

# **Analytická chemie životního prostředí – organické polutanty**

Jana Klánová

klanova@recetox.muni.cz

# **Analytical chemistry of the environment – organic pollutants**

Jana Klánová

[klanova@recetox.muni.cz](mailto:klanova@recetox.muni.cz)

## 1. Úvod

Význam analytické chemie při kontrole znečištění životního prostředí. Zdroje a transport polutantů v prostředí. Rozptyl, degradace a akumulace polutantů v prostředí, perzistence a biokoncentrace. Specifické problémy environmentální analýzy, obecné schéma analytického postupu.

## 2. Vzorkování

Kvalita vzorku, jeho velikost a počet, strategie odběru, vzorkovací plán, odběrový protokol, konzervace, transport a skladování vzorků. Techniky odběru vzorků ovzduší, aktivní a pasivní vzorkovače, atmosférická depozice, odběr srážkových, povrchových, podzemních vod, odběry tuhých vzorků, půd, odpadů, sedimentů, bioty.

## 3. Techniky přípravy environmentálních vzorků

Úprava vzorku před analýzou, extrakce tuhých vzorků (Soxhletův extraktor, automatizovaná extrakce – Soxtec, mikrovlnná a ultrazvuková extrakce, superkritická fluidní extrakce), extrakce vodných vzorků (kapalinou, plynem, na tuhou fázi), analýza rovnovážné plynné fáze.

Čištění a frakcionace vzorku (kolonová kapalinová chromatografie, gelová permeační chromatografie)

## 4. Techniky analytického stanovení

Chromatografické techniky, jejich princip, instrumentace, využití, interpretace dat.

HPLC, GC, výběr kolon, fází, detektorů, GC-MS

## 5. Postupy stanovení významných polutantů ve složkách životního prostředí

Prioritní polutanty, nové typy sledovaných polutantů, vlastnosti PCBs, PCDDs/Fs, PAHs, pesticidů, fenolů a chlorfenolů a jejich stanovení ve vzorcích ovzduší, vody, půd, sedimentů, bioty (homogenizace, extrakce, rozklad kyselinou, odstranění lipidů a interferentů, frakcionace, zakoncentrování, GC-ECD, GC-MS, HPLC).

## 6. Kvalita dat, základy QA/QC a GLP

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. Základy GLP, validace a verifikace metod, dokumentace, plány, standardní operační postupy, protokoly, uchování dat, akreditace.

## Literature:

Reeve R.: Introduction to environmental analysis

Fifield F.W., Haines P.J.: Environmental analytical chemistry

Skoog D.A., Leary J.J.: Principles of instrumental analysis

Hewitt C.N.: Instrumental analysis of pollutants

Keith L.H.: Environmental sampling and analysis

Popl M, Fahrnich J.: Analytická chemie životního prostředí

# Persistent Organic Pollutants

Resistant to chemical, biochemical, photochemical degradation

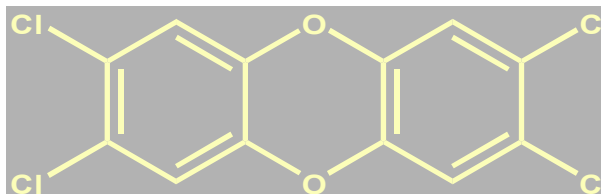
Long life-time in the environment (years)

Physical properties supporting a high degree of mobility in the environment

Can be bioaccumulated in food chains

Toxic properties at low levels ( $\text{ng-mg.kg}^{-1}$ ) or toxic metabolites

Main groups: technical chemicals, pesticides and industrial by-products



## **Sources of pollutants**

- Point sources
- Diffusive sources

# Fate of the pollutants in the environment

## - **Transport**

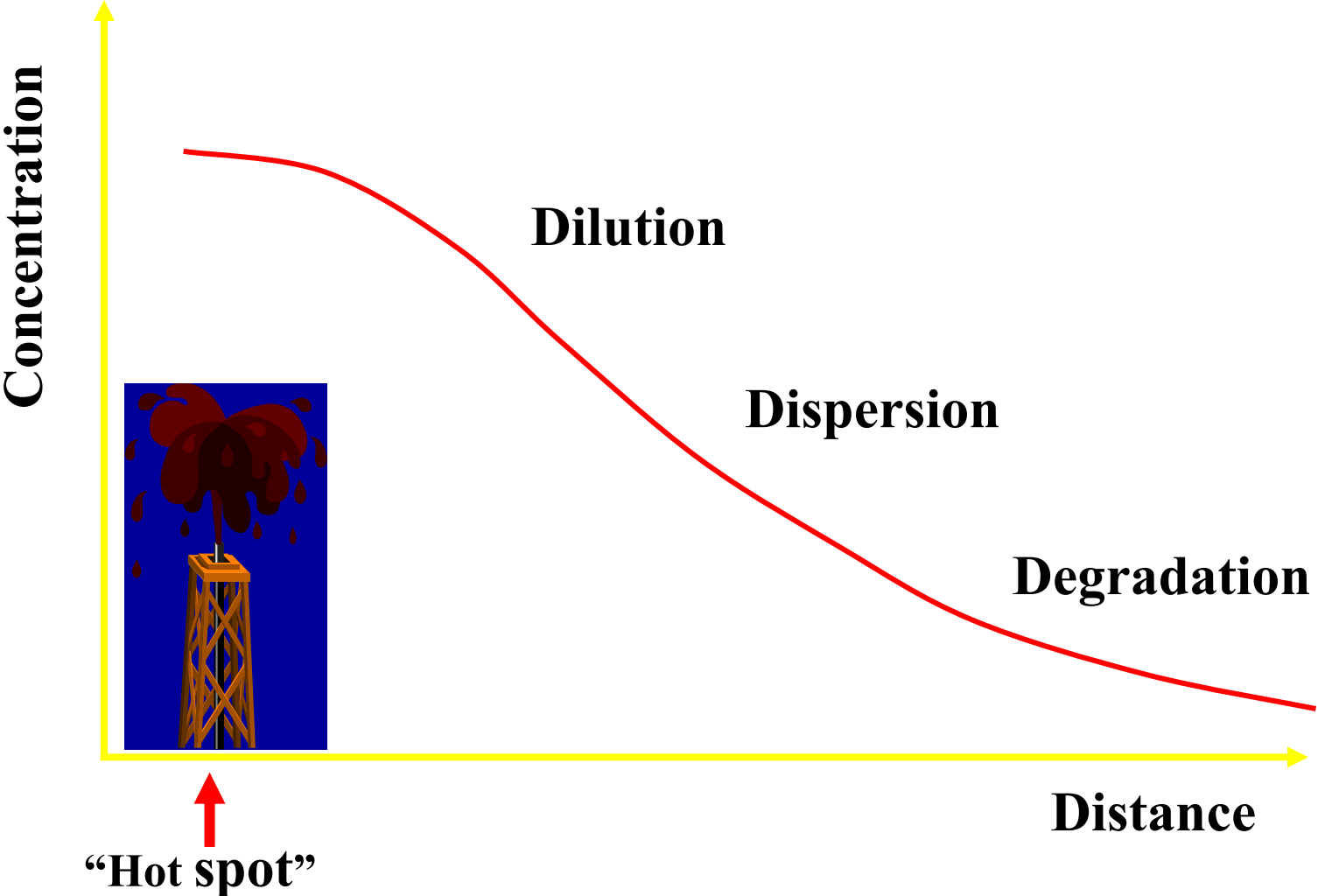
Persistent toxic substances (based on their octanol/water  $K_{ow}$  and octanol/air  $K_{oa}$  partitioning coefficients) are often a subject of the transport in the environment (within or between compartments), including a long-range transport

- **Bioconcentration** (bioconcentration factor)

- **Bioaccumulation** (bioaccumulation factor)

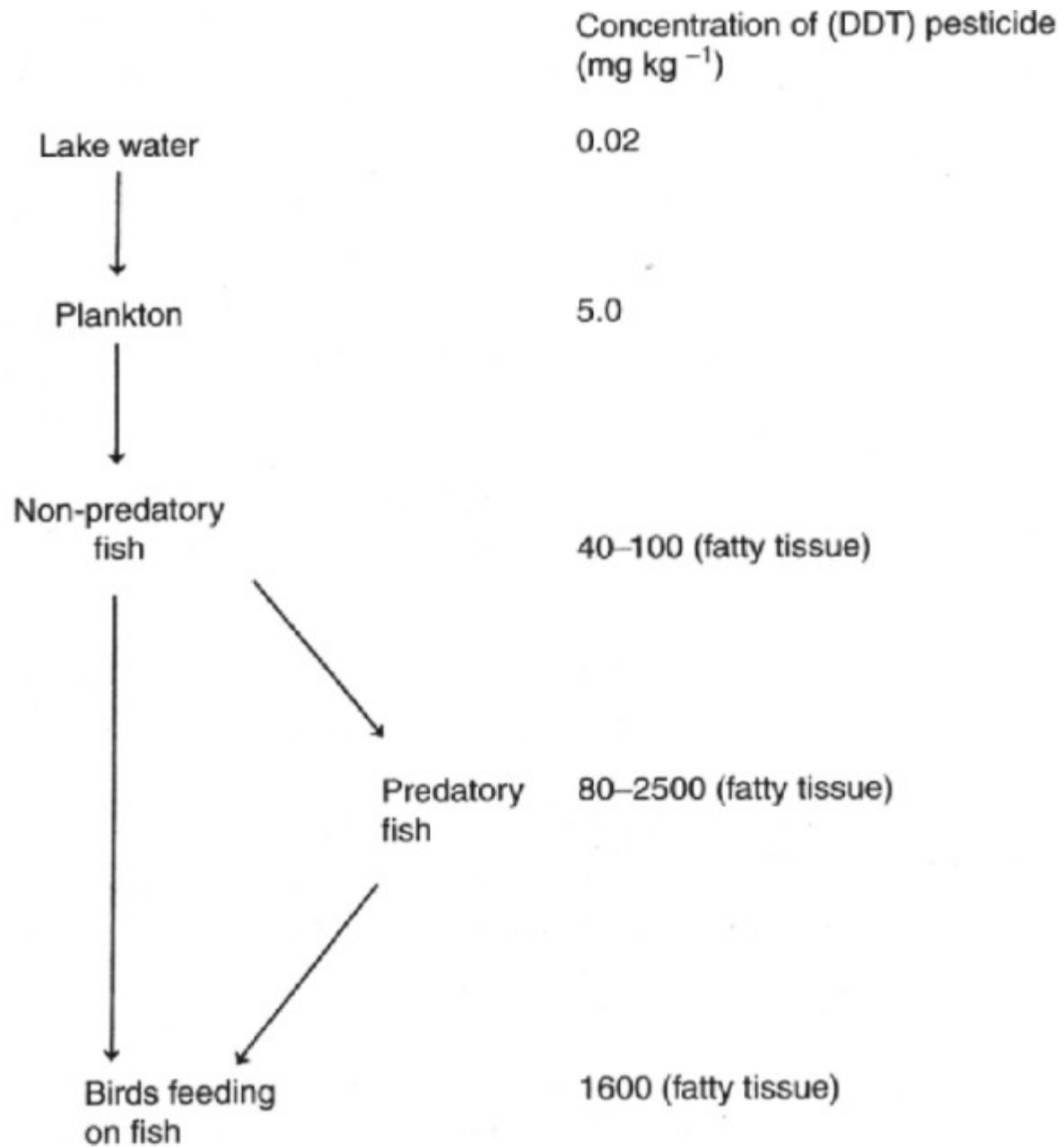
- **Biomagnification** (between the trophic levels of the foodchain)

# Typical pollution gradient

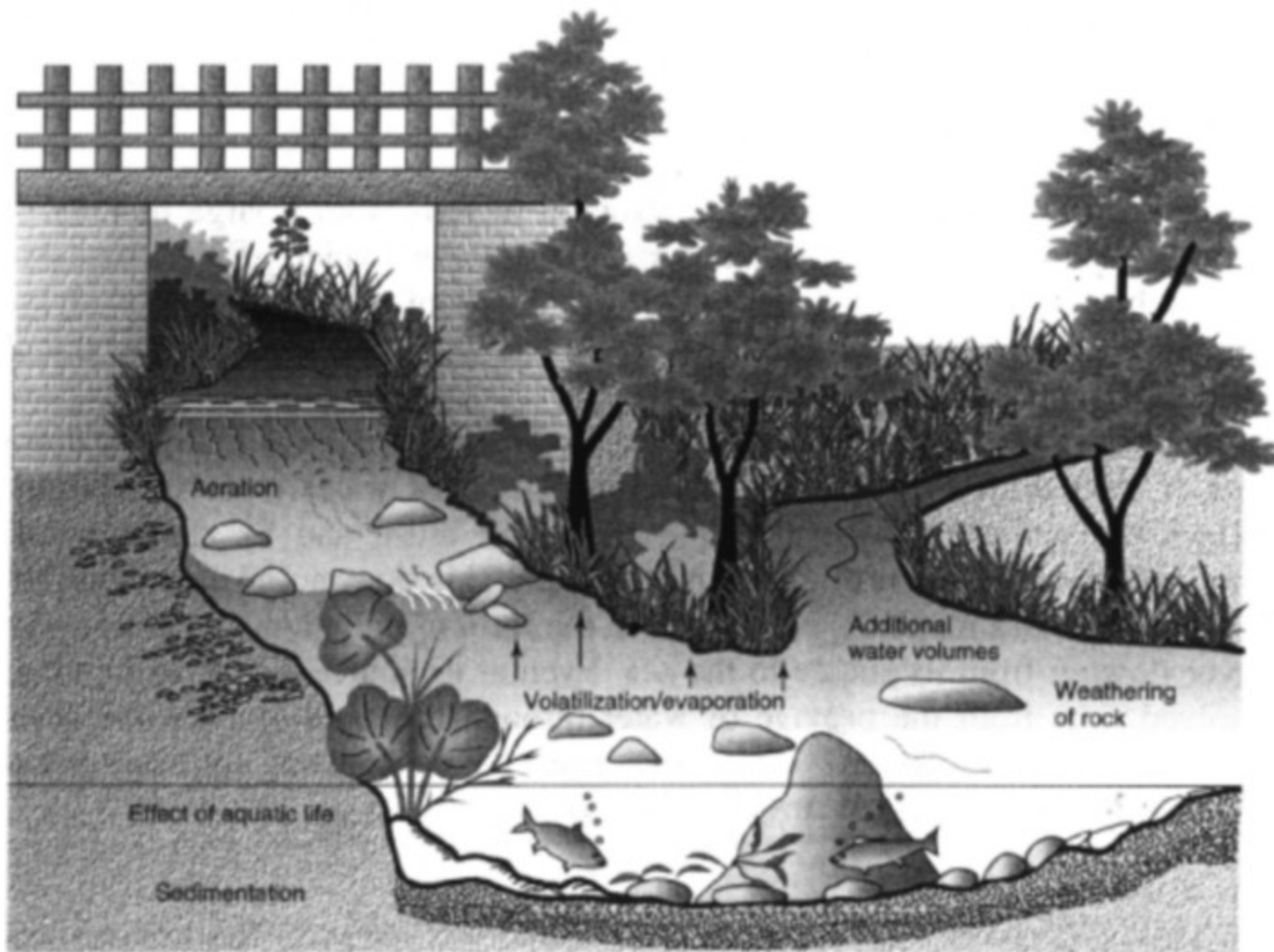








**Figure 2.5** Illustration of a typical food chain.

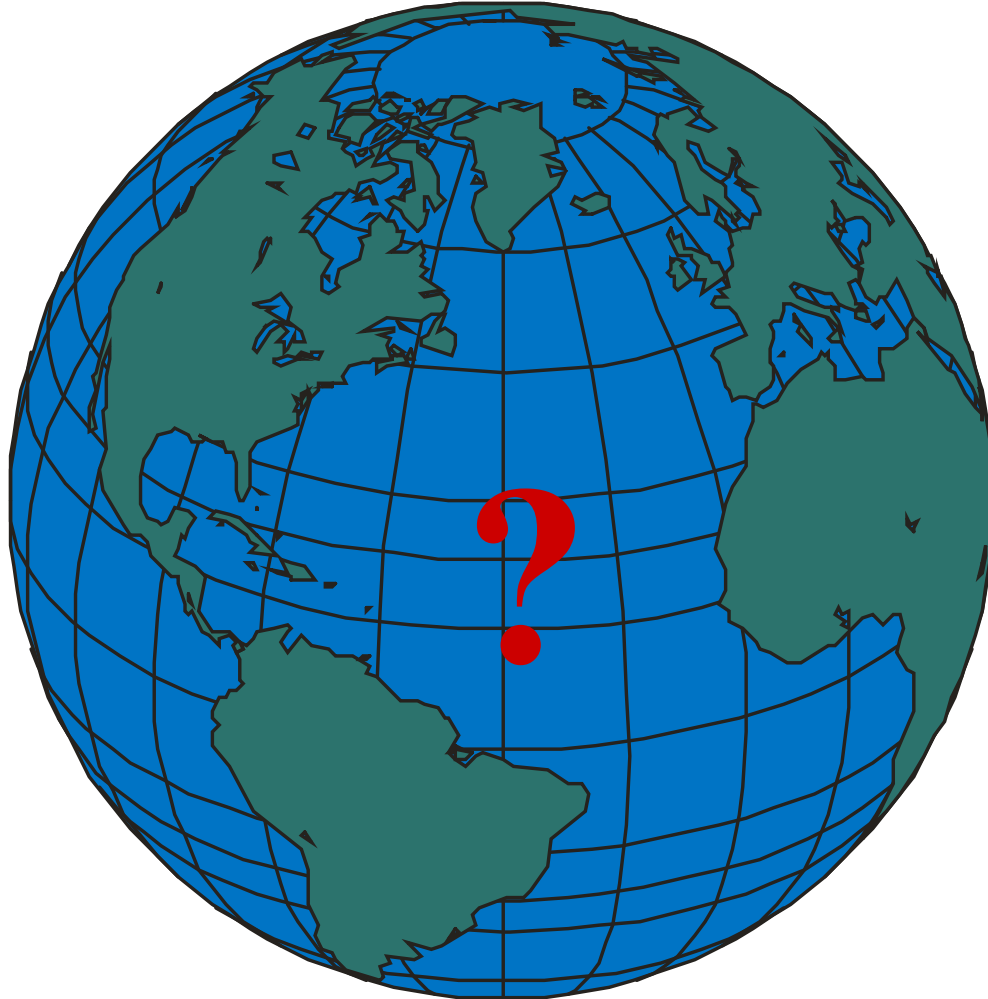


**Figure 3.2** Natural processes affecting river composition.

# Global monitoring



# Integrated monitoring of PTS



**A comparison of the contamination  
on the regional and local levels, a trend determination** <sub>13</sub>

# **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants**

UNEP Chemicals/GEF

„Regionally-Based Assessment  
of Persistent Toxic Substances“ a global inventory

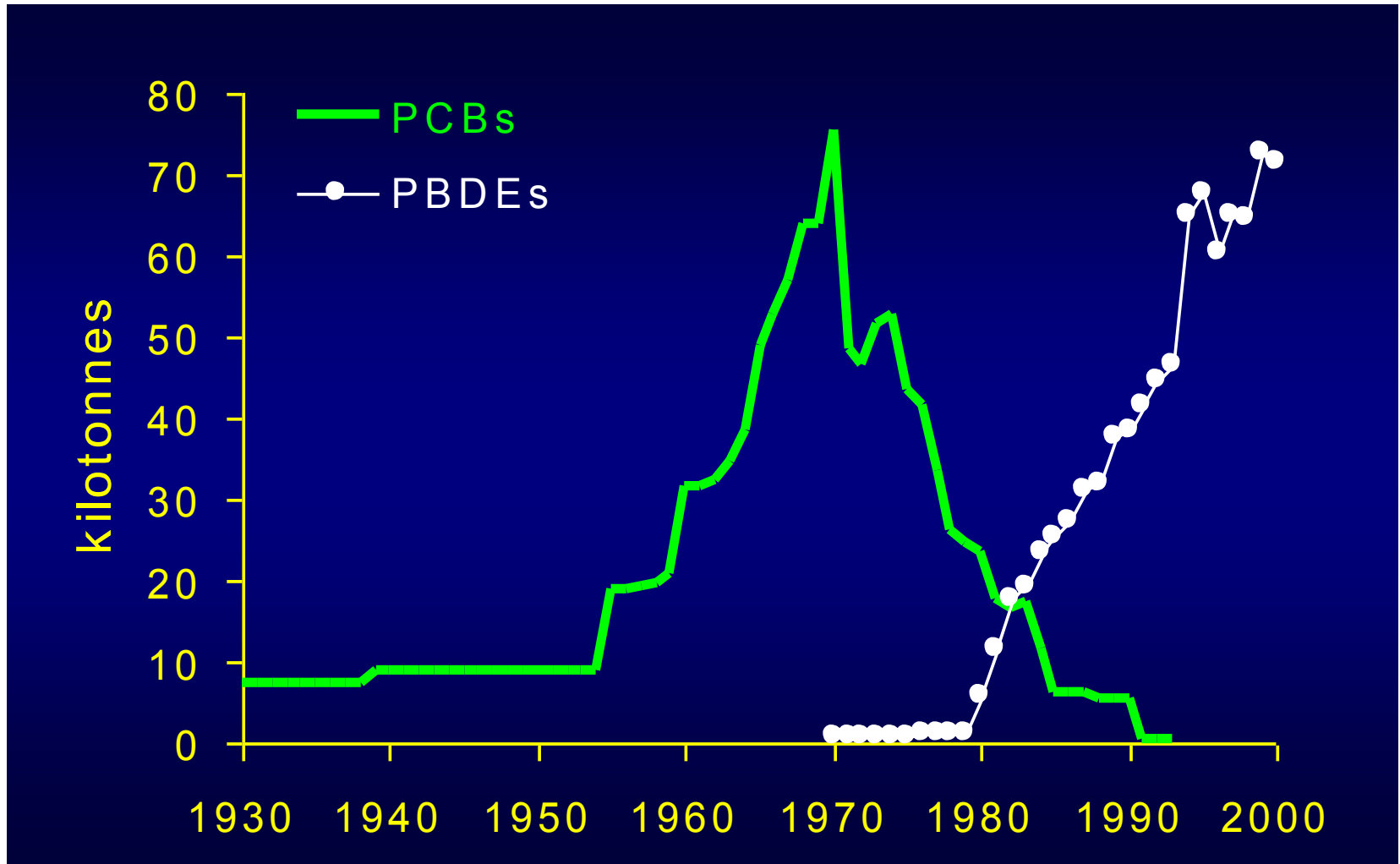
GEF/UNIDO Project

„Enabling activities to facilitate early action  
in the implementation of the Stockholm Convention  
on Persistent Organic Pollutants (POPs Convention)“

# What do we need to evaluate ?

- a source reduction
- an exposure reduction
  - of humans
  - Of susceptible biota
- an effects reduction

# Temporal trends



PBDEs: Anna Palm (Pers. Comm.) PCBs: Breivik et al (2002)



# Global monitoring of PTSs

WHO : Global Environmental Monitoring System, and GEMS/Food includes some PTSs

WMO : Global Atmospheric Watch where PTSs are measured

UNEP : Global Monitoring Programme for the 12 POPs in the Stockholm Convention is planned

# Global POPs Monitoring Network

UNEP Workshop on Development of a Global Monitoring Programme to Support the effectiveness Evaluation of the Stockholm Convention

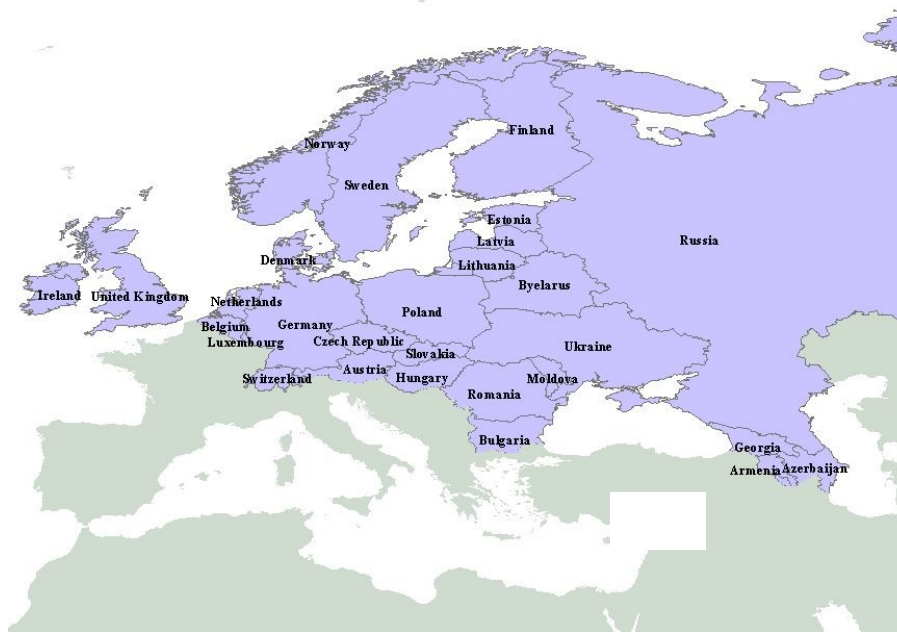
UNEP Chemicals, 24-27/03/2003, Geneva, Switzerland

**Ambient air** (super stations, passive samplers)

**Wildlife** (region specific – bivalves, fish, bird eggs and marine mammals)

**Human milk**

# Regional approach



## Regional Report - Region III - Europe

Final Regional Report was prepared by Regional Team III – Europe  
and group of regional experts

# Regional monitoring programmes

UN ECE Convention on Long Range Transboundary Air Pollution – POPs Protocol - includes the measurements of several PTSs in the air

EMEP Activities

AMAP collects data on PTS levels in the Arctic region

Marine conventions in Europe (OSPAR, Helsinki, Barcelona and Bucharest Conventions) collect data from the marine environment

The Water Framework Directive demands a large amount of new data to be produced in EU

DG Environments initiative "Health and Environment"

# Monitoring

- is a long-term consistent observation or measurement of precisely defined indicators well described in the space and time
- is performed in the monitoring network representative for the region
- consists of the observations and measurements, evaluation of the current status, changes as well as future perspectives.

Environmental monitoring is at the very beginning of the **environmental information chain**:

- it is the basis of environmental data collection,
- environmental reporting and environmental research,
- the basis of understanding of environmental problems and trends.

## **Monitoring programmes** should

- be developed in accordance with the demands of the current legislature
- monitor the efficiency of the strategic documents such as international conventions and protocols or national measures with respect to the environment

## **Monitoring outputs**

- evaluation of the exposure within systems
- evaluation of the human and ecological risks
- support of decisions
- changes in economic practises, legislature, operation and strategies
- determination of efficiency of accepted measures, funding, etc.

**Environmental monitoring** is therefore a powerful tool for

- supporting a decision-making
- enforcing policy decisions
- assessing compliance with policy regulations and objectives.

These programmes are essential in identifying **subsequent measures**.

The crucial elements in the development of the monitoring program are the measurement **methods and standards**.

Is monitoring only a routine procedure or it can be used as **a tool for study of environmental processes** ?

# Measurements of substances in the environment

**Screening** - is it possible to detect the substance in environmental samples?

**Survey** - how big is the problem?

**Monitoring** - long-term measurements of the temporal trends  
and/or  
- large scale measurements of the spatial distribution

**Modeling** - where is the substance ?



# Harmonisation of monitoring programs

It is important that data from different sources are comparable for the same parameter

Intercalibration of the analytical laboratories requires significant efforts

Various approaches of existing monitoring programs represent currently the major problem (various matrices, frequency, sampling procedures, etc.)

**Local – national – regional – global** levels

## **Continuous analysis is required to develop a functional monitoring program for the evaluation of the chemical contamination of the environment**

- problem definition
- survey for determination of the extent of the problem
- development of the optimal analytical procedures
- evaluation of the current status and future development
- human exposures and risk evaluations
- suggestion of applicable measures
- legislation for efficient evaluation
- monitoring for the effectiveness evaluation of the measures

## Specific problems of environmental analysis

- wide range of concentrations and properties of analytes
- limited stability of the matrices and analytes
- non-homogeneity of the samples
- application of advanced methods of extraction from environmental matrices
- monitoring on the levels close to the detection limit  
(trace and ultratrace analysis)
- risk of secondary contamination
- costs of instrumentation, chemicals, standards

## General scheme of analytical procedure

- **sampling**
  - conservation
  - transport
  - storage
- **sample preparation**
  - extraction
  - clean-up, interferent removal
  - fractionation
  - concentration
  - derivatization
- **analytical procedure**
- **data interpretation**

## Sampling

- initial stage
  - selection of analytes
  - selection of sampling sites
  - number of samples, sampling frequency
  - sampling methods and strategy
- quality assurance
  - representative samples
  - sufficient size
  - stability
- optimal data value : cost ratio

## Quality assurance

- **sufficient documentation** (number and code of the sample, sampling site, date and time, site-specific information, meteorological data, responsible person, sampling methods)
- **preservation of the sample quality** (inert containers, immediate transport, proper storage, cooling, freezing, lyofilization, analysis)

# Air sampling

Air is a key medium - responds quickly to sources

Air concentrations fluctuate widely in the space and time

Various concentrations in the gas/particulate phases - compromise over the sample time/volume/technique

Short-term sampling/bulking ?

## **Air sampling**

- ambient air
  - permanent gases
  - volatile compounds
  - particules
- indoor air
- working environment
- emissions
- imissions



# Air sampling

**Emissions** (chimneys, ventilations)  
continuously



**Ambient air** (environmental levels)  
sampling point, frequency



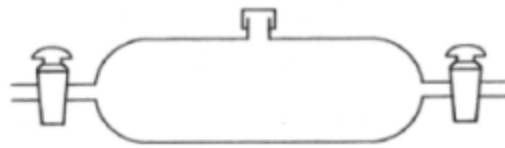
# Meteorological parameters are crucial for the air sampling

temperature  
atmospheric pressure  
relative air humidity  
sun irradiation  
precipitation  
wind velocity  
wind direction  
precipitation



## Air sampling techniques

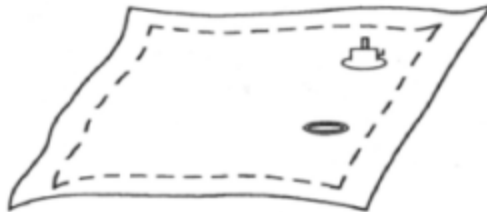
- sampling of the volatile compounds using a fixed volume container (canister, gas-tight syringe)
- absorption of the gas in solution (container with the absorption liquid, absorption liquid impregnated filter – the volume calibration is a necessity)
- gas sorption on various sorbents (detection tubes with activated carbon, silica, polymers, denuders – not for the aerosols)
- particule sampling (high volume sampling using the quartz and polyurethane foam filters, respirable -  $< 5\mu\text{m}$ - fraction sampling cascade and cyclone impactors, VAPS universal sampler)
- passive samplers (PUF, XAD, semipermeable membrane)



Sampling bulb with septum



Evacuated sample container



Sampling bag



Gas-tight syringe



Gas sampling loop

**Figure 6.16** Some examples of the equipment used for gas sampling.

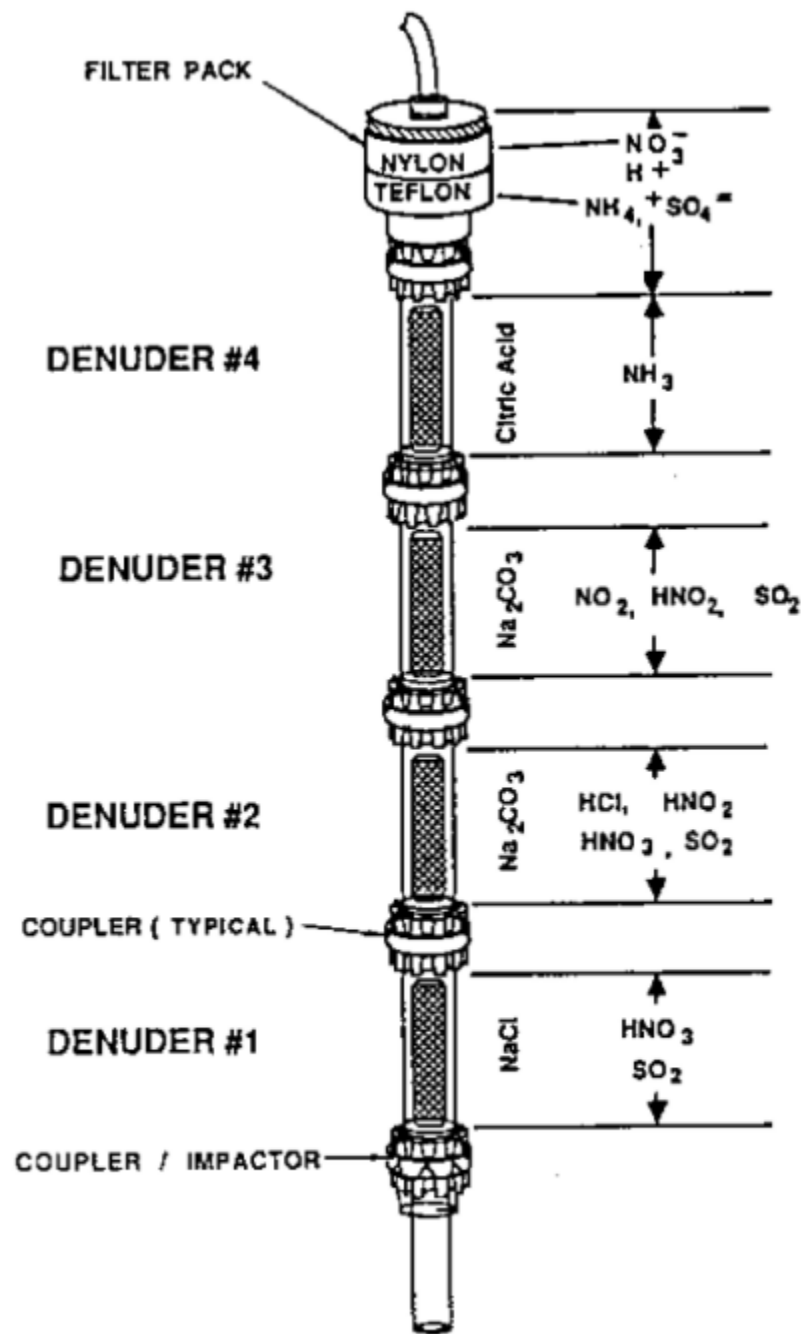


Figure 1. Schematic View of Annular Denuder Showing Species Collected

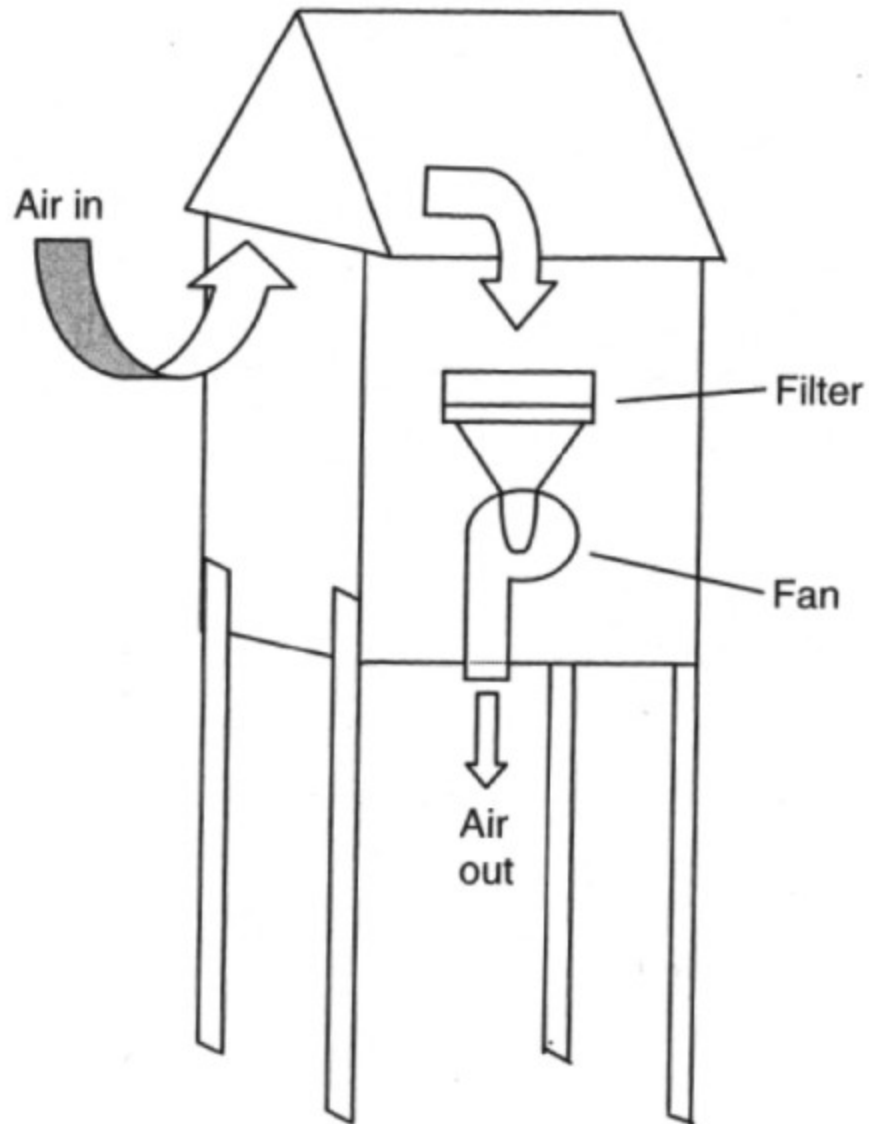
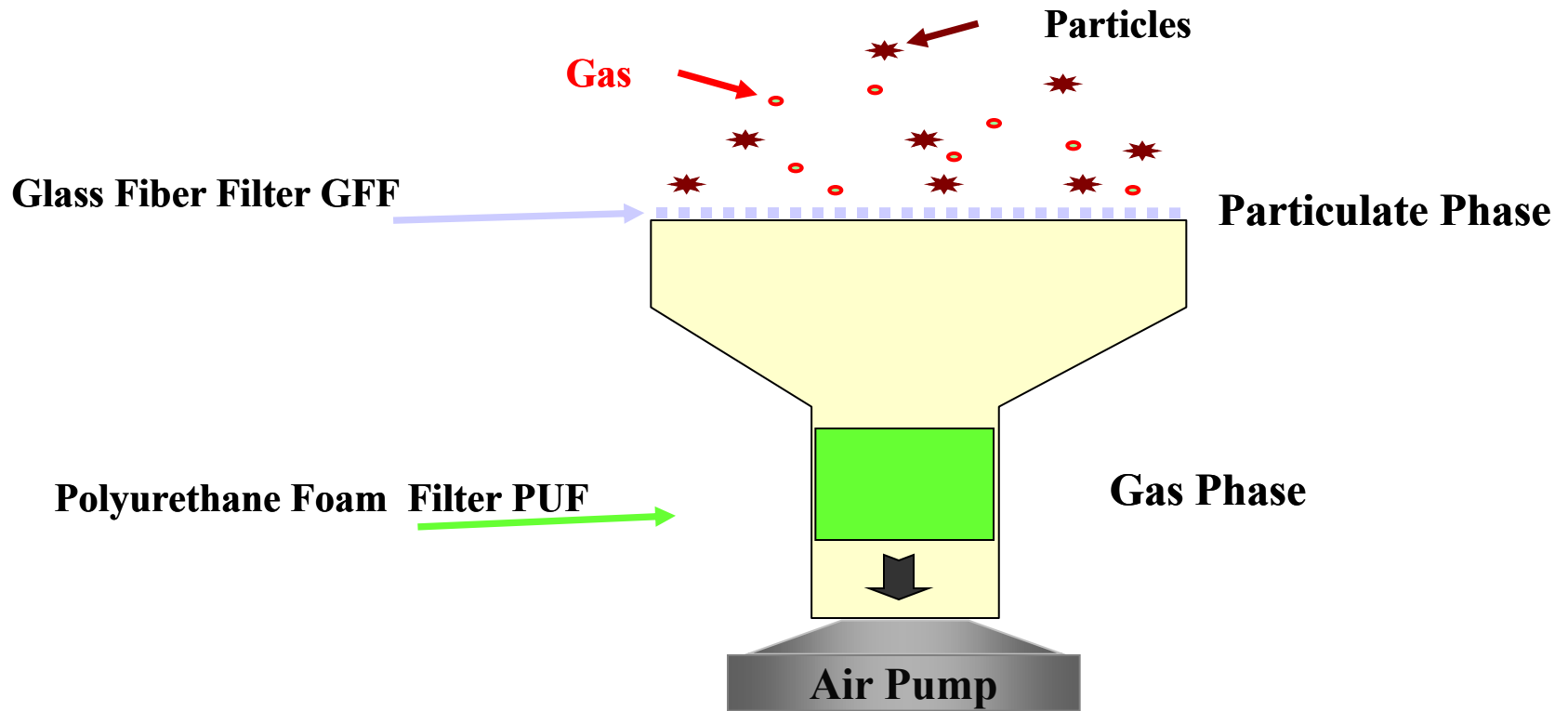


Figure 7.1 Schematic of a high-volume sampler with shelter.

# High volume samplers for active POPs sampling



# Sampling Techniques



**High-Volume sampler**



## Active sampling

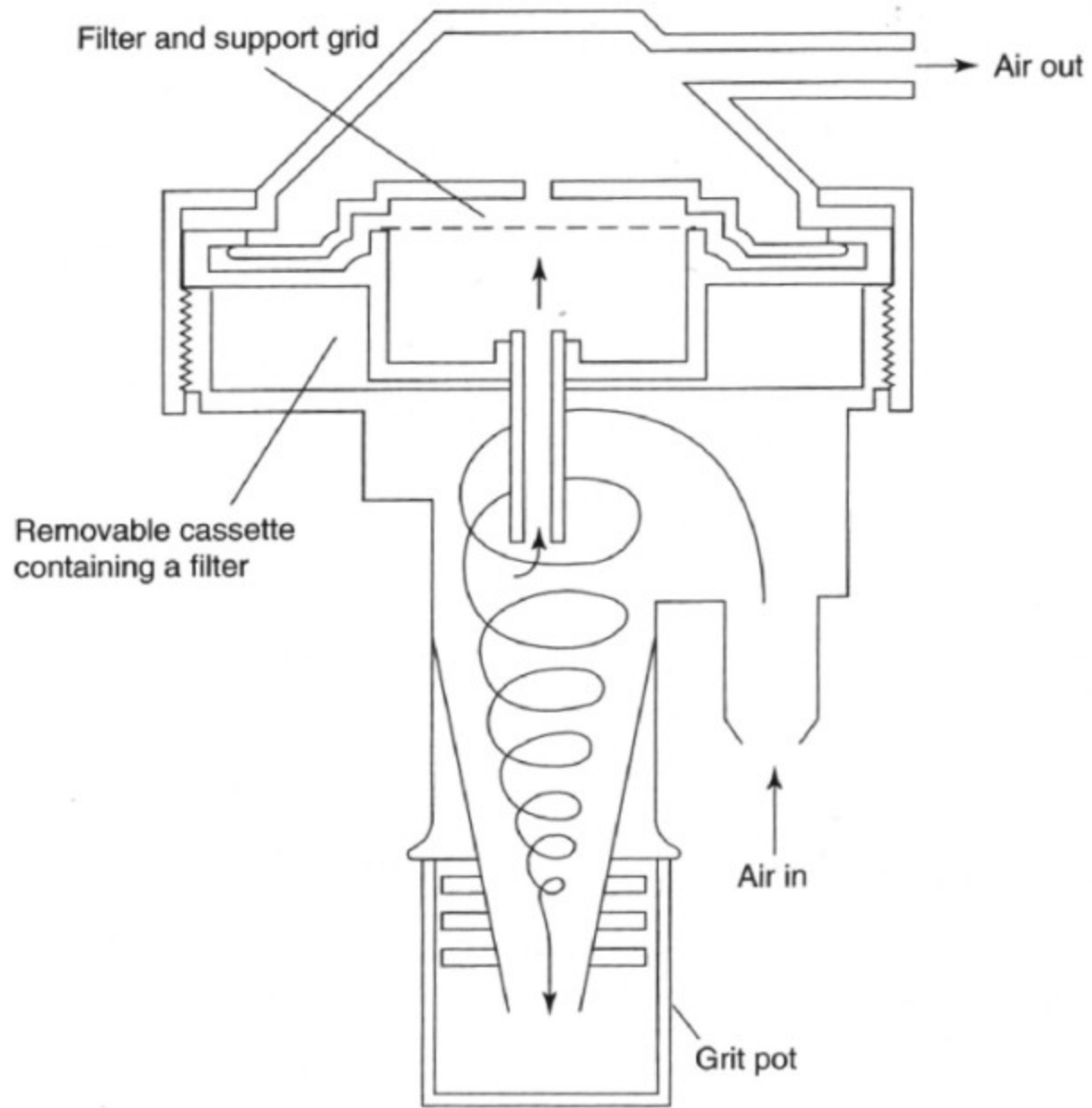


**Active sampling** – cost, training, power, supporting meteo data

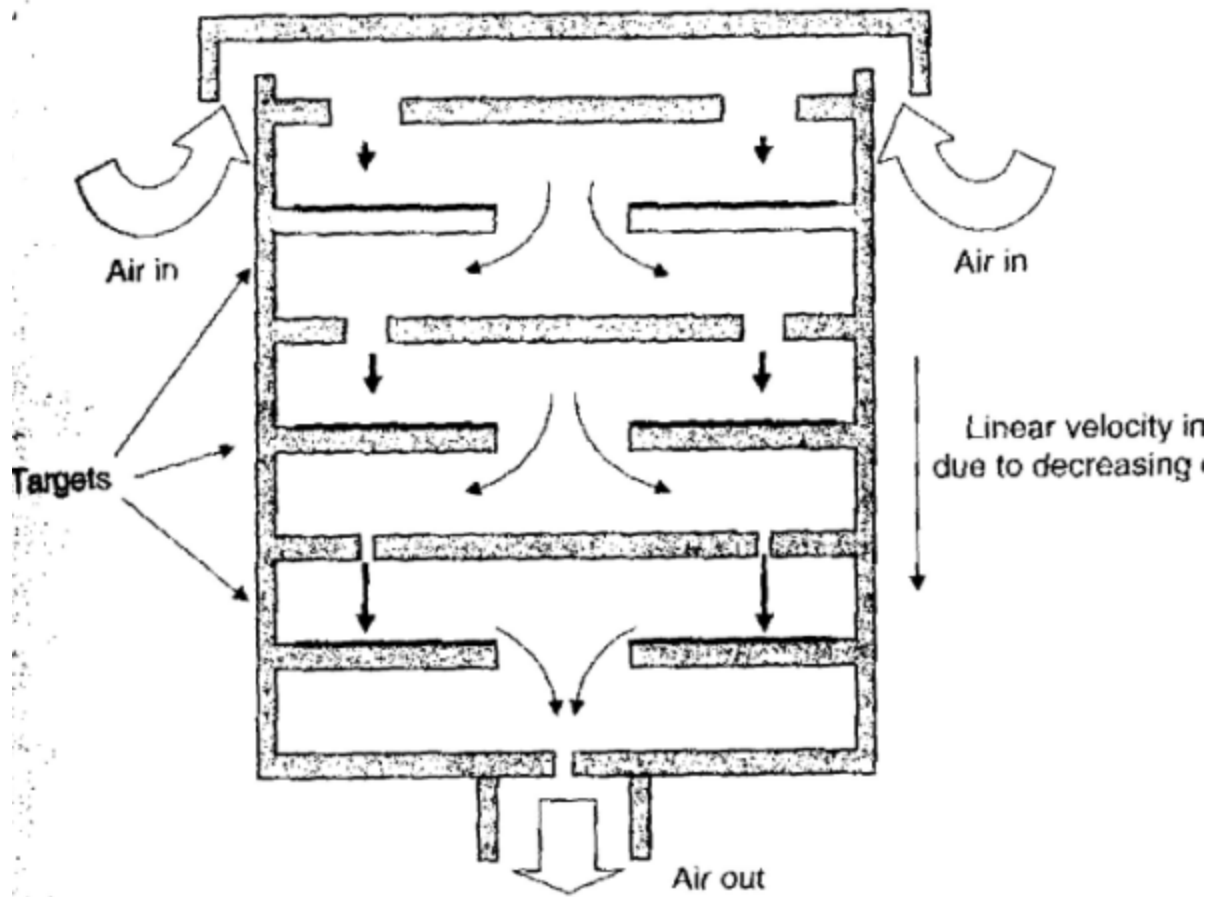
Establishment of the regional ‘**super stations**’?

# Dust aerosols samplers

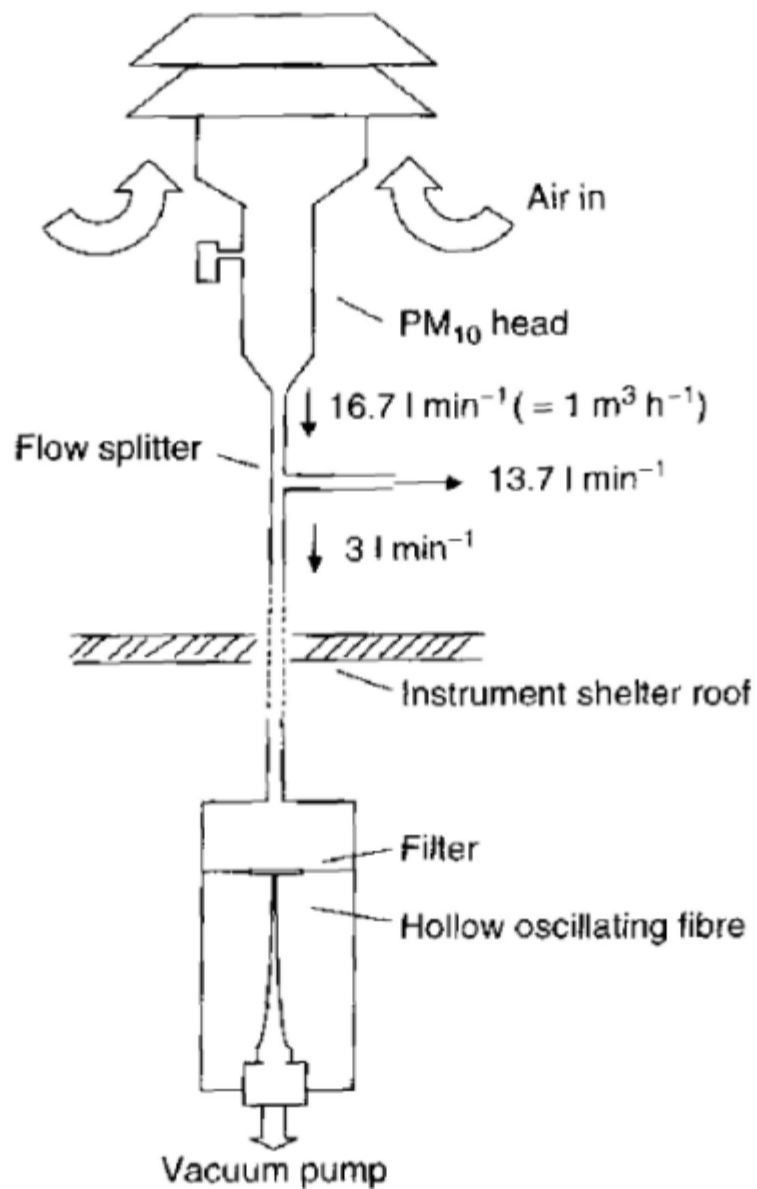




**Figure 7.2** Schematic of a cyclone elutriator.



**Figure 7.3** Schematic showing the operation of a cascade impactor.

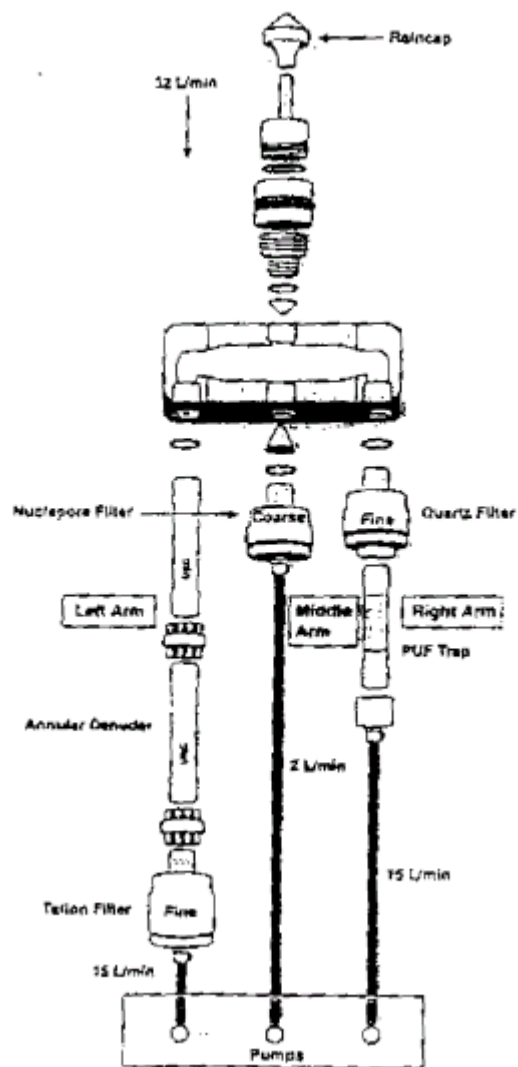


**Figure 7.6** Schematic of a tapered element oscillating microbalance with PM<sub>10</sub> head.

# Samplers of PAHs from PM10 fraction



### Vzorkovač VAPS - funkční schéma



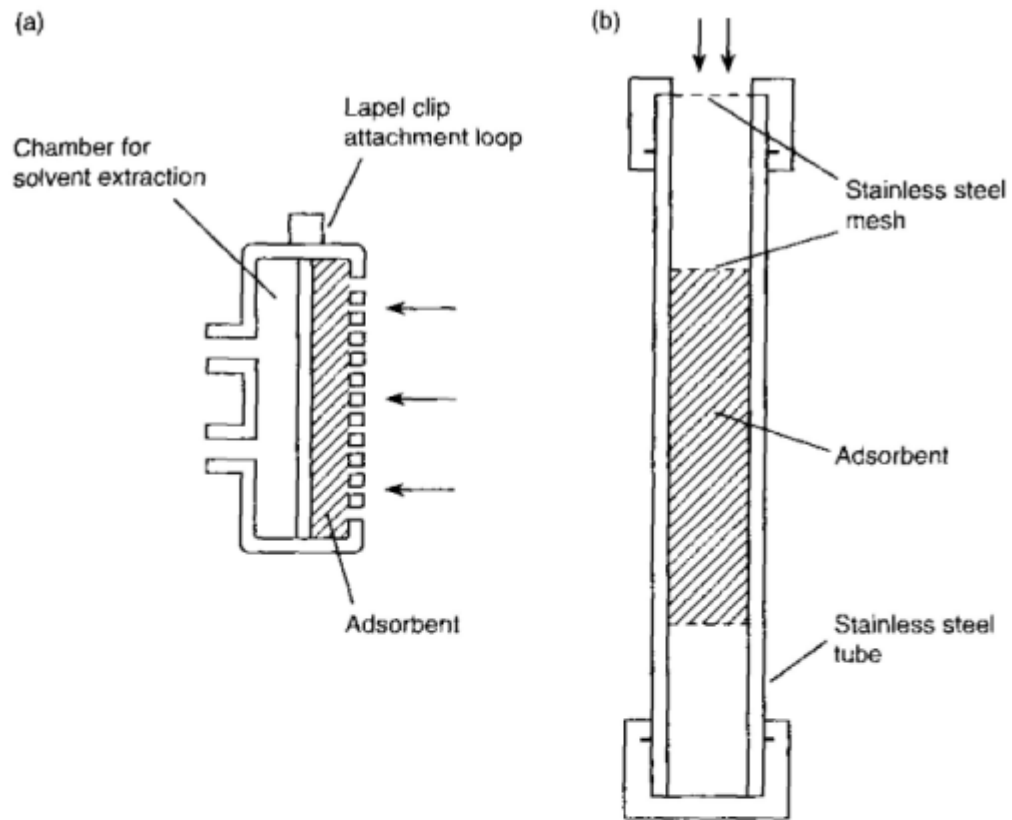
## **Passive sampling**

**This technique provides a cheap and powerful tool for obtaining detailed spatially and temporally resolved data and evaluating the trends.**

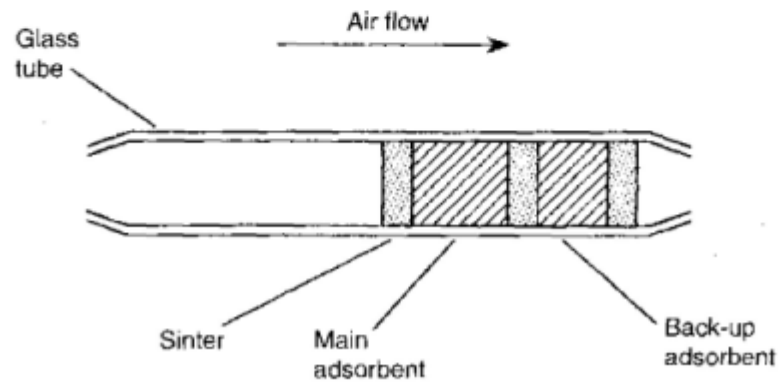
**A number of exciting developments have been made in this field in recent years; the feasibility of passive samplers has been demonstrated for the local, national and regional scale monitoring.**





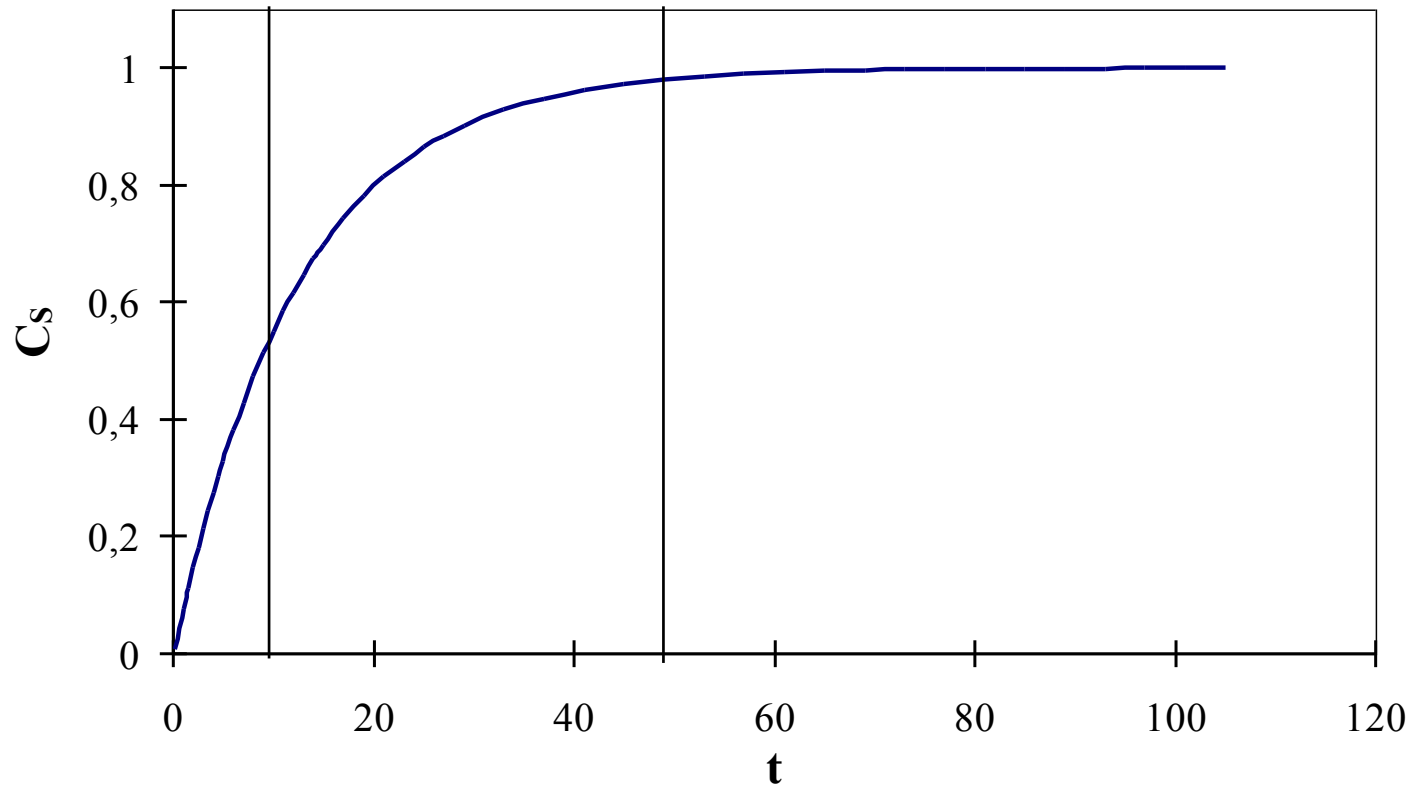


**Figure 6.7** Examples of passive (diffusion) samplers: (a) badge type; (b) tube type.



**Figure 6.8** Schematic of a typical adsorption tube used for active sampling.

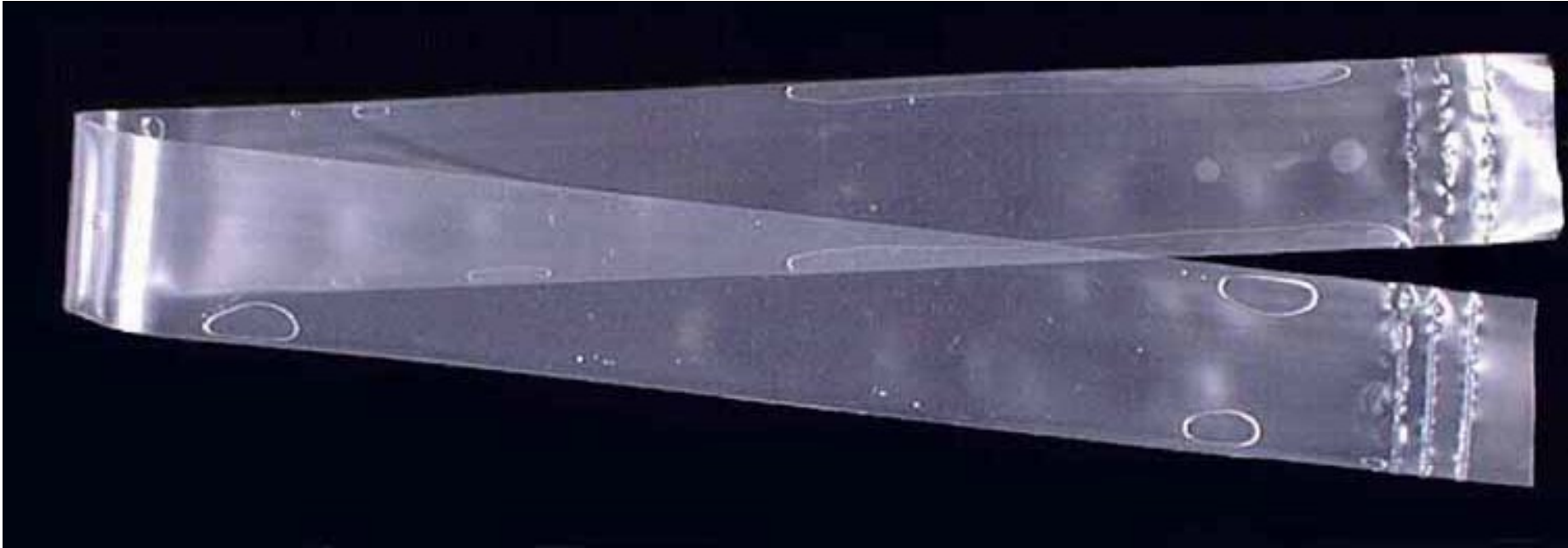
## Time dependence of the analyte concentration in collecting media



