

# **Geochemie životního prostředí tematický přehled**

- 1 Vzorkování - strategie, techniky**
- 2 Základní chemické principy**
- 3 Analytické metody**
- 4 Základy geochemie plynů, chemické reakce v atmosféře**
- 5 Přírodní radioaktivita**
- 6 Geochemie ropných látek a uhelné hmoty**
- 7 Koloběh N a P, technologie ČOV**
- 8 Geochemie kontaminovaných vod**

# Cvičení

## **Cvičení:**

**Vypracování plánu vzorkování, vytvoření odběrového protokolu**  
Průběžné vyplňování zadaných úkolů a kontrolních testů.

22.3. – monitoring vzdušnin

5. 4. – stanovení radonového indexu pozemku

# Cíl

Koncept a strategie vzorkování půd, zemin, vod a plynů

Porozumět informacím získaným odběrem vzorku,

Vědět

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

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



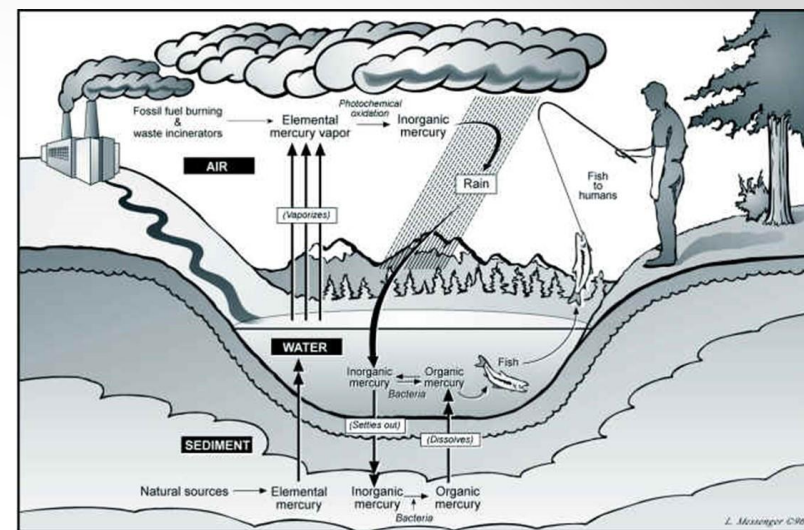
# Terminologie

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

# Literatura

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

- Atmosféra
- Hydrosféra
- Pedosféra
- Biosféra



## Otázka – definování problému, stanovení cílů

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

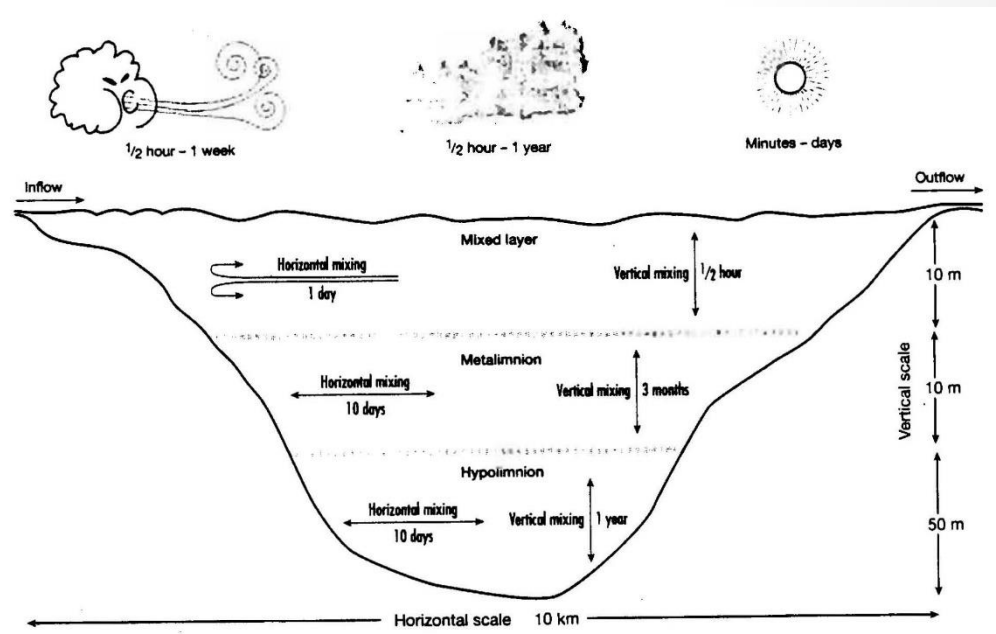


Každý krok generuje  
určité nejistoty

# Reprezentativní vzorek – co to je?



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





# Vzorek

**Předpokládáme, že odpovídajícím způsobem odráží vlastnosti celku.**

## Proces vzorkování

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

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

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

## **Program zkoušení**

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

**Měření** – experimentální získání jedné nebo více hodnot veličiny

Veličina = zpravidla látkové množství

Metoda měření – popis činností použitých při měření

Postup měření – podrobný popis = krok za krokem

**Naměřená hodnota = výsledek**

## **Příklady možných cílů programu zkoušení:**

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

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



Tvorba plánu vzorkování (odvozování technických cílů z cíle programu zkoušení)

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

Technické cíle se vztahují k následujícím složkám plánu vzorkování:

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

# Terminologie

**Skutečná hodnota** – hodnota ideální, nedostupná

**Konvenční hodnota** – nejlepší možný odhad pravé hodnoty

## **Referenční hodnota**

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

# Terminologie

## CHYBA MĚŘENÍ

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

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

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

**Hrubá chyba** - selhání pracovníka nebo přístroje, použití nevhodného kroku

## **Pravdivost, správnost (trueness)**

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

- míra pravdivosti se vyjadřuje pomocí vychýlení výsledků = výtěžnost

**Vychýlení měření** – hodnota odhadu systematické chyby měření.

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

# Nejistoty analytických stanovení

## Přesnost (accuracy)

těsnost shody mezi výsledkem zkoušky a pravou hodnotou měřené veličiny, nadřazený termín pojmem pravdivost a preciznost.

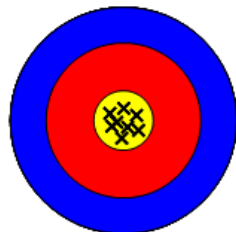
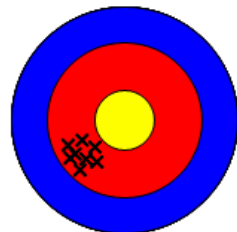

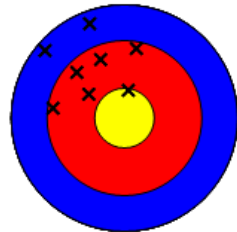
## Preciznost (Precision)

těsnost shody (stupeň rozptylu) mezi výsledky měření opakovanými za předem specifikovaných podmínek

**opakovatelnost** = stejné podmínky, krátký časový interval

**mezilehlá preciznost** = proměnlivost v rámci laboratoře

**reprodukovatelnost** – shoda mezi laboratořemi

	správný	nesprávný
	Accurate	Inaccurate (systematic error)
Precise		
Imprecise (reproducibility error)		



## Obecné problémy environmentálního vzorkování

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



**Primární vzorek**

**Sekundární vzorek**

**Laboratorní vzorek**

**Analytický vzorek**

## Zmenšování hmotnosti (objemu) vzorku, homogenizace

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


# Techniky při homogenizaci a zmenšování pevných vzorků

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

# Chyby způsobené úpravou vzorku

nemá cenu „pilovat analytiku“ a je potřeba věnovat zvýšenou pozornost správnosti odběru a procesu úpravy

jiná možnost správné analýzy v dané lokalitě  
- **směsný vzorek** – větší počet individuálně odebraných vzorků se spojí a homogenizuje

$$\sigma^2 = \sigma_s^2 + \sigma_m^2$$


$\sigma$ .... celkový rozptyl výsledků

$\sigma_s$ ... rozptyl výsledků daný úpravou vzorku

$\sigma_m$ ... rozptyl výsledků daný analýzou

# Strategie vzorkování

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

**Cílem je zajištění reprezentativního vzorku.**

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

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

# Strategie vzorkování

## Definování požadavků na kvalitu vzorkování

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

## Definování cíle vzorkování

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

# Schéma vzorkování

**Autoritativní vzorkování** – závěry závislé na odborném úsudku

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

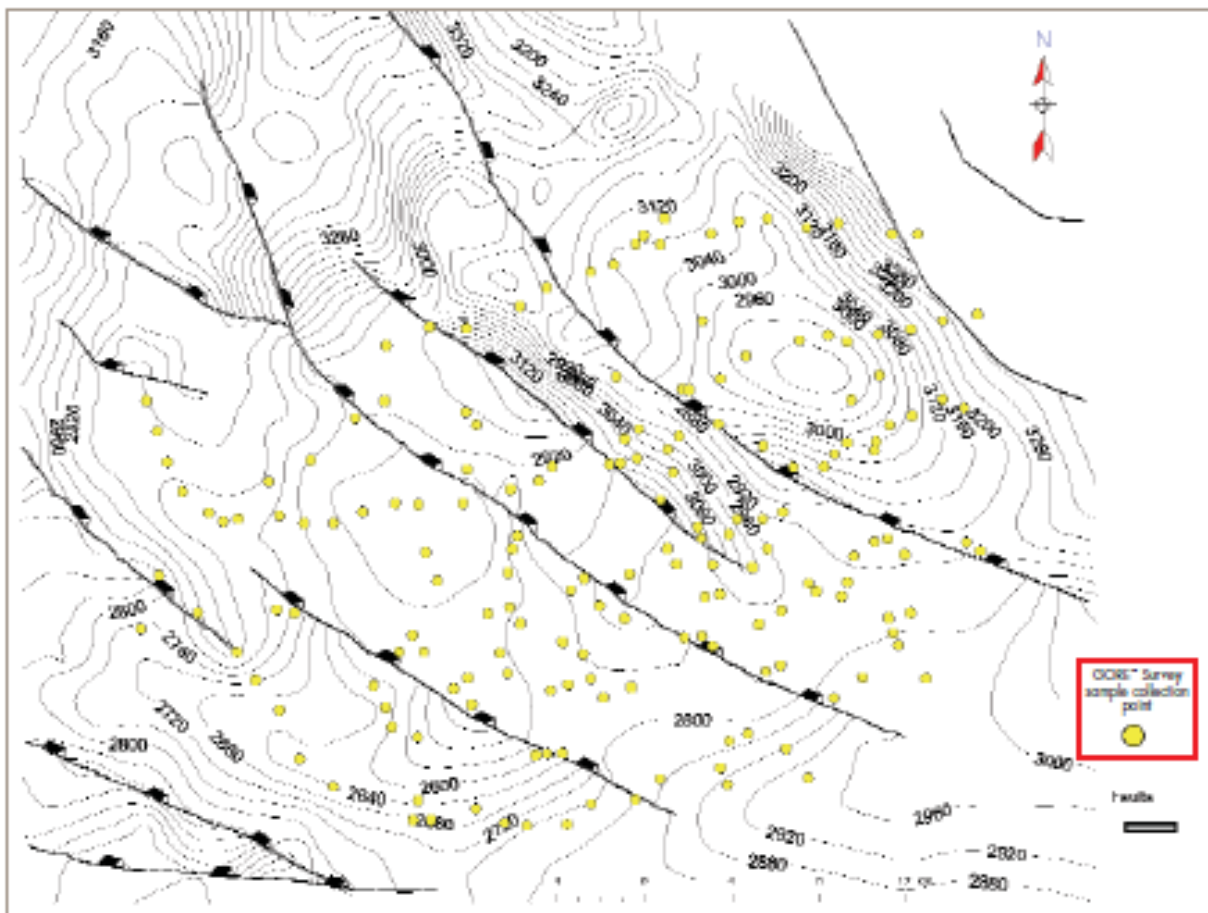
**Pravděpodobnostní vzorkování** –směsný vzorek, umožňuje statisticky zpracovat výsledky

**Vzorkování s úsudkem**



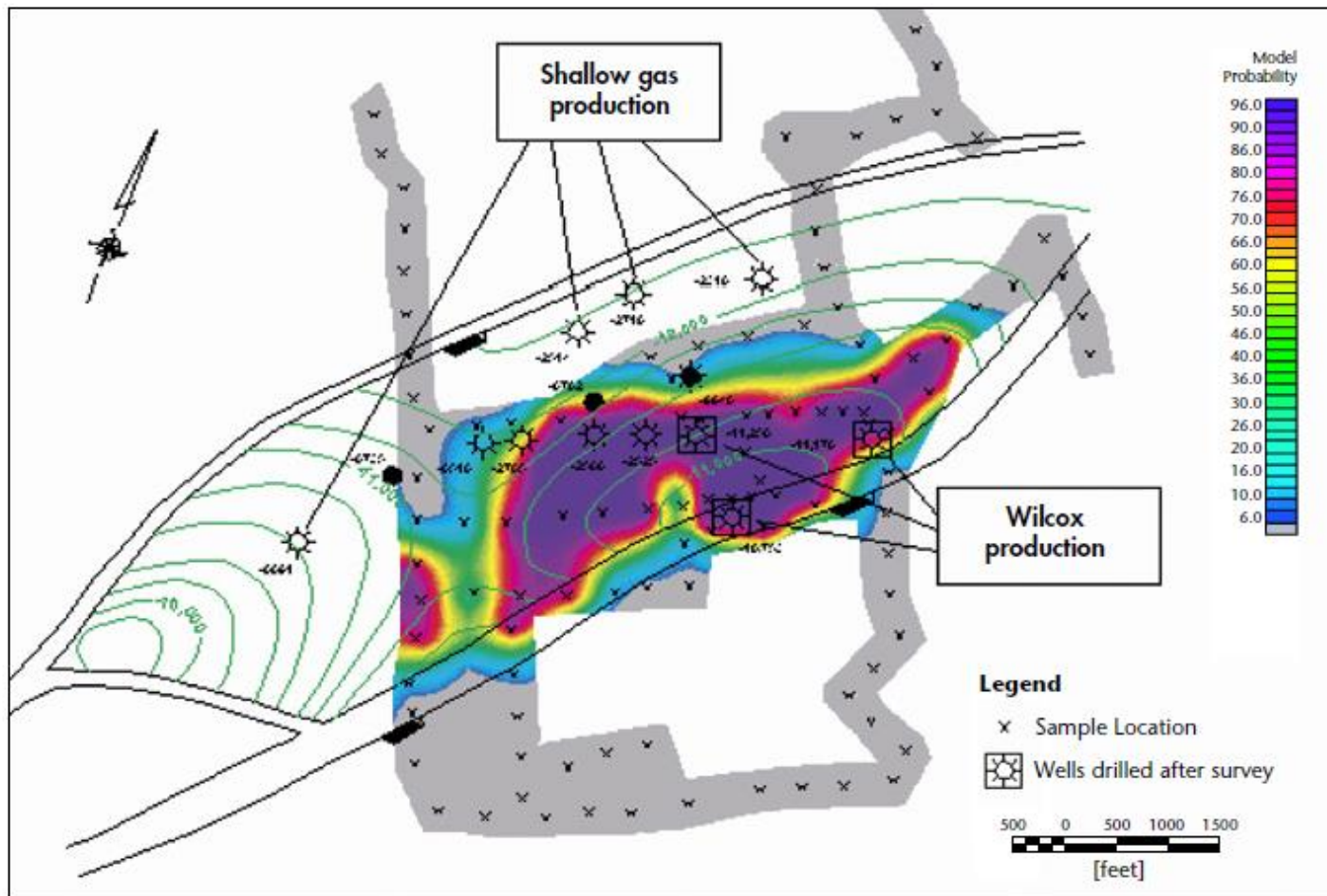
# Schéma vzorkování

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



# Schéma vzorkování

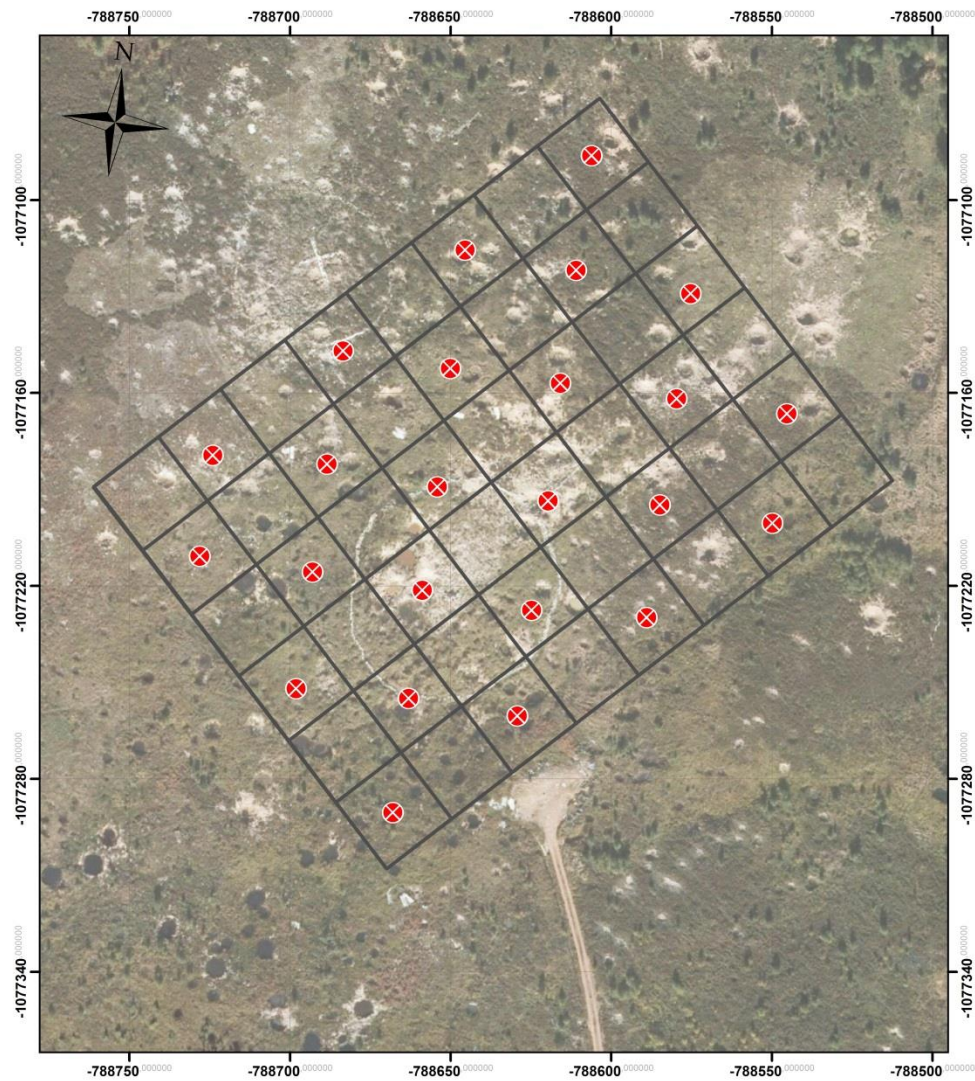
**Utříděně náhodné schéma** – zájmová lokalita je rozdělena na několik oblastí, v každé je uplatněna náhodná lokalizace vzorku. Utřídění umožňuje zachytit předem identifikovatelné odlišnosti, které by mohly v náhodném nebo systematickém vzorkování vypadnout.



# Schéma vzorkování

## Systematické schéma

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

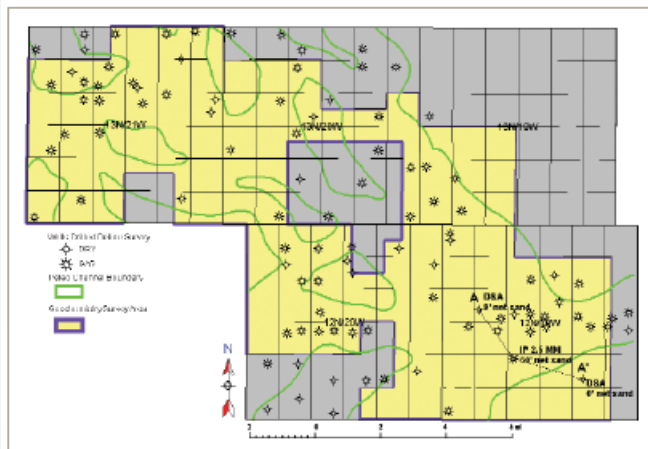




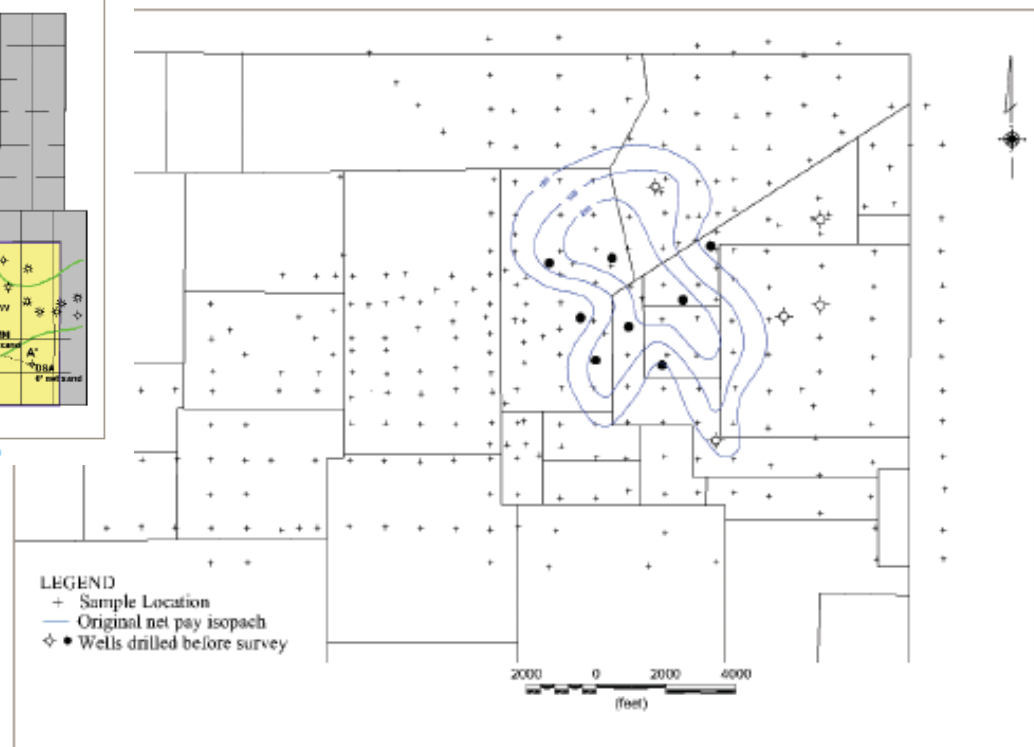
# Schéma vzorkování

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

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



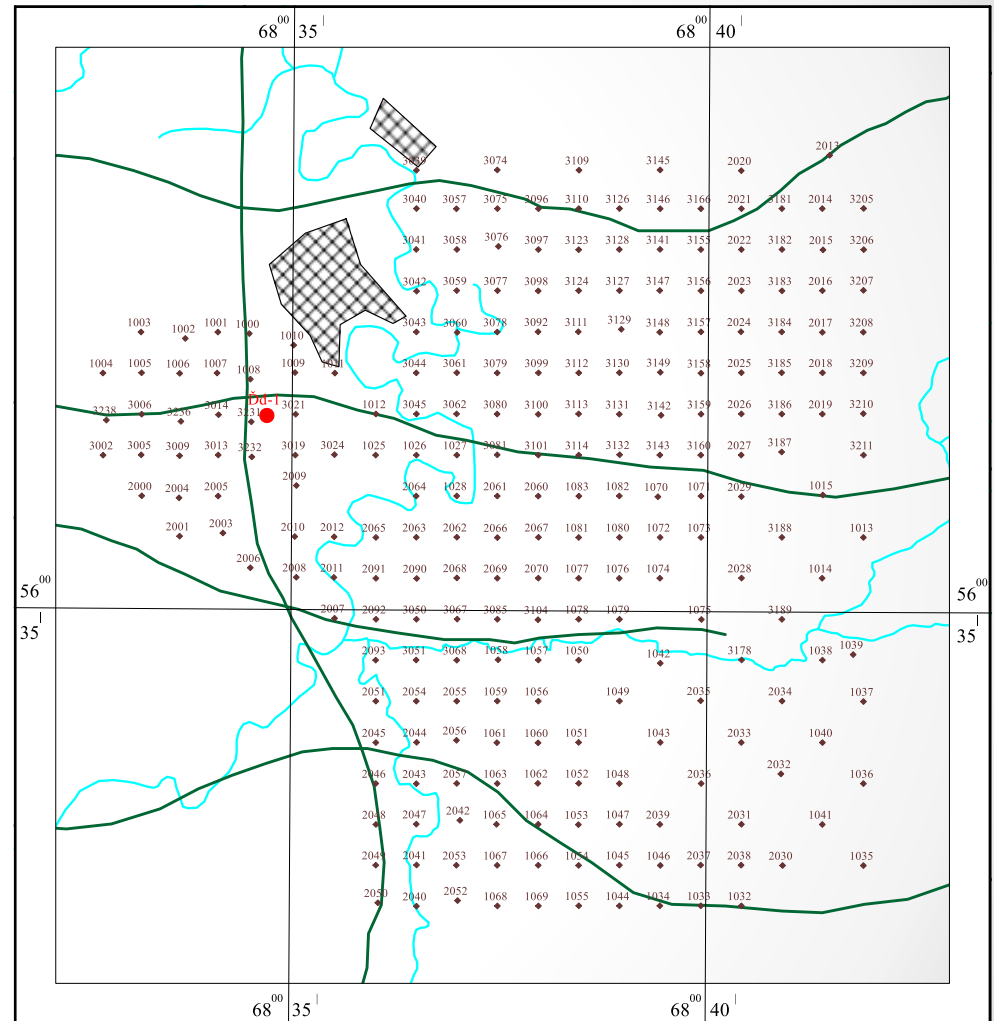
Map showing the GORE™ Survey grid area and the client's paleo channel interpretation



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

# Kombinovaná schémata vzorkování

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



# Odhad a kontrola kontaminace

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

# Vlivy kontaminace

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

# Kontrolní vzorky

## Duplicitní vzorek

Vzorky získané samostatně ve stejném čase stejným vzorkovacím postupem

## Replikátní vzorek

Vzorky získané rozdělením odebraného vzorku

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

**Vzorek s přídavkem** – uměle připravený vzorek

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



## **Slepý vzorek - blank**

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

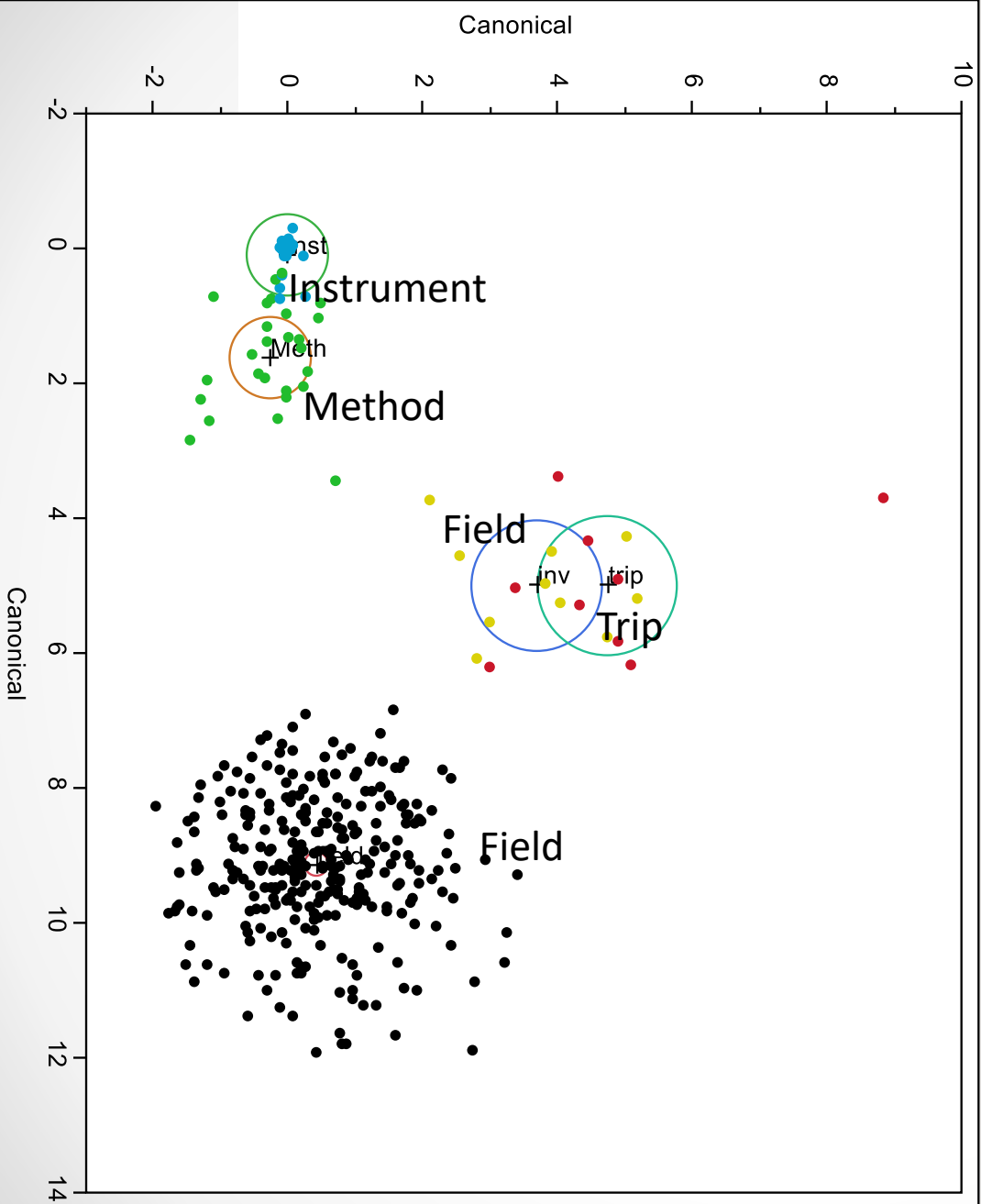
**Transport blank**

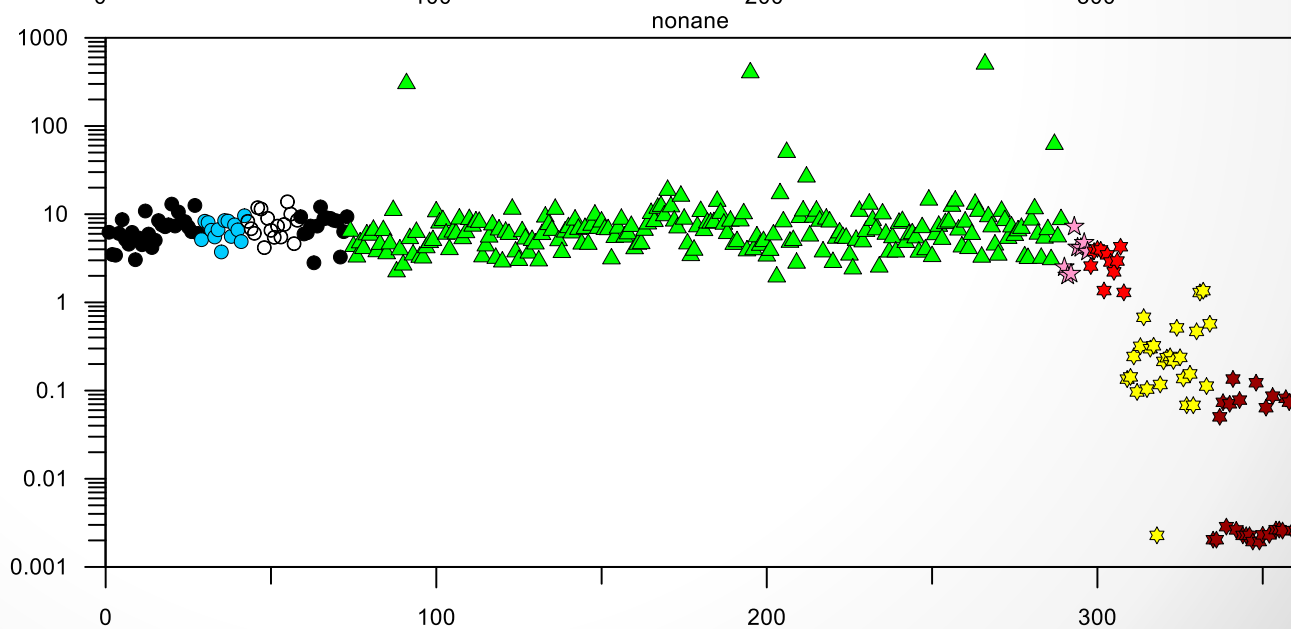
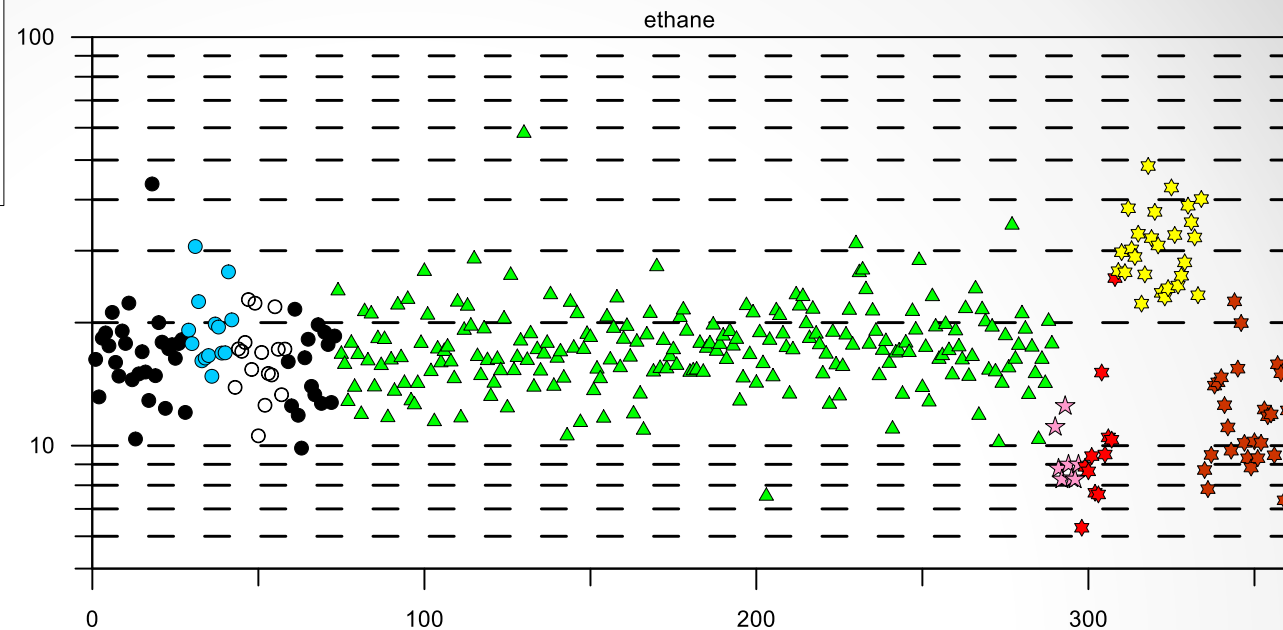
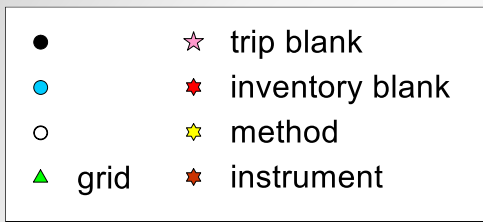
**Field blank**

