

WYKŁAD V Metody badań odpadów

Rodzaje próbek:

1. *Próbka* część materiału, który podlega bezpośrednio badaniu ze względu na daną cechę i na podstawie którego orzeka się o kształtowaniu się wartości tej cechy w całym materiale;
2. *Próbka reprezentatywna* – próbka, której struktura pod względem danej cechy nie różni się zasadniczo od struktury całości materiału;
3. *Próbka pierwotna* – część partii materiału pobrana jednorazowo z jednego miejsca,
4. *Próbka jednostkowa* – część materiału złożona ze wszystkich próbek pierwotnych pobranych z określonego miejsca;
5. *Próbka ogólna* - część partii materiału złożona ze wszystkich próbek pierwotnych pobranych z danej partii;
6. *Próbka laboratoryjna* – próbka przygotowana z próbki ogólnej, reprezentująca właściwości materiału przeznaczona do prowadzenia analiz;
7. *Próbka do badań* – próbka przygotowana z próbki laboratoryjnej, z której pobiera się próbkę analityczną;
8. *Próbka analityczna* – część pobrana z próbki laboratoryjnej, przeznaczona w całości do jednego oznaczenia;
9. *Próbka wzorcowa* – próbka o dokładnie znanym składzie;
10. *Próbka rozjemcza* – próbka mająca na celu ustalenie zawartości składników, których oznaczenia wykonane przez różne laboratoria nie są zgodne; wyniki analizy próbki rozjemczej wykonane w instytucji przyjętej przez zakłady są obowiązujące dla obu stron
11. *Próbka złożona sekwencyjnie* – próbka powstała na skutek pobierania próbek jednostkowych do jednego pojemnika według ustalonego programu.

Pobieranie próbek

- Pobrana do badań próbka musi odpowiadać materiałowi, z którego została pobrana zarówno pod względem ilościowym, jak i jakościowym;
- Dla danego typu odpadu należy stosować techniki pobierania odpadów podane w normach. W normach opisane są również przyrządy do pobierania próbek materiałów sypkich, ciekłych, półciekłych, mazistych;
- Norma Polska regulująca pobieranie i przygotowanie próbek chemicznych PN-68/C-04500
- Całość materiału należy ocenić na podstawie analizy partii materiału,
- Pobiera się próbki pierwotne w celu ustalenia zakresu stężenia analizowanego składnika;
- Probka ogólna, jednostkowa lub pierwotna powinna być większa im bardziej niejednorodny jest skład produktu, większe i bardziej niejednorodne są bryły produktu, mniejsza jest zawartość poszukiwanego składnika oraz próbka powinna być tym większa im większa jest partia produktu;
- Wielkość próbki pierwotnej w zależności od wielkości ziarna:

Wielkość ziaren lub kawałków [mm]	do 1	1-10	11-50	Ponad 50
Pierwotna próbka (minimum) [g]	100	200	1000	250

- Objętość próbki pierwotnej produktu ciekłego, półciekłego lub mazistego powinna wynosić co najmniej 100ml;
- Masa próbki ogólnej zależy od wielkości partii produktu

Materiały ciekłe, półciekłe, maziste		Materiały sypkie i w kawałkach	
Wielkość partii	Wielkość próbki	Wielkość partii	Wielkość próbki
<8 t	1% całej partii	<4 t	5% całej partii
8-60 t	80 kg	4-50 t	200 kg
61-300 t	120 kg	51-200 t	400 kg
301-500 t	160 kg	201-300 t	600 kg

- Wielkość próbki laboratoryjnej zależy od rodzaju i liczby przewidywanych do wykonania badań oraz rodzaju stosowanych metod analitycznych

- Pobór próbek pierwotnych
 1. Pobór próbek materiału sproszkowanego i miała
 2. Pobór próbek materiałów ciastowatych i półciekłych
 3. Pobór próbek cieczy jednorodnej lub cieczy dokładnie wymieszanej
 4. Pobór próbek ciekłych gromadzonych w pojemnikach
- Zmniejszanie próbki ogólnej do wielkości próbki laboratoryjnej

Próbka ogólna musi być możliwie szybko poddana zmniejszeniu do wielkości laboratoryjnej, aby nie zmieniła zawartości wilgoci lub nie uległa wpływowi atmosfery.

- Techniki zmniejszania próbki ogólnej materiałów sypkich:
 1. Technika ćwiartkowania
 2. Technika przemiennego sypania dwóch stożków
 3. Technika przesypywania frakcjonowanego
- Próbniki do pobierania próbek materiałów sypkich i w kawałkach (jednorurowe i dwururowe)
- Próbniki do pobierania próbek mazistych i ciastowatych
- Próbniki do pobierania próbek ciekłych (czepaki, batometry)
- Oznakowanie pobranych próbek (protokół poboru próby odpadów)

- Etapy przygotowania prób odpadów stałych:

1. Wstępne suszenie do stanu powietrznie suchego,
2. Suszenie termiczne,
3. Rozdrabnianie,
4. Przesiewanie,
5. Mineralizacja i roztwarzanie,
6. Ekstrakcja.

- Liofilizacja - sposób suszenia materiałów stałych w temp. pokojowej lub poniżej zera pod zmniejszonym ciśnieniem. Metoda hermetyczna, w której próbki są izolowane od otoczenia, nie są więc narażone na zabrudzenie, co ma istotne znaczenie przy oznaczaniu zawartości składników śladowych.

- Przyjmuje się, że stopień rozdrobnienia powinien być tym większy, im niższe są zawartości oznaczanego składnika.

- Mineralizacja polega na zniszczeniu zazwyczaj trudnorozpuszczalnych w wodzie związków organicznych i umożliwieniu przez to przeprowadzenia do roztworu składników, jakie chcemy oznaczyć. Mineralizacja na sucho

Mineralizacja na mokro

- Prowadzenie procesu stapiania zależy od właściwie dobranego topnika, od dokładnego sproszkowania próbki, dokładnego wymieszania jej z topnikiem oraz doboru odpowiedniego tygla.

- Oznaczanie wilgoci (wilgość przemijająca, wilgość próbki powietrzno-suchej, wilgość całkowita)

- Oznaczanie wody:

1. Metoda suszarkowa – polega na wysuszeniu próbki do stałej masy w temperaturze 105°C, stosowana gdy woda jest głównym składnikiem lotnym próbki i jeżeli w czasie suszenia substancje zawarte w próbce nie zmieniają swej postaci
2. Metoda destylacyjna – polega na dodaniu do badanego produktu cieczy azeotropującej (ksylen, chloroform) i oddestylowaniu wraz z cieczą azeotropującą zawartej w produkcie wody do wykalibrowanego odbieralnika. Po rozdzielaniu się w odbieralniku wody i ksyleny odczytuje się objętość wydzielonej wody.
3. Metoda Fischera – metoda chemiczna miareczkowa. Podstawą tej metody jest reakcja: $J_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4$

Odczynnik Fischera: roztwór J_2 i SO_2 w pirydynie i metanolu

- Utrwalanie próbek – dla uzyskanej maksymalnej wiarygodności wyników analizy próbki najlepiej przeprowadzać analizę zaraz po pobraniu. W próbkach mogą nastąpić reakcje chemiczne.

Ochłodzenie próbki do temperatury 4-6°C

Dodawanie odpowiednich środków utrwalających

- **Przygotowanie wyciągów wodnych**

Polski Komitet Normalizacyjny:

1. PN-97/Z-15009 - Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego;
2. PN-98/Z150012 – Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego z odpadów zaolejonych

Z przesianej masy przygotowuje się próbkę o masie 100g suchej masy i zalewa się ją w butelce wodą destylowaną w ilości zapewniającej zachowanie stosunku 1:10 suchej masy odpadu do masy wody. Po godzinie

kolbę zamyka się i wytrząsa na wytrząsarce laboratoryjnej przez 4h. Następnie butelkę otwiera się i pozostawia na 16h. Po tym czasie zawartość butelki wytrząsa się przez kolejne 4h i pozostawia na 2h. Następnie zawartość odwirowuje się w wirówce, sączy i zbiera się w oznakowanej kolbie stożkowej.

■ **Badanie wyciągów wodnych:**

1. Oznaczenie odczynu
2. Oznaczenie suchej pozostałości lub substancji rozpuszczonych
3. Oznaczenie biochemicznego zapotrzebowania tlenu BZT5 lub chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT
4. Oznaczanie chlorków
5. Oznaczanie siarczanów
6. Oznaczanie metali ciężkich
7. Pozostałe oznaczenia wykonuje się w zależności od rodzaju odpadu i spodziewanych w nim zanieczyszczeń.

■ Badania te można przeprowadzić wieloma metodami różniącymi się między sobą dokładnością oznaczenia, zakresem stężenia oznaczanego składnika, stopniem oprzyrządowania danej metody.

■ Definicja IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) – składnik śladowy to każdy związek, którego średnie stężenie jest mniejsze od 100ppm lub 100mg/g

■ Jednostki służące do wyrażania stężenia w zakresie analizy śladowej

Nazwa jednostki	Skrót	Przeliczenie na inne jednostki		
		Stężenie procentowe	Stężenie masowo/masowe	Stężenie objęt./objęt.
część (objętość) na milion	ppm (vpm)	10^{-4}	mg/kg	$\mu\text{l/l}$
część (objętość) na bilion	ppb (vpb)	10^{-7}	$\mu\text{g/kg}$	nl/l
część (objętość) na trylion	ppt (vpt)	10^{-10}	ng/kg	$\mu\text{l/m}^3$
część (objętość) na kwadrylion	ppq (vpq)	10^{-13}	pg/kg	nl/m^3

- Schemat analizy śladowej
- Podstawowe źródła zanieczyszczeń próbek
- Straty składników śladowych