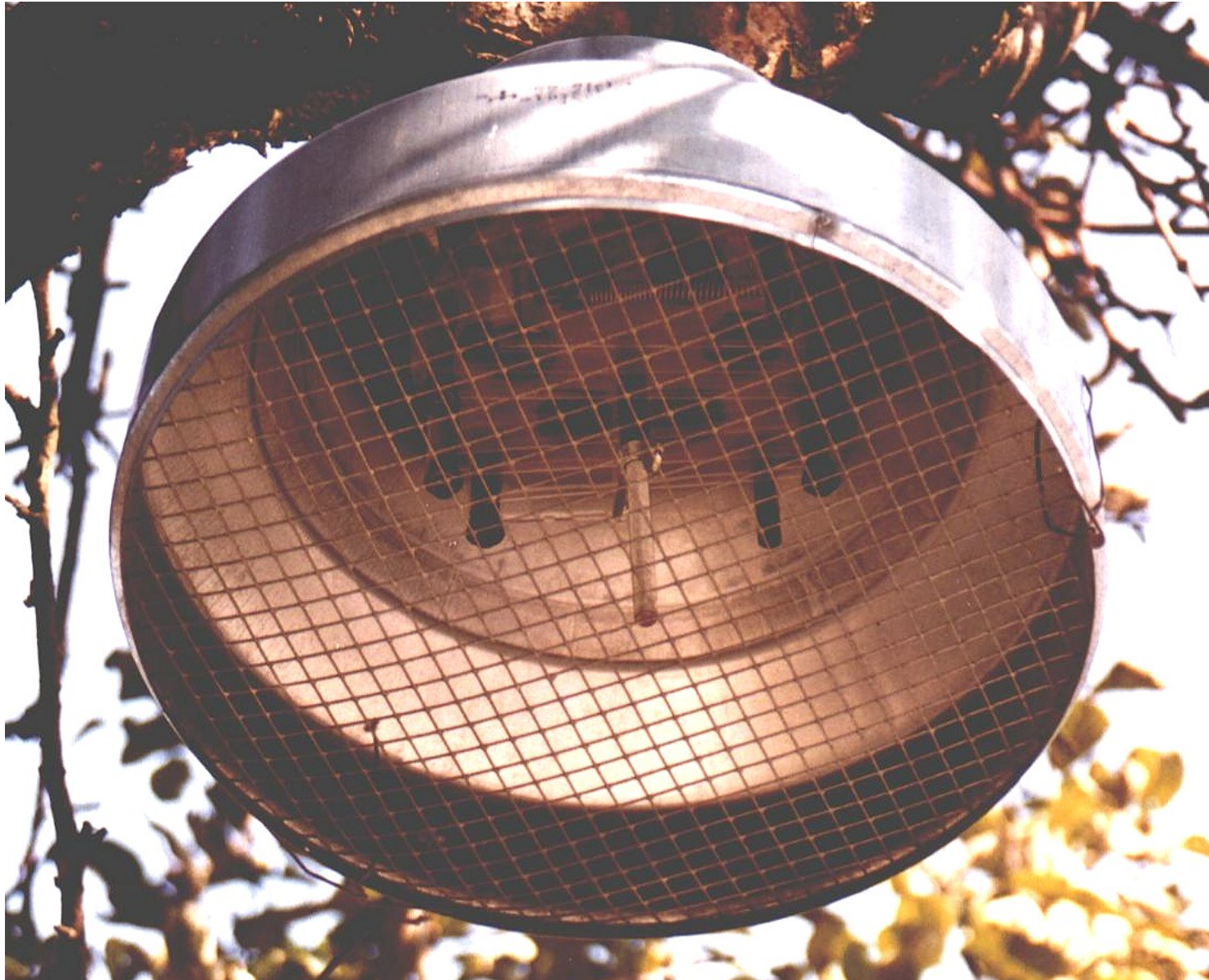
# SPMD

## Semipermeable membrane device

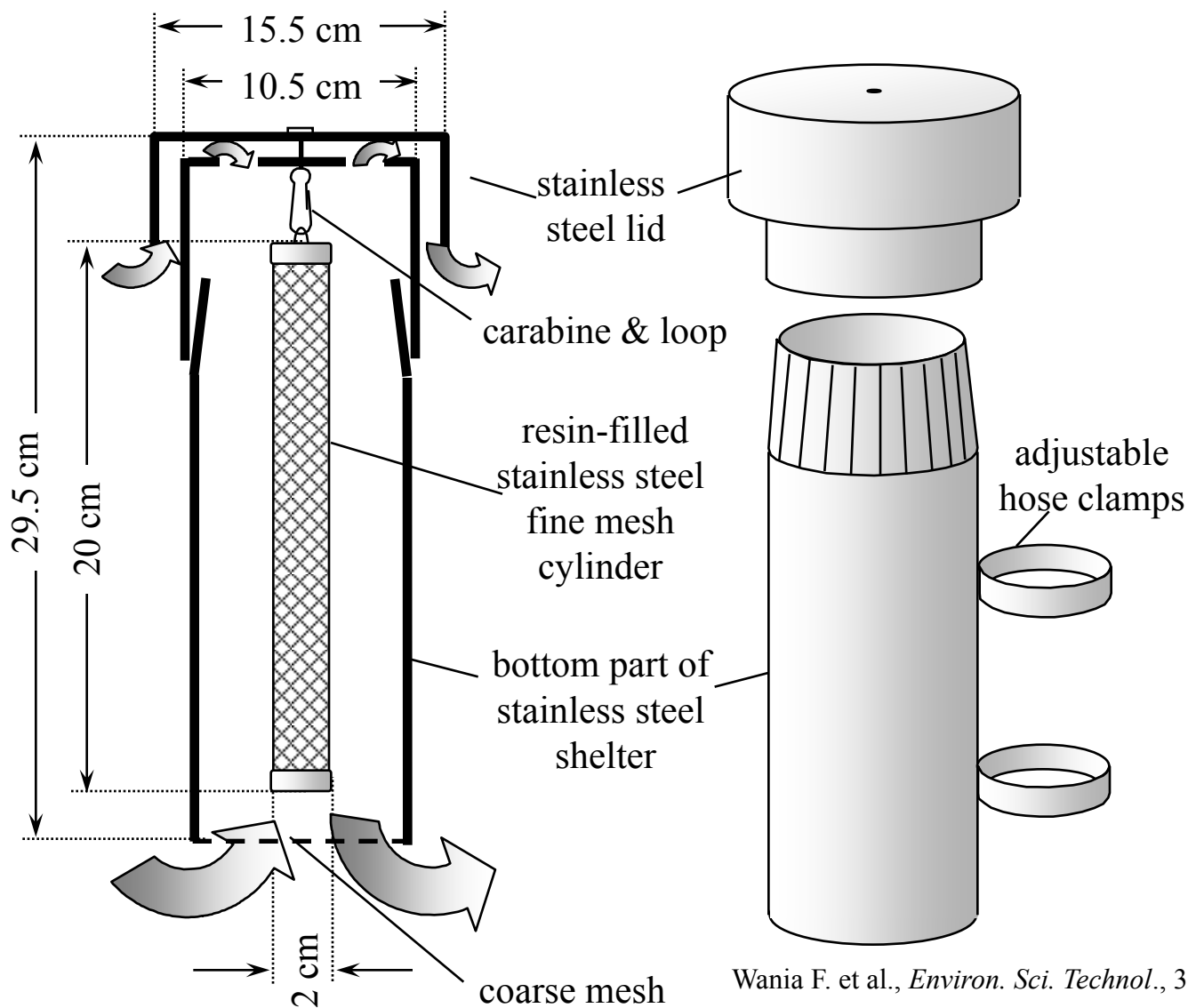
**Polyethylene, low density, thickness 75 – 90  $\mu$ m, sleeve of 91 cm \* 2,5 cm with 1 ml of trioleine**



## SPMD for air sampling



# XAD-Resin Based Passive Air Sampling System for POPs



# PUF based passive samplers



## **The advantages of passive air samplers:**

- ↪ Low cost**
- ↪ High spatial and temporal sampling resolution**
- ↪ No power supply needed**
- ↪ Easy deployment and little operator training required**

## **Their disadvantages:**

- ↪ **Current techniques are ‘semi-quantitative’, requiring knowledge of the sampling rate (m<sup>3</sup> of air sampled/day)**
- ↪ **Optimization of the sampling rates requires the assessment of meteorological parameters (wind speed, temperature)**
- ↪ **Sampling is efficient for the gas phase component, but generally poorer for the particulate phase**
- ↪ **Time to gas phase-sampler equilibrium varies between POPs**



# Selection of sampling sites

## Points to consider:

- ↪ **Potential source** of contamination (local sources, air or water transport, distance to the urban or industrial facilities)
- ↪ **Terrain** configuration – inversion valley, lowland, hills
- ↪ **Location** of sampling sites
  - height (1.5 -2 m – respiratory zone – local sources; 6-10 m – evaluation of the long-range transport
  - vicinity of sampling site – natural or anthropogenic barriers, hills, trees, buildings – traps for dust, „immission shadow“
  - surface in the sampling site – grassland is the best; sand, soil, asphalt or other surfaces are potential sources of contamination



## **Meteorological conditions** before and during the sampling

- **wet deposition (rain, snow,) – scavenging effects**
- **wind speed: low – effect of local sources, high – emissions are dispersed, effect of the long-range transport**
- **wind direction – important for selection of the sampling site**
- **temperature: high – evaporation of highly volatile compounds from the soils and other surfaces; low – effect of the local heating systems**
- **humidity: low – higher amount of dust and particles, increased sorption of contaminants; high – effect of the humidity on the sampling etc. process**



**Other – i.e. nature of dust**

# Combined samplers for PAH sampling

passive samplers



active sampler



## **Atmospheric deposition**

- wet (delivered by rain and snow, major in the clean and background sites)
- dry (sedimentation of atmospheric dust particles, prevailing in urban sites)

## **Atmospheric deposition sampling**

- wet (sampling of rain only, automatic devices)
- dry (deposition in the sampling containers is a function of the air concentration of particles and the sedimentation rate)
- sum of the wet and dry deposition (open containers)

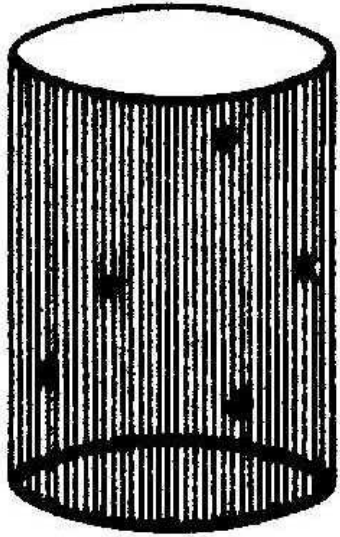
# Sampling of wet atmospheric deposition

- **Vertical deposition** – rain, snow, particles
- **Horizontal deposition** - aerosol, fog

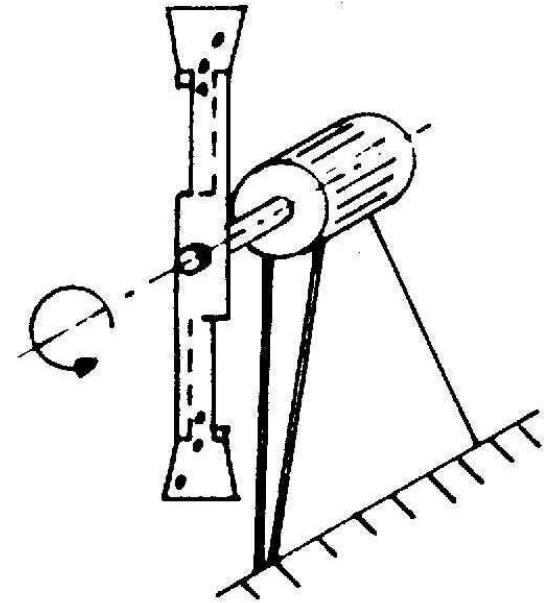
**Horizontal sampling of aerosols is the analogy to the gas phase sampling**

- **membrane filters (Sympor)**
- **flow measurement (rotameter)**
- **volume measurement (gas meter)**
- **air pump**

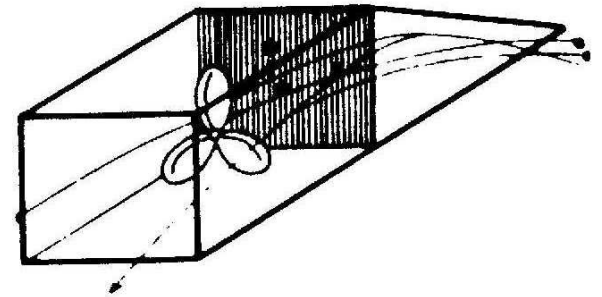
# Horizontal sampling of fog and icing



passive



active



# Fog samplers

## Passive



## Active



# Samplers for vertical deposition

## A) manual samplers





## **Samplers for vertical deposition**

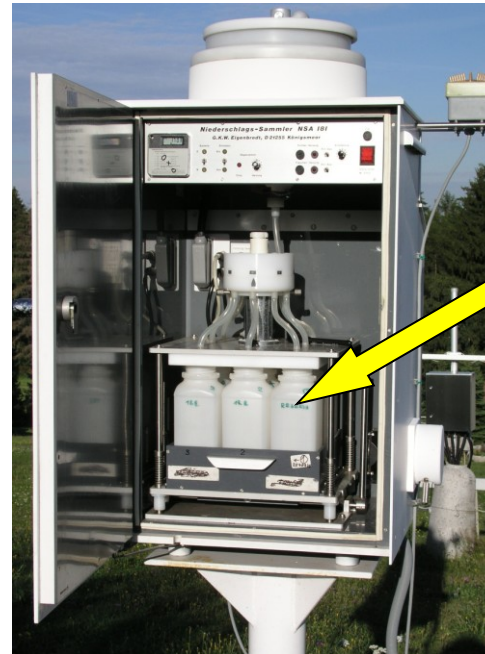
### **B) automatic samplers (dry or wet deposition)**

- Automatic switch of configuration for dry and wet deposition (sensor for the change of conductivity with the first drop)**
- Collection area 0,2 - 1,0 m<sup>2</sup> (teflon, PE, steel, glass) – a lid is closed between the sampling events)**
- Sampling reservoir of sufficient volume (bottles on carousel), inert materials, thermostat (4-10°C), sample conservation (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, chloroform)**
- Simple and robust construction, resistant to extreme meteorological conditions**

# Samplers for vertical deposition

Collective area

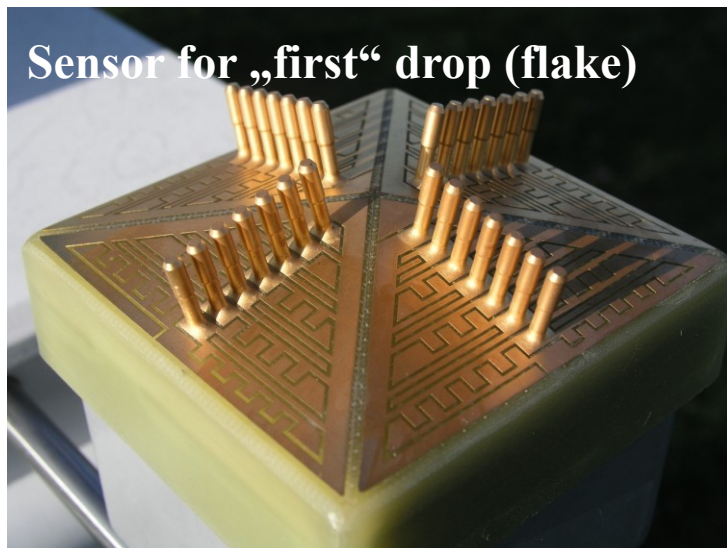
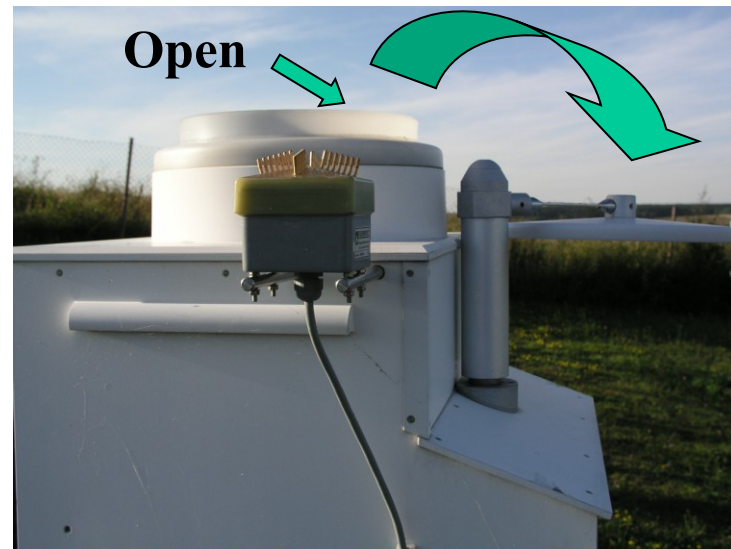
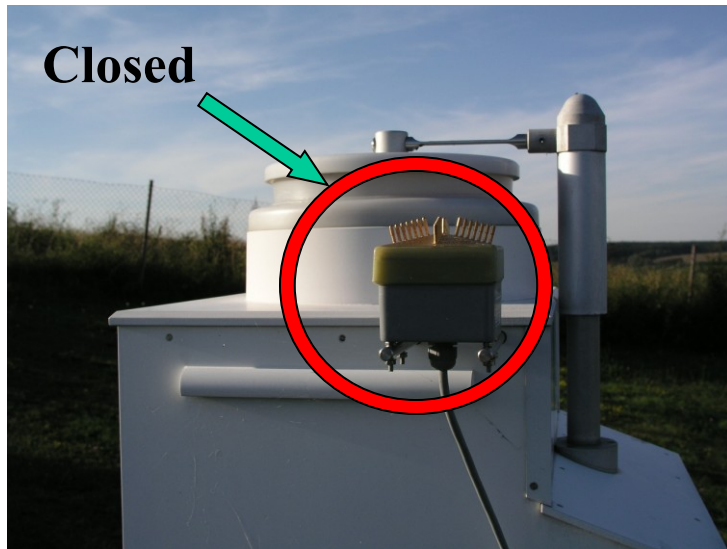
Lid



Reservoir of sample



# Samplers for vertical deposition



# Water pollution - organics

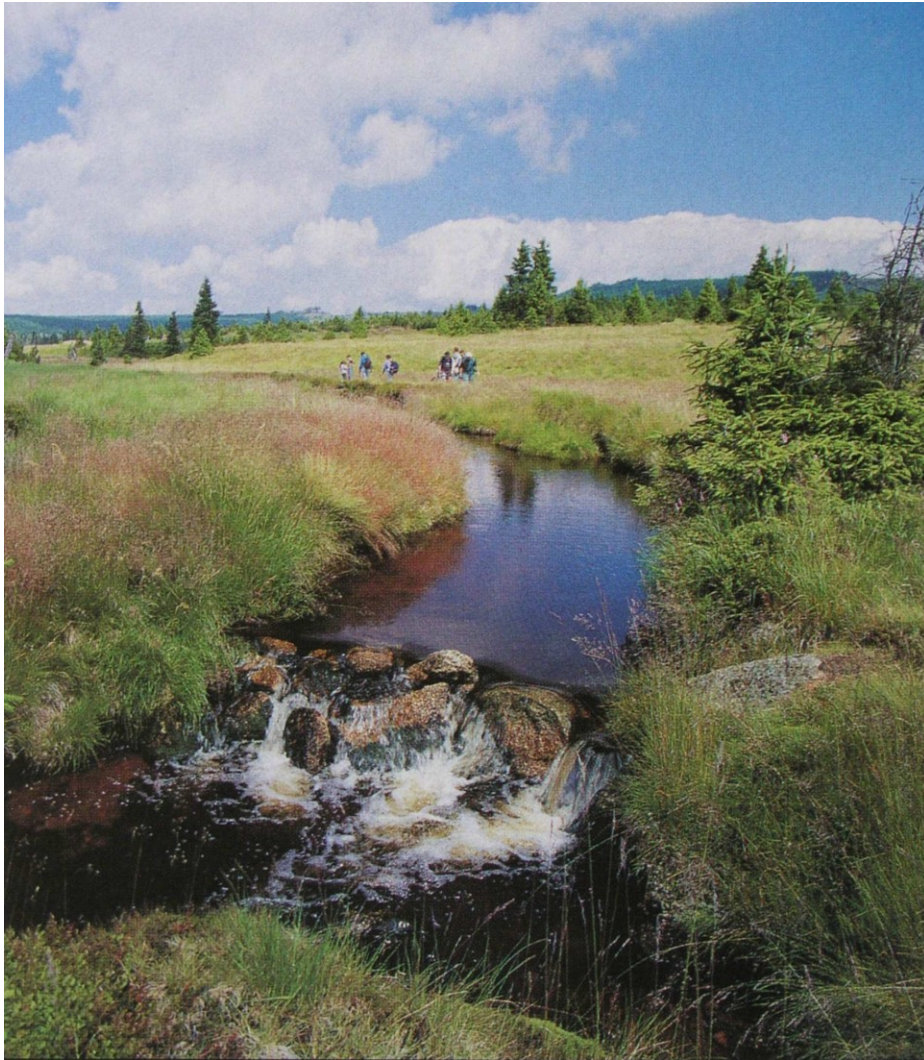


**Primary** – waste water, deposition, leaching

**Natural** (humic substances, phenols,..)

**Anthropogenic** (oil pollution, pesticides, detergents, PCBs)

# Natural „pollution“



# Industrial waste waters



# Agricultural pollution



# Eutrophication

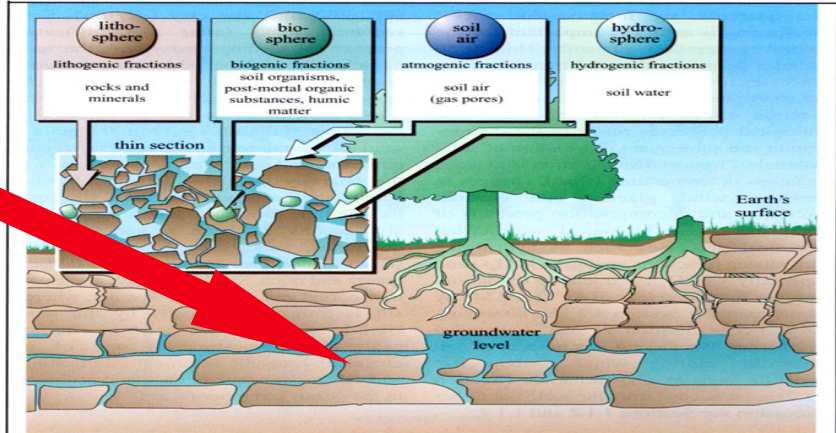
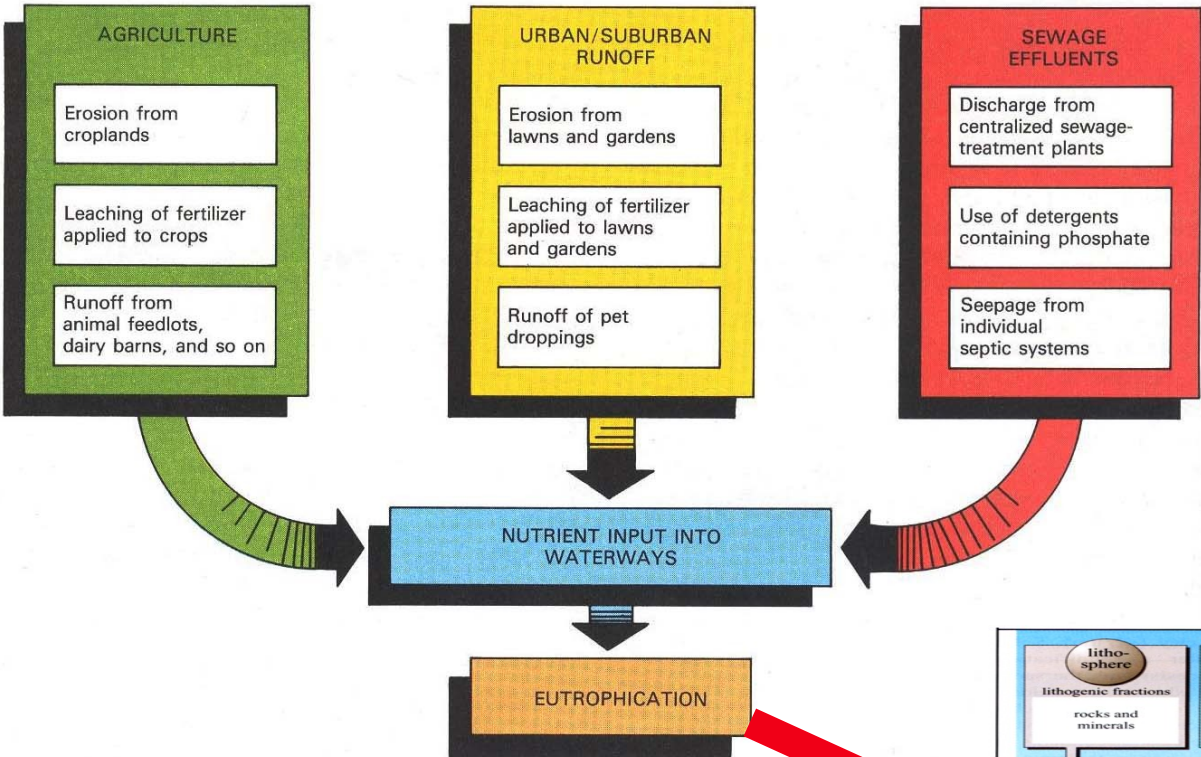


Figure 4.1.2 Components of the litho-, bio-, hydro- and atmosphere



## **Types of waters**

- a) atmospheric**
- b) surface**
- c) subsurface**
- d) groundwater**

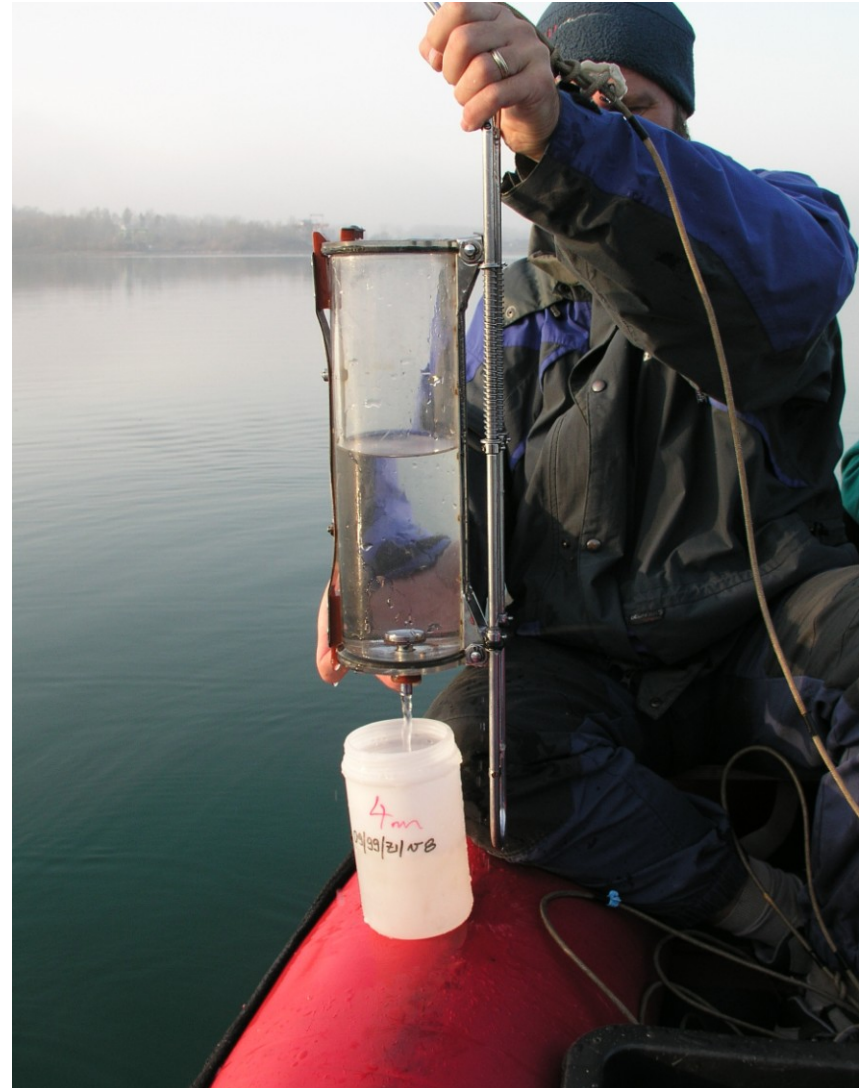
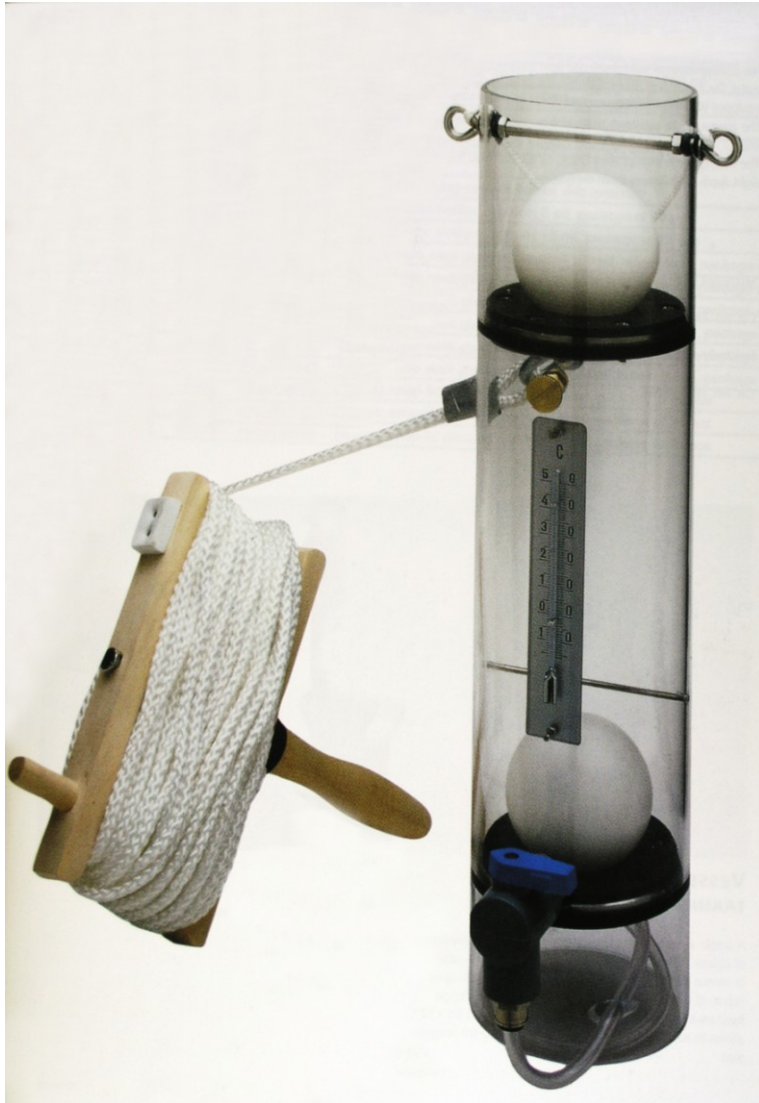
## **Purpose**

- a) drinking**
- b) household**
- c) technological**
- d) waste**

# Equipments and apparatus for surface sampling



## B) Equipments and apparatus for depth sampling (depth samplers)



## **Material and construction of samplers and sample bottles**

**Sampling bottle or transport container** is in the contact with the sample from sampling to treatment

**Material** has to be resistant to samples and their components

- must not reduce or enrich the content of analyte
- no bactericide effects
- must allow sterilization or conservation
- glass, plastic, stainless steel

**Samplers** - anticorrosive steel, (Cr, Ni, W, Mo, Al), inert plastics  
- mechanically resistant

## **Advantages of integrative samplers**

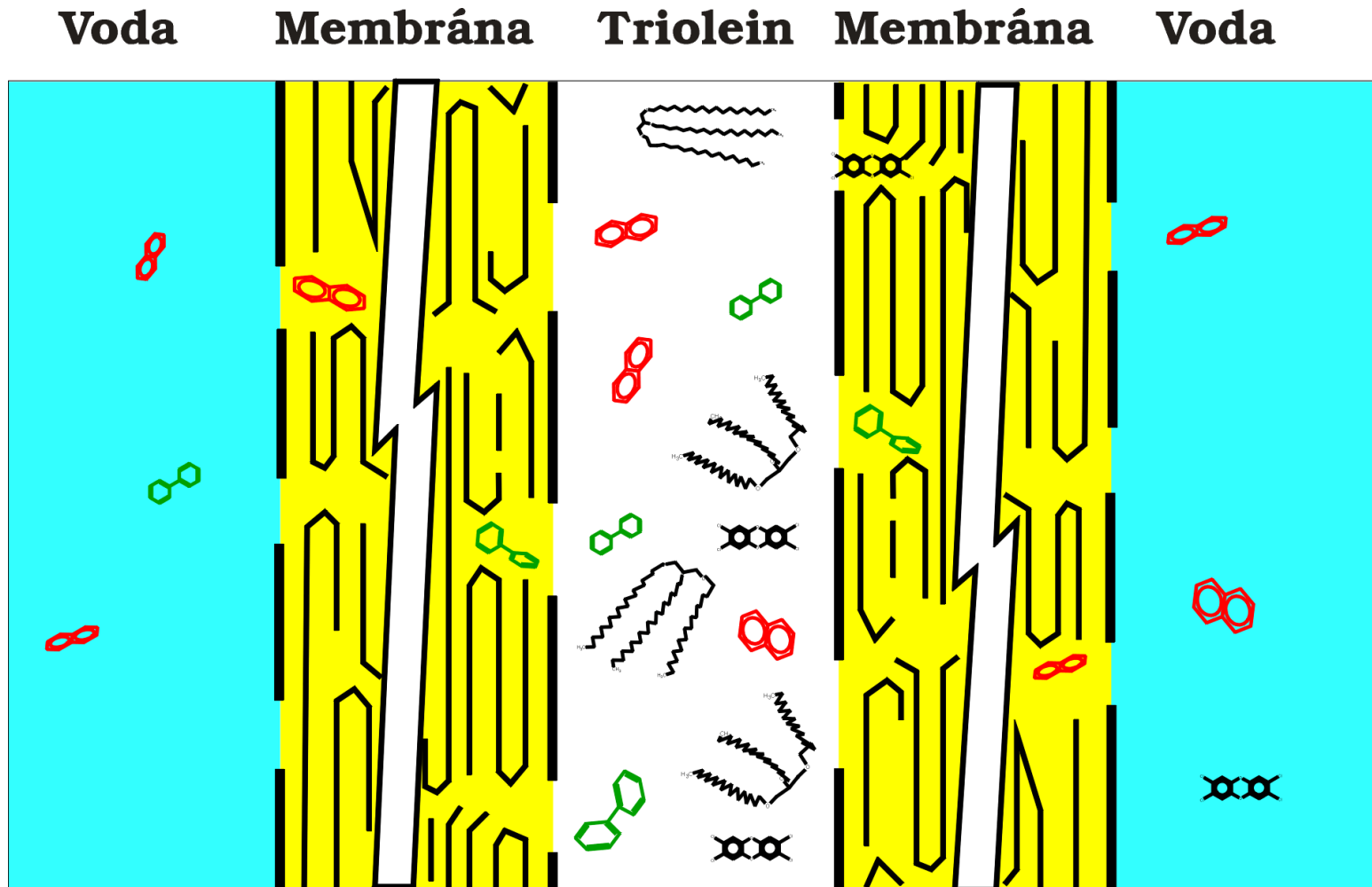
**Techniques include:**

**Fish**

**Mussels – the international ‘Mussel Watch’ programme for coastal waters**

**Passive samplers – e.g. SPMDs**

# SPMDs - Semipermeable Membrane Devices

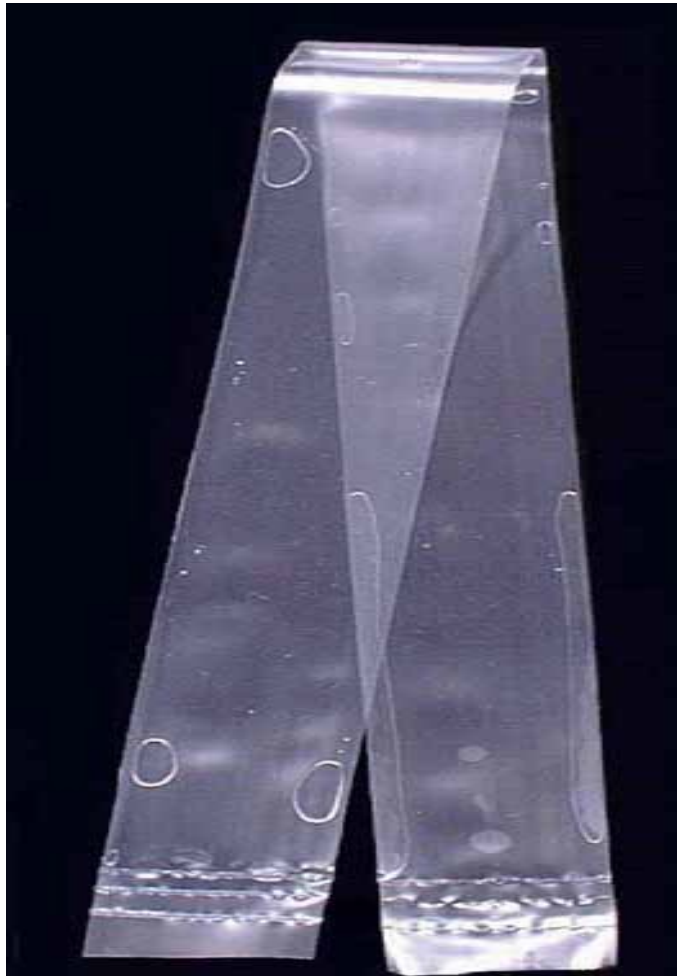


Transportní koridory:  $\leq 10 \text{ \AA}$

J. N. Huckins et al., *Chemosphere* 20(5): 533-552 (1990)

# Semipermeable Membrane Device (SPMD)

(designed by Huckins *et al.*; U.S. Geological Survey)



**Thin film of triolein (“lipid phase”)  
enclosed in a lay-flat LDPE membrane.**

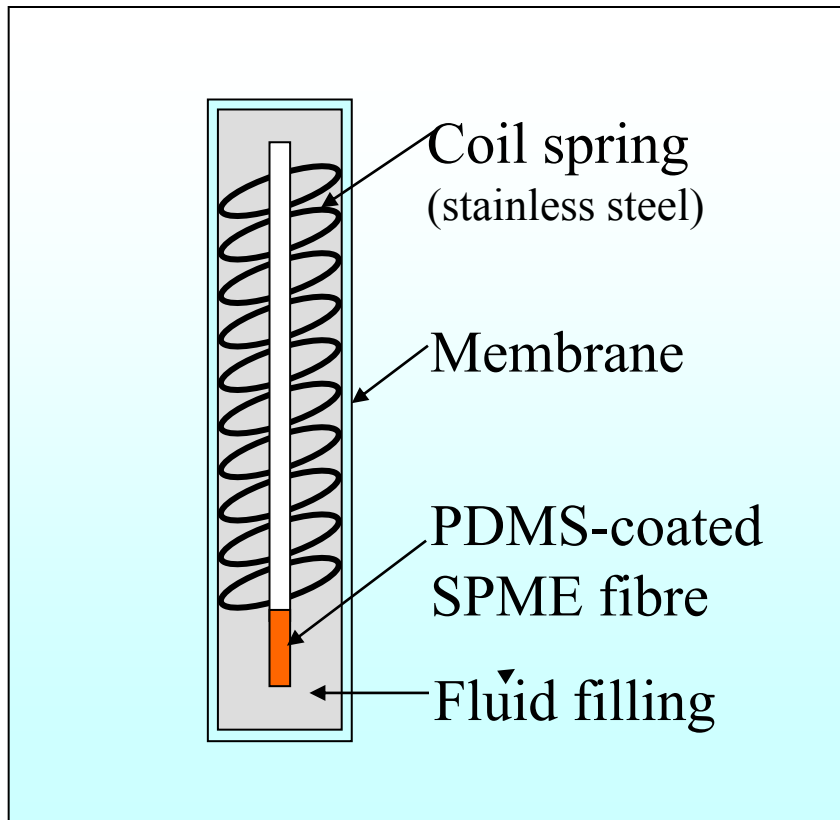
- *applicable for sampling of more hydrophobic POPs in water and air*
- *mimics uptake of dissolved contaminants by biota (estimation of bioaccumulation)*

# Water monitoring using SPMDs

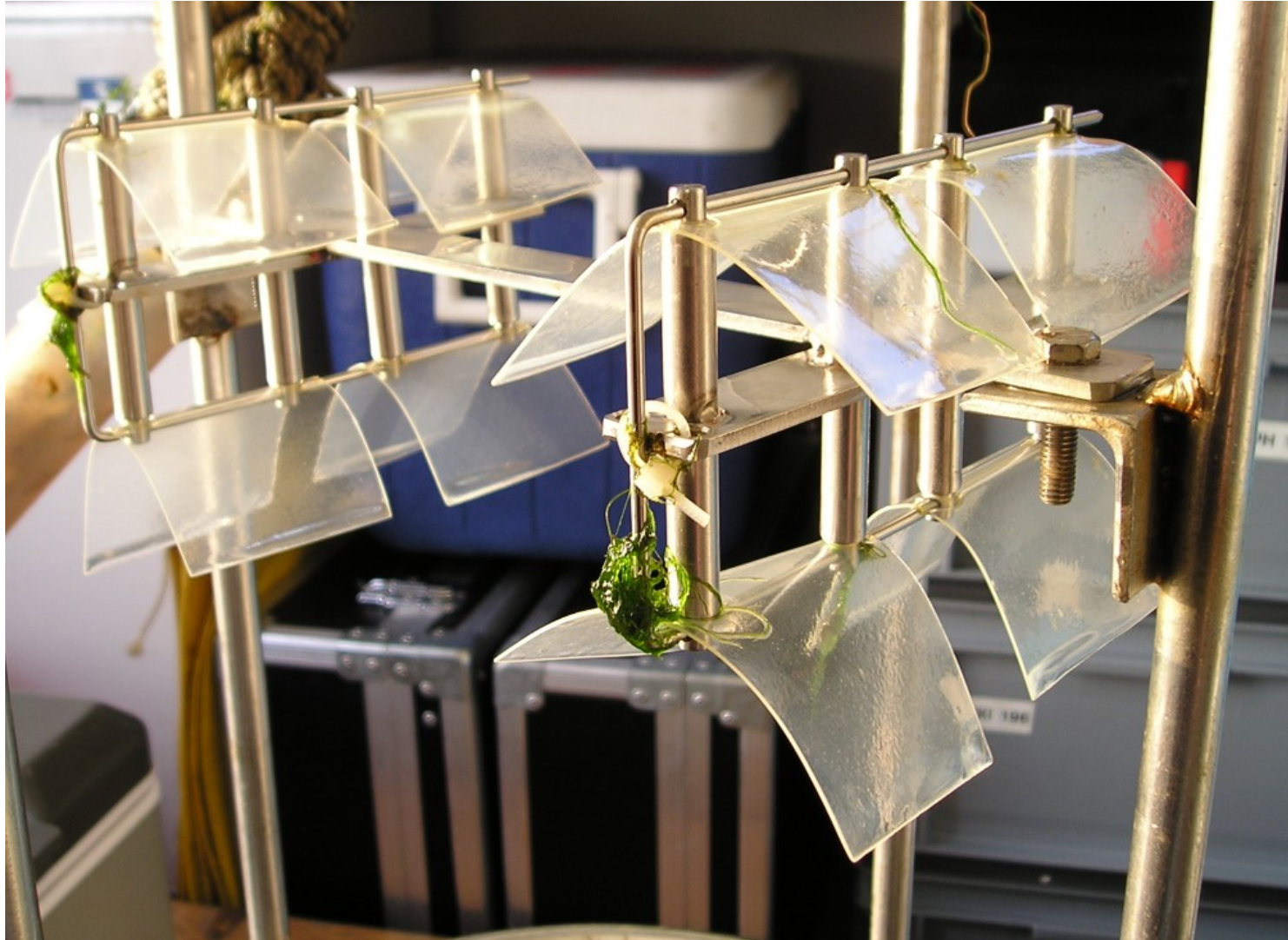




# Membrane-enclosed SPME fibre for passive water sampling



## Silicon rubber based samplers



## Mussels cage

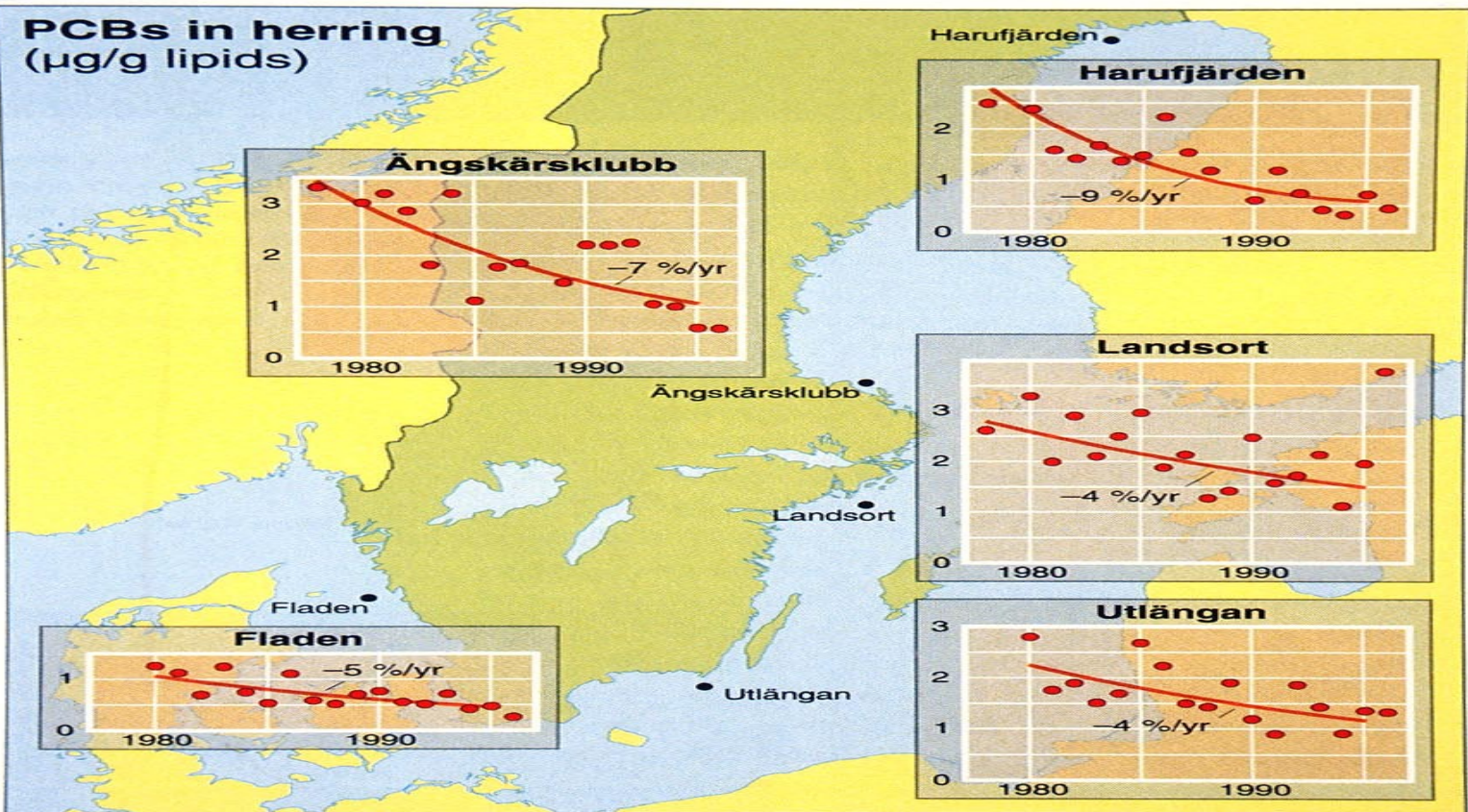


# Processing of mussels



# Monitoring of fish

**PCBs in herring**  
( $\mu\text{g/g}$  lipids)



## Sampling of sediments and soils

- most difficult matrix for sampling
- heterogenous materials, limited migration
- influenced by biological activity, fertilization, rain
- pilot sampling to gain the first information about the variability
- several samples are mixed to produce the composite sample
- common sampling depth 15-20 cm  
(unless interested in the soil or sediment profile)

## Soils and sediments

High environmental burdens – important for global balances

Slow response times

Background soils and sediments reflect spatial differences in cumulative atmospheric deposition/net air-surface exchange

Very heterogeneous - important questions of depth, ecosystem type etc.

Can show spatial trends, but poor for time trends

# **Sediment sampling**

## **Historical data**

**collection of samples from the bottom depth horizons with the limited sediment mobility**

## **Actual state:**

**sampling of the upper horizon (max. 15 cm) of the bottom sediment**

**sampling using the sedimentation traps in the profile of the river**

**The choice of the sampling method is derived from the granularity of sediments.**



## Granulometric distribution of sediments

<b>Granulometry of sediments</b>	<b>[mm]</b>
<b>Stones</b>	<b>&gt; 63,00</b>
<b>Rough gravel</b>	<b>63,00 - 20,00</b>
<b>Medium gravel</b>	<b>20,00 - 6,30</b>
<b>Fine gravel</b>	<b>6,30 - 2,00</b>
<b>Rough sand</b>	<b>2,00 - 0,63</b>
<b>Medium sand</b>	<b>0,63 - 0,20</b>
<b>Fine sand</b>	<b>0,20 - 0,063</b>
<b>Clay</b>	<b>&lt; 0,063</b>
<b>Colloid and rough dispersion</b>	<b><math>10^{-4} - 10^{-6}</math></b>

## Most important

**Sediment fraction with granularity finer than 1 mm is responsible for majority of sorption processes**

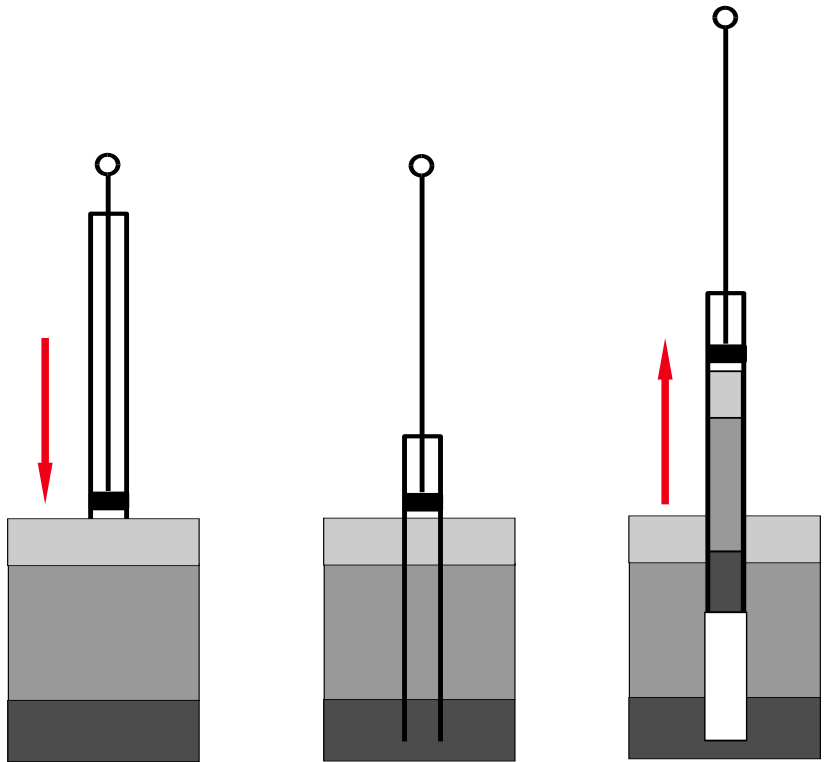
**Colloid and rough dispersions of endogenous and autigenous components.**



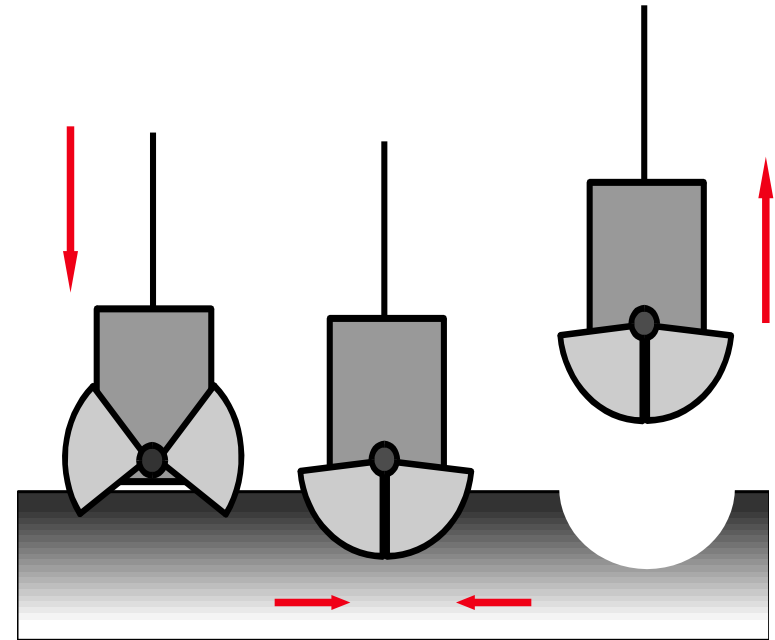
## Probe for sampling of fine compact sediment



# Sediment sampling

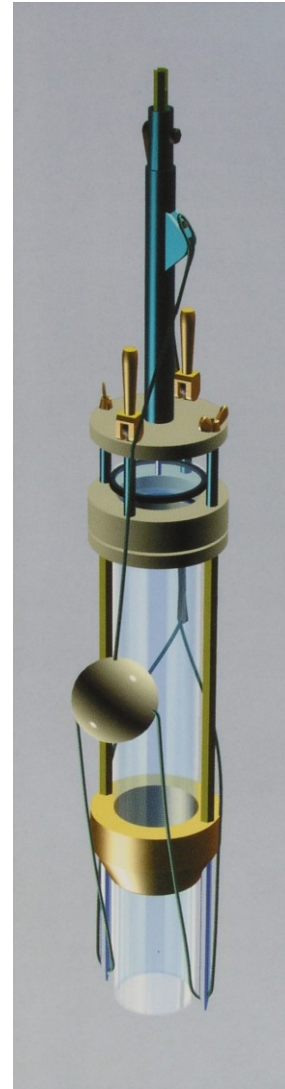
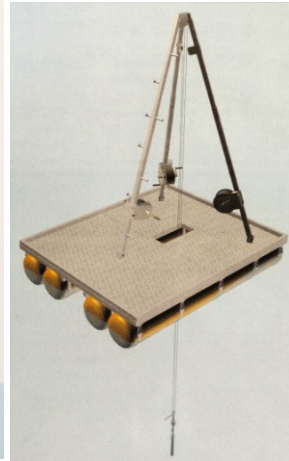
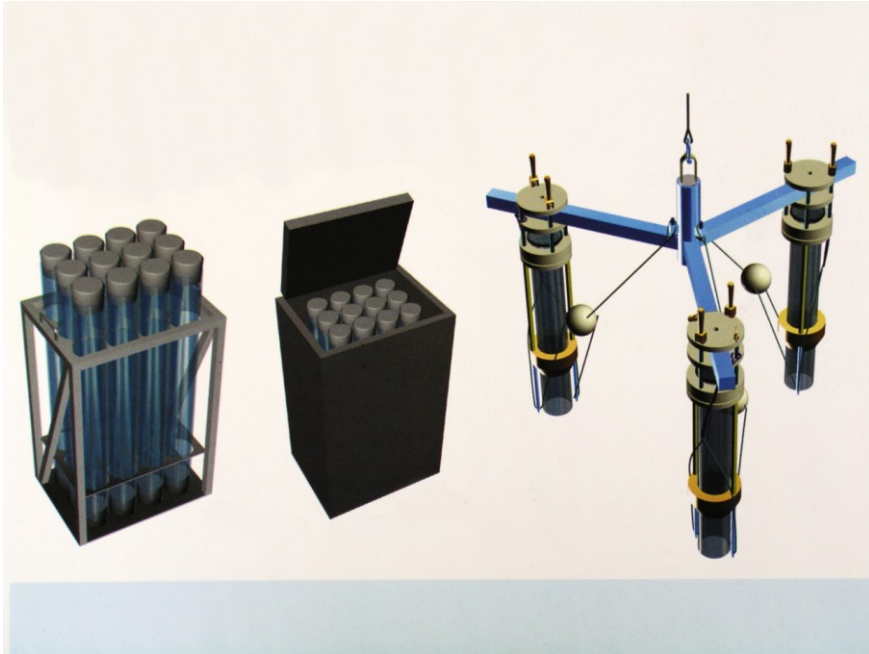


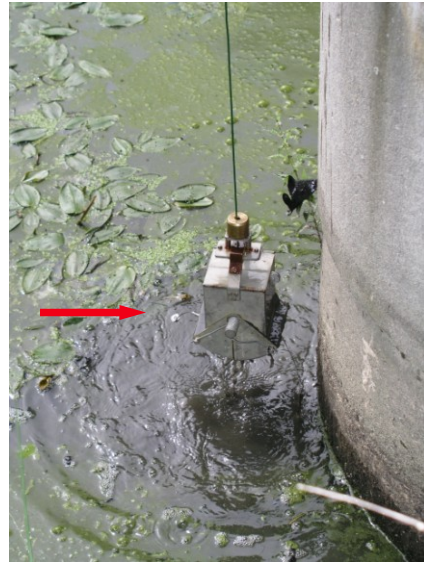
**Piston probe**



**Grab probe**

# Deep probe





**Grab probe**

## **Collection of samples from reservoirs**

**Samples are not collected randomly, but along the transect across the reservoirs (lake, pond, dam).**

**Sampling protocol has to include a direction of transect and the localization of the sampling sites.**

**Individual samples characterize the thickness of sediment layer in the selected sampling depth.**

**A recommended size of the composite sample is approximately one kilogram of the dry weight (2-3 kg of wet sample).**

## **Collection of samples from streams and rivers**

**One composite sample is collected every 1 000 m over the length of stream.**

**Every mixed sample consists of at least 3 individual samples taken 100 m apart.**

**Samples are collected in the cross profile of stream.**

**Sampling sites are described in sampling protocol.**

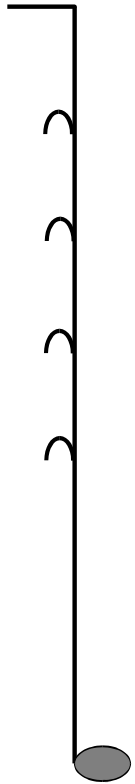
**The recommend mass of composite sample is approximately 1 kg of the dry weight (3-5 kg of wet sample).**



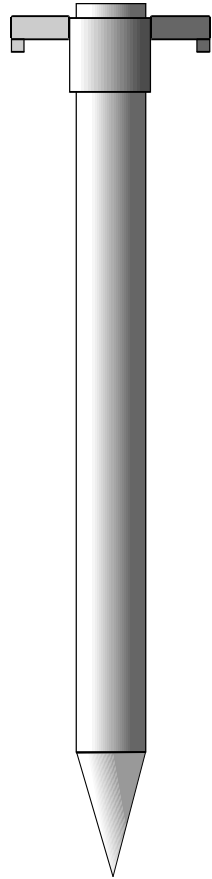
# Sediment sampling by „scraper“ sampler



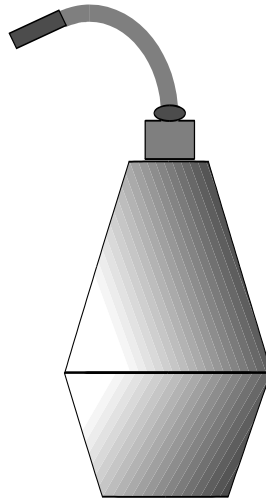
# Freezing sampling



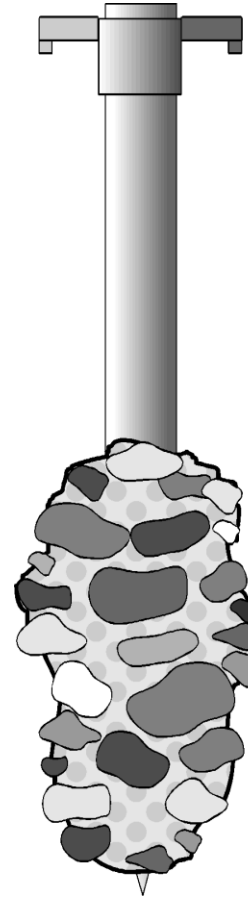
**Disperser of  
media flow**



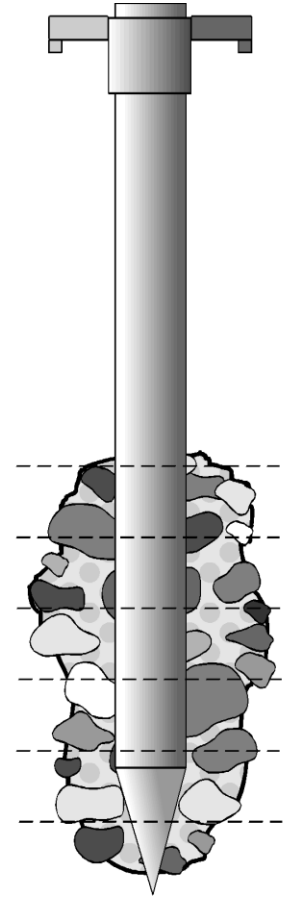
**Tube  
probe**



**Freezing  
medium**



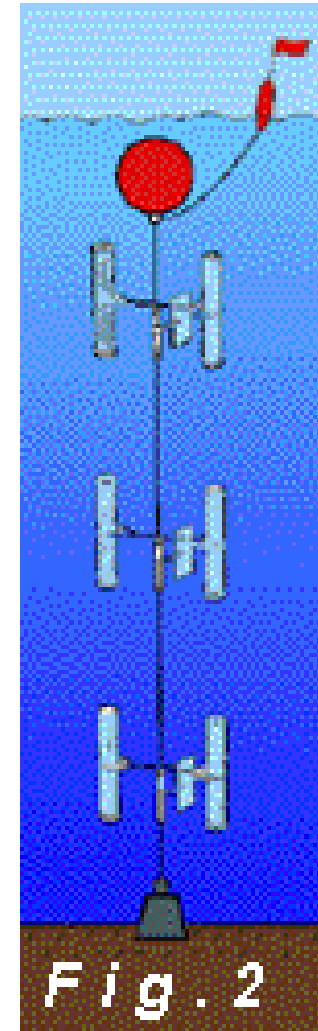
**Frostbitten sediment**



# Freezing sampling – installation of the probe



## Sediment traps



# Sampling of suspended matter (US Geological Survey)



# Sampling by diver



**Summer**



**Winter**

# Basic soil components

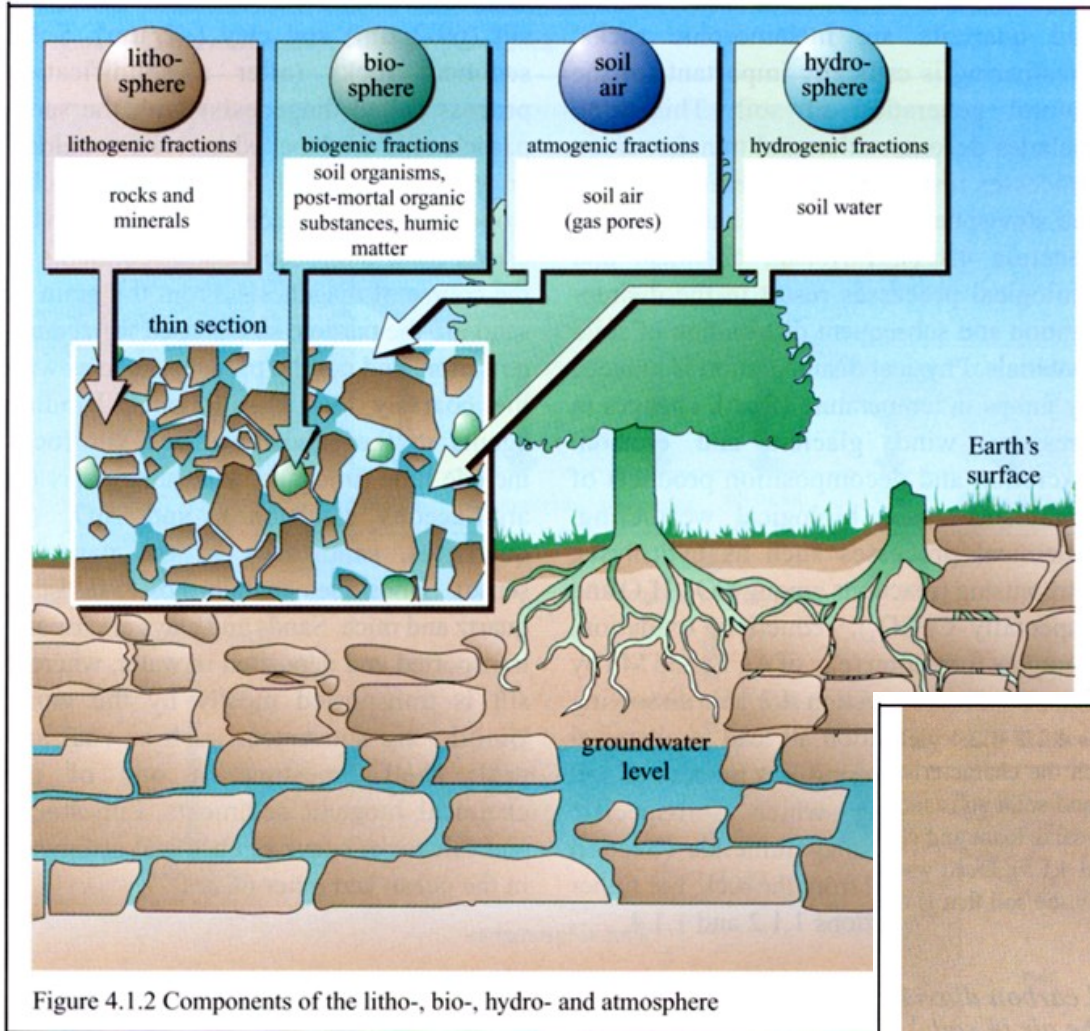


Figure 4.1.2 Components of the litho-, bio-, hydro- and atmosphere

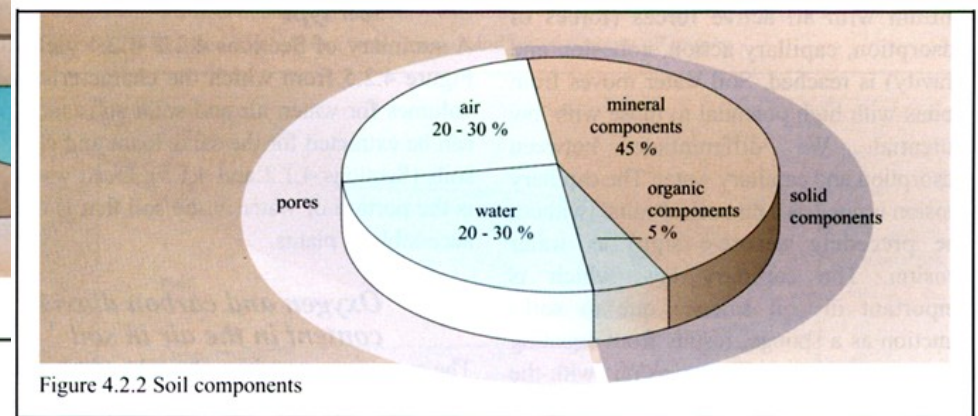


Figure 4.2.2 Soil components

# Types of soil monitoring

**Agricultural, arable soils of various types (field, gardens)**

**Grasslands**

**Forest soils**

**Protected areas**

**Industrial areas**



# Methods of soil sampling

## Sampling area:

**Arable soils and grassland – 7 - 10 ha (according to soil conditions and production area) for one sample**

**Hop-garden – area for the collection of 1 mixed sample – 3 ha**

**Vineyard - 2 ha**

**Database – one sample per 1km<sup>2</sup>; 1 mixed sample is composed of 30 nicks uniformly cover the ing whole investigated area**

## Sampling depth:

**Arable land - 30 cm**

**Grasslands - 15 cm with removal of upper turf layer**

**Hop-garden - 40 cm with removal of upper 10 cm layer**

**Vineyards – sampling of two layers 0-30 and 30 -60 cm**

**Intensive orchards - 30 cm.**

## Soil sampling

**Choice of sampling device is based on the type of analysis (sampling probe, tube) (mg/kg)**

**Depth of sampling – based on the goal of monitoring**

**0 - 5; 5 – 10 cm ....pesticides applied by spraying, ambient air**

**0 - 30; 30 – 60 cm ....(based on the depth of root systems)**

**heavy metals, pesticide residua, xenobiotics, nutrients: N, P, K**

**Average sample - 30 stabs (nicks)**

**- lowland - 9,5 ha one sample**

**- mountains - 6,5 ha**

**Distribution of stabs should cover regularly whole area (cross the field)**

# Soil sampling

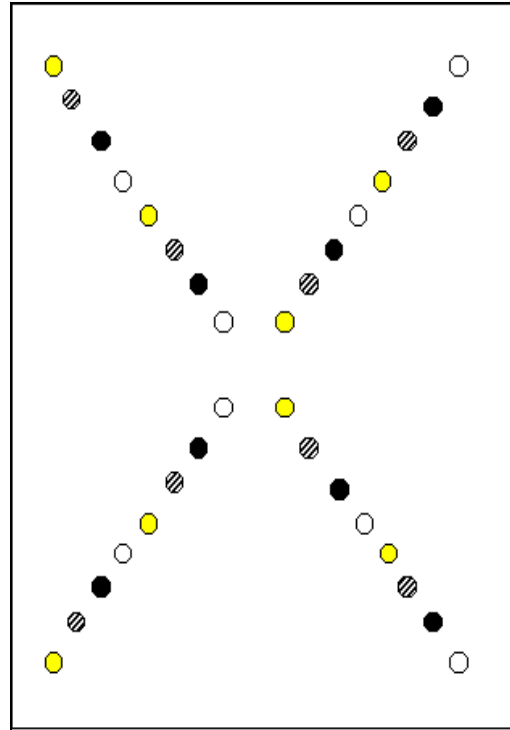


# Sampling scheme on the monitoring plot

soil pit



25 m



40 m

no. 1  
●

no. 2  
○

no. 3  
●

no. 4  
○

individual sampling to get four composite samples

# Homogenisation, sieving, dividing of samples

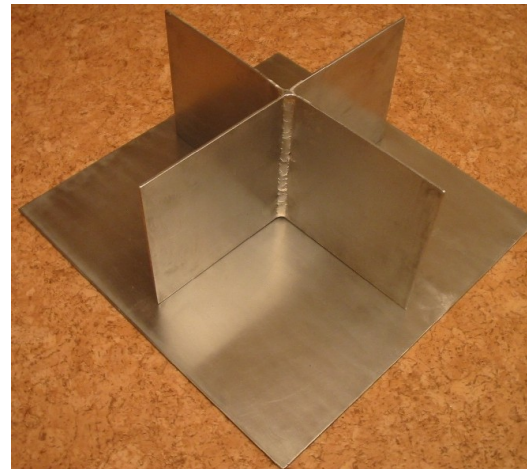


**Crushing, grinding, homogenization**

**Sieving**



**Dividing of sample**



**Quarter cruise**

# Basal soil monitoring program - setting the soil characteristics

## Unrepeated parameters monitored at establishing the monitoring plot

↩ ↪ recording of the identification information of a monitoring plot

↩ ↪ soil pit description

↩ ↪ analyses of physical parameters (complete analyses of disturbed and undisturbed soil samples)

## Parameters monitored in six years period

↩ ↪ active and exchangeable soil reaction

↩ ↪ contents of available nutrients - P, K, Mg, Ca analysed by several methods

↩ ↪ contents of microelements (B, Mo, Mn, Zn, Cu, Fe)

↩ ↪ sorption capacity (S, T, V)

↩ ↪ organic matter content (Cox )

↩ ↪ risk element contents in nitric acid (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) and aqua regia (Al, As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, V, Zn) extraction and total Hg content

## Yearly monitored parameters

↩ ↪ content of mineral nitrogen

↩ ↪ chosen microbiological and biochemical parameters

↩ ↪ contents of selected organic pollutants (persistent organochloric pesticides, PCBs, PAHs, PCDDs/Fs)

↩ ↪ contents of risk elements in plants on contaminated plots

# Wildlife

- ↪ **POPs bioaccumulate in animals because of their high lipid content and their long lifetimes**
- ↪ **Some POPs bioconcentrate up food chains**
- ↪ **Choice of species/matrix?**
- ↪ **Species range and ecosystem differences**
- ↪ **High variability in biological systems**
- ↪ **Birds eggs; marine mammals**

# Human foodstuff

**Link between ‘environment’ and ‘exposure’**

**Many countries already have food sampling programmes**

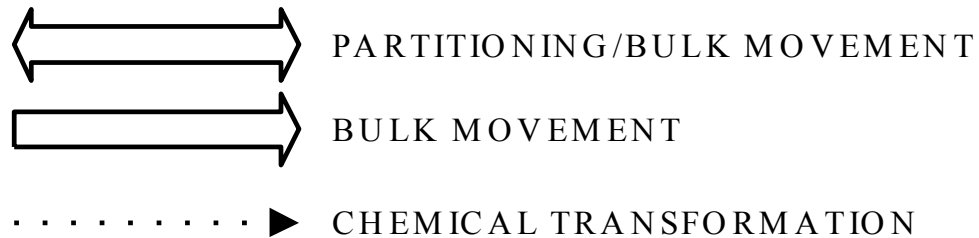
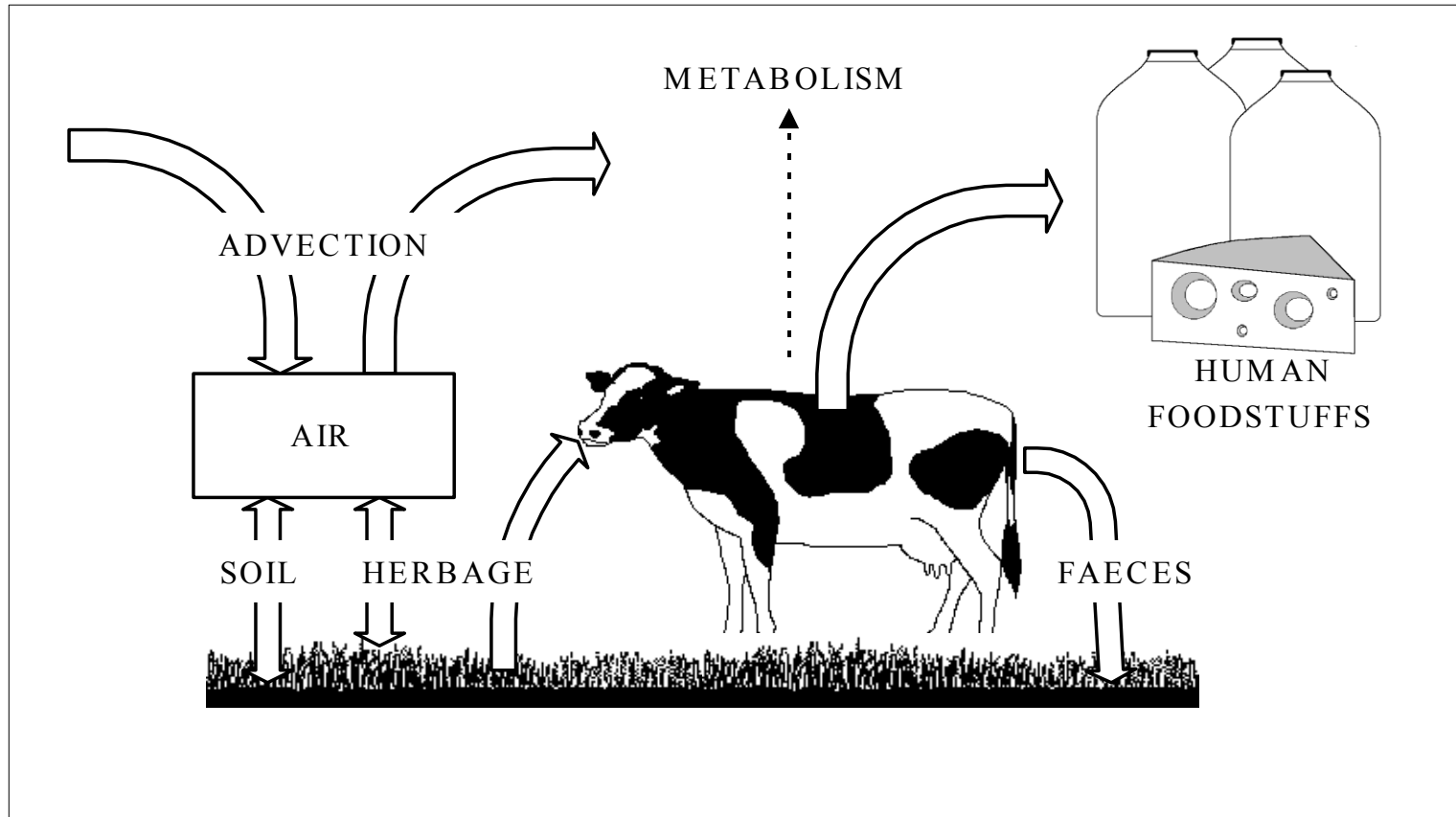
**Agricultural animals – wide distribution & ‘control’ - milk, eggs**

- ✓ **high concentrations**
- ✓ **clear AIR – GRASS – COW – FOOD link**
- ✓ **easily homogenised, pooled to represent a large area**
- ❖ **BUT, also affected by husbandry practices**

**EU milk monitoring, for source and exposure reduction**



# Link between 'environment' and 'exposure'



## **Human tissues**

**Humans - truly global distribution, which allows complete spatial mapping of POPs in the global environment.**

**Direct, integrated measurements of exposure – is the source and exposure reduction working ?**

**Blood – variable but easy to sample; existing programmes ?**

**Milk – babies are a key sub-group; better integrator?**

## Úprava vzorků před extrakcí

- sušení volně na vzduchu nebo lyofilizací
- přesítí přes síto s oky 2 mm (odstranění hrubého písku)  
(jíl je  $< 2\mu\text{m}$ )
- mletí nebo rozetření v misce
- subvzorkování pro zachování homogenity
- uchovávání v uzavřených prachovnicích
- chránit před světlem a teplem

## Odběry sedimentů a odpadních kalů

- vzorky s vysokým obsahem vody, nehomogenní, vyžadují zvláštní úpravu
- odebírá se několik vzorků a promíchá se
- podle hloubky odběru se dá usuzovat na stáří kontaminace
- používají se drapákové vzorkovače a bagry pro vzorkování bez vertikální struktury
- tyčové vzorkovače pro vzorkování profilu

## Úprava vzorků před extrakcí

- odstranění kamenů a vody (dekantací)
- sušení volně na vzduchu nebo lyofilizací
- rozemletí a separace frakce vhodné zrnitosti (<63um)
- subvzorkování pro zachování homogenity
- uchovávání v uzavřených prachovnicích
- chránit před světlem a teplem
- je možné uchovávat zmražený a extrahovat vlhký
- pro odstranění síry se přidává prášková měď

## Odběr biotických vzorků

- flóra - sběr, trhání nadzemních částí aspoň 3cm nad zemí
- fauna - pasti, sítě, lov, vyhrabávání

Vzorky jsou nestabilní, biologicky aktivní, s časem mění své složení. Chráníme je před vyšší teplotou a světlem, skladujeme ve vzduchotěsně uzavřených kontejnerech, zpracujeme co nejdříve.

# Úprava vzorku před extrakcí

Rostlinné vzorky - usušíme (nejlépe lyofilizací)

- rozetřeme v třecí misce, rozmixujeme
- homogenizujeme

Živočišné vzorky - lyofilizujeme

- rozmixujeme, homogenizujeme
- lze extrahovat bez sušení,  
s přídavkem síranu sodného

## **SPMD - Semipermeable membrane device**

- selektivní vzorkovač organických polutantů
- dialyzní vak nebo membrána, lipidická náplň
- založeno na průniku látek polopropustnou membránou
- jde o integrativní pasivní vzorkovač
- selektivní pro lipofilní sloučeniny
- vzorkuje pouze biodostupnou frakci
- odhad distribuce mezi vodou a vzorkovačem:  $K_{ow}$
- pro vzorkování vody, vzduchu, půd, kalů
- nevýhoda: vztah mezi celkovým a biodostupným množstvím polutantů

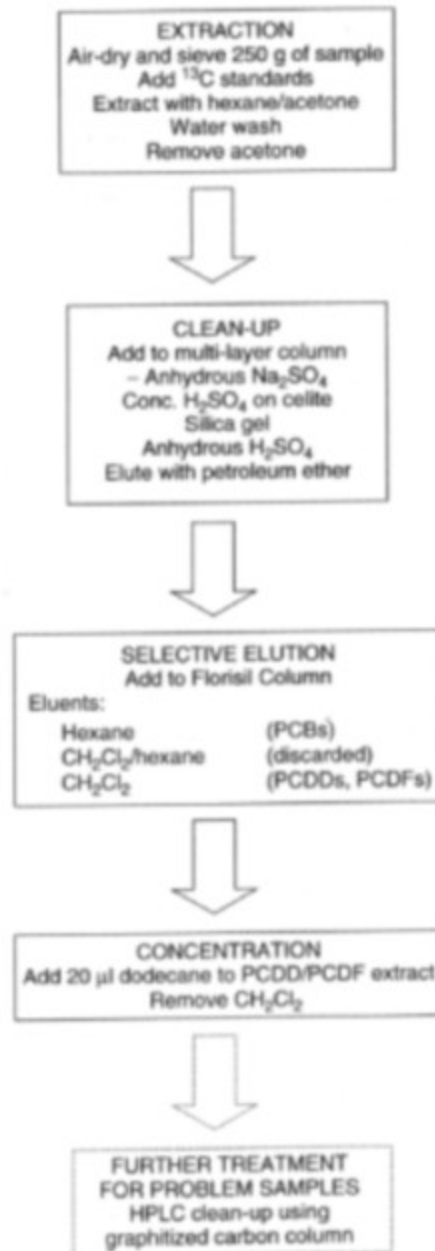


# Techniky přípravy environmentálního vzorku

Cílem je přenos analytu do jiné chemické fáze vhodné k analýze, odstranění interferentů a zakoncentrování.

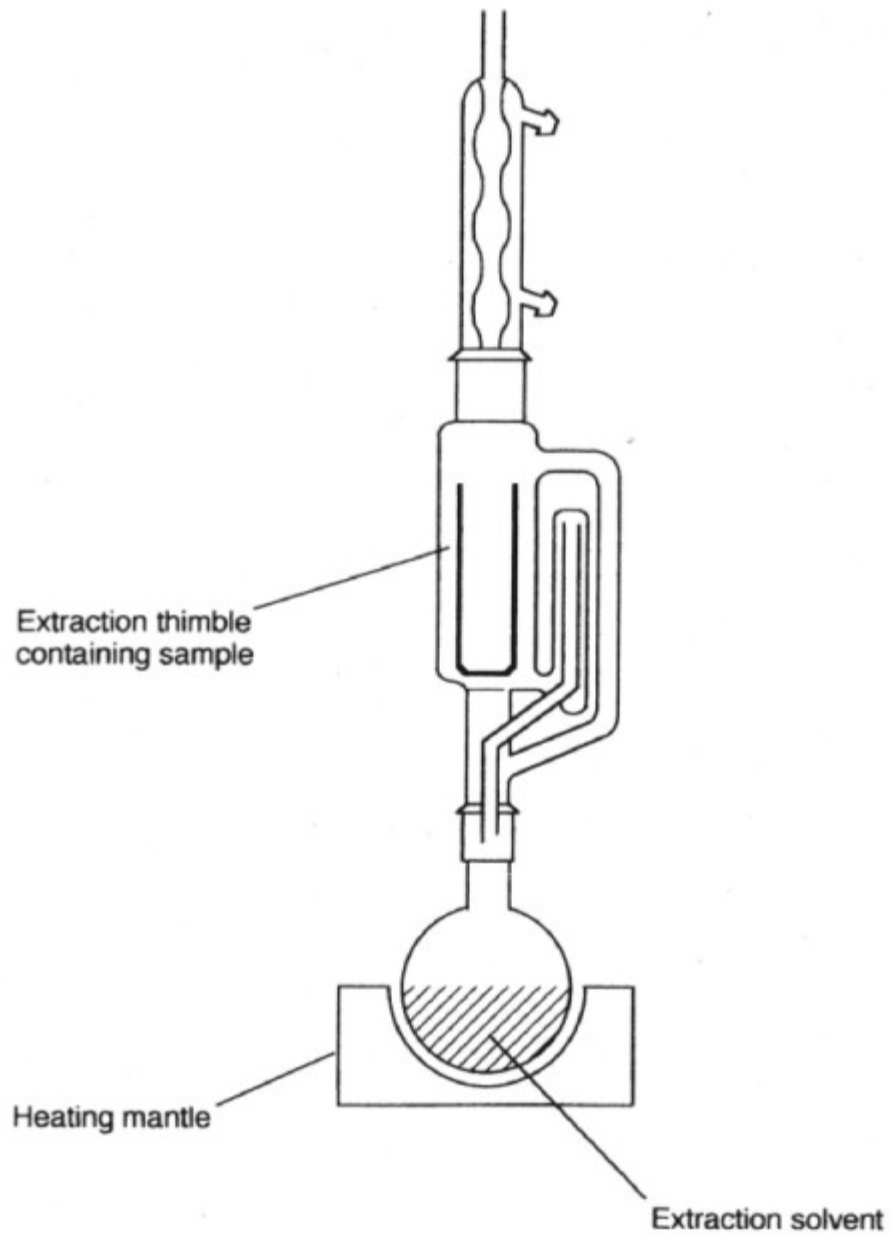
Hlavní techniky:

- extrakce rozpouštědlem ( Soxhlet, Soxtec, mikrovlnná a ultrazvuková extrakce, superkritická fluidní extrakce)
- extrakce a mikroextrakce na pevnou fázi (SPE, SPME)
- separace na semipermeabilní membráně
- analýza rovnovážné plynné fáze (head space)
- kolonová kapalinová chromatografie
- gelová permeační chromatografie



## **Příprava vzorků ovzduší**

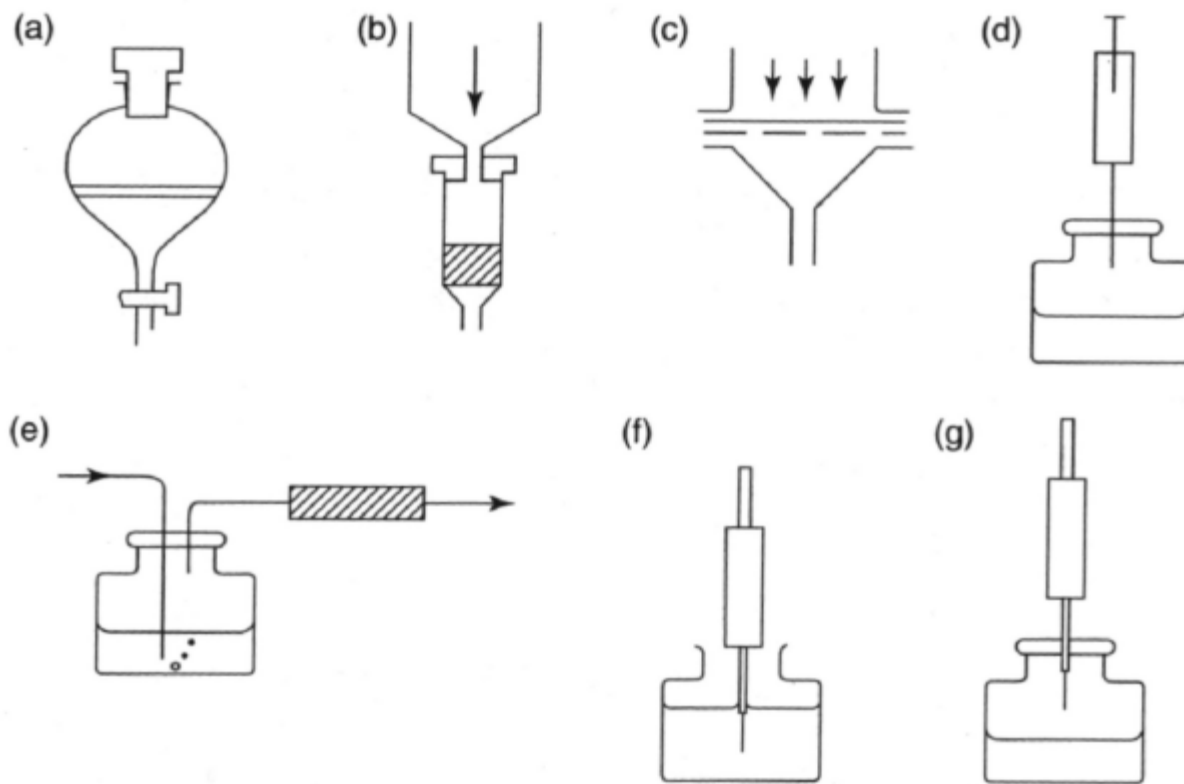
- filtry z odběrových zařízení jsou extrahovány organickým rozpouštědlem (Soxhlet, Soxtec, ultrazvuková, mikrovlnná, superkritická extrakce)
- čištění vzorků zahrnuje odstranění interferujících látek, které se extrahují spolu s analytem (např. rozkladem kyselinou sírovou)
- frakcionace jednotlivých analytů sloupcovou kapalinovou chromatografií (silikagel, modifikovaný silikagel, florisil)
- zakoncentrování



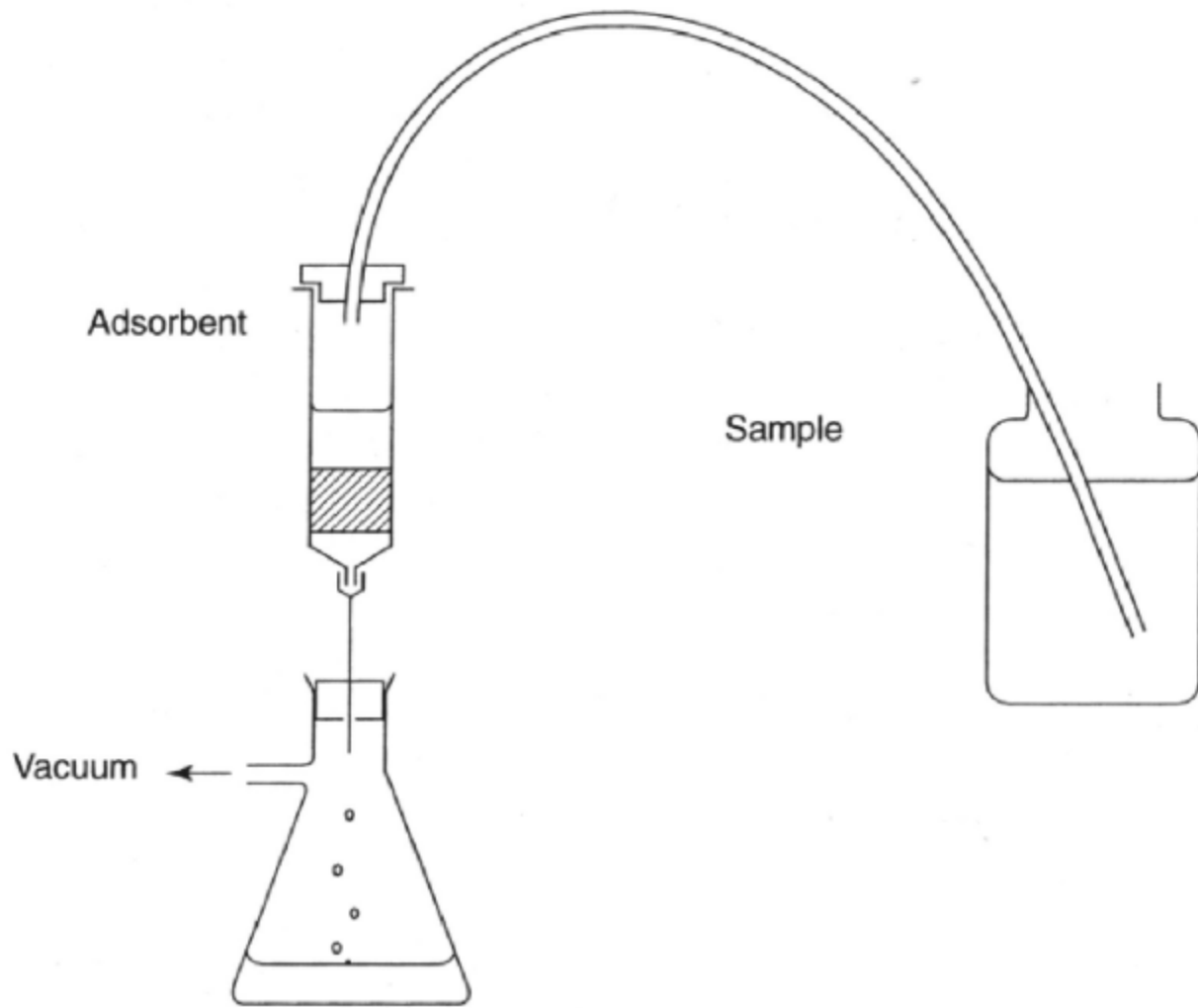
**Figure 5.1** Schematic of a Soxhlet extraction system.

## Příprava vzorků vod

- při vysoké koncentraci a čistotě je možná  
přímá analýza
- **extrakce** - plynem (statický head space)
  - plynem se zakoncentrováním na sorbentu  
(dynamický head space, purge and trap)
  - kapalinou (rovnovážná distribuce)
  - na tuhou fázi (SPE, SPME)klíčový je výběr extrakčního sorbentu  
a elučního rozpouštědla



**Figure 4.1** Summary of extraction methods: (a) solvent extraction; (b) solid-phase extraction – cartridge; (c) solid-phase extraction – disc; (d) head-space analysis; (e) purge and trap; (f) solid-phase microextraction – direct; (g) solid-phase microextraction – head-space.



**Figure 4.2** Solid-phase extraction with large sample volumes.

## Příprava vzorků půd a sedimentů

- extrakce organickým rozpouštědlem (Soxhlet, Soxtec, ultrazvuková, mikrovlnná, superkritická extrakce)
- u sedimentů je nezbytné odstranění síry práškovou mědí
- čištění vzorků (např. rozkladem kyselinou sírovou)
- frakcionace analytů sloupcovou kapalinovou chromatografií (silikagel, modifikovaný silikagel, florisil)
- zakoncentrování



## Příprava biotických vzorků

- extrakce organickým rozpouštědlem (Soxhlet, Soxtec, ultrazvuková, mikrovlnná, superkritická extrakce)
- čištění vzorků (např. rozkladem kyselinou sírovou)
- odstranění vysokomolekulárních látek (lipidů) pomocí gelové permeační chromatografie
- frakcionace analytů sloupcovou kapalinovou chromatografií (silikagel, modifikovaný silikagel, florisil)
- zakoncentrování

**Nejčastější techniky stanovení organických látek  
v environmentálních vzorcích jsou chromatografické:**

- GC
- HPLC
- CE
- GC-MS, LC-MS
- HRGC

# Chromatografie

je fyzikální metoda separace, při které jsou separované sloučeniny distribuovány mezi dvěma fázemi, z nichž jedna je stacionární a druhá mobilní.

Chromatografický proces probíhá díky opakované sorpci a desorpci sloučenin ve vzorku během kontaktu se stacionární fází.

Separace sloučenin je způsobena rozdílností distribučních konstant jednotlivých sloučenin v daném separačním systému.

Výsledkem tohoto procesu je rozdílná migrace chromatografovaných sloučenin.

# Chromatogram

je grafickou prezentací odezvy detektoru na koncentraci analytů ve vzorku, slouží pro kvalitativní i kvantitativní hodnocení.

Základním kvalitativním údajem je retence (retenční čas), závisí na chromatografované látce a chromatografickém systému, dává základní informaci o složení směsi.

Pro identifikaci píků je třeba další informace, např. chromatografické standardy sledovaných látek.

Pro kvantitativní stanovení se provádí odečet výšky nebo plochy píků, je třeba kalibrace systému.

Kvalita systému se hodnotí mírou separace a účinností kolony.

## **Klasifikace chromatografických technik podle:**

- skupenství mobilní fáze (GC, LC)
- tvaru chromatografického lože (plošné, kolonové)
- polarity chromatografického systému (normální, reverzní)
- změny experimentálních podmínek (izokratické, gradient)
- separačního děje (adsorpční, rozdělovací, iontoměničová, gelová, afinitní)
- použití (analytická, preparativní)

# Plynová chromatografie

- mobilní fází je plyn (inertní a dostatečně čistý, např. He)
- stacionární fází je adsorbent s velkým povrchem nebo kapalina zakotvená na povrchu inertního nosiče
- chromatografický děj probíhá na koloně  
(kolony náplňové a kapilární, různého průměru)
- náplňové - modifikovaná stacionární fáze
- kapilární kolony - úprava vnitřního povrchu křemenné kapiláry, deaktivace, chemická modifikace, smočení, imobilizace, síťování

# Instrumentace

- zdroj nosného plynu (tlakové láhve, filtry)
- pneumatický systém (regulátory tlaku a průtoku)
- injektor (split, splitless, vyhřívání)
- termostat kolony (gradientové programování teploty)
- detektory - univerzální a selektivní
  - destruktivní a nedestruktivní
  - koncentrační a hmotové

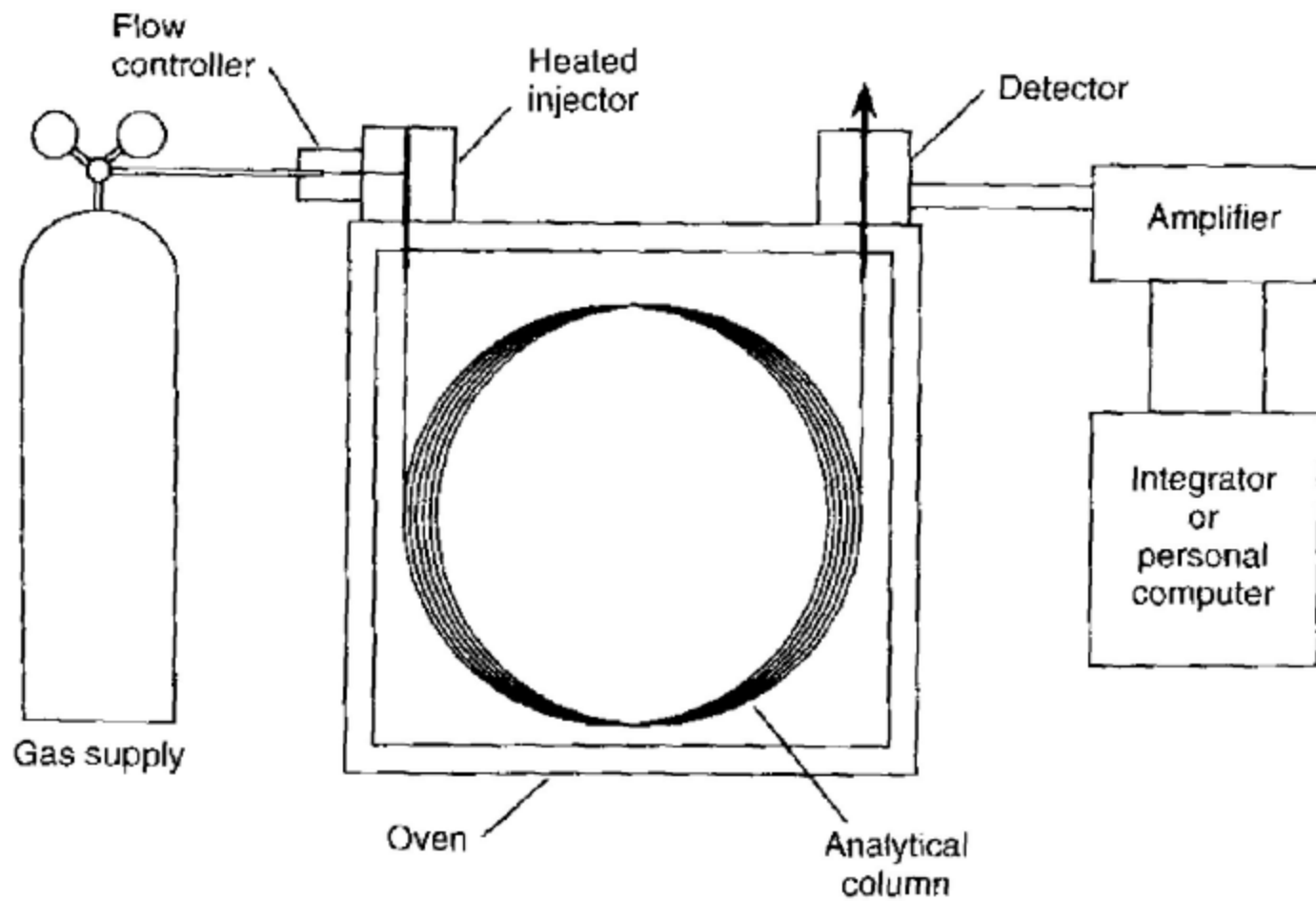
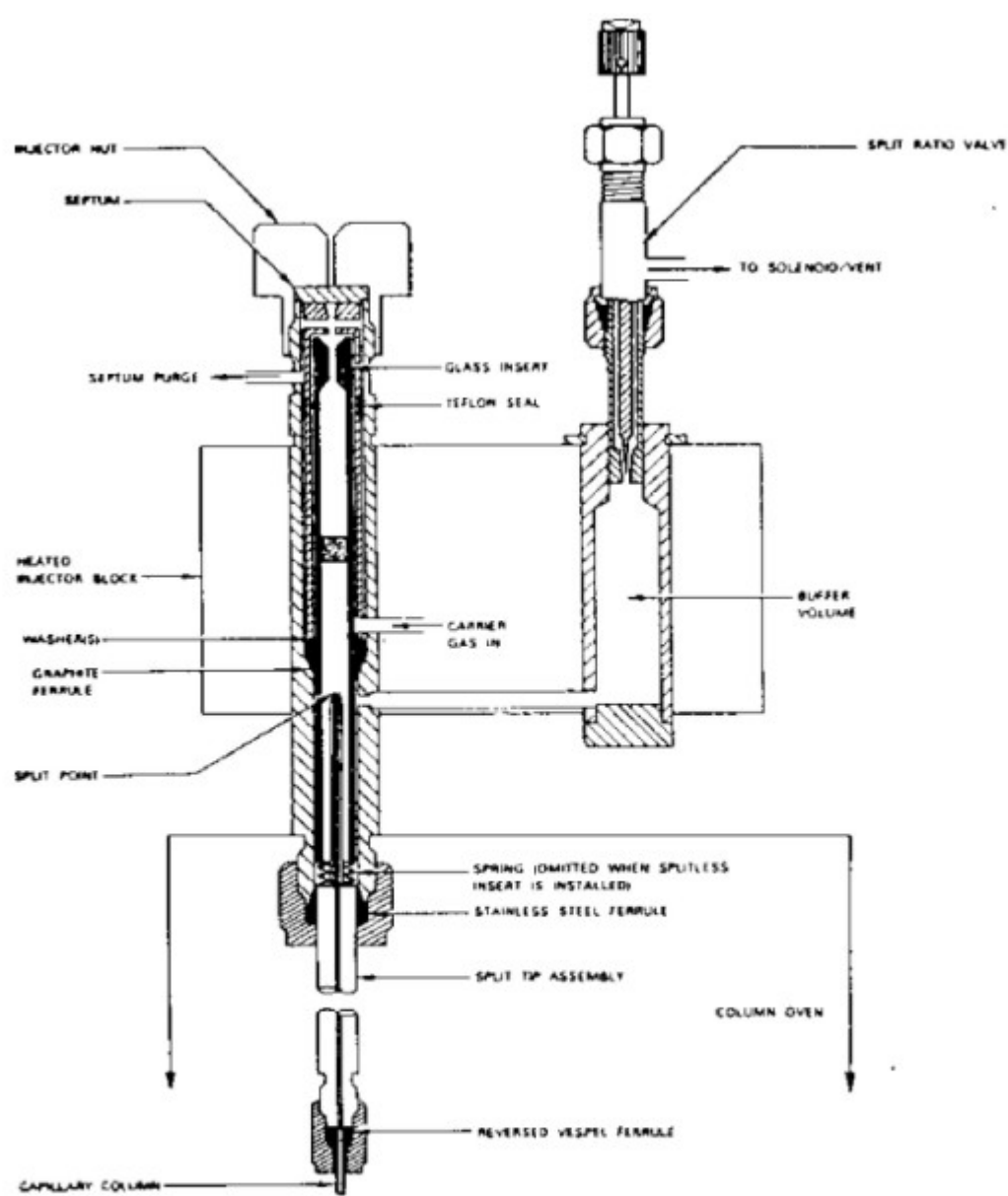


Figure 4.4 Major components of a gas chromatograph.



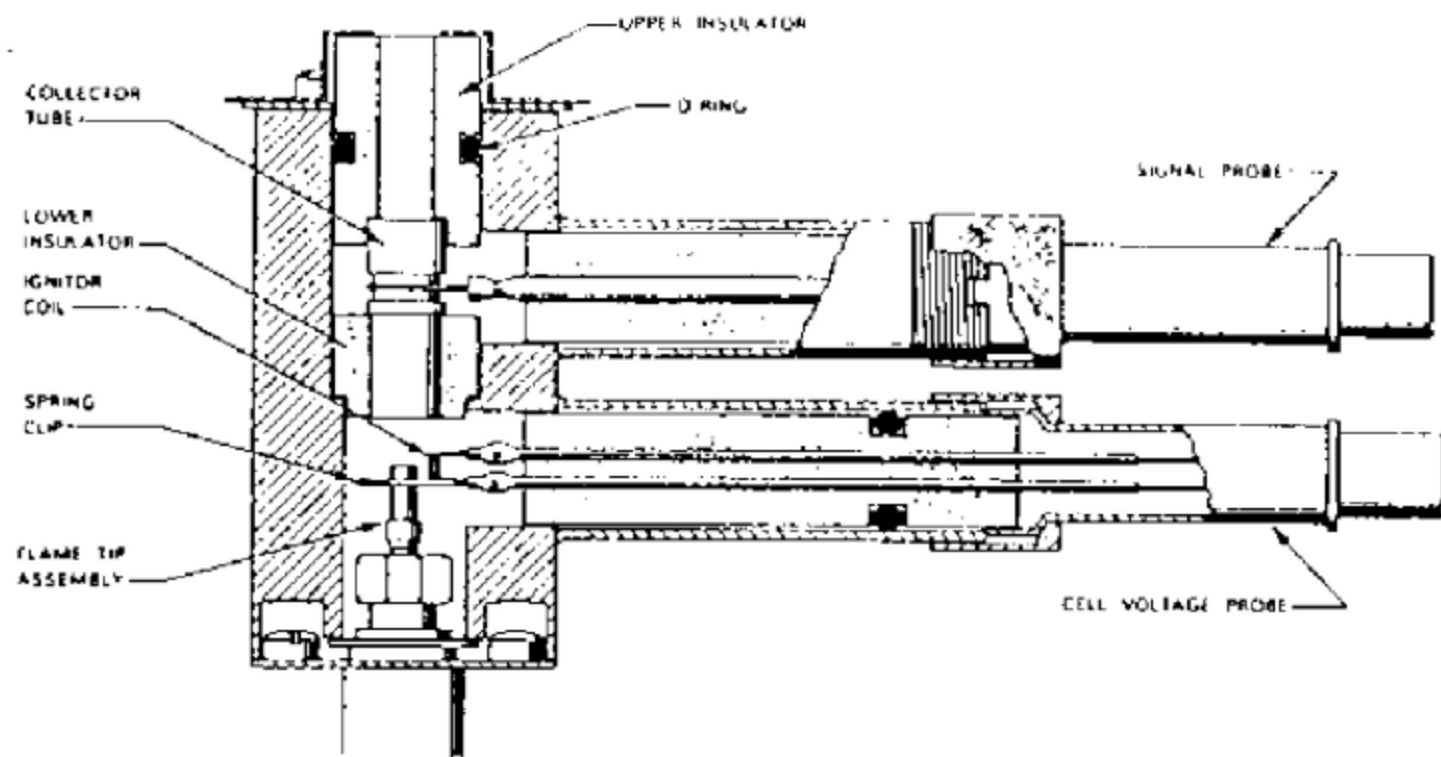


Cross-sectional view of a split-splitless injection assembly. (Reproduced with permission from Varian Associates).

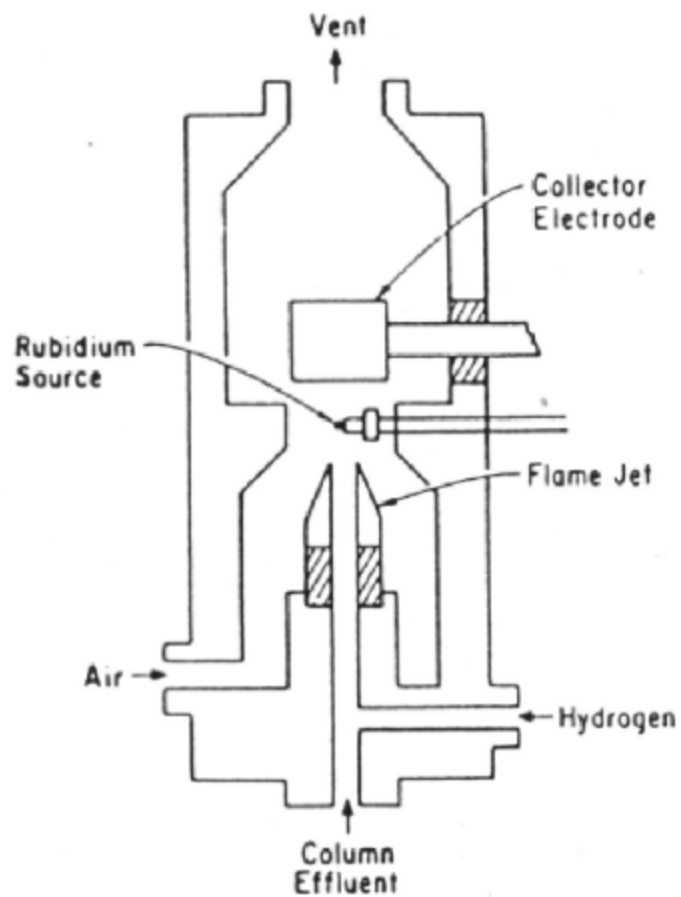
## Typy GC detektorů

- plamenový ionizační FID (hořící plamínek, elektrody)
- selektivní na dusík a fosfor NPD (alkalický kov)
- elektronového záchytu ECD (radioaktivní izotop, kolize)
- tepelně vodivostní TCD, katarometr (žhavené vlákno)
- plamenový fotometrický FPD
- atomový emisní AED
- fotoionizační PID
- elektrický vodivostní ELCD

# Plamenový ionizační detektor

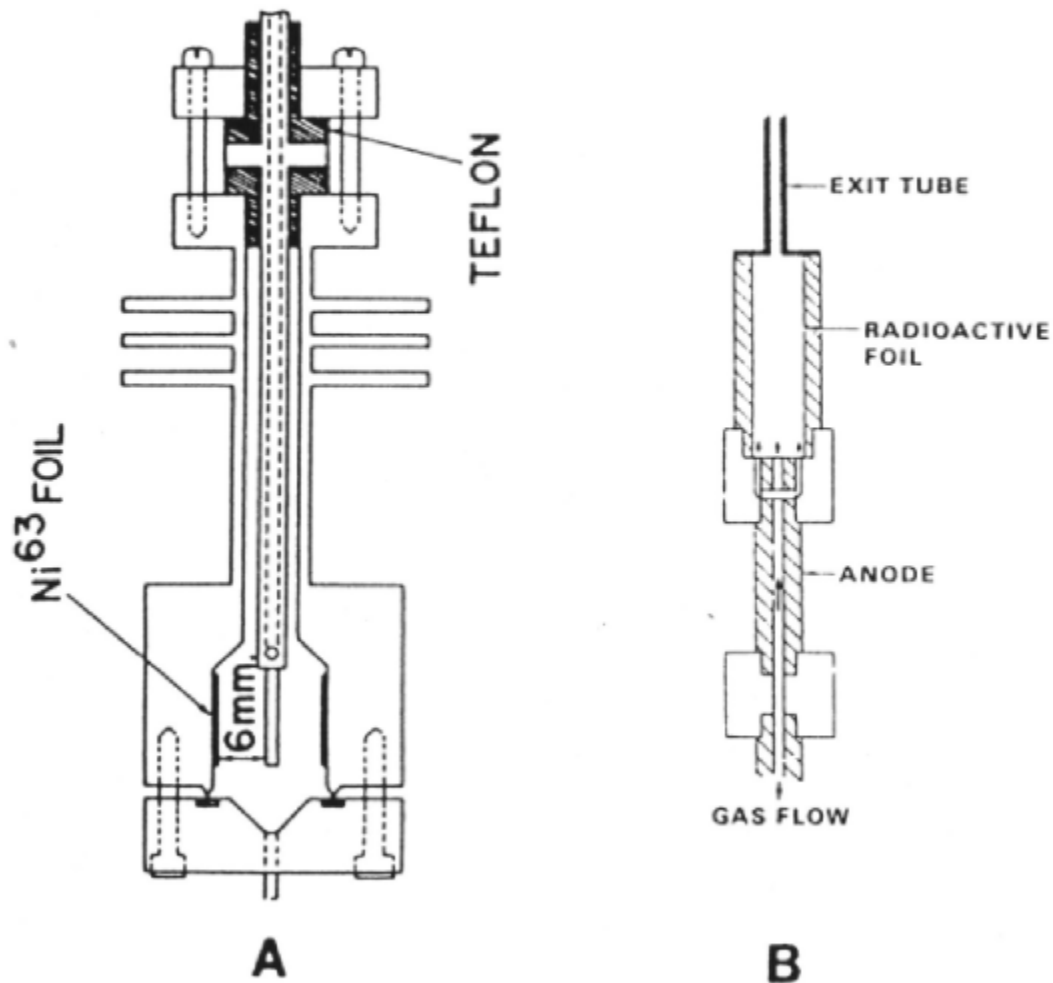


## Termoionizační detektor (TID, AFID, detektor s alkalickým kovem)



Thermionic ionization detector (Perkin-Elmer).

# Detektor záchytu elektronů - koaxiální a asymetrické uspořádání



Schematic diagram of the coaxial cylinder, A, and the asymmetric (displaced coaxial cylinder), B, design.

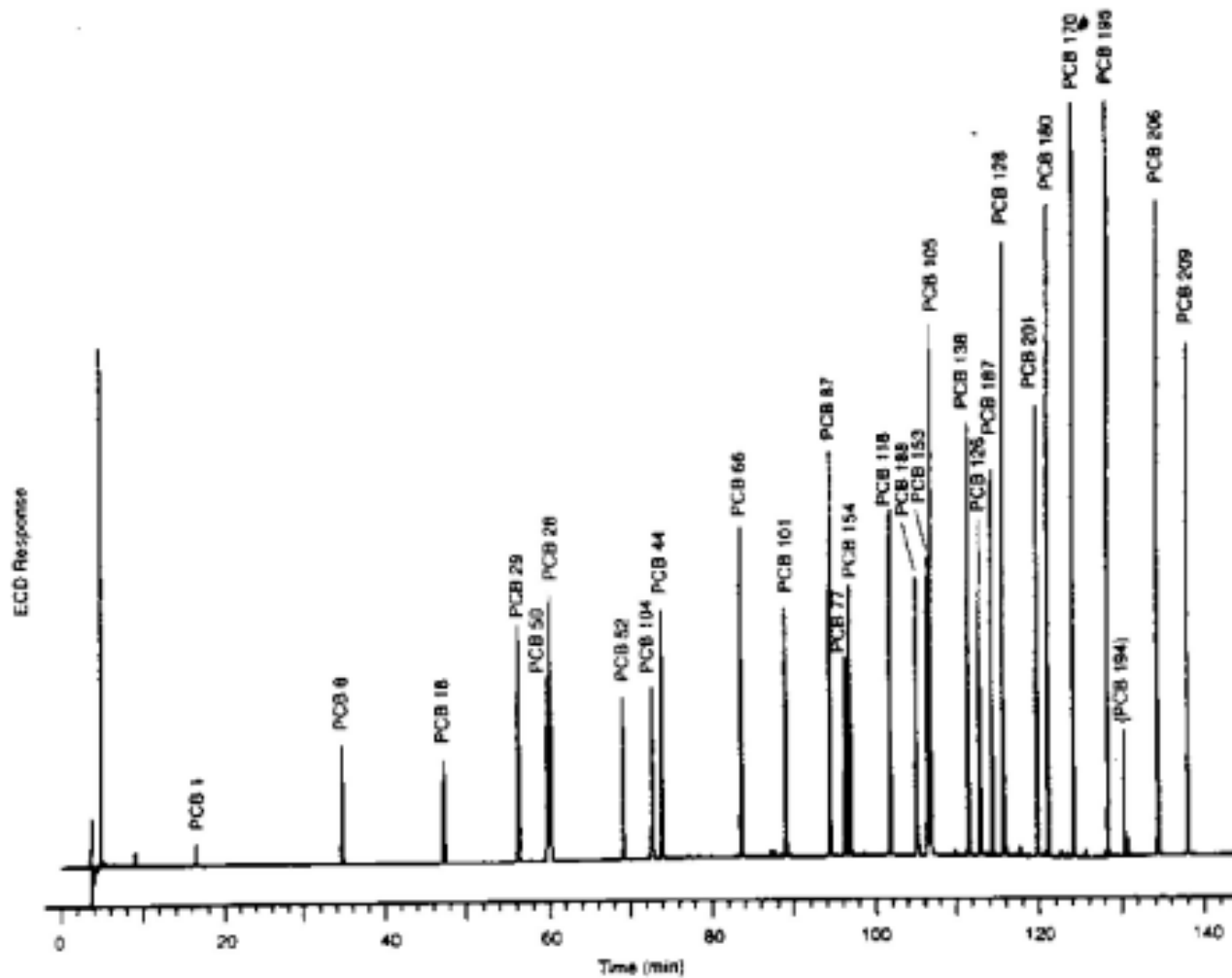


Figure A-1. Chromatogram of NIST SRM 2262 by GC-ECD using a 0.25-mm i.d. x 60-m fused silica capillary column with a 5% phenyl-substituted methylpolysiloxane phase (0.25  $\mu$ m film thickness) (DB-5, J&W Scientific, Folsom, CA) Temperature Program: 150  $^{\circ}$ C (40 min) to 220  $^{\circ}$ C (0 min) at 1  $^{\circ}$ C/min to 280  $^{\circ}$ C (25 min) at 3  $^{\circ}$ C/min.

## **Spojení GC s jinými technikami**

- GC-MS
- GC-AED
- GC-FTIR
- vícerozměrná chromatografie (GC-GC)
- vícemodální chromatografie (GC-LC)

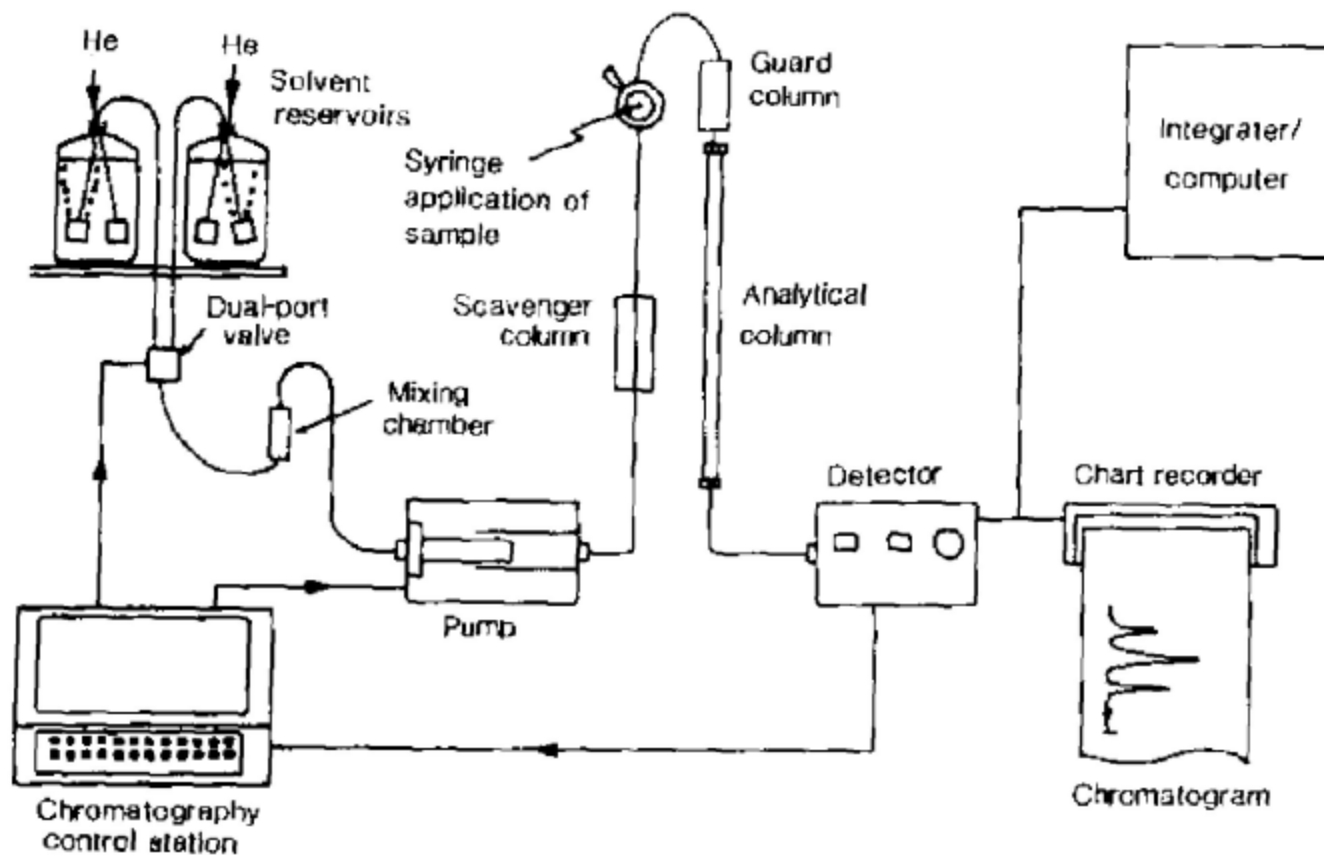
# Kapalinová chromatografie

- mobilní fází je kapalina, často směs různých rozpouštědel
- stacionární fází je sorbent (nejčastěji chemicky modifikovaný silikagel, alumina, polymer, uhlík)
- chromatografický děj probíhá na koloně
- normální a reverzní uspořádání
- eluce izokratická nebo gradientová
- změna teploty, tlaku, složení mobilní fáze



## **Instrumentace**

- filtrace a odplynění mobilní fáze
- čerpadla mobilní fáze (regulátory tlaku a průtoku)
- automatické dávkovače a injektory
- termostat kolony
- detektory



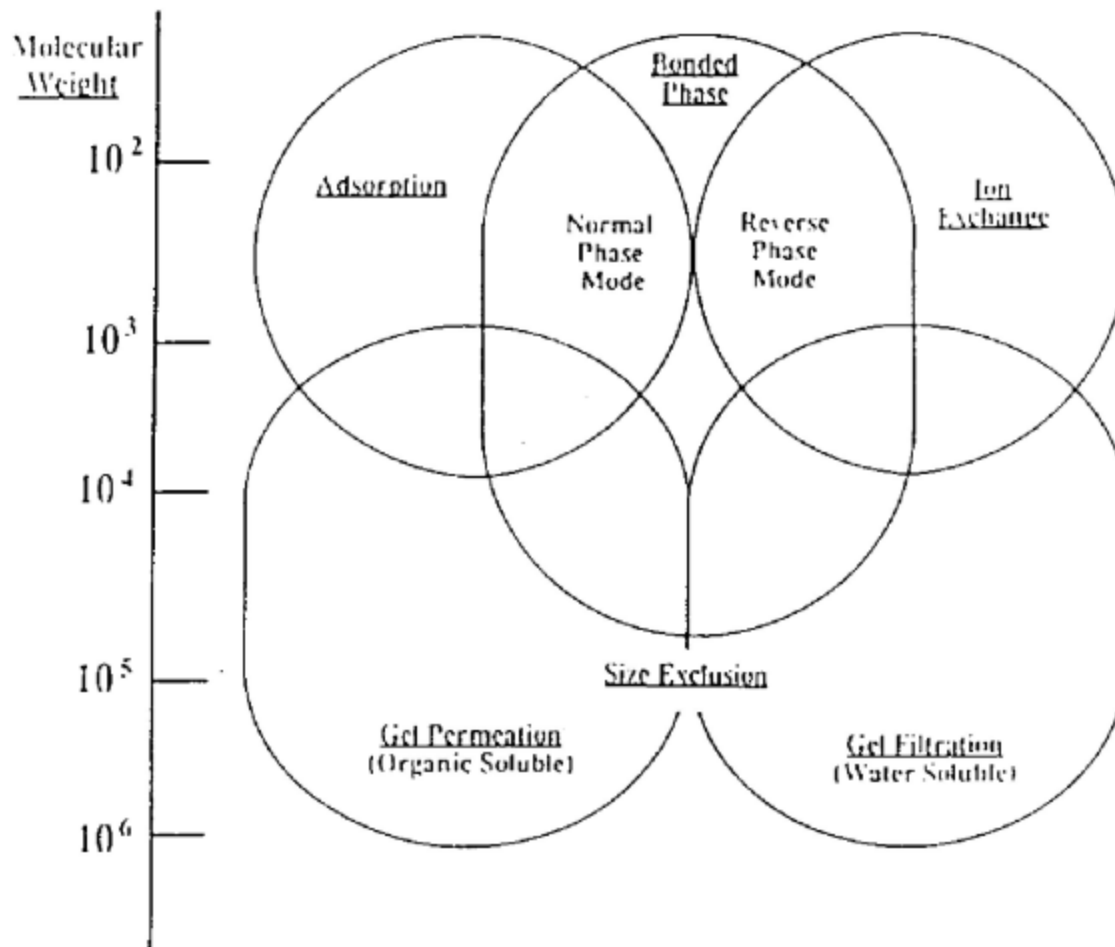
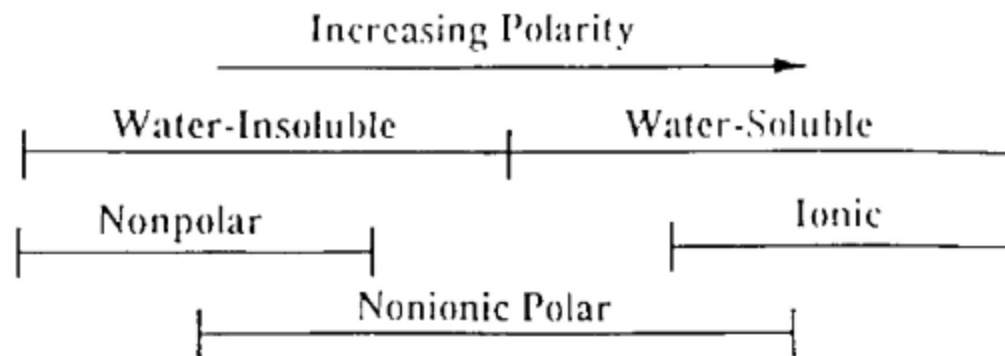
5.7 Schematic diagram of a binary (two-solvent) HPLC system. Source: Fifield, F.W. & Sealey, D. (1995) *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, 4th edition, Blackie Academic & Professional, Glasgow.

## Typy detektorů

- fotometrické (měří se absorbance, UV, DAD)
- luminiscenční (emise světla při přechodu molekuly z excitovaného do základního stavu, fluorescence a fosforescence)
- elektrochemické (konduktometrické, amperometrické, coulometrické)
- refraktometrické
- hmotnostně spektrometrické

## Aplikace kapalinové chromatografie

- podle použití
  - analytická
  - preparativní
- podle fáze
  - normální
  - reverzní
- podle interakcí
  - adsorpční
  - iontově výměnná (ionexy)
  - exkluzní (GPC- separace molekul na základě jejich velikosti a tvaru)
- spojení s dalšími technikami
  - LC-MS
  - LC- NMR



## **Další separační techniky**

- superkritická fluidní chromatografie
- kapilární elektroforéza

## Základy hmotnostní spektrometrie

- MS a NMR jsou dvě rozhodující techniky ve strukturní analýze
- MS má výhodu jednoduchého spojení se separačními technikami
- MS je destruktivní technika, molekuly jsou ionizovány odtržením elektronu (nevratný proces), vzniklý molekulární ion má hmotnost **m** a náboj **z** (měříme poměr  $m/z$ ), je nestabilní a dále fragmentuje
- ve spektru sledujeme molekulární ion i fragmenty

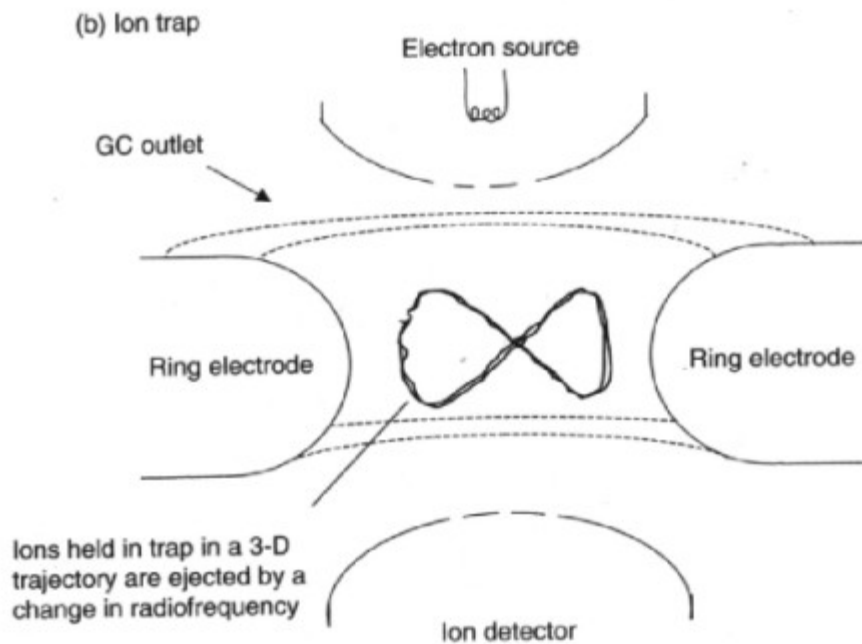
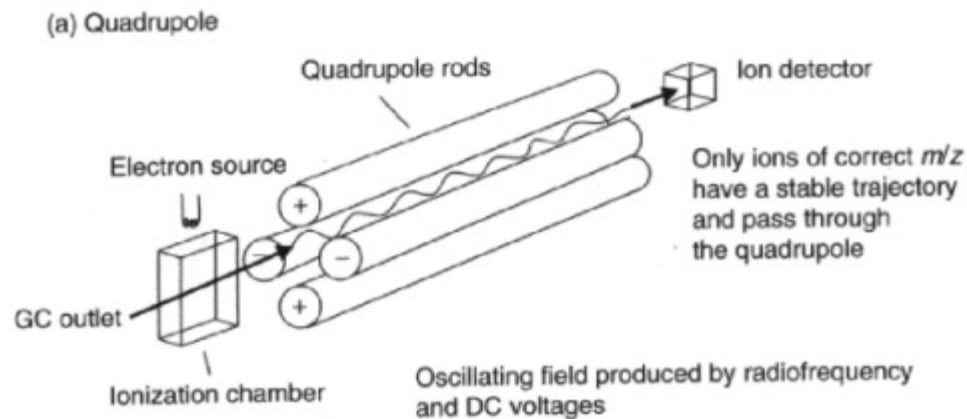
## Princip metody

- separace ionizovaných molekul analyzované látky a jejích fragmentů podle velikosti poměru  $m/z$  (podle hmotnosti)
- identifikace na základě distribuce hmotností molekulového ionu a vzniklých fragmentů
- techniky - scan
  - SIM



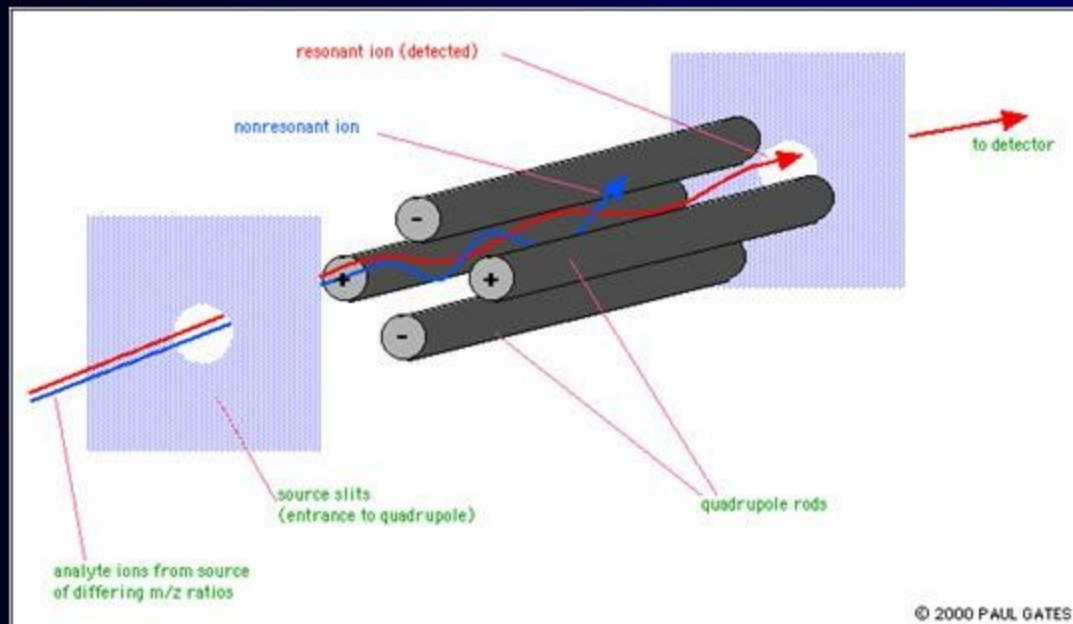
# Instrumentace hmotnostní spektrometrie

- iontový zdroj - pro ionizaci nárazem elektronu (tvrdá)
  - záchytem elektronu (negativní ion)
  - chemická ionizace (ionizuje se ionizační médium, např. methan, měkká technika)
  - FAB, API, FI, FD atd.
- analyzátor - kvadrupólový
  - iontová past (trojrozměrný hyperbolický Q)
  - jednoduchá nebo vícenásobná fokusace
  - elektrické nebo magnetické pole
- detektor - elektronový násobič
  - fotonásobič

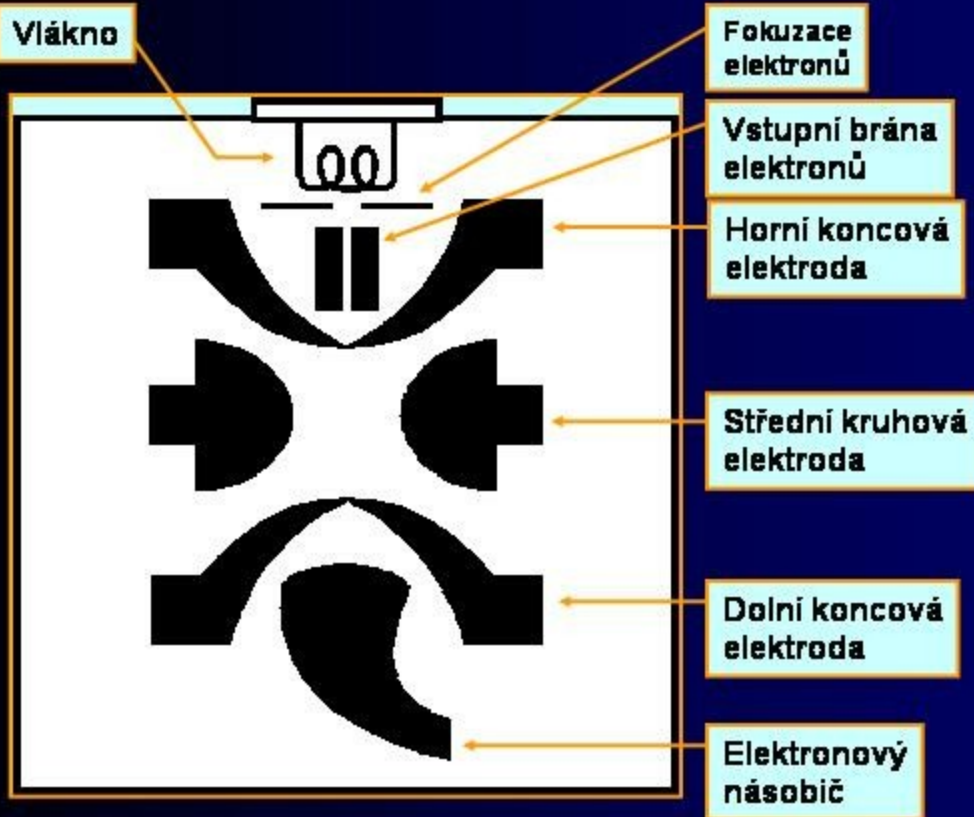


**Figure 8.4** Examples of bench-top mass spectrometric detectors: (a) quadrupole (b) ion trap.

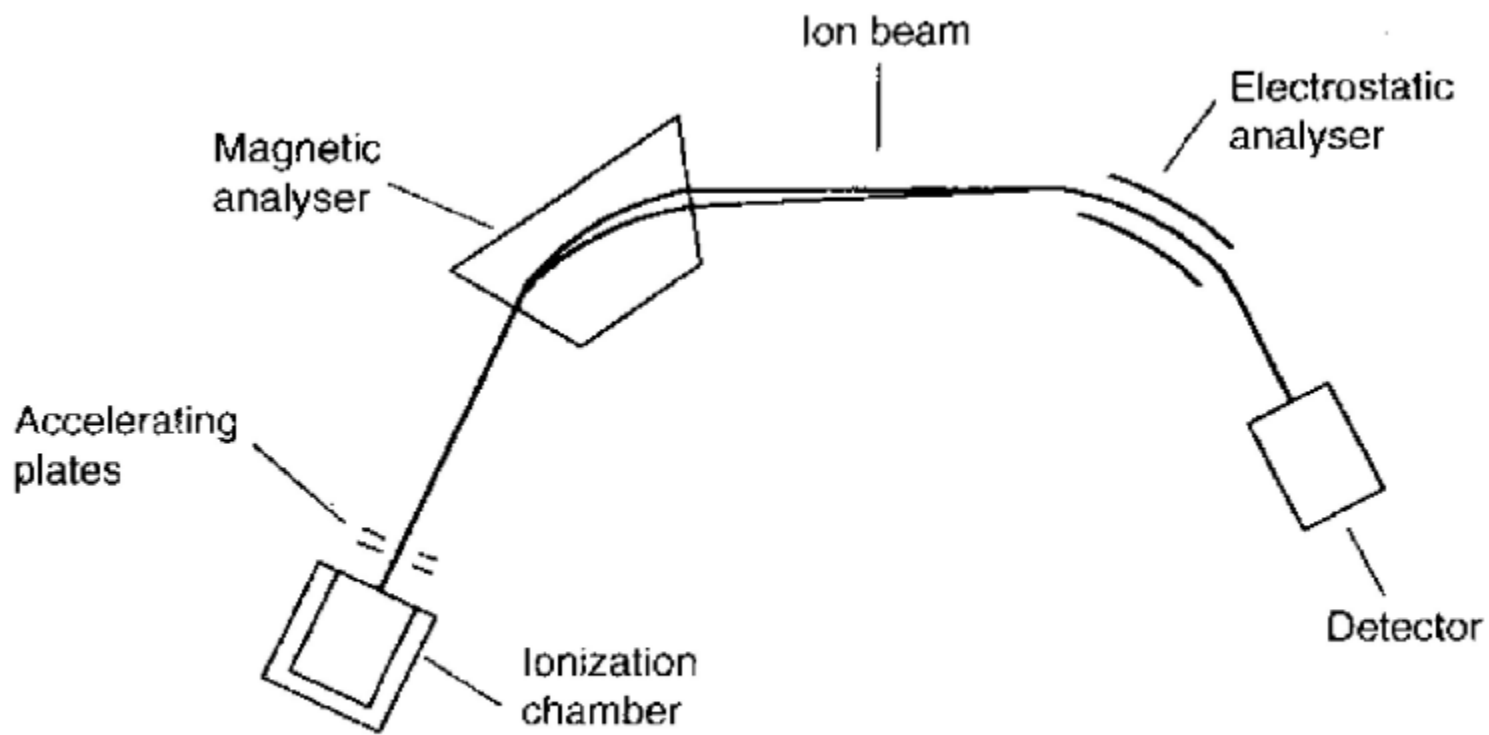
## Kvadrupólový analyzátor (Q)



## Iontová past (IT)



67



**Figure 8.3** Schematic of a high-resolution mass spectrometer.

## Spojení MS se separačními technikami

- GC může být připojena přímo,  
kapilární kolona je vedena do iontového zdroje
- u LC a CE je třeba odstranit nadbytek mobilní fáze,  
HPLC a MS musí být spojeno přes interface:
  - particle beam (PB,tryskový separátor těžších molekul)
  - thermospray (TSI,ionizace při vypařování ionů,měkká)
  - electrospray (ESI,)
  - APCI (ionty z mobilní fáze působí jako reakční plyn)

## Interpretace hmotnostních spekter

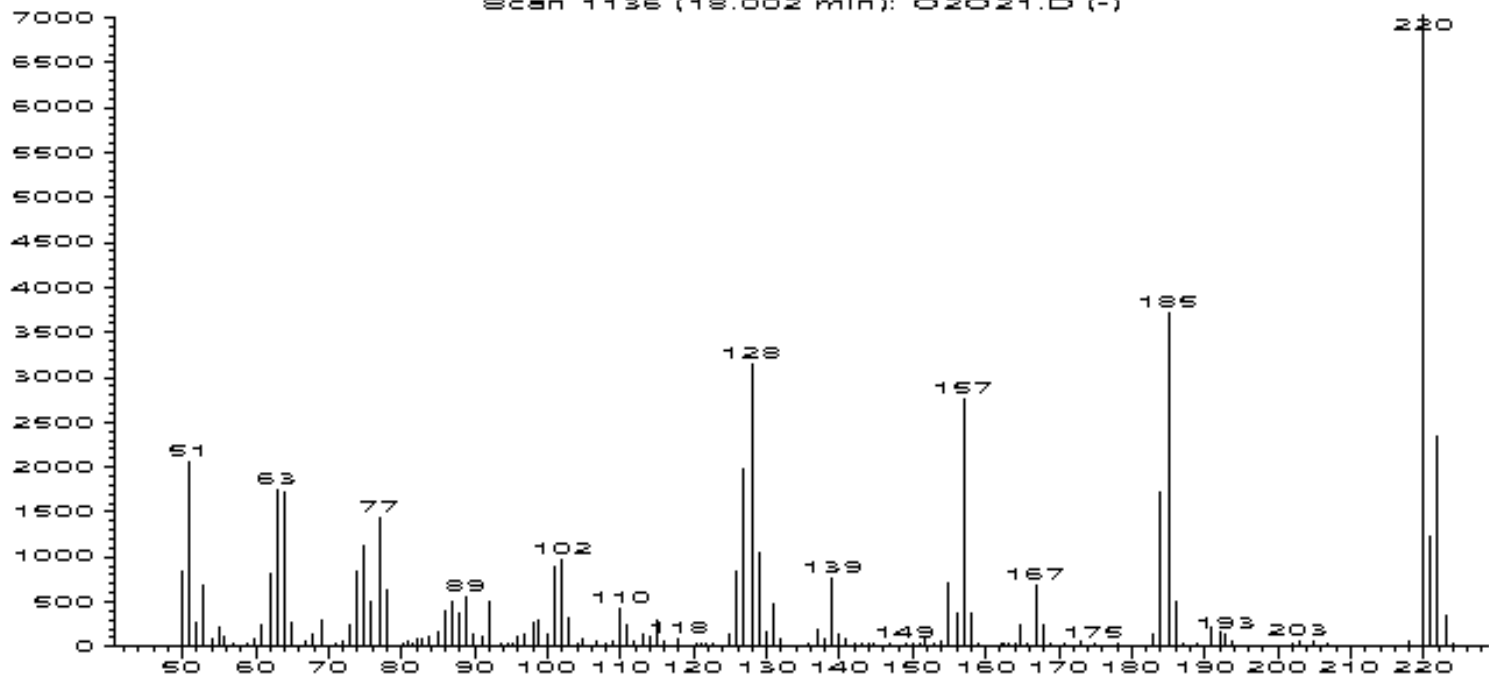
Hmotnostní spektra zobrazují hmotnost molekuly a jejích fragmentů, obvykle jsou normalizovaná na největší pík ve spektru (base peak). Nejběžnějším typem jsou EI spektra (vzniklá ionizací nárazem elektronu při 70 eV). Existují knihovny hmotnostních spekter (Willey, NBS75).

