

Environmentální a geologické vzorkování

- 1 Úvod do environmentální problematiky**
- 2 Vzorkování – strategie**
- 3 Vzorkování – techniky**
- 4 Geologická stavba ČR**
- 5 Stanovení hodnot přirozeného pozadí území**

Literatura

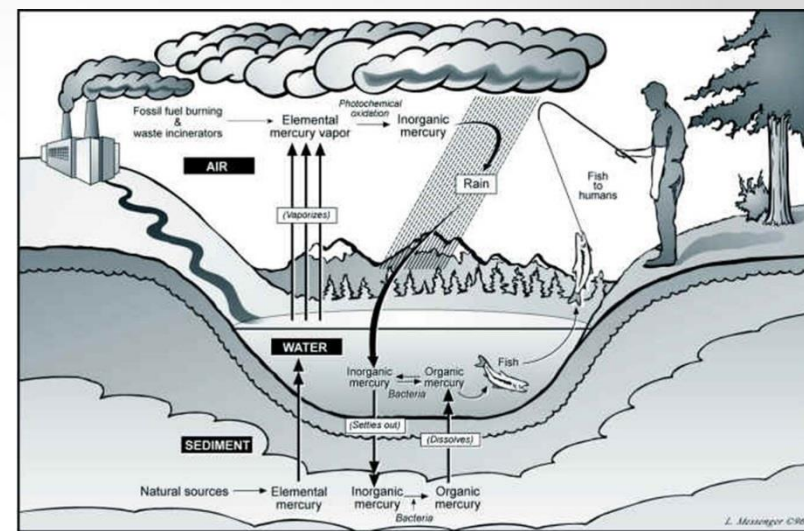
- Keith L.H.: Environmental sampling and analysis
- Popl M, Fahrnich J.: Analytická chemie životního prostředí
- Janko J., Chýlková J., Rusek V., Vlček J.: Analýza znečištění a technika jejich odběrů

Ukončení předmětu

Vypracování případové studie

Obhájení studie – ústní zkouška

- Atmosféra
- Hydrosféra
- Pedosféra
- Biosféra



Otázka – definování problému, stanovení cílů

Problém = je zjištěn rozpor mezi tím, jak věci jsou, a jak by měly být

- Hodnocení účinnosti sanačních, remediačních opatření
- Zjištění zdroje kontaminace
- Posouzení změn sledovaných parametrů životního prostředí v čase
- Hodnocení stavu a prognóza vývoje
- Odhad expozice a posouzení rizik pro člověka
- Návrh opatření

Identifikace problému

- Problémy lze identifikovat:
- Literární rešerše – místa, látek
- Průzkum, analýzy
- Srovnávací studie – jiné metody, postupy, analogické situace
- Zhodnocení scénářů, stanovení okrajových podmínek

Před shromažďováním údajů o životním prostředí je důležité určit typ, množství a kvalitu údajů potřebných ke splnění cílů

Jinak nastane

- příliš velké úsilí = tj. shromáždíme více dat, než je nutné,
- nedostatečné úsilí = tj. je zapotřebí více dat, než bylo shromážděno
- vynaložení nesprávného úsilí = tj. shromáždění nepotřebných dat

Před počátkem prací je třeba:

! definovat obecný cíl

! určit jaké zdroje jsou k dispozici

(čas, peníze, personál)

! přezkoumat stávající informace a

určit konkrétní cíle studie

! určit data budou pravděpodobně

potřebná pro splnění cílů projektu,

včetně role podmínek a problémů

specifických pro dané místo

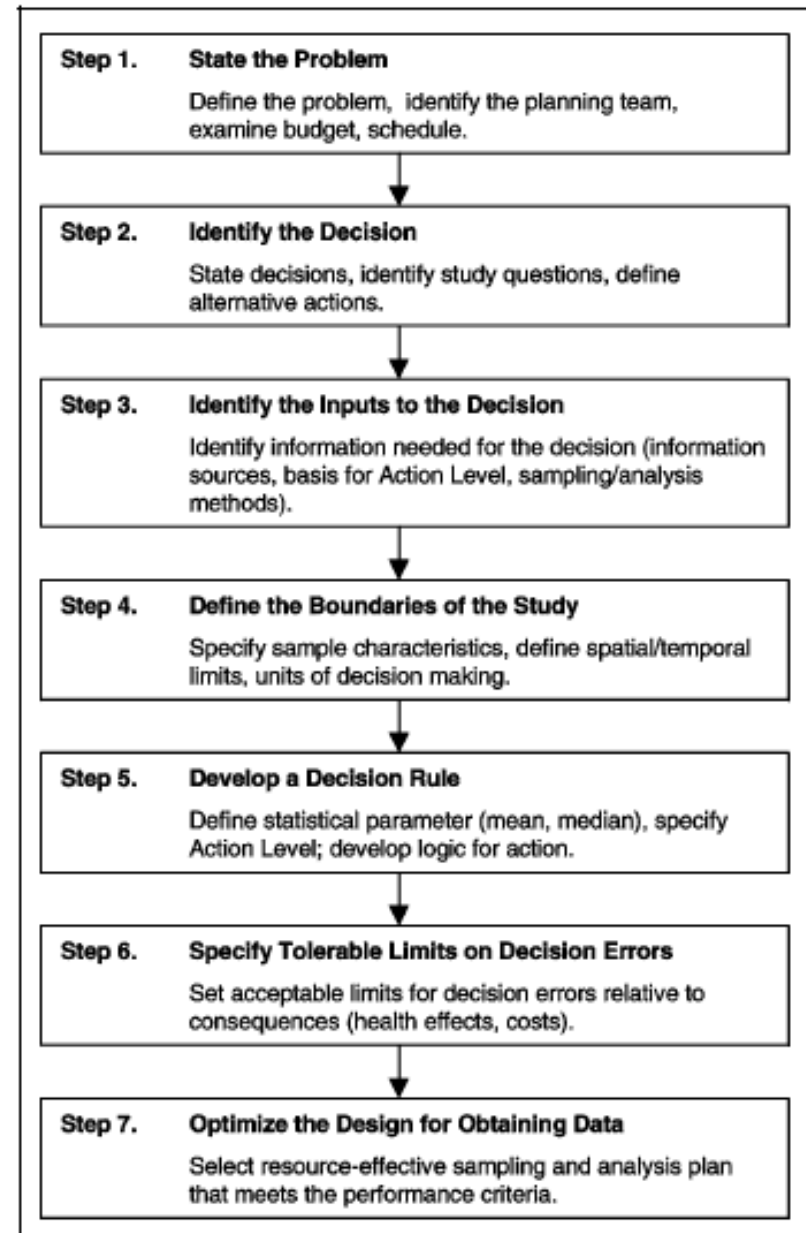


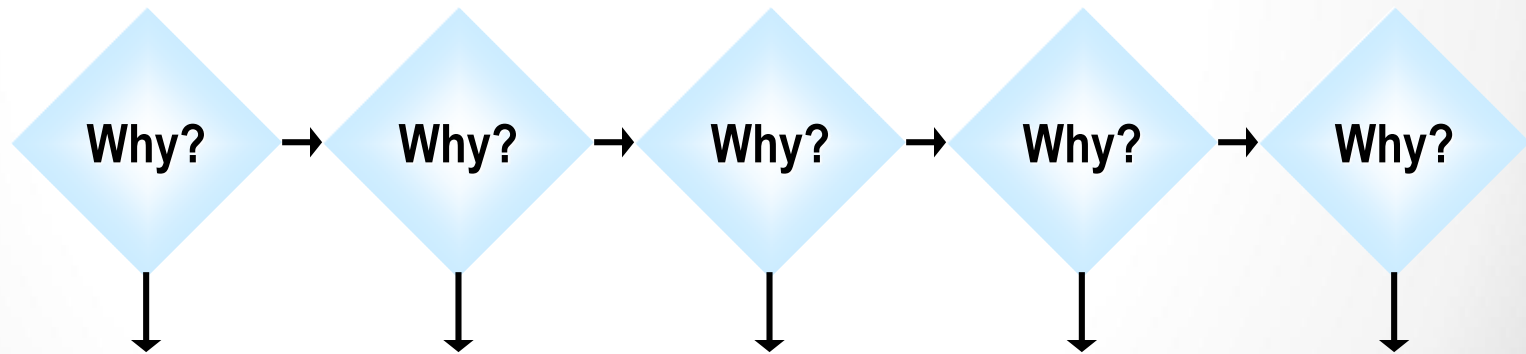
Figure 2-2. Flow chart summarizing the Data Quality Objectives Process (after USEPA, 2000a).



Dostat se na "kořen,, (jádro pudla)

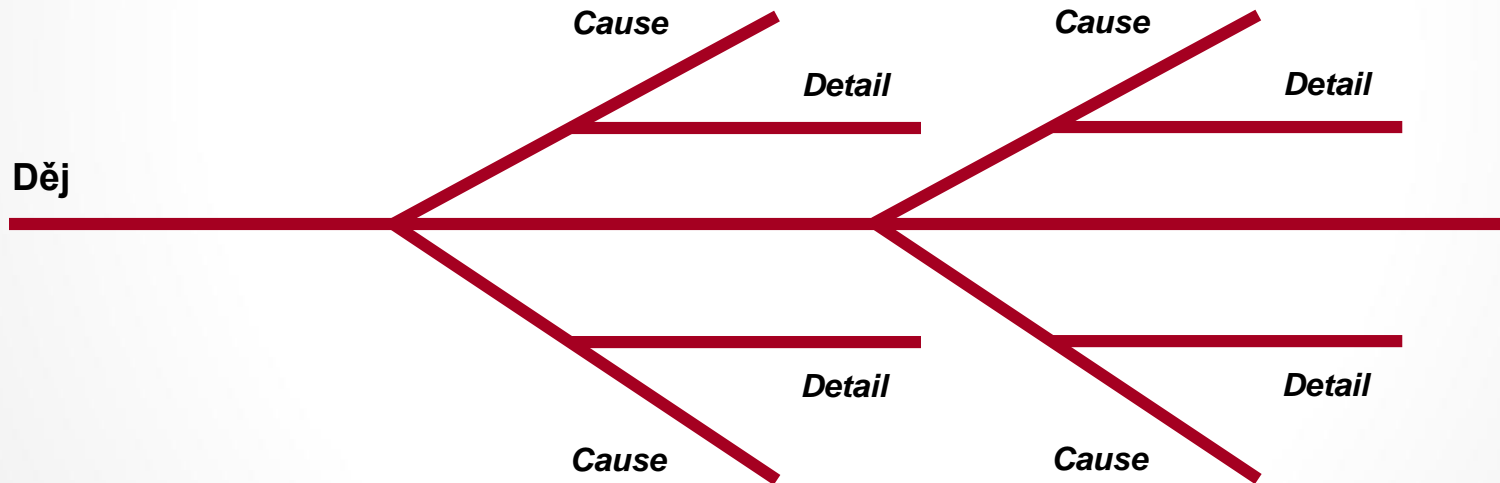
- Někdy věc, o které si myslíme, že je problém, není skutečný problém,
- abychom se dostali ke skutečnému problému, je nutné opakované dotazování a hodnocení
- Analýza kořenových příčin - efektivní metoda sondování - pomáhá zjistit, co, jak a proč
- Definice hlavní příčiny: Specifická základní příčina
 - Ta kterou lze identifikovat na základě současných znalostí

Five Why's
pětkrát se ptát, proč problém existuje,
abychom se dostali k hlavní příčině



Fishbone Diagram

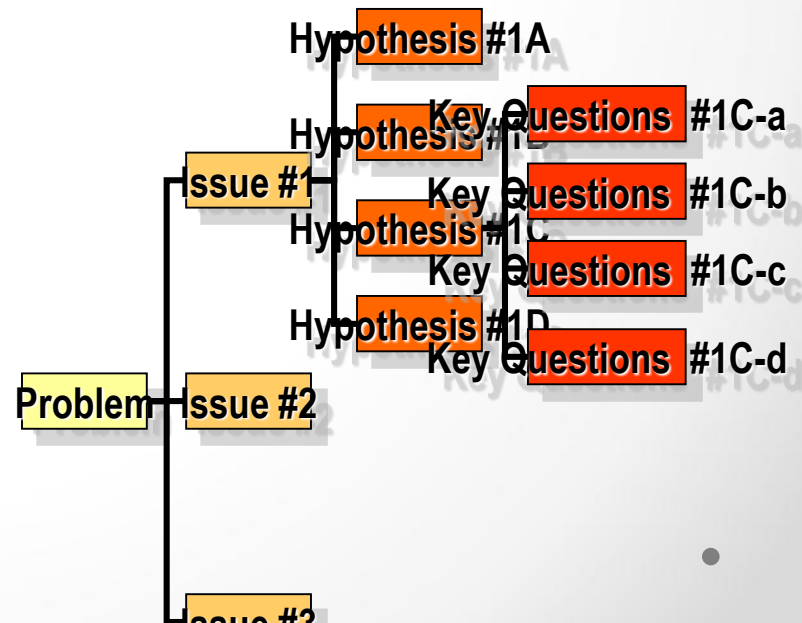
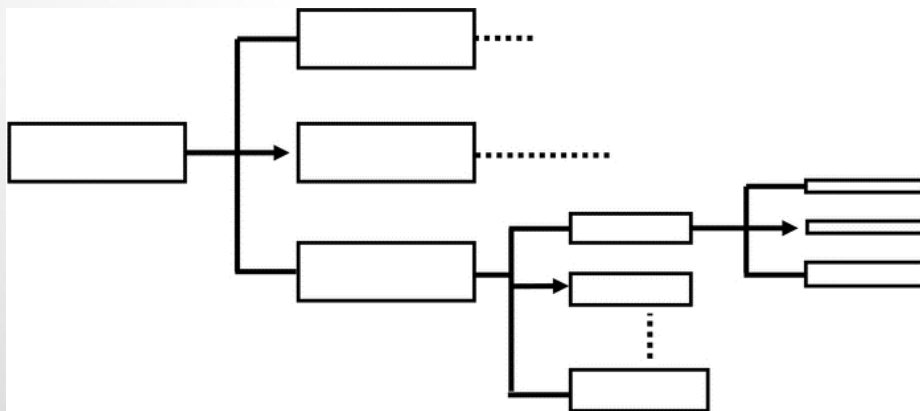
Fishbone Diagram (neboli diagram příčin a následků)
analytický nástroj, který poskytuje systematický způsob pohledu na efekty a příčiny, které tyto účinky vytvářejí nebo k nim přispívají.



**metoda kategorizace mnoha potenciálních příčin
uspořádaní souvislostí pomůže při identifikaci hlavních příčin**

Rozhodovací diagram

Údaje a vztahy mezi posuzovanými veličinami nemusí být vždycky jednostranné, ale mohou se i vzájemně ovlivňovat. Velice často se stává, že o vzájemném působení nevíme. Proto existuje nástroj, který pomocí grafického znázornění **ilustruje logické vazby mezi jednotlivými prvky.**



Klíčové složky diagramu

Známa fakta



Otázky, na které je třeba odpovědět, co je třeba prozkoumat

Hypotézy



Spekulativní odpovědi na otázky, které se mají řešit

Klíčové otázky



Otázky, které vedou k formulaci hypotézy a řídí primární výzkum

Obvyklé omyly při tvorbě diagramu a formulaci otázek

•Známá fakta	<p>: Příliš široké, které přesahují cíle</p> <ul style="list-style-type: none">• Příliš úzký• Příliš mnoho – nemožno obsáhnout• Nerovné váhy• Ne efektivní řazení
•Hypotézy	<p>Nedostatečná data pro řešení</p> <p>Data nesouvisí s problémem</p> <p>Data není možno získat</p>
•Klíčové otázky	<p>Příliš málo na testování hypotéz</p> <p>Irelevantní pro danou hypotézu</p> <p>Nelze odpovídat daty</p>

Jak popisovat situace

K zodpovězení klíčových otázek a ověření hypotéz je nezbytný sběr dat a informací

1. Určit, jaké informace a data jsou potřebné
 2. Určit techniku sběru dat
 3. Je třeba mít alespoň dvě perspektivy náhledu na problematiku
- Sběr dat je kritickou fází při řešení problémů - pokud je povrchní (rychlý), zaujatý nebo neúplný, analýza dat bude obtížná

Analýza

- dát smysl získaným datům a informacím.

Které parametry jsou klíčové?



Pareto Analysis

Které oblasti neznáme - nemáme dostatek informací?



Benchmarking

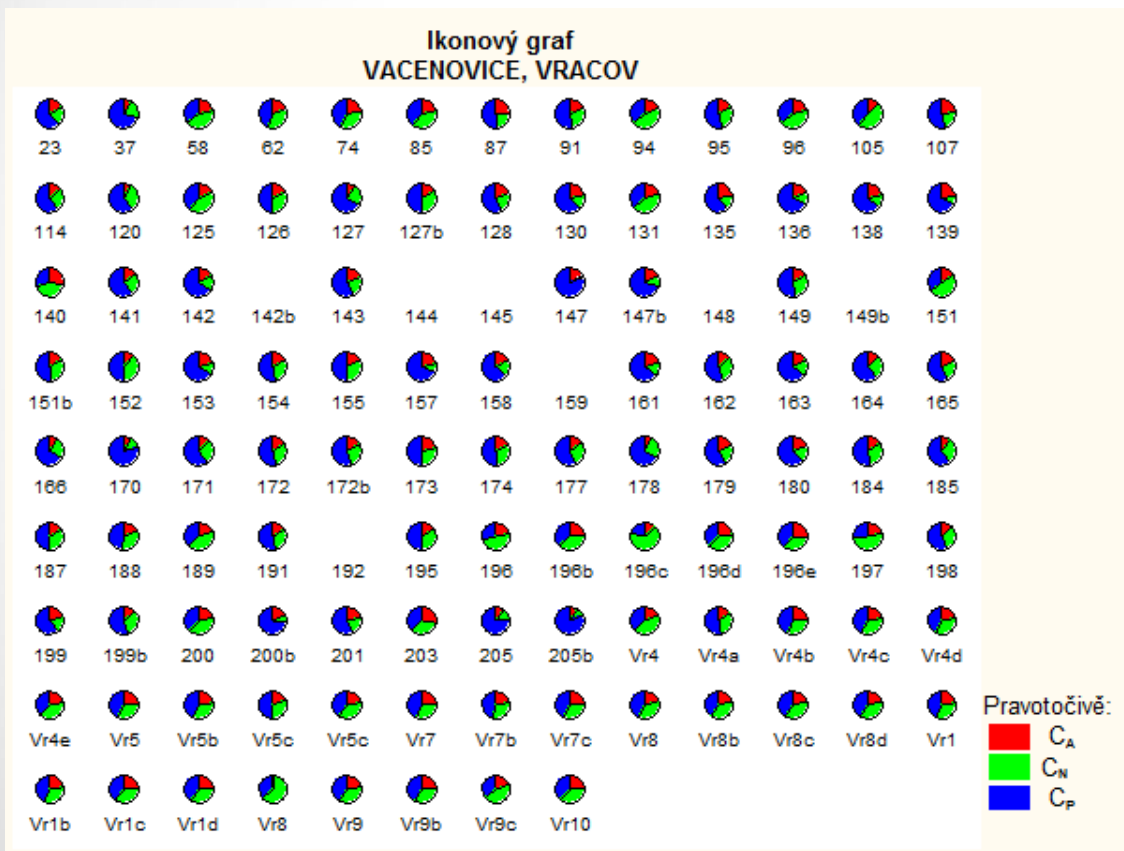
Které skutečnosti nejvíce ovlivňují výsledky?



Force Field Analysis

Maticový diagram

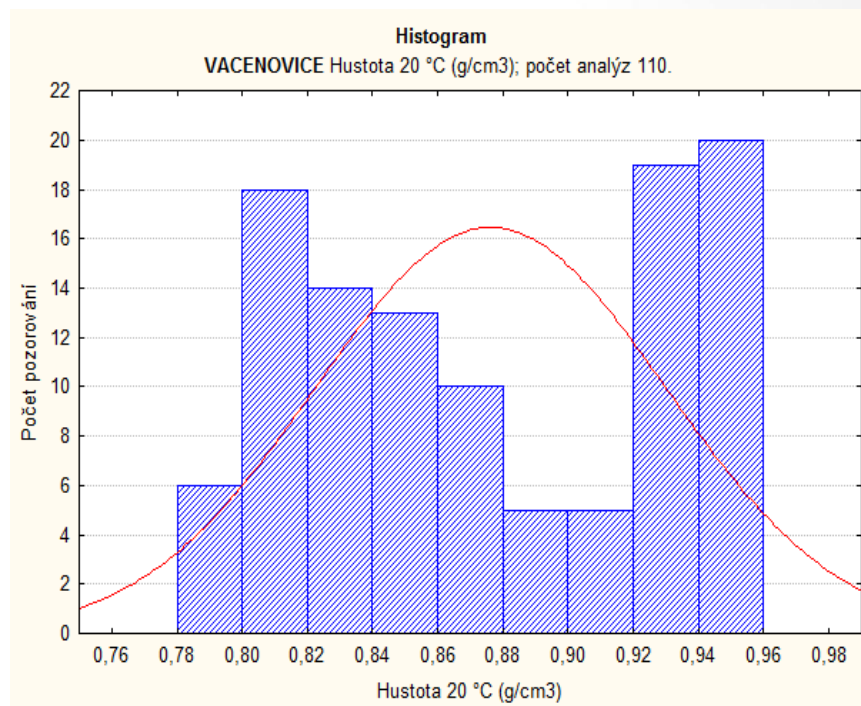
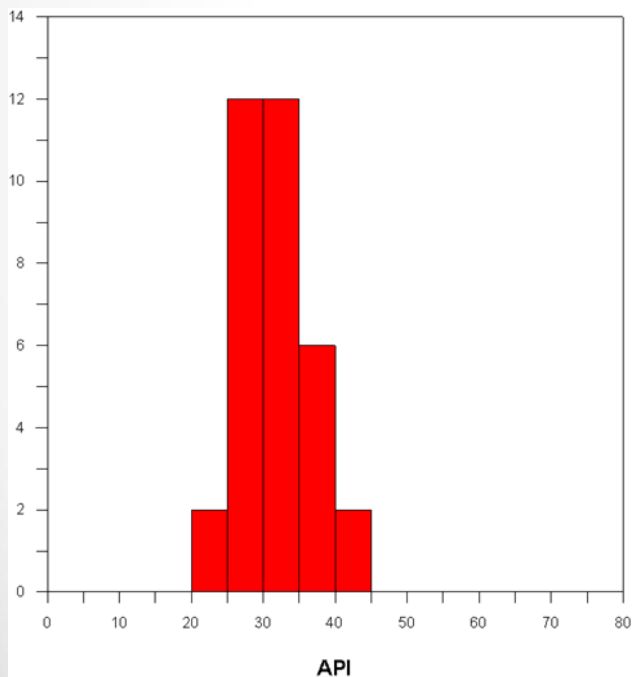
Vztahy velkého množství údajů můžeme vzájemně srovnávat a uspořádat pomocí matice. Daná matice nám také odhalí nezávislost jedné položky na ostatních nebo může sledovat závislost na třetí skupině.



jak co		A			
		a 1	a 2	a 3	a 4
B	b 1				
	b 2				
	b 3				
	b 4				

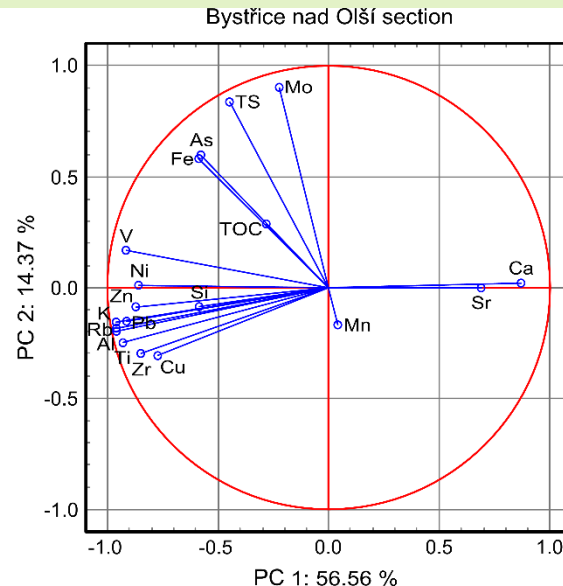
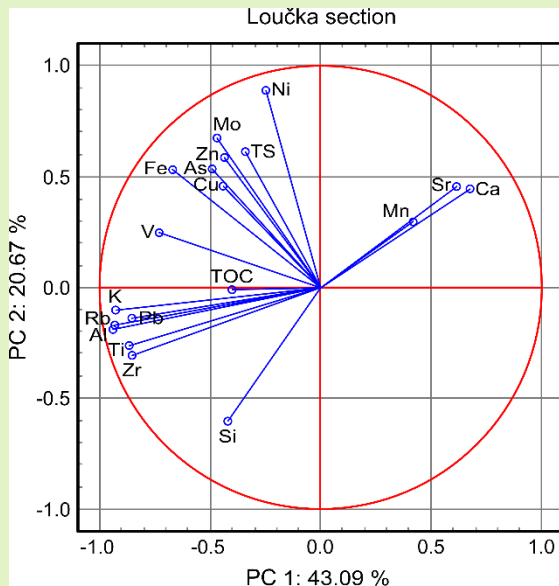
Histogram

sloupcový graf, který poskytuje okamžitý obraz o zkoumaných datech v určitém okamžiku. U histogramu nanášíme na osu x skupiny sledované veličiny a na osu y četnosti výskytu daných skupin.



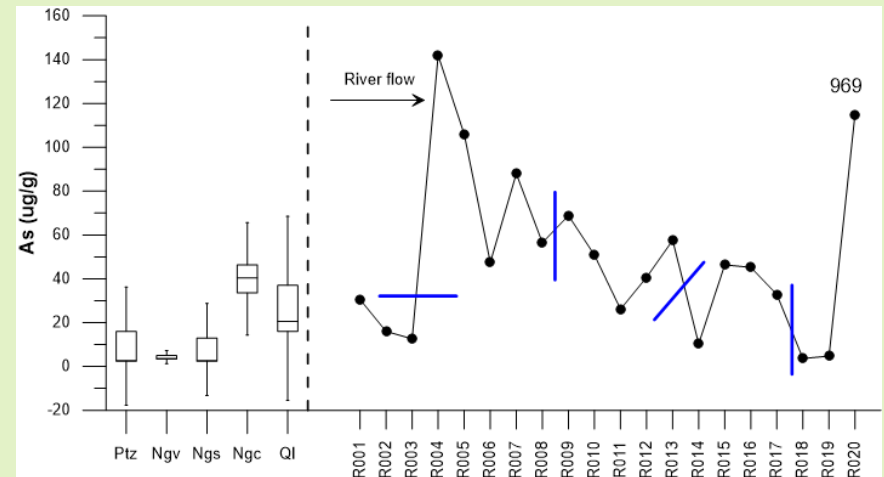
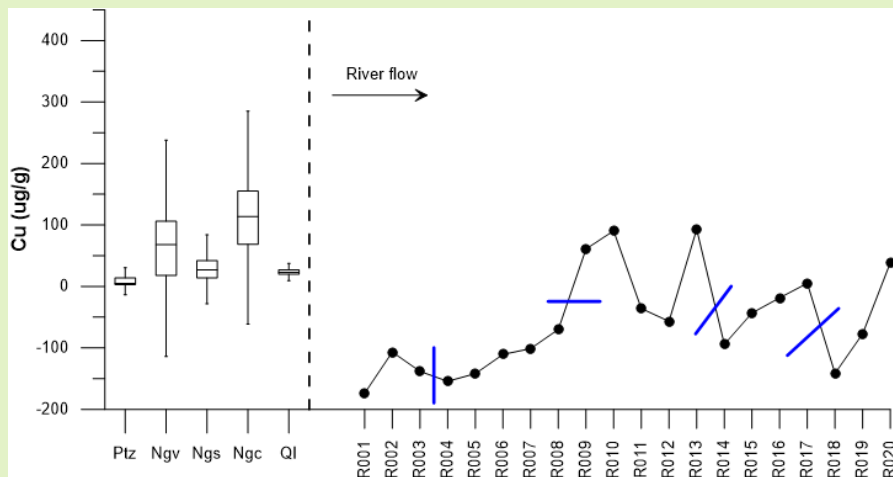
Benchmarking

- Srovnání vaší lokality, situace s jinými podobnými aktivitami nebo procesy interně nebo externě.
- Rozdíly označují možné problémy a identifikují pravděpodobné směrování.
- Obtížné shromáždit relevantní data



Force Field

- Definovat parametry (force), které nejvíce ovlivňují situaci – vyhodnocení dat screeningu, statistické zpracování dat, zhodnocení hodnot odlehlých a extrémních
- Odlehlé hodnoty často brání nalezení řešení problému
- Parametry s přímým a nepřímým vlivem
- Brainstorming – vytvoření scénářů vývoje



Force Field

Alternativy - Nedělat nic vs. řešení

Analýza „nákladů“ a přínosů - kvantifikace dopadu

Modelování procesu a sledování toho, jak se mění, když se změní jedna nebo více proměnných

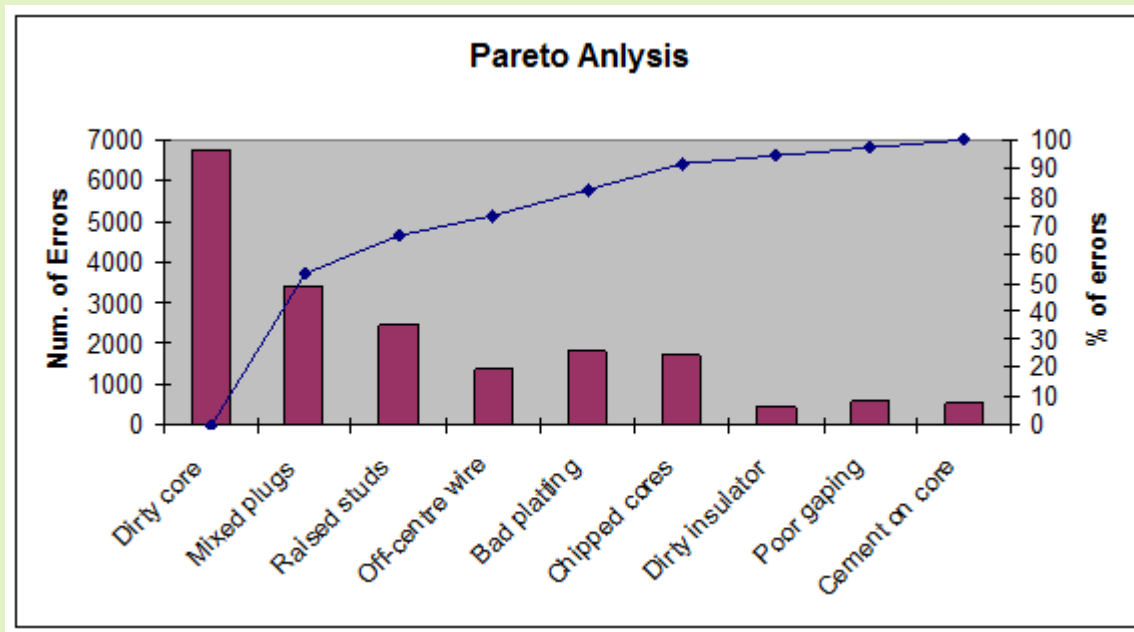
Laboratorní experiment - Vytvořte a otestujte řešení v malém měřítku, ideálních podmínkách s minimem proměnných

Pareto Analysis

- metoda, která pomáhá stanovit hlavní problémy- analýze hlavních příčin
- Pareto zjistil, že že 80% následků je způsobeno pouhými 20% příčin

Využití

- je třeba stanovit hlavní příčiny při existenci mnoha problémů
- pro prezentaci výsledků jiným subjektům



Hlavní závěry

- Nespěchejte, nezměňujte a nevydávejte pokyny, dokud nevíte, jaké analytické nástroje potřebujete
- Všechna rozhodnutí vychází z určitých předpokladů - takže nikdy nebudete mít všechna fakta a nikdy nebudete mít 100% jistotu
- Je třeba mít kontrolní body a být připraven změnit původní plán



Vzorek

Předpokládáme, že odpovídajícím způsobem odráží vlastnosti celku.

Proces vzorkování

Zahrnuje postupy a terénní měření jejichž cílem je doložit spolehlivost získaných výsledků a splnění požadovaného cíle.

Je nutné mít možnost kontroly celého průběhu vzorkování, validace, revize.

K eliminaci chyb, kontrolu správnosti zvolené metody analýzy je třeba odebírat kontrolní vzorky.

Obecné problémy environmentálního vzorkování

- široký rozsah koncentrací i vlastností analytů
- monitorování na hladinách blízkých mezi detekce (stopové a ultrastopové koncentrace analytů)
- riziko sekundární kontaminace
- nehomogenita vzorků
- nutnost aplikace složitých metod pro izolaci analytů z matrice
- omezená stabilita analytů a matric, ztráty zájmových složek - těkavostí, biodegradací, oxidací a redukcí
- cena instrumentace, čistých chemikálií, standardů
- volba odběrového místa.
- „dlouhý“ časový interval mezi odběrem a vlastní analýzou



Příklady možných cílů programu zkoušení:

- zpracování základního popisu,
- porovnání kvality zkoušeného materiálu s limity definovanými v právních předpisech,
- kontrola kvality odpadu při změně vlastnictví odpadu,
- určení možnosti druhotného využití materiálu,
- stanovení vyluhovatelnosti nebo celkového složení,
- zhodnocení zdravotního rizika a rizika vůči životnímu prostředí, které materiál může způsobit,
- získání údajů pro hodnocení nebezpečných vlastností
- vymezení opatření, která je třeba učinit při uložení odpadu na skládku.

Klíčové je, aby se všechny zúčastněné strany shodly na konečném cíli programu zkoušení.

Vlastnosti vzorku

- Skupenství a konzistence vzorku: plyny, kapaliny, suspenze, práškové, granule, pasty, půdy, kompaktní
- Chemické: žíraviny, organická rozpouštědla, hořlaviny, těkavé
- Mechanické: tvrdé, soudržné, abrazivní...
- Teplota (nebo nutnost sterilizace)
- Mikrobiologické vlastnosti

Požadavky na analýzu

- Množství vzorku
- Typy analýz: makrosložky, stopová analýza, těžké kovy, organické polutanty...
- Uchování určovaných vlastností vzorku: chlazení, konzervace...

Vlastnosti vzorkovaného celku

- Velikost:
malý - spotřební balení
větší - sud, pytel, bedna
velký - cisterna, vagón
největší - tank, loď, silo
nekonečný – vzduch, vodní zdroje, půda, nerosty...
kompaktní – výrobky nebo polotovary větších rozměrů
- Dostupnost:
v laboratoři (z přinesených balení vzorků)
v dopravě (nádraží, nácestné středisko, přístav)
v terénu (vodní toky, půda, vrty, vzduch)
ve výrobním provozu

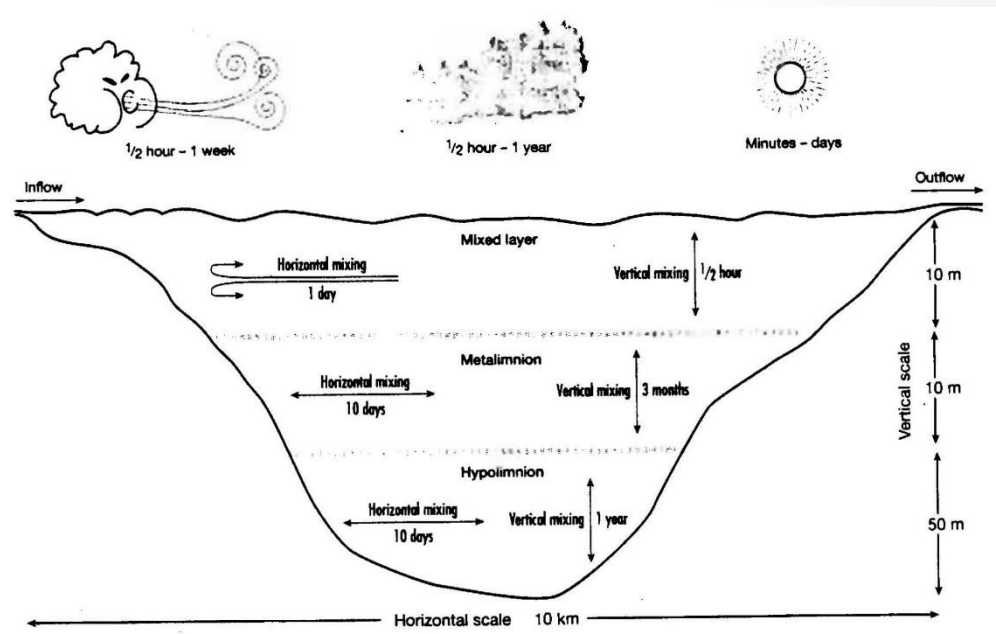
Způsob odběru

- Odběr průřezového vzorku
(přes celou hloubku nebo v horizontu)
- Lokální odběr (kapaliny – hloubky, pevné látky – body)
- Odběr více vzorků najednou
- Dynamické vzorkování (potrubí, pás)

Reprezentativní vzorek – co to je?



Kolik vzorků
Jaké schéma vzorkování
Jaký postup odběru
Jaká vzorkovnice
Jak uchovat



Terminologie

- 1. Vzorkování** - kvalita vzorku, jeho velikost a počet, strategie odběru, vzorkovací plán, odběrový protokol, konzervace, transport a skladování vzorků. Techniky odběru vzorků ovzduší, atmosférická depozice, odběr srážkových, povrchových, podzemních vod, odběry tuhých vzorků, půd, odpadů, sedimentů, bioty.
- 2. Techniky přípravy environmentálních vzorků** - úprava vzorku před analýzou, extrakce tuhých vzorků, extrakce vodných vzorků. Čištění a frakcionace vzorku.
- 3. Postupy stanovení významných polutantů ve složkách životního prostředí** - prioritní polutanty, nové typy sledovaných polutantů, ve vzorcích ovzduší, vody, půd, sedimentů (GC-ECD, GC-MS, HPLC).
- 4. Kvalita dat** - kalibrace, její rozsah a linearita. Citlivost metody, mez detekce a mez stanovitelnosti. Přesnost, správnost, shodnost analytických dat, reprodukovatelnost a opakovatelnost. Výtěžnost metody, referenční a certifikované materiály, obohacené a slepé vzorky, regulační diagramy. Mezilaboratorní srovnávací testy, validace a verifikace metod, dokumentace, plány, standardní operační postupy, protokoly, akreditace.

Terminologie

Skutečná hodnota – hodnota ideální, nedostupná

Konvenční hodnota – nejlepší možný odhad pravé hodnoty

Referenční hodnota

- dohodnutá hodnota užívaná pro srovnání
- přidělená nebo certifikovaná, vychází z experimentů
- dohodnutá nebo certifikovaná založená na experimentální spolupráci
- střední hodnota specifikovaného souboru výsledků měření, nejsou-li jiné hodnoty k dispozici

Zmenšování hmotnosti (objemu) vzorku, homogenizace

- U plyných a kapalných vzorků relativně snazší
- U pevných heterogenních vzorků je třeba současně se zmenšováním hmotnosti vzorku provádět redukci velikostí částic a homogenizaci.
- Je třeba postupovat v několika krocích
- Existují vztahy mezi doporučenou velikostí vzorku a velikostí částic.
- Třeba zvážit, kterou frakci je třeba analyzovat

Primární vzorek

Sekundární vzorek

Laboratorní vzorek

Analytický vzorek

Techniky při homogenizaci a zmenšování pevných vzorků

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

Program zkoušení

- postup od přípravy plánu vzorkování, analýzy, vyhodnocení a porovnání předpokládaných výsledků se skutečnými

Měření – experimentální získání jedné nebo více hodnot veličiny

Veličina = zpravidla látkové množství

Metoda měření – popis činností použitých při měření

Postup měření – podrobný popis = krok za krokem

Naměřená hodnota = výsledek

Odhad a kontrola kontaminace

- **Kontaminace** = do původního vzorku bylo přidáno něco (co tam nepatří) během vzorkování, transportu, skladování případně analýzy.
- **Nejčastější zdroje kontaminace:**
- **Odběr** - odběrové nářadí, vhodné postupy čištění nářadí mezi jednotlivými odběry,
- **Transport** - difúze/podtlak přes vzorkovnice, výfukové plyny
- **Příprava a zpracování** - každý manipulační krok zvyšuje možnosti kontaminace matrice

Vlivy kontaminace

- **Aditivní interference** = signál se sčítá s měřeným signálem
 - **Multiplikativní interference** = zvýšení nebo snížení signálu v předem nejasném poměru.
- velmi časté v geologii, vliv matrice, odlišná adsorpce

Kontrolní vzorky

Duplicitní vzorek

Vzorky získané samostatně ve stejném čase stejným vzorkovacím postupem

Replikátní vzorek

Vzorky získané rozdělením odebraného vzorku

Směsný vzorek – složením a homogenizací několika dílčích vzorků ve vhodném poměru, omezuje vliv prostorově nevýznamných nehomogenit, nesmí ale při mísení docházet k nebezpečným reakcím.

Vzorek s přídavkem – uměle připravený vzorek

Existují předpisy pro opakování analýz a dodržování doby uchovávání slepých vzorků – právní platnost.

Slepý vzorek - blank

- vzorek obsahuje jen zanedbatelné nebo neměřitelné množství sledovaných analytů.
- má odhalit sekundární kontaminaci

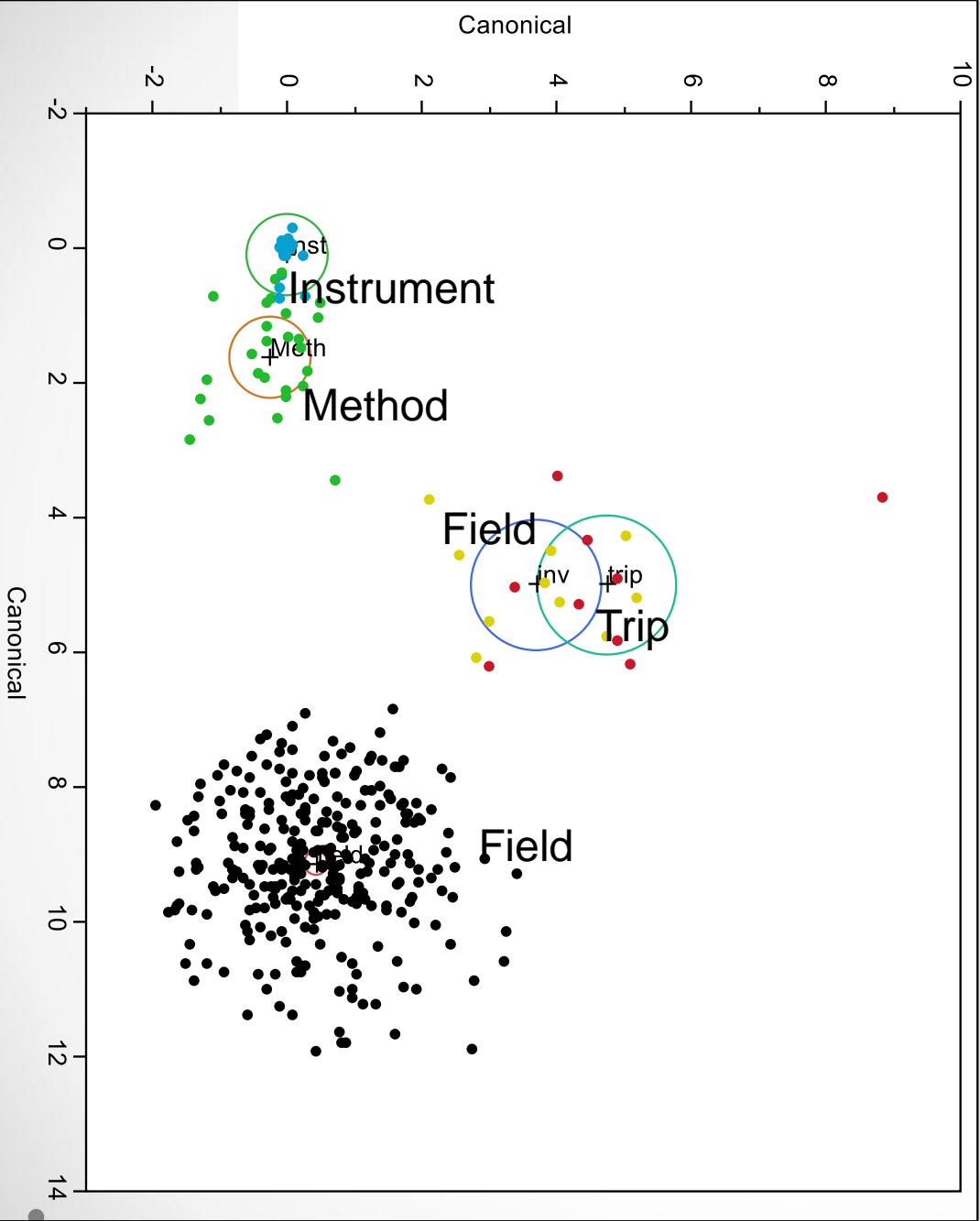
Transport blank

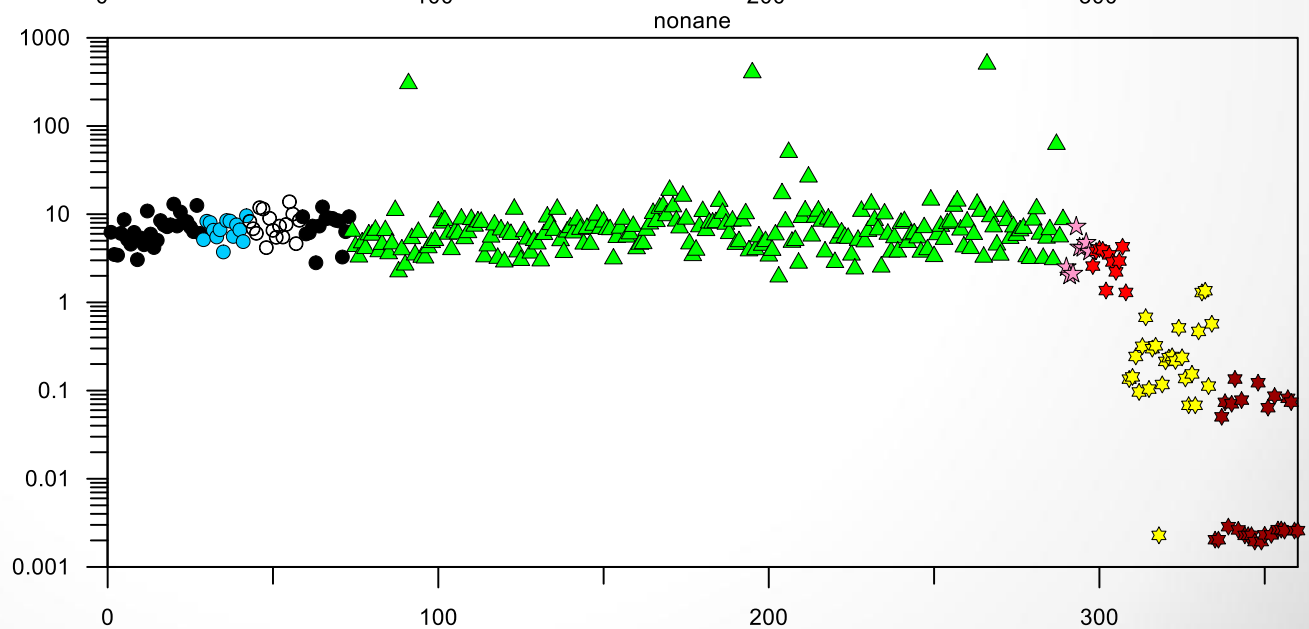
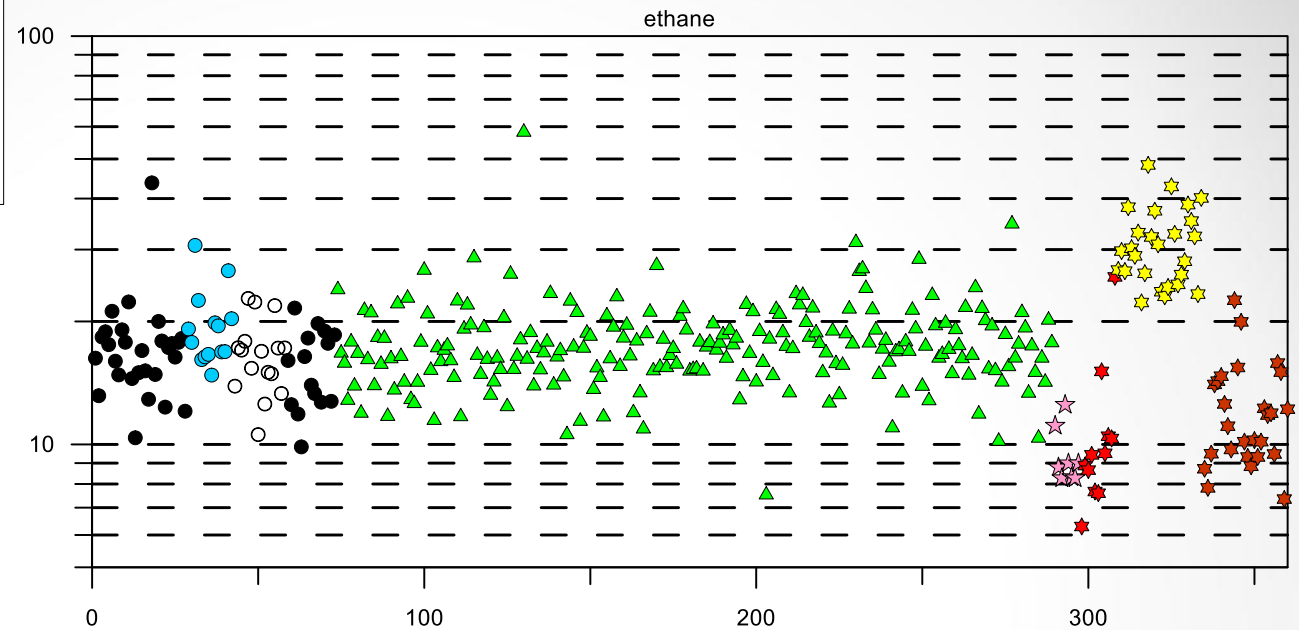
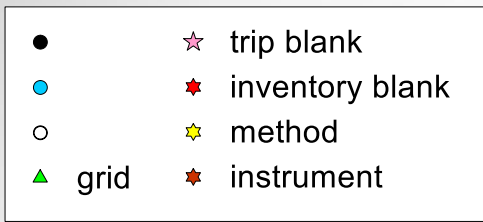
Field blank

Method blank

Instrument blank

Canonical Plot





Kontrola procesu vzorkování a analýzy

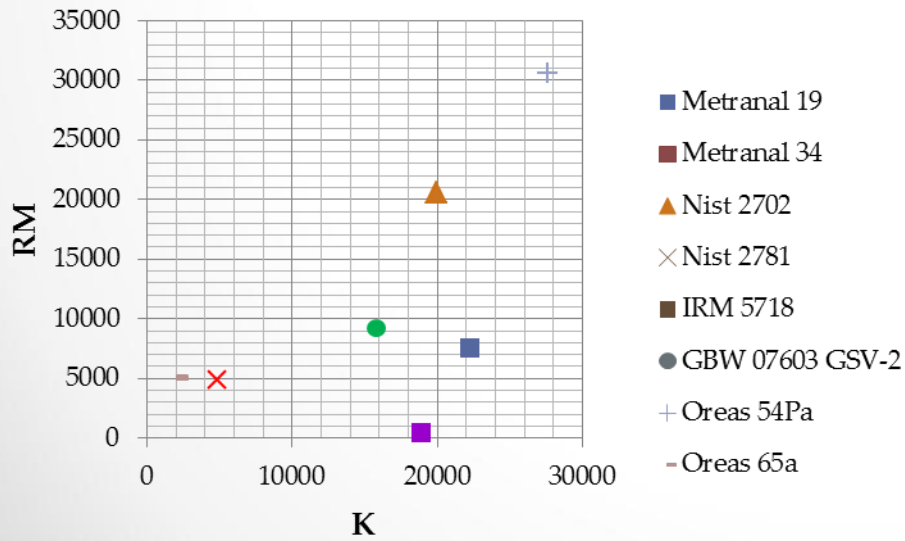
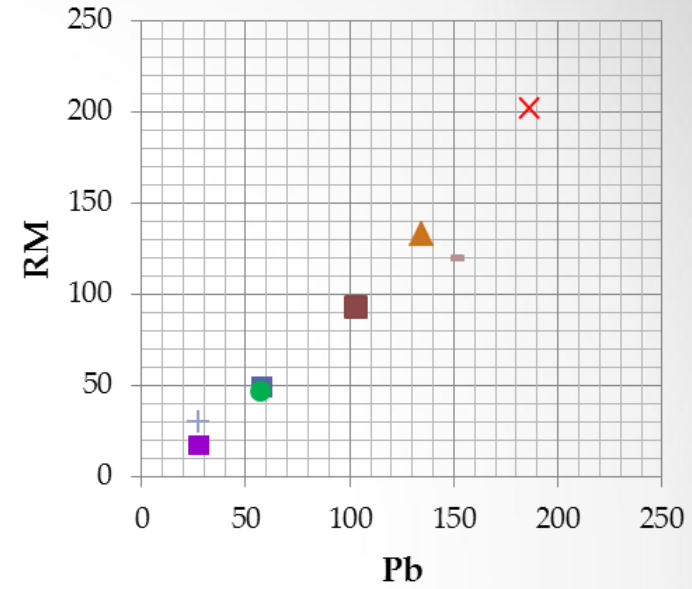
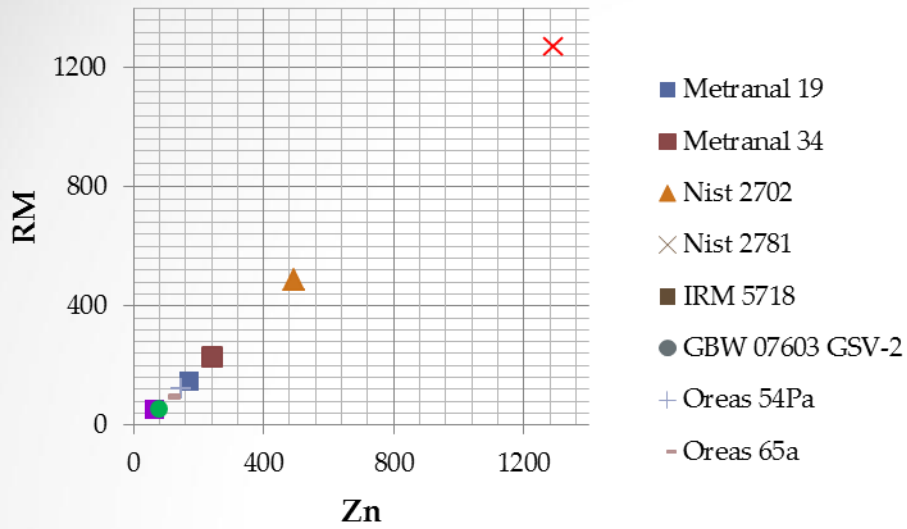
Referenční materiály - identifikace systematických chyb

- vzorky matric, vody, sedimentů, bioty, horniny apod., které obsahují známou koncentraci analytu.

Je možno použít přirozených vzorků s koncentrací na úrovni pozadí (**background samples**)

nebo uměle kontaminovaných přírodních vzorků (**spiked samples**).





Popis postupu vzorkování

Projekt prací

Definuje jasný **cíl a finanční prostředky** ---- počet potřebných vzorků, rozsah a kvalita měření

Plán vzorkování

Detailní popis a zdůvodnění všech jednotlivých kroků, naplánování praktického a správného postupu prací – s cílem vyloučit chyby vzniklé nevhodnými postupy.

- Určení schématu vzorkování
- Hmotnost, popř. objem dílčího vzorku
- Typ vzorkovače a typ vzorkovnic
- Popis způsobu odběru dílčích vzorků
- Postup úpravy vzorků
- Velikost laboratorního vzorku
- Materiální zabezpečení odběrů vzorků

Tvorba plánu vzorkování

(odvozování technických cílů z cíle programu zkoušení)

Po identifikaci zúčastněných stran se stanoví cíl programu zkoušení a vytvoří se technické cíle plánu vzorkování.

Technické cíle se vztahují k následujícím složkám plánu vzorkování:

- sledované ukazatele, včetně jejich koncentračních úrovní,
- měřítko vzorkování,
- požadovaná spolehlivost výsledku vzorkování,
- výběr metody vzorkování
- vhodná vzorkovací zařízení a prostředky
- typ úpravy vzorku v terénu nezbytný pro získání takového množství materiálu, které lze dopravit do laboratoře
- velikost vzorku
- velikost vzorkovnic

Plán vzorkování

Vypracování vhodného plánu odběru vzorků je jedním z nejdůležitějších kroků v monitorovacích a hodnotících studiích.

Definice hodnocené oblasti a místa

Velikost studované oblasti - ovlivní typ návrhu odběru vzorků a vhodné metody umístování lokalit.

Hranice studované oblasti musí být na začátku jasně definovány a měly by být vyznačeny v mapě.

Řízení zdrojů variability

Chyba vzorkování – špatný výběr místa odběru = není reprezentativní pro lokalitu nebo populaci jednotek vzorku

Lze kontrolovat:

- (1) obecným monitorováním lokality
- (2) rozšířením počtu odběrových míst

Jasný účel a cíle (kvalita sedimentu, historie, vyhodnocení sanace)

Otázky, které se studie pokusí řešit: Je místo A toxičtější než místo B ? Jaké bodové nebo nepolohové zdroje přispívají ke kontaminaci sedimentem?

Identifikujte vstupy nutné pro posuzování: např. analýzy konkrétních kontaminantů, biologické hodnocení, údaje o bioakumulaci, hydrologie a charakterizace kvality vody.

Definujte hranice studie (prostorové a časové). Identifikovat potenciální zdroje kontaminace; určit umístění zón usazování sedimentů; určit frekvenci odběru vzorků a potřebu sezónního odběru vzorků - zvážení hydraulických stavů

Vypracujte rozhodovací pravidlo: parametry zájmu a určete hodnotu parametru, který by způsobil následnou akci; např. překročení hodnot podle směrnice

Specifikujte limity na chyby v rozhodování: tzv. cíle kvality měření, které zahrnují stanovení úrovně spolehlivosti požadované z dat; přesnost, reprezentativnost údajů; počet požadovaných vzorků,

Optimalizace metody vzorkování a zpracování:

Požadavky k zajištění kvality a bezpečnosti vzorkování a následných zkoušek

- Opatření k zajištění kvality vzorkování
- Určení odpovědnosti za průběh vzorkování
- Personální zabezpečení
- Výběr laboratoře
- Ochrana zdraví a zásady bezpečnosti práce

Pracovní deník

- podrobné vedení záznamů o odběru vzorků na lokalitě, podklad pro vypracování odběrového protokolu.

- záznamy v mapě, nákresy, plány, technologická nebo stavební dokumentace, značení pomocí trvalých značek geodetickým zaměřením nebo pomocí GPS, fotodokumentace místa odběru a odběrového bodu

Vzorkovnice musí být zřetelně a jednoznačně označeny

to vše proto, aby bylo možno opakovat odběr za stejných podmínek



Odběrový protokol

- a) název místa a umístění bodu odběru
- b) datum a časové údaje odběru vzorku
- c) charakteristika kolektoru
- d) charakteristika bodu odběru
- e) jakékoliv důležité popisné údaje
- f) způsob odběru vzorku
- g) hloubka odběru vzorku
- h) vzhled vzorku v době odběru (např. barva, zákal, pach, apod.)
- i) podrobné údaje o použitém způsobu uchování vzorku
- j) jméno vzorkaře

Strategie vzorkování

zásadním způsobem ovlivňuje kvalitu výstupu a řídí se cílem úkolu, neexistuje univerzální schéma.

Cílem je zajištění reprezentativního vzorku.

Vždy se začíná vzorkovat v oblasti nejnižší pravděpodobnosti kontaminace a pokračuje se do oblastí nevyšší známé nebo očekávané kontaminace.

Hmotnost vzorku však vždy musí být větší než je množství potřebné k analýze, z důvodu dokonalé homogenizace vzorku, ztrát při přípravě, pro potřeby archivace vzorku pro opakované analýzy.

Strategie vzorkování

Definování požadavků na kvalitu vzorkování

- Volba místa odběru
- Kvalita provedení odběru
- Kvalita analytických zkoušek

Definování cíle vzorkování

- Stanovení vlastností objektu, prokázání míry nebezpečnosti
- Získání informací o vývoji
- Hledání příčin výskytu
- Posouzení jakosti při předání odpadu
- Rozhodnutí v případě sporu

Schéma vzorkování

Autoritativní vzorkování – závěry závislé na odborném úsudku

- vhodné v přípravných fázích, ověření vlastností,
- **tendenční vzorkování** - minimální či maximální hodnoty – odhad finančních nákladů
- **namátkové vzorkování** – přejímka materiálu

Pravděpodobnostní vzorkování –směsný vzorek, umožňuje statisticky zpracovat výsledky

Vzorkování s úsudkem

Schéma vzorkování

Náhodné schéma – místa odběru vzorků jsou určena náhodně, většinou respektující zásadu rovnoměrného umístění v ploše.

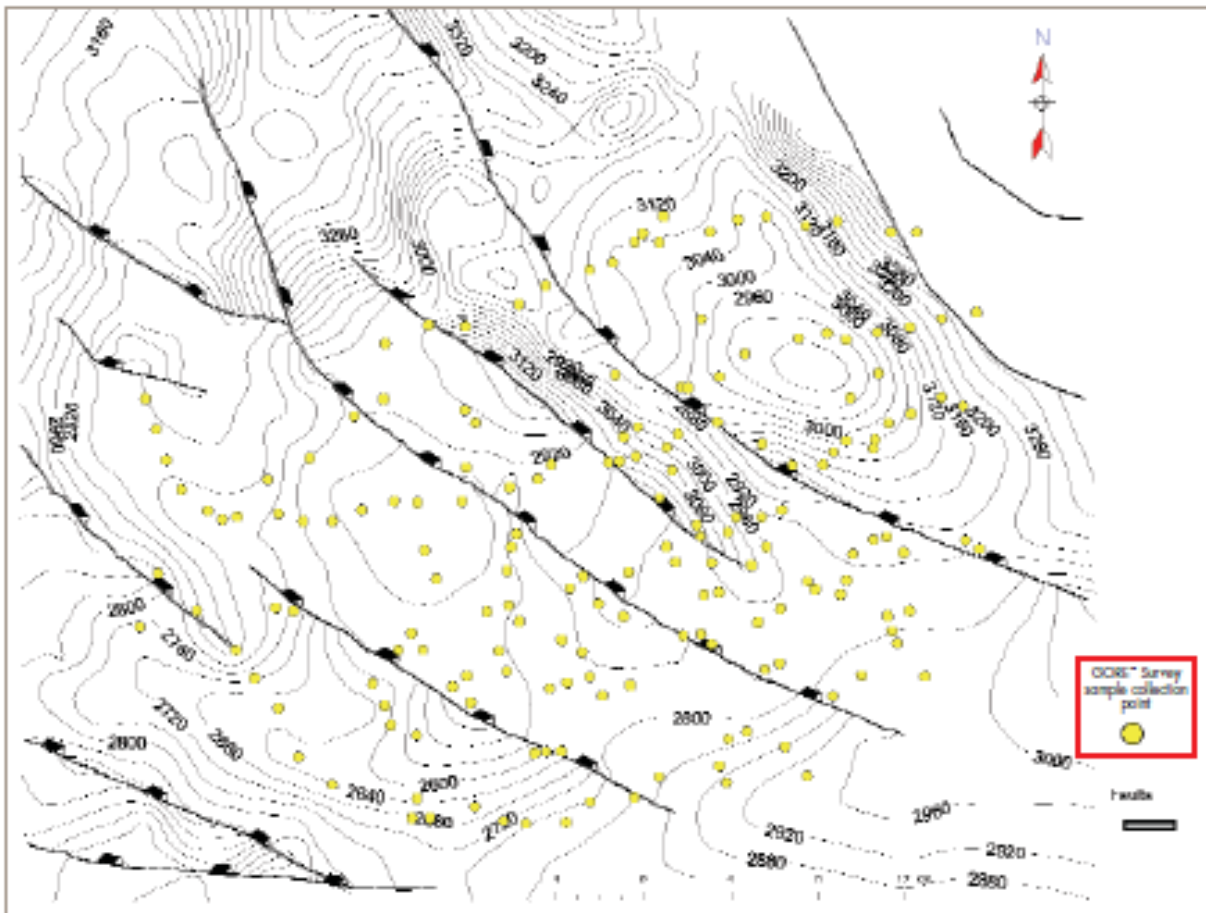


Schéma vzorkování

Utříděně náhodné schéma – zájmová lokalita je rozdělena na několik oblastí, v každé je uplatněna náhodná lokalizace vzorku. Utřídění umožňuje zachytit předem identifikovatelné odlišnosti, které by mohly v náhodném nebo systematickém vzorkování vypadnout.

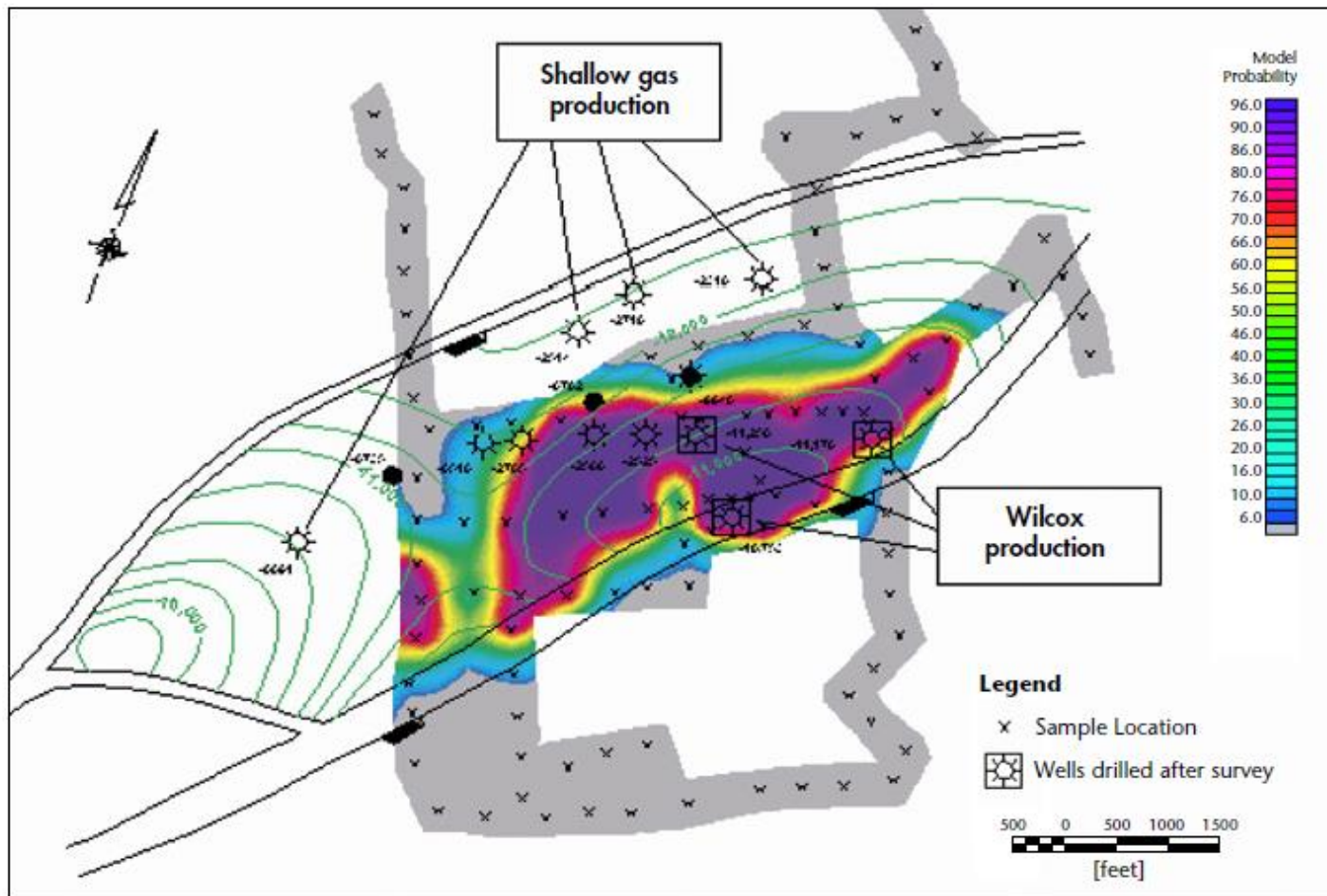


Schéma vzorkování

Systematické schéma

– je založeno na vytyčení pravidelné vzorkovací sítě. Ta může být liniová, hvězdicová, trojúhelníková, čtvercová, hexagonální, vzorkování podél linie apod.

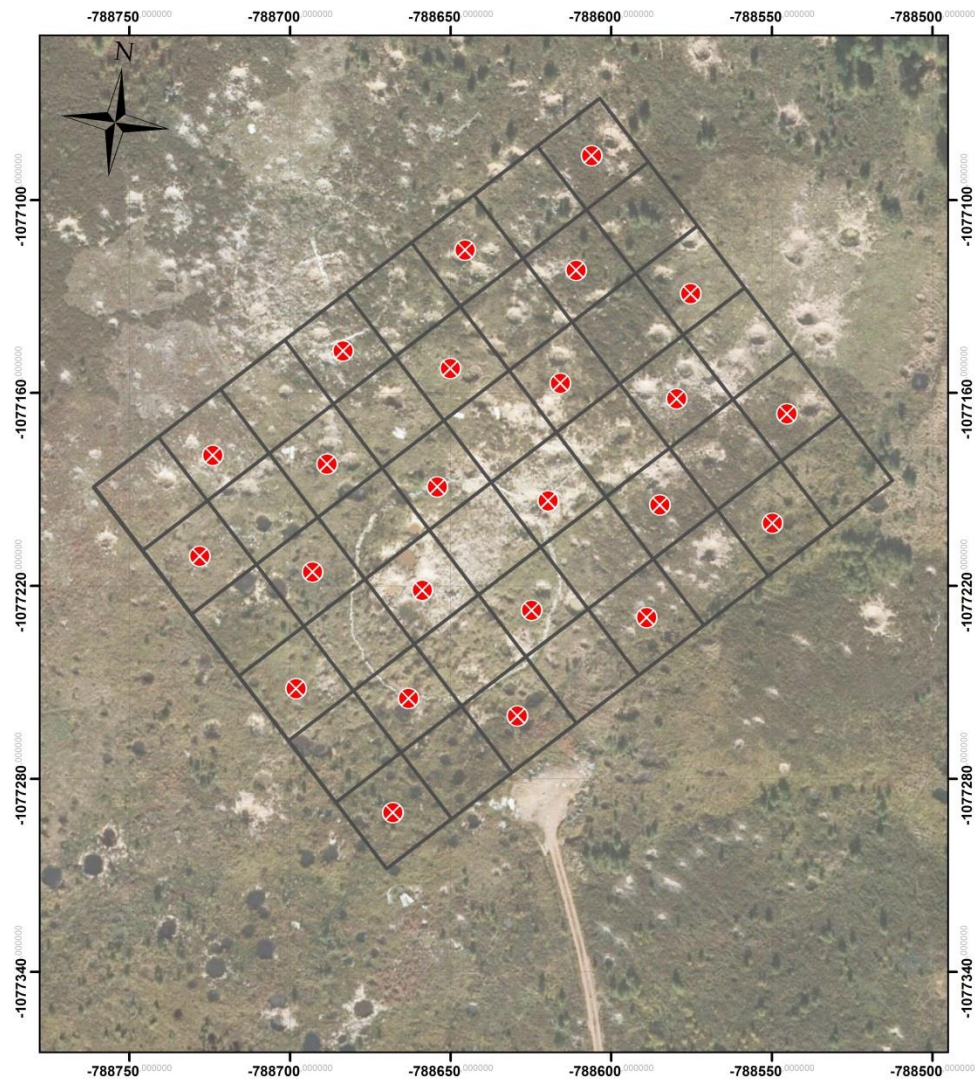
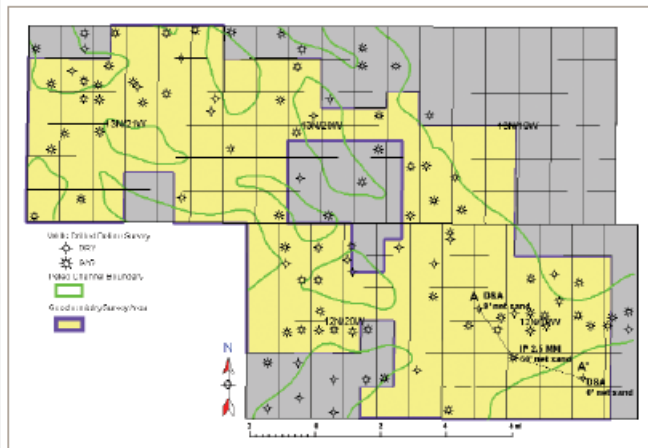


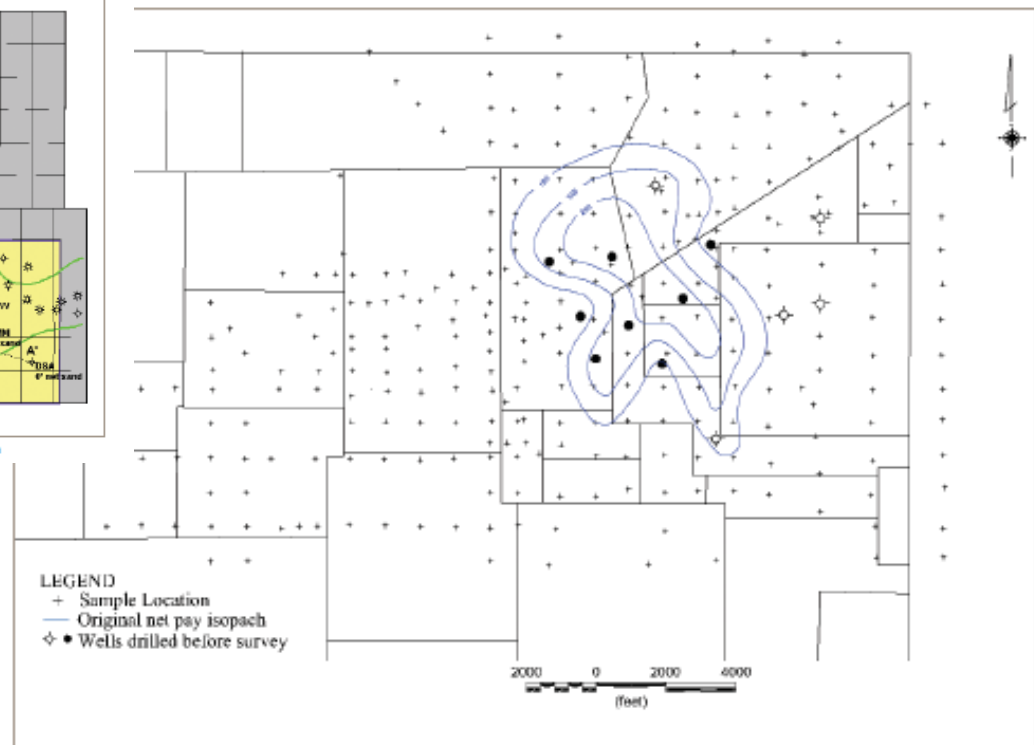
Schéma vzorkování

Nesystematické schéma – vzorkování probíhá na ploše v nějakém obrazci, který však není systematický (např. tzv. zig-zag).

Cílené schéma – místa odběru vzorků, případně hustota vzorkování jsou určovány podle požadovaného cíle a známých půdních a petrografických poměrů.



Map showing the GORE™ Survey grid area and the client's paleo channel interpretation



Map showing the GORE™ Survey grid and the client's original net pay isopach

Kombinovaná schémata vzorkování

Vícestupňové – v prvním kroku terénní měření, na základě výsledků se pak provedou vlastní odběry.

