Analiza środowiskowa

Klasyfikacja próbek środowiskowych

- ✓ powietrze
- ✓ wody
- ✓ flora, fauna, bentos próbki biologiczne
- ✓ gleby
- ✓ odpady:

stałe i ścieki

Klasyfikacja elementów środowiska

(a w konsekwencji próbek środowiskowych oraz miejsc poboru próbek środowiskowych)

- ✓ atmosfera
- ✓ środowisko lądowe
 - a) wody
 - b) gleby
 - c) ...
- ✓ zbiorniki wodne

Obiekty/układy badań

- a) zamknięte/"określone "
 - dające się "czytelnie" zdefiniować
 - o określonych wymiarach (objętość, masa, powierzchnia)
- b) otwarte/"nieokreślone"
 - trudne do jednoznacznego zdefiniowania
 - szybko zmieniające się w czasie, często w sposób nieprzewidywalny

- a) zwykle złożone pod względem składu i struktury (wieloskładnikowe, wielofazowe, zawierające składniki chemiczne i mikroorganizmy)
- b) bardzo często niejednorodne
- c) niekiedy zmienne w czasie stąd brak powtarzalności przy próbkowaniu ze względu na szybkie zmiany badanego materiału

=> monitoring **środowiskowy**

- d) zachodzą w nich reakcje chemiczne zmieniające skład
- e) między elementami środowiska (ekosystemu) występuje wzajemne oddziaływanie:
 - atmosfera (powietrze) wody gleba organizmy żywe
- f) próbka może stanowić bardzo niewielki procent badanego materiału

analiza pierwiastkowa, w tym szczególnie analiza specjacyjna, jest:

 istotnym elementem w przypadku analiz próbek środowiskowych

<u>najczęściej tego typu badania</u> <u>są przeprowadzane w przypadku próbek wody</u>

Próbka reprezentatywna

 próbka, której struktura pod względem danej cechy nie różni się zasadniczo od struktury całości materiału;

próbka reprezentatywna:

- ma takie same własności fizykochemiczne jak badany materiał;
- ma przeciętny skład chemiