

UNIVERZITA J. E. PURKYNĚ V ÚSTÍ NAD LABEM



Studijní opora pro kombinované bakalářské studium

Analytická chemie životního prostředí

Ing. Sylvie Kříženecká, Ph.D.

Fakulta životního prostředí

Výběr analytické metody

a) technické aspekty:

- stanovovaná složka
- obsah (koncentrace) stanovované složky
- požadavky na speciaci
- matrice, rušivé vlivy
- požadovaná nejistota

b) další faktory

- legislativní požadavky (předepsané, doporučené, rozhodčí, aj. metody)
- ekonomické (cena analýzy), čas, „pohotovost“
- metody laboratorní vs. terénní
- monitoring, screening, ...

Rozdělení metod:

- klasické – instrumentální
- rutinní – nerutinní
- destruktivní – nedestruktivní
- racionální – empirické (... uzanční, dohodnuté)

Chyby měření:

- náhodné
 - systematické
 - hrubé
- (proporcionální, konstantní)

Obecné charakteristiky analytické metody:

- selektivita, specifická
- mez detekce: $MD = 3 \text{ s}$
- mez stanovení: $MS = 10 \text{ s}$
- přesnost (opakovatelnost, reprodukovatelnost)
- správnost (odchylka, bias)
- citlivost
- linearita, lineární rozsah, pracovní rozsah
- robustnost

Vlastnosti výsledku měření

- a) přesnost a správnost, klasický koncept založený na intervalu spolehlivosti
- b) koncept nejistoty měření, příspěvky k nejistotě měření, kombinovaná nejistoty, rozšířená nejistota

Vyjadřování výsledků stanovení, interpretace výsledků, hodnocení shody s limity

Výsledek stanovení se vyjadřuje ve formě intervalu, o němž můžeme s dostatečně vysokou pravděpodobností předpokládat, že obsahuje správnou hodnotu.

Obsah dusičnanů ve vzorku vody je $(49,6 \pm 0,7)$ mg/l.

Interpretace: Obsah dusičnanů ve vzorku vody leží s 95%-ní pravděpodobností v intervalu 48,9 – 50,3 mg/l.

Využití při hodnocení shody s limitem – legislativní limit je 50 mg/l: Jelikož výše uvedený interval zahrnuje daný limit, nelze rozhodnout, zda vzorek vody vyhovuje limitu (viz ČSN ISO 10576-1).

Abychom mohli prohlásit shodu nebo neshodu, musí celý interval ležet mimo limit. Vždy existuje nebezpečí chyby prvního nebo druhého druhu.

Statistický základ - testování hypotéz.

Způsobilost analytických laboratoří

Systemy jakosti v analytických laboratořích

Základní pojmy z oblasti jakosti:

JAKOST – stupeň splnění požadavků souborem inherentních znaků.
(ISO 9000:2000)

JAKOST - celkový souhrn vlastností a znaků výrobku nebo služby, které mu/ji dávají schopnost uspokojovat předem stanovené nebo předpokládané potřeby. (ISO 8402)

- "fitness for use" - způsobilost k užití (Juran)
- "Preiswertigkeit" - hodnota odpovídající ceně (Gubeaux)

Nezaměňovat s pojmem TRÍDA.

TRÍDA - označení kategorie nebo pořadí v návaznosti na vlastnosti nebo znaky, které pokrývají různé soubory potřeb týkajících se výrobků nebo služeb určených ke stejnému funkčnímu využití.

- vztah mezi funkčním využitím a náklady (automobily, hotely, ...)

Jak dosáhnout kvalitních produktů?

Kontrola jednotlivých produktů vs. zavedení systému jakosti

Systemy jakosti (v souvislosti s laboratořemi):

- normy ISO 9000
- **norma ČSN EN ISO/IEC 17 025**
- GLP (SLP) – správná laboratorní praxe

GLP - Give me a Lot of Paper

AKREDITACE – postup, na jehož základě vystavuje ústřední orgán oficiální uznání, že organizace nebo osoba jsou způsobilé k vykonávání určitých činností (ISO Guide 2:1996).

AKREDITACE - oficiální uznání, že zkušební laboratoř je způsobilá provádět určité zkoušky nebo určité druhy zkoušek

Národním akreditačním orgánem je Český institut pro akreditaci (ČIA).

AUTORIZACE - pověření zkušební laboratoře státním orgánem pro činnost v regulované oblasti. "Nadstavba" akreditace.

CERTIFIKACE - činnost třetí strany prokazující shodu vlastností certifikovaného výrobku (služby, ...) s určenými normami, technickými dokumenty, právními předpisy. Postup, kterým poskytuje třetí strana písemné ujištění ...

- certifikace výrobků
- certifikace systému jakosti
- certifikace osob

SPRÁVNÁ LABORATORNÍ PRAXE - systém pro zabezpečení vysoké jakosti a věrohodnosti výsledků laboratorních studií stanovením podmínek, za nichž jsou laboratorní studie plánovány, řízeny, prováděny, zaznamenávány, dokumentovány a archivovány.

- regulovaná oblast, testování léčiv ... U nás v souvislosti se zákonem o chemických látkách a přípravcích.

QA/QC

ZABEZPEČOVÁNÍ JAKOSTI - QUALITY ASSURANCE (QA)
(Zabezpečování důvěry v jakost, prokazování jakosti) - všechny plánované a systematické činnosti nutné pro dosažení přiměřené důvěry, že výrobek nebo služba uspokojí dané požadavky na jakost.

- systém jakosti
- vhodné laboratorní prostředí
- vzdělání, vycvičení a kvalifikování pracovníci
- postupy výcviku
- kalibrace a údržba zařízení
- postupy řízení jakosti
- dokumentace a validace pracovních (zkušebních) postupů
- návaznost a nejistota měření
- preventivní opatření a opatření k nápravě
- zkoušení způsobilosti („okružní rozbory“, mezilaboratorní porovnání)
- interní audity a přezkoumání
- postupy pro řešení stížností, zpětná vazba od zákazníků apod.
- požadavky na činidla, standardy, referenční materiály apod.

