

Trudne próbki w analizie kalorymetrycznej

Pięć typów wyzwań pomiarowych i ich praktyczne rozwiązania

-
- 1 Jak przygotować próbkę o niejednorodnej strukturze?
 - 2 Czy prasować materiały sypkie i puszyste? Co to daje?
 - 3 Jak analizować próbki płynne?
 - 4 Jak radzić sobie z materiałami lotnymi i higroskopijnymi?
 - 5 Jak zbadać próbki niskoenergetyczne i bardzo zawodnione?

Próbka, która jest zmienna w całej objętości

RDF, SRF, paliwa wtórne, mieszane odpady, gleby z makrowtrąceniami



1

Skład zmienny w mikro-skali

RDF zawiera plastik, papier, biomasę, włókna mieszane – każdy 1 g porcji ma inną C_v niż sąsiedni.

2

Niereprezentatywna naważka

0,5–1 g próbki pomiarowej z worka 10 kg = stosunek 1:10 000 – ekstremalnie niska reprezentatywność.

3

Wysokie RSD wyników

Typowo 3–5% RSD dla próbek niejednorodnych – dyskwalifikujące dla rozliczeń EU ETS (wymóg < 1%).

4

Nierównomierne spalanie

Mieszanka materiałów o różnym C_v pali się stopniowo – artefakty na krzywej ΔT , błąd całkowania.

Homogenizacja (mielenie) – reprezentatywność próbki

Cztery kroki, które obniżają RSD z 5% do < 1%



1. Mechaniczna homogenizacja = mielenie

Młyn nożowy / udarowy do < 1 mm; dla plastikowych RDF młyn kriogeniczny z LN₂.



2. Reprezentatywne próbkowanie

Metoda ćwiartkowania (ISO 14780) – 4–8 punktów z opakowania, mieszanie, podział na 4, wybór przeciwległych ćwiartek.



3. Hermetyzacja w woreczku C 12

0,8–1,2 g sprasowanego materiału w foli PE – brak strat masy i pylenia między wagą a bombą.



4. Wielokrotne powtórzenia

Minimum 5 naważek z tej samej próbki źródłowej – średnia + SD, akceptacja RSD < 1%.

Dla RDF/SRF zawsze: homogenizacja → ćwiartkowanie → woreczek PE → minimum 5 powtórzeń → uśrednienie.

Powtarzalność wyniku ciepła spalania dla próbki niejednorodnej

Pełna procedura przekłada się na akceptowalność pomiaru handlowego

3–5 % → <1 %

RSD po wprowadzeniu
pełnej procedury homogenizacji

min. 5

naważek wymaganych
dla próbki niejednorodnej (ISO 21640)

0,8–1,2 g

optymalna masa naważki
dla RDF / SRF

- Bez homogenizacji + woreczka błąd C_v próbki RDF może wynosić 1–2 MJ/kg – odrzucenie w rozliczeniach EU ETS.
- Cement i energetyka wymagają RSD < 1% dla rozliczeń handlowych – wymóg jednoznacznie określony w kontraktach.
- Dokumentacja w protokole: liczba podpróbek, masa każdej, średnia, SD, RSD – wymóg ISO 17025 dla akredytacji.



Normy: ISO 21640:2021 (SRF) · ISO 14780 (próbki biomasy) · ISO 1928:2020 (paliwa stałe)

Czy prasować pyły, biomasy i puszyste materiały?

Pył węglowy, biomasa rozdrobniona, popioły, gleby, materiały kosmetyczne



- 1 Pylenie i rozsypywanie w tygielku**
Drobne frakcje uciekają z tygielka jeszcze przed zapłonem – błąd masy nie do oszacowania.
- 2 Eksplozyjne spalanie pyłu**
Pył pali się błyskawicznie i niejednocześnie – krzywa temperatury ma artefakty, całkowanie zafałszowane.
- 3 Niedopalenie i sadza w bombie**
Pozostałości węglowe i czarny popiół po pomiarze – CalWin sygnalizuje błąd jakości spalania.
- 4 Wysokie RSD wyników**
Pył węglowy, biomasa, RDF rozdrobnione bez prasowania dają RSD 2–4% – nieakceptowalne dla obrotu.

