



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí

VZORKOVÁNÍ VODY

Roman Prokeš



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



MASARYKŮVA UNIVERZITA BRNO
UNIVERSITAS
SILVENSIS

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace tohoto předmětu je spolufinancována Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky

Osnova

1. Úvod
2. Jednorázový bodový odběr
3. Aktivní vzorkování
4. Pasivní vzorkování



1.Úvod: Vzorkované analyty

malá stabilita analytů
opakovatelnost měření

- **polární**
 - pesticidy (diuron, pyrazon, terbutylazin)
 - emergentní polutanty (anilín, farmaceutika)
- **nepolární**
 - PAH, PCP, OCP
 - těkavé látky (chloroform, benzen, vinylchlorid)



1.Úvod: Zdroje chyb při odběru vzorků vody

- znečištění (materiálem odběrového zařízení a vzorkovnice, navzájem vzorky, konzervačními látkami, nevhodné skladování a doprava)
- nestabilita vzorku (nesprávná volby typu odběrového zařízení a vzorkovnic, přeprava, skladování)
- nesprávná konzervace (materiál vzorkovnice, typ konzervační látky)
- nesprávný odběr vzorku (odchylky od postupu, nesprávná technika)
- doprava a manipulace se vzorkem



1. Úvod: Vzorkovnice

nesmí způsobit:

- znečištění vzorku
- adsorpci na povrchu, pohlcení nebo odpařování stanovovaných látek
- uvolňování různých látek do vzorku
- specifické vzorkovnice podle analytů nebo laboratorního zpracování

→ skleněné

→ kovové

→ plastové

(PTFE, HDPE, polykarbonát)



1. Úvod: Rozdělení vzorkovacích metod

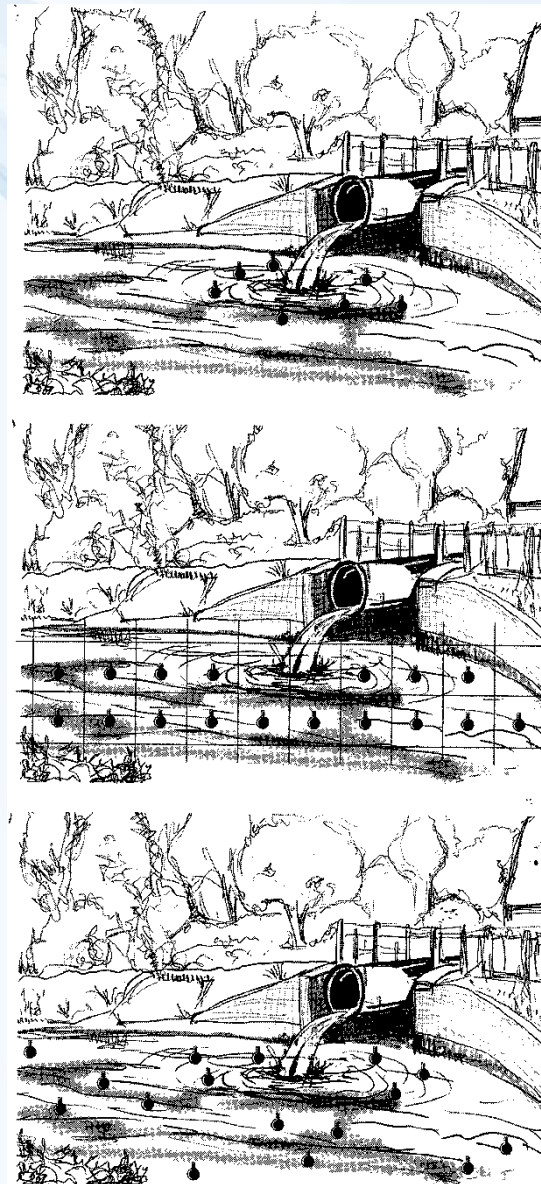
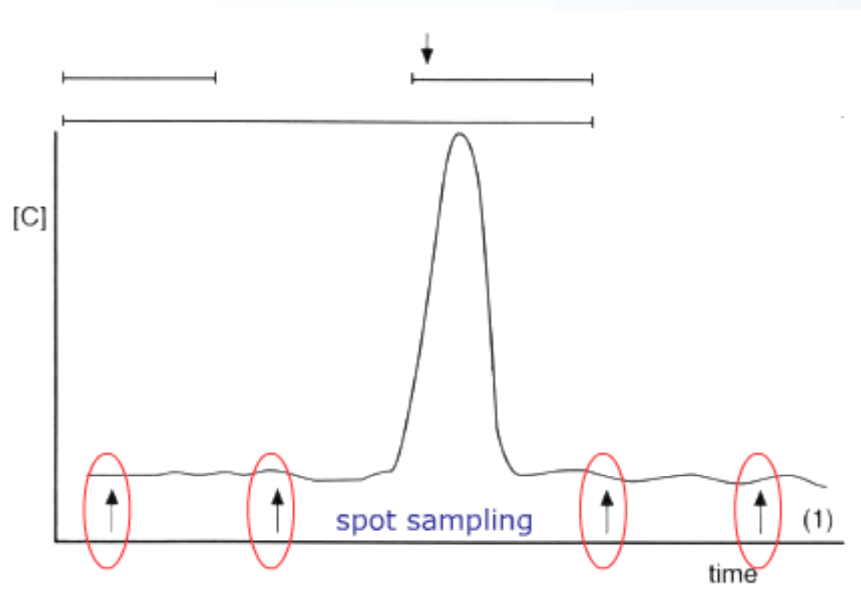
- jednorázový bodový odběr
- aktivní vzorkování
- pasivní vzorkování



2. Jednorázový bodový odběr

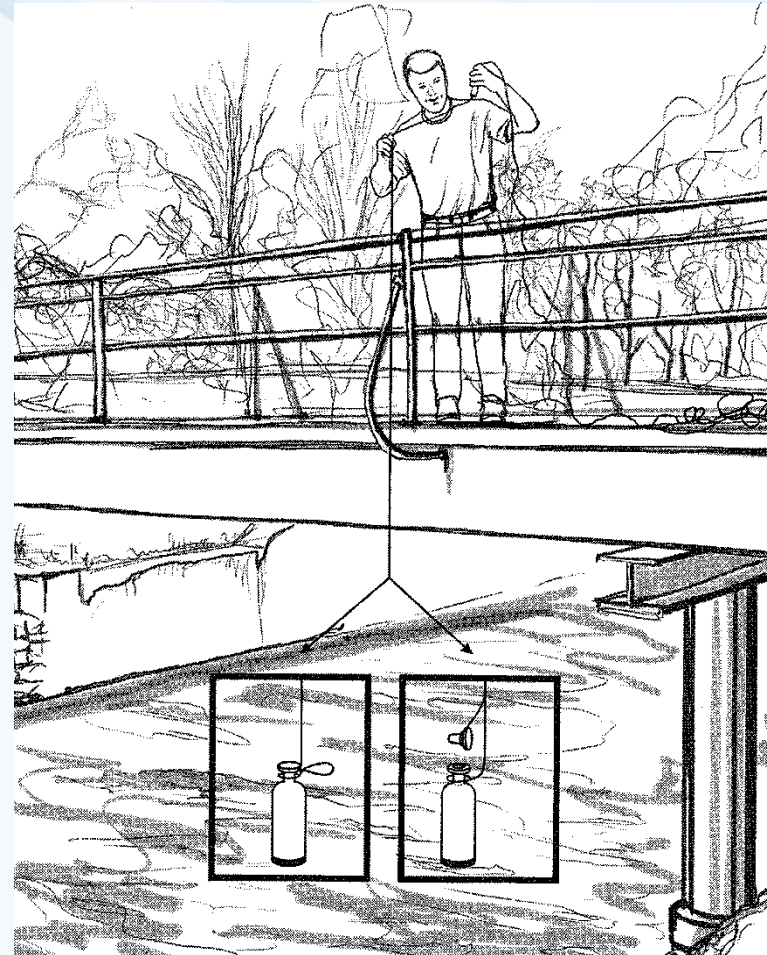
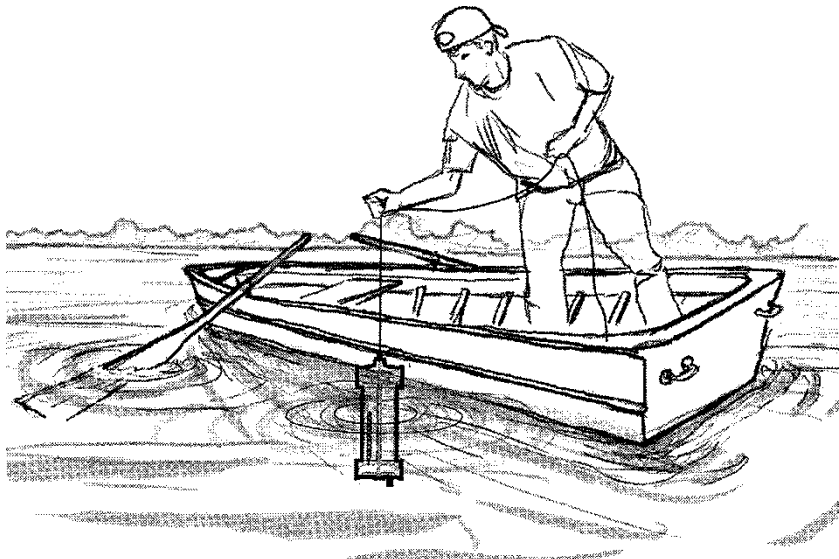
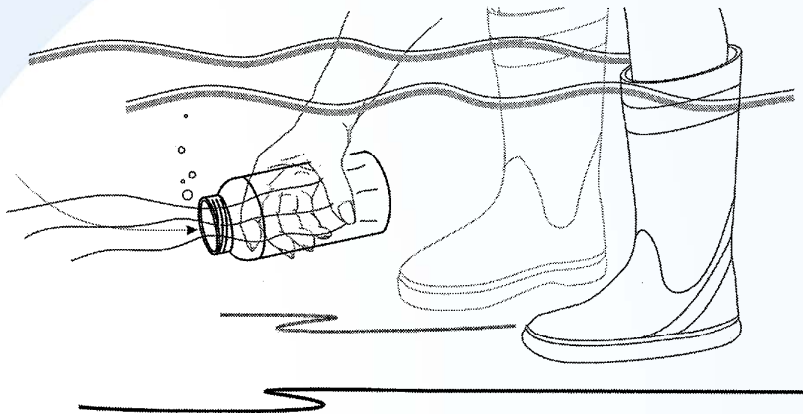
Odběr vzorku:

- v jednom místě
- v jednom okamžiku



2. Jednorázový bodový odběr

Typy odběrů



2. Jednorázový bodový odběr

teleskopická tyč:

- přímý přístup
- pouze pro odběr do 1,5 m
- pro vzorkování stopových koncentrací



2. Jednorázový bodový odběr

Zonální vzorkovač – Van Dorn

- vzorkování otevřených vodních hladin a pobřeží
- stopová analýza kovů – vzorek není v kontaktu s kov. částmi
- objem 2,2 l, 30 m lano
- možnost využití CTD Diver – měření hloubky, teploty, konduktivity



2. Jednorázový bodový odběr

Zonální vzorkovač – Kemmer

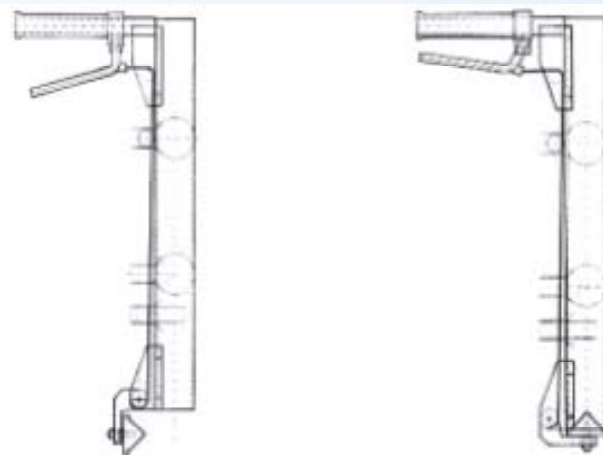
- vzorkování jezer, kanálů, studní, mořských vod
- objem 1,2 l, 30 m lano
- bez kontaktu s kovovými částmi
- minimální možnost vertikální kontaminace
- možnost využití CTD Diver – měření hloubky, teploty, konduktivity



2. Jednorázový bodový odběr

ruční vzorkovač pro odběr povrchové vody

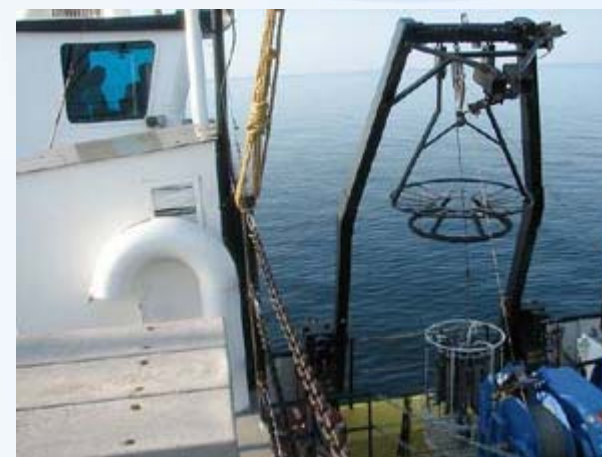
- pro odběr vody na analýzu cyanobakterií
- použití pouze v případě dobrého přístupu – plavecký bazén



2. Jednorázový bodový odběr

vzorkovač Rosette:

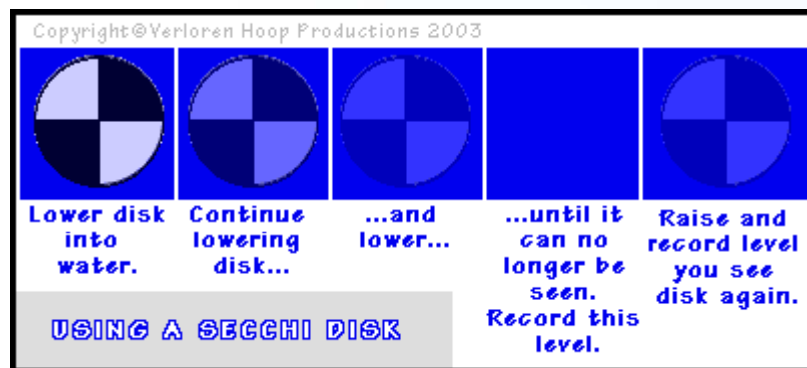
- hlubinné vzorkování
- oceánografie
- robustní konstrukce
- 12 až 36 vzorkovnic
- objem 1,2 – 30 l
- CTD senzor
- vysoká hmotnost zařízení



2. Jednorázový bodový odběr

Secchiho disk/deska

- stanovení průhlednosti
- kotouč o průměru 30 cm rozdělený na 4 kvadranty – bílá/černá barva
- spuštění do hloubky, kde není možné rozeznat kvadranty



2. Jednorázový bodový odběr

výhody:

- nízká cena
- jednoduchost
- bez údržby
- aplikovatelnost pro různé situace
- zavedená a rozšířená metoda – US EPA, vyhlášky, nařízení, zákony
- historické záznamy-archív
- analýza akreditovanými metodami

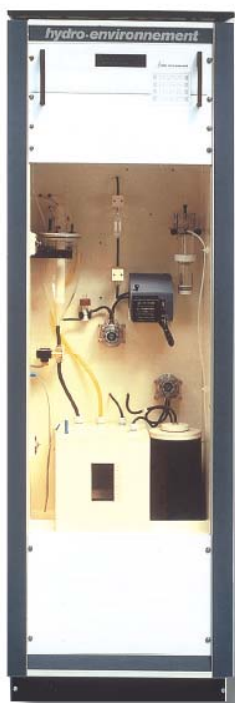
nevýhody:

- epizodické vzorkování
- malý časový interval – fluktuace v čase
- nejednotnost
- zvýšená variabilita mezi místy
- transport
- reprezentativnost v rámci environmentální kvality
- nezachytí sezónní aplikace
- sorpce na stěnách nádob
- volatilizace analytů



3. Aktivní vzorkování

- online systémy = online monitoring kvality vody (čistírny a úpravny vod, průmysl, sledování povrchových a podzemních vod)
 - celková koncentrace uhlovodíku (extrakce tetrachlorethylenem, spektrofotometricky)
 - organický uhlík TOC (selektivní elektroda, UV, peroxosíran)
 - analyzátor amonných iontů, kyanidů, dusičnanů (selektivní elektroda)



um pro výzkum
ých látek
ředi



3. Aktivní vzorkování

- online systémy
 - bez nutnosti filtrace vody
 - nízké provozní náklady-automatický čistící systém
 - UV spektroskopie, bez použití chemikálií
 - detekce: dusičnany, amonný kationt, chrom VI-CHSK, fosforečnany, PAH, chlorofyl, rhodamin, pH, konduktivita, zákal, rozpuštěný O₂, nerozpuštěné látky



3. Aktivní vzorkování

- přenosné vzorkovače
 - izolační box s řízenou teplotou
 - napájení z baterií nebo ze sítě
 - promývací systém



3. Aktivní vzorkování

- detektory
 - detekce plovoucích uhlovodíků (benzín 4 s., ropa 2 min., petrolej 26 s., olej 2 min.)
 - alarm úniku olejů (bezkontaktní optický senzor až 5 m nad hladinou)



3. Aktivní vzorkování

výhody:

- stanovení přesného objemu vody za určitý časový interval
- zavedená metoda – US EPA, vyhlášky, nařízení, zákony
- reprezentativnost – epizodické události
- automatický odběr

nevýhody:

- kontaminace v rámci vzorkovacího systému
- nejistota při stanovení stopových koncentrací – nutnost odběru velkých objemů
- finanční náročnost
- školená obsluha
- kalibrace
- nutnost elektřiny
- nutnost ostrahy
- logistické problémy
- složité systémy



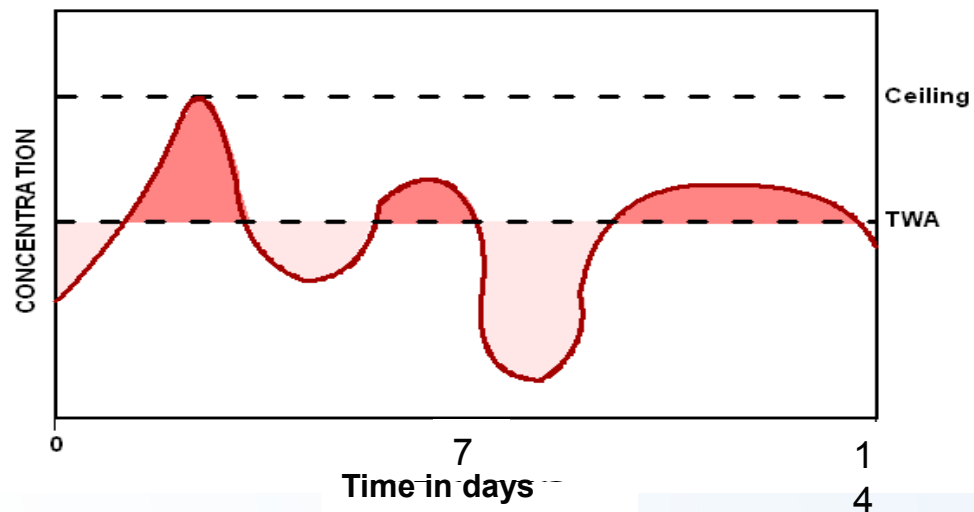
4. Pasivní vzorkování



4. Pasivní vzorkování

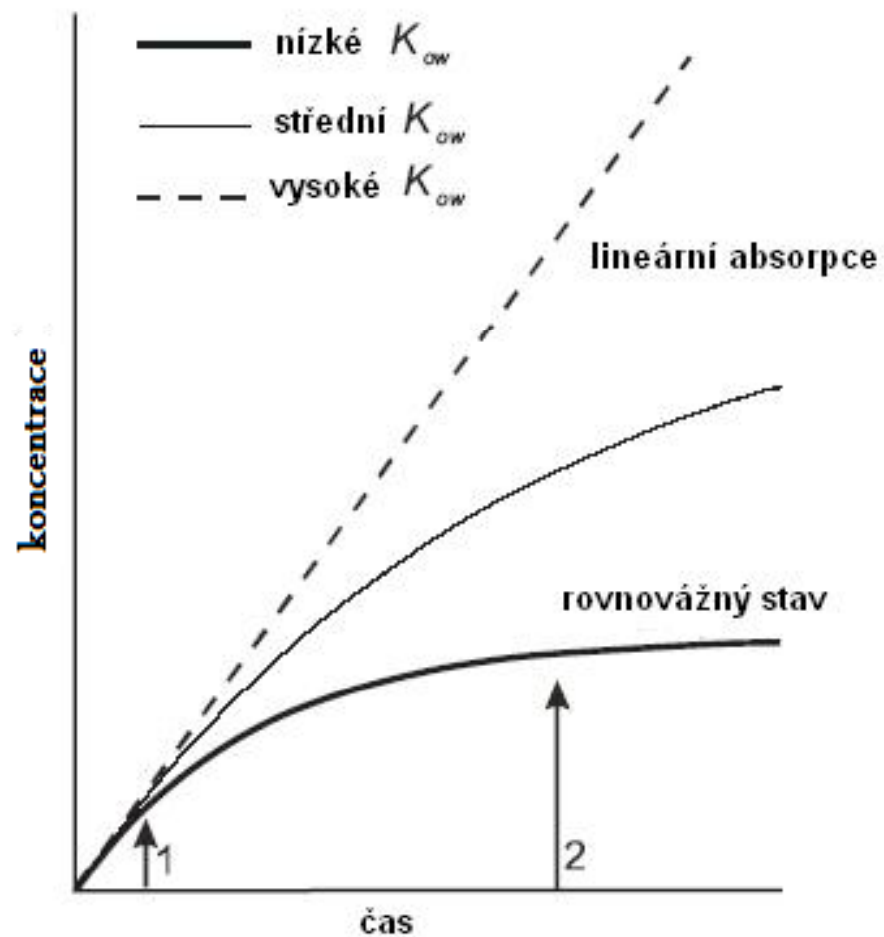
Výhody pasivního vzorkování – obecně:

- měření koncentrace volně rozpuštěných látek ve vodě
- TWA koncentrace – kontinuální vzorkování
- extrémně nízké limity detekce (ng/l, pg/l, fg/l)



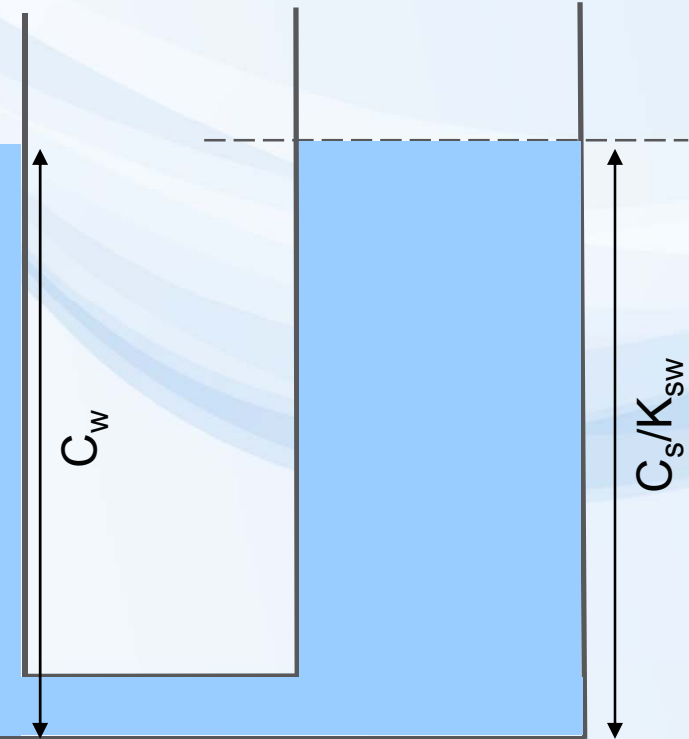
4. Pasivní vzorkování

Časová závislost množství polutantů ve sběrném médiu (SPMD, SR).



4. Pasivní vzorkování

C_w - concentration in the water system
 K_{sw} - sampler-water partition coefficient
 V_s - volume of sampler
 C_s - concentration in the sampler



$V_w = \text{infinite}$

Sampling rate - R_s

$V_s K_{sw}$

equivalent volume of water
extracted per unit of time [L/d]

sampler capacity - $V_s K_{sw}$

maximum volume of water
extracted [L]



4. Pasivní vzorkování: matematický model

- výpočet konc. polutantů v lineární fázi

$$C_W = C_{SPMD} V_{SPMD} / R_S t = C_{SPMD} / k_u t$$

V_{spmd} ...objem SPMD (triolein+membr.), R_s ...rychlost vzorkování (l/d),
 k_u ...rychlost. konst. příjmu/absorpce (ml/d.g)

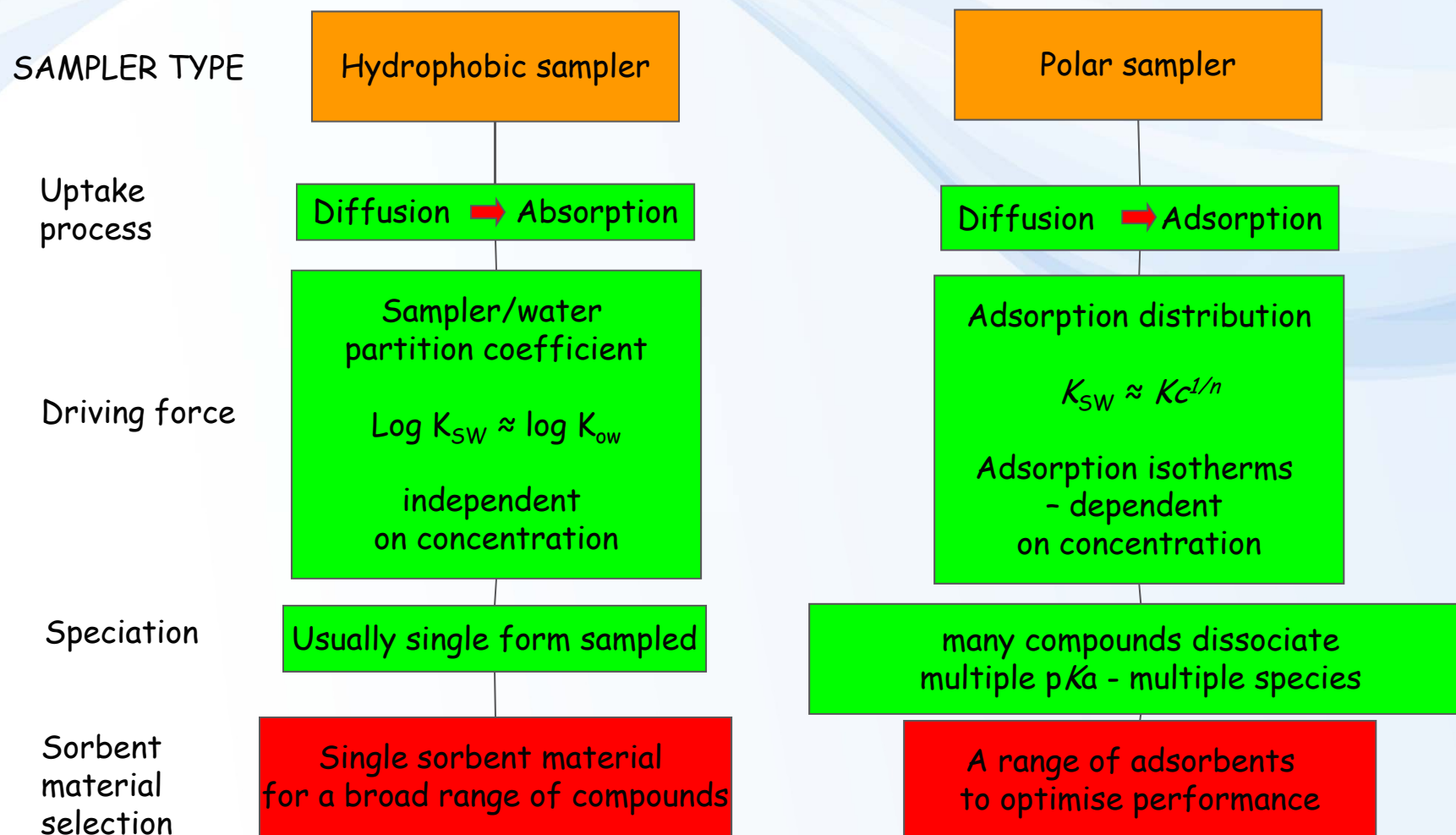
- výpočet konc. polutantů v rovnovážné fázi

$$C_W = C_{SPMD-e} / K_{SPMD}$$

C_{spmd-e} ...rovnovážná konc. analytu v SPMD (ng/l)



4. Pasivní vzorkování: rozdělení










4. Pasivní vzorkování

- Rovnovážné pasivní vzorkovače
 - SPME (mikroextrakce na pevnou fázi)
 - SBSE (mikroextrakce na polymerní fázi)
- Integrativní pasivní vzorkovače
 - Difúzní (plněné sorbentem)
 - Permeační (plněné rozpouštědlem, PISCES, SPM, MESCO, SLMD, SLM, plněné pevným rozpouštědlem, SPMD-S, **SPMD**, TRIMPS, POCIS)
 - Ostatní (vz. na bázi silikonové gumy - **PDMS**)



4. Pasivní vzorkování

Sampler	Construction	Compounds
SPMD 	Semi-permeable membrane devices; flat tube of LDPE filled with triolein	Hydrophobic semivolatile organic compounds with $K_{ow} > 3$
POCIS 	Solid sorbent material enclosed in a polyethersulphone membrane	Polar pesticides and Pharmaceuticals with $\log K_{ow} < 3$
MESCO 	PDMS rod enclosed in a membrane made of regenerated cellulose or LDPE	Hydrophobic semivolatile organic compounds with $\log K_{ow} > 3$
Ceramic Dosimeter 	Ceramic tube filled with a solid-phase sorbent material, closed with PTFE lids	Groundwater contaminants with a broad range of physico-chemical properties
DGT 	Two layers of acrylamide gel mounted in a holder device	Metallic elements including the common heavy metals, phosphorous, sulphide, ^{99}Tc
Chemcatcher 	A housing made of inert plastic, containing a disk of solid sorbent and a disk of diffusion membrane.	Many tailor-made versions; polar and nonpolar organics, metals, organometallic compounds
Silicone rubber 	Sheets from poly-dimethylsiloxane (PDMS)	Hydrophobic organic compounds, organometallic compounds....



4. Pasivní vzorkování



Sampler selection

Sampler deployment

Exposure for days-weeks

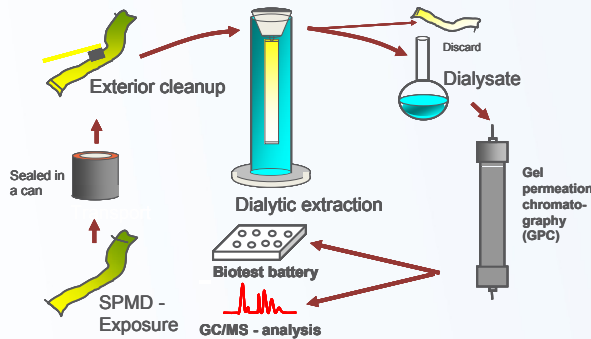
Sampler retrieval



Calibration
Parameters
(sampling rates R_s , partition coefficients K_{sw})

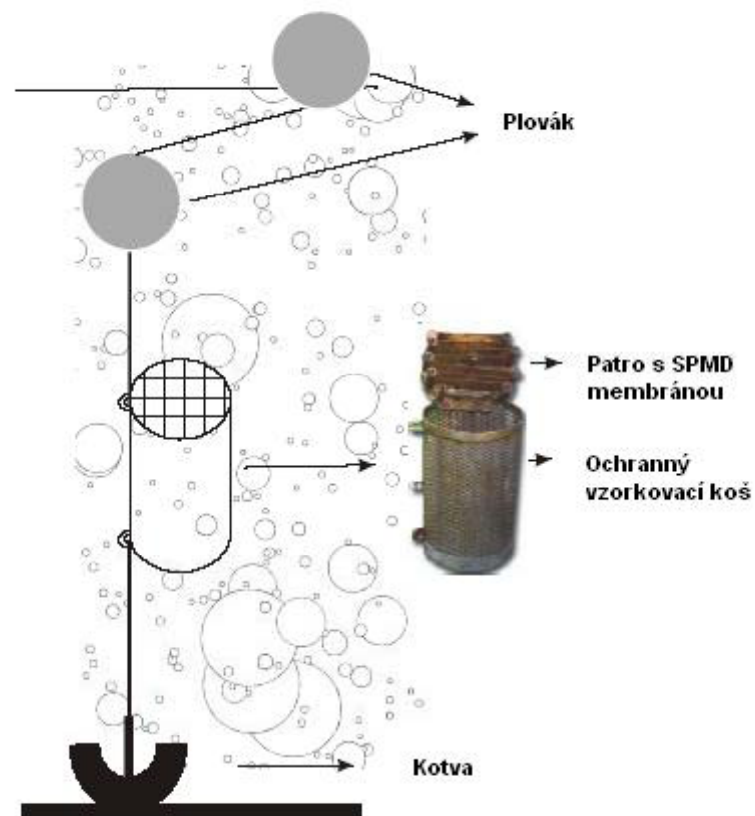
Models

Calculation of water concentration C_w



Extraction and analysis

4. Pasivní vzorkování: instalace



4. Pasivní vzorkování: instalace



4. Pasivní vzorkování: vyzvednutí



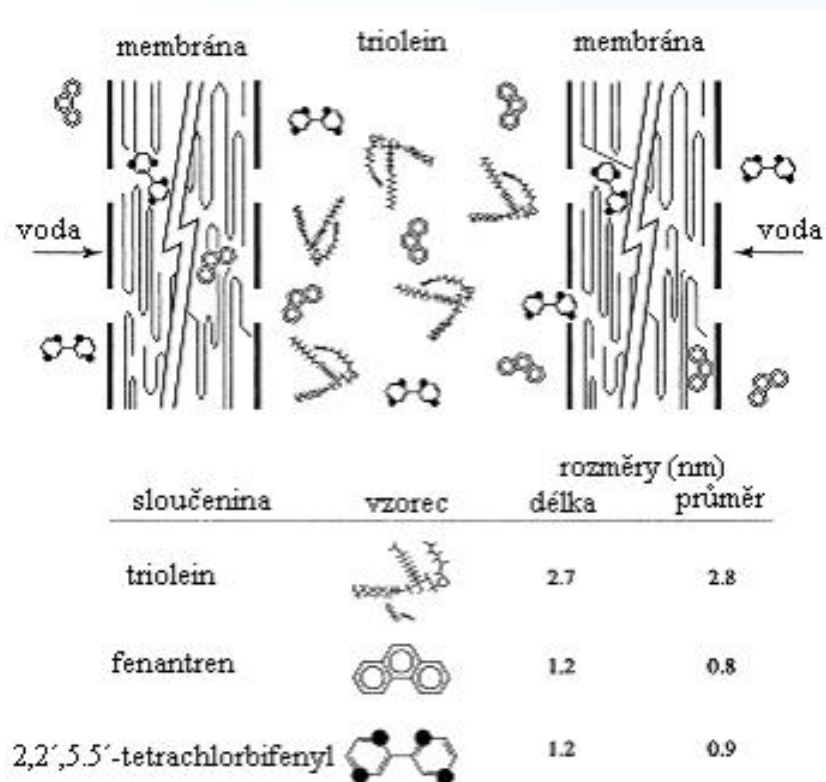
4.Pasivní vzorkování: SPMD

- + SPMD dokáže simulovat proces biokoncentrace
- + Expozice SPMD membrány v toku poskytuje informaci o množství i periodicky se vyskytujících polutantů
- + Užití SPMD dobře simuluje proces difúze přes biomembrány
- + SPMD jsou vyráběny ze syntetických materiálů (větší jednotnost a reprodukovatelnost).
- + Zachytí metabolizované chemikálie
- + Matematický model
- + Expozice v přírodní či upravené vodě, sedimentech, ale i ve vzduchu
- + Pro toxikologická stanovení poskytují relevantní směs polutantů přítomných v ŽP
- + Detekce náhodných úniků chemických látek
- Koncentrace v relativních číslech (obtížnější kvantifikace), nutná **kalibrační studie**
- Patentovaná technologie
- Problematické rozmístění
- Únik trioleinu

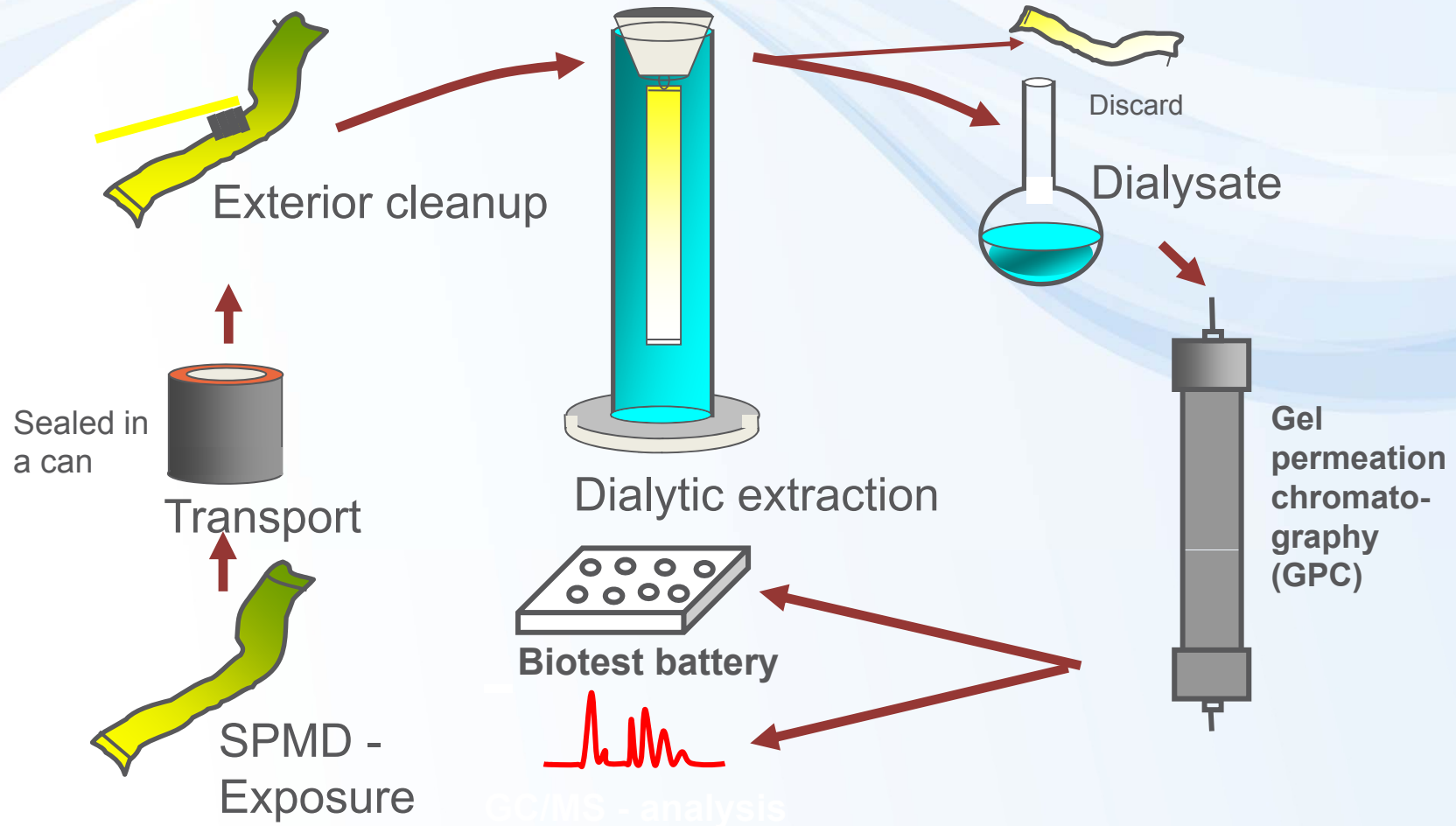


4. Pasivní vzorkování: SPMD

Membrána (LDPE): 94 x 2,5 cm, tloušťka 75-95 μm , póry $1 \cdot 10^{-9}$ m



4. Pasivní vzorkování: SPMD



4. Pasivní vzorkování: PDMS

- + Konstrukčně jednoduchá a levná zařízení
- + Vzorkování rozdílem chemických potenciálů (difúze molekul analytu)
- + Žádná difúzní bariéra (membrána, rozpouštědlo)
- + Jednoduchá instalace
- + Rychlejší analýza
- + Možnost dalšího výzkumu
- **Kalibrační studie**



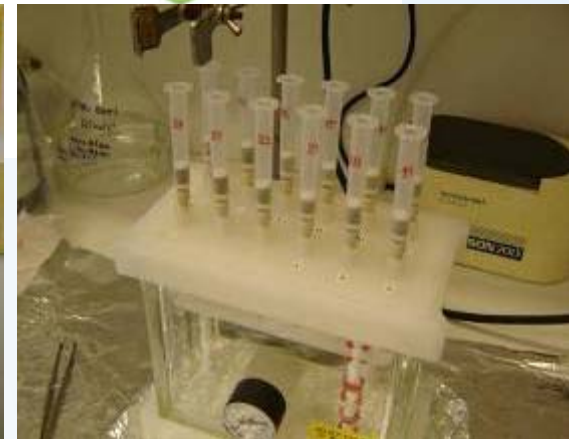
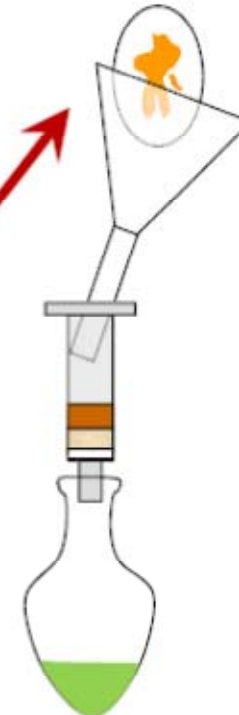
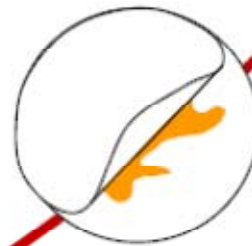
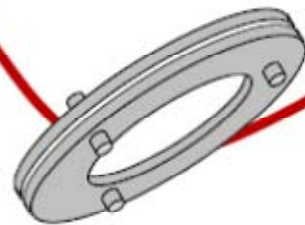
4. Pasivní vzorkování: POCIS

Polar Organic Chemical Integrative Sampler:

- sorbent (Oasis HLB)
- polyethersulfonová membrána
- integrativní vzorkování (týdny)
- stanovení polárních látek



4. Pasivní vzorkování: POCIS



4. Pasivní vzorkování: kovy








DGTs

- různé difuzní gely (Chelex, polyakrylamid)
- difuzní vrstva hydrogelu a filtru
- široké spektrum použití
- známé difuzní koeficienty – není nutná kalibrace

DGT Holders



4. Pasivní vzorkování: vlastnosti

Sampler ID	Surface area (cm ²)	Surface/Vol (cm ⁻¹)	Analysis (PAH & PCBs)
 Chemcatcher	17.4	29	GC/MS
 SPMD	460	93	GC/MS
 Silicone strip	321	41	GC/MS or ECD
 LDPE membrane	325	183	GC/MS or ECD
 MESCO I	10	637	TD-GC/MS
 MESCO II (new)	12	255	TD-GC/MS
 Silicone rod	0.66	21	TD-GC/MS



4. Pasivní vzorkování?



4. Pasivní vzorkování: PRCs

PRCs (referenční látky pro kontrolu účinnosti) - korekce parametrů:

- teplota vody
- velikost biotické vrstvy
- rychlost toku
- = rychlost úniku PRC ze vzorkovače odpovídá rychlosti příjmu polutantů vzorkovačem

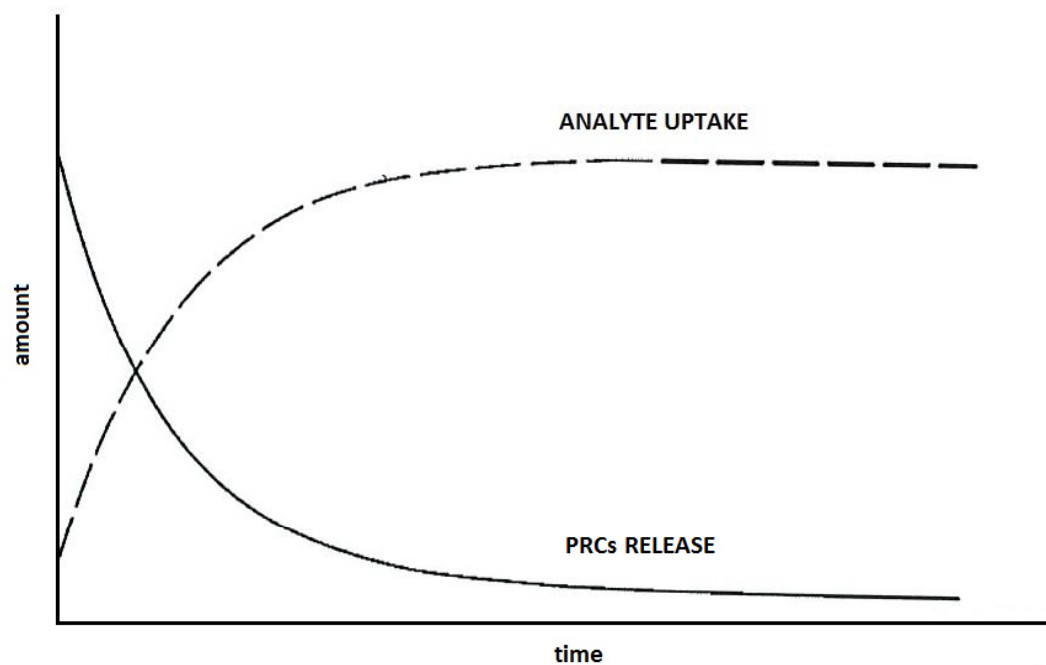
➤ Výběr vhodné PRC látky:

- PRC se nesmí nacházet ve sledované lokalitě, nesmí být použity jako vnitřní standardy a musí být odlišitelné od sledovaných analytů
- PRC - K_{OW} $10^3 - 10^6$
- PRC musí být stanovitelné běžnými analytickými postupy
- Přirozené a deuterované sloučeniny jsou levnější než ^{13}C -značené PRC.

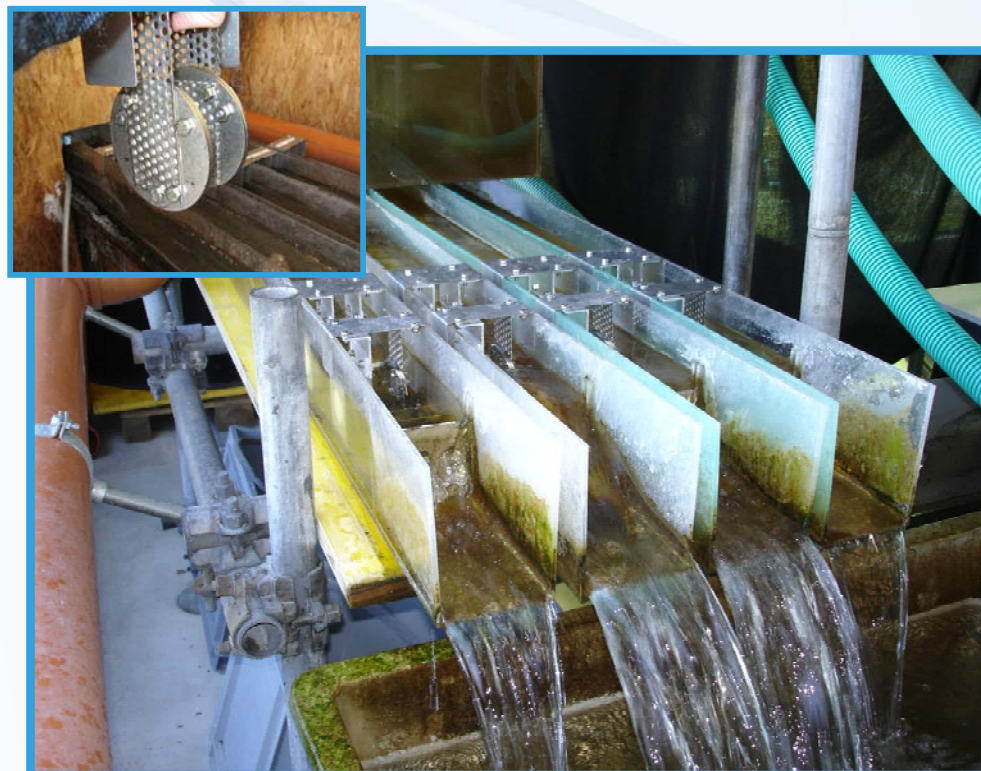
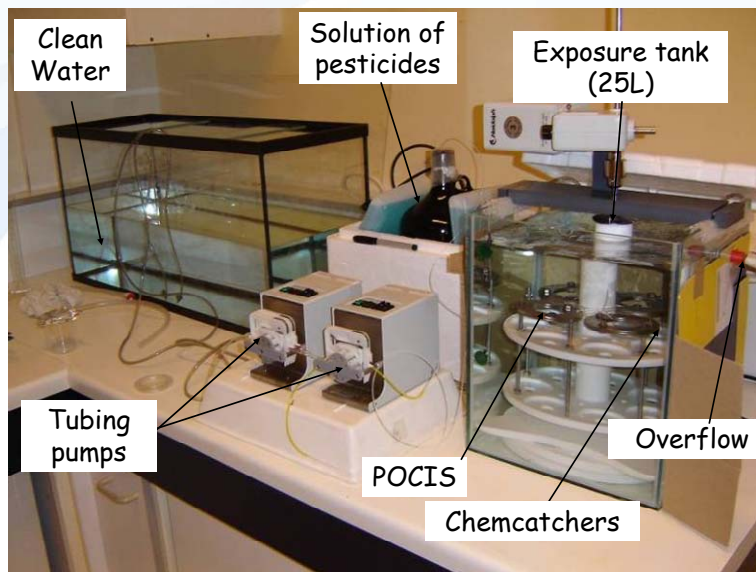


4. Pasivní vzorkování: PRCs

Srovnání absorpce látek z pasivního vzorkovače s uvolňováním PRC látek se stejným K_{ow} .



4. Pasivní vzorkování: kalibrace





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace tohoto předmětu je spolufinancována
Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem
České republiky



Centrum pro výzkum
toxických látek
v prostředí