**Method blank**

**Instrument blank**

Canonical Plot





# Kontrola procesu vzorkování a analýzy

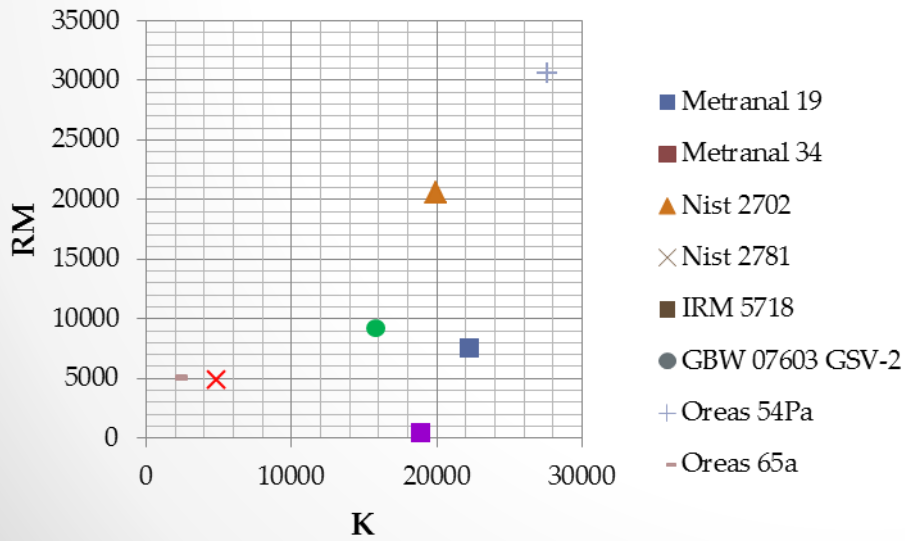
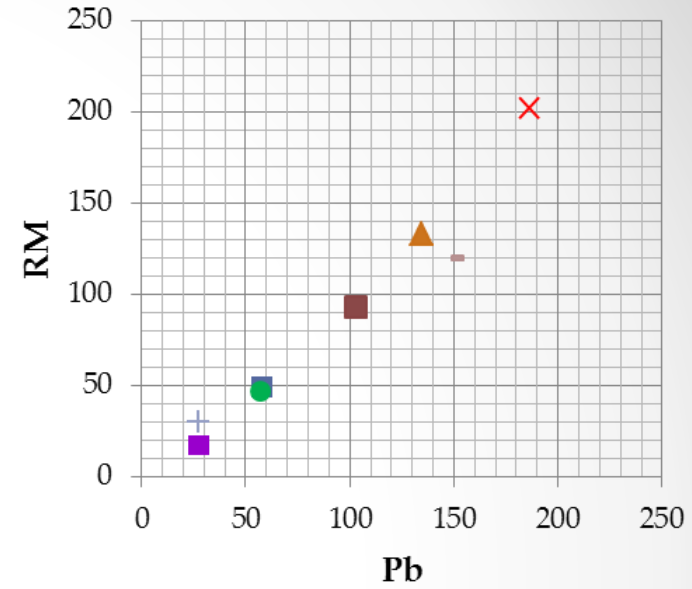
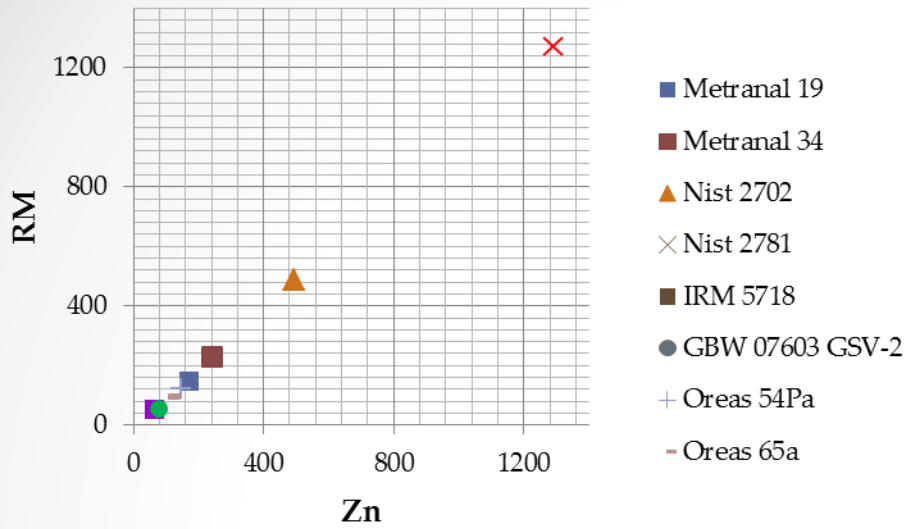
**Referenční materiály** - identifikace systematických chyb

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

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

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





# Popis postupu vzorkování

## Projekt prací

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

## Plán vzorkování

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

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

# Požadavky k zajištění kvality a bezpečnosti vzorkování a následných zkoušek

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

# Pracovní deník

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

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

Vzorkovnice musí být zřetelně a jednoznačně označeny

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





# Odběrový protokol

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