Peletyzacja: prasa Maasen MP 150 i alternatywy

Hydrauliczna prasa 150 kN dla powtarzalnych pelletów 13 mm



Prasa Maasen MP 150

Hydrauliczna, ręczna, 150 kN docisku · matryca 13 mm · praca bez prądu · długa żywotność.



Powtarzalne pellety

Jednolita gęstość i geometria tabletki = jednolite warunki spalania = redukcja RSD o 30–50%.



Alternatywa: woreczek C 12

Gdy próbka nie wiąże się pod ciśnieniem lub klei do matrycy – folia PE jako mechaniczna osłona.



Spoiwa pomocnicze

Kropla wody / etanolu dla biomas nie wiążących się; podkładka celulozowa dla bardzo drobnych pyłów.

Standardowa praktyka dla RDF/SRF, węgla, koksu, biomasy, popiołów i materiałów badawczych w energetyce.

Trudne próbki w kalorymetrii · webinar IKA Poland

Co daje sprasowana próbka w spalaniu

Bezpośrednie skutki dla jakości i powtarzalności pomiaru

30–50 %

redukcja RSD wyników
po wprowadzeniu peletyzacji

150 kN

siła docisku prasy
Maasen MP 150

≈ 13 mm

standardowa średnica
pelletu dla kalorymetrów IKA

- Pellet pali się frontowo (od powierzchni do środka) – krzywa ΔT gładka, dokładne całkowanie pola pod krzywą.
- Eliminacja sadzy i niedopaleń = mniej odrzuconych pomiarów przez kontrolę jakości CalWin – wyższa efektywność.
- Pelletyzacja + woreczek PE jednocześnie – kombinacja dla najtrudniejszych próbek (mokre RDF, biomasa rozdrobniona).



Normy: ISO 21640 (SRF) · ISO 18134 (przygotowanie biomasy) · ISO 1928:2020

Jak spalić próbkę płynną w bombie kalorymetrycznej?

Oleje, paliwa ciekłe, biopaliwa, rozpuszczalniki, roztwory wodne



- 1 Parowanie przed zapłonem**
Lotne składniki paliw, benzyn, rozpuszczalników odparowują z otwartego tygielka między naważką a zapłonem.
- 2 Rozpryski przy gwałtownym ogrzaniu**
Ciecze o wysokiej prężności par rozpryskują się w momencie impulsu zapłonowego – część próbki nie spala się.
- 3 Trudność dokładnego naważenia**
Smary, oleje hydrauliczne, ciecze lepkie zostawiają resztki na ściankach tygielka – błąd masy 5–10 mg.
- 4 Różna chemia: oleje vs ciecze wodne**
Węglowodory niepolarne reagują inaczej niż roztwory wodne – jedna kapsułka nie pasuje do obu typów.

Dwa rodzaje kapsułek + parafilm dla każdego scenariusza

C 10 dla olejów, C 10A dla cieczy wodnych, parafilm dla bardzo lotnych



C 10 – kapsułka acetobutyranowa

$C_v \sim 19\,966\text{ J/g}$ · sztywna · odporna na ON, benzyny, oleje silnikowe, smary, rozpuszczalniki niepolarne.



C 10A – kapsułka żelatynowa

$C_v \sim 19\text{ kJ/g}$ · rozpuszczalna · dla roztworów wodnych, biopaliw ciekłych, ekstraktów roślinnych.



Parafilm na kapę kapsułki

Dla cieczy o $T_b < 100^\circ\text{C}$ (BTEX, alkohole, eter) – dodatkowa hermetyzacja eliminuje straty lotnych frakcji.



Procedura: 4 ważenia

Pusta kapsułka → napełnienie próbką → ponowne ważenie → zamknięcie kapem → tygielek. Korekta w CalWin.

Wybór kapsułki: węglowodory i oleje = C 10 · roztwory wodne i biopaliwa = C 10A · niejasne = C 10A (uniwersalna).

Bilans energetyczny dla próbki ciekłej

Dokładność i powtarzalność oznaczeń paliw, olejów i biopaliw

100 %

spalanie składników lotnych
zamkniętych w kapsułce

0,3–0,5 g

typowa masa próbki ciekłej
na jedno oznaczenie

± 100 J/g

osiągalna dokładność
(przy wadze 0,1 mg)

- C_v próbki = (ciepło całkowite – energia kapsułki – nici – drutu) / masa próbki – CalWin liczy automatycznie.
- Błąd masy kapsułki 5 mg → błąd C_v próbki ok. 100 J/g – konieczna waga analityczna z dokładnością min. 0,1 mg.
- Dla cieczy o $T_b < 100^\circ\text{C}$ zawsze parafilm na kapie – inaczej błąd C_v może przekroczyć 300 J/g (utrata lotnych).



Normy: ISO 1928:2020 rozdz. 8.4 · ASTM D240 · DIN 51900-1 (paliwa ciekłe)

Próbki, które uciekają z wagi

Lotne (BTEX, alkohole, eter) i higroskopijne (sole, hydraty, osady)



1

Lotne uciekają w trakcie ważenia

Eter naftowy, BTEX, alkohole tracą 5–50 mg / min z otwartego naczynia w temperaturze pokojowej.

2

Higroskopijne absorbują wilgoć

Sole, hydraty, mokre osady przybierają na masie 0,5–2% w 5 min

3

Strata / przyrost masy = błąd Cv

Każdy mg różnicy masy między wagą a bombą generuje błędy w wartości opałowej.

4

Powtarzalność wyniku spada

RSD rośnie powyżej 2% bez kontroli warunków – nieakceptowalne dla pomiarów handlowych i akredytowanych.

Hermetyzacja: woreczek PE + parafilm + procedura

Cztery elementy ochrony masy próbki przed pomiarem



Lotne: kapsułka C 10 + parafilm

Sztywna kapsułka acetobutyranowa + pasek parafilmu na kapę = pełna hermetyzacja przez 3–5 min do zapłonu.



Higroskopijne: woreczek C 12

Folia PE jako bariera dyfuzyjna pary wodnej – zamknięcie zgrzewem lub skręceniem chroni masę próbki.



Eksykator z silikażelem

Przechowywanie pre-naważonych próbek między wagą a bombą – stabilność masy do kilku godzin.



Pomiar wilgoci osobno

Karl Fischer lub suszarka 105°C – znana zawartość H₂O pozwala obliczyć Cv "dry basis" z Cv "as received".

Warunki laboratoryjne: temperatura 20–25°C, wilgotność względna < 50% RH – wymóg dla próbek wrażliwych.

Pełna kontrola masy próbki

Uszczelnienia redukują błąd masy z dziesiątek mg do ułamków mg

< 0,5 mg

błąd masy próbki
z hermetyzacją (vs 5–50 mg bez)

< 0,5 %

RSD osiągalne dla próbek
odpowiednio chronionych

Tb < 100 °C

kryterium dla obowiązkowego
uszczelnienia parafilmem

- Sekwencja pre-naważania: szybkie napełnienie → ważenie → uszczelnienie → eksykator → bomba (max 5–10 min).
- Dokumentacja: "as received" Cv vs "dry basis" Cv – obie wartości w protokole, z osobnym pomiarem wilgoci.
- Kontrola środowiskowa: termohigrometr w laboratorium, dokumentacja warunków pomiaru – wymóg ISO 17025.



Normy: ISO 1928:2020 rozdz. 8.4 · ISO 11465 (wilgotność) · ISO 17025 (warunki środowiskowe)

Co zrobić, gdy próbka nie chce się palić?

Mokre osady, gleby, mineralizaty, biomasa > 40% H₂O, popioły lotne



1

Niedostateczna energia własna

Próbki o $C_v < 12\text{--}15$ MJ/kg nie utrzymują samodzielnie płomienia w bombie – gaśnięcie przed pełnym spalaniem.

2

Woda pochłania energię spalania

Próbka z 40–60% H₂O traci większość energii na odparowanie wody – bilans cieplny zafałszowany.

3

Wysoki udział mineralny

Popioły z resztkową materią organiczną, gleby, mineralizaty – ułamek palnego materiału zbyt mały dla samoistnego spalania.

4

Brak akceleratora = brak pomiaru

Bez wspomagacza spalania próbka nie zapali się lub spali częściowo – wynik niemożliwy do uwiarygodnienia.

Akceleratory spalania i strategie dla próbek trudnych

Cztery podejścia rozszerzające zakres pomiarowy poniżej 10 MJ/kg



Parafina ciekła jako akcelerator

Dodanie 100–500 mg strzykawką · Cv ~ 46 000 J/g · precyzyjne dozowanie z dokładnością ± 1 mg.



Tabletka kwasu benzoowego

Alternatywa stała · Cv 26 454 J/g (NIST 39i) · gotowa do użycia, dodawana do tygielka z próbką.



Pre-suszenie próbki (105°C / 24h)

Osobny pomiar wilgoci → Cv "dry basis" → przeliczenie na "as received" po pomiarze suchej masy.



Kapsułka C 10A + akcelerator

Dla roztworów wodnych: rozpuszczalna kapsułka + parafina ciekła w środku = bezpieczne, ilościowe spalanie.

Wybór akceleratora: ciecze i mokre próbki → parafina ciekła · próbki suche pyłce → tabletka kwasu benzoowego.

Rozszerzenie zakresu pomiarowego: poniżej 10 MJ/kg

Akcelerator pozwala mierzyć Cv próbek do tej pory niedostępnych

$C_v > 5 \text{ MJ/kg}$

poszerzony zakres pomiarowy
(od 12–15 MJ/kg bez akceleratora)

0,1–0,5 g

typowa masa akceleratora
na jedno oznaczenie

30–60 %

udział energetyczny
akceleratora w bilansie

- C_v próbki = (ciepło całkowite – C_v ·masa_akceleratora – korekty zapłonu) / masa próbki suchej – w CalWin automatycznie.
- Pre-suszenie ZAWSZE poprzedzone osobnym oznaczeniem wilgoci (Karl Fischer lub waga suszarkowa) – dokumentacja w protokole.
- Niedokładność masy akceleratora 5 mg → błąd C_v próbki ok. 230 J/g dla naważki 1 g – konieczna waga 0,1 mg.



Normy: ISO 1928:2020 rozdz. 8.4 (akceleratory) · ISO 18125 (biomasa wilgotna) · ISO 11465 (wilgoć)

Z a p r o s z e n i e

Konferencja "Jakość paliw stałych - RDF i biomasy".

9 – 10 września, Gdynia

TEMATY PORUSZANE PODCZAS SEMINARIUM

- I. „Ocena jakościowa biomasy karbońskiej i współczesnej oraz paliw alternatywnych w kontekście nowych uwarunkowań normatywnych” - *Prof. Iwona Jelonek, Uniwersytet Śląski*
- II. Próbobiorniki – uśrednianie i przygotowywanie prób z dostaw. - *Remigiusz Czapski, Testchem*
- III. Uśrednianie próbek w laboratorium zgodnie z normami - *Dr. Inż. Marcin Jewiarz, Uniwersytet Rolniczy Kraków*
- IV. Przygotowanie próbek do badań ciepła spalania – materiały pomocnicze. WARSZTAT – *Dominik Wójcik, IKA*
- V. „Ważenie w laboratorium analitycznym – komunikacja oraz archiwizacji danych” - [Sartorius](#)
- VI. Analiza elementarna niezbędna do wyznaczenia wartości opałowej netto – [Kendrolab](#)
- VII. Wartość opałowa netto, a wartość opałowa brutto – *Dominik Wójcik, IKA*
- VII. "Podejście [bottom-up](#) i top-down w szacowaniu niepewności pomiaru ciepła spalania paliw alternatywnych" – *Dr. inż. Monika Partyka*

Wydarzenie jest płatne.

Koszt udziału:

Rejestracja do **31.05.2026** w cenie 1 700,00 zł netto

Rejestracja do **31.07.2026** w cenie 1 900,00 zł netto

Cena nie obejmuje zakwaterowania i dojazdu.

Mapa konsumablów IKA – który produkt do której próbki?

