

Julijan Dobrinić, Marija Kunić, Zlatko Ciganj

ISSN 0350-350X

GOMABN 39, 1, 25-34

Izlaganje sa znanstvenog skupa/Conference paper

UDK 628.54.002.61.004.64 : 614.77: 615.9 : 546.1/.9 : 543.422/.423

PRIMJENA SPEKTROSKOPIJSKIH METODA KOD ANALIZE OPASNOG OTPADA

Sažetak

U radu su prikazani rezultati mjerenja koncentracija teških i drugih metala u uzorcima otpada s odlagališta opasnog otpada Sovjak u blizini Rijeke. Donošenju idejnog rješenja i izboru tehnologije sanacije odlagališta, prethodilo je uzorkovanje i fizikalno kemijske analize odloženog otpada, čime je otpad kategoriziran.

Za analizu koncentracija metala primjenjene su spektroskopijske metode i to: atomska apsorpcijska spektroskopija (AAS) i plazma emisijska spektroskopija (ICP-OES). Izmjereni su uzorci otpada tijekom 1997. i 1998. godine, a dobiveni rezultati pokazuju nazočnost toksičnih metala: Zn, Pb, Cr, Cu, Cd i Ni, koji i nakon dugog bivanja u tlu djeluju štetno na okoliš.

Iz dobivenih rezultata mjerenja vidljiva je prednost AAS metode za detekciju nekih metala. S druge pak strane, ICP-OES metoda odlikuje se simultanim mjerenjem velikog broja metala iz istog uzorka, što doprinosi brzini analize. RSD obiju spektroskopskih metoda iznosila je za ispitivane uzorke od 5 do 10%.

UVOD

Odlagalište komunalnog otpada grada Rijeke locirano je u općini Viškovo na mikrolokaciji Viševac, a u funkciji je od 1966. godine. Odlagalište opasnog otpada Sovjak locirano je oko stotinjak metara od odlagališta Viševac. Ovo odlagalište u uporabi je od sredine pedesetih godina, a od 1989. g. je

zatvoreno i od tada ne prima nikakav otpad na odlaganje. U početku se odlagalište opasnog otpada koristilo isključivo za odlaganje kiselog gudrona iz obližnje Rafinerije nafte, nastalog u procesu rafinacije baznog ulja. Krajem sedamdesetih godina počinje se koristiti, i za odlaganje drugog industrijskog otpada regije. U tablici 1 prikazana je približna struktura odloženog otpada u odlagalište Sovjak.

Tablica 1: Prikaz približne strukture odloženog otpada u odlagalište opasnog otpada Sovjak

Table 1: Average hazardous waste structure from the Sovjak landfill

Vrste odloženog otpada / Disposed waste type	Količine / Volumes
Kiseli gudron iz rafinerije/Acid petroleum tar from refinery	110 000 m ³
Otpadni katran iz koksare/Waste tar from coke plant	30 000 m ³
Acetilenski mulj iz brodogradilišta/ Acetylenic sludge from shipyard	35 000 m ³
Rabljena ulja i bunkereri iz brodogradilišta/Waste oil and bunkers from shipyard	30 000 m ³
Talozi spremnika za naftu i naftne proizvode/Oil and petroleum products' reservoir deposits	15 000 m ³
Otpadna ulja, otapala i drugi tekući otpad/Waste oils, solvents, and other liquid waste	30 000 m ³
Ukupno / Total	250 000 m³

Iz podataka u tablici 1 vidljivo je da je u odlagalište uneseno oko 250000 m³ otpadnog materijala, a od toga je oko 90% sadržaj iz nekoliko osnovnih industrija na riječkom području. Na vrhu po odlaganju otpada je INA Rafinerija Rijeka, dok svi drugi proizvođači otpada uključujući one iz Slovenije sudjeluju u manjoj mjeri. Prema analizama u 1987. godini formirano je nekoliko izdvojenih slojeva. U dnu je tvrdi sloj (gudron), a prema površini međusloj vode kiselog sadržaja s plivajućim slojem ugljikovodika, oba sloja debljine nekoliko metara. Gornji sloj je krajem osamdesetih godina bio izvor neugodnih mirisa, uglavnom lakih ugljikovodika i ostalih otapala. Tijekom 1998. godine izrađivano je idejno rješenje saniranja odlagališta komunalnog otpada Viševac, odnosno odlagališta otpada Sovjak. Idejno rješenje sanacije izradile su tvrtke: ECO-INA Zagreb, Hrvatska i Dames and Moor Cincinnati, SAD [1] i ponudile izvedbu u tri faze:

1. faza - preliminarna selekcija tehnoloških varijanti sanacije odlagališta, s obzirom na najrealnije rješenje.

2. faza - gdje su se obavljali istražni radovi za utvrđivanje stanja odloženog otpada.

3. faza - definiranje tehnologije sanacije sukladno metodologiji ASTM standarda [2] i [3].

U radu su prikazani rezultati mjerenja metala iz različitih dubina uljnog sloja odlagališta Sovjak. Uzorkovanje je izvedeno po pravilima za uzorkovanje opasnog otpada datim u Pravilniku o vrstama otpada [4]. Rezultati dobiveni analizom odloženog otpada tijekom 1997. i 1998. koristili su se kod utvrđivanja stanja onečišćenja, s obzirom na sadržaj teških metala.

EKSPERIMENTALNI DIO

Instrumenti

AA spektrometar SP-9 s grafitnom kivetom i programatorom PU 9090 Pye Unicam, Cambridge, Engleska.

ICP-OES spektrometar PU 7000 Philips, Cambridge, Engleska.

Mikrovalna peć MLS 1200 Mega, Milabo Milano, Italija.

Kemikalije

HNO₃ (65%), H₂O₂ 30%, HF 48% i H₃BO₃.

Standardne otopine spektrometrijske čistoće za multielementne kalibracije od 1000 µg ml⁻¹, firme E. Merck, Njemačka.

Standardne otopine od 100 µg ml⁻¹ i niže, priredene u 2% HNO₃ od navedenih standarda.

Priprema uzoraka i postupak rada

Uzorci otpada uzeti su na nekoliko mjesta s odlagališta otpada, zapečaćeni su u kanticama i dopremljeni u laboratorij. Uzorci tekućeg dijela do 10 m dubine uzeti 1997. godine označeni su brojevima od 1 do 6, s dubina: (1) 1,25-4 m, (2) 4-5,5 m, (3) 11,5-13 m, (4) 13-14,5 m, (5) 1-2,5 m i (6) 4-5,5 m. Odgovarajući uzorci uzeti 1998. godine na jednaki način označeni su brojevima od I do VII. Uzorak VII uzet je s dubine od 8.5-10 m. Uzorci su homogenizirani, odvagani i razgrađeni s kiselinama u mikrovalnoj peći. Bistre otopine prebačene su u odmjerne tikvice od 100 ml i nadopunjene do volumena destiliranom vodom. Pripremljeni uzorci mjereni su prema standardnim otopinama na AAS i ICP-OES instrumentima. Izmjereni rezultati prikazani su u tablicama 2 i 3.

REZULTATI I DISKUSIJA

U tablici 2 prikazane su koncentracije metala dobivene mjerenjem uzoraka otpada AAS metodom. Rezultati mjerenja pokazuju povećane koncentracije

teških i za zdravlje opasnih metala kao što su: Cu, Cr, Pb i Zn, reda veličine od 0 do 270 mg kg⁻¹. Ostali elementi nalaze se na nešto nižim koncentracijama, od 0 do 50 mg kg⁻¹ osim za Ni, koji u jednom slučaju iznosi 520 mg kg⁻¹.

Tablica 2: Koncentracije teških metala u uzorcima opasnog otpada Sovjak AAS metodom, 1997. godine

Table 2: Heavy metals content in dangerous waste samples from Sovjak by AAS method, 1997

Uzorc otpada / Waste samples						
Metal mg kg ⁻¹	1	2	3	4	5	6
Cd	0,24	0,39	0,22	1,2	4,0	0,87
Cr	36	61	41	70	88	51
Cu	18	29	36	64	270	85
Ni	14	22	13	34	520	160
Mn	11	36	22	26	26	27
Sn	1,4	1,6	1,5	3,4	2,8	3,1
Pb	52	55	94	130	84	150
Zn	22	145	52	91	134	189
V	10	29	13	21	28	17

Tablica 3: Koncentracije otrovnih metala u opasnom otpadu Sovjak po AAS metodi 1997. godine

Table 3: Toxic metal content in hazardous waste from Sovjak landfill using AAS method, 1997

Uzorc otpada / Waste samples						
Metal mg kg ⁻¹	1	2	3	4	5	6
As	0,57	1,1	1,1	1,1	0,59	1
Ag	0,07	0,13	0,04	0,43	0,26	0,19
Hg	0,13	1,3	0,19	0,48	0,11	0,22
Co	0,45	2,1	1,2	1,6	1,7	1,4
Be	0,02	0,13	0,07	0,03	0,09	0,08
Se	0,06	0,28	<0,001	0,04	3,6	0,8
Ta	0,28	0,41	0,49	0,083	0,018	0,041
Te	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

U tablici 3 prikazani su rezultati za ostale toksične elemente. Vidljivo je da se za As, Hg i Ag rezultati kreću od 0,08 do 1,1 mg kg⁻¹.

Tablica 4: Koncentracije teških metala u opasnom otpadu Sovjak ICP-OES metodom 1998. godine

Table 4: Heavy metals content in hazardous waste from Sovjak landfill using ICP-OES method, 1998

Uzorci otpada / Waste samples							
Metal mg kg ⁻¹	I	II	III	IV	V	VI	VII
Cd	<1	<0,08	<1	<1	<1	<1	<1
Cr	24	1,4	19	18	16	17	50
Cu	49	62	49	71	39	24	44
Ni	9,7	47	24	28	9	10	11
Mn	24	14	29	28	23	19	22
Sn	20	19	19	24	14	12	22
Pb	98	24	195	189	92	95	111
Zn	197	142	97	94	129	114	113

U tablici 4 prikazani su rezultati mjerenja 1998. godine. Vidljive su veće količine Cu, Zn, Cr i Pb, kao i u tablici 2, što se može tumačiti, da stajanjem nije došlo do promjene sastava otpada.

Tablica 5: Koncentracije otrovnih metala u opasnom otpadu Sovjak ICP-OES metodom 1998. godine

Table 5: Toxic metal content in hazardous waste from Sovjak landfill using ICP-OES method, 1998

Uzorci otpada / Waste samples							
Metal Mg kg ⁻¹	I	II	III	IV	V	VI	VII
As	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Hg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Co	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Be	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Bi	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Te	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

U tablici 5 prikazani rezultati pokazuju, da se ti metali nalaze ispod granice detekcije za ICP-OES metodu za ispitivano područje koncentracije. Usporedbom rezultata mjerenja AAS metodom i ICP-OES metodom vidljiva je njihova primjenjivost na ispitivanje opasnog otpada. Vidljivo je i da se metode nadopunjuju kod određivanja velikog broja elemenata. Tako su kod koncentracija od 1 do 500 mg kg⁻¹ primjenjive obje metode, dok kod koncentracija ispod 1mg kg⁻¹ ICP-OES nije pogodna.

ZAKLJUČAK

Radi izbora tehnologije sanacije odlagališta opasnog otpada potrebna je fizičko kemijska analiza otpada. Podaci tih analiza koriste se kod prosudbe preostalog rizika, nakon primjene sanacije.

U radu su prikazani rezultati mjerenja uzoraka otpada iz odlagališta Sovjak glede teških i ostalih štetnih metala tijekom 1997. i 1998. godine. U tu svrhu bitno je bilo uzorkovati po postupku datom u Pravilniku o vrstama otpada [4] u kojem su date odredbe o postupku s opasnim otpadom.

Za mjerenje koncentracije teških metala, primijenjene su vrlo osjetljive i precizne metode AAS i ICP-OES, s relativnom standardnom devijacijom mjerenja od 5 do 10%.

Dobiveni rezultati ispitivanja tijekom dvije godine, pokazali su da onečišćenje teškim metalima postoji i da se stajanjem njihova koncentracija ne smanjuje, te je potrebno poduzeti mjere sanacije radi zaštite okoliša.

APPLYING SPECTROSCOPIC METHODS ON ANALYSES OF HAZARDOUS WASTE

Abstract

The paper presents results of measuring the content of heavy and other metals in waste samples from the hazardous waste disposal site of Sovjak near Rijeka. The preliminary design elaboration and the choice of the waste disposal sanification technology were preceded by the sampling and physico-chemical analyses of disposed waste, enabling its categorization.

The following spectroscopic methods were applied on metal content analysis: Atomic absorption spectroscopy (AAS) and plasma emission spectroscopy (ICP-OES). Waste samples were measured in the course of 1997 and 1998 respectively, while the results obtained have revealed the presence of the following toxic metals: Zn, Pb, Cr, Cu, Cd, and Ni, which remain environmentally hazardous even after a prolonged presence in the soil.

The measurement results obtained have shown that AAS method is better for detecting some metals. On the other hand, ICP-OES method is characterized by simultaneous measurement of a large number of metals from the same sample, thus speeding up the analysis. RSD of both spectroscopic methods for tested samples ranged from 5-10%.

INTRODUCTION

Municipal waste disposal site of the City of Rijeka is located in the Viškovo municipality, at the site of Viševac. It has been in use since 1966. The Sovjak hazardous waste disposal site is some hundred meters away from Viševac. The former had been in use since mid 50's, while, in 1989, it was shut down, and has not been receiving any waste for disposal since. At first, the hazardous waste disposal site had been used exclusively for disposing acid petroleum tar from the nearby oil refinery, generated in the process of base oil refinement. Towards the end of the 70's, its use was expanded to include other industrial waste from the region as well. Table 1 shows the approximate structure of the waste disposed at the Sovjak site.

It may be observed from the data in Table 1 that around 250,000 m³ of waste material has been introduced into the landfill, 90% out of which is the content of several basic industries of the Rijeka area. Most of the waste was generated by INA - Rijeka Refinery, while the share of all other waste generators, including those from Slovenia, was much lower. According to the analyses performed in 1987, several layers have been isolated. At the bottom, there is a thick layer (petroleum tar), while, more towards the surface, there is an intermediary layer of acid content water with a floating hydrocarbon layer, both of which are several meters thick. The upper layer started spreading unpleasant odour towards the end of the 80's, caused mostly by light hydrocarbons and other solvents. In the course of 1998, a preliminary design was elaborated for the sanification of the Viševac municipal waste disposal site i.e. for the Sovjak landfill. The design was drawn up by "ECO-INA", Zagreb, Croatia, and Dames and Moor, Cincinnati, USA /1/, having proposed its implementation in the following three phases:

Phase 1 - preliminary selection of technological sanification solutions, viewing the most feasible solution.

Phase 2 - investigative work for establishing the condition of disposed waste,

Phase 3 - identification of the sanification technology in compliance with the ASTM standard methodology /2/ and /3/.

The paper shows the results of measuring metals from different depths of the oily layer from the Sovjak landfill. Sampling was performed in compliance with the regulations for sampling hazardous waste provided in the Book of Rules on Waste Types /4/. The results obtained through the analysis of disposed waste in the course of 1997 and 1998 respectively were used for the determination of the pollution degree, viewing the heavy metals content.

THE EXPERIMENTAL PART

Instruments

AA spectrometer SP-9 with a graphite cuvette and PU 9090 Pye programmer, Unicam, Cambridge, England.

ICP-OES spectrometer PU 7000 Philips, Cambridge, England

Microwave oven MLS 1200 Mega, Milabo Milano, Italy.

Chemicals

HNO₃ (65%), H₂O₂ 30%, HF 48%, and H₃BO₃.

Standard spectrometric purity solutions for multielemental calibrations of 1,000 mg ml⁻¹ manufactured by E. Merck, Germany.

Standard solutions of 100 mg ml⁻¹ and below, prepared in 2% HNO₃ in the above standards.

Sample Preparation and Work Procedure

Waste samples were taken from several spots in the landfill area, sealed in containers, and brought to the laboratory. Liquid part samples of up to 10 m of depth taken in 1997 were labelled by numbers from 1-6, from the following depths: (1) 1.25-4 m, (2) 4-5.5 m, (3) 11.5-13 m, (4) 13-14.5 m, (5) 1-2.5 m, and (6) 4-5.5 m. Corresponding samples taken in 1998 in the similar way were labelled by numbers from I-VII. Sample VII was taken from the depth of 8.5-10 m. The samples were homogenized, weighed, and dissolved by acids in the microwave oven. Clear solutions were put into measuring containers of 100 ml and added distilled water up to the top. Prepared samples were measured according to standard solutions on AAS and ICP-OES instruments. The results obtained are shown in Tables 2 and 3 respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 2 shows metal contents obtained by measuring waste samples using the AAS method. The measurement results show an increased content of heavy, health-hazardous metals, such as: Cu, Cr, Pb, and Zn, in the order of magnitude from 0-270 mg kg⁻¹. The contents of other elements is somewhat lower, from 0-50 mg kg⁻¹, apart from Ni, amounting to 520 mg kg⁻¹ in one case.

Table 3 shows results for other toxic elements. We may observe that the results for As, Hg, and Ag range from 0.08-1.1 mg kg⁻¹.

Table 4 shows measurement results from 1998. We may observe larger volumes of Cu, Zn, Cr, and Pb, same as in Table 2, which indicates that the fact that it stayed in the ground for a while did not alter waste composition.

Results shown in Table 5 indicate that the metals in question are below the ICP-OES detection limit for the said concentration area.

The comparison of measurement results obtained by AAS method and ICP-OES method respectively reveals their applicability to hazardous waste analyses. It may also be seen that the methods are compatible when there is a large number of elements to be identified. Thus, for contents ranging from 1-500 mg kg⁻¹, both methods are applicable, while, for contents below 1 mg kg⁻¹, the ICP-OES method is not applicable.

CONCLUSION

The selection of sanification technology for hazardous waste disposal site requires a previous physico-chemical waste analysis. The results of such analyses are then used when assessing the possible risk after sanification.

The paper presents waste sample measurement results from the Sovjak landfill, in view of heavy and other hazardous metals, in the course of 1997 and 1998 respectively. For this purpose, it was important to proceed with the sampling in compliance with the Book of Rules on Waste Types /4/, providing provisions on handling hazardous waste. Extremely sensitive and accurate methods of AAS and ICP-OES were applied for measuring the heavy metal content, with a relative standard measurement deviation of 5-10%.

The test results obtained in the course of two years have shown that pollution by heavy metals exists, and that their content is not reduced by remaining in the ground, which requires sanification measures in view of environmental protection.

Literatura / References:

- [1] Idejno rješenje mogućnosti saniranja aktivnog odlagališta komunalnog otpada Viševac i zatvorenog odlagališta opasnog otpada Sovjak kod Rijeke, ECO-INA Zagreb, Hrvatska i Dames & Moor, Cincinnati, SAD (1998).
- [2] ASTM STANDARD E 1739-95 RISK BASED CORRECTIVE ACTION APPLIED AT PETROLEUM RELEASE SITES ASTM (1995).
- [3] O. Nikolić, D. Ščulac: Princip izbora tehnologija sanacija odlagališta komunalnog otpada Viševac i opasnog otpada Sovjak kod Rijeke, *Zbornik radova među-narodnog simpozija Gospodarenje otpadom Zagreb 98*, Zagreb (1998) 387.-404.
- [4] Pravilnik o vrstama otpada, *NV* br. 27/96.

ključne riječi:

628.54 odlagalište opasnog tehnološkog otpada
.002.61 gledište sastojaka
.004.64 gledište sigurnosti
614.77 zagađivanje i zaštita tla i voda
615.9 toksičnost
546.1/.9 teški metali
543.422/.423 spektrometrija AAS i ICP-OES

key words:

dangerous technological waste landfill
components standpoint
safety standpoint
soil and water pollution and protection
toxicity
heavy metals
AAS and ICP-OES spectrometry

Autori/Authors:

J. Dobrinić, M. Kunić, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka
Z. Ciganj, INA Rafinerija nafte Urinj

Primljeno/Received:

07.09.1999.