OPERATIVNÍ ŘÍZENÍ JAKOSTI - QUALITY CONTROL (QC) -
operativní metody a činnosti používané ke splnění požadavků na jakost.

- analýza referenčních materiálů
- analýza anonymních vzorků
- kontrolní vzorky a vyhodnocení kontrolních analýz, regulační diagramy
- analýza slepých vzorků
- analýza vzorků s přídavkem (spiked)
- analýza duplicitních vzorků
- zkoušení způsobilosti

Porovnání systémů jakosti z hlediska využití v analytických laboratořích

- ISO 9000: Systémy jakosti zaváděné především ve výrobních podnicích. Mohou zahrnovat i fázi výzkumu a vývoje. Pro účely analytických laboratoří příliš obecné.

- **ČSN EN ISO/IEC 17 025:** Typické pro laboratoře provádějící rutinní zkoušky. Nejrozšířenější v analytických laboratořích. Akreditace se provádí prakticky výlučně podle této normy. „Výstupem“ akreditované laboratoře je protokol s výsledky zkoušek (někdy se ovšem používají i jiné názvy). Systém jakosti podle ISO/IEC 17 025 je kompatibilní se systémy jakosti podle ISO 9000.

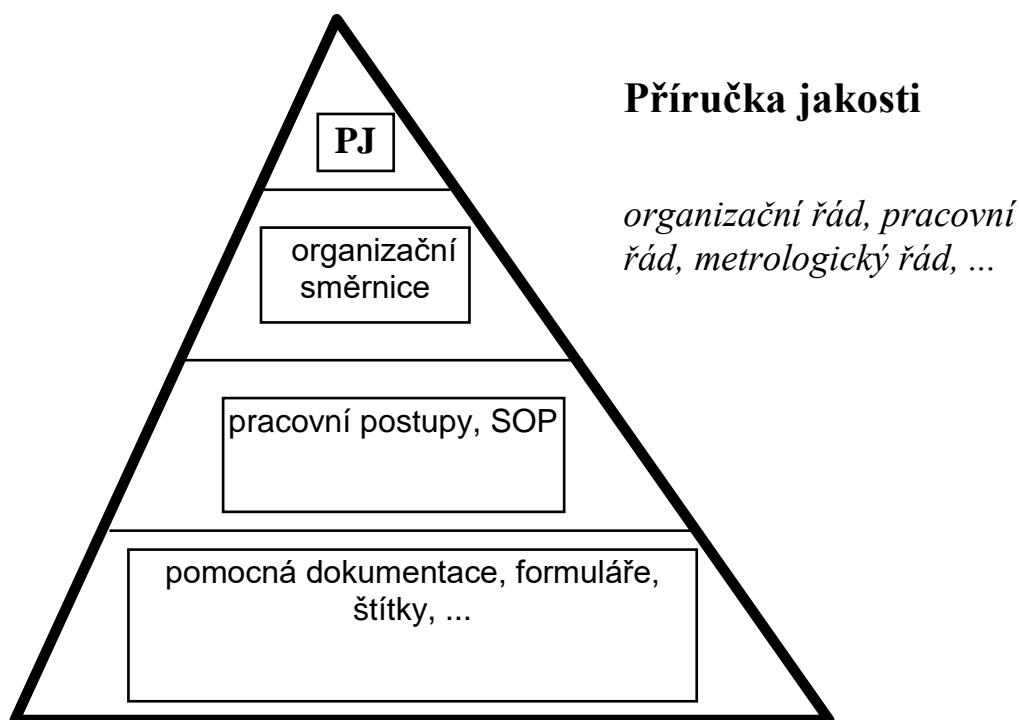
- GLP (SLP): Systém zabezpečování jakosti zaměřený na určitou studii - původně testování léčiv, postupně se rozšiřuje do oblastí studia bezpečnosti látek a přípravků, testování chemických látek, vlivu na zdraví a životní prostředí ... Rozdíl oproti akreditované laboratoři (ISO/IEC 17 025) - nejedná se (většinou) o opakované, sériové zkoušky. Prvky systému jakosti jsou podobné, jako u laboratoří akreditovaných podle ISO/IEC 17 025. Pracuje se podle předem daných směrnic (SOP - Standardní operační procedury). „Výstupem“ je tedy studie (výzkumná zpráva, ...).

Některé prvky systému jakosti

- Pracovníci (formální vzdělání, další vzdělávání, trénink a výcvik)
- Prostory (požadavky na čistotu, teplotu, zabezpečení proti vibracím, ..., zajištění důvěrnosti zkoušek)
- Zařízení (výběr zařízení, údržba, kalibrace, záznamy, ..., metrologický systém)
- Pracovní (zkušební) postupy (dokumentace, validace, ...)
- Chemikálie, činidla, referenční materiály, certifikované referenční materiály
- Systém kontrolních analýzy (vnitřní kontrolní systém), zpětná vazba, regulační diagramy
- Zkoušení způsobilosti (vnější kontrolní systém, okružní rozbor)
- Audity, přezkoumání
- Dokumentace a záznamy

Dělat jen to, co je psáno - vše co dělám, zapsat.

Dokumentace systému jakosti



Literatura:

M. Suchánek (ed.): Průvodce jakostí v analytické chemii. Pomůcka k akreditaci. CITAC/EURACHEM Guide, 2002. Český překlad vydán jako KVALIMETRIE 12, EURACHEM-ČR, 2003.

Vzorkování složek životního prostředí



Základní požadavky na odběr vzorků

- **Reprezentativnost**

Vzorek – reprezentativní část objektu, o kterém chceme získat požadované informace. Důležité je definovat objekt i požadované informace.

Vzorek – část objektu vybraná takovým způsobem, že vlastní žádané vlastnosti objektu.

- Často se též požaduje, aby proces vzorkování nezměnil významně vlastnosti vzorkovaného objektu, nevedl k jeho poškození nebo zničení.

Zodpovědnost za vzorkování

- zákazník, zadavatel
- laboratoř provádějící analýzy
- specializovaní vzorkovači, vzorkovací skupiny (akreditace, autorizace)

Typy vzorků a vzorkování

Vzorkování:

- systematické
- náhodné

Vzorky:

- Dílčí
- Směsné
- Bodové



Vzorkované objekty

Homogenní vs. heterogenní

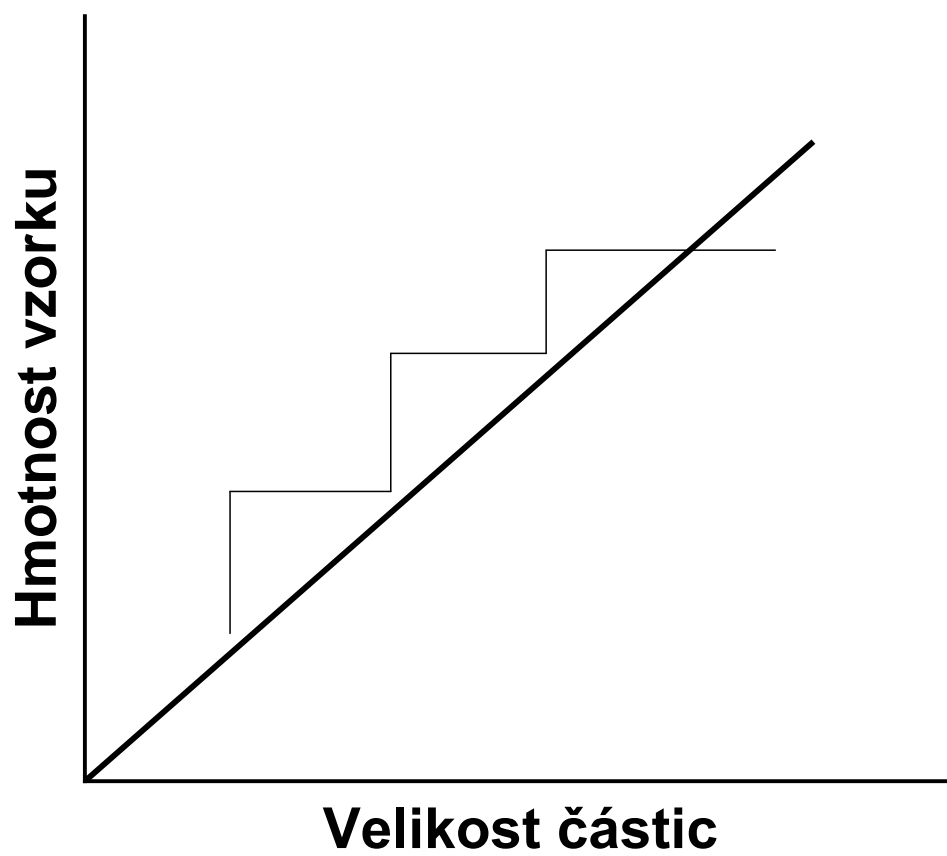
Vzorkovaný objekt se má považovat za heterogenní, pokud není prokázána jeho homogenita např. statistickým testem. Homogenita se posuzuje ve vztahu ke sledovaným vlastnostem (např. stanovovaným ukazatelům).

V případě heterogenních objektů se doporučuje analyzovat každou složku zvlášť.

Zmenšování hmotnosti (objemu) vzorku, homogenizace

- U plynných a kapalných vzorků nečiní závažné potíže
- U pevných heterogenních vzorků je třeba současně se zmenšováním hmotnosti vzorku provádět redukci velikostí částic a homogenizaci. Obvykle je třeba postupovat v několika krocích.

Postup při redukci velikosti vzorku



Techniky při homogenizaci a zmenšování hmotnosti vzorku:

- kvartace
- střídavé házení lopatou, frakční házení lopatou
- děliče vzorků (žlábkový dělič vzorků)

Plán a postup při vzorkování, SOP

- co a proč se bude vzorkovat
- kdy (kolikrát) a kde se budou odebírat vzorky
- jak a čím se budou odebírat vzorky
- do čeho se budou odebírat vzorky
- způsob uchovávání, konzervace, manipulace, doprava
- dokumentace, označení vzorků
- zajištění jakosti, kontrolní vzorky

QC při vzorkování, kontrolní vzorky

a) Slepé pokusy

- Terénní slepý pokus (field blank): Vzorkovací aparatura a vzorkovnice se dopraví na místo odběru, zde se aparatura i vzorkovnice vyčistí předepsaným způsobem, pomocí vzorkovacího zařízení se vzorkovnice naplní deionizovanou vodou.
- Transportní slepý pokus: Vzorkovnice se naplní deionizovanou vodou a přepravuje a uchovává se spolu se vzorky.
- (Laboratorní slepé vzorky): Slepý pokus matrice, slepý pokus činidel.

b) Duplikátní vzorky, duplikátní odběry

c) Dělené vzorky

d) Obohacené (spiked) vzorky

Záznamy o odběru vzorků

- Označení záznamu (protokolu o odběru)
- Označení vzorků
- Popis místa odběru
- Podrobnosti o odběru, zvláštní okolnosti
- Datum odběru
- Čas (intervaly, trvání) odběru
- Způsob odběru vzorků – odkaz na SOP, normu apod.
- Jména osob provádějících odběr, případně dalších přítomných osob
- Metrologické podmínky
- Způsob předběžné úpravy vzorků
- Způsob konzervace nebo stabilizace vzorků
- Způsob přepravy a uchovávání vzorků
- Výsledky měření provedených na místě (např. teplota vody)
- Čas předání vzorků do laboratoře
- Odchytky, zvláštnosti

Literatura:

O. Mestek, L. Nondek: Zásady správného odběru vzorků pro analýzu životního prostředí. KVALIMETRIE 4, EURACHEM-ČR, 1998.

Vzorkování vod

Složky vodního (aquatického) prostředí:

- ◆ voda (včetně suspendovaných látek)
- ◆ sedimenty
- ◆ organismy

Typy vod:

- ◆ povrchové (stojaté, tekoucí)
- ◆ podzemní (prameny, vrty)
- ◆ srážkové
- ◆ odpadní
- ◆ pitné
- ◆ technické

Technika vzorkování:

- ◆ Manuální odběry vzorků
- ◆ Automatické vzorkovače

Zařízení na vzorkování, vzorkovače:

- ◆ Láhev/vzorkovnice, vzorkovnice na tyči.
- ◆ Kalovky – v podstatě zatížené vzorkovnice.
- ◆ Meyerova láhev – zatížená láhev se zátkou
- ◆ Hrbáčkova (Dussartova, přepouštěcí) láhev – vzorkovnice je umístěna v zatížené nádobě
- ◆ Ruttnerův, Fridingerův, Van Dornův vzorkovač – proplachované vzorkovače. Zařízení ve tvaru trubice, která se spouští otevřená do požadované hloubky, zde se vzorkovač uzavře a uzavřený spolu se vzorkem vytáhne na hladinu.
- ◆ Niskinův (Go-Flo) vzorkovač – neproplachovaný vzorkovač. Plastický vak, který se spustí do požadované hloubky, tam se roztáhne a tím nasaje vzorek vody.

Uchovávání vzorků, vzorkovnice

Požadavky:

- ◆ zabránit kontaminaci (z vnějšího prostředí, z materiálu vzorkovnice)
- ◆ zabránit ztrátám analytu (těkání, sorpce na stěnách vzorkovnic)
- ◆ zabránit přeměnám analytu (tepelná destrukce, destrukce vlivem světla, mikrobiální rozklad)

Opatření:

- ◆ výběr materiálu vzorkovnice
- ◆ omezení doby uchovávání (dopravy, ...)
- ◆ podmínky uchovávání (teplota, temno)
- ◆ chemická stabilizace

Vybrané příklady

Ukazatel	Vzorkovnice	Konzervace	Stabilita
Amoniak	sklo/PE	4° C	7 dní
BSK	sklo/PE	4° C	6 hod.
CHSK	sklo/PE	pH<2, H₂SO₄	7 dní
Dusičnany	sklo/PE	4° C	48 hod.
Dusitany	sklo/PE	4° C	48 hod.
Fosforečnany	sklo	4° C	48 hod.
Cr (VI)	sklo/PE	4° C	24 hod.
Kovy	PE	pH<2, HNO₃	6 měsíců
Kyanidy	sklo/PE	pH>12, NaOH	24 hod.
pH	sklo(PE		2 hod
Hg	sklo/PE	HNO₃	28 dní
Sírany	sklo/PE	4° C	28 dní
Vodivost	sklo/PE	4° C	28 dní

Podrobněji viz ČSN EN ISO 5667-3

Odběr odpadních vod

Ukazatel	Předběžná úprava	Konzervace
CHSK-Cr	homogenizace (< 40 μm) před konzervací	pH < 2, H ₂ SO ₄ 2- 5° C
RAS	filtrace filtrem ze skelných vláken před konzervací, vel. pórů 1 ± 0,3 mm	< 8° C
NL	ruční roztřepání	< 8° C
N-NH ₄ ⁺	filtrace filtrem ze skelných vláken před konzervací, vel. pórů 1 ± 0,3 mm	2- 5° C, příp. pH < 2, H ₂ SO ₄
N-NO ₂ ⁻	filtrace filtrem ze skelných vláken před konzervací, vel. pórů 1 ± 0,3 mm	2- 5° C
N-NO ₃ ⁻	filtrace filtrem ze skelných vláken před konzervací, vel. pórů 1 ± 0,3 mm	2- 5° C, příp. H ₂ SO ₄
AOX	filtrace filtrem ze skelných vláken před konzervací, vel. pórů 1 ± 0,3 mm	pH < 4, HNO ₃ 4° C
Hg	homogenizace před konzervací	HNO ₃ + K ₂ Cr ₂ O ₇
Cd	homogenizace před konzervací	pH < 2, HNO ₃

Vybrané normy a předpisy

Normy řady Jakost vod. Odběr vzorků.

ČSN EN 25667-1	Pokyny pro návrh programu odběru vzorků
ČSN EN 25667-2	Pokyny pro způsob odběru vzorků
ČSN EN ISO 5667-3	Pokyny pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi
ČSN ISO 5667-4	Pokyny pro odběr vzorků z vodních nádrží
ČSN ISO 5667-5	Pokyny pro odběr vzorků pitné vody ...
ČSN ISO 5667-6	Pokyny pro odběr vzorků z řek a potoků
ČSN ISO 5667-8	Pokyny pro odběr vzorků srážek
ČSN ISO 5667-9	Pokyny pro odběr vzorků mořské vody
ČSN ISO 5667-10	Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod
ČSN ISO 5667-18	Pokyny pro odběr vzorků podzemních vod na znečištěných místech
ČSN EN ISO 5667-13	Pokyny pro odběr vzorků kalů z čistíren a úpraven vod

Další normy popisují odběry vzorků sedimentů, plavenin, jiných typů vod, dále odběry vzorků pro biologické zkoušení, a zabezpečování jakosti při odběrech vzorků vod.

Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách ... (vodní zákon)

Vyhláška MŽP č. 293/2002 Sb. o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových.

- ◆ Používá mj. pojmy oprávněné a kontrolní laboratoře a měřicí skupiny. Způsobilost oprávněných laboratoří – akreditace, osvědčení o správné činnosti laboratoře (ASLAB).

Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod ...

Vzorkování a hodnocení odpadů

Hodnocení odpadů:

- ◆ pro účely ukládání na skládku
- ◆ hodnocení nebezpečných vlastností odpadů (vyhl. 376/2001 Sb.)
- ◆ pro účely dalšího využití, zneškodňování apod. (spalování, ...)
- ◆ (pro výzkumné účely, ...)

Vzorkování odpadů:

Vzorkování – odběr části celku, která reprezentuje určitý objekt z hlediska sledovaných vlastností. Zahrnuje i související činnosti, jako plánování, dokumentaci, ...

Důležité je vymezit objekt. Je důležité vymezit zodpovědnosti zúčastněných subjektů:

zákazník – vzorkař - analytik

Formální způsobilost ke vzorkování odpadů:

- Pro účely hodnocení nebezpečných vlastností odpadů je způsobilost k odběru vzorků definována ve vyhlášce č. 376/2001 Sb. (pověřené osoby, oprávněné osoby).
- Akreditované laboratoře
- (Akreditovaní vzorkaři, vzorkovací skupiny.)

Metody odběru vzorků:

- Metoda směsného vzorku

Směsný vzorek vznikne spojením několika dílčích vzorků. Dílčí vzorky mohou být odebírány náhodně, nebo systematicky v prostoru a čase.

- Odběr dílčích vzorků nebo několika směsných vzorků
- Tendenční odběr – zaměření na určitou složku objektu

Vzorkovače pro tuhé odpady

- ◆ vzorkovací lžíce
- ◆ vzorkovací lopata
- ◆ stěrka
- ◆ vzorkovací šablona
- ◆ vzorkovací krabice
- ◆ vzorkovací kopí
- ◆ trubkový vzorkovač se seříznutým koncem
- ◆ trubkový vzorkovač s plnou špičkou a podélným výřezem
- ◆ vrták
- ◆ spirálový vzorkovač

Pro odběry kapalných odpadů se používají podobná zařízení, jako pro odběr vzorků vod. Některá z nich lze použít i pro odběr pastových materiálů.

Mechanismy pro odběr pevných vzorků:

- ◆ vrtné soupravy
- ◆ bagry
- ◆ dopravníky

Odběr kapalných vzorků:

- čerpadla

Hodnocení odpadů z hlediska skládkování

- stanovení celkových obsahů organických látek (PAU, PCB, NEL, BTEX, ...)
- stanovení celkových obsahů těžkých kovů (pro ukládání na jednodruhových skládkách)
- určení třídy vyluhovatelnosti – vyluhovací test

Vyluhovací test – základní parametry (vyhláška č. 383/2001 Sb.)

- vyluhování vodou, poměr voda : pevná fáze (L/S) 10 : 1
- doba vyluhování 24 hod.
- způsob míchání – pomalé otáčení „hlava-pata“, 5-10 ot/min
- oddělení kapalně a pevně fáze: filtrace filtrem o velikosti pórů 5 μ m pro ekotoxikologické testy a filtrem o velikosti pórů 0,45 μ m pro stanovení ostatních složek

Postup při vyluhovacím testu:

- uprava vzorku – homogenizace, drcení
- stanovení sušiny
- navážit takové množství vzorku, které obsahuje 100 g sušiny
- přidat takové množství DI vody, aby poměr fází byl 10 : 1
- míchat předepsaným způsobem 24 hod.
- oddělení pevné fáze (filtrace, někdy předběžné odstředění)
- analýza filtrátu předepsanými metodami

Výsledky se vyjadřují (většinou) v mg/l.

Přehled metod pro analýzu výluhu

Používají se normované postupy pro analýzu vod.

Ukazatel	Princip stanovení
pH	potenciometrie
Konduktivita	konduktometrie
Ekotoxicita	test na vybraných organismech
DOC (rozpuštěný organický uhlík)	stanovení celkového C většinou po převedení na CO ₂ speciálními analyzátory
Fenolový index	spektrofotometrie
Amonné ionty	spektrofotometrie, destilace/titrace
Dusičnany	spektrofotometrie, iontová chromatografie
Dusitany	spektrofotometrie, (iontová chromatografie)
Fluoridy	spektrofotometrie, iontová chromatografie, ISE
Chloridy	titrace, spektrofotometrie, iontová chromatografie, ISE
Kyanidy celkové	spektrofotometrie
Kyanidy snadno uvolnitelné	spektrofotometrie
Sírany	iontová chromatografie, gravimetrie, (ICP)
B	spektrofotometrie, ICP
Kovy	AAS, ICP, spektrofotometrie

Hodnocení nebezpečných vlastností odpadů

H1 Výbušnost

H2 Oxidační schopnost

H3 Hořlavost

H4 Dráždivost

H5 Škodlivost zdraví

H6 Toxicita

H7 Karcinogenita

H8 Žíravost

H9 Infekčnost

H10 Teratogenita

H11 Mutagenita

H12 Schopnost uvolňovat toxické plyny

H13 Schopnost uvolňovat nebezpečné látky do životního prostředí (vyluhovací test)

H14 Ekotoxicita

Sofistikovanější vyluhovací testy

- Availability test. Má určit maximální množství škodlivé látky, která se může z odpadu vyloužit. Loužení se provádí při dvou hodnotách pH (4 a 7), při vysokém poměru kapalné a pevné fáze, po dostatečně dlouhou dobu.
- Výluhy při řízeném pH
- pH statické testy (při různých hodnotách pH)
- Výluhy specifickými činidly, např. komplexotvornými látkami
- Sekvenční vyluhovací testy
- Kolonové testy

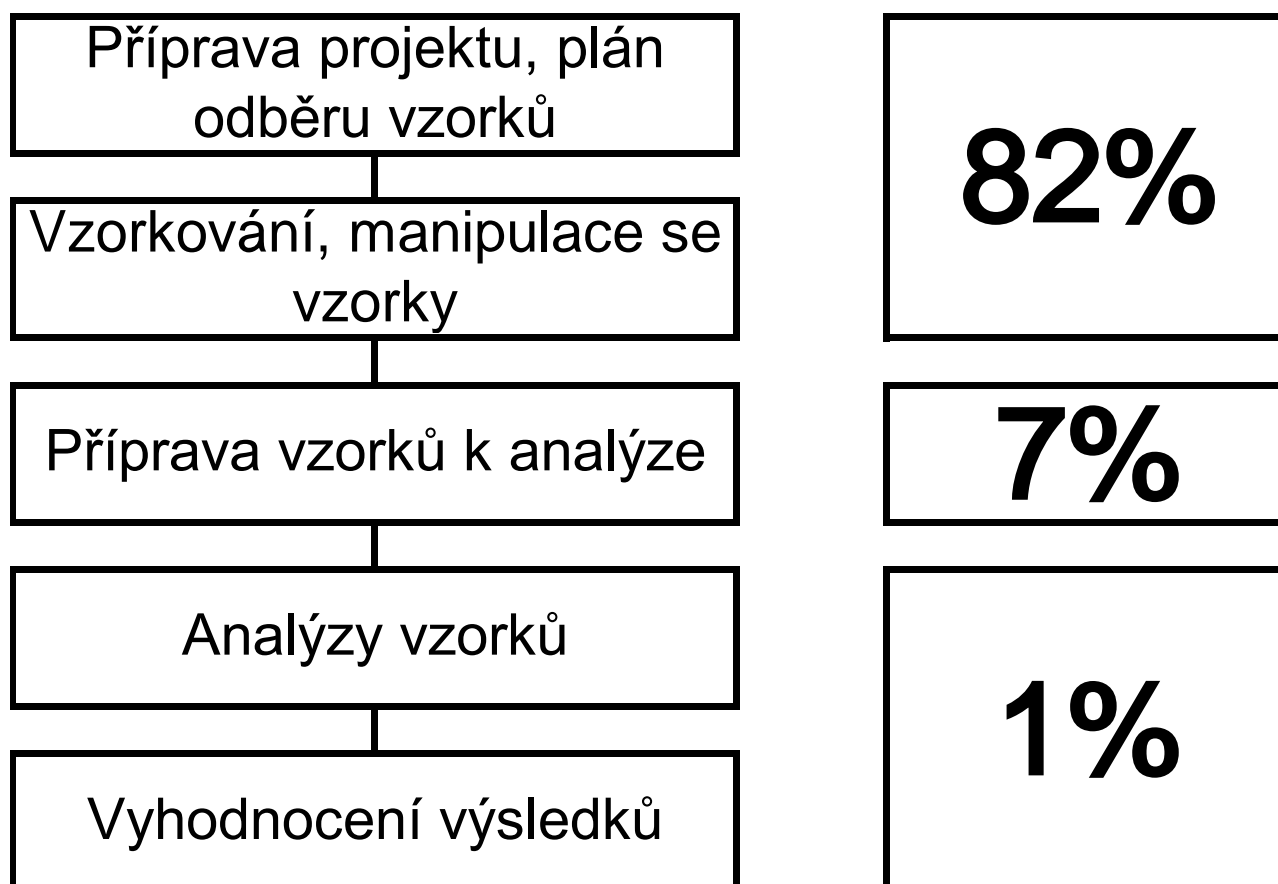
Vzorkování a analýzy zemin a půd

Cíle analýzy půd:

- ◆ monitorovací programy
- ◆ klasifikace půd, sestavení půdních map
- ◆ hodnocení zemědělské využitelnosti půd
- ◆ analýzy rizik, hodnocení rekultivačních a sanačních opatření
- ◆ (zemina jako odpad – viz hodnocení odpadů)

FÁZE

Podíl na nejistotě



Vzorkování zemin a půd, schémata vzorkování

- ◆ Náhodné vzorkování (většinou rovnoměrné rozmístění na ploše)
- ◆ Utríděné náhodné schéma (stratified random) – rozdělení lokality na několik okrsků, uvnitř kterých se aplikuje náhodné vzorkování. Uvnitř okrsků nemusí být stejná hustota vzorkovacích míst.
- ◆ Systematické vzorkování – vytýčení pravidelné vzorkovací sítě (liniová, hvězdicová, trojúhelníková, čtvercová, hexagonální, „rybí kost“ ...)
- ◆ Nesystematické – vytýčení nepravidelného obrazce v ploše (cik-cak).
- ◆ Cílené vzorkování

Hloubka odběru

- ◆ zemědělské půdy: 25 – 30 cm (orniční vrstva)
- ◆ lesní půdy: podle horizontu
- ◆ kontaminované zeminy: podle předpokládaného znečištění, podle geologických poměrů, podle účelu hodnocení, podle hladiny spodní vody apod. (pomocí vrtů)

Technika vzorkování

- ◆ manuální: žlábkové sondy, lopatky, rýče, vrtáky
- ◆ mechanické: vrtné soupravy, bagry, ...

Hmotnost vzorků: řádově kg pro chemické analýzy

Úprava vzorků

- ◆ Čerstvé vzorky: Minimální úprava, zejména pro stanovení organických látek – homogenizace, odstranění heterogenních příměsí, drcení.
- ◆ Suché vzorky: Sušení na vzduchu v tenké vrstvě, odstranění heterogenních příměsí, drcení, prosévání.
Jemnozemi I: sítování sítem 2 mm
Jemnozemi II: rozetření a sítování sítem 0.25 mm

Uchovávání vzorků

PE sáčky, skleněné vzorkovnice

Ukazatel	Obal	Teplota	Doba skladování
pH	PE, S	4° C	14 dní
dusitany, dusičnany	PE, S	4° C	28 dní
NEL	S	4° C	28 dní
kovy	PE, S	4° C	> 6 měsíců
PCB, PAU	S, teflon	4° C	7 dní
fosfor	PE, S	4° C	28 dní
pesticidy	S, teflon	4° C	7 dní
mikrobiologie	PE, S	4° C	24 hod

Stanovení vybraných ukazatelů v půdách

Vlhkost/sušina: Sušením při 105° C

pH: Rozlišuje se pH-H₂O, pH-KCl a pH-CaCl₂. Měří se pH suspenze půdy v příslušném roztoku.

Základní živiny (P, K, Mg, Ca): Stanoví se v extraktu půdy specifickými nebo skupinovými extrakčními činidly. Např. Mehlich II (roztok fluoridu amonného, chloridu amonného, kyseliny octové a kyseliny chlorovodíkové). Roztok modeluje přístupnost živin pro rostliny.

Mikroelementy (Cu, Zn, Mn, Fe, B, Mo): Stanoví se v extraktu půdy různými činidly, většinou komplexotvornými. Např. DTPA-TEA (roztok kyseliny diethylentriaminopentaoctové a triethanolaminu).

Rizikové prvky, těžké kovy (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn): Celkové obsahy se stanoví po úplném rozkladu směsí kyselin (HF+HClO₄+HNO₃).

„Pseudototální“ obsahy se stanoví po rozkladu lučavkou královskou. Používá se též rozklad zředěnou kyselinou dusičnou. Jde vesměs o uzanční postupy.

Organické látky:

NEL: Extrakce nepolárním organickým rozpouštědlem, stanovení většinou IČ.

AOX – adsorbovatelné organické halogeny: Stanoví se adsorpcí na aktivní uhlí ze suspenze vzorku.

Hodnocení kontaminovaných zemín

(Metodický pokyn MŽP „Kriteria znečištění zemín a podzemní vody“, 1996)

Účely: Hodnocení rizik, posuzování škod na životním prostředí, stanovení nápravných opatření.

Koncepce 3 kritérií:

Kritérium A: Odpovídá přibližně přirozeným obsahům sledovaných látek s přihlédnutím k mezím detekce používaných analytických metod. Pokud není překročeno kritérium A, nejedná se o znečištění, ale o přirozené obsahy látek.

Kritérium C: Překročení kriteria C představuje znečištění, které může znamenat významné riziko pro člověka a životní prostředí.

Kritérium B: Umělé kritérium, přibližně aritmetický průměr kritérií A a C. Překročení kritérií B se posuzuje jako znečištění, které může mít vliv na zdraví člověka nebo jednotlivé složky životního prostředí.

Při překročení kritérií B je třeba se znečištěním dále zabývat. Obvykle je třeba provést další průzkum a hodnocení rizik.

Vybrané ukazatele znečištění zemin (hodnoty ukazatelů v mg/kg sušiny)

Ukazatel	A	B	C-obyt.	C-rekr.	C-prům.	Princip stanovení
As	30	65	70	100	140	rozklad lučavkou královskou
Cd	0,5	10	20	25	30	rozklad lučavkou královskou
Hg	0,4	2,5	10	15	20	rozklad lučavkou královskou
Cu	70	500	600	1000	1500	rozklad lučavkou královskou
Pb	80	250	300	500	800	rozklad lučavkou královskou
Zn	150	1500	2500	3000	5000	rozklad lučavkou královskou
benzen	0,03	0,5	0,8	1	5	extrakce - GC
benzo(a)pyren	0,1	1,5	2	4	10	extrakce – HPLC
chlorfenoly	0,05	1,5	2	4	10	extrakce – GC/ HPLC
pesticidy chl.	0,05	2	2,5	5	10	extrakce – GC/ HPLC
vinylchlorid	0,001	0,1	0,12	0,25	1	extrakce - GC
NEL	100	400	500	750	1000	extrakce - IČ
CN ⁻ volné	1,5	8	10	15	30	destilace-fotometrie
fluoridy	500	1000	1200	1500	2000	destilace-fotometrie/ISE

Sofistikovanější postupy hodnocení půd, zemin a sedimentů

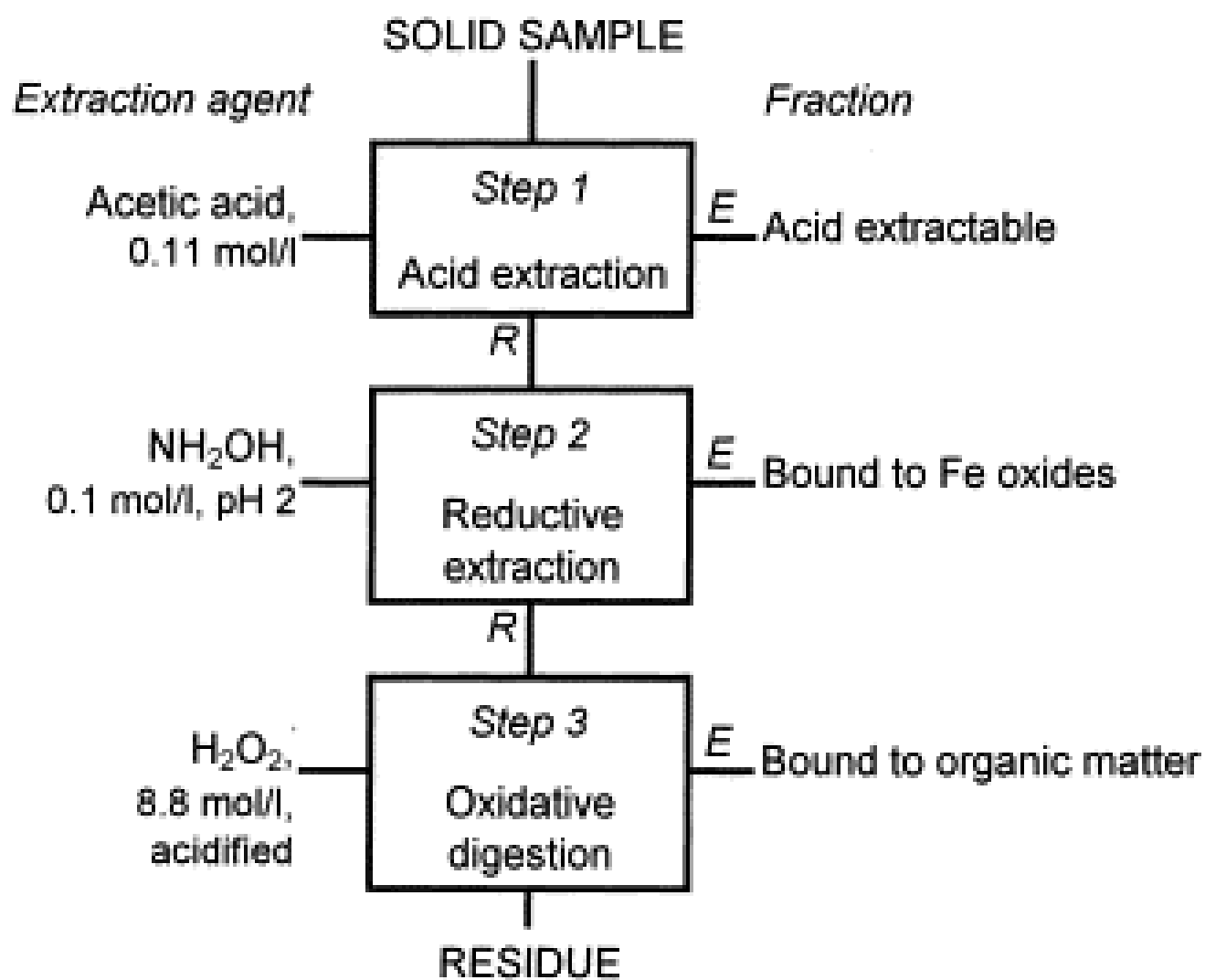
Účel: Určit mobilní (mobilizovatelné) frakce živin či polutantů (zvl. těžkých kovů), nebo frakce přístupné pro rostliny (phytoavailable).

Princip: Loužení roztoky solí (NH_4NO_3 , CaCl_2), komplexotvorných činidel (EDTA, DTPA, šťavelany, ...), případně oxidačně redukčních činidel.

Provedení:

- ◆ jednostupňové testy
- ◆ vícestupňové, sekvenční testy

Standardní BCR test



Sekvenční analýza podle Zeilena

Frakce	Činidlo
1. Mobilní	NH_4NO_3 , 1 mol/l
2. Snadno mobilizovatelná	octan amonný, 1 mol/l, pH 8
3. Okludovaná na oxidy Mn	NH_2OH , HCl+octan amonný, pH 6
4. Vázaná organickými látkami	NH_4EDTA , pH 4,6
5. Vázaná amorfními oxidy Fe	NH_4 -oxalátový pufr, pH 3,25
6. Vázaná krystalickými oxidy Fe	kyselina askorbová+oxalátový pufr
7. Reziduální frakce, silikáty, obtížně zvětravatelné minerály	rozklad $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$

Literatura:

1. J. Zbiral a kol.: Analýza půd, části I – III. Jednotné pracovní postupy UKZUZ.
2. Kritéria znečištění zemin a podzemní vody. Zpravodaj MŽP, č. 8, srpen 1996.
3. Ph. Quevauviller: Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis. I. Standardization. Trends in Analytical Chemistry 17 (5), 289 (1998).

Analýza ovzduší

ZDROJE ZNEČIŠTĚNÍ:

- Lidská činnost - průmyslová výroba, doprava, zemědělství
- Přírodní činnost - vulkanická aktivita, geotermální aktivity, požáry, uragány

TYPY ŠKODLIVIN:

- Plynné (SO_2 , NO_x , CO , uhlovodíky, ...)
- Kapalné – aerosoly
- Pevné částice, TZL

EMISE vs. IMISE

VYJADŘOVÁNÍ: mg/m^3 apod.

Někdy se provádí přepočítání na normální podmínky.

ODBĚRY VZORKŮ:

a) Manuální odběry:

- evakuované nádoby
- podtlakové systémy
- průtokové systémy

b) Automatické průtokové systémy s čerpadlem

Zařízení na odběr vzorků:

- skleněné nádoby
- plastové vaky
- absorbéry
- adsorpční zařízení, adsorpční trubičky
- filtry

Doplňková měřicí zařízení – měření průtoku, objemu plynů

Stanovení vybraných škodlivin

SO₂

- Fluorescenční metoda: excitace UV zářením
- Coulometrická metoda: absorpce (roztok Br₂ + KBr + H₂SO₄), el. chem. generování bromu a jeho reakce s SO₂
- Fotometrické metody: absorpce v roztoku tetrachlorortuťnatanu sodného a formaldehydu, fotometrické stanovení (např. s fuchsínem)
- Titrační stanovení – po absorpci
- Chromatografické stanovení

SO₃

- Zachycení aerosolu na filtru, loužení, stanovení fotometricky (s chloranilanem Ba) nebo turbidimetricky jako síran barnatý

Oxidy dusíku, NO_x

- Chemiluminiscenční metoda: redukce na NO a reakce s O₃
- Fotometrická metoda: absorpce a fotometrické stanovení s využitím diazotační reakce
- Coulometrická metoda: absorpce a reakce s bromem
- IČ spektrometrie
- Chromatografie

CO

- Titrační metoda: absorpce a reakce jodičnanem, titrační stanovení vzniklého I₂
- IČ spektrometrie
- Chromatografie
- Detekční trubičky: silikomolybdenanový komplex + Pd sůl

Uhlovodíky

Lehké uhlovodíky, C₁ – C₄

- Chromatografie

Těkavé organické látky

- Chromatografie, analyzátory založené na podobném principu

Stanovení stopových množství uhlovodíků, např. PAU

1. Zachycení adsorpcí (aktivní uhlí, TANAX), aspirační metoda
2. Extrakce, předběžná separace, zakoncentrování
3. Stanovení: GC, GC-MS, HPLC

Tuhé látky, aerosoly, TZL

1. Zachycení na filtru (předepsaná porozita)
2. Gravimetrické stanovení celkového množství
3. Loužení nebo rozklad a stanovení jednotlivých složek, např. stanovení těžkých kovů

Test: Analytická chemie životního prostředí

Jméno:

Datum:

1. Co je to nejistota stanovení (měření) a jakým způsobem se vyjadřuje – naznačte způsob uvádění výsledků s nejistotou

2. Co je to akreditace analytické laboratoře

3. Jaký je vhodný materiál vzorkovnice pro vzorky vod určené pro stanovení

a) těžkých kovů:

b) NEL:

4. Jaké typy rozkladu vzorků se používají při stanovení těžkých kovů v půdách

5. Které analytické metody lze použít ke stanovení

a) těžkých kovů:

b) těkavých organických látek:

c) PAU: