



Ocena metodyki pobierania i preparatyki próbek do badań

Projekt nr CZ.3.22/1.2.00/12.03398

„Ocena stężeń PAH i metali ciężkich na powierzchni hałdy obiektów przemysłowych“

„Hodnocení koncentrací PAU a těžkých kovů na povrchu odvalů a v okolí průmyslových podniků“

Beneficjenci projektu: VŠB-TU Ostrava, GIG Katowice

Metodyka pobierania próbek do badań

Metodyka pobierania próbek oparta została na wytycznych Normy US EPA AP- 42 opisanych szczegółowo w załączniku C.1:

APPENDIX C.1 - PROCEDURES FOR SAMPLING SURFACE/BULK DUST LOADING.

Na powierzchni 100 m² hałdy wyznaczano równomiernie rozłożonych 6 punktów. W każdym z tych punktów pobierano z powierzchni 1 m² próbkę pierwotną z warstwy wierzchniej do głębokości 2,5 cm. Połączonych 6 próbek pierwotnych tworzyło próbkę ogólną. Waga próbek ogólnych wahała się w granicach od 12 do 25 kg. Na poszczególnych obiektach badań pobrano od 8 do 32 próbek ogólnych, w zależności od wielkości badanego obiektu (hałda, teren poprzemysłowy), zróżnicowania jego powierzchni, zmienności makroskopowej odpadów, stopnia zwietrzenia powierzchni lub stopnia zaawansowania rekultywacji.

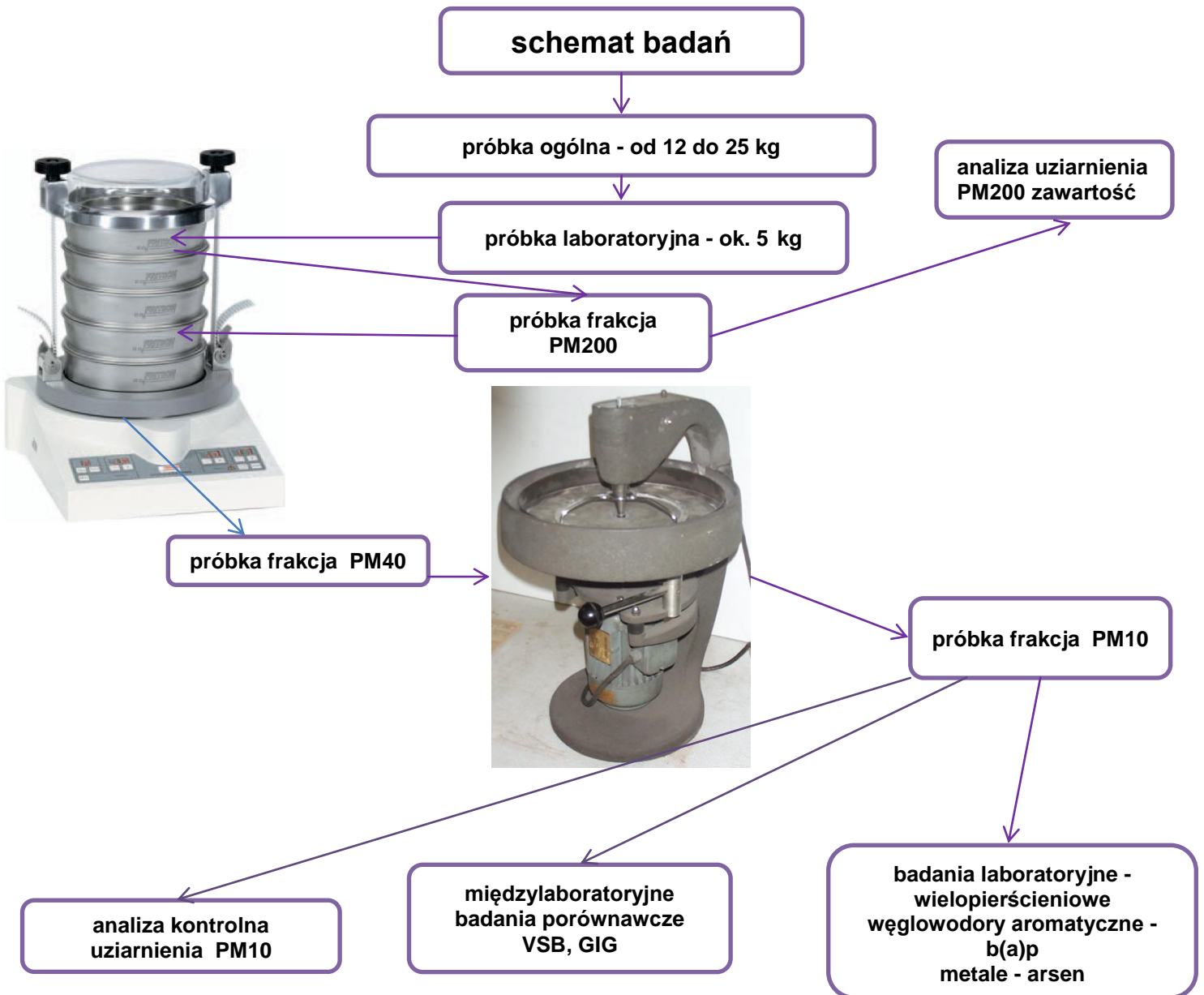
Tak pobrana i zważona próbka ogólna była poddana preparatyce celem uzyskania frakcji pyłu PM10 do badań laboratoryjnych oraz określenia ilości pyłu frakcji PM10 i PM2,5 w próbce ogólnej.