Szybkie odniesienie do wszystkich rozwiązań omówionych w webinarze



Woreczki C 12

Pyły · RDF/SRF · biomasa · higroskopijne · sól, hydraty



Kapsułki C 10

Oleje · paliwa ciekłe · ON, benzyny · rozpuszczalniki niepolarne



Kapsułki C 10A

Roztwory wodne · biopaliwa · ekstrakty · próbki hydrofilowe



Parafilm

Uszczelnienie kapy kapsułki dla próbek lotnych ($T_b < 100^{\circ}\text{C}$)



Tygielki kwarcowe

Halogeny (F, Cl, Br) · siarka · paliwa z PVC · próbki czyste



Prasa Maasen MP 150

Peletyzacja próbek pyłących, biomas rozdrobnionych, popiołów

Każdy konsumable IKA ma certyfikowaną Cv wbudowaną w CalWin – automatyczna korekta w bilansie energetycznym.

Lista kontrolna dla trudnych próbek

Osiem pytań, które warto zadać przed każdym pomiarem nieoczywistej próbki

-  **Czy próbka jest jednorodna?**
NIE → homogenizacja, ćwiartkowanie, min. 5 powtórzeń + woreczek C 12
-  **Czy próbka się pyli?**
TAK → pelletyzacja (Maasen MP 150) lub osłona w woreczku C 12
-  **Czy próbka jest płynna?**
Olej / paliwo → C 10 · woda / biopaliwo → C 10A · oba z parafilmem dla $T_b < 100^\circ\text{C}$
-  **Czy próbka jest lotna?**
 $T_b < 100^\circ\text{C}$ → kapsułka C 10 + parafilm + szybka procedura naważania (< 5 min)
-  **Czy próbka jest higroskopijna?**
TAK → woreczek PE C 12 + eksykator + ważenie tuż przed pomiarem
-  **Czy próbka się pali samodzielnie?**
NIE ($C_v < 12 \text{ MJ/kg}$) → parafina ciekła lub tabletki kwasu benzoowego
-  **Czy próbka zawiera halogeny lub S?**
TAK → tygiel kwarcowy obowiązkowo · alternatywa: stalowe niedopuszczalne
-  **Czy próbka jest cenna / CRM?**
TAK → tygiel jednorazowy · drut zapłonowy Pt · pełna dokumentacja w CalWin

Złota zasada: udokumentuj każdą decyzję w protokole pomiaru – wymóg ISO 17025 i audytu jakości.

Normy referencyjne dla pomiarów Cv

Kompletne odniesienie do norm omówionych w trakcie webinaru

Paliwa stałe – ogólne

- ISO 1928:2020 – wartość opałowa paliw stałych
- ASTM D5865 – Cv węgla i koksu
- DIN 51900 – Cv paliw stałych i ciekłych

Paliwa alternatywne

- ISO 21640:2021 – SRF (paliwa wtórne)
- ISO 21654 – frakcje RDF
- PN-EN 15400 – pellety i brykiety RDF

Biomasa

- ISO 18125:2017 – biomasa – wartość opałowa
- ISO 18134 – wilgotność biomasy
- ISO 14780 – próbkowanie biomasy

Próbki ciekłe i specjalne

- ASTM D240 – paliwa ciekłe (ropopochodne)
- DIN 51900-1 – paliwa ciekłe
- ISO 11465 – oznaczanie wilgoci

Halogeny i siarka po spalaniu

- ASTM D5987 – F w paliwach
- DIN EN 17813 – F w paliwach stałych
- ISO 587 – Cl · ISO 19579 – S

System jakości

- ISO 17025 – akredytacja laboratoriów
- ISO 9831 – pasze · CEN/TS 16023 – biopaliwa
- GOST 147 – Cv (rynek wschodni)

Wszystkie wymienione normy są podstawą pomiarów w ramach akredytacji ISO 17025.

Dziękuję za uwagę

Zapraszam do pytań na czacie oraz do bezpośredniego kontaktu

Dominik Wójcik



E-mail

Dominik.wojcik@ika.com

LinkedIn



Telefon

735 200 328



Strona WWW

www.ika.com