

Geochemie životního prostředí tematický přehled

- 1 Vzorování - strategie, techniky**
- 2 Analytické metody, základní principy**
- 3 CCS**
- 4 Radioaktivita**
- 5 Ropné látky v životním prostředí**
- 6 Uhlí**
- 7 Specifické organické polutanty**
- 8 Břidlicový plyn**
- 9 Energie**
- 10 Riziková analýza**

Cíl

Koncept a strategie vzorkování půd, zemin, vod a plynů

Porozumět informacím získaným odběrem vzorku,

Vědět

- jak jsou důvěryhodné výsledky
- jak je můžeme zkontrolovat
- jak odhalit nekvalitní výsledky a nalézt příčinu

Naučit se připravit jednotlivé kroky programu zkoušení a
vypracovat plán vzorkování tak aby byly naplněny požadované
cíle

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.

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

Otázka – definování problému, stanovení cílů

- Sledování složek životního prostředí – monitoring
- Hodnocení stavu a prognóza vývoje
- Odhad expozice a posouzení rizik pro člověka
- Hodnocení účinnosti sanačních/ remediačních/ rekultivačních opatření
- Návrh opatření
- Stanovení regulačních limitů
- Vytvoření legislativy pro kontrolu

**Projekt, formulace
zadání**

Vzorkování

Analýzy

**Vyhodnocení, interpretace,
rozhodnutí**

Každý krok generuje
určité nejistoty

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.

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

Tvorba 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

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

Terminologie

CHYBA MĚŘENÍ

- rozdíl naměřené a referenční hodnoty
- není omyl nebo vada
- možno kompenzovat pokud známe složky chyby pomocí korekce
- chyba korigovaného výsledku je vyjádřena **nejistotou**

Systematická chyba – v opakovaných měřeních je konstantní nebo se mění předvídatelným způsobem, ovlivňuje pravdivost výsledku, je trvalá, známe příčinu a jsme schopni ji rozpoznat, možno použít korekce pro její odstranění

Náhodná chyba - v průběhu měření se mění nepředvídatelným způsobem, neznáme příčinu

Hrubá chyba - selhání pracovníka nebo přístroje, použití nevhodného kroku

Pravdivost, správnost (trueness)

těsnost shody mezi aritmetickým průměrem nekonečného počtu opakovaných naměřených hodnot a referenční hodnotou veličiny,

- míra pravdivosti se vyjadřuje pomocí vychýlení výsledků = výtěžnost

Vychýlení měření – hodnota odhadu systematické chyby měření.

Rozdíl mezi střední hodnotou výsledků zkoušek a pravou (referenční hodnotou)

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

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

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.

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

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