Schemat badań - preparatyka frakcji pyłu PM10

Z próbki ogólnej pobrano próbkę laboratoryjną w ilości ok. 5 kg, którą w całości przesiano na wytrząsarce przez sito Φ 200 μ m, frakcja pyłu PM200. W pyle PM200 oznaczono na analizatorze laserowym uziarnienia zawartość frakcji PM10 i PM2,5. Przykładowy rozkład uziarnienia frakcji PM200 dla próbki pochodzącej ze składowiska "Radlin" KWK "Marcel" zamieszczono na wykresie 1. We frakcji PM200 próbki RA-14 oznaczono 29,8% pyłu PM10 oraz 10,6% pyłu PM2,5.

Następnie uzyskaną frakcję PM200 przesiano na wytrząsarce przez sito Φ 40 μ m, frakcja pyłu PM40. Z frakcji pyłu PM40 wyseparowano frakcję pyłu PM10 używając do tego celu wirówkę Bahco. Zasada działania wirówki polega na rozdzieleniu poszczególnych frakcji pyłu w przeciw prądzie powietrznym wykorzystując respirabilność oraz gęstość pyłu. Oddzielenie żądanej frakcji pyłu w wirówce Bahco następuje poprzez odwirowanie w przeciw prądzie próbki pyłu Na próbkę pyłu podczas

jego rozseparowania działają dwie siły: siła odśrodkowa oraz prąd powietrza. Siła odśrodkowa usuwa wszystkie cząstki większe od żądanego rozmiaru a prąd powietrza porywa wszystkie cząstki mniejsze od żądanej frakcji.



Uzyskane w ten sposób próbki pyłu frakcji PM10 poddawano kontrolnej analizie uziarnienia na analizatorze laserowym. Tak spreparowane próbki pyłów frakcji PM10 zawierały średnio 85 – 90 % frakcji pyłu < 10 μm .

Uzyskane próbki pyłu frakcji PM10 były przedmiotem badań laboratoryjnych na zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz metali ciężkich.

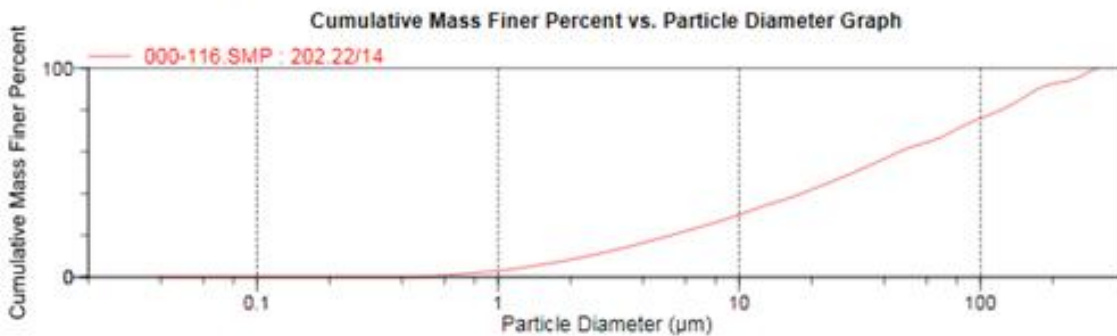
Równolegle próbki te były również wykorzystane do międzylaboratoryjnych badań porównawczych pomiędzy Vysoká Škola Báňská-Technická Univerzita Ostrava, Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě oraz GIG w Katowicach.