Postup:

- zjištění molekulárního iontu (CI, snížení napětí EI)
- dusíkové pravidlo
- izotopický efekt
- elementární složení
- počet kruhů a dvojných vazeb
- fragmentační pravidla

Abundance

Scan 1136 (18.002 min): 02021.D (-)

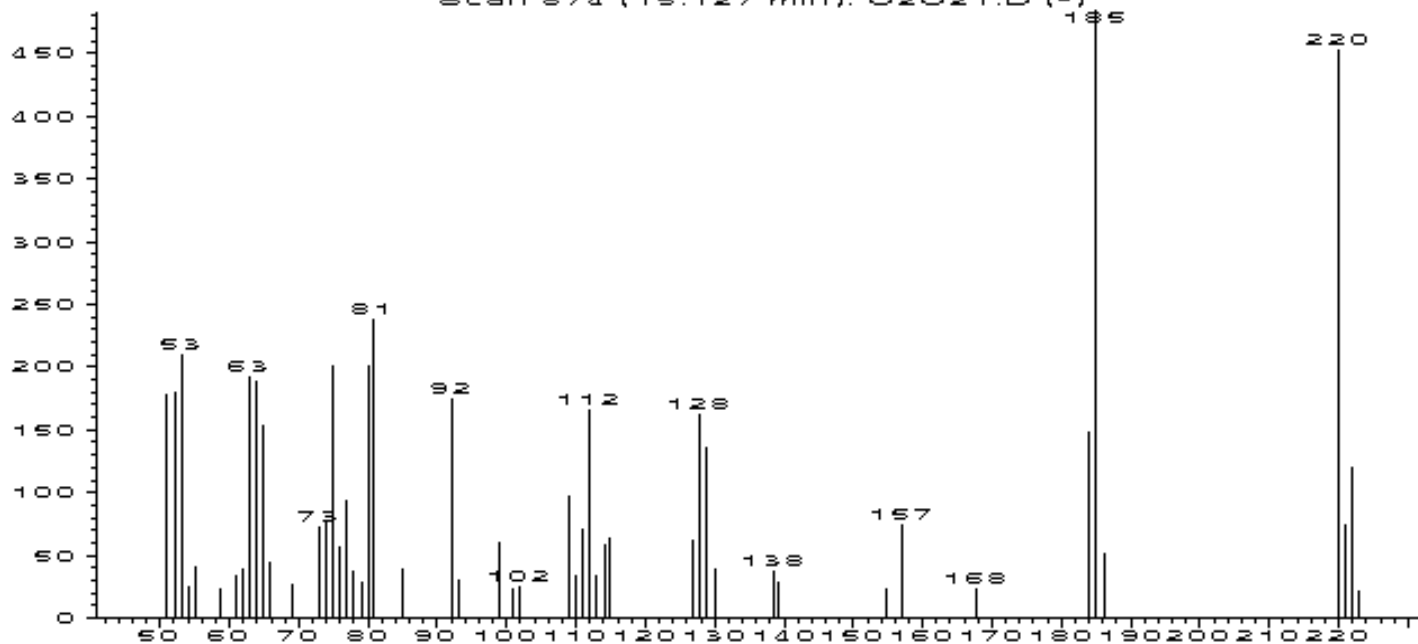


m/z-->



Abundance

Scan 874 (16.127 min): 02021.D (-)



m/z-->

## **Skupiny prioritních polutantů US EPA**

### **Halogenované methany (Cl, Br, F):**

*chlormethan, dichlormethan, trihalomethany (THM), tetrachlormethan, freony*

### **Chlorované ethany, propány a propeny, vinylchlorid**

### **Další chlorované uhlovodíky:**

*hexachlorbutadien, hexachloroklopentadien, 3-chlornaftalen*

### **Aromatické sloučeniny (BTEX): benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny**

### **Chlorované benzeny:**

*chlorbenzen, dichlorbenzeny, 1,2,4-trichlorbenzen, hexachlorbenzen*

### **Fenoly a chlorované fenoly:**

*fenol, 2-chlorfenol, p-chlor-m-kresol, 2,4,6-trichlorfenol, pentachlorfenol (PCP)*

### **Nitrované aromáty:**

*nitrobenzen, dinitrotolueny, nitrofenoly, 4,6-dinitro-o-kresol (DNOC)*

### **Halogenované étery, Chloroalkyl étery**

*Benzidin, Nitrosaminy, Isophoron*

### **Estery kyseliny ftalové:**

*dimethyl ftalát, diethyl ftalát, dibutyl ftalát, bis(2-ethylhexyl) ftalát, dioktyl ftalát, butyl benzyl ftalát*

### **Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH):**

*nafthalen, acenaftilen, acenaften, fluoren, fenanthren, antracen, fluoranten, pyren, benz(a)antracen, chrysen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, indeno(1,2,3-c,d)pyren, dibenz(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene*

### **Organochlorové pesticidy a jejich metabolity (Cl-pest):**

*DDT, Hexachlorcyklohexany (Lindan), Aldrin, Dieldrin, Endrin, Endosulfan, Heptachlor, Chlordan, Toxafen*

### **Polychlorované bifenyly (PCB):**

*PCB-1242, PCB-1254, PCB-1221, PCB-1232, PCB-1248, PCB-1260, PCB-1016*

### **Dioxiny (PCDDs/Fs): 2,3,7,8-tetrachloro dibenzo-p-dioxin**

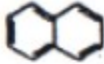
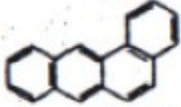
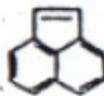
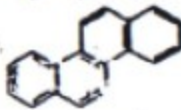
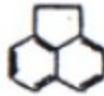
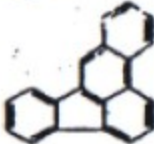
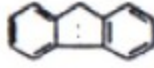
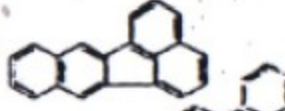
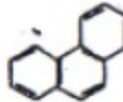
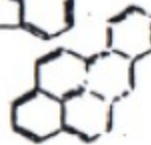
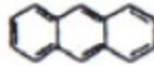
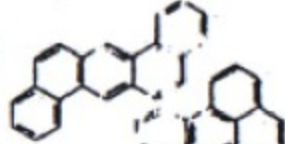
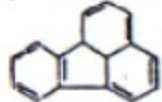
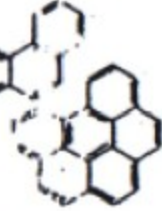

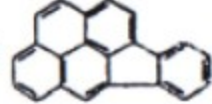
### **Azbest**

### **Těžké kovy:**

*antimon, arsen, berylium, kadmium, chrom, měď, olovo, rtuť, nikl, selen, stříbro, thalium, zinek*

# Výběr sledovaných polutantů

16 prioritních PAHs podle US EPA

1. Naphthalene	128		9. Benzo(a)anthracene	228	
2. Acenaphthylene	152		10. Chrysene	228	
3. Acenaphthene	154		11. Benzo(b)fluoranthene	228	
4. Fluorene	166		12. Benzo(k)fluoranthene	252	
5. Phenanthrene	178		13. Benzo(a)pyrene	252	
6. Anthracene	178		14. Dibenzo(a,h)anthracene	278	
7. Fluoranthene	202		15. Benzo(g,h,i)perylene	276	
8. Pyrene	202		16. Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276	

## Stanovení PAHs

- extrakce rozpouštědlem (dichlormethan, chloroform, hexan-ether) např. v Soxhletově extraktoru
- výtěžnost metody je třeba sledovat
- nebezpečí kontaminace ze skla, solventů, sorbentů,
- frakcionace kolonovou chromatografií na silikagelu (oddělení od více a méně polárních), eluce hexan-DCM
- GPC pro biotu (oddělení vysokomolekulárních látek)
- zakoncentrování, u těkavých pozor na ztráty odpařením
- stanovení pomocí GC-MS (SIM) nebo HPLC (fluorescenční detekce)

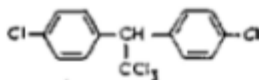


## Stanovení PCBs

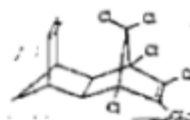
- extrakce rozpouštědlem v Soxhletově extraktoru
- nebezpečí kontaminace ze skla, solventů, sorbentů, vše je třeba předem čistit, včetně odběrových médií
- frakcionace kolonovou chromatografií na modifikovaném silikagelu (kyselina sírová), spolu s pesticidy
- koplární PCB separujeme na kolonce s aktivním uhlím
- GPC pro biotu (oddělení vysokomolekulárních látek)
- zakoncentrování
- stanovení pomocí GC-ECD, GC-MS (SIM)

# Organochlorové pesticidy

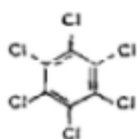
DDT



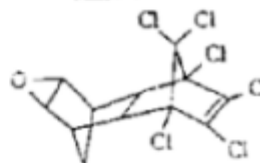
Aldrin



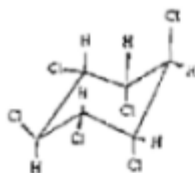
Hexachlorbenzen



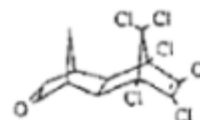
Dieldrin



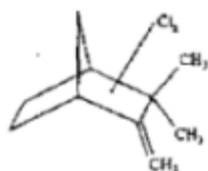
Lindan



Endrin



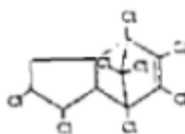
Toxafen (Camphechlor)



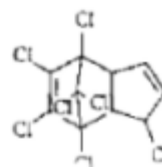
Endosulfan



Chlordan



Heptachlor

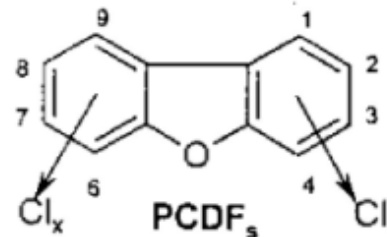
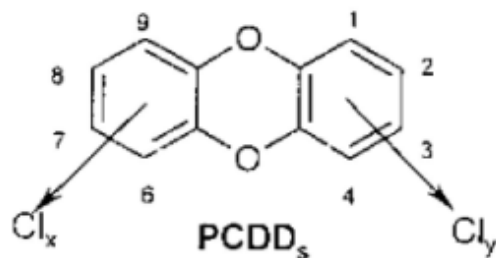


## **Stanovení organochlorových pesticidů**

- extrakce rozpouštědlem podle typu matrice (Soxhlet)
- nebezpečí kontaminace ze skla, solventů, sorbentů
- frakcionace kolonovou chromatografií na silikagelu modifikovaném kyselinou sírovou
- driny a endosulfany se snadno rozkládají, je nutná frakcionace na florisilu, hexan-ether(dichlormethan)
- GPC pro oddělení vysokomolekulárních látek
- zakoncentrování
- stanovení pomocí GC-ECD, GC-MS (SIM, MS-MS)



Kongenery	počet	2,3,7,8 substituované	Kongenery	počet	2,3,7,8 substituované
MoCDD	2	0	MoCDF	4	0
DiCDD	10	0	DiCDF	16	0
TrCDD	14	0	TrCDF	28	0
TeCDD	22	1	TeCDF	38	1
PeCDD	12	1	PeCDF	28	2
HxCDD	10	3	HxCDF	16	4
HpCDD	2	1	HpCDF	4	2
OcCDD	1	1	OcCDF	1	1



Kongener skupina homologů	I-TEF	USA US EPA	Nordic-TEF severské státy	Kongener skupina homologů	I-TEF	USA US EPA	Nordic-TEF severské státy
2,3,7,8-TeCDD	1	1	1	2,3,7,8-TeCDF	0,1	0,1	0,1
ostatní TeCDDs	0	0	0	ostatní TeCDFs	0	0	0,001
1,2,3,8,7-PeCDD	0,5	0,5	1	2,3,4,7,8-PeCDF	0,05	0,5	0,1
ostatní PeCDDs	0	0	0	ostatní PeCDFs	0	0	0,001
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,03	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,01
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,03	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,01
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,03	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,01
ostatní HxCDDs	0	0	0	ostatní HxCDFs	0	0,1	0,0001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,1	0,01	0,001
ostatní HpCDDs	0	0	0	ostatní HpCDFs	0	0	0
OcCDDs	0,001	0,001	0	OcCDFs	0,001	0,001	0

## Stanovení PCDDs a PCDFs

- extrakce rozpouštědlem podle typu matrice (Soxhlet)
- extrakce tuků perkolací (s bezvodým síranem sodným)
- zmýdelnění biologických vzorků alkalickou hydrolyzou s KOH a následná extrakce hexanem
- čištění vzorků na kombinované koloně (silikagel modifikovaný postupně kyselinou sírovou, NaOH, dusičnanem stříbrným)
- frakcionace kolonovou chromatografií (florisil, alumina)
- selektivní separace planárních sloučenin na aktivním uhlí

## Koncová analýza PCDDs/Fs

- výhradně HRGC-HRMS
- kapilární kolony 50-60m (DB-5, DB-17, DB-DIOXIN)
- elektronová ionizace, negativní chemická ionizace
- technika sledování vybraných iontů SIM
- technika MS-MS u iontové pasti GC-MS

## Základy GLP a QA/QC

- výsledky analýz mohou mít značné společenské důsledky, ovlivňovat závažná rozhodnutí
- mohou vznikat pochybnosti o věrohodnosti údajů
- požadavky na kontrolu kvality (validace a verifikace metod, kalibrace, analýza slepých a terénních vzorků, duplicitní a obohacené vzorky, referenční materiály, regulační diagramy, účast v mezilaboratorních testech)
- akreditace a certifikace laboratoří, respektování GLP (předepsaná dokumentace, dodržování pravidel)

## QA/QC

Zabezpečení jakosti (Quality assurance) je preventivní činnost (údržba, kalibrace, školení personálu)

Řízení jakosti (Quality control) je kontrolní činnost

- interní (slepé a obohacené vzorky, CRM)
- externí (mezilaboratorní srovnávání a testy způsobilosti)

## Systém jakosti v laboratoři pro GC

Základní údržba měřícího zařízení se provádí dle plánu údržby

Základní kalibrační křivka je tvořena nejméně pěti koncentračními úrovněmi

Při změně kalibračního roztoku se sleduje metrologická návaznost

Kvantifikujeme pouze pro oblast lineární odezvy

Každý 10. vzorek je kalibrační standard

Kontrola čistoty skla a chemikálií

S každou sérií se v laboratoři analyzuje slepý vzorek

Obsah analytu ve slepém vzorku nesmí překročit 1/20 obsahu analytu ve vzorku

Používá se referenční vzorek pro zjištění výtěžnosti metody

Výtěžnost metody nesmí klesnout pod 50 %

Enormně kontaminované vzorky se ředí tak, aby hodnota odezvy byla přibližně v 1/2 kalibrační křivky

Pozitivní vzorky se potvrzují pomocí GC/MS

Vedeme regulační diagramy

MPZ a výměna vzorků s dalšími pracovišti

Data v elektronické podobě se pravidelně archivují

**Kalibrace** zavádí vztah mezi hodnotami udávanými měřícím systémem a hodnotami odpovídajícími obsahu analytu ve vzorku

**Mez detekce** – nejmenší množství analytu ve vzorku, které může být detekováno

**Mez stanovitelnosti** - nejmenší množství analytu které může být stanoveno s přijatelným stupněm správnosti a shodnosti (např. pro chromatografii z poměru signál:šum mez detekce 3:1, mez stanovitelnosti 10:1)

**Citlivost** – velikost nárůstu závisle proměnné vyvolaná nárůstem koncentrace analytu

**Linearita** – vlastnost metody poskytnout výsledek zkoušky v určitém rozsahu přímo úměrné koncentraci

**Selektivita** – stupeň nezávislosti na interferencích

**Specifičnost** – vlastnost metody umožnit zjistit analyt v přítomnosti jiných složek

**Referenční materiál** - látka o dostatečně určené vlastnosti tak, aby mohla být použita pro kalibraci

**Certifikovaný referenční materiál** - referenční materiál vybavený certifikátem

**Přijatá referenční hodnota** – odsouhlasená referenční hodnota pro porovnání

**Výtěžnost** – podíl stanoveného množství analytu na jeho celkovém množství ve vzorku

**Přesnost** ( accuracy ) je těsnost shody mezi výsledkem měření a přijatou referenční hodnotou

**Správnost** ( trueness ) těsnost shody mezi průměrnou hodnotou a přijatou referenční hodnotou

**Shodnost** ( precision ) těsnost shody mezi navzájem nezávislými výsledky získanými za definovaných podmínek



**Robustnost** – vliv změn matrice na výsledek analytické zkoušky

**Opakovatelnost** – nezávislé výsledky získané za stejných podmínek

**Střednědobá opakovatelnost** – regulační diagramy

Reprodukovatelnost – shodnost mezi laboratořemi např. z MPZ

**Vychýlení**, odchylka, bias – rozdíl mezi střední hodnotou zkoušek a přijatou referenční hodnotou

**Systematická chyba** výsledku se mění předvídatelným způsobem

**Náhodná chyba** výsledku se mění nepředvídatelně

# Požadavky GLP na dokumentaci

## Vzorkování

Laboratoř musí mít:

- plán odběru vzorků
- standardní pracovní postup pro odběr vzorků
- dokumentace odběru vzorků

## **Plán vzorkování**

Konkrétní způsob jednotlivých činností vedoucí k odběru reprezentativního vzorku (vzorek by měl v době zkoušek vykazovat stejné vlastnosti jako celý vzorkovaný objekt v časovém intervalu odběru vzorku )

### **Struktura plánu vzorkování**

Cíl vzorkování

Definice místa odběrů, poznatky z místního šetření

Rozsah ukazatelů a koncentračních hladin

Požadovaný rozsah analýz, technika vzorkování

Volba počtu, doby a četnosti odběru vzorků

Zabezpečení jakosti vzorkování

Volba analytických metod

Ochrana zdraví a zásady bezpečnosti

Požadavky na formu a způsob předávání výsledků

# Standardní pracovní postup

Písemný návod detailně popisující provádění odběru vzorků  
Definuje použité vzorkovnice, způsob odběru vzorku, jeho konzervaci  
a homogenizaci  
Definuje podmínky přepravy vzorku  
Struktura standardního pracovního postupu  
Úvod  
Vymezení působnosti  
Oblast použití  
Definice pojmů, symbolů a zkratk  
Princip postupu  
Bezpečnost práce  
Přístroje a vybavení  
Pracovní postup  
Kontrola funkce přístrojů  
Vnitřní kontrola a řízení jakosti  
Četnost kontrol

## Titulní list SOP

Název metody

Číslo metody

Řízený/neřízený výtisk

Vypracoval

Kontroloval

Schválil

Rozdělovník

Datum platnosti

Změny

## **SOP – standardní operační postup**

1. Úvod (všeobecné údaje, oblast použití, princip metody, terminologie, rušivé vlivy, omezení metody, bezpečnost při práci, toxikologické údaje, odpady a jejich likvidace)
2. Normativní odkazy
3. Chemikálie a spotřební materiál (roztoky, činidla, požadavky na jejich čistotu, příprava roztoků, příprava a uchovávání referenčních materiálů, požadavky na laboratorní sklo)
4. Vzorkování (odběry vzorků, zásady odběru, plán odběru, podmínky transportu vzorku do laboratoře, konzervace vzorků, příprava k analýze)
5. Přístroje a pomocná zařízení (příprava přístroje k měření, požadavky na metrologickou návaznost, kalibrační standard, regulační standard, CRM)

6. Kalibrace
7. Postup zkoušky – analytické schéma
8. Kontrola kvality metody (interní kontrola- CRM, regulační diagramy, externí kontrola – MPZ, nejistota stanovení, validační protokol (většinou příloha SOP )
9. Výpočet (vyhodnocení dat, vyjadřování výsledků)
10. Poznámky, doplňky, přílohy ....

## Mokrá - půdy 2002 - 4

vyhodnoceno: 25.4.2003

### Koncentrace ng/g

Číslo vzorku	toluen	02-753	02-752	02-740	02-741	02-742	02-743	02-744	02-745	02-746	02-747	02-748	02-749	02-750	02-751	
Lokalita	GC blank	Lab. blank	RM	454 Hosten	Čihálky 304S	332 Vodojem 305S	Velká Bata1 306S	Velká Bata2 307S	Prostřed kopec 308S	420Vel Bata 309S	Chlumeck 1 310S	Chlumeck 2 311S	Horák mysl. 312S	Nové pole 313S	jižní CVM 314S	LOQ
Číslo zadav Datum odbě				14.11.02	14.11.02	14.11.02	14.11.02	14.11.02	14.11.02	14.11.02	14.11.02	14.11.02	14.11.02	14.11.02	14.11.02	KALIB30
Navážka (g)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Ředění	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Naftalen	0,10	1,86	26,74	12,5	6,6	7,5	5,2	5,5	11,8	13,5	7,1	6,6	8,6	5,9	8,5	0,10
Acenaftyle	-	0,02	0,58	0,8	0,3	0,7	0,4	0,5	2,2	1,8	0,6	0,5	1,2	2,4	0,8	0,10
Acenaften	-	0,04	1,22	1,4	0,3	1,4	1,6	0,6	5,3	3,4	2,5	0,8	2,0	5,4	1,2	0,10
Fluoren	-	0,04	2,26	1,7	0,6	1,4	1,3	0,7	4,9	3,8	2,0	1,0	2,2	4,7	1,5	0,10
Fenantren	-	0,12	23,96	24,9	6,4	20,5	18,8	8,4	69,1	59,4	14,2	13,6	29,5	109,3	16,8	0,10
Antracen	-	-	1,12	2,0	0,4	1,9	3,4	1,1	6,1	5,2	2,1	1,4	2,9	16,9	1,8	0,10
Fluoranten	-	-	27,78	68,2	13,7	58,0	42,0	24,2	213,0	162,5	40,7	37,6	82,5	450,2	42,9	0,10
Pyren	-	-	19,38	50,5	9,7	45,6	35,4	20,2	159,3	123,6	32,0	28,6	63,8	377,2	33,0	0,10
Benz(a)ant	-	-	4,60	17,9	2,9	14,4	14,7	9,1	61,5	49,3	18,3	13,1	26,3	206,3	13,6	0,10
Chrysen	-	-	11,50	32,4	7,3	25,6	18,4	12,2	102,6	75,9	22,3	16,8	41,2	204,2	20,0	0,10
Benzo(b)flu	-	-	18,30	61,0	11,7	32,2	23,6	20,4	169,5	128,2	28,0	29,4	67,7	261,1	31,2	0,10
Benzo(k)flu	-	-	6,04	18,1	3,8	14,4	11,0	7,9	56,4	41,9	13,0	11,2	22,4	134,8	11,6	0,10
Benzo(a)py	-	-	8,34	27,6	3,5	23,6	20,3	13,3	92,8	71,6	24,2	18,4	38,4	285,9	21,3	0,10
Indeno(123	-	-	8,22	33,1	6,4	21,4	14,8	11,1	98,7	72,0	22,6	19,6	41,0	216,1	20,7	0,10
Dibenz(ah)	-	-	0,82	2,7	0,6	2,4	1,6	0,9	7,1	8,3	1,8	2,3	4,1	25,8	1,8	0,10
Benzo(ghi)	-	-	11,26	29,7	5,3	20,6	14,8	11,4	83,9	61,4	19,4	16,3	36,0	181,8	18,5	0,10
<b>Suma PAH</b>	<b>0,10</b>	<b>2,08</b>	<b>172,12</b>	<b>384,5</b>	<b>79,5</b>	<b>291,6</b>	<b>227,3</b>	<b>147,5</b>	<b>1144,2</b>	<b>881,8</b>	<b>250,8</b>	<b>217,2</b>	<b>469,8</b>	<b>2488,0</b>	<b>245,2</b>	<b>1,60</b>
<b>100% D-PA</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	<b>2 000</b>	
<b>ředění</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	
D8-naftalen	0%	0%	88%	72%	79%	66%	65%	80%	62%	66%	21%	61%	75%	81%	81%	
D10-fenant	0%	0%	90%	77%	91%	68%	72%	86%	77%	79%	88%	79%	85%	94%	92%	
D12-peryle	0%	0%	86%	74%	34%	67%	73%	86%	83%	83%	89%	82%	93%	101%	96%	

GC blank ..... slepý vzorek přístroje GC-MS - nástřík čistého rozpouštědla do plynového chromatografu

CRM ..... analýza certifikovaného referenčního materiálu

Lab. blank ..... laboratorní slepý vzorek - analyzovaný celým analytickým postupem s čistými rozpouštědly a všemi použitými materiály

RM ..... analýza laboratorního referenčního materiálu

GPC blank ..... slepý vzorek GPC chromatografu

NQ ..... nekvantifikováno - analyt byl překryt interferentem

blank, GF blank ..... terénní slepé vzorky - pasivní odběr na polyuretanovou pěnu a skleněné vlákno

LOQ ..... meze stanovitelnosti



## Košetický balíček 2002 - půdy, sedimenty

vyh

		Koncentrace ng/g																
Číslo vzorku	bluen	02-299	02-298	02-258	02-259	02-260	02-261a	02-261b	02-262	02-263	02-264	02-265	02-289	02-290	02-291	02-292	02-293	02-294
Lokalita	GC blank	Lab. blank	RM	03	05	11	13	15	07	08	09	01	02	14	10	06	12a	12b
Číslo zadav				02-178S	02-179S	02-180S	02-181S	02-182S	02-183S	02-184S	02-185S	02-186S	02-210SE	02-211SE	02-212SE	02-213SE	02-214SE	02-215SE
Datum odbě				26.8.02	26.8.02	26.8.02	26.8.02	26.8.02	27.8.02	27.8.02	27.8.02	26.8.02	26.8.02	26.8.02	26.8.02	27.8.02	27.8.02	27.8.02
Navážka (g)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Ředění	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Naftalen	-	1,44	21,08	22,6	0,3	4,7	1,9	84,3	3,3	3,1	32,3	2,9	2,4	3,3	2,3	1,9	0,6	4,3
Acenaftyle	-	-	0,48	4,2	0,6	0,6	0,6	1,7	0,5	0,4	8,4	0,2	0,2	0,7	0,1	-	0,4	0,9
Acenaften	-	-	0,96	4,8	0,5	1,5	1,2	2,3	0,8	0,5	8,4	0,2	0,3	0,9	0,3	0,1	1,3	5,6
Fluoren	-	-	2,06	6,0	1,0	1,7	1,8	3,4	1,0	0,9	10,3	0,5	0,5	1,6	0,3	0,2	1,9	5,5
Fenantren	-	-	23,26	102,5	20,2	16,9	18,7	43,3	18,6	9,6	190,6	4,5	4,6	16,6	3,3	1,1	20,8	46,6
Antracen	-	-	1,08	9,8	3,1	2,7	1,6	2,8	2,5	1,1	18,7	0,4	0,7	2,1	0,5	0,1	6,2	7,7
Fluoranten	-	-	28,78	274,4	58,5	50,8	46,1	88,7	60,8	26,1	547,9	12,1	10,9	44,2	9,6	1,5	93,4	157,3
Pyren	-	-	20,24	204,2	45,6	39,9	33,2	67,2	47,1	19,5	398,5	9,3	7,9	33,4	8,4	1,3	83,3	124,2
Benz(a)an	-	-	4,52	81,8	21,5	17,6	12,2	20,9	20,0	7,6	162,4	3,4	3,0	15,5	4,1	0,5	41,6	46,5
Chrysen	-	-	10,20	163,9	27,2	25,8	19,5	39,0	26,9	12,9	253,2	6,2	5,3	21,7	5,7	1,0	44,2	54,8
Benzo(b)fl	-	-	18,88	336,1	55,1	44,9	43,5	83,2	56,8	24,7	572,1	13,2	14,0	42,2	11,7	1,7	80,7	109,9
Benzo(k)fl	-	-	5,30	86,2	16,2	14,4	11,7	22,7	15,2	8,1	148,4	3,0	3,2	11,7	3,9	0,8	26,2	31,1
Benzo(a)p	-	-	6,28	124,7	27,4	23,9	18,0	33,1	25,3	12,2	229,1	4,9	5,1	22,4	7,5	1,0	49,3	55,7
Indeno(123	-	-	7,02	162,6	24,7	26,4	23,1	40,9	24,4	12,9	267,3	5,7	5,6	21,1	7,4	0,9	37,8	51,1
Dibenz(ah)	-	-	1,48	14,3	1,6	1,7	1,6	3,4	2,0	1,7	18,3	0,8	0,6	1,5	0,8	0,1	2,9	4,5
Benzo(ghi)	-	-	7,64	127,6	21,2	22,9	19,4	32,9	20,4	10,9	217,1	4,6	4,8	17,1	6,6	0,9	30,6	41,4
<b>Suma PAH</b>	<b>-</b>	<b>1,44</b>	<b>159,26</b>	<b>1725,7</b>	<b>324,7</b>	<b>296,4</b>	<b>254,1</b>	<b>569,8</b>	<b>325,6</b>	<b>152,2</b>	<b>3083,0</b>	<b>71,9</b>	<b>69,1</b>	<b>256,0</b>	<b>72,5</b>	<b>13,1</b>	<b>521,2</b>	<b>747,1</b>
					do sucha	do sucha	do sucha	do sucha							do sucha		do sucha	
<b>100% D-P</b>	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000
<b>ředění</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
D8-naftalen	0%	0%	81%	83%	0%	65%	8%	66%	48%	52%	82%	65%	84%	51%	83%	60%	2%	80%
D10-fenant	0%	0%	98%	91%	84%	90%	81%	91%	87%	84%	95%	91%	119%	105%	111%	82%	88%	114%
D12-peryle	0%	0%	52%	95%	80%	88%	63%	84%	75%	66%	101%	78%	108%	104%	106%	64%	82%	95%

GC blank ..... slepý vzorek přístroje GC-MS - nástřik čistého rozpouštědla do plynového chromatografu

Lab. blank ..... laboratorní slepý vzorek - analyzovaný celým analytickým postupem s čistými rozpouštědly a všemi použitými materiály

GPC blank ..... slepý vzorek GPC chromatografu

blank, GF blank ..... terénní slepé vzorky - pasivní odběr na polyuretanovou pěnu a skleněné vlákno

CRM ..... analýza certifikovaného referenčního materiálu

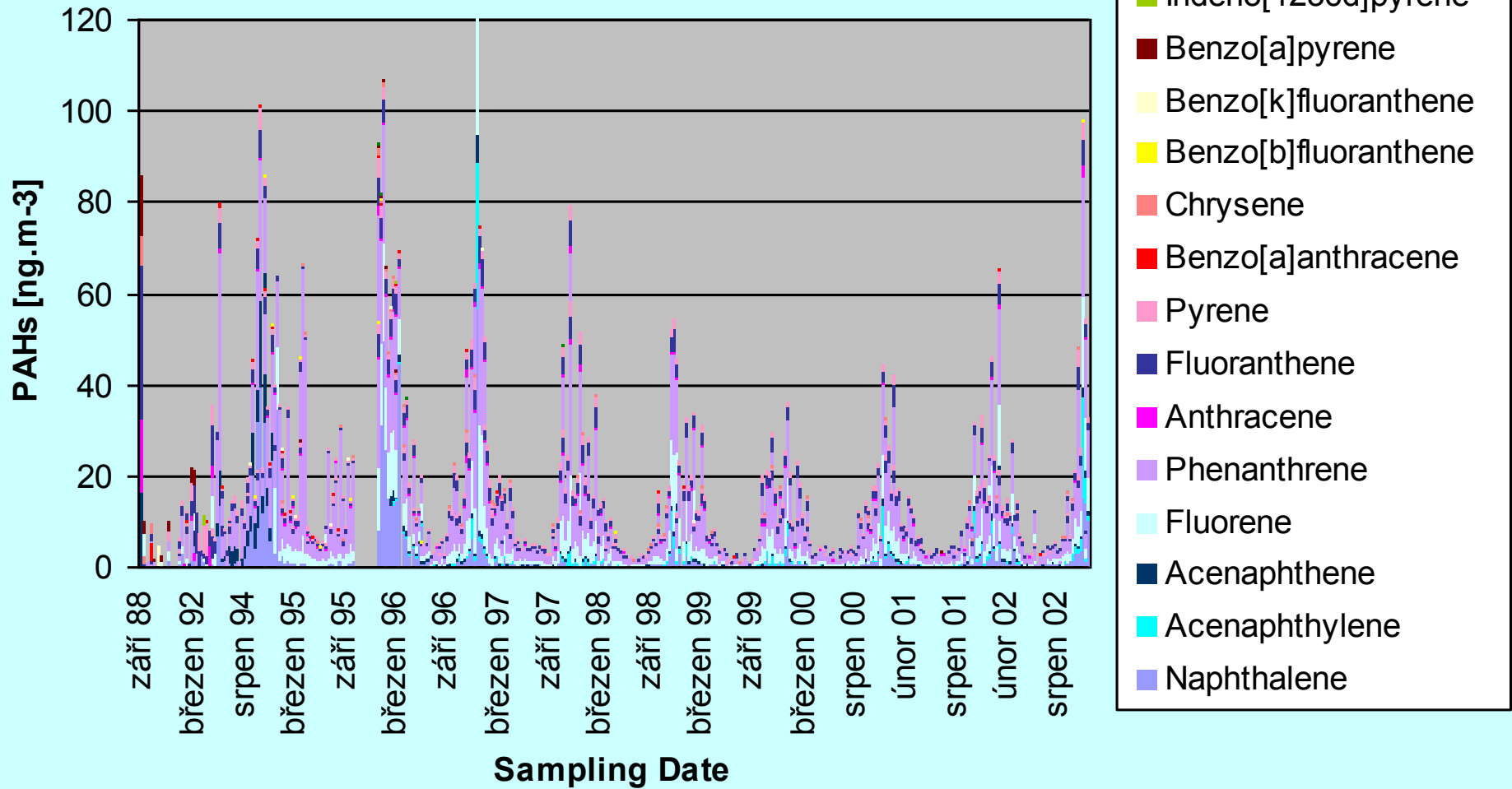
RM ..... analýza laboratorního referenčního materiálu

NQ ..... nekvantifikováno - analyt byl překryt interferentem

LOQ ..... meze stanovitelnosti

# PAHs in Ambient Air - Košetice 1988-2002

Gas Phase



### Cl-pesticide Concentration in Soil on Locality Košetice 3.11

