

Analytická chemie životního prostředí

Jana Klánová

klanova@recetox.muni.cz

Sylabus 2003

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, protokóly, uchování dat, akreditace.

Doporučená literatura:

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

Janko J., Chýlková J., Rusek V., Vlček J.: Analýza znečištění a
technika jejich odběrů

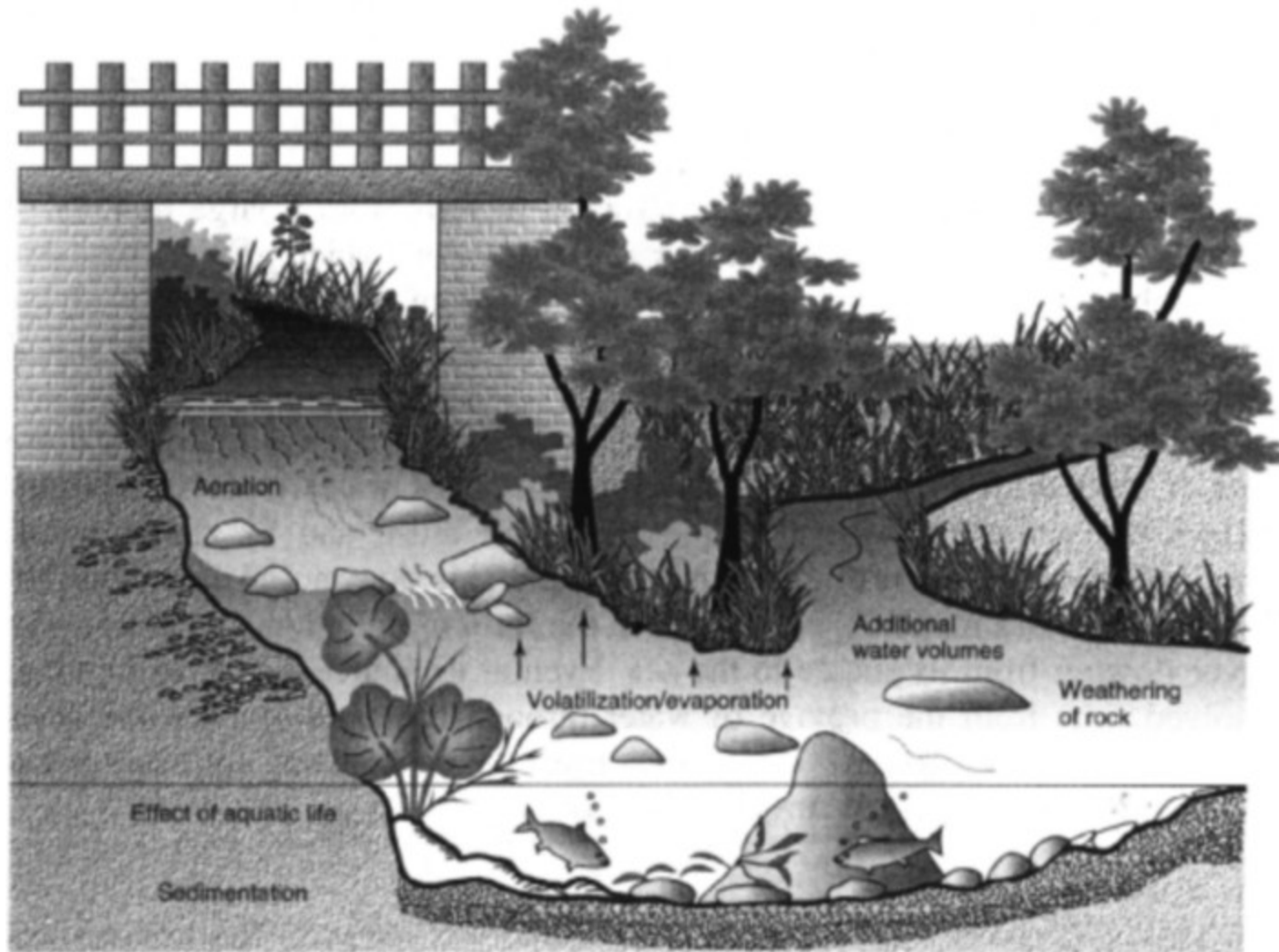


Figure 3.2 Natural processes affecting river composition.

Pro kontrolu chemického znečištění životního prostředí je nezbytná kontinuální analýza

- definice problému
- monitorování s cílem určit rozsah problému
- nalezení optimálního postupu pro kontrolu znečištění
- vyhodnocení stavu a prognóza vývoje kontaminace
- odhad expozice a posouzení rizik pro člověka
- návrh opatření
- vytvoření legislativy pro účinnou kontrolu
- monitorování pro zjištění účinnosti opatření

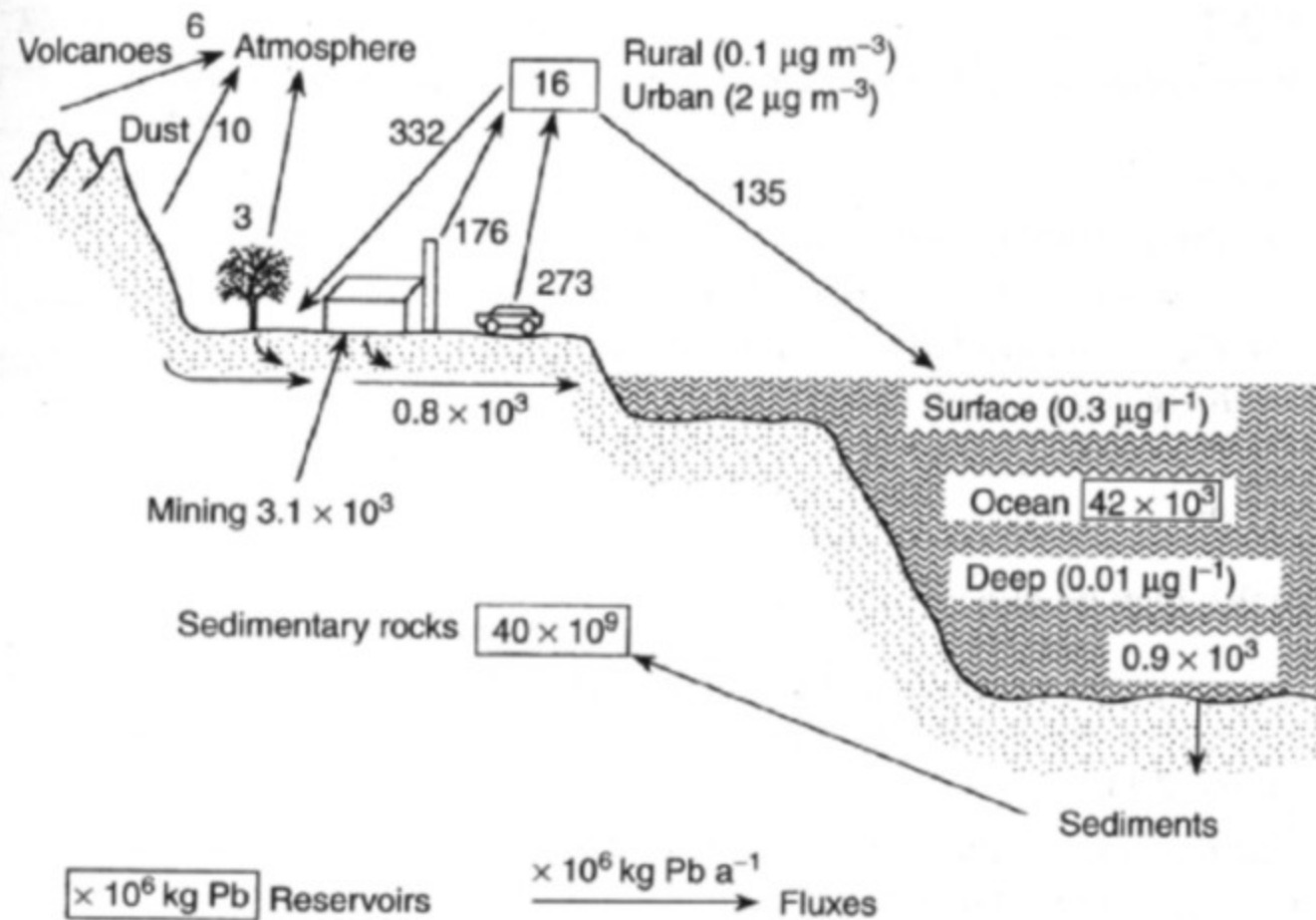


Figure 2.1 Transport of lead in the environment; concentrations are given in parentheses. Reproduced with the permission of Nelson Thornes Ltd from Environmental Chemistry 3rd Edition ISBN No 0 7514 04837 first published in 1998.

Transport polutantů v prostředí

Zdroje znečištění - bodové

- rozptýlené

Polutanty jsou často velmi toxické a nepodléhají rychlé degradaci (jsou perzistentní),

dochází k jejich transportu a v závislosti na rozdělovacím koeficientu oktanol/voda (K_{ow}) k

- biokoncentraci (popsáno biokoncentračním faktorem)
- akumulaci (hromadění)
- bioobohacování (koncentrace ve vyšších stupních potravního řetězce)

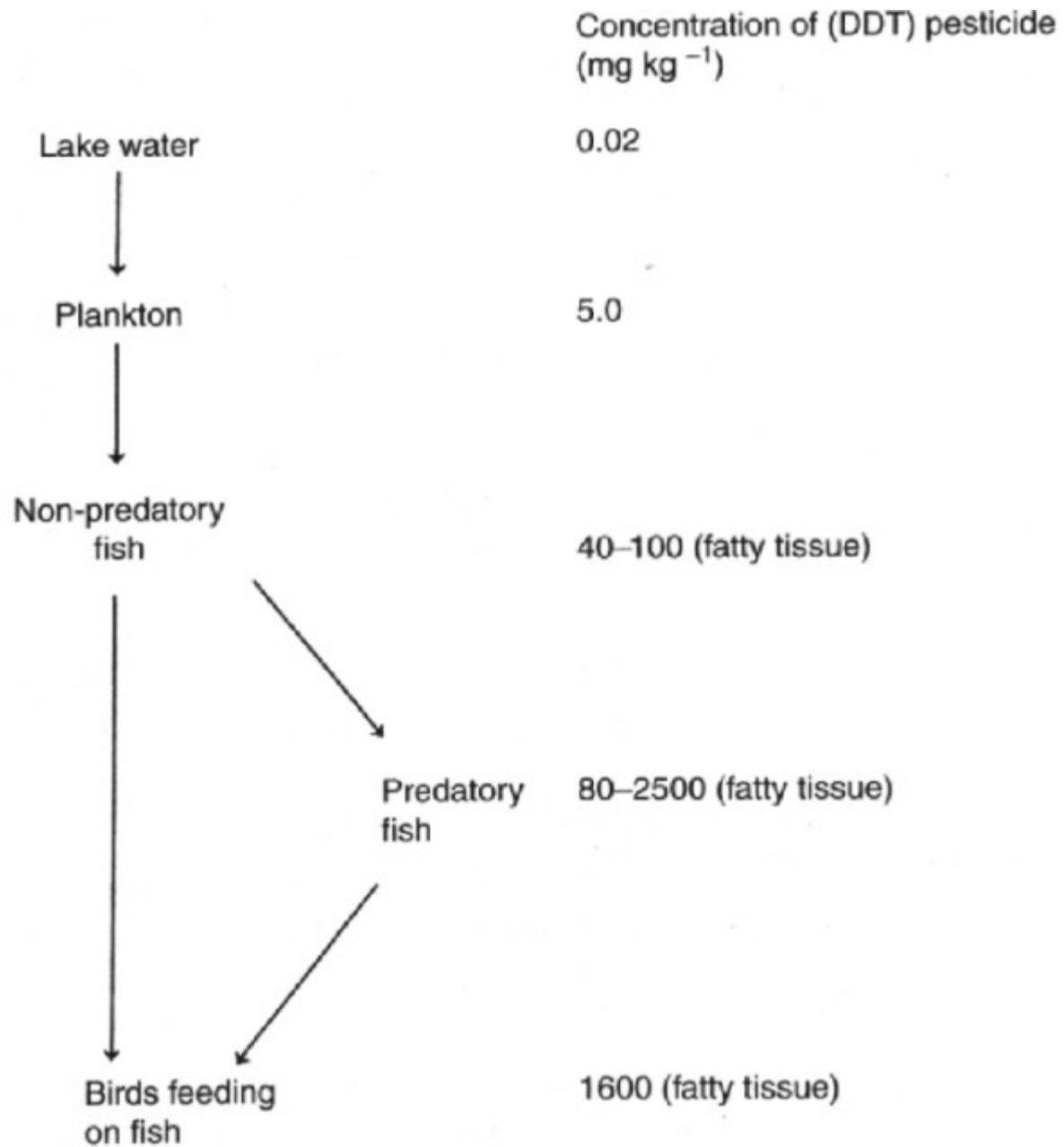


Figure 2.5 Illustration of a typical food chain.

Specifické problémy environmentální analýzy

- široký rozsah koncentrací i vlastností analytů
- monitorování na hladinách blízkých mezi detekce
(stopové a ultrastopové koncentrace analytů, riziko chyb)
- riziko sekundární kontaminace
- nehomogenita vzorků
- nutnost aplikace složitých metod pro izolaci analytů z matrice
- omezená stabilita analytů a matric
- cena instrumentace, čistých chemikálií, standardů

Obecné schéma analytického postupu

- odběr vzorku - konzervace
 - transport
 - skladování
- příprava vzorku - extrakce
 - přečištění, odstranění interferentů
 - frakcionace
 - zakoncentrování
 - derivatizace
- analytické stanovení
- interpretace dat

Monitoring

je dlouhodobé pravidelné sledování přesně určených ukazatelů, důsledně definovaných v prostoru a čase, v bodech, tvořících síť reprezentující daný region.

Jeho cílem je sledování určitého jevu či parametru v přesně definovaných časových a prostorových podmínkách.

Skládá se z pozorování a měření, z hodnocení existujícího stavu a prognózy do budoucnosti.

Odběr vzorků

- předchází
 - výběr sledových látek
 - lokalit
 - frekvence, počtu vzorků
 - metod
- důraz na kvalitu
 - reprezentativnost
 - velikost
 - stabilitu
- optimální poměr mezi cenou a hodnotou dat

Zásady odběru vzorků

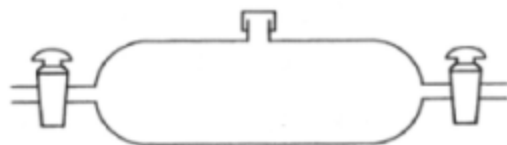
- kvalitní dokumentace (číslo, jméno vzorku, lokalita, datum, osoba, místní pozorování a měření, metody)
- zachování požadované kvality (inertní kontejner, rychlý transport a analýza, zmražení vzorků)

Odběry ovzduší

- volné ovzduší
- permanentní plyny
- těkavé látky
- pevné částice
- ovzduší v místnostech
- pracovní ovzduší
- emise
- imise

Techniky odběru ovzduší

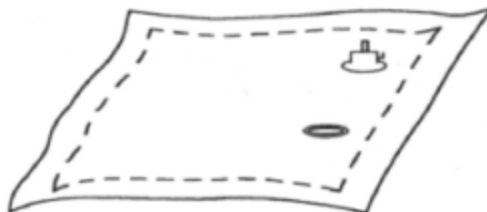
- odběr plynné fáze do vzorkovnice s pevným objemem - těkavé (kanystr, vak, plynotěsná stříkačka, vyprázdní se do promývačky)
- absorpce plynu v roztoku (promývačka, filtr impregnovaný absorpční kapalinou, je třeba kalibrované zařízení na měření objemu)
- záchyt plynů na sorbentech (detekční trubičky s aktivním uhlím, silikagelem, polymery, denudery - nezachycují aerosol)
- vzorkování pevných částic (vysokoobjemové vzorkovače, odběrové filtry křemenné a polyuretanové, vzorkování respirabilní frakce < 5 μ m- kaskádový a cyklónový impaktor, univerzální vzorkovač VAPS)
- pasivní vzorkovače (náplň PUF, amberlit, semipermeabilní membrána, extrakční disk EMPORE)



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.

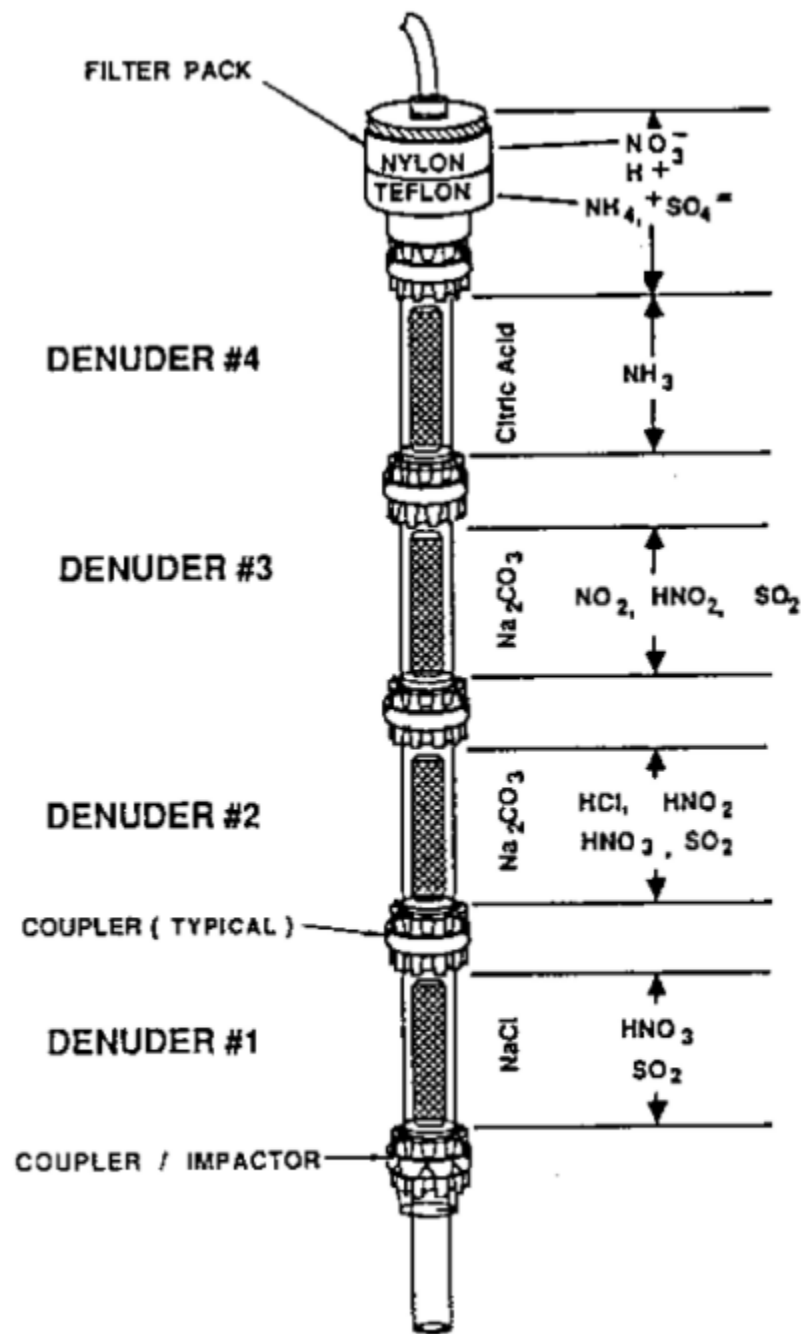


Figure 1. Schematic View of Annular Denuder Showing Species Collected

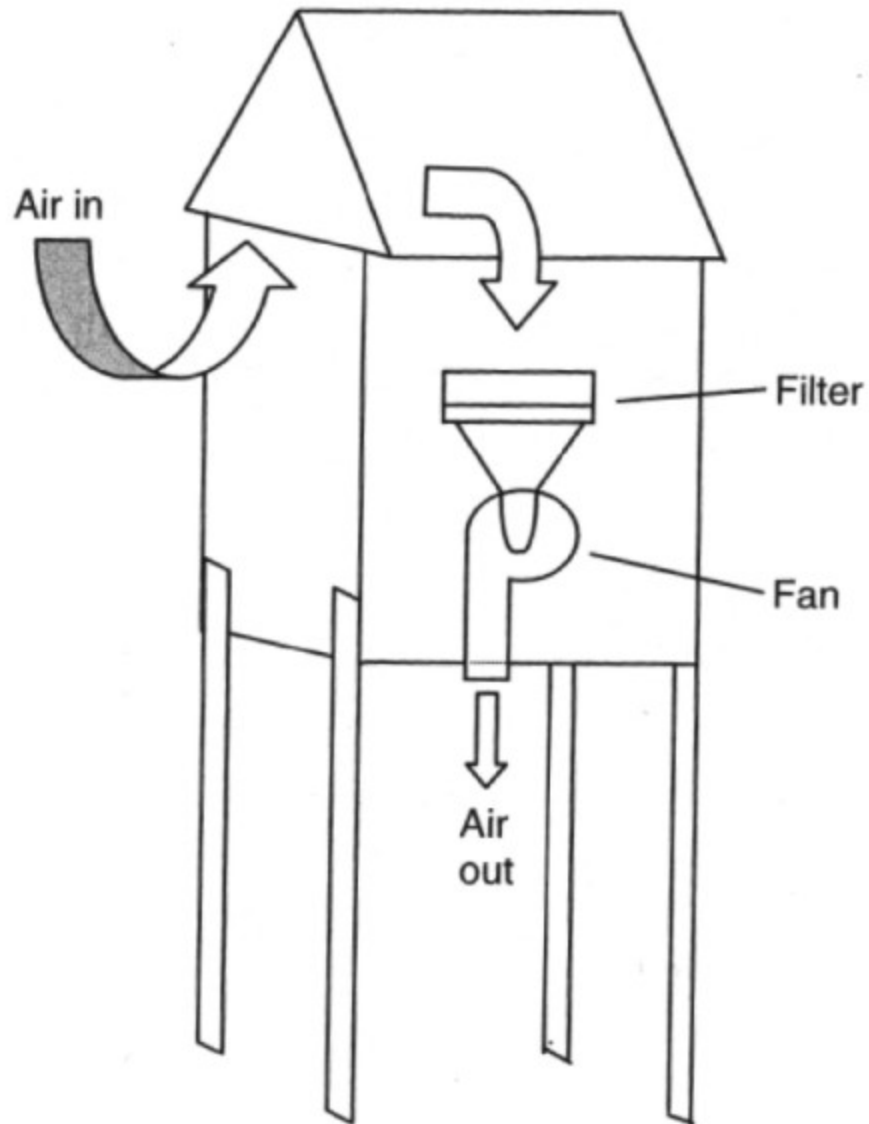


Figure 7.1 Schematic of a high-volume sampler with shelter.

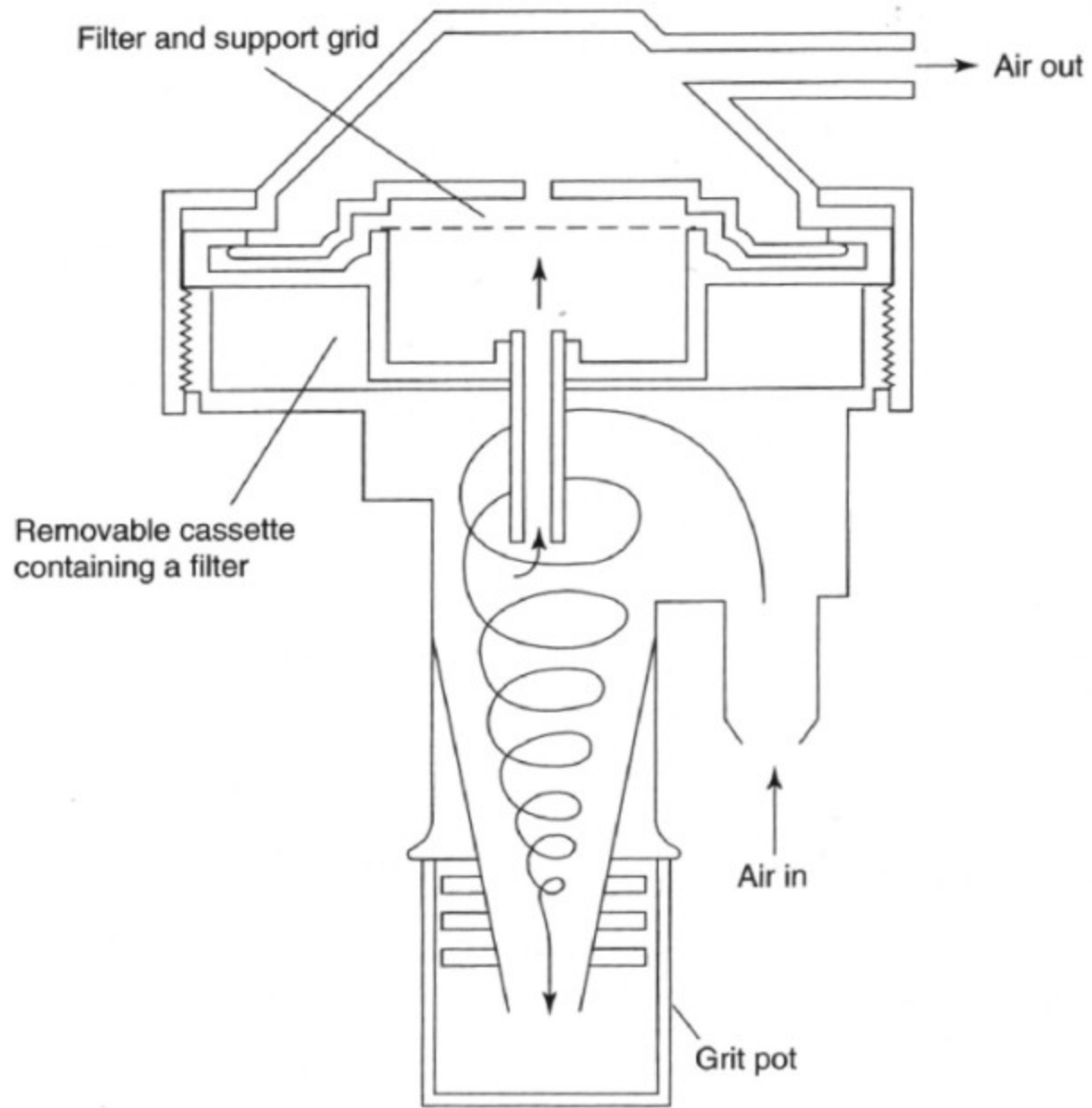


Figure 7.2 Schematic of a cyclone elutriator.

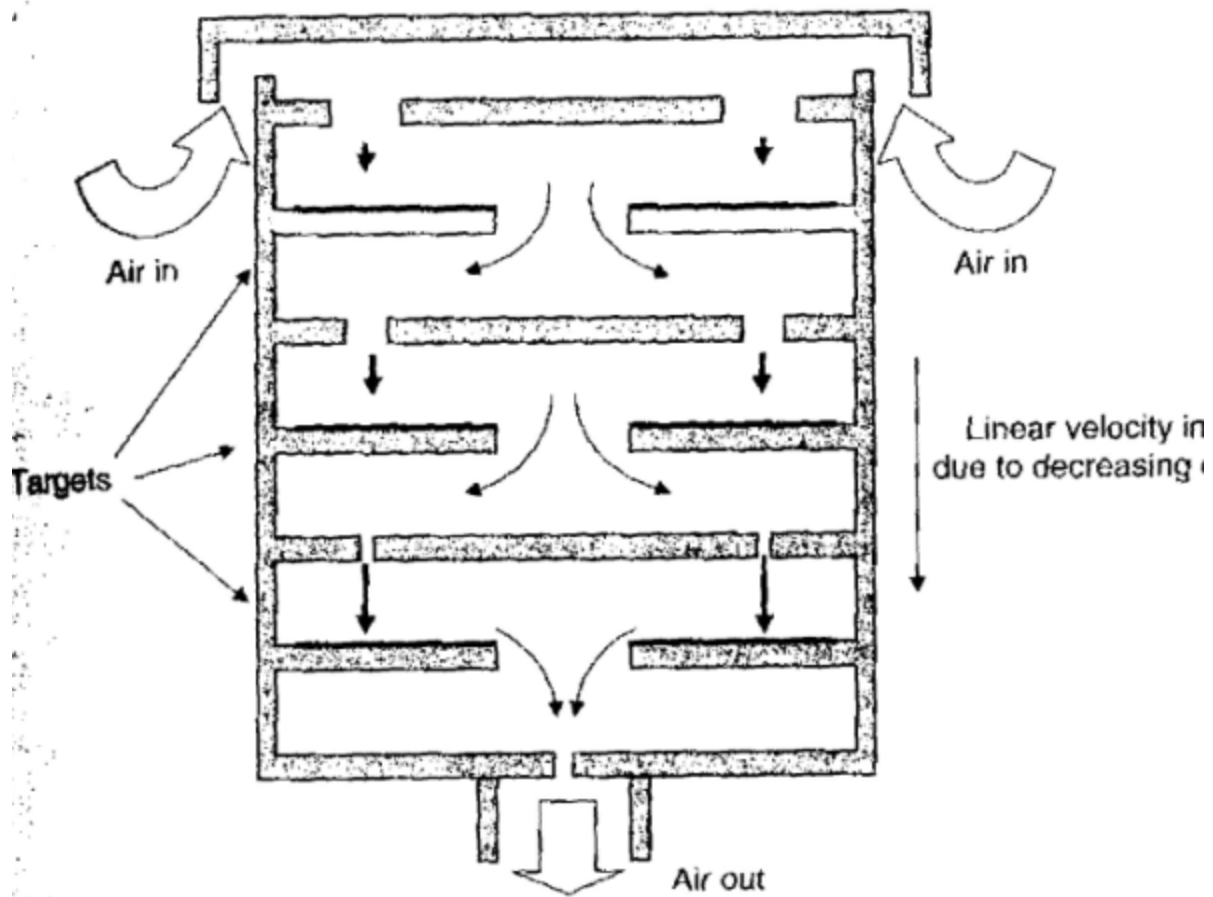


Figure 7.3 Schematic showing the operation of a cascade impactor.

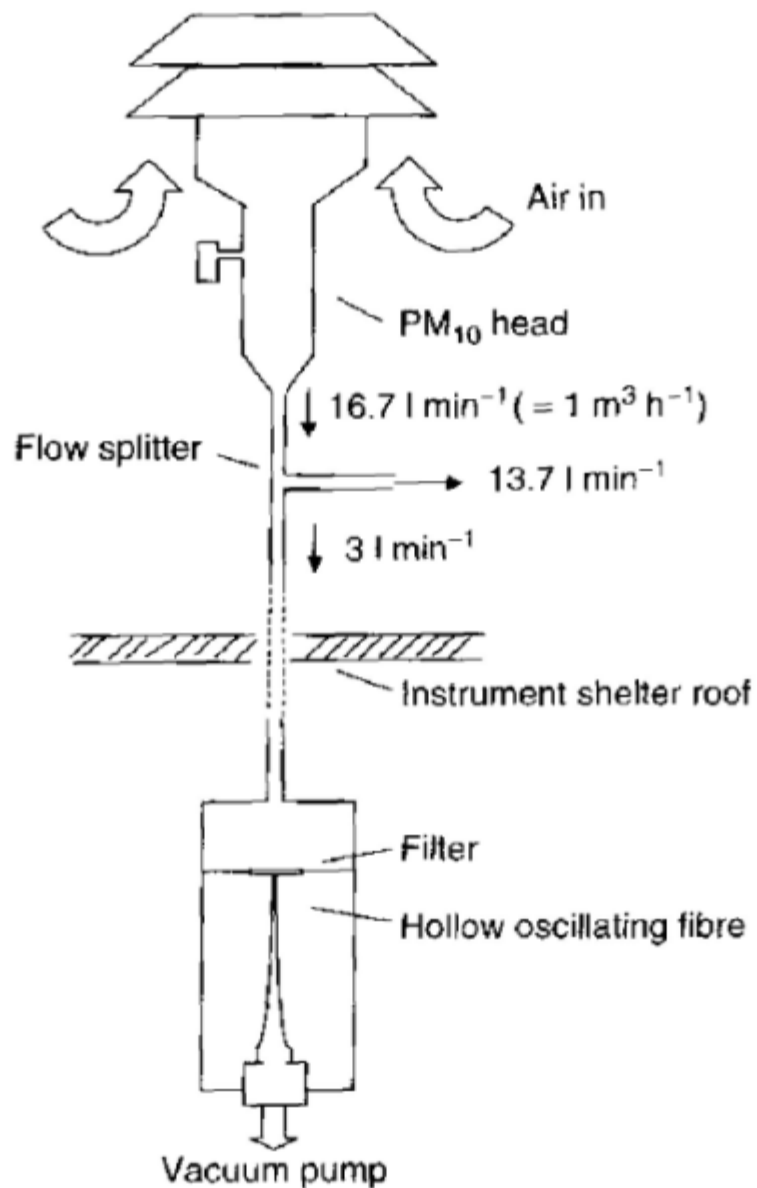
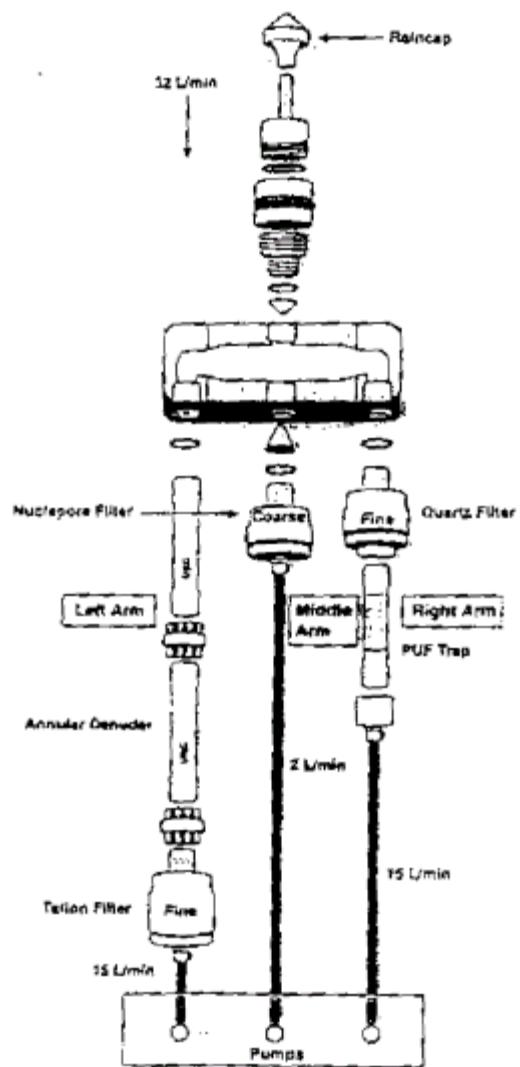


Figure 7.6 Schematic of a tapered element oscillating microbalance with PM₁₀ head.

Vzorkovač VAPS - funkční schéma



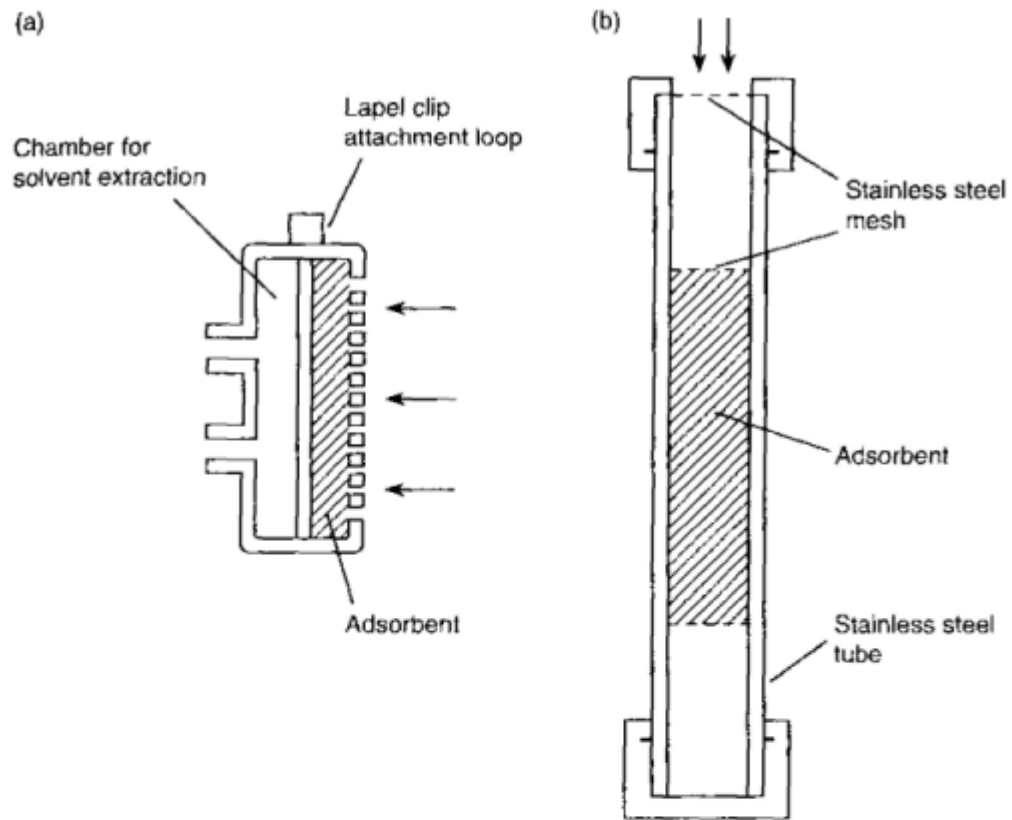


Figure 6.7 Examples of passive (diffusion) samplers: (a) badge type; (b) tube type.

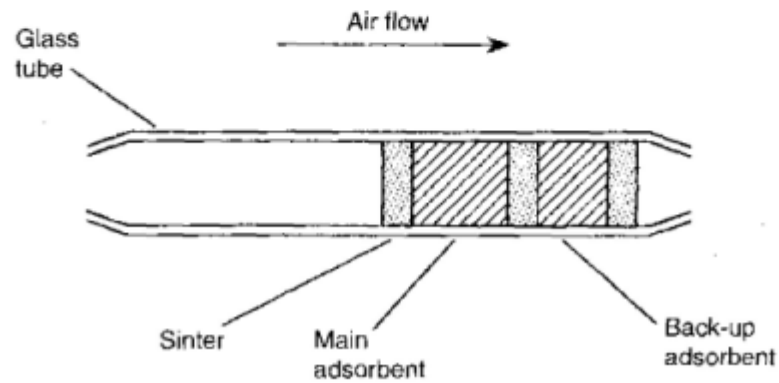


Figure 6.8 Schematic of a typical adsorption tube used for active sampling.

Atmosférická depozice

- mokrá (přenášena na zem srážkami, převládá v čistých oblastech)
- suchá (sedimentací velkých částic atmosférického prachu a vlivem znečišťujících plynů, převládá ve městech)

Odběr atmosférické depozice

- mokrá (odběr pouze srážek do automatických jímačů)
- suchá (funkce koncentrace složky v ovzduší a rychlosti depozice, sběrné nádoby)
- součet mokré a suché atmosférické depozice (sběrné nádoby, nálevky)

Vzorkování vod

- srážkové - sběrné nádoby, nálevky
- - pasivní jímače vody z ovzduší
- povrchové -skleněné vzorkovnice
- podpovrchové - skleněné vzorkovnice plněné
čerpádlem

Vzorky vod jsou nestabilní, vytěkávají, precipitují, fotochemicky se rozkládají, mikrobiálně degradují, snadno se kontaminují.

Je třeba analyzovat co nejrychleji, konzervovat nebo sorbovat.

Odběry vzorků půdy a tuhých odpadů

- nejtěžší matrice na vzorkování
- heterogenní materiál, omezená migrace látek
- vliv biologické aktivity, srážek, hnojení
- používají se rýče, vrtáky, trubkové vzorkovače
- nejprve orientační vzorkování, údaje o heterogenitě
- pak odebíráme několik vzorků, které promícháme
- obvykle vzorkujeme do hloubky 15-20 cm
(pokud se nezabýváme profilem)

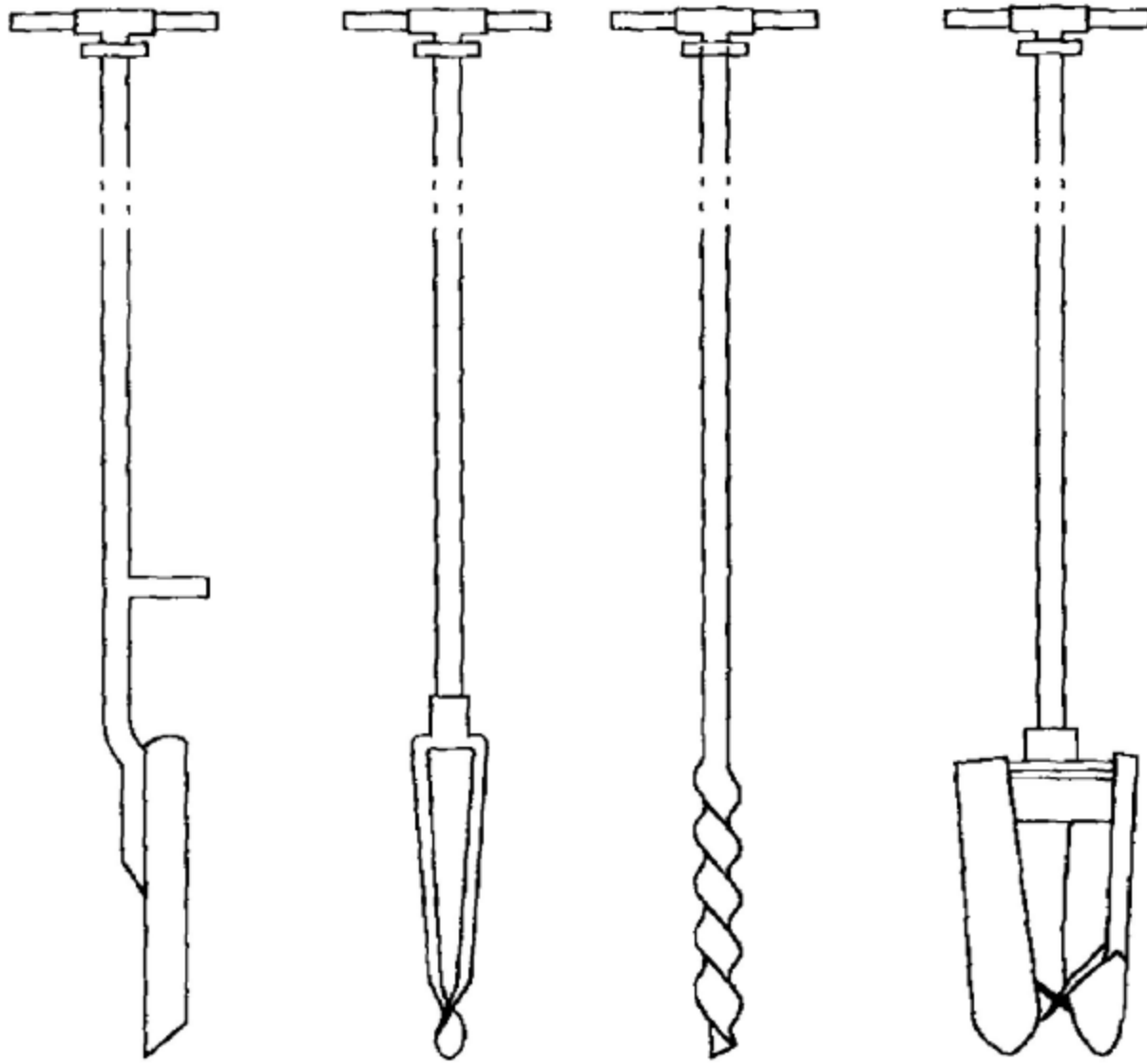


Figure 5.2 Examples of some typical soil samplers.

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

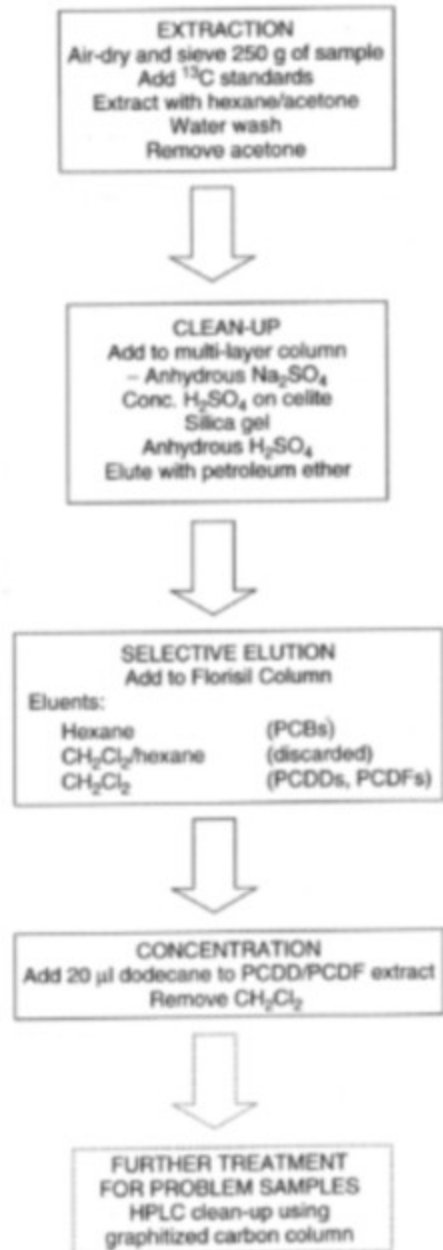
- selektivní vzorkovač organických polutantů
- dialyzní vak nebo membrána, lipidická náplň
- založeno na průniku látek polopropustnou membránou
- jde o integrativní pasivní vzorkovač
- selektivní pro lipofilní sloučeniny
- vzorkuje pouze biodostupnou frakci
- odhad distribuce mezi vodou a vzorkovačem: 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

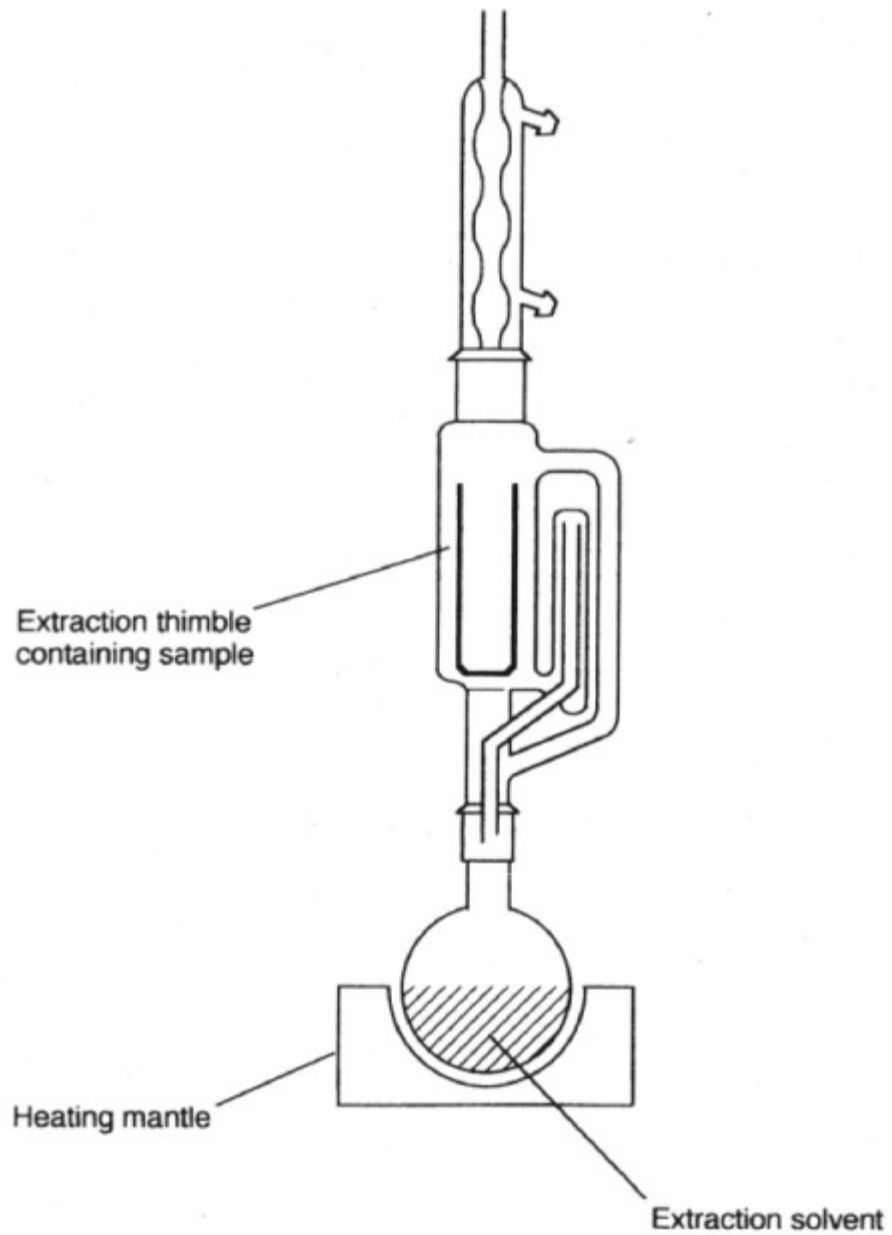


Figure 5.1 Schematic of a Soxhlet extraction system.

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

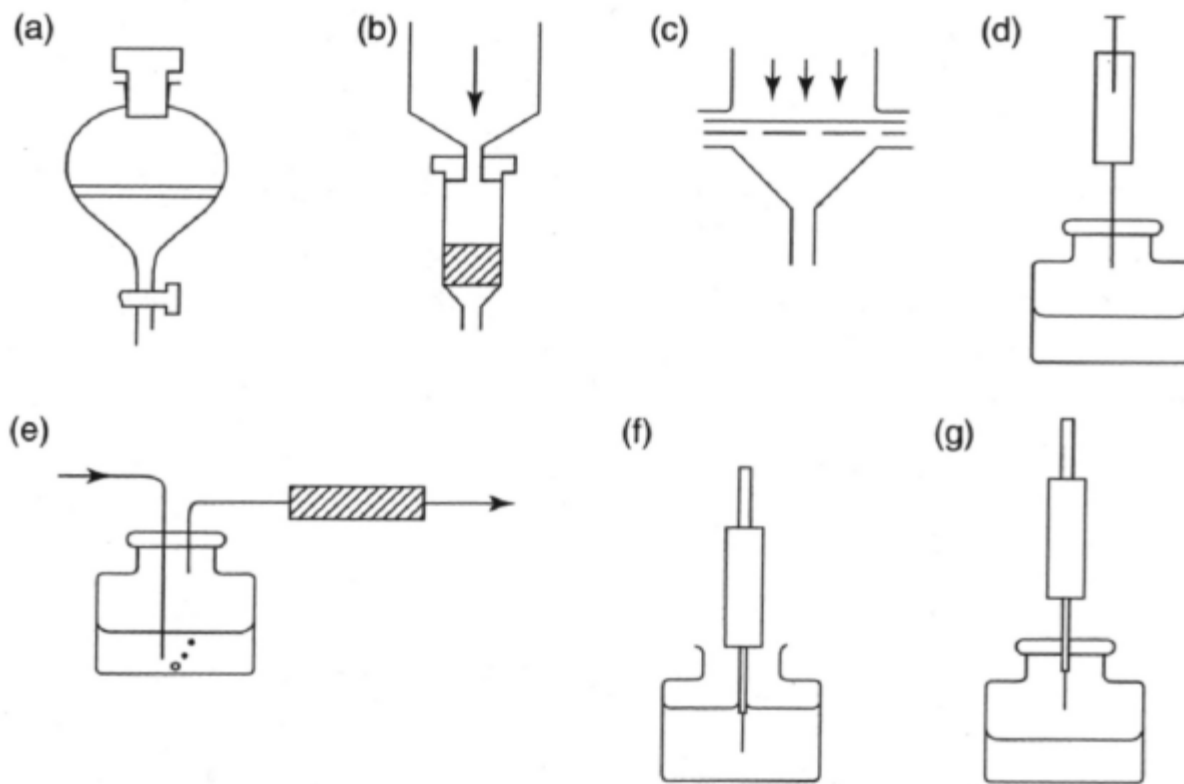


Figure 4.1 Summary of extraction methods: (a) solvent extraction; (b) solid-phase extraction – cartridge; (c) solid-phase extraction – disc; (d) head-space analysis; (e) purge and trap; (f) solid-phase microextraction – direct; (g) solid-phase microextraction – head-space.

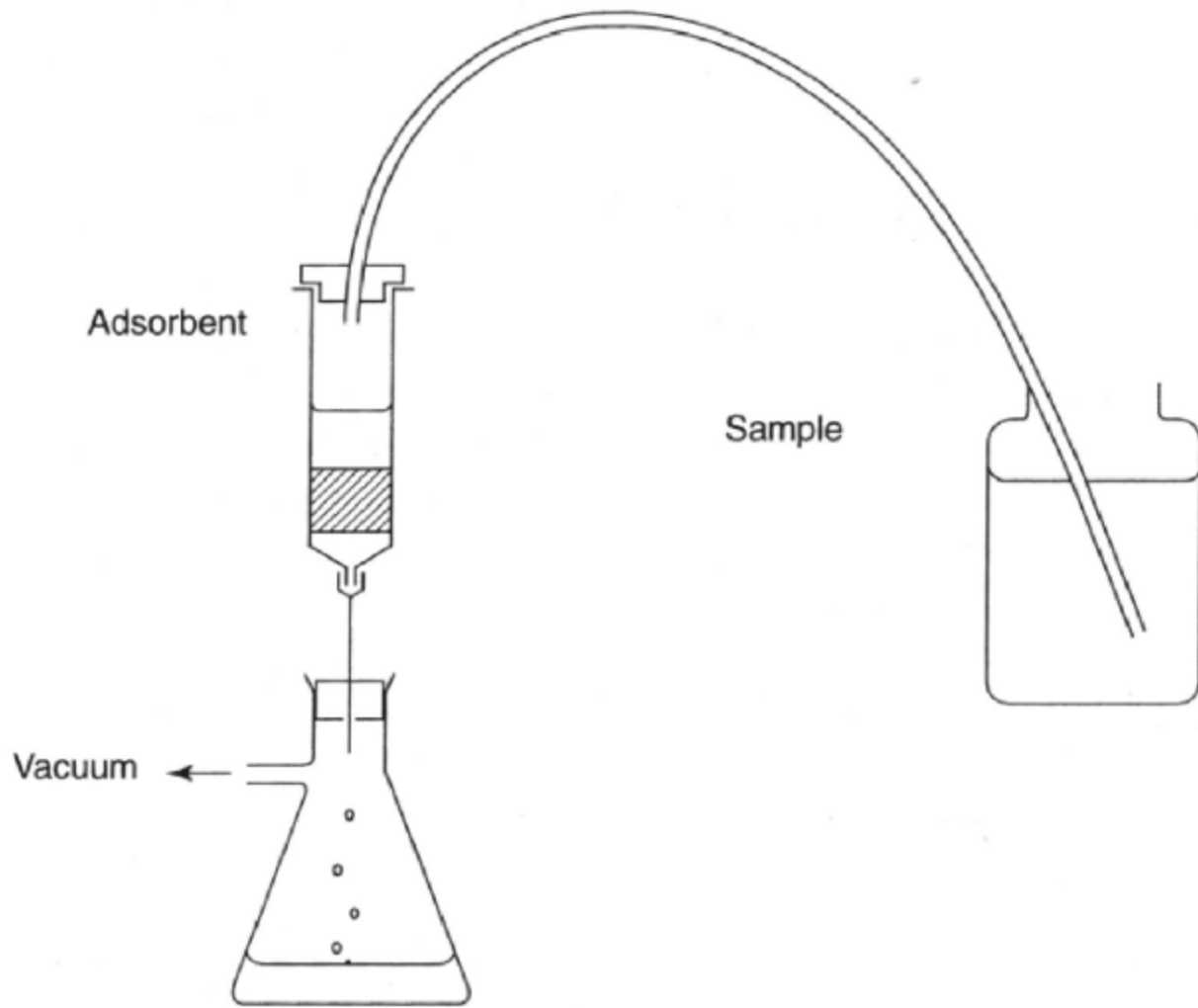


Figure 4.2 Solid-phase extraction with large sample volumes.

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

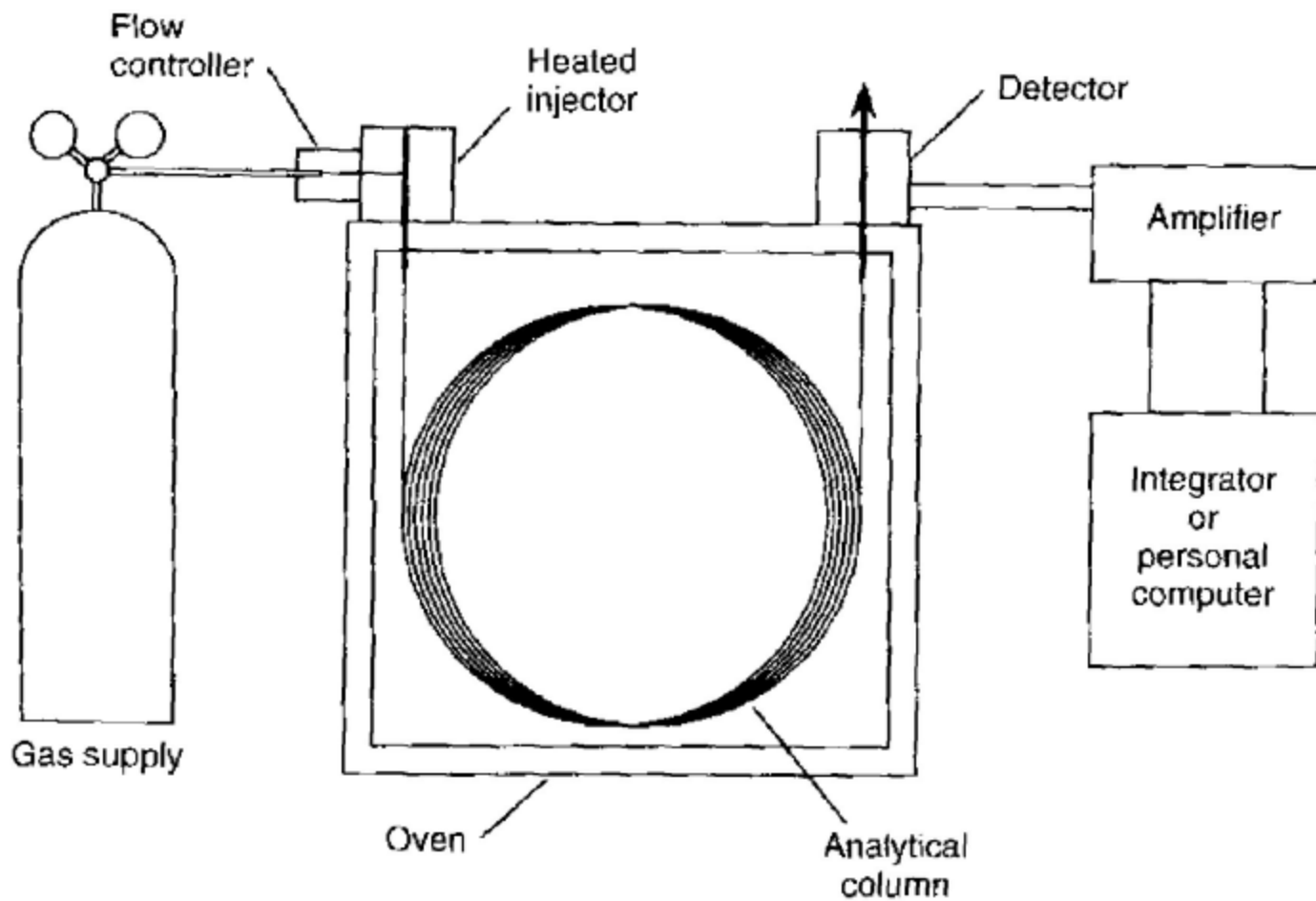
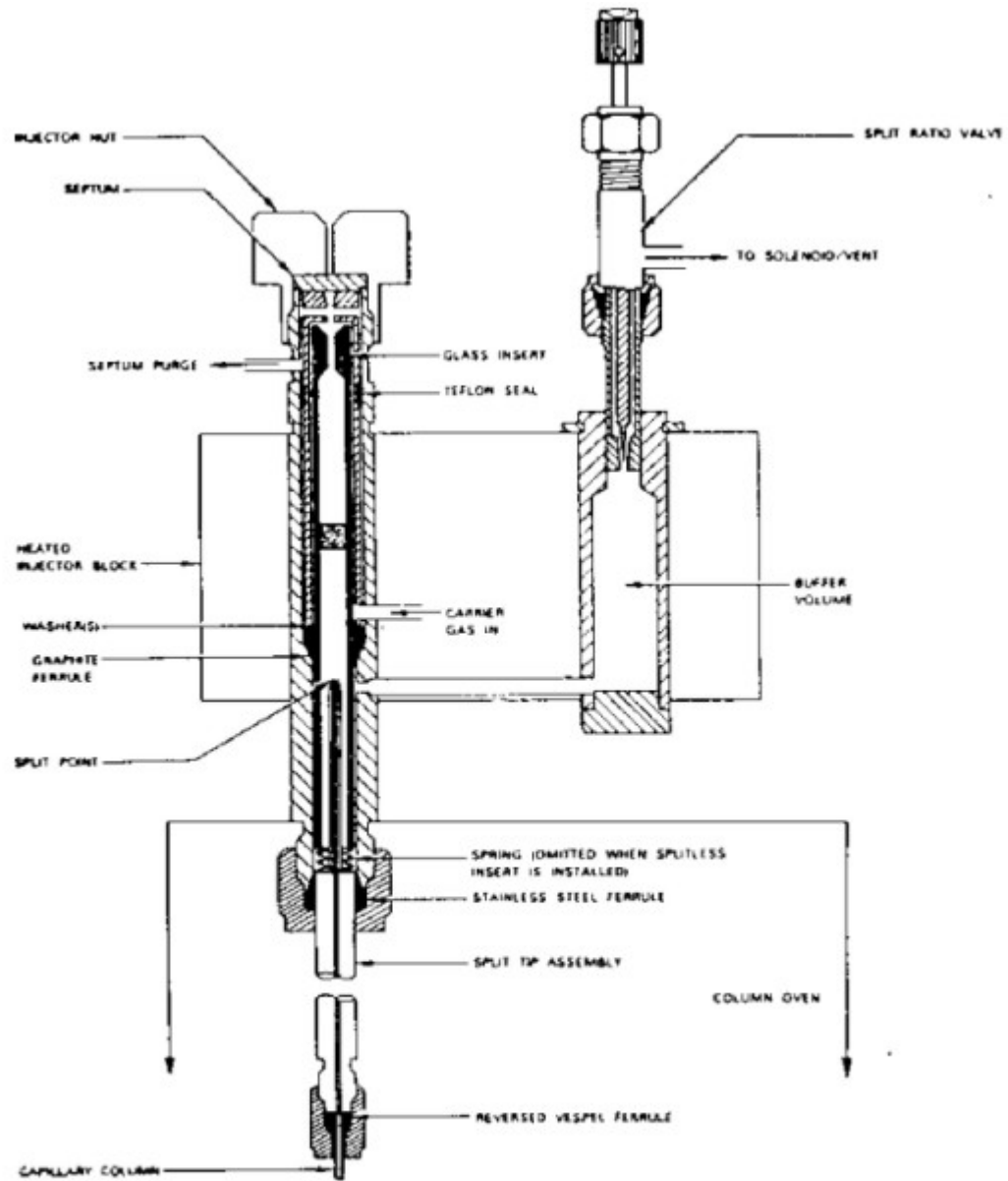


Figure 4.4 Major components of a gas chromatograph.

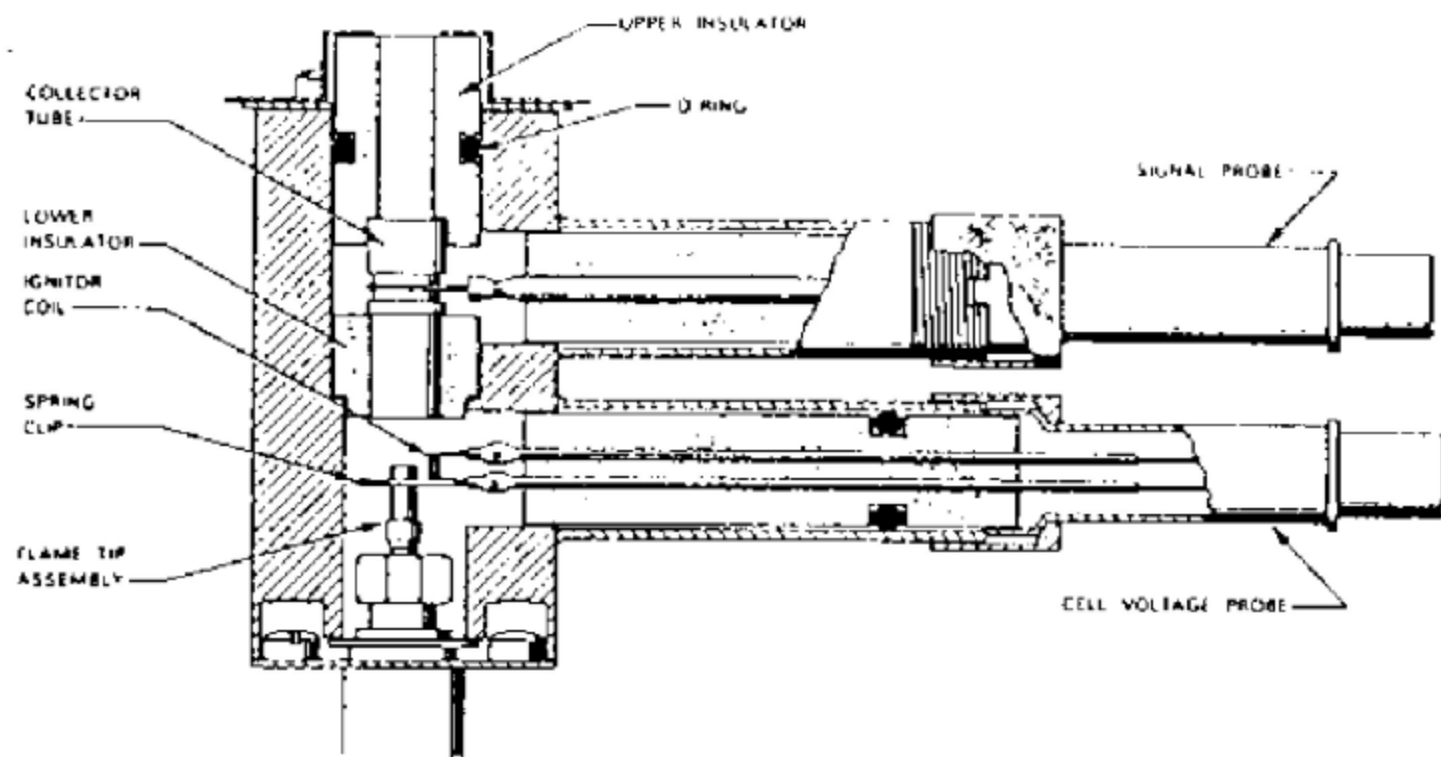


Cross-sectional view of a split-splitless injection assembly. (Reproduced with permission from Varian Associates).

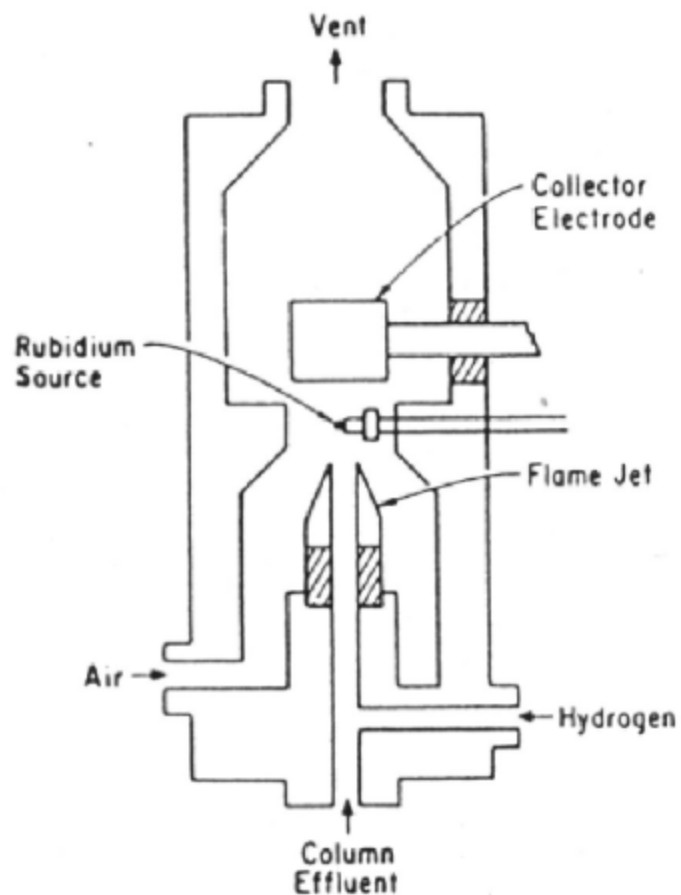
Typy GC detektorů

- 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

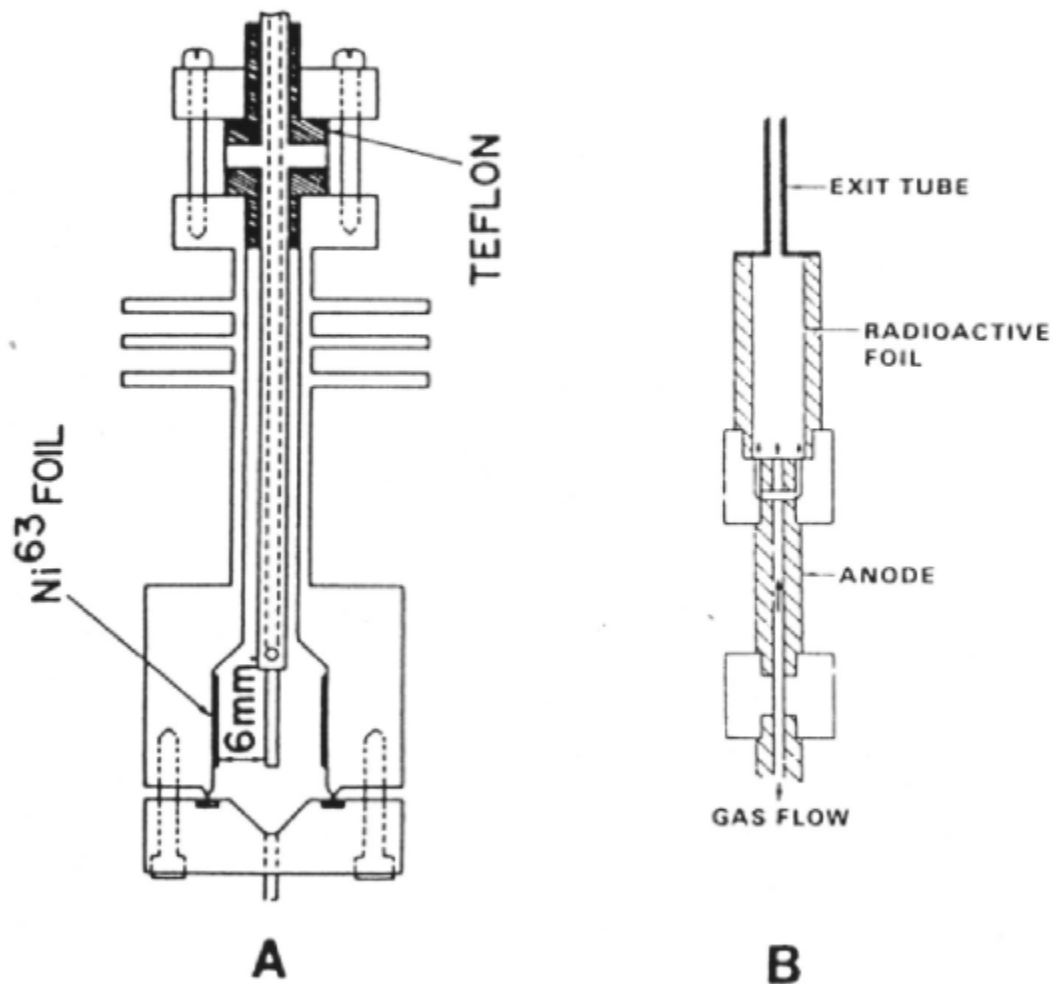


Termoionizační detektor (TID, AFID, detektor s alkalickým kovem)



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.

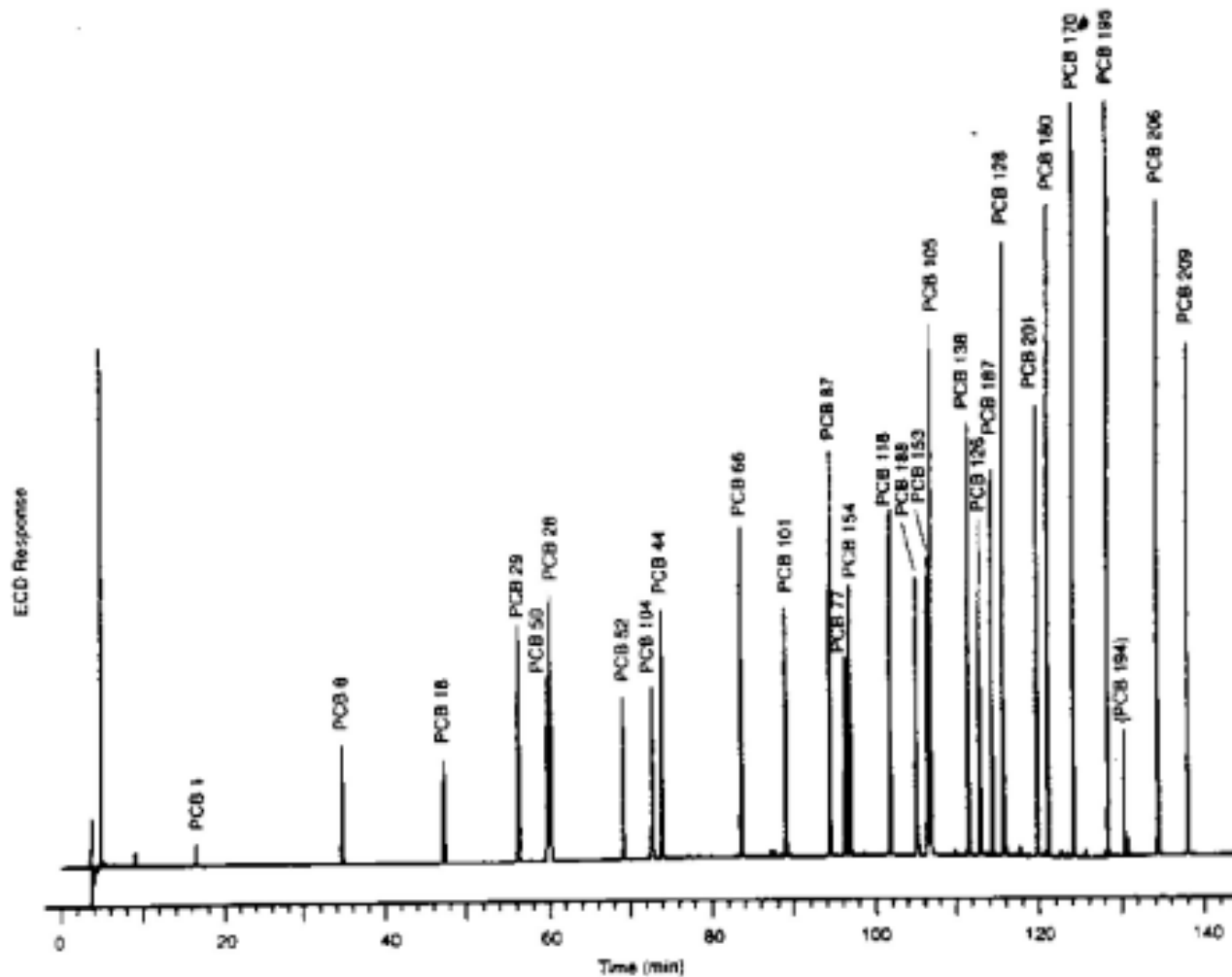


Figure A-1. Chromatogram of NIST SRM 2262 by GC-ECD using a 0.25-mm i.d. x 60-m fused silica capillary column with a 5% phenyl-substituted methylpolysiloxane phase (0.25 μm film thickness) (DB-5, J&W Scientific, Folsom, CA) Temperature Program: 150 $^{\circ}\text{C}$ (40 min) to 220 $^{\circ}\text{C}$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

Spojení GC s jinými technikami

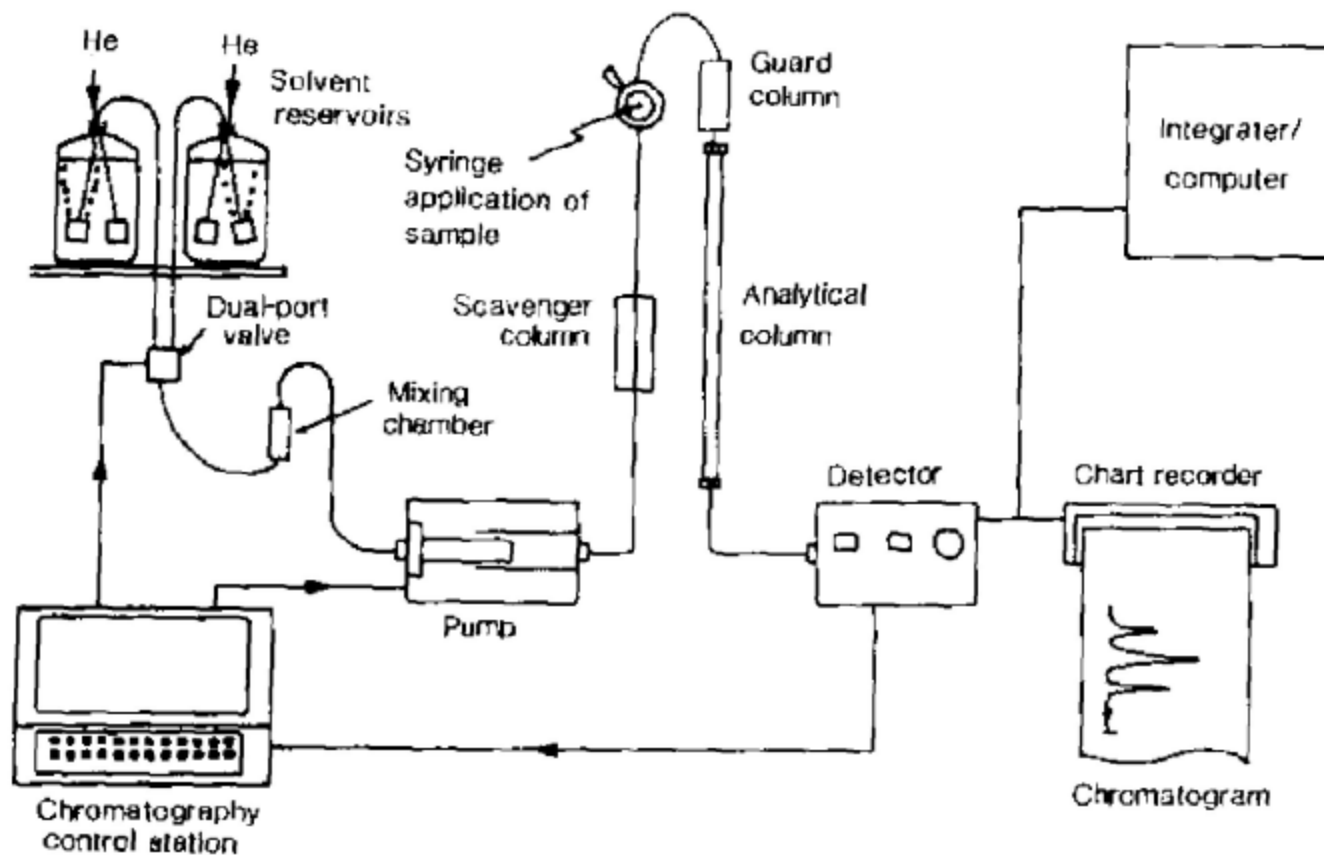
- GC-MS
- GC-AED
- GC-FTIR
- vícerozměrná chromatografie (GC-GC)
- vícemodální chromatografie (GC-LC)

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



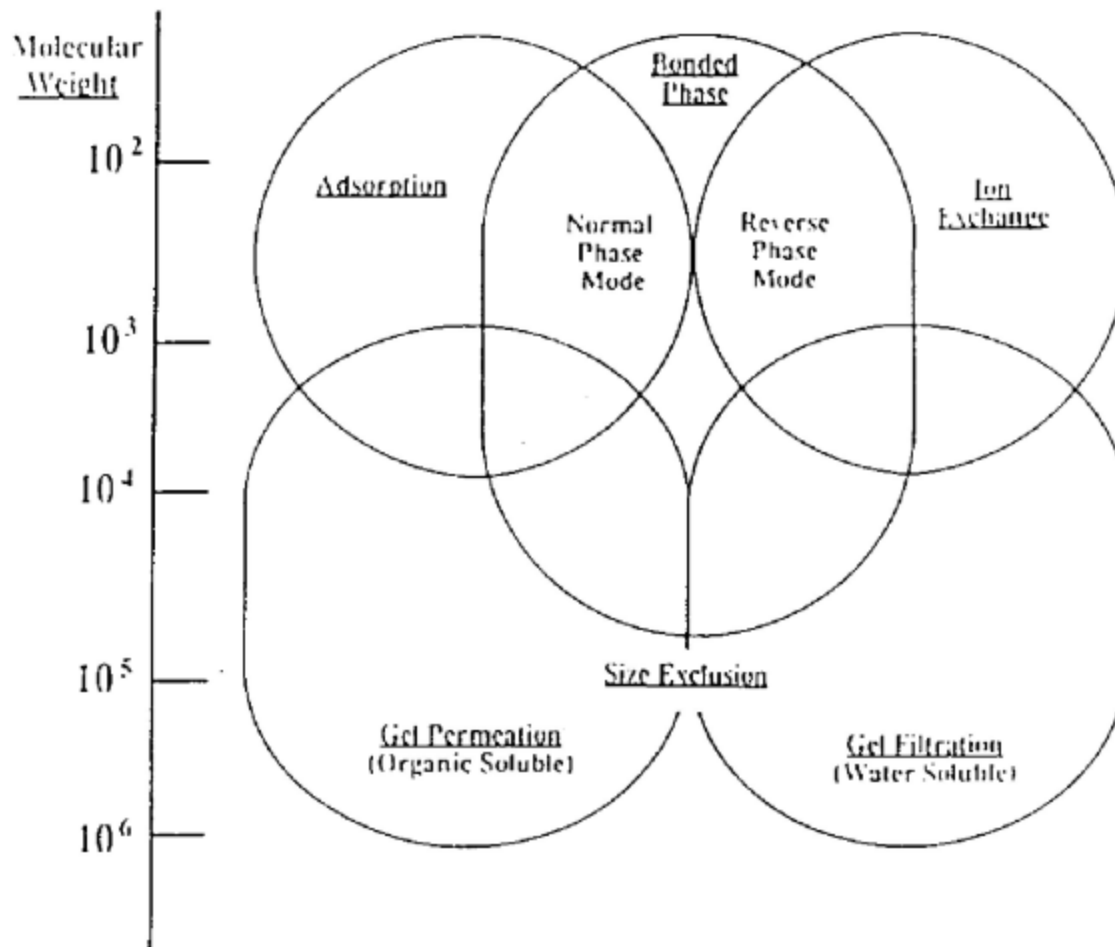
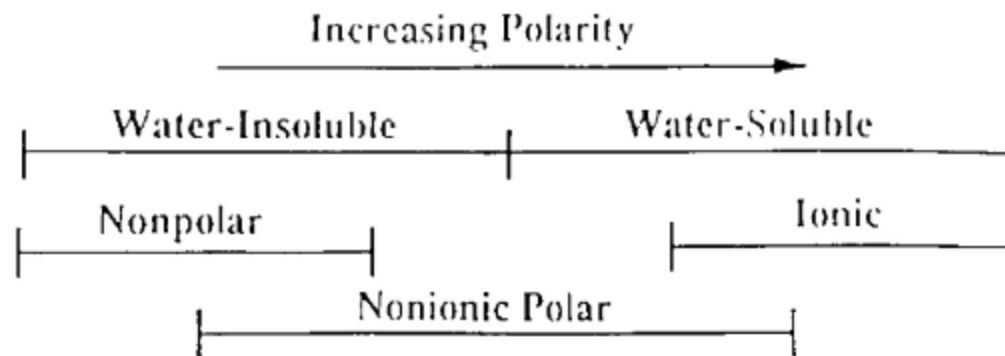
5.7 Schematic diagram of a binary (two-solvent) HPLC system. Source: Fifield, F.W. & Sealey, D. (1995) *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, 4th edition, Blackie Academic & Professional, Glasgow.

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

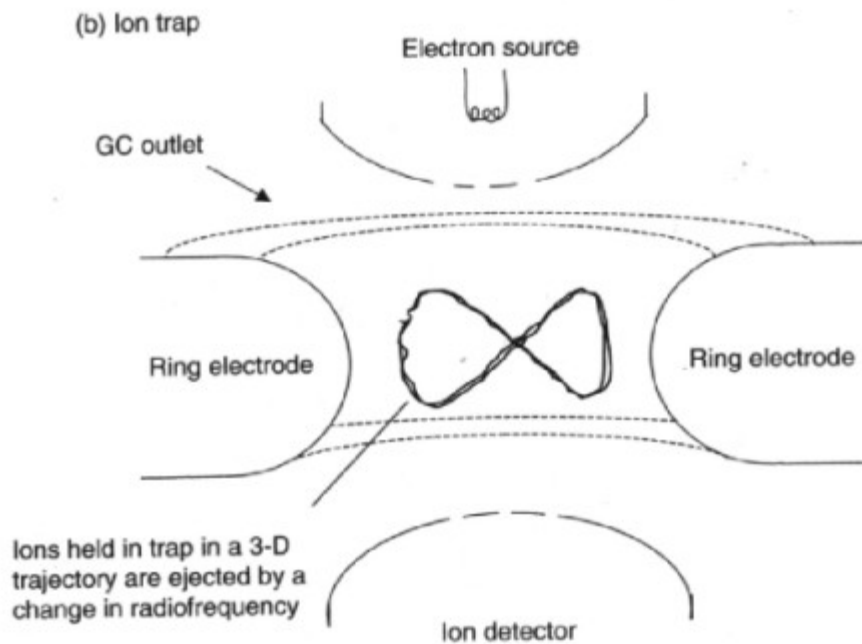
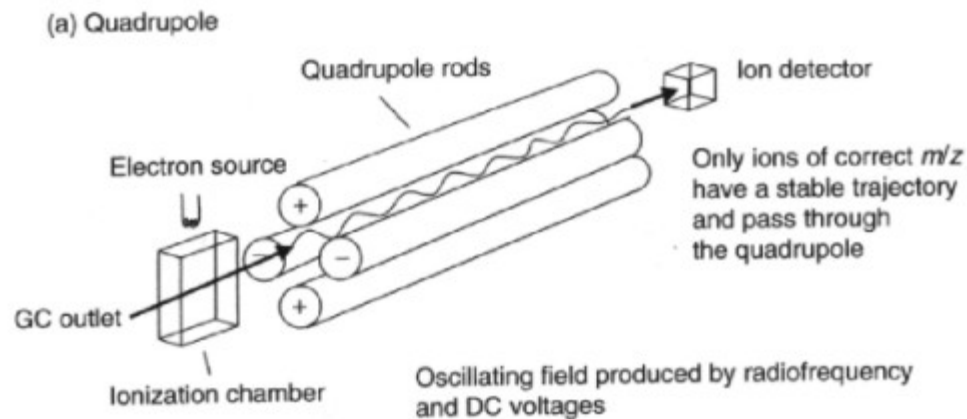
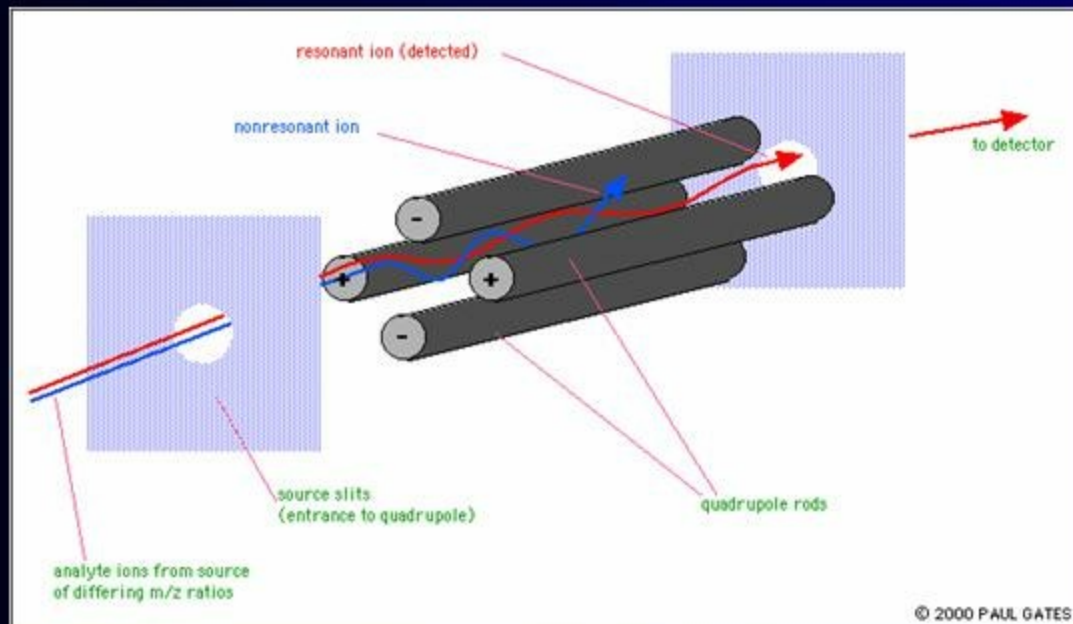
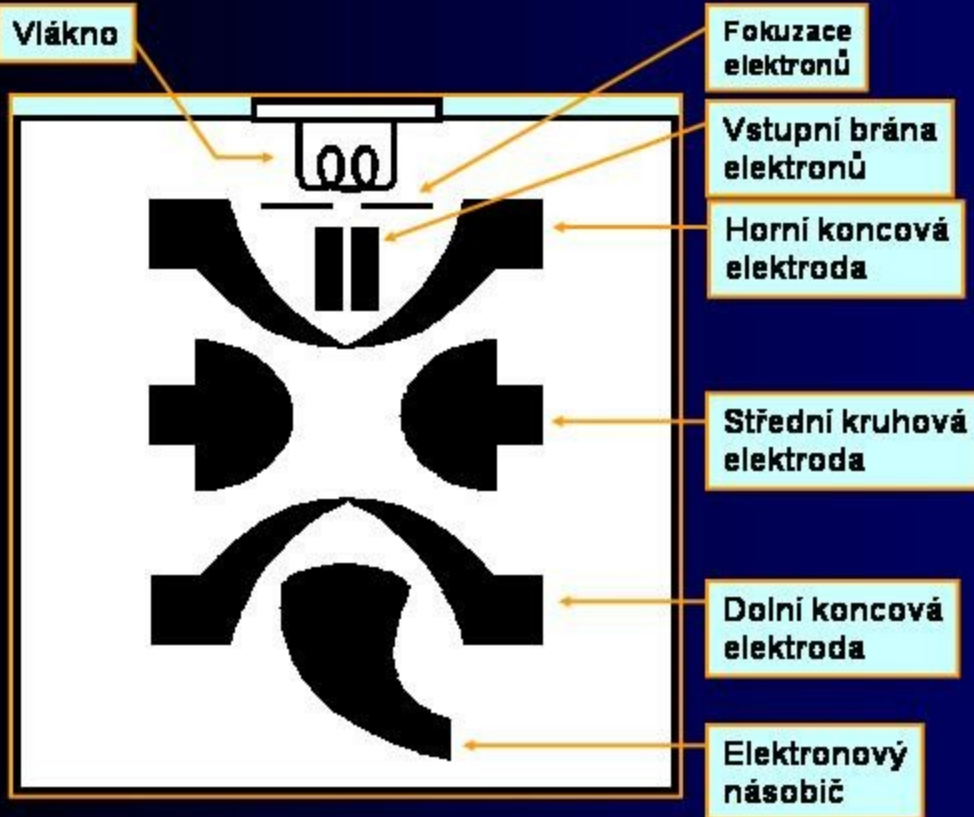


Figure 8.4 Examples of bench-top mass spectrometric detectors: (a) quadrupole (b) ion trap.

Kvadrupólový analyzátor (Q)



Iontová past (IT)



67

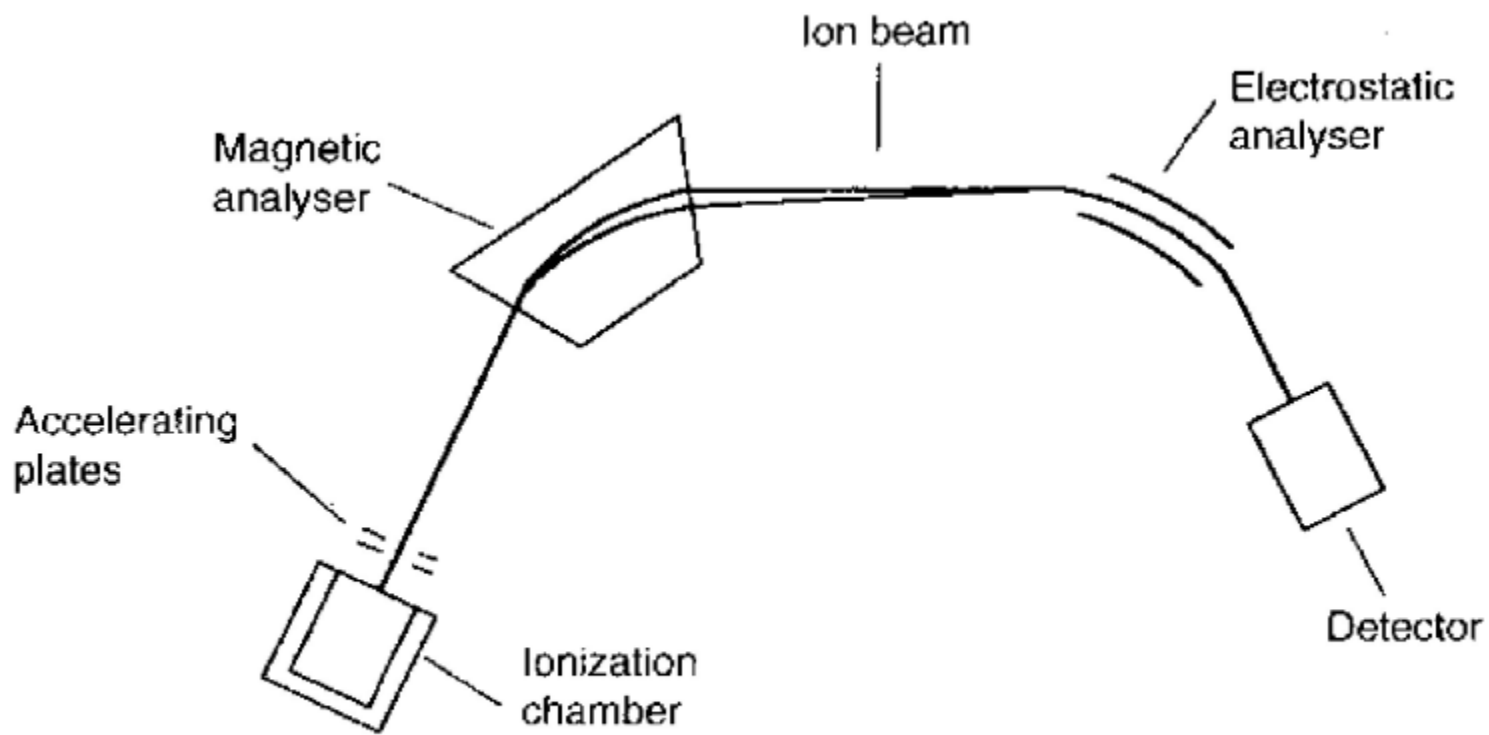


Figure 8.3 Schematic of a high-resolution mass spectrometer.

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

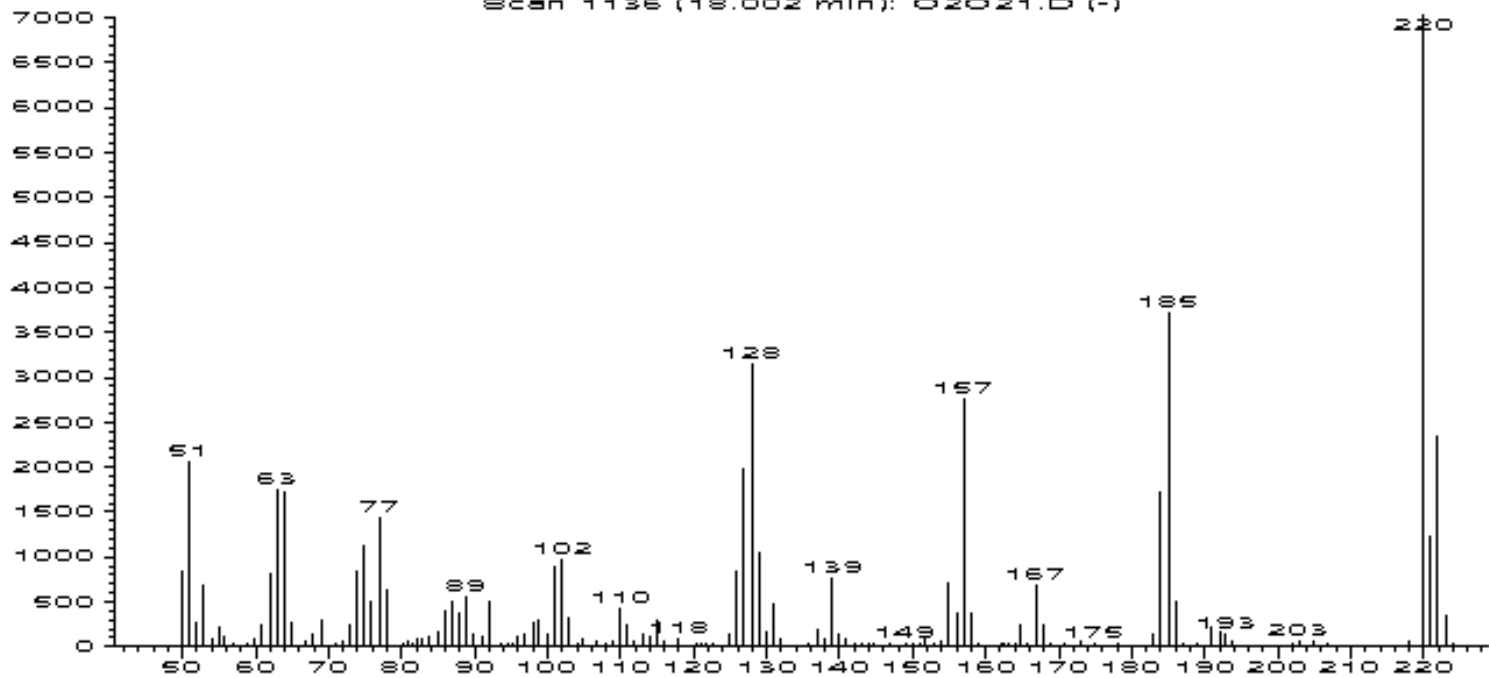
Hmotnostní spektra zobrazují hmotnost molekuly a jejích fragmentů, obvykle jsou normalizovaná na největší pík ve spektru (base peak). Nejběžnějším typem jsou EI spektra (vzniklá ionizací nárazem elektronu při 70 eV). Existují knihovny hmotnostních spekter (Willey, NBS75).

Postup:

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

Abundance

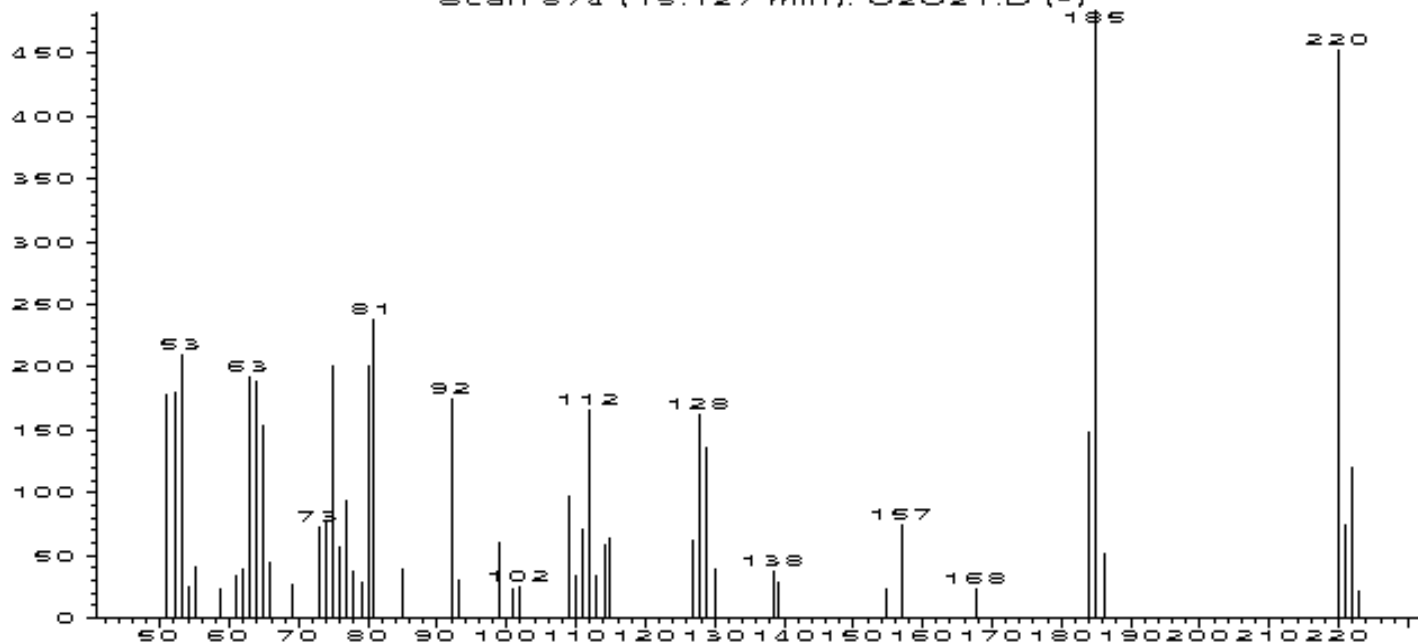
Scan 1136 (18.002 min): 02021.D (-)



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

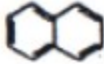
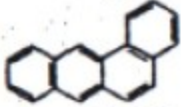
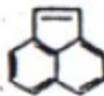
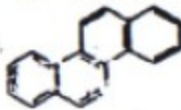
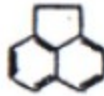
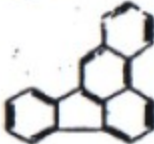
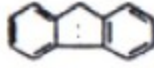
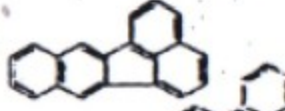
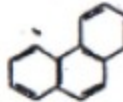
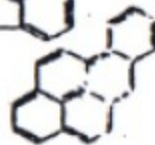
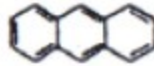
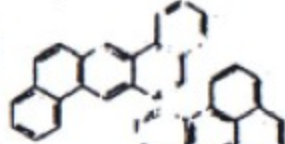
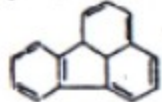
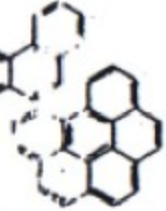

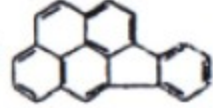
Azbest

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

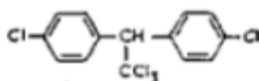
- extrakce rozpouštědlem (dichlormethan, chloroform, hexan-ether) např. v Soxhletově extraktoru
- výtěžnost metody je třeba sledovat
- nebezpečí kontaminace ze skla, solventů, sorbentů,
- frakcionace kolonovou chromatografií na silikagelu (oddělení od více a méně polárních), eluce hexan-DCM
- GPC pro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

Stanovení PCBs

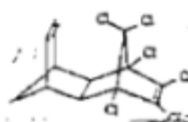
- extrakce rozpouštědlem v Soxhletově extraktoru
- nebezpečí kontaminace ze skla, solventů, sorbentů, vše je třeba předem čistit, včetně odběrových médií
- frakcionace kolonovou chromatografií na modifikovaném silikagelu (kyselina sírová), spolu s pesticidy
- koplární PCB separujeme na kolonce s aktivním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

Organochlorové pesticidy

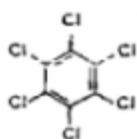
DDT



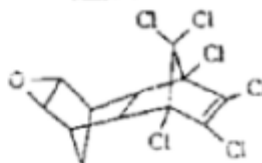
Aldrin



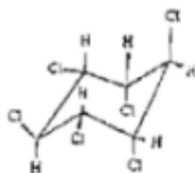
Hexachlorbenzen



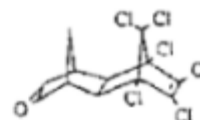
Dieldrin



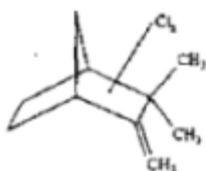
Lindan



Endrin



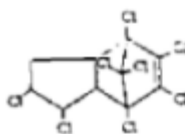
Toxafen (Campechlor)



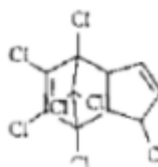
Endosulfan



Chlordan



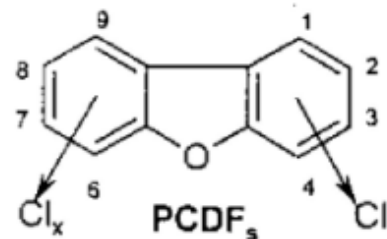
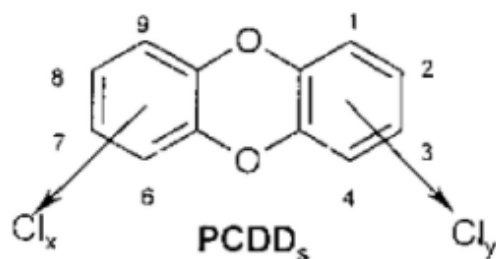
Heptachlor



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
TriCDD	14	0	TriCDF	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 uchování 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

Konzentrace 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 zadavatele																
Datum odběru				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
Suma PAH	0,10	2,08	172,12	384,5	79,5	291,6	227,3	147,5	1144,2	881,8	250,8	217,2	469,8	2488,0	245,2	1,60
100% D-PA	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	
ředění	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
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
Suma PAH	-	1,44	159,26	1725,7	324,7	296,4	254,1	569,8	325,6	152,2	3083,0	71,9	69,1	256,0	72,5	13,1	521,2	747,1
					do sucha	do sucha	do sucha	do sucha							do sucha		do sucha	
100% D-PAH	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
ředění	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

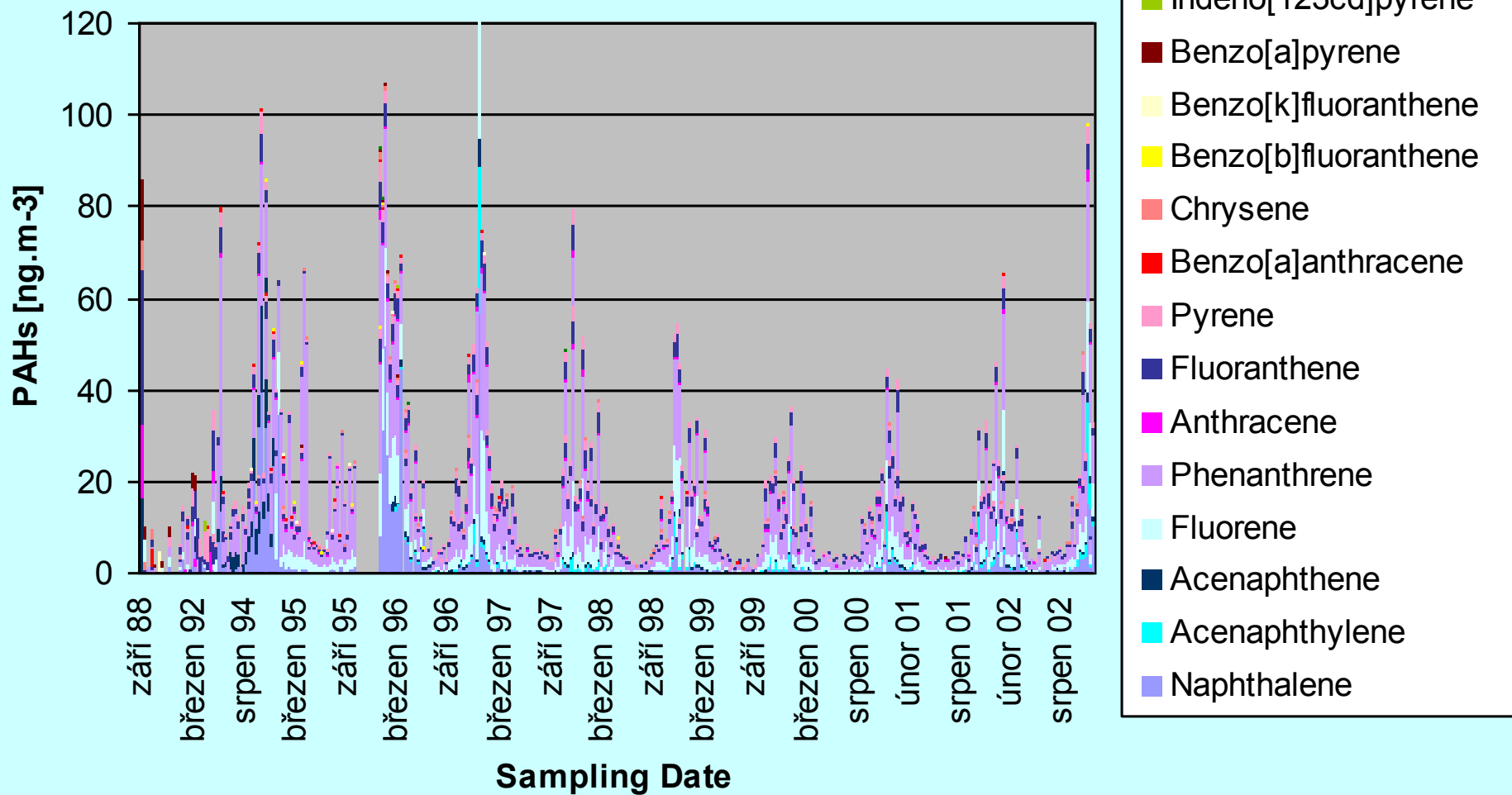
RM analýza laboratorního referenčního materiálu

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

