

NORMY PRO CHARAKTERIZACI ODPADŮ VYDANÉ V ROCE 2013

Ing. Lenka Fremrová

Technická normalizace v oblasti charakterizace odpadů se v posledních letech zaměřuje na přejímání evropských norem, které byly zpracovány v Evropském výboru pro normalizaci (CEN).

Pracovními orgány CEN jsou **technické komise (TC)**.

Tvorba norem pro charakterizaci odpadů:

CEN/TC 292 Charakterizace odpadů

CEN/TC 400 Projektová komise - Horizontální normy v oblasti kalů, bioodpadu a půd

ČSN EN 16123 Charakterizace odpadů – Návod pro výběr a použití screeningových metod

Typické oblasti použití screeningových metod:

- 1) Podpora postupů odběru vzorků a přípravy vzorků** - výběr nejvhodnější analytické metody, předběžný výběr vzorků pro laboratorní analýzu.
- 2) Ověření na místě** - popis vzorku odpadu se ověřuje např. během přepravy nebo u vstupu do zařízení pro úpravu odpadu a na skládky.
- 3) Monitorování postupů** - monitorování a řízení procesů (např. úspěšnosti postupů úpravy odpadu), řízení kvality v zařízení pro úpravu odpadu.
- 4) Určení homogenity nebo heterogenity velkého objemu materiálu.**
- 5) Průzkum kontaminovaných lokalit** - screeningové metody jsou užitečné při identifikaci kontaminovaných ploch v lokalitách, kde se předpokládá znečištění.
- 6) Identifikace zdrojů kontaminace** - screeningové metody mohou být užitečné při identifikaci zdrojů znečištění nebo jeho obsahu v materiálovém toku.
- 7) Bezpečnost práce** - screeningové metody se mohou používat pro určení potenciálně toxických sloučenin.

ČSN EN 16123 Charakterizace odpadů – Návod pro výběr a použití screeningových metod

Při výběru vhodné screeningové metody se mají brát v úvahu dále uvedená kritéria:

1) Odběr vzorků/úprava vzorků/příprava vzorků

- přímé měření (např. ruční XRF systémy);
- úprava/příprava vzorků (např. extrakce, separace), zejména u pevného odpadu.

Většina screeningových metod vyžaduje, aby analyt byl ve výluhu. Proto je nutná úprava vzorku. Úprava se provádí podle ČSN EN 16192 Charakterizace odpadů – Analýza výluhů. Pokud je potřebná příprava vzorku, postupuje se podle zásad uvedených v ČSN EN 15002 Charakterizace odpadů – Příprava zkušebních podílů z laboratorního vzorku, s přihlédnutím k TNI CEN/TR 16130 Charakterizace odpadů – Ověření na místě.

2) Vymezení ukazatelů

- jednotlivé formy (např. celkové železo, Fe^{2+} , Fe^{3+});
- skupinové ukazatele (např. celkový organický uhlík (TOC));
- v případě ověření na místě jsou ukazatele obvykle určeny základním popisem odpadu nebo na základě zkušeností obsluhy.

ČSN EN 16123 Charakterizace odpadů – Návod pro výběr a použití screeningových metod

3) Oblast použití

- specifikovaná rozhodovací hodnota (např. mezní hodnota, cílová hodnota);
- koncentrační rozsah;
- matrice;
- omezení metody/rušivé vlivy.

4) Mezní podmínky

- rychlost (ve vztahu k cíli stanovení);
- mobilita;
- náklady;
- cíl kvality analýzy;
- četnost použití (nepřetržitě, pouze jednorázově);
- kvalifikace personálu;
- legislativní požadavky;
- dostupnost a/nebo snadné získání;
- podmínky v infrastruktuře.

ČSN EN 16123 Charakterizace odpadů – Návod pro výběr a použití screeningových metod

Podle předpokládaného použití metody musí být hodnocena různá kritéria. Uživatel musí dokumentovat proces rozhodování a jeho výsledky. (V příloze B ČSN EN 16123 je uvedena pomůcka pro dokumentaci).

Po provedení výběru screeningové metody se v druhém kroku provede zkouška vhodnosti zvolené metody pro daný účel, při které se ověří, zda zvolená metoda dává podobné výsledky jako odpovídající referenční metoda.

Podobně jako v případě rutinních postupů, které se používají v laboratoři, je zabezpečování kvality screeningových metod předmětem různých požadavků. V případě metody, která se používá pravidelně (např. více než jednou týdně), mohou být používány v podstatě stejné způsoby zabezpečování kvality jako u referenční metody.

- .

Normy pro vyluhovací zkoušky

ČSN P CEN/TS 15862 Charakterizace odpadů – Vyluhovací zkouška shody – Jednostupňová vsádková vyluhovací zkouška pro monolitické odpady při určeném poměru objemu kapaliny k ploše povrchu (L/A) pro zkušební podíly se stanovenými minimálními rozměry

ČSN P CEN/TS 15863 Charakterizace odpadů – Základní charakterizační zkouška chování při vyluhování – Dynamická vyluhovací zkouška monolitických odpadů s pravidelně se opakující obnovou výluhu za stanovených zkušebních podmínek

ČSN P CEN/TS 15864 Charakterizace odpadů – Základní charakterizační zkouška chování při vyluhování – Dynamická vyluhovací zkouška monolitických odpadů s neustálou obnovou výluhu za podmínek relevantních pro určené scénáře

Viz také referát Ing. Sirotkové a Ing. Zuberové: Přínosy nových výluhových testů monolitických odpadů. Konference Analytika odpadů II.

Normy pro kaly, upravený bioodpad a půdy

ČSN EN 16179	Návod pro úpravu vzorků
ČSN EN 16173	Rozklad frakcí prvků rozpustných v kyselině dusičné
ČSN EN 16174	Rozklad frakcí prvků rozpustných v lučavce královské
ČSN P CEN/TS 15937	Stanovení elektrické konduktivity
ČSN EN 15933	Stanovení pH
ČSN EN 15934	Výpočet podílu sušiny po stanovení zbytku po sušení nebo obsahu vody
ČSN EN 15935	Stanovení ztráty žíháním
ČSN P CEN/TS 16170	Stanovení prvků optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)
ČSN P CEN/TS 16171	Stanovení prvků hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Normy pro kaly, upravený bioodpad a půdy

ČSN EN 16168	Stanovení celkového dusíku metodou suchého spalování
ČSN EN 16169	Stanovení dusíku podle Kjeldahla
ČSN EN 16166	Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX)
ČSN EN 15936	Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) suchým spalováním
ČSN EN 16167	Stanovení PCB metodami GC-MS a GC-ECD

ČSN EN 16179 Kaly, upravený bioodpad a půdy – Návod pro úpravu vzorků

Norma popisuje úpravu, která může být provedena v terénu, pokud je potřeba, a úpravu vzorku za laboratorních podmínek.

Pro stanovení **anorganických chemických ukazatelů a fyzikálně-chemických ukazatelů** norma popisuje postupy přípravy:

- zkušebních vzorků pro zkoušení za terénních podmínek;
- zkušebních vzorků pro zkoušení po sušení, mělnění nebo drcení, mletí, prosévání apod.;
- zkušebních vzorků tekutého kalu.

Pro stanovení **organických ukazatelů** jsou specifikovány tři metody úpravy:

- metoda úpravy pro stanovení těkavých organických látek;
- metoda úpravy, pokud mají být stanoveny středně těkavé až netěkavé organické látky a výsledek následné analýzy musí být přesný a reprodukovatelný;
- metoda úpravy, pokud mají být stanoveny středně těkavé až netěkavé organické látky a postup extrakce předepisuje vlhký terénní vzorek nebo pokud jsou požadovány pouze orientační výsledky.

Výběr metody závisí především na těkavosti analytu. Závisí také na zrnitosti materiálu, na heterogenitě vzorku a na následné analytické metodě.

ČSN EN 16173 Kaly, upravený bioodpad a půdy – Rozklad frakcí prvků rozpustných v kyselině dusičné

Zkušební podíl je rozložen koncentrovanou kyselinou dusičnou pomocí mikrovlnného ohřevu ve vhodném laboratorním mikrovlnném zařízení.

Po ochlazení se obsahy nádobek zfiltrují, odstředí nebo se nechají sedimentovat, a potom se čirý roztok převede do odměrné baňky, zředí na přiměřený objem a analyzuje se vhodnou metodou.

Rozklad kyselinou dusičnou nevede nutně k úplnému rozkladu vzorku.

Extrahované koncentrace analytů nemusí odrážet jejich celkový obsah ve vzorku.

ČSN EN 16174 Kaly, upravený bioodpad a půdy – Rozklad frakcí prvků rozpustných v lučavce královské

Zkušební podíl se rozkládá lučavkou královskou jedním z následujících postupů:

- Metoda A: var pod zpětným chladičem po dobu 2 h, následovaný filtrací a doplněním na příslušný objem v odměrné baňce;
- Metoda B: mikrovlnný rozklad při $(175 \pm 5) ^\circ\text{C}$ po dobu (10 ± 1) min v uzavřené nádobce, následovaný filtrací a doplněním na příslušný objem v odměrné baňce.

Rozklad lučavkou královskou nevede nutně k úplnému rozkladu vzorku.

Extrahované koncentrace analytů nemusí nutně odrážet jejich celkový obsah ve vzorku.

ČSN EN 15933 Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Stanovení pH

Norma popisuje metodu stanovení pH v rozsahu hodnot od pH 2 do pH 12 v suspenzi kalů, upraveného bioodpadu nebo půd buď ve vodě (pH-H₂O), nebo v roztoku chloridu vápenatého s koncentrací 0,01 mol/l (pH-CaCl₂).

Normu lze použít pro vzorky kalů, upraveného bioodpadu a pro čerstvé nebo na vzduchu vysušené vzorky půd. Hodnota pH se měří v suspenzi zkušebního podílu, která se připraví v pětinasobném objemu vody nebo roztoku CaCl₂ s koncentrací 0,01 mol/l.

Aby byl postup obecně použitelný pro všechny typy vzorků kalů, upraveného bioodpadu a půd, byl pro suspenzi zvolen objemový zlomek, protože potom mohou být všechny vzorky analyzovány stejným způsobem. Pro účely této normy je dostatečně přesné odměření požadovaného zkušebního podílu kalibrovanou odměrkou.

ČSN EN 15934 Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Výpočet podílu sušiny po stanovení zbytku po sušení nebo obsahu vody

V závislosti na povaze a původu vzorku je výpočet založen na stanovení zbytku po sušení (metoda A) nebo na stanovení obsahu vody (metoda B).

Podstata metody A – Sušení při 105 °C (zbytek po sušení)

Vzorky se suší v sušárně při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Tato metoda se používá pro pevné vzorky a vzorky, které při sušení přejdou do pevného stavu. Pevné vzorky obsahující takové množství těkavých látek, které by mohlo ovlivnit výsledky, se analyzují metodou B.

Podstata metody B – Přímá titrace podle Karl Fischera (obsah vody)

Obsah vody ve vzorku se stanoví přímou titrací podle Karl Fischera s odměrnou nebo coulometrickou detekcí. Kapalně vzorky se přímo převedou do titrační nádoby, zatímco pevné vzorky se extrahují methanolem.

ČSN EN 15935 Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Stanovení ztráty žíháním

Norma popisuje metodu stanovení ztráty žíháním sušiny při 550 °C. Sušina se stanoví podle ČSN EN 15934. Tato metoda se používá ke stanovení ztráty žíháním kalů, upraveného bioodpadu, půd a odpadů. Touto metodou je možné stanovit také ztrátu žíháním sedimentů.

Zvážený zkušební podíl se žíhá v peci při (550 ± 25) °C do konstantní hmotnosti. Z rozdílu hmotností před žíháním a po něm se vypočte ztráta žíháním. Stanovení se provádí s vysušeným vzorkem nebo přímo s nevysušeným vzorkem včetně sušení nebo s odkazem na sušinu.

ČSN P CEN/TS 16170 Kaly, upravený bioodpad a půdy – Stanovení prvků optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Tato technická specifikace popisuje metodu stanovení prvků po rozkladu vzorku lučavkou královskou nebo kyselinou dusičnou.

V normě jsou uvedeny prvky, pro které je tato metoda použitelná, doporučené vlnové délky a typické meze detekce přístroje pro čisté matrice.

ČSN P CEN/TS 16171 Kaly, upravený bioodpad a půdy – Stanovení prvků hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Tato technická specifikace popisuje metodu stanovení prvků po rozkladu vzorku lučavkou královskou nebo kyselinou dusičnou.

Pracovní rozsah závisí na matrici a na rušivých vlivech. Mez detekce pro většinu prvků je mezi 0,1 mg/kg sušiny a 2,0 mg/kg sušiny. Mez detekce bude vyšší v případech, kdy stanovení bude pravděpodobně ovlivněno rušivými vlivy, nebo v případě paměťových efektů.

ČSN EN 16169 Kaly, upravený bioodpad a půdy – Stanovení dusíku podle Kjeldahla

Vysušený a homogenizovaný, vlhký nebo kapalný materiál je mineralizován ve vhodné Kjeldahlově baňce nebo tubě kyselinou sírovou a většina sloučenin dusíku je převedena na síran amonný.

Pro zvýšení teploty prostředí se přidává síran draselný a jako katalyzátor se používá např. směs oxidu titaničitého a síranu měďnatého.

Po přidavku hydroxidu sodného do mineralizovaného roztoku se tvoří amonné soli a ty jsou destilovány ve formě amoniaku. Amoniak kondenzuje v chladiči a stéká do Erlenmeyerovy baňky s roztokem kyseliny borité (nebo se zředěnou kyselinou sírovou).

V tomto roztoku se stanoví amonné ionty titrací kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou.

ČSN EN 16166 Kaly, upravený bioodpad a půdy – Stanovení adsorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX)

Norma popisuje metodu stanovení organicky vázaného chloru, bromu a jodu ve vodě ve formách adsorbovaných a okludovaných do matrice vzorku. Do stanovení jsou zahrnuty netěkavé organicky vázané halogeny adsorbovatelné na aktivní uhlí, které se vyskytují ve vodné fázi vzorku před sušením, nebo adsorbované na povrchu vzorku.

Norma je určena pro analýzu kalů, upraveného bioodpadu nebo půd v koncentracích od 5 mg/kg sušiny do přibližně 6 g/kg sušiny.

K vysušenému, homogenizovanému pevnému vzorku se přidá aktivní uhlí. Vytřepáním směsi v okyseleném roztoku dusičnanu se eluují anorganické halogenidy a současně se organické sloučeniny rozpuštěné ve vodě adsorbují na aktivní uhlí. Směs uhlí s adsorbátem a vzorku se spálí v proudu kyslíku. Vzniklé halogenovodíky jsou absorbovány a následně jsou stanoveny ionty halogenů argentometrickou titrací, např. mikrocoulometrií. Výsledek se vyjádří jako hmotnostní koncentrace chloridů.

ČSN EN 15936 Kaly, upravený bioodpad, půdy a odpady – Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) suchým spalováním

Norma specifikuje dvě metody stanovení TOC ve vzorcích kalů, upraveného bioodpadu, půd, odpadů a sedimentů, obsahujících více než 1 g uhlíku na kilogram sušiny (0,1 %).

Metoda A (nepřímý postup)

Při této metodě se TOC získá z rozdílu výsledků stanovení celkového uhlíku (TC) a celkového anorganického uhlíku (TIC).

Metoda B (přímý postup)

Při této metodě se nejdříve okyselením odstraní uhličitany ze vzorku. Oxid uhličitý uvolněný při následujícím spalování se stanoví vhodným postupem, který udává přímo TOC.

Pro kaly, upravený bioodpad a půdy je validovaná pouze metoda A. Metody A i B mají stejnou použitelnost pro stanovení TOC nebo pro stanovení poměru TIC ku TOC. U vzorků s poměrně vysokým obsahem anorganického uhlíku se doporučuje metoda B.

ČSN EN 16167 Kaly, upravený bioodpad a půdy – Stanovení polychlorovaných bifenylnů (PCB) plynovou chromatografií s detekcí hmotnostní spektrometrií (GC-MS) a plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu (GC-ECD)

Mez detekce závisí na jednotlivých analytech, na použitém vybavení, na kvalitě chemikálií použitých při extrakci vzorku a na čištění extraktu.

Za podmínek uvedených v této normě je možné dosáhnout meze stanovitelnosti 1 µg/kg (v sušině).

Kaly a upravený bioodpad se mohou lišit jak svými vlastnostmi, tak očekávanými úrovněmi kontaminace PCB a přítomností interferujících látek. Vzhledem k těmto rozdílům není možné popsat jeden obecný postup. Tato norma obsahuje rozhodovací tabulky uvádějící vlastnosti vzorku a způsob extrakce a čištění, který může být použit.

Jsou dovoleny různé postupy pro různé kroky. Závisí na vzorku, který způsob má být použit. Jsou popsána kritéria funkčnosti a je odpovědností laboratoří používajících tuto normu, aby prokázaly, že tato kritéria jsou splněna.

Dostupnost norem ČSN

Normy ČSN jsou přístupné hlavně v elektronické formě – přístup je umožněn prostřednictvím internetu.

Podrobnosti o této službě naleznete na internetu na stránkách Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví (ÚNMZ) (www.unmz.cz, nadpis „ČSN online“).

Věstník Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví je dostupný na internetu na stránkách ÚNMZ.

Informace o technických normách odpadového hospodářství

Centrum technické normalizace ve Sweco Hydroprojekt a.s.

(www.sweco.cz, složka Služby, nadpis **Tvorba norem pro vodní hospodářství a ekologii**)

Sweco Hydroprojekt a.s. vydává v lednu a v červenci každého roku aktualizovaný seznam technických norem vodního a odpadového hospodářství.

Poděkování účastníkům připomínkových řízení:

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v.v.i., CEHO

Státní zdravotní ústav

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

ENVISAN-GEM, a.s., Praha

Český báňský úřad

Děkuji za pozornost.