

# Výsledky analýz vzorků odebraných v rámci Doškolovacího semináře Manažerů vzorkování odpadů 17. 5. 2013 v Zařízení na energetické využití odpadů Praha 10 Malešice, společnosti Pražské služby a.s.

## Úvod

Společnost Forsapi, s.r.o. společně se společností UNIVERZA-SoP, s.r.o. zajišťují vzdělávání pracovníků laboratoří a konzultačních společností zabývajících se odběrem a vyhodnocením vzorků odpadů. Jednotlivá školení jsou věnována vybraným druhům odpadů a v jejich průběhu jsou testovány rozličné postupy vzorkování a testování laboratoří s cílem postupného sjednocování metodik vzorkování a laboratorních prací, tak aby se zvyšovala spolehlivost výsledků pro konečné uživatele.

Díky spolupráci se společností Pražské služby a.s. bylo možné Doškolovací seminář uskutečnit v Zařízení na energetické využití odpadů (ZEVO) v Praze 10, který se uskutečnil 17. 5. 2013.

Cílem semináře bylo seznámit se s podmínkami a charakteristikami provozu zařízení ZEVO a rovněž ověřit, jak kvalitní informace lze získat na základě odběru prostých vzorků.

V průběhu dopoledne byli účastníci semináře seznámeni pracovníkem ZEVO panem Ing. T.Balochem s provozem zařízení, s výsledky monitoringu složek životního prostředí a byli provedeni zařízením. Následovala praktická část, v jejímž průběhu byly odebírány vzorky.

## Postup praktického testování

### Odběr a úprava vzorků

V průběhu praktické části byly odebrány 3 bodové vzorky odpadu: *škvára ze spalování komunálních odpadů*. Vzorky byly odebrány s časovým odstupem 30 minut (v době mezi 10:30 – 12:00 hod.).

První vzorek byl označen – VZOREK I, druhý vzorek – VZOREK II, třetí VZOREK III. VZOREK III nebyl dále zpracován, se vzorky označenými VZOREK I a VZOREK II byly po odběru provedeny následující operace:

1. Z odebraného vzorku byl odstraněn nedopal a hrubé kusy kamenů, skla, kovů – oddělený materiál byl zvážen (označen VZOREK I-I, resp. VZOREK II-I).
2. Zbýlý materiál (označen VZOREK I-II, resp. VZOREK II-II) byl prosítován na sítu 10 mm. Nadsítné a podsítné byly zváženy.
3. Nadsítný materiál byl podrcen na velikost pod 10 mm a byl přidán do terénního vzorku společně s podsítným (nadále označen VZOREK I-II, resp. VZOREK II-II - viz. bod 2).
4. VZOREK I-II, resp. VZOREK II-II, byl homogenizován a postupně zmenšován – na dva cca 1 kilogramové vzorky, a následně na dva cca 200 g vzorky.

- a. Dělené vzorky (podvzorky?) z prvního dělení byly uloženy do 1 l vzorkovnic (VZOREK 1A a VZOREK 1B – dělení VZORKU I-II), resp. VZOREK 2A a VZOREK 2B – po dělení VZORKU II-II)
  - b. Dělené vzorky (..) z dalšího dělení byly uloženy do 250 ml vzorkovnic a označeny (VZOREK 1AA – dělení VZORKU 1A, VZOREK 1BB – dělení VZORKU 1B), resp. VZOREK 2AA – vzniklý dělením VZORKU 2A a VZOREK 2BB – vzniklý dělením VZORKU 2B)
5. Materiál zbylý po zmenšování vzorku (tzn. veškerý zbylý materiál po kvartaci vzorků) byl zhomogenizován a byl umístěn do jedné vzorkovnice. VZOREK 1 byl připravený z materiálů po dělení VZORKU I-II), resp. VZOREK 2 byl připravený z materiálu po dělení VZORKU II-II).
  6. Veškeré vzorky byly zváženy a po odvozu zabezpečeny v laboratorních podmínkách (uložení do chladničky – teplota 4 až 5°C)

### Laboratorní analýzy

Vzorky byly analyzovány ve zkušební laboratoři akreditované ČIA. V tabulce 1 je uveden přehled analytických zkoušek vykonaných na vzorcích

Název vzorku	analytický zkouška		poznámka
VZOREK 1	stanovení kovů v sušině	stanovení kovů ve vodném výluhu	zbylý materiál z dělení VZORKU I-II
VZOREK 2	stanovení kovů v sušině	stanovení kovů ve vodném výluhu	zbylý materiál z dělení VZORKU II-II
VZOREK 1A	stanovení kovů v sušině	stanovení kovů ve vodném výluhu	dělením VZORKU I-II
VZOREK 1B	stanovení kovů v sušině	-	dělením VZORKU I-II
VZOREK 1AA	stanovení kovů v sušině	-	dělením VZORKU 1A
VZOREK 1BB	stanovení kovů v sušině	-	dělením VZORKU 1B
VZOREK 2A	stanovení kovů v sušině	-	dělením VZORKU II-II
VZOREK 2B	stanovení kovů v sušině	stanovení kovů ve vodném výluhu	dělením VZORKU II-II
VZOREK 2AA	stanovení kovů v sušině	-	dělením VZORKU 2A
VZOREK 2BB	stanovení kovů v sušině	-	dělením VZORKU 2B

Po analýzách vzorků VZOREK 1 a VZOREK 2, byl zbytek vzorků od laboratoře vyžádán zpět.

Původní VZOREK 1 byl označen jako VZOREK 3 a původní VZOREK 2 byl označen jako VZOREK 4. Tyto vzorky byly opět předány do laboratoře, následně byl proveden stejný rozsah analýz jako v předchozím zadání.

Název vzorku	analytický zkouška		
VZOREK 3	stanovení kovů v sušině	stanovení kovů ve vodném výluhu	opakovaná analýza VZORKU 1
VZOREK 4	stanovení kovů v sušině	stanovení kovů ve vodném výluhu	opakovaná analýza VZORKU 2

Přehled výsledků analytických stanovení je uveden v následující tabulce (VZOREK 3 je pro srozumitelnost vzhledem k jeho původu v tabulce označen VZOREK 1/ 2, VZOREK 4 je označen VZOREK 2/2).

Výsledky analýz vzorků škváry

Sledovaný ukazatel		název vzorku												294/2005
sušina	jednotka	vzorek 1	vzorek 1 /2	vzorek 1A	vzorek 1AA	vzorek 1B	vzorek 1BB	vzorek 2	vzorek 2 /2	vzorek 2A	vzorek 2AA	vzorek 2B	vzorek 2BB	tab. 10.1
hmotnost	kg	6,42	5,92	1,198	0,136	1,36	0,136	7,9	6,92	1,362	0,191	1,398	0,187	
sušina	%	82,5	82,5	82,1	83	84,7	84,9	84	80,2	78	78,9	77,6	80,1	
As	mg/kg suš.	8,88	10,6	7,67	7,27	7,43	6,94	9,12	10,3	7,4	7,48	8,55	6,91	10
Cd	mg/kg suš.	5,21	6,88	3,33	12,1	6,12	3,32	4,09	17	2,83	2,73	3,55	2,24	1
Cr	mg/kg suš.	91,7	95,4	82,4	85,5	80,7	75,8	84,3	79,2	68,1	71,4	79,3	61,2	200
Hg	mg/kg suš.	<0,2	1,1	0,83	0,39	<0,21	0,96	<0,2	<0,21	<0,21	<0,2	<0,2	<0,2	0,8
Ni	mg/kg suš.	154	149	110	130	103	108	104	91,2	72	78	98,8	79,9	80
Pb	mg/kg suš.	495	544	446	390	878	278	709	958	491	567	561	2130	100
V	mg/kg suš.	24,8	26,3	24,4	24,8	24,8	26	25,8	28,5	26,4	26	28,1	25,9	180

Sledovaný ukazatel		název vzorku							294/2005 - příloha 2			
vodný výluh	jednotka	vzorek 1	vzorek 1 /2	vzorek 1A	vzorek 2	vzorek 2 /2	vzorek 2B	vzorek 2BB	I	IIa	IIb	III
Cd	mg/l	<0,0004	<0,0004	<0,0004	<0,0004	<0,0004	<0,0004	-	0,004	0,5	0,1	0,5
Cr	mg/l	0,0019	0,0056	0,0044	0,0019	0,0056	0,0044	-	0,05	7	1	7
Cu	mg/l	0,482	0,608	0,56	0,468	0,796	0,77	-	0,2	10	5	10
Ni	mg/l	0,0029	0,0043	0,0066	<0,002	0,0038	0,0064	-	0,04	4	1	4
Pb	mg/l	1,4	0,187	0,189	0,917	0,368	2,12	-	0,05	5	1	5
V	mg/l	0,155	0,199	0,303	0,176	0,238	0,381	-				
As	mg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	-	0,05	2,5	0,2	2,5
Hg	mg/l	0,067	0,138	0,03	<0,010	0,119	<0,01	-	0,001	0,2	0,02	0,2
Mo	mg/l	0,0212	0,03	0,032	0,0167	0,0327	0,0325	-	0,05	3	1	3

## Vyhodnocení

### Zohlednění nejistoty analýz

Při uvažování nejistoty laboratorních analýz, které jsou pro stanovení sušiny laboratoří udávány 20% a pro stanovení ve vodném výluhu 10%, z výsledků vyplývá:

- Pro stanovení v sušině:
  - ve vzorcích připravených ze VZORKU I výsledky se neshodují při zahrnutí míry nejistoty v ukazatelích: Cd, Hg, Pb
  - ve vzorcích připravených ze VZORKU II výsledky se neshodují při zahrnutí míry nejistoty v ukazatelích: Cd, Pb
- Pro stanovení ve výluhu:
  - ve vzorcích připravených ze VZORKU I výsledky se neshodují při zahrnutí míry nejistoty v ukazatelích: Cr, Ni, Pb, V
  - ve vzorcích připravených ze VZORKU II výsledky se neshodují při zahrnutí míry nejistoty v ukazatelích: Cr, Cu, Ni, Pb, V

### Zohlednění legislativních limitů (dle Vyhlášky č.294/2005 Sb.)

Při uvažování požadavků Vyhlášky č.294/2005 Sb. (pro obsah sušiny jsou výsledky vyhodnocovány dle tabulky 10.1 přílohy č.10, pro hodnocení výsledků ve vodném výluhu jsou uvažovány jednotlivé výluhové třídy dle přílohy 2). Z výsledků vyplývá:

- Pro stanovení v sušině:
  - ve vzorcích připravených ze VZORKU I byl odpad odlišně hodnocen v ukazatelích:
    - As (v jednom případě z 6 výsledků nesplnil požadavek tab.10.1)
    - Hg (ve 3 případech z 6 výsledků nesplnil požadavek tab.10.1)
  - ve vzorcích připravených ze VZORKU II byl odpad odlišně hodnocen v ukazatelích:
    - As (v jednom případě z 6 výsledků nesplnil požadavek tab.10.1)
    - Hg (ve 3 případech z 6 stanovení z 6 výsledků nesplnil požadavek tab.10.1)
- Pro stanovení ve výluhu:
  - ve vzorcích připravených ze VZORKU I byl odpad odlišně hodnocen v ukazatelích:
    - Cr (v jednom případě ze 3 byl výsledek ve vyšší třídě)
    - Pb (v jednom případě ze 3 byl výsledek ve vyšší třídě)
  - ve vzorcích připravených ze VZORKU II byl odpad odlišně hodnocen v ukazatelích:
    - Cr (v jednom případě ze 3 byl výsledek ve vyšší třídě)
    - Pb (v jednom případě ze 3 byl výsledek ve vyšší třídě)
    - Hg (v jednom případě ze 3 byl výsledek ve vyšší třídě)

### Hodnocení opakovaných analýz

Vzorky VZOREK 1 a VZOREK 1/ 2, resp. VZOREK 2 a VZOREK 2/ 2 představovaly opakované vzorky (původní vzorek byl vyžádán z laboratoře a opakovaně analyzován pod jiným označením).

Z výsledků vyplývá:

- Pro stanovení v sušině:
  - ve vzorku VZORKU 1 a VZORKU 1/ 2 byl odpad odlišně hodnocen v ukazatelích:
    - As, Hg
    - Dle nejistoty analýzy se výsledky se neshodují při zahrnutí míry nejistoty v ukazatelích: Hg
  - ve vzorku VZORKU 2 a VZORKU 2/ 2 byl odpad odlišně hodnocen v ukazatelích:
    - As,
    - Dle nejistoty analýzy se výsledky se neshodují při zahrnutí míry nejistoty v ukazatelích: Cd
- Pro stanovení ve výluhu:
  - ve vzorku VZORKU 1 a VZORKU 1/ 2 byl odpad odlišně hodnocen v ukazatelích:
    - Cr, Pb
    - Dle nejistoty analýzy se výsledky se neshodují při zahrnutí míry nejistoty v ukazatelích: Cr, Cu, Ni, Pb, V
  - ve vzorku VZORKU 2 a VZORKU 2/ 2 byl odpad odlišně hodnocen v ukazatelích:
    - Cr, Hg
    - Dle nejistoty analýzy se výsledky se neshodují při zahrnutí míry nejistoty v ukazatelích: Cr, Cu, Ni, Pb, V

### **Hodnocení heterogenity vzorkovaného materiálu:**

Heterogenita vzorkovaného materiálu je nejvíce pozorovaná v ukazatelích:

- Pro stanovení v sušině:
  - As, Hg z pohledu legislativních limitů
  - Cd, Hg, Ni, Pb z analytického pohledu
- Pro stanovení ve výluhu:
  - Cr, Hg, Pb z pohledu legislativních limitů
  - Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V z analytického pohledu

### **Závěr**

Výsledky získané v průběhu praktické části Doškolovacího semináře 17. 5. 2013 při odběru škváry - odpadu vznikajícího ze spalování komunálních odpadů vypovídají o následujících skutečnostech:

- 2 bodové vzorky odebrané v průběhu 30 minut se ve výše uvedených ukazatelích neshodují v hodnocení kvality odpadu dle přílohy 2 k Vyhlášce č.294/2005 Sb. ve vodném výluhu a v hodnocení dle tabulky 10.1 dle přílohy 10 k téže vyhlášce v sušině.
- Heterogenita vzorkovaného odpadu je natolik významná, že ve výše zmiňovaných ukazatelích nebyla dosažena shoda analytických výsledků při zahrnutí nejistoty deklarovaných laboratoří pro analytické stanovení (v sušině i ve výluhu).

Splnit požadavek spolehlivého vyhodnocení kvality testovaného odpadu je možné pouze na základě analýz dostatečného počtu vzorků, za použití analýz kritických parametrů (kritické ukazatelé byly naším testováním vytipovány) a vyhodnocením výsledků pomocí statického přístupu.