záznamů. V těchto záznamech by měly být zprávy z interních auditů, z přezkoumání managementu a záznamy týkající se opatření k nápravě a preventivního opatření. Záznamy mají být čitelné a uchovány v dostupném prostředí, které je ochrání před znehodnocením, zničením nebo ztrátou. Záznamy v elektronické podobě mají mít postupy pro ochranu a zálohování záznamů, a k zamezení přístupu k těmto záznamům.

3.1.2.6 Technické záznamy³

Záznamy laboratoře mají být uchovávány po stanovenou dobu a zahrnovat dostatečné informace o provádění auditů, záznamy o kalibraci, záznamy o osobách pracujících v laboratoři a kopii každého vydaného protokolu o zkouškách nebo kalibračního listu/certifikátu. Veškeré údaje a výpočty mají být zaznamenány v okamžiku jejich pořízení s možnou identifikací, ke kterému specifickému úkolu se vztahují. Při objevení chyby, má být každá chyba přeškrtnuta, nikoli smazána,

¹ V kapitole 3.1.2.4 byly použity tyto zdroje[1]

² V kapitole 3.1.2.5 byly použity tyto zdroje[1]

³ V kapitole 3.1.2.6 byly použity tyto zdroje[1]

znečitelněna nebo zničena, a správná hodnota má být uvedena vedle ní. Takovéto změny mají být podepsány osobou, která opravu provedla.

3.1.2.7 Interní audity¹

Pro ověření, zda činnosti laboratoře nadále vyhovují požadavkům na systém managementu uvedený v této mezinárodní normě, má laboratoř provádět interní audity svých činností. Audity mají být prováděny vyškolenými a kvalifikovanými osobami, pokud možno nezávislými na činnosti, která je předmětem auditu. V případě pochybování o efektivnosti činností nebo o správnosti nebo platnosti výsledků zkoušek nebo kalibrací provedených laboratoří, mají být včas přijata opatření k nápravě. Interní audity jsou prováděny v dohodnutém časovém harmonogramu a veškeré výsledky jsou zaznamenány.

3.1.3 Technické požadavky laboratoře²

V laboratoři prováděné zkoušky a kalibrace jsou v určitém rozsahu ovlivněny faktory, které se podílejí na celkové nejistotě měření, nebo nejistotě mezi zkouškami a mezi kalibracemi. Při vývoji zkušebních a kalibračních metod a postupů, při výcviku a kvalifikaci pracovníků v laboratoři a při výběru a kalibracích zařízení, musí laboratoř tyto faktory vzít v úvahu.

Faktory ovlivňující správnost a spolehlivost zkoušek a kalibrací prováděných laboratoří jsou:

- a) lidské faktory
- b) podmínky prostoru a prostředí
- c) zkušební a kalibrační metody a validace metod
- d) zařízení
- e) návaznost měření

¹ V kapitole 3.1.2.7 byly použity tyto zdroje[1]

² V kapitole 3.1.3 byly použity tyto zdroje[1]

- f) vzorkování
- g) zacházení se zkušebními a kalibračními položkami

3.1.3.1 Osoby pracující v laboratoři¹

Má být zajištěna způsobilost všech osob pracujících v laboratoři, které provádějí zkoušky a kalibrace, hodnotí výsledky a podepisují protokoly o zkouškách a kalibrační listy/certifikáty. Managementem laboratoře mají být formulovány cíle týkající se vzdělání, výcviku a dovedností osob pracujících v laboratoři. Osoby pracující v laboratoři mají být ve stálém pracovním poměru nebo mít jiný druh pracovního vztahu. K provádění jednotlivých typů vzorkování, zkoušek a kalibrací, k vydávání protokolů o zkouškách a kalibračních listů/certifikátů, k poskytování odborných stanovisek má management pověřit určité osoby. Veškeré záznamy o příslušném pověření, způsobilosti, vzdělání a odborné kvalifikaci má laboratoř uchovávat. Informace musí obsahovat datum a být snadno dostupné.

3.1.3.2 Prostory a podmínky prostředí²

Podmínky prostředí nesmí záporně ovlivňovat požadovanou kvalitu jakéhokoli měření. Pokud je vzorkování a zkouška nebo kalibrace v místech mimo stálé prostory a vybavení laboratoře, měla by jim být věnována zvláštní pozornost. Měly by být dokumentovány veškeré technické požadavky, které mohou ovlivnit výsledky zkoušek a kalibrací. Příčinná pozornost má být věnována např. biologické sterilitě, prašnosti, elektromagnetickému rušení, radiaci, vlhkosti, napájení elektrickou energií, teplotě, a hladině hluku a vibrací. V případě, kdy podmínky prostředí ohrožují výsledky zkoušek a kalibrací, musí být provádění zkoušek zastaveno.

¹ V kapitole 3.1.3.1 byly použity tyto zdroje[1]

² V kapitole 3.1.3.2 byly použity tyto zdroje[1]

3.1.3.3 Zkušební a kalibrační metody a validace metod¹

K činnostem laboratoře patří vzorkování, manipulace s položkami, přeprava, skladování a příprava položek ke zkoušení nebo kalibraci. Instrukce, normy, příručky a referenční údaje mají být vedeny v aktualizované podobě a přístupné pro všechny osoby pracující v laboratoři. Přednostně má laboratoř používat metody, které jsou vydávány jako mezinárodní, regionální nebo národní normy. Laboratoř má používat poslední platné vydání normy.

Nespecifikuje-li zákazník metodu, která se má použít, laboratoř zvolí vhodné metody, které byly publikovány buď jako mezinárodní, regionální nebo národní normy, nebo které byly publikovány ve významných vědeckých publikacích nebo časopisech. Zákazník je před zahájením zkoušek a kalibrací informován o volbě dané metody. Metody neuvedené v normativních dokumentech mají být předmětem dohody se zákazníkem a musí zahrnovat jasnou specifikaci požadavků zákazníka. Metody neuvedené v normách nebo normativních dokumentech, metody navržené/vyvinuté laboratoří, musí laboratoř validovat. Validace by měla být v takové šíři, jak je to třeba ke splnění potřeb daného použití nebo oblasti použití. Výsledky, postup použitý pro validaci a vyjádření, musí laboratoř zaznamenat.

Kalibrační nebo zkušební laboratoře provádějící vlastní kalibrace mají mít a používat pro všechny kalibrace postup pro odhad nejistoty měření. Někdy může povaha zkušební metody vylučovat přesné, metrologicky a statisticky oprávněné výpočty nejistoty měření. Laboratoř by se měla pokusit o identifikaci všech složek nejistoty a o přiměřený odhad nejistoty. Uvádění výsledků nemá vzbuzovat nesprávnou představu o hodnotě nejistoty. Znalosti provedení metody a rozsah použití měření je základem pro přiměřený odhad.

Systematicky jsou prováděny kontroly výpočtů a přenosy údajů. Pokud jsou používány počítače pro zpracování, zaznamenávání, vydávání, ukládání nebo vyhledávání údajů, musí laboratoř zajistit softwarové vybavení. Zároveň by měla laboratoř vytvořit postupy na ochranu údajů, které jsou zpracovávány a ukládány.

¹ V kapitole 3.1.3.3 byly použity tyto zdroje[1]

3.1.3.4 Zařízení¹

Laboratoř by měla vlastnit prostředky pro vzorkování, měřící a zkušební zařízení požadované pro správné provádění zkoušek a kalibrací. Zařízení musí být před uvedením do provozu kalibrováno nebo zkontrolováno, zda vyhovuje příslušným specifikacím norem. Pouze oprávněné osoby mohou obsluhovat zařízení a měly by mít aktuální návody k použití a údržbě zařízení. Důležité jsou také postupy pro bezpečnou manipulaci, přepravu, skladování, používání a plánovanou údržbu měřícího zařízení.

Pokud zařízení bylo vystaveno přetížení nebo nesprávnému zacházení, které ukazuje podezřelé výsledky nebo se jeví jako vadné nebo mimo specifické meze, musí být vyřazeno z provozu. Veškerá zařízení, která vyžadují kalibraci, by měla být označena štítkem, kódem nebo jinak identifikováno za účelem udání stavu kalibrace.

3.1.3.5 Návaznost měření²

Kalibrace a měření prováděná kalibrační laboratoří by měla být návazná na mezinárodní soustavu jednotek SI. Kalibrační laboratoř udává návaznost vlastních etalonů (standardů) a měřidel na soustavu SI prostřednictvím nepřerušného řetězce kalibrací. Pomocí státních etalonů (standardů) je dosaženo návaznosti na jednotky SI. Mohou být státní etalony (standards) primární etalony (standards), které jsou primární realizací jednotek SI, popř. smí být sekundární etalony (standards), které jsou kalibrovány prostřednictvím jiného národního metrologického institutu.

Určité kalibrace nemohou být v současnosti provedeny v jednotkách SI a je nutné akceptovat návaznost na vhodné etalony (standards), např. použitím certifikovaných referenčních materiálů od způsobilého dodavatele za účelem správné fyzikální nebo chemické identifikace materiálu.

Pro kalibraci svých referenčních etalonů (standardů) by měla mít laboratoř program a postup. Kalibrace referenčních etalonů (standardů) by měla být provedena orgánem, který může zajistit návaznost na soustavu jednotek SI. Jsou prováděny kontroly kalibrace referenčních, primárních, porovnávacích nebo pracovních etalonů (standardů) v souladu se stanovenými postupy a podle časového plánu. Zároveň by měla

¹ V kapitole 3.1.3.4 byly použity tyto zdroje[1]

² V kapitole 3.1.3.5 byly použity tyto zdroje[1]

být zajištěna bezpečná manipulace při přepravě, skladování a používání referenčních etalonů (standardů), aby se zabránilo znečištění a znehodnocení.

3.1.3.6 Vzorkování¹

Pokud laboratoř provádí vzorkování látek, materiálů nebo výrobků před zkouškami nebo kalibracemi, měla by mít proto toto vzorkování plán vzorkování a postupy. Plán a postupy mají být dostupné v místě, kde je vzorkování prováděno. Záznamy o činnosti, vztahující se ke vzorkování, by měly zahrnovat použitý postup vzorkování, identifikaci osoby provádějící vzorkování, podmínky prostředí a grafy.

3.1.3.7 Zacházení se zkušebními a kalibračními položkami²

Laboratoř má mít vytvořeny postupy pro přepravu, příjem, zacházení, ochranu, skladování a uchovávání zkušebních a kalibračních položek. Identifikace zkušebních a kalibračních položek by měla být zachována po celou dobu existence položky v laboratoři. Laboratoř má mít pro tuto identifikaci systém, aby se zajistilo, že položky nemohou být zaměněny ať již fyzicky nebo v záznamech a jiných dokumentech. Příjem zkušební nebo kalibrační položky má být zaznamenán a zároveň zapsány abnormality nebo odchylky od normálního stavu nebo stanovených podmínek tak, jak jsou vedeny ve zkušební a kalibrační metodě. Pokud se najde nějaká pochybnost o vhodnosti položky, musí laboratoř před započítím prací konzultovat tyto pochybnosti se zákazníkem a toto jednání zaznamenat.

3.1.4 Uvádění výsledků³

Výsledky zkoušek, kalibrace nebo série zkoušek nebo kalibrací prováděných v laboratoři by měly být zaznamenány přesně, jasně, jednoznačně a objektivně podle všech specifických instrukcí, které jsou obsaženy ve zkušebních nebo kalibračních metodách. Zpravidla jsou výsledky uváděny v protokole o zkouškách nebo kalibračním

¹ V kapitole 3.1.3.6 byly použity tyto zdroje[1]

² V kapitole 3.1.3.1 byly použity tyto zdroje[1]

³ V kapitole 3.1.4 byly použity tyto zdroje [1]

listu/certifikátu, a musí zahrnovat informace požadované zákazníkem, informace nezbytné pro interpretaci výsledků zkoušek nebo kalibrací a všechny informace vyžadované použitou metodou.

Protokol o zkouškách a kalibrační listy/certifikáty mají obsahovat určité informace např.

- název („Protokol o zkouškách“)
- název a adresu laboratoře,
- název a adresu zákazníka,
- identifikaci použité metody,
- popis, podmínky a jasnou identifikaci zkoušené nebo kalibrované položky,
- datum přijetí zkušební nebo kalibrační položky,
- odkaz na plán a postupy vzorkování použité laboratoří nebo jinými orgány,
- výsledky zkoušek nebo kalibrace a, pokud je to vhodné, též jednotky měření,
- jméno, funkci, podpis nebo ekvivalentní identifikaci osoby potvrzující protokol o zkouškách nebo kalibrační list/certifikát

Protokoly o zkouškách kromě uvedených požadavků by měly také obsahovat odchylky, dodatky nebo výjimky týkající se zkušební metody a informace o specifických zkušebních podmínkách. Pokud je to vhodné, obsahují také vyjádření o odhadu nejistoty měření a doplňkové informace, které mohou být požadovány zákazníky. Protokoly o zkouškách obsahující informace o vzorkování, musí zahrnovat např. datum vzorkování, místo vzorkování, odkaz na použitý plán a postupy vzorkování a podrobnosti o všech podmínkách prostředí v průběhu vzorkování.

3.1.5 Kalibrační listy/certifikáty¹

Kalibrační listy by měly obsahovat, kromě již zmíněných požadavků, také podmínky, za kterých byly kalibrace provedeny a které měly vliv na výsledky měření. Dále by měly obsahovat nejistotu měření a vztahovat se k veličinám a výsledkům funkčních zkoušek. Kalibrační list/certifikát by neměl obsahovat doporučení vztahující se k intervalu kalibrace s výjimkou doporučení, které bylo předem dohodnuto se zákazníkem.

¹ V kapitole 3.1.5 byly použity tyto zdroje[1]

3.1.6 Úprava protokolů a kalibračních listů/certifikátů¹

Úprava by měla být provedena tak, aby byla přizpůsobena každému typu prováděné zkoušky nebo kalibrace. Zároveň by měla být minimalizována možnost nedorozumění nebo špatného použití.

3.1.7 Změny protokolů o zkouškách nebo změny kalibračního listu/certifikátu²

Obsahové změny by měly být po jejich vydání zhotoveny pouze ve formě dalšího dokumentu, který obsahuje toto vyjádření:

„Příloha protokolu o zkouškách (nebo kalibračního listu/certifikátu), sériové číslo...(nebo jiné označení)“, nebo ekvivalentní znění.

¹ V kapitole 3.1.6 byly použity tyto zdroje[1]

² V kapitole 3.1.7 byly použity tyto zdroje[1]

4 Stanovení stříbra v odpadních vodách

4.1 Stanovení obsahu stříbra v odpadních vodách¹

ČSN ISO 10348

Norma ČSN ISO 10348 je věnována analýze odpadních vod po fotografickém zpracování a zabývá se analýzou stříbra v těchto odpadních vodách. Uvedená norma obsahuje postup při manipulaci se vzorky a metody pro analýzu stříbra v odpadních vodách. Jsou zde také zahrnuty postupy pro používání alkalických, jedovatých a jinak nebezpečných chemikálií.

V odpadních vodách se stříbro vyskytuje po fotografickém zpracování jako rozpustný thiosíran nebo jiný komplex. Reakcí s ostatními složkami odpadních vod může vzniknout nestabilní systém obsahující různá množství rozpustných forem stříbra. Obvykle se vzorky odpadních vod stabilizují kyselinou dusičnou před analýzou obsahu těžkých kovů. Po fotografickém zpracování je však tato úprava nedostatečná.

4.1.1 Předmět normy²

Norma obsahuje metody ke stanovení obsahu stříbra v odpadních vodách po fotografickém zpracování včetně metodiky odběru vzorků, jejich uchování a analýzy. Jsou známé tři analytické metody se dvěma pomocnými postupy zpracování vzorků:

- a) dvě potenciometrické titrační metody (PT)
- b) metoda plamenové atomové absorpční spektrofotometrie (AAS)

V této práci je uveden postup jedné metody a to metody potenciometrické titrace.

¹ V kapitole 4.1 byly použity tyto zdroje[2]

² V kapitole 4.2 byly použity tyto zdroje[2]

4.2 Metoda potenciometrické titrace (PT)¹

4.2.1 Princip metody

Podstatou uvedené metody je titrace roztoku obsahujícího ionty stříbra roztokem jodidu a tvorba sraženiny jodidu stříbrného podle reakce:



K měření se používá stříbrná elektroda, zhotovená ze stříbrného plíšku, nebo selektivní jodidová elektroda s vhodnou referenční elektrodou, která vytvoří za přítomnosti roztoku obsahujícího ionty stříbra potenciál podle Nernstovy rovnice:

$$E = E_0 + 0,023 \left(\frac{RT}{nF} \right) \log (c_{\text{Ag}})$$

kde E	je	naměřené napětí ve vzorku
E ₀		základní napětí včetně příspěvku referenční elektrody ve vzorku
R		universální plynová konstanta
T		termodynamická konstanta
N		počet přenášených elektronů
F		Faradayova konstanta
c _{Ag}		koncentrace iontů stříbra.