Comments: projekt ERA odpad wydobywczy; USP, próbka RA-14; <200um

Combined Report

Report by Size Table

Low Particle Diameter (µm)	Cumulative Mass Finer Percent	Incremental Mass Percent	Incremental Number Percent	Low Particle Diameter (µm)	Cumulative Mass Finer Percent	Incremental Mass Percent	Incremental Number Percent
50.000	61.6	38.4	0.0	10.000	29.8	12.2	0.0
45.000	59.4	2.2	0.0	5.000	19.4	10.4	0.1
40.000	56.6	2.7	0.0	2.500	10.6	8.8	1.0
30.000	50.1	6.5	0.0	2.000	8.3	2.3	0.9
25.000	46.3	3.9	0.0	1.000	2.9	5.4	9.4
20.000	42.0	4.3	0.0				



Wykres 1. Rozkład uziarnienia frakcji PM200 w próbce RA-14 (nr laboratoryjny 202.22/14) ze składowiska "Radlin" KWK "Marcel"



Międzylaboratoryjne badania porównawcze

Celem przeprowadzonych badań międzylaboratoryjnych było porównanie uzyskiwanych wyników i określenie wiarygodności, dokładności oraz precyzji metod objętych zakresem porównania.

W porównaniach wzięło udział trzech uczestników:

- Vysoká Škola Báňská-Technická Univerzita Ostrava
17 listopadu 15
708 33 Ostrava-Poruba
Kod Uczestnika – 1
- Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě
Partyzánské náměstí 7
708 33 Ostrava
Kod Uczestnika – 2
- Główny Instytut Górnictwa
Zakład Monitoringu Środowiska
40-166 Katowice, Plac Gwarków 1
Kod Uczestnika – 3

Obiektem badań była próbka pyłu frakcja PM10 o numerze laboratoryjnym 202.153/15 otrzymana w wyniku wymieszania kilku próbek pyłu PM10 pochodzących z obiektów badań. Próbkę do badań przygotował Zakład Monitoringu Środowiska GIG w Katowicach.

Zakres porównań obejmował:

- oznaczenie zawartości związków organicznych: naftalenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, pirenu,
- oznaczenie zawartości pierwiastków: arsenu, kadmu, chromu, miedzi, niklu, ołowiu, cynku, wanadu.

Metody badań zastosowane przez uczestników porównań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Oznaczenie	Kod Uczestnika		
	1	2	3
	Metoda pomiaru		
zawartość związków organicznych	ekstrakcja ASE, oczyszczanie na silikażelu, analiza GC-MS	-	ekstrakcja ASE, oczyszczanie na SPE, analiza HPLC (detektor FLD)
zawartość metali	-	mineralizacja w wodzie królewskiej i analiza metodą ICP-OES	mineralizacja w wodzie królewskiej i analiza metodą ICP-OES

Do oceny uzyskanych wyników zastosowano:

- wskaźnik E_n

Wskaźnik E_n obliczono według wzoru:

$$E_n = \frac{|\bar{X}_{1/2} - \bar{X}_3|}{\sqrt{U^2(\bar{X}_{1/2}) + U^2(\bar{X}_3)}}$$

gdzie:

\bar{X}_1 – wartość średnia wyników badania uzyskana przez Uczestnika o kodzie 1

\bar{X}_2 – wartość średnia wyników badania uzyskana przez Uczestnika o kodzie 2

\bar{X}_3 – wartość średnia wyników badania uzyskana przez Uczestnika o kodzie 3

$U^2(\bar{X}_1)$ – niepewność rozszerzona wyników badania uzyskana przez Uczestnika o kodzie 1

$U^2(\bar{X}_2)$ – niepewność rozszerzona wyników badania uzyskana przez Uczestnika o kodzie 2

$U^2(\bar{X}_3)$ – niepewność rozszerzona wyników badania uzyskana przez Uczestnika o kodzie 3

Wskaźnik E_n jest stosowany do oceny danych ilościowych w porównaniach międzylaboratoryjnych przeprowadzanych w dwóch laboratoriach. W realizowanym projekcie wyniki oznaczania WWA były porównywane między laboratoriami Vysoká Škola Báňská-Technická Univerzita Ostrava oraz GIG Katowice, natomiast wyniki oznaczania metali były porównywane między laboratoriami Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě oraz GIG Katowice.

Wyniki oznaczeń wymienionych parametrów uzyskane przez uczestników przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Oznaczony parametr	Kod Uczestnika					
	1		2		3	
	wynik	niepewność	wynik	niepewność	wynik	niepewność
	/mg/kg/					
zawartość naftalenu	0,89 1,0 1,1 1,0	± 0,25	-	-	0,72 0,93 0,78 0,82	± 0,24
zawartość fenantrenu	14 15 16 17	± 3,9	-	-	13 14 13 14	± 4,1
zawartość antracenu	2,1 2,3 2,5 2,2	± 0,57	-	-	1,4 1,7 1,5 1,6	± 0,47
zawartość fluorantenu	1,2 1,3 1,4 1,3	± 0,33	-	-	1,2 1,4 1,2 1,3	± 0,38
zawartość pirenu	1,0 1,0 1,2 1,1	± 0,27	-	-	0,78 0,96 0,76 0,87	± 0,25
zawartość arsenu	-	-	33,0 36,2 32,0 34,2	± 6,8	39,7 40,7 40,1 39,5	± 8,0
zawartość kadmu	-	-	1,40 1,20 1,40 1,40	± 0,27	1,53 1,48 1,50 1,50	± 0,30
zawartość chromu	-	-	100,2 101,2 100,8 101,2	± 20,2	103,0 102,1 102,9 102,8	± 20,5
zawartość miedzi	-	-	148,2 147,6 147,6 147,8	± 29,6	132,3 132,5 130,2 132,5	± 26,4
zawartość niklu	-	-	71,6 71,6 71,2 72,6	± 14,4	77,0 76,3 76,4 77,0	± 15,3
zawartość ołowiu	-	-	94,4 95,2 95,2 95,8	± 19,0	86,8 86,7 88,6 88,0	± 17,5
zawartość cynku	-	-	228,0 216,0 214,0 226,0	± 44,2	204,3 205,6 202,0 200,7	± 40,6
zawartość wanadu	-	-	148,2 149,2 149,0 147,4	± 29,7	151,1 151,7 151,4 152,4	± 30,3

Uzyskane bezwzględne wartości wskaźników E_n dla ocenianych parametrów zostały przedstawione w tabeli 3.

Tabela 3

Oznaczenie	Wartość wskaźnika E_n
zawartość naftalenu	0,54
zawartość fenantrenu	0,36
zawartość antracenu	0,99
zawartość fluorantenu	0,05
zawartość pirenu	0,63
zawartość arsenu	0,60
zawartość kadmu	0,37
zawartość chromu	0,07
zawartość miedzi	0,40
zawartość niklu	0,23
zawartość ołowiu	0,30
zawartość cynku	0,30
zawartość wanadu	0,08

Dla współczynnika E_n przyjmuje się następujące kryteria oceny:

1. $|E_n| \leq 1$ = wynik zadawalający
2. $|E_n| > 1$ = wynik niezadawalający

Analiza oszacowanych wartości wskaźnika oceny E_n (tabela 3) pozwala na stwierdzenie, że przeprowadzone badania porównawcze potwierdziły zgodność uzyskanych wyników w laboratoriach biorących udział w projekcie. Obliczone wartości $|E_n|$ są mniejsze od **1**. Wyniki porównań międzylaboratoryjnych można więc uznać za **zadawalające**.

Literatura

- ISO 13528:2005 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
- PN-ISO5725 Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów

Zaprezentowana metodyka pobierania próbek do badań, schemat badań - preparatyka frakcji pyłu PM10 oraz metody badań GC-MS, HPLC-FLD, ICP-OES zostały zastosowane w realizacji projektu.