



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

# 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**

Tento učební materiál vznikl v rámci projektu Rozvoj doktorského studia chemie  
č. CZ.02.2.69/0.0/0.0/16\_018/0002593

# Literatura

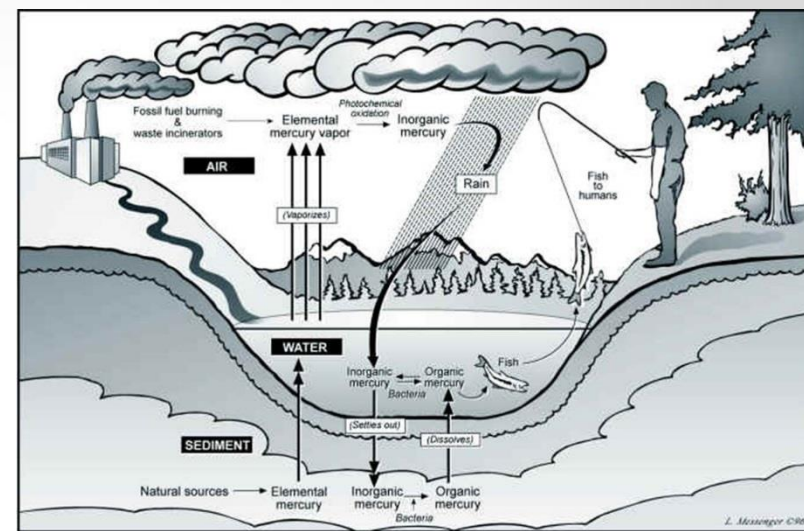
- Keith L.H.: Environmental sampling and analysis
- Popl M, Fahrnich J.: Analytická chemie životního prostředí
- Janko J., Chýlková J., Rusek V., Vlček J.: Analýza znečištění a technika jejich odběrů

## 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**

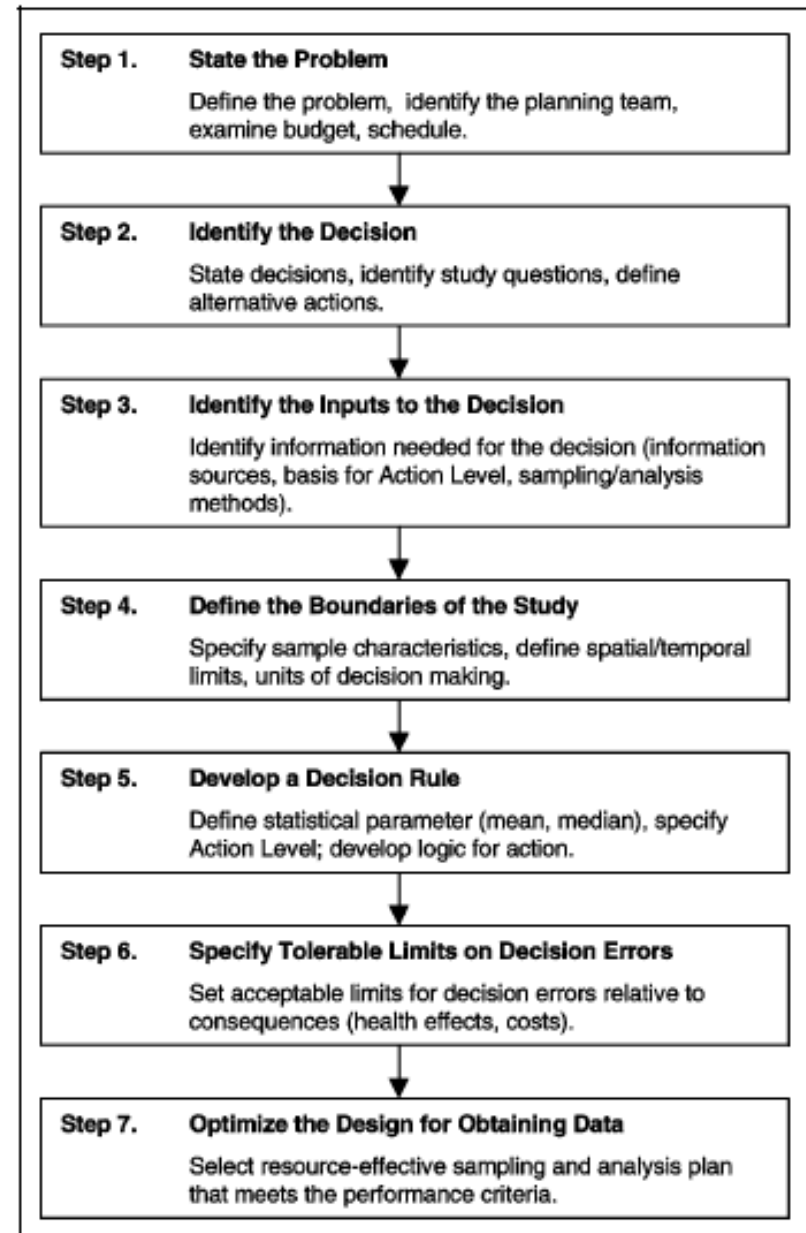
**určit konkrétní cíle studie**

**! 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).

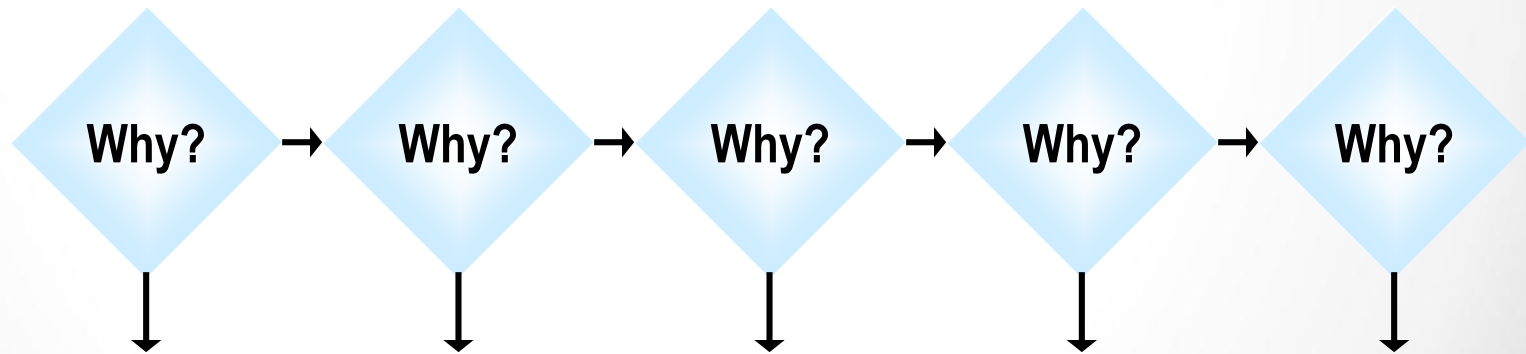


# Dostat se na "kořen,, (jádro pudla)

- 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

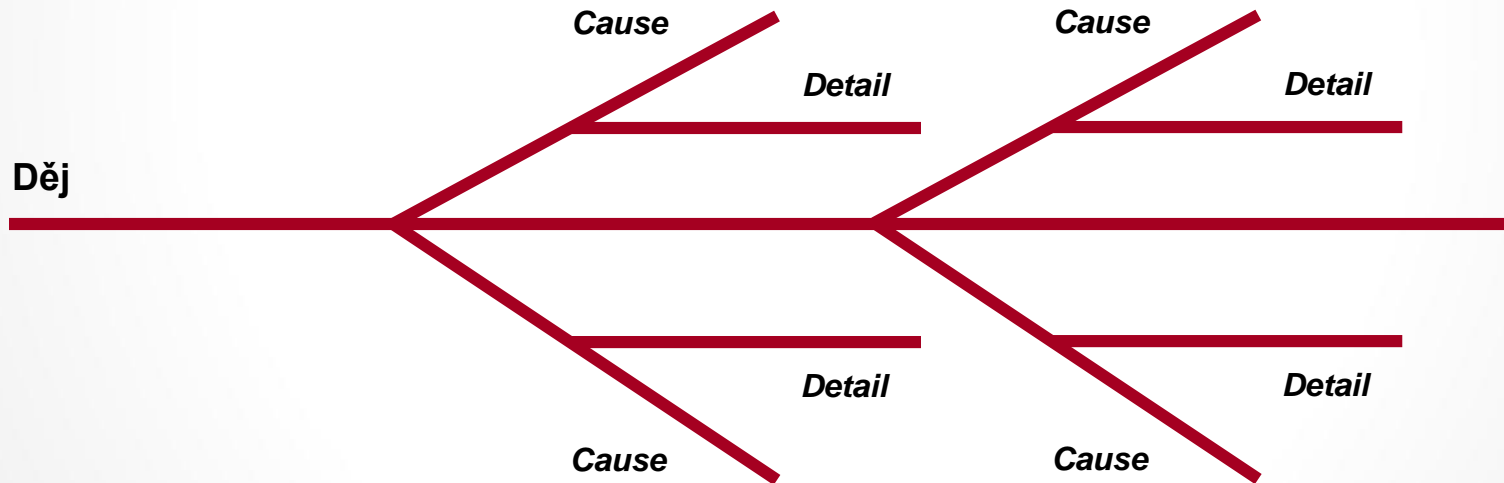


***Five Why's***  
***pětkrát se ptát, proč problém existuje,***  
***abychom se dostali k hlavní příčině***



# Fishbone Diagram

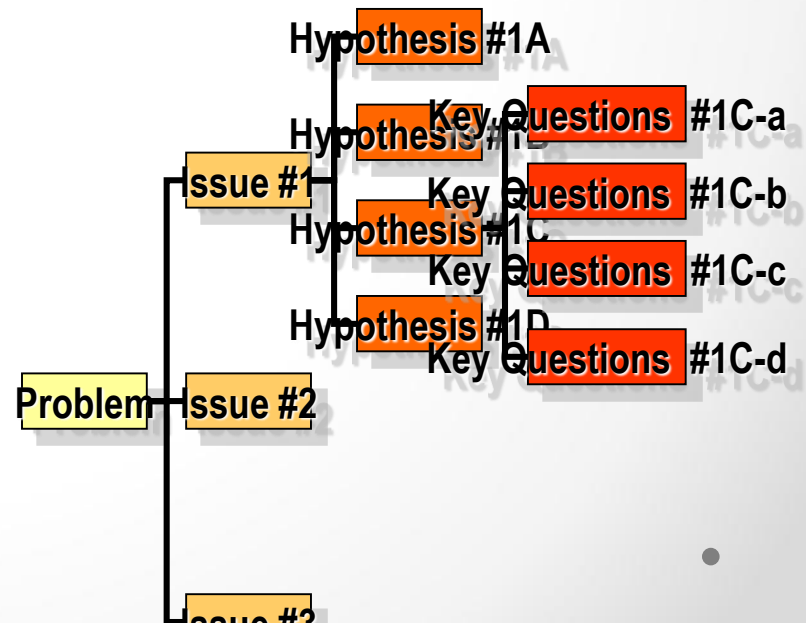
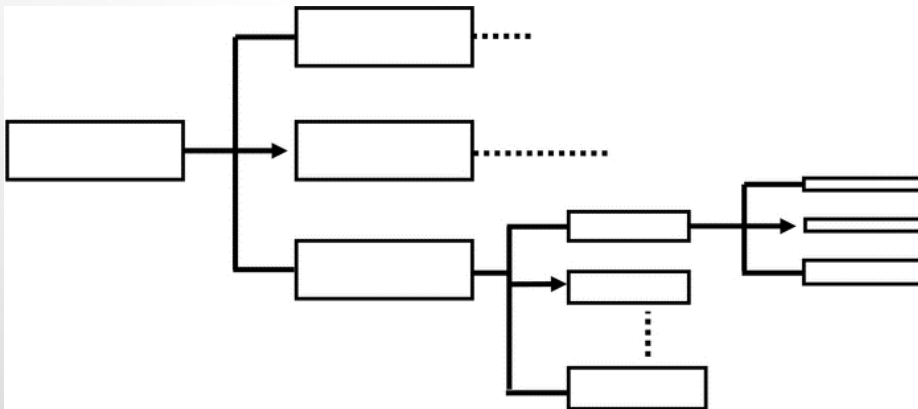
Fishbone Diagram (neboli diagram příčin a následků)  
analytický nástroj, který poskytuje systematický způsob pohledu na efekty a příčiny, které tyto účinky vytvářejí nebo k nim přispívají.



**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

<b>•Známá fakta</b>	<p>: Příliš široké, které přesahují cíle</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Příliš úzký</li><li>• Příliš mnoho – nemožno obsáhnout</li><li>• Nerovné váhy</li><li>• Ne efektivní řazení</li></ul>
<b>•Hypotézy</b>	<p>Nedostatečná data pro řešení</p> <p>Data nesouvisí s problémem</p> <p>Data není možno získat</p>
<b>•Klíčové otázky</b>	<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**

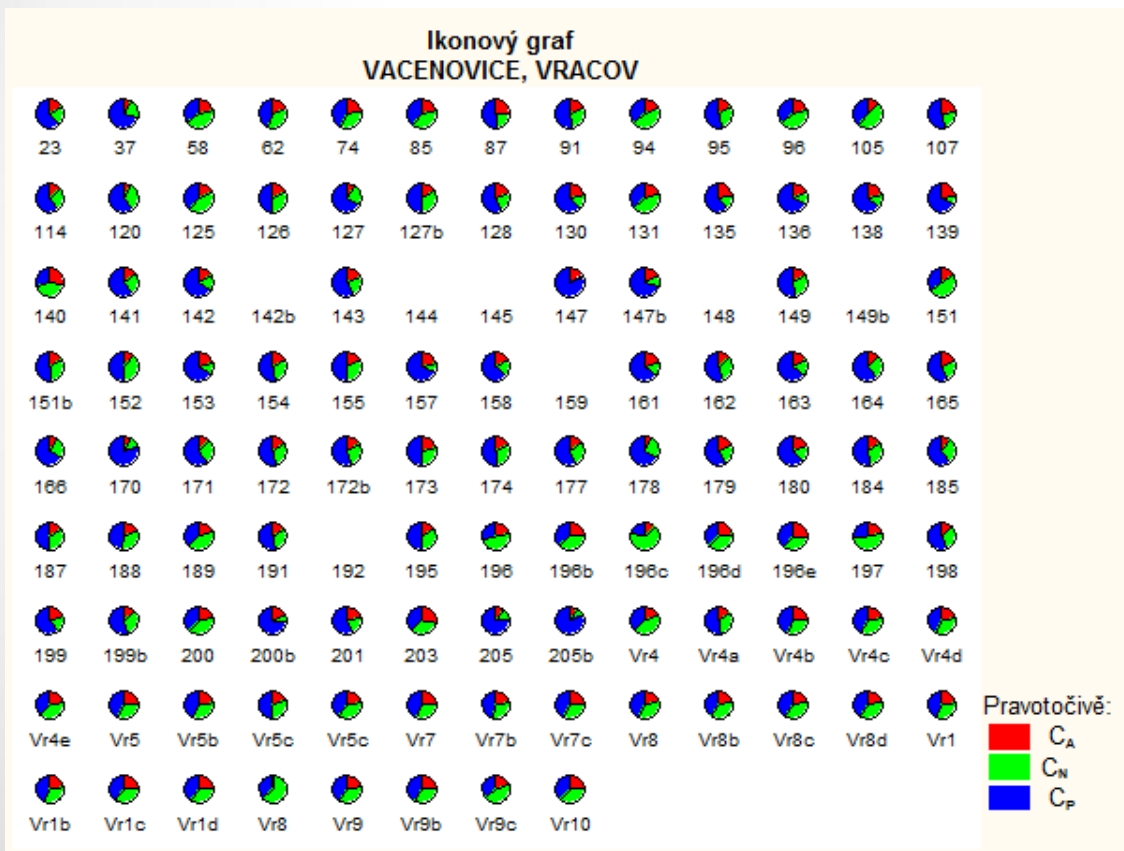
**Které skutečnosti nejvíce ovlivňují výsledky?**



**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.

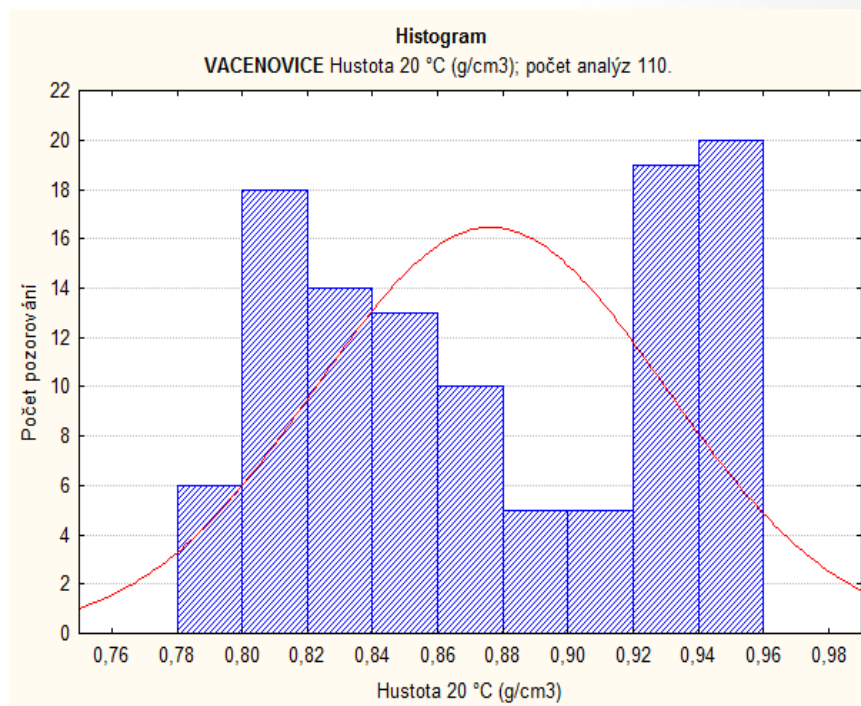
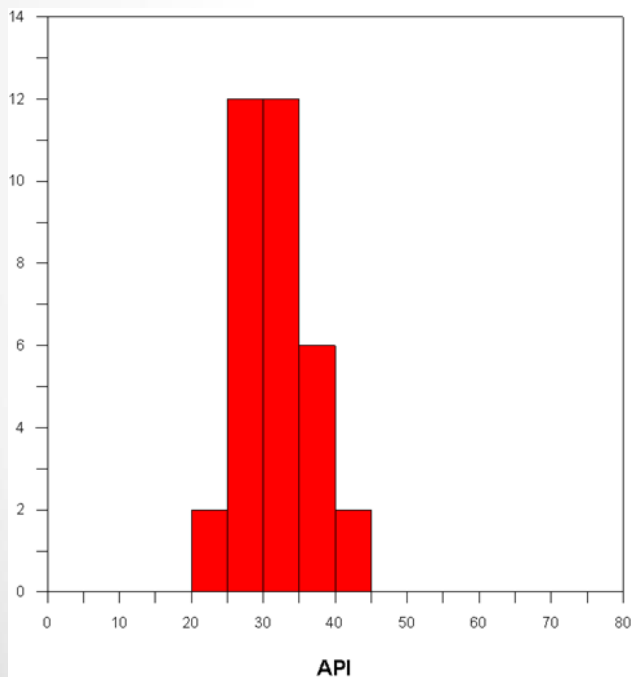


jak co		A			
		a 1	a 2	a 3	a 4
B	b 1				
	b 2				
	b 3				
	b 4				



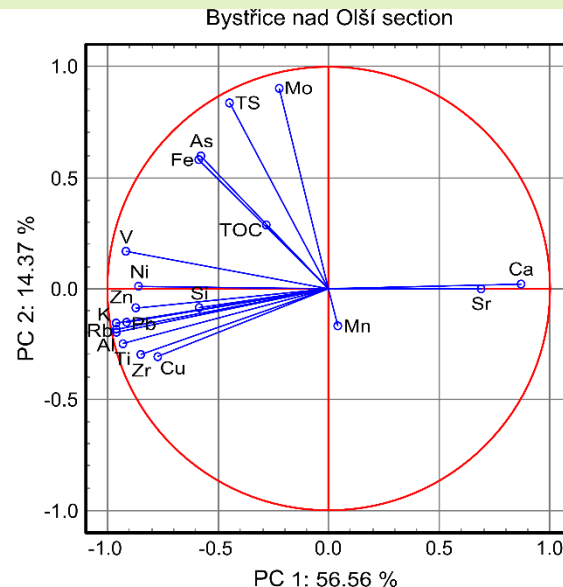
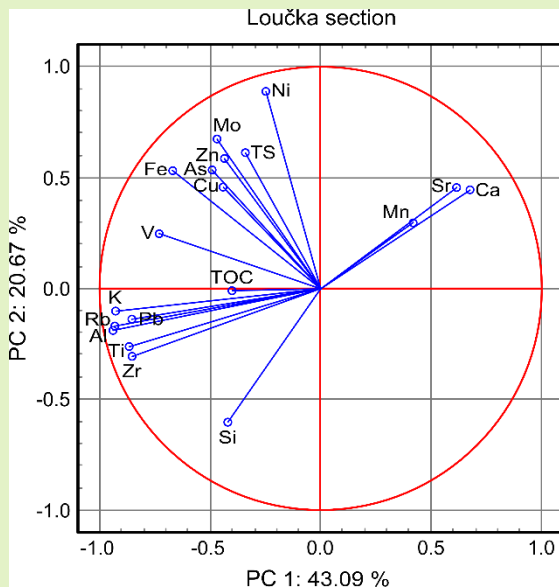
## Histogram

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.



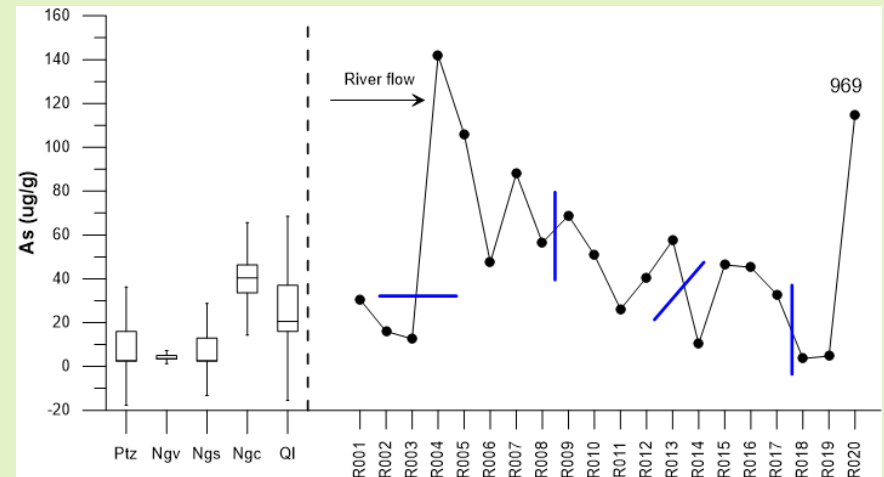
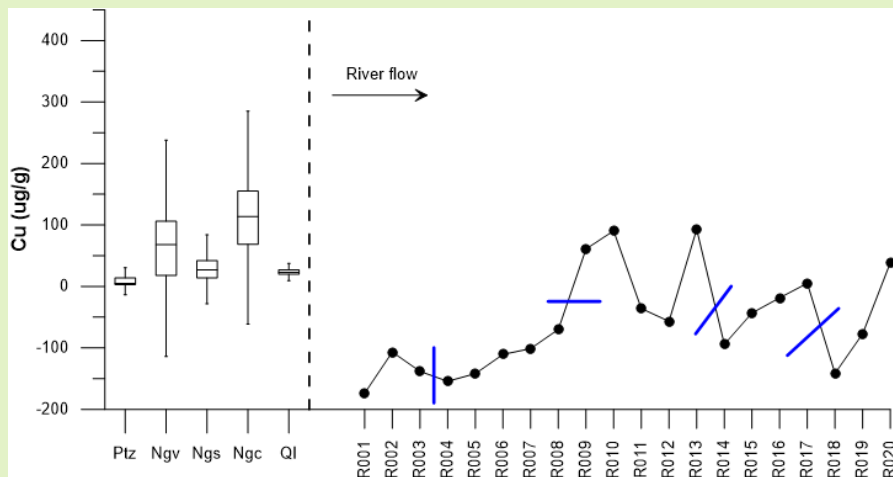
# Benchmarking

- 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

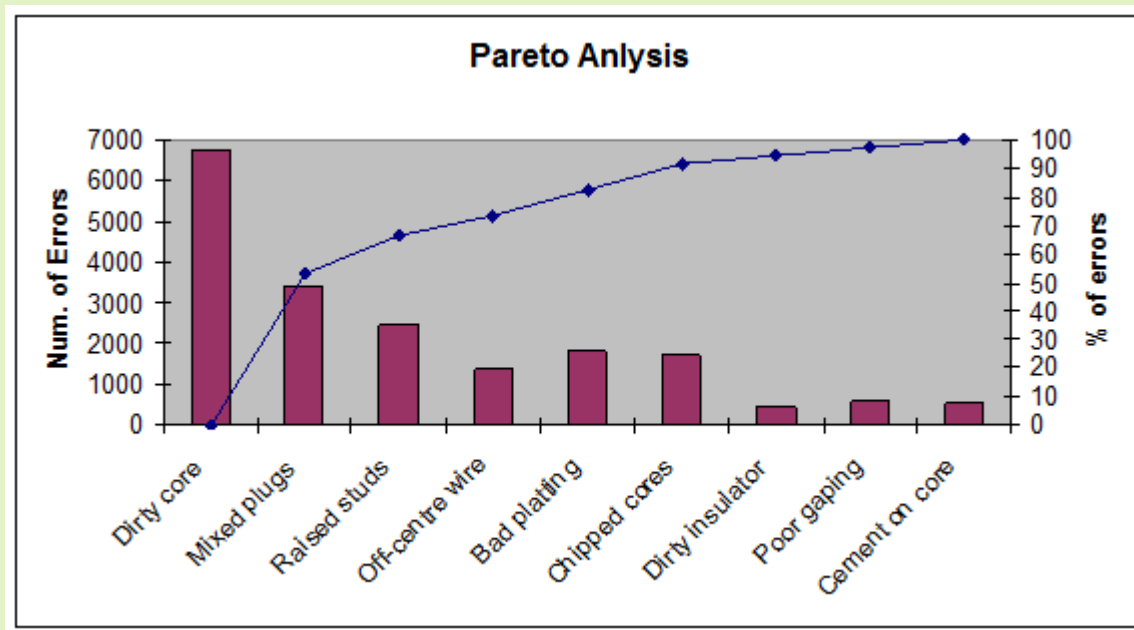
Laboratorní experiment - Vytvořte a otestujte řešení v malém měřítku, ideálních podmínkách s minimem proměnných

# 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 nevydávajte 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

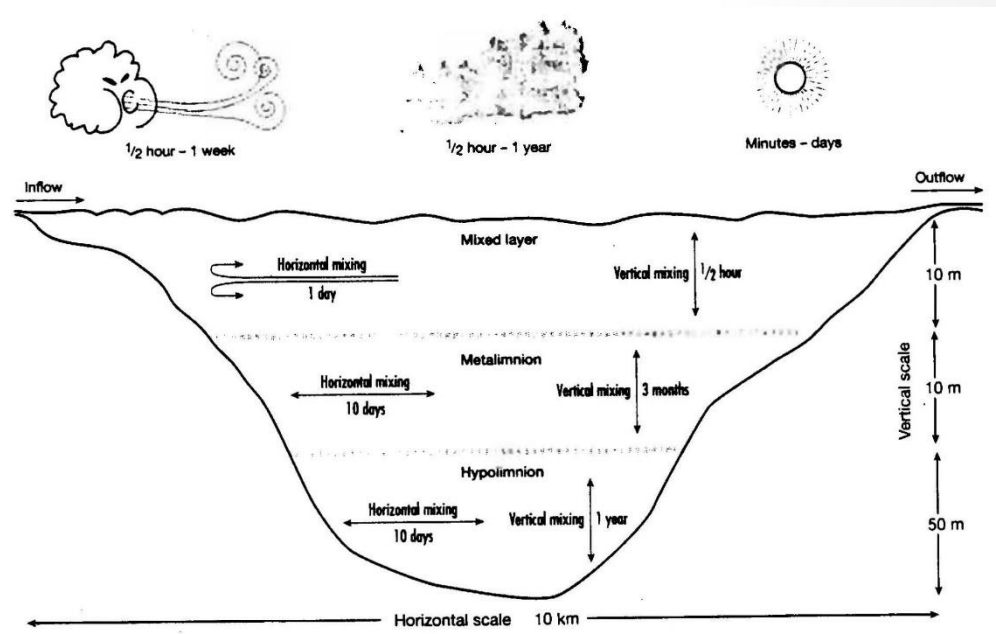
# Způsob odběru

- 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

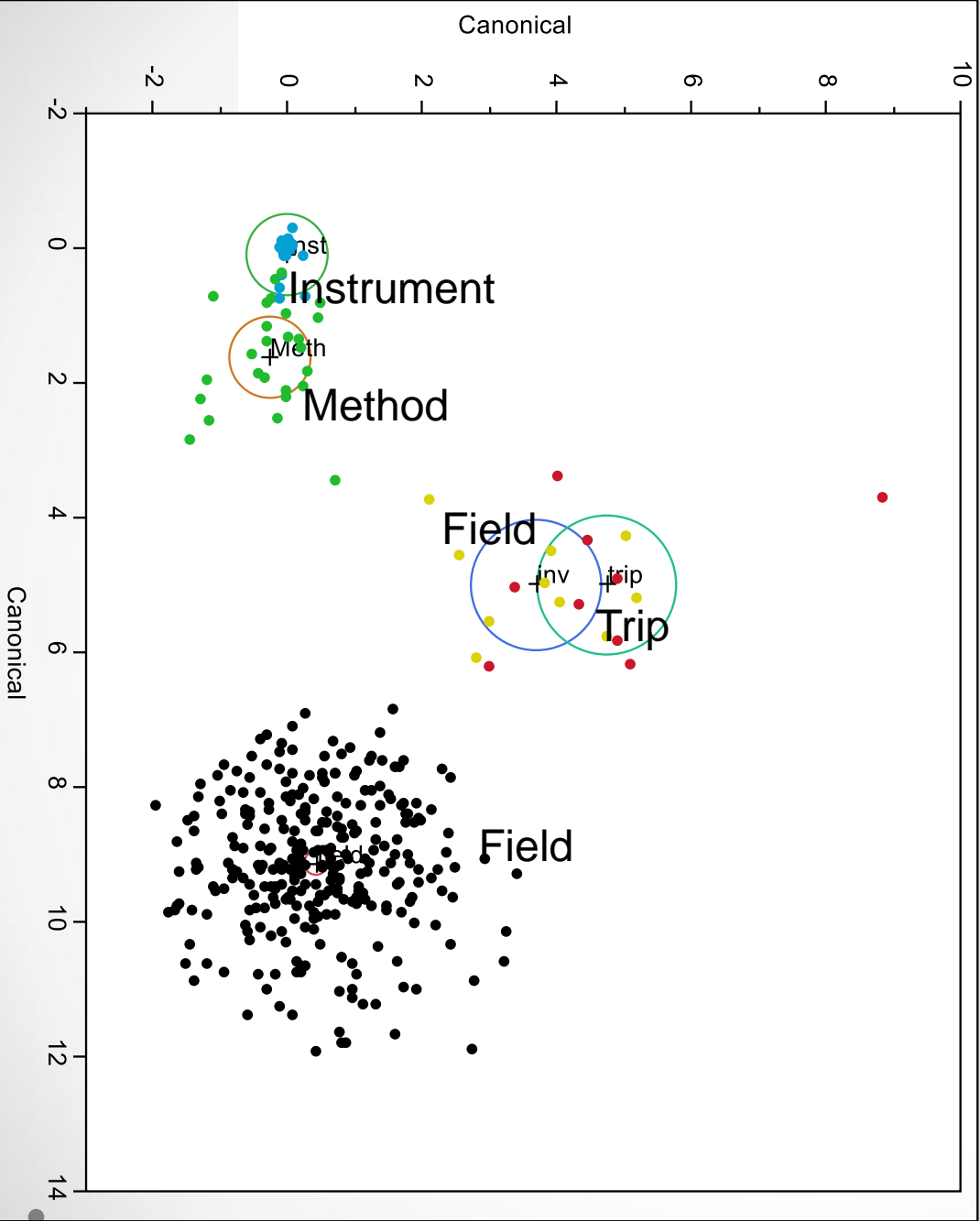
**Transport blank**

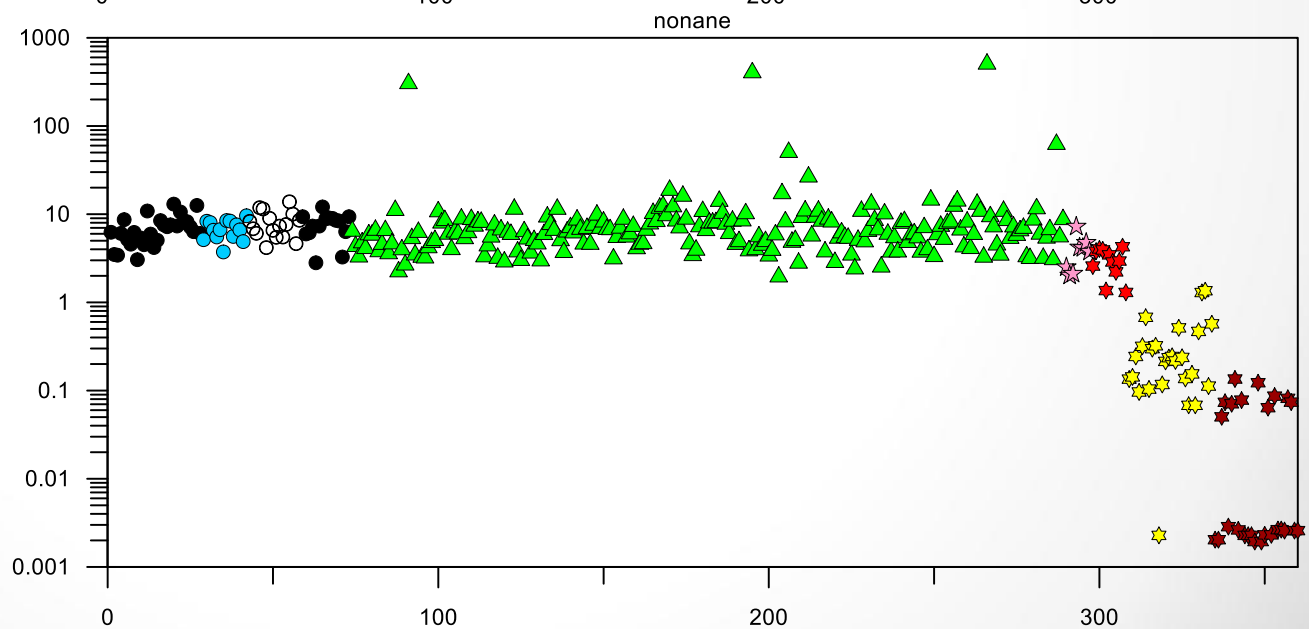
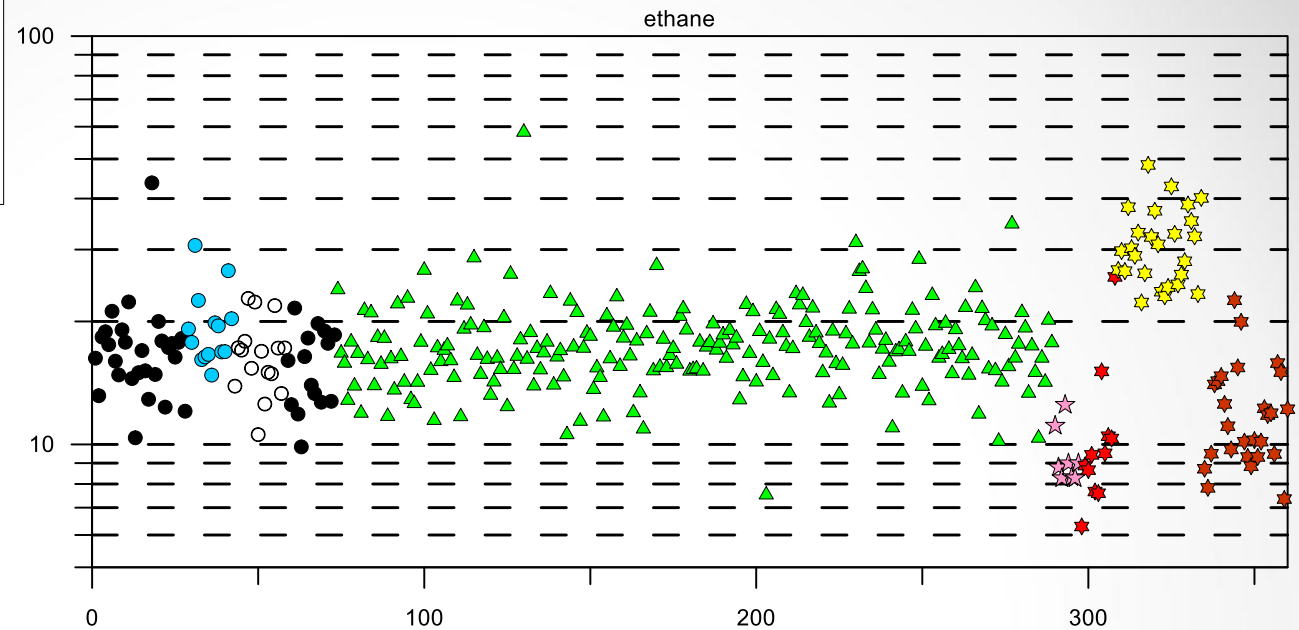
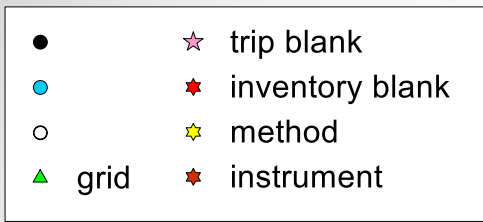
**Field blank**

**Method blank**

**Instrument blank**

Canonical Plot





# Kontrola procesu vzorkování a analýzy

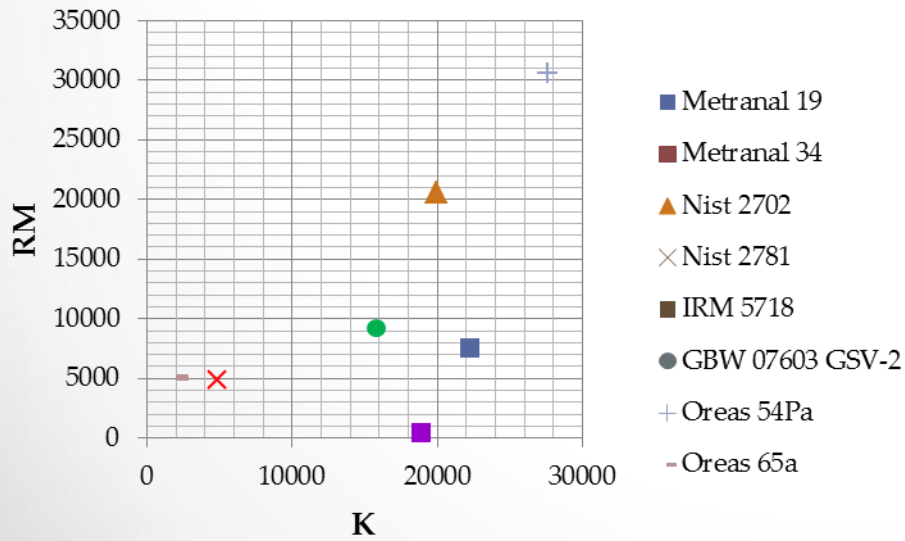
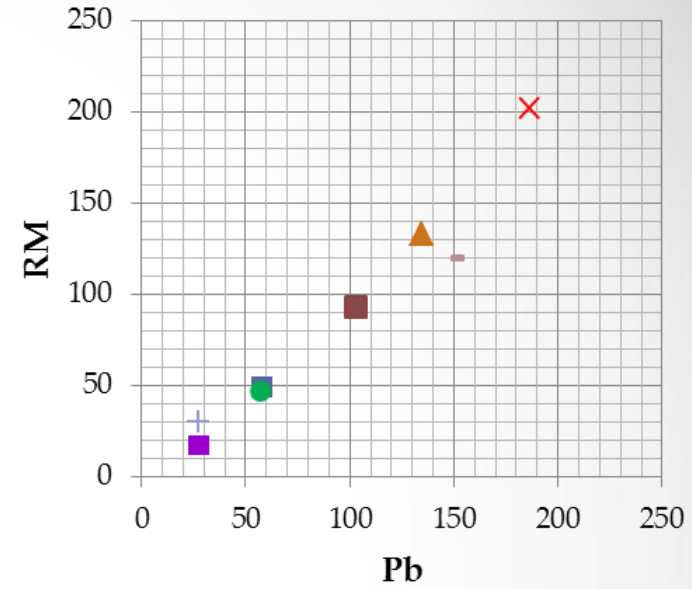
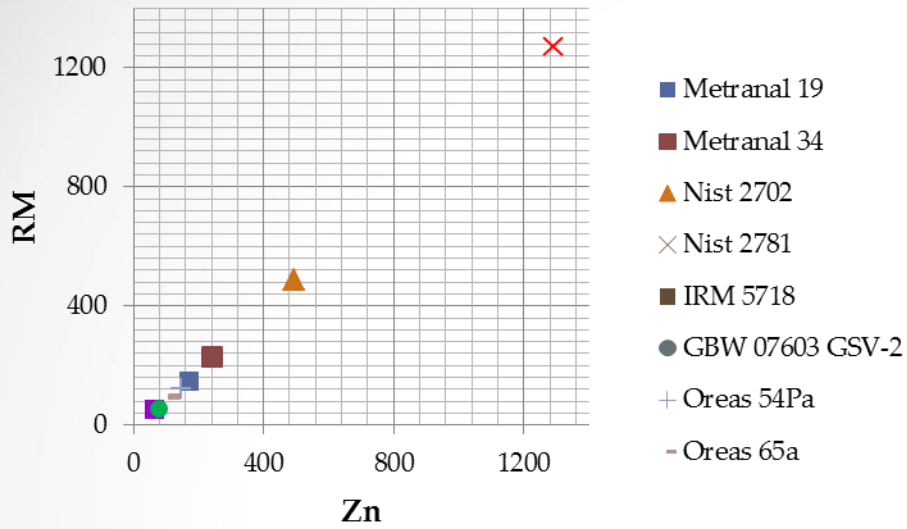
**Referenční materiály** - identifikace systematických chyb

- 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

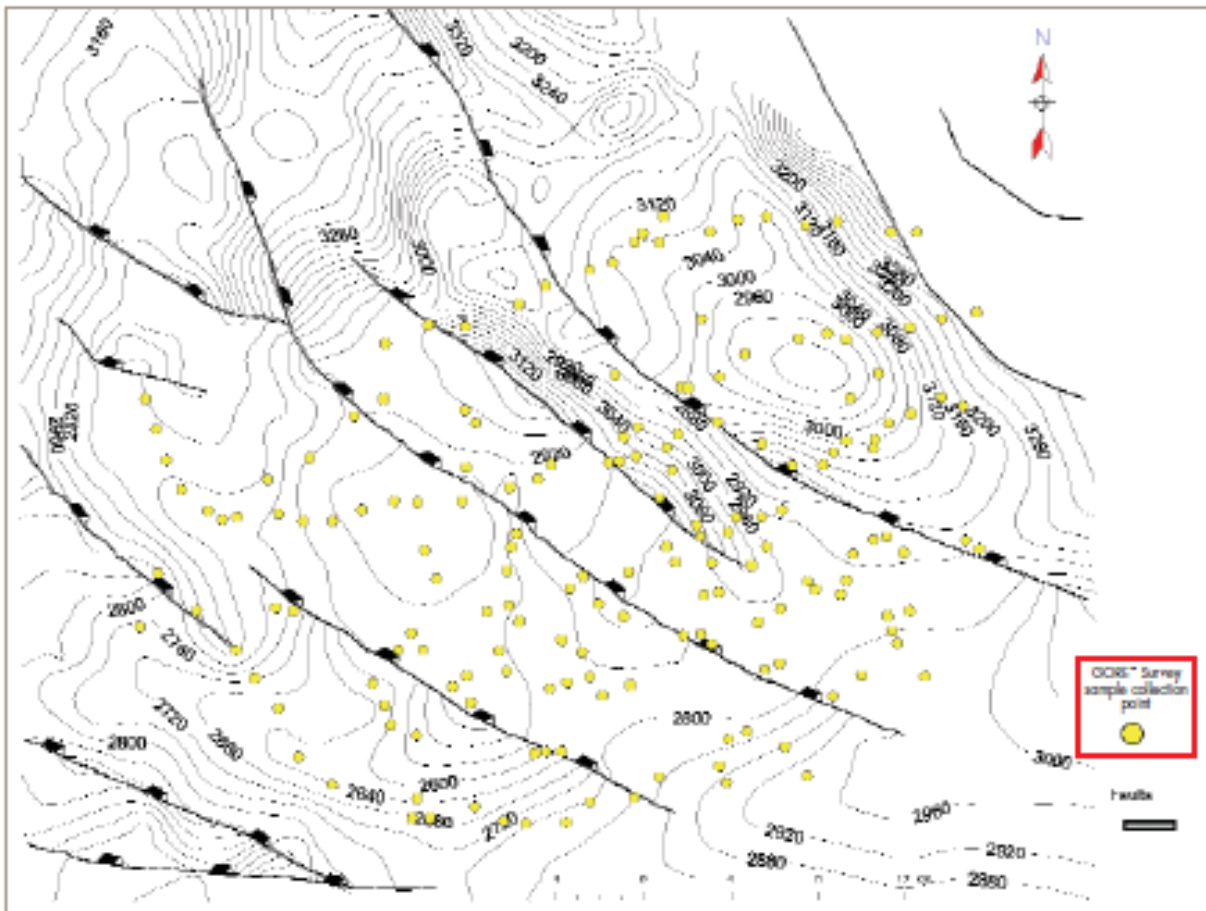
- vhodné v přípravných fázích, ověření vlastností,
- **tendenční vzorkování** - minimální či maximální hodnoty – odhad finančních nákladů
- **namátkové vzorkování** – přejímka materiálu

**Pravděpodobnostní vzorkování** –směsný vzorek, umožňuje statisticky zpracovat výsledky

**Vzorkování s úsudkem**

# Schéma vzorkování

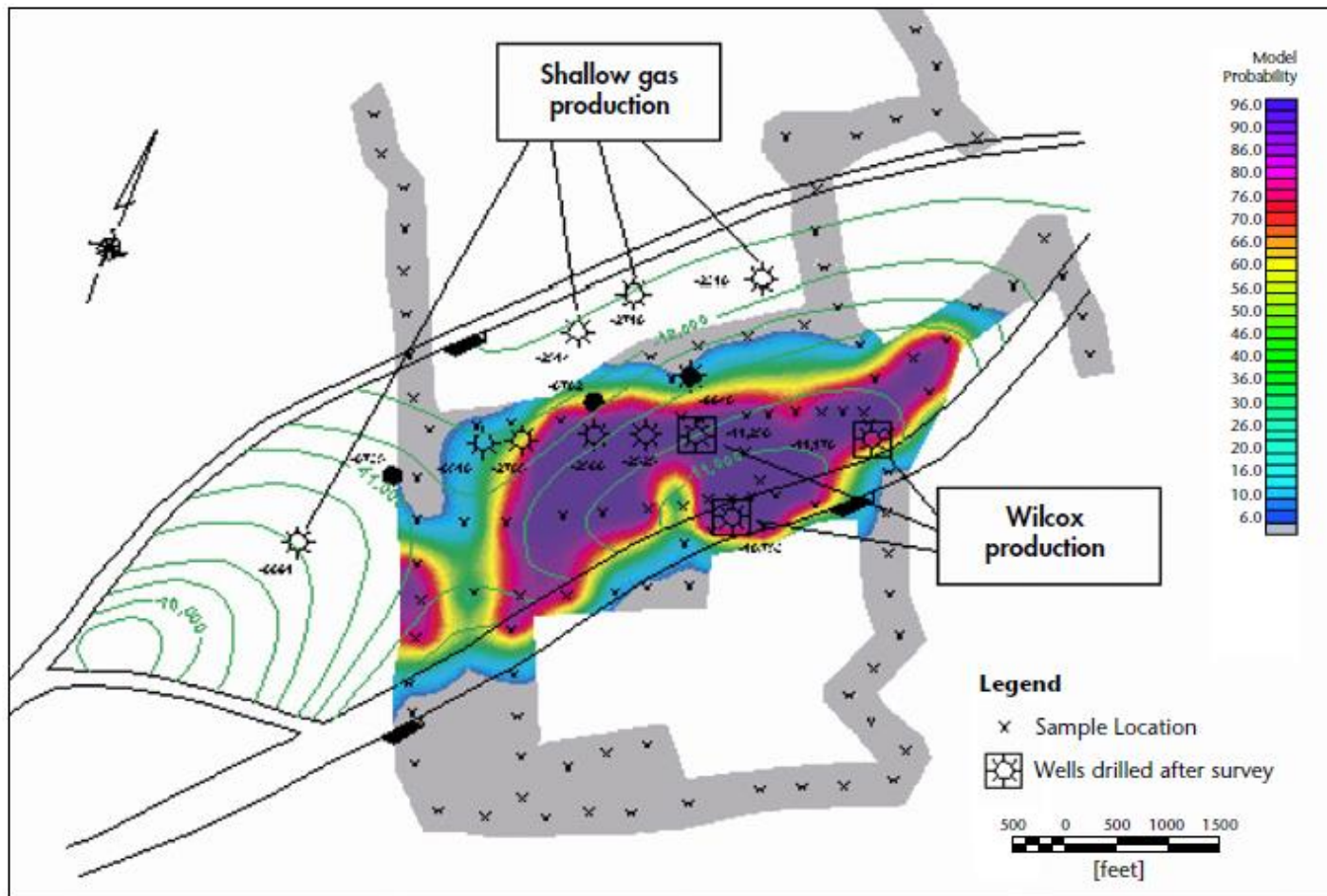
**Náhodné schéma** – místa odběru vzorků jsou určena náhodně, většinou respektující zásadu rovnoměrného umístění v ploše.





# Schéma vzorkování

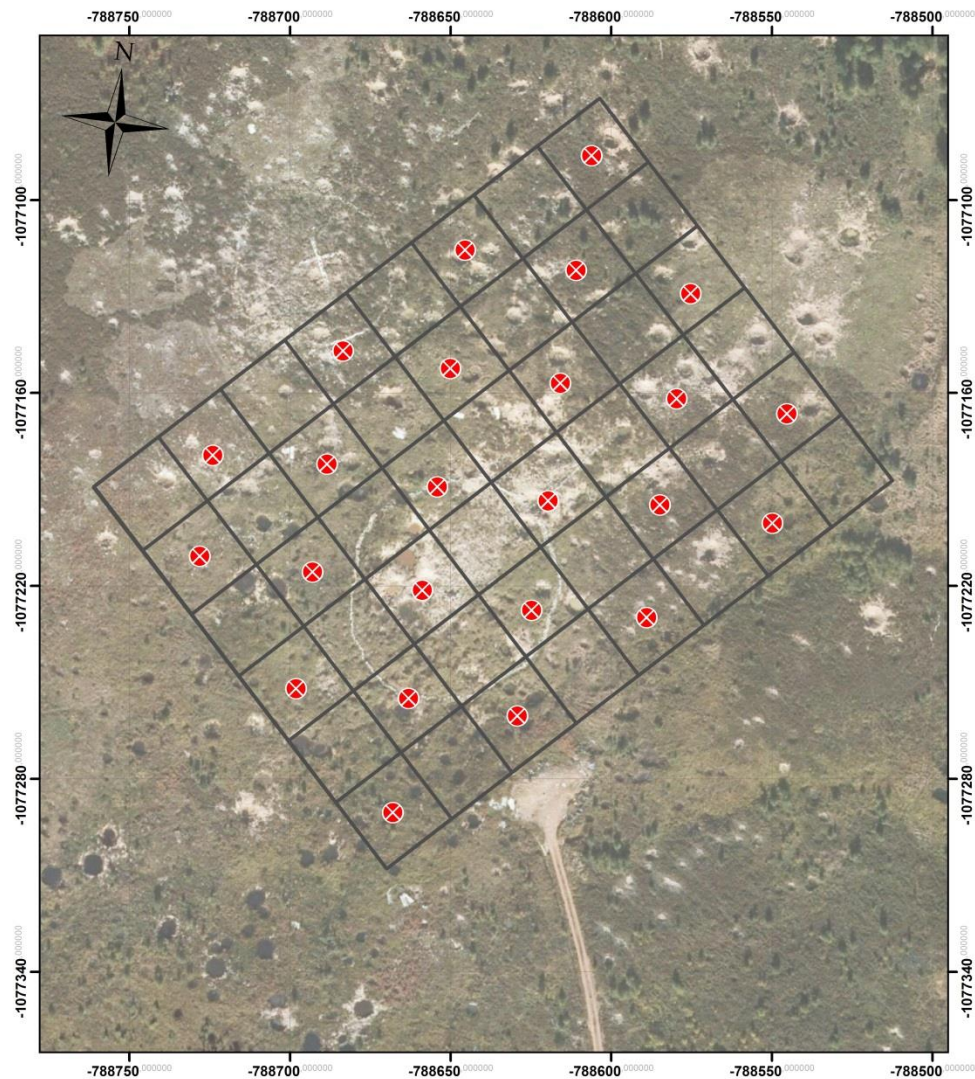
**Utříděně náhodné schéma** – zájmová lokalita je rozdělena na několik oblastí, v každé je uplatněna náhodná lokalizace vzorku. Utřídění umožňuje zachytit předem identifikovatelné odlišnosti, které by mohly v náhodném nebo systematickém vzorkování vypadnout.



# Schéma vzorkování

## Systematické schéma

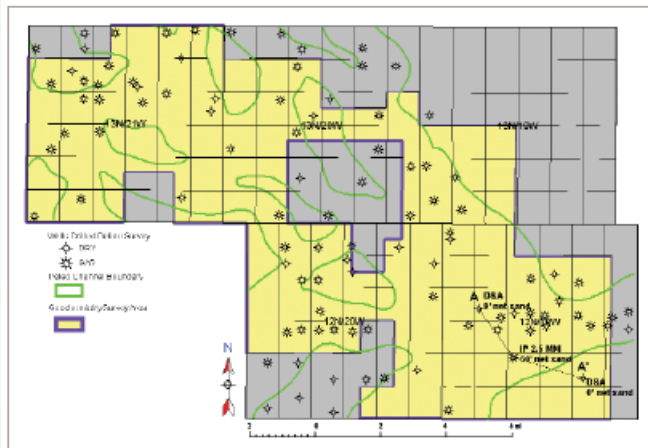
– je založeno na vytyčení pravidelné vzorkovací sítě. Ta může být liniová, hvězdicová, trojúhelníková, čtvercová, hexagonální, vzorkování podél linie apod.



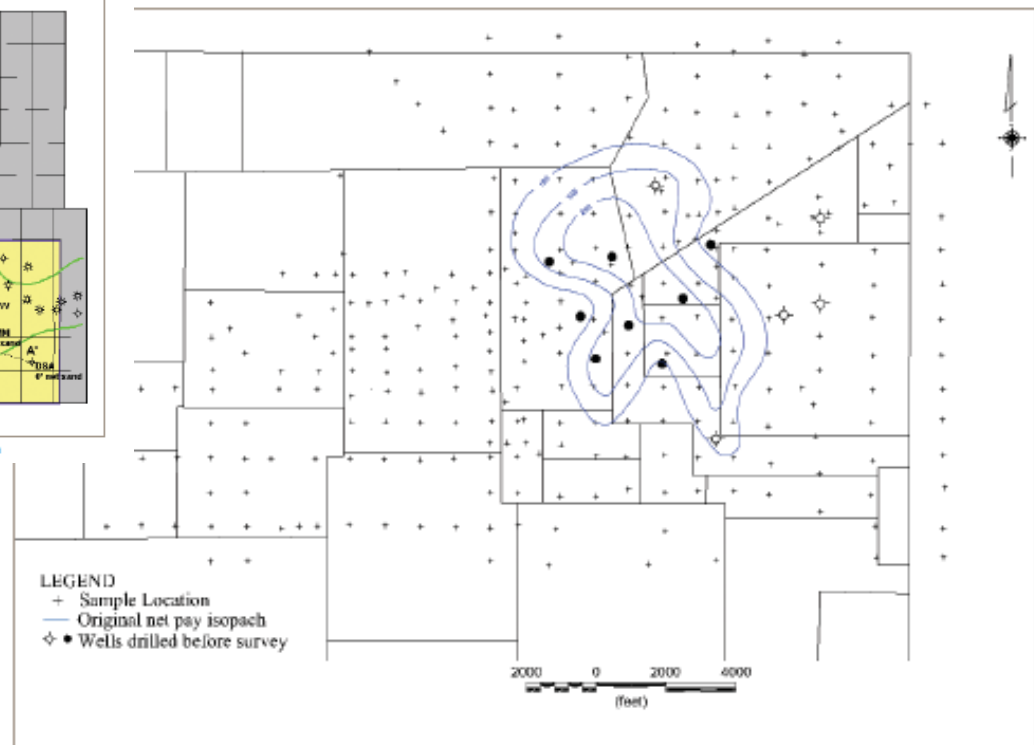
# Schéma vzorkování

**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.