V přítomnosti přebytku iontů jodidu je koncentrace iontů stříbra c_{Ag} dána rovnicí

$$c_{\text{Ag}} = K_{\text{SP}}/c_{\text{I}}$$

kde K_{SP} je produkt rozpustnosti jodidu stříbrného
c_I koncentrace iontů jodidu.

Změny napětí se dosáhne při titraci při přechodu od roztoku s přebytkem iontů stříbra k roztoku s přebytkem iontů jodidu.

¹ V kapitole 4.3 byly použity tyto zdroje[2]

4.2.2 Analýza jodometrickou titrací (PT)¹

Metoda je složitější a časově náročnější než metoda AAS, ale je vhodná při nedostupnosti AAS nebo jako rozhodující metoda. Metoda je použitelná již při velmi nízkém obsahu stříbra jako je 0,1 mg/l. Je zde důležitá úprava vzorku před analýzou, která vyžaduje předběžnou digesci a krok zakoncentrování. Tento krok se používá u vzorků s nízkým obsahem stříbra a nízkým obsahem solí.

4.2.2.1 Koncentrování a digesce²

Jsou zde uvedeny dva postupy, první je určen pro odpadní vody s nízkým obsahem stříbra a solí a druhý postup je určen pro odpadní vody s vysokým obsahem rozpuštěných látek. Koncentrování a digesci je nutné provádět v digestoři s odpovídající ventilací. Při práci je nutné používat rukavice, ochranné brýle a zástěru. Během digesce se tvoří hustý bílý dým (SO_3), který je jedovatý.

Koncentrování vzorků s nízkým obsahem stříbra a solí

Do 1000 ml odměrné kádinky obsahující 10 skleněných kuliček přidáme 500 ml vzorku. Na varné ploténce v digestoři se vzorek odpařením zahustí na objem asi 50 ml. Kádinku s roztokem sejmem s ploténky a necháme zchladnout na pokojovou teplotu.

Digesce vzorku s nízkým obsahem stříbra a solí.

Digesce vzorku (digesce A)

Do kádinky na 1000 ml obsahující zkoncentrovaný vzorek se přidá 5 ml kyseliny sírové za stálého míchání. Následně se velice pomalu přidá 5 ml kyseliny dusičné, potom se přidají velice pomalu 4 ml peroxidu vodíku c (H_2O_2) = 30%. Nezakrytá kádinka se zahřívá na varné ploténce, dokud se neobjeví hustý bílý dým (SO_3) a potom ještě po dobu 2 min. Po té se kádinka sejme z ploténky a roztok se nechá zchladnout na pokojovou teplotu po dobu 5 min. Tento postup se dvakrát opakuje, při druhém opakování se vzorek zkoncentruje až na objem přibližně 25 ml.

¹ V kapitole 4.3.2 byly použity tyto zdroje[2]

² V kapitole 4.3.2.1 byly použity tyto zdroje[2]

Úprava pH vzorku

Vzorek se pomocí destilované vody kvantitativně převede do kádinky na 250 ml, konečný objem má být přibližně 100 ml. Velice pomalu se přidává koncentrovaný hydroxid amonný, dokud není vzorek právě zásaditý (červený lakmusový papírek změní barvu na modrou). Spotřeba hydroxidu amonného se pohybuje od 25 ml do 40 ml. Následně se přidá kyselina octová, dokud není vzorek právě kyselý (modrý lakmusový papírek změní barvu na červenou). Nakonec se přidají ještě 2 ml kyseliny octové.

Daný roztok obsahuje asi 100 mg stříbra (500 mg pokud pochází ze zdroje s vysokým obsahem pevných látek).

Koncentrování roztoků s vysokým obsahem rozpuštěných látek

Vzorek se převede do kádinky o nejméně dvojnásobné velikosti, než je objem vzorku. Přidá se 10 skleněných kuliček a na varné ploténce se nechá odpařit v digestoři asi na 50 ml. Kádinka se vzorkem se sejme z ploténky a nechá zchladnout na pokojovou teplotu.

Digestce vzorku s vysokým obsahem rozpuštěných látek

Digestce vzorku (digestce B - Kjeldahlizace)

Kjeldahlova baňka na 100 ml se umístí do digestoře a hrdlo baňky musí svírat s laboratorním stojanem úhel od 35° do 45°. Předem se do baňky přidají skleněné kuličky, aby se zabránilo prudkému nebo utajenému varu. Vzorek se převede do baňky a velice pomalu se přidá od 4 ml do 6 ml kyseliny sírové. Následně se velice opatrně přidá od 4 ml do 6 ml kyseliny dusičné. Dále se přidá po kapkách od 4 ml do 6 ml peroxidu vodíku c (H_2O_2) = 30% za stálého promíchávání obsahu baňky. Baňka se lehce zahřeje na vhodném zařízení, aby se vzorek rozložil a rozpustil. Střídavě se přidává peroxid vodíku a střídavě se zahřívá až do úplného vyjasnění roztoku.

Úprava pH vzorku

Do Kjeldahlovy baňky zchlazené na pokojovou teplotu se pomalu a pečlivě přidá po malých dávkách 25 ml vody. Do baňky se vloží červený lakmusový papírek a opatrně se přidává po kapkách hydroxid amonný, dokud se barva papírku nezmění na modrou (bez ohledu na bílou nebo červenohnědou sraženinu). Následně se po kapkách přidá kyseliny octové, až se barva lakmusového papírku změní na červenou. Dále se ještě přidají 2 ml kyseliny octové a promíchá se.

Tento roztok obsahuje asi 100 mg stříbra (500 mg pokud pochází ze zdroje s vysokým obsahem pevných látek). Roztok se kvantitativně převede do odměrné baňky na 1000 ml a doplní se po rysku.

4.2.2.2 Postup zkoušky¹

Po předběžné úpravě vzorků k titraci roztokem jodidu draselného: Elektrodový systém je složený ze stříbrné elektrody a referenční elektrody. Vzorek při titraci je silně míchán magnetickou míchačkou.

Při použití potenciometru je nastavení maximální rychlosti na 0,1 ml/min. V blízkosti bodu ekvivalence se rychlost sníží na 0,05 ml/min.

Vzorky s obsahem stříbra od 0,2 mg/l do 0,4 mg/l (digesce A)

Vzorek se titruje potenciometricky roztokem jodidu draselného $c(KI) = 0,001 \text{ mol/l}$. K titraci je třeba nejméně 1 ml odměrného roztoku. Při počátečním odběru 500 ml je obsah stříbra 0,2 mg/l nejnižší, který se titruje za výše uvedených podmínek. Při použití 1 000 ml vzorku se získá obsah 0,1 mg/l stříbra.

Vzorky obsahující více než 4 mg/l stříbra

Při známém přibližném obsahu stříbra, lze použít faktor uvedený v tabulce 1. Je možné také použít větší vzorek v případě pochybností.

¹ V kapitole 4.3.2.2 byly použity tyto zdroje[2]

Tabulka 1 - Převodní faktory¹

Velikosti vzorku ml	Koncentrace KI mol/l	Převodní faktor mg/mol
1 000	0,001	0,108
500	0,001	0,216
100	0,001	1,079
50,0	0,001	2,158
10,0	0,001	10,79
5,0	0,001	21,58
1,0	0,001	107,9

¹ V tabulce.1 byly použity tyto zdroje[2]

4.2.2.3 Přístroje použité při titraci:¹

pH-metr se dvěma decimálními rozsahy

Potenciograf (automatický titrační přístroj), titrační rozsah 0,05 ml/min.

Elektroda se sulfidem stříbrným

Elektroda ze stříbrného plátku nebo drátku se vyleští vhodným abrazivním materiálem, např. netkaným textilem. Poté se ponoří asi na 15 s do kyseliny dusičné. Po opláchnutí vodou se ponoří do roztoku sulfidu sodného $c(\text{Na}_2\text{S}) = 1\%$ na dobu od 10 s do 15 s.

Referenční elektrody

Jakákoliv referenční elektroda s dvojitým připojením s nehalogenidovým vnějším roztokem (např. kalomelová).

Digestoř s pozitivním odsávacím ventilem

Byreta

Míchací zařízení např. magnetická míchačka

¹ V kapitole 4.3.2.3 byly použity tyto zdroje[2]

4.3 Metoda atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Stanovením stříbra v odpadních vodách se také zabývá norma ČSN 75 7400 Jakost vod - Stanovení stříbra metodami atomové absorpční spektrometrie (Water quality - Determination of silver by atomic absorption spectrometric methods Qualité de l'eau - Dosage d'argent par spectrométrie d'absorption atomique Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Silber durch atomabsorptionsspektrometrische Methoden). Uvedenou techniku používá k praktickému stanovení stříbra firma Empla spol. s r. o. v Hradci Králové.

4.3.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS¹)

Atomová absorpční spektrometrie slouží k elementární kvantitativní analýze kovových prvků nízkých koncentrací. Pracuje se metodou kalibrační křivky nebo standardního přídávku. Jedná se o velice citlivou metodu dosahující citlivostí ng na 1 ml vzorku a u elektrotermické atomizace lze detekovat až pg v dávce vzorku. Používá se například pro analýzy pitných a užitkových vod, v lékařství, potravinářství, ke sledování obsahu těžkých kovů v životním prostředí atd.

4.3.1.1 Princip metody²

Podstatou metody je absorpce vhodného elektromagnetického záření volnými atomy v plynném stavu. Absorbovat se bude záření, které splňuje podmínku:

$$E_1 - E_0 = \frac{hc}{\lambda_1}, \quad E_2 - E_0 = \frac{hc}{\lambda_2} \quad \text{atd.}$$

E_0 je energie základní hladiny

E_1, E_2 atd. jsou energie excitovaných hladin

Sleduje se absorbance $\log \frac{\phi_0}{\phi}$, která je podle Lambertova-Beerova zákona přímo úměrná koncentraci stanovovaného prvku. S výhodou je možné použít metody kalibrační křivky, která je lineární. Metoda absorpční spektrometrie je v porovnání

¹ V kapitole 4.4.1 byly použity tyto zdroje[3]

² V kapitole 4.4.1.1 byly použity tyto zdroje[3]

s metodou jodidové potenciometrické titrace mnohonásobně citlivější. Zároveň jde ale o metodu velice finančně nákladnou.

4.4 Přehled stanovení stříbra v pitné a odpadní vodě¹

Tabulka 2 – Stanovení stříbra v pitné a odpadní vodě

Vzorek/Metoda	Princip stanovení	Lineární rozsah kalibrace (µg/ml)	Detekční limit (µg/ml)	Citace
Pitná voda, odpadní voda a fotografické roztoky	Komplex vytvořený reakcí s 2-merkaptobenzenoxazolem v přítomnosti povrchově aktivní látky (Triton X-100)	0,1 - 9,0	1,6	4
Stopové množství v odpadní vodě	Reakce hexakynoželeznatanu draselného s 4,7 – bifenyl -1,10- fenantrolinem	0 - 0,040		5
Stopové množství v odpadní vodě	Tvorba komplexu s 2,4–dibrom-6-karboxy-benzendiazoaminoazobenzenem (červený komplex)			6
CPE - modifikovaná uhlíková elektroda	Založené na nově syntetizované Schiffově bazi	$3,1 \cdot 10^{-2} - 9,0 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	7
CWE- membránová elektroda z PVC		$2,7 \cdot 10^{-2} - 1,9 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$	
Stopped-flow (FIA) paralelní stanovení Hg^{2+} a Ag^+	Těžké kovy katalyzují substituční reakci mezi $[Fe(CN)_6]$ a α, α' - bipyridylem	Hg^{2+} $0 - 75 \cdot 10^{-3}$ Ag^+ $0 - 64 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$ $1,0 \cdot 10^{-3}$	8

¹ V kapitole 4.5 byly použity tyto zdroje[4] [5] [6] [7] [8]

Stanovení stopového množství stříbra založeném na katalytickém efektu stříbra na reakci mezi hexakynoželesnatanem draselným má vysokou výtěžnost 93,2 – 107% a relativní směrodatná odchylka (RSD) je menší než 0,4 %. Detekce u tohoto stanovení je spektrofotometrická (536 nm).

Stooped-flow (FIA) metoda paralelního stanovení Hg^{2+} , Ag^+ používá spektrofotometrickou detekci (536) a relativní směrodatná odchylka (RDS) je u stanovení Hg^{2+} 3,52 – 5,20 % a u stanovení Ag^+ 3,20 – 4,39 %.

Ke stanovení stříbra v odpadní vodě jsou také používány extrakční techniky a tvorba komplexu stříbra se sulfidickou sírou, které chrání stříbrné ionty před fotoredukci na elementární stříbro.

Další práce jsou zaměřeny na odstranění těžkých kovů z odpadních vod. Pro odstranění stříbra a rtuti z pitné a odpadní vody jsou využívány polyuretanové pěny s resorcinolem.

4.5 Přehled stanovení těžkých kovů¹

Tabulka 3 – Stanovení těžkých kovů

Vzorek/Metoda	Stanovované ionty	Citace
Povrchové sedimenty v průmyslové a obytné části města	Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn, Co, Sn, Cd, Hg, As, Al a Fe	9
Těžké kovy v půdních sedimentech	Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Zn a Al	10
Adsorbenty pro odstranění těžkých kovů	Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Ni(II) a Zn(II). Cr(VI): 170 mg/g skořápky lískových ořechů Ni(II) : 158 mg/g pomerančové slupky Cu(II): 154,9 mg/g slupky sojových bobů. Cd(II): 58,08 mg/g chlebovník	11
Odstranění těžkých kovů z vodných roztoků precipitací polyelektrolytovým systémem	Cu(II), Co(II), Zn(II), Ni(II)	12
Odstranění těžkých kovů adsorpcí na zeolity	Co(II), Cu(II), Zn(II) a Mn(II)	13
Selektivní odstranění těžkých kovů iontovou výměnou	Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), V(IV, V), Cr(III, VI), Cu(II) a Zn(II)	14
Adsorpce na polyakrylamid obsahující Fe ₂ O ₃	Pb(II), Hg(II) a Cd(II)	15
Odstranění těžkých kovů pomocí rotujícího bio-reaktoru s obsahem imobilizovaných mikroorganismů	Cu >> Zn > Cd	16

¹ V kapitole 4.6 byly použity tyto zdroje [9] [10] [11] [12] [13] [14] [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21]

Vzorek/Metoda	Stanovované ionty	Citace
Odstranění těžkých kovů z průmyslových odpadních vod pomocí speciální textilie (kationový iontoměnič)	Cu(II) a Cd(II)	17
Odstranění těžkých kovů z průmyslových odpadních vod adsorpcí na aktivní uhlík	Hg(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II) a Cu(II)	18
Odstranění těžkých kovů z odpadních vod pomocí vazby na biologický materiál	Pb > Ni > Cu > Cd	19
Adsorpce těžkých kovů na vermikulit	Mn > Ni > Zn > Cd > Cu > Pb	20
Odstranění těžkých kovů z odpadních vod z průmyslu galvanického pokovování	Ni(II), Cu(II)	21

***5 Stanovení těžkých kovů -
Český lékopis 2005***

Metody popsané v českém lékopise používají thioacetamidové zkoumadlo. Jako alternativa je vhodné použití sulfidu sodného (0,1 ml). Metod je několik a vyžadují zkoušený, porovnávací a kontrolní roztok.

5.1 Metoda A¹

Zkoušený roztok: 12 ml předepsaného vodného roztoku zkoušené látky.

Porovnávací roztok: Směs 10 ml základního roztoku olova (1 µg Pb/ml) nebo základního roztoku olova (2 µg Pb/ml) a 2 ml předepsaného vodného roztoku zkoušené látky.

Kontrolní roztok: Směs 10 ml vody a 2 ml předepsaného vodného roztoku zkoušené látky.

Ke každému roztoku se přidají 2 ml tlumivého roztoku o pH 3,5. Promíchá se, přidá se 1,2 ml thioacetamidového zkoumadla a ihned se promíchá.

Výsledné roztoky se hodnotí po 2 minutách a zkoušku nelze hodnotit, jestliže porovnávací roztok nevykazuje slabě hnědé zbarvení ve srovnání s kontrolním roztokem. Zkoušená látka vyhovuje zkoušce, pokud případné hnědé zbarvení zkoušeného roztoku není intenzivnější než zbarvení porovnávacího roztoku. V případě kdy nelze posoudit výsledek, zfiltrují se roztoky přes membránový filtr (velikost pórů 3 µm). Filtrace se provádí rovnoměrně a pomalu mírným a stálým tlakem na píst. Porovnávají se skvrny na filtrech získaných s jednotlivými roztoky.

5.2 Metoda B²

Postup této metody je stejný jako u metody A, pouze zkoušený roztok je rozpuštěn v organickém rozpouštědle obsahující minimální procento vody (např. dioxan obsahující 15 % vody nebo octan obsahující 15 % vody).

Metody A, B nejsou časově náročné a nevyžadují složité laboratorní úpravy.

¹ V kapitole 5.1 byly použity tyto zdroje [22]

² V kapitole 5.2 byly použity tyto zdroje [22]

5.3 Metoda C¹

Zkoušený roztok: Předepsané množství zkoušené látky se převede do křemenného kelímku se 4 ml roztoku síranu hořečnatého v kyselině sírové zředěné. Směs se promíchá a opatrně zahřívá. Pokud je směsí tekutina, opatrně se odpaří do sucha na vodní lázni. Za stoupající teploty se zahřívá a spaluje tak dlouho, až je zbytek bílý nebo nejvýše našedlý. Spalování se provádí do teploty 800 °C. Po vychladnutí se zbytek zvlhčí několika kapkami kyseliny sírové zředěné, odpaří se, znovu se spálí a nechá se vychladnout. Celková doba spalování nesmí přesáhnout 2 hodiny. Zbytek se převede dvakrát 5 ml kyseliny chlorovodíkové zředěné do zkumavky. Přidá se 0,1 ml fenoltaleinu a potom amoniak 26 % do vzniku růžového zabarvení. Po ochlazení se přidá kyselina octová ledová do odbarvení roztoku a ještě navíc 0,5 ml. Je-li třeba, zfiltruje se a filtr se promyje. Zředí se vodou na 20 ml.

Porovnávací roztok a monitorovací roztok: Připraví se stejným způsobem jako zkoušený roztok.

Kontrolní roztok: Směs 10 ml vody 2 ml zkoušeného roztoku.

Ke 12 ml každého takto získaného roztoku se přidají 2 ml tlumivého roztoku o pH 3,5. Promíchá se, přidá se 1,2 ml thioacetamidového zkoumadla a ihned se promíchá. Roztoky se hodnotí stejným způsobem jako u metody A. Tato metoda vyžaduje přípravu monitorovacího roztoku, je časově náročnější a limitní zkoušky jsou prováděny za vysokých teplot.

5.4 .Metoda D²

Limitní zkouška se provádí opět za vysoké teploty, kde je požadováno spalování roztoků a následné ředění a filtrace. Roztoky se hodnotí po 2 minutách stejným způsobem jako u metody A.

¹ V kapitole 5.3 byly použity tyto zdroje [22]

² V kapitole 5.4 byly použity tyto zdroje [22]

5.5 Metoda E¹

Limitní zkouška vyžaduje filtrační zařízení, které se připraví z válce 50 ml injekční stříkačky bez pístu připojením k nástavci, v němž na rovné ploše je membránový filtr (velikost pórů 3 μm) a na něm předfiltr. Zkoušeným roztokem se naplní válec injekční stříkačky, vloží se píst a jeho stlačením se všechna tekutina zfiltruje. K předfiltrátu se přidají 2 ml tlumivého roztoku o pH 3,5 a 1,2 ml thioacetamidového zkoumadla. Po promíchání se nechá 10 min stát a znovu se zfiltruje stejným způsobem. Filtry při této filtraci jsou umístěny opačně, na rovné ploše předfiltru a na něm membránový filtr. Filtrace se provádí pomalu a rovnoměrně mírným a stálým tlakem na píst injekční stříkačky.

Stejným způsobem se současně postupuje s porovnávacím roztokem za použití předepsaného objemu základního roztoku olova.

5.6 Metoda F²

Zkoušený roztok: Limitní zkouška se provádí ve spalovací baňce s dlouhým hrdlem upevněné tak, aby svírala úhel 45°. Jestliže je zkoušená látka v pevném stavu přidá se směs 8 ml kyseliny sírové a 10 ml kyseliny dusičné, aby látka byla dostatečně navlhčena, pokud je zkoušená látka v kapalném stavu, přidá se pouze několik mililitrů této směsi. Opatrně se zahřívá do začátku reakce, po jejím ukončení se postupně přidávají další díly stejné směsi kyselin a po každém přidání se směs zahřívá. Po přidání celého objemu 18 ml se začne zahřívát intenzivněji až k varu a opatrně se vaří do ztmavnutí roztoku. Po ochlazení se přidá 2 ml kyseliny dusičné a opět se vaří do ztmavnutí roztoku. Postup se opakuje, dokud po dalším přidavku kyseliny dusičné směs již neztmavne, pak se silně zahřívá, až se tvoří bílé husté dýmy. Po ochlazení se opatrně přidá 5 ml vody, mírně se vaří, až se tvoří bílé husté dýmy a objem se zmenší na 2 ml. Ochladí se, opatrně se přidá 5 ml vody a pozoruje se zbarvení roztoku, jestliže je roztok žlutý, opatrně se přidá 1 ml peroxidu vodíku koncentrovaného a znovu se odpařuje, až se tvoří husté bílé dýmy a objem se zmenší na 2 ml. Jestliže je roztok ještě žlutý,

¹ V kapitole 5.5 byly použity tyto zdroje [22]

² V kapitole 5.6 byly použity tyto zdroje [22]

opakuje se přidání peroxidu vodíku koncentrovaného do odbarvení roztoku. Po ochlazení se opatrně zředí vodou a převede se do 50 ml porovnávací zkumavky. Hodnota pH se upraví amoniakem 32 % na 3,0 až 4,0 za použití indikátorového papírku. Přidají se 2 ml tlumivého roztoku o pH 3,5 a 1,2 ml thioacetamidového zkoumadla a ihned se promíchá. Zředí se vodou na 50 ml a promíchá se.

Porovnávací a monitorovací roztok: Připraví se stejným způsobem jako zkoušený roztok.

Kontrolní roztok: Připraví se stejným způsobem jako zkoušený roztok bez zkoušené látky.

Roztoky se pozorují ve svislé poloze proti bílému pozadí.

5.7 Metoda G¹

Zkoušený roztok: Předepsané množství zkoušené látky se převede do kádinky a postupně se přidá 2,7 ml kyseliny sírové, 3,3 ml kyseliny dusičné, 2 ml peroxidu vodíku koncentrovaného a promíchá se pomocí magnetické míchačky. Látka se nechá reagovat a potom se převede do suché vysokému tlaku odolné digesční nádobky.

Porovnávací roztok a monitorovací roztok: Připraví se stejným způsobem jako zkoušený vzorek.

Kontrolní roztok: Připraví se stejným způsobem jako zkoušený roztok bez zkoušené látky.

Nádobka se uzavře a umístí do laboratorní mikrovlnné trouby. Digeruje se postupně pomocí dvou odlišných a vhodných programů. Je důležité sledovat teplotu, tlak a energii v závislosti na typu použité mikrovlnné trouby. Po prvním programu se nechají digesční nádobky zchladnout. Přidají se 2,0 ml peroxidu vodíku koncentrovaného a digeruje se pomocí druhého programu. Po ochlazení se opatrně zředí vodou a převede se do 50 ml baňky. Hodnota pH roztoků se upraví amoniakem 32 % na 3,0 až 4,0 za použití indikátorového papírku. Zředí se vodou na 40 ml a ihned se promíchá. Přidají se 2 ml tlumivého roztoku o pH 3,5 a 1,2 ml thioacetamidového zkoumadla a ihned se promíchá. Zředí se vodou na 50 ml a promíchá se a nechá se stát 2 minuty. Roztoky se filtrují přes membránový filtr (velikost pórů 3 µm). Filtrace se

¹ V kapitole 5.7 byly použity tyto zdroje [22]

provádí pomalu a rovnoměrně mírným a stálým tlakem na píst. Srovnávají se skvrny na filtrech získaných s jednotlivými roztoky.

5.8 Souhrn metod stanovení v Českém lékopise

Stanovení těžkých kovů podle lékopisu vyžaduje časově náročnější metody a přípravu kontrolních, porovnávacích a monitorovacích roztoků. Některé metody se provádějí za vysoké teploty, vyžadují použití kyseliny sírové, chlorovodíkové, dusičné a jiných chemikálií proto je nutné z bezpečnostních důvodů pracovat v digestoři.

Stanovení v lékopisu je odlišné od předešlých stanovení. Metody jsou určeny pouze pro potvrzení, že daný vzorek neobsahuje více těžkých kovů, než povoluje limit, který je daný v lékopise. Kapalné vzorky jsou zpracovány mnohem rychleji a jednodušší metodou, není zde mineralizace, která je časově náročnější. Pro přípravu pevných vzorků a vzorků ze složitějších maticí jsou uvedeny mnohem delší pracovní postupy zahrnující mineralizaci a další úpravu vzorku.

6 Závěr

Nejcitlivější metodou stanovení stříbra v odpadních vodách uvedenou v této práci je atomová absorpční spektrometrie. Jodometrická titrace s potenciometrickou indikací je metoda časově náročnější, ale je vhodná při nedostupnosti AAS nebo jako rozhodující metoda.

Stanovení stříbra v odpadních vodách je nejvíce kontrolováno při výrobě a zpracování fotografických materiálů, které obsahují velké množství dusičnanu stříbrného. Stříbro v odpadní vodě je zachycováno ve speciálních jímkách určených k dalšímu zpracování, ale přesto je nutné provádět kontroly, zda nedochází k úniku stříbra do kanalizace.

Stanovení používaná v lékopise informují o přítomnosti těžkých kovů v daném vzorku a udávají možné povolené limity jejich obsahu u určitých vzorků.

7 Literatura

- [1] Česká technická norma ČSN EN ISO/IEC 17025, Posuzování shody – Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří, Český normalizační institut, 2005.
- [2] Česká technická norma ČSN ISO 10348, Fotografie, Odpadní vody po zpracování, Stanovení obsahu stříbra, Český normalizační institut, 1997.
- [3] Klouda Pavel, Moderní analytické metody, nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2003.
- [4] Ghaedi M., Daneshfar A., Shokrollahi A., et al., *Annali di Chimica* 97 (2007) 971-982.
- [5] Wei Q., Chang G. H., Yang J. H., *Analytical Letters* 36 (2003) 627-640.
- [6] Gao H. W., Wang L., Tao M., *Journal of the Chemical Society of Pakistan* 22 (2000) 275-280.
- [7] Mashhadizadeh M. H., Mostafavi A., Allah-Abadi H., Sheikhshoai I., *Sensors and Actuators B: Chemical* 113 (2006) 930-936.
- [8] Wang J., He R., *Analytica Chimica Acta* 294 (1994) 195-199.
- [9] Sprovieri M., Feo M. L., Prevedello L., Manta D. S., Sammartino S. et al., *Chemosphere* 67 (2007) 998-1009.
- [10] Chen C. W., Kao C. M., Chen C. F., Dong C. D., *Chemosphere* 66 (2007) 1431-1440.
- [11] Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W. H., Babe S., *Science of The Total Environment* 366 (2006) 409-426.
- [12] Navarro R. R., Wada S., Tatsumi K., *Journal of Hazardous Materials* 123 (2005) 203-209.
- [13] Erdem E., Karapinar N., Donat R., *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309-314.
- [14] Dobrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., Robens E., *Chemosphere* 56 (2004) 91-106.
- [15] Manju G. N., Krishnan K. A., Vinod V. P., Anirudhan T. S., *Journal of Hazardous Materials* 91 (2002) 221-238.
- [16] Costley S. C., Wallis F. M., *Water Research* 35 (2001) 3715-3723.
- [17] Lacour S., Bollinger J. C., Serpaud B., Chantron P., Arcos R., *Analytica Chimica Acta* 428 (2001) 121-132.
- [18] Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C., *Bioresource Technology* 76 (2001) 63-65.

- [19] Aldrich C., Feng D., *Minerals Engineering* 13 (2000) 1129-1138.
- [20] Malandrino M., Abollino O., Giacomino A., Aceto M., Mentasti E., *Journal of Colloid and Interface Science* 299 (2006) 537-546.
- [21] Algarra M., Jiménez M. V., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Jiménez-Jiménez J., *Chemosphere* 59 (2005) 779-786.
- [22] *Český lékopis 2005 (ČL 2005)*, Grada publishing a.s., Praha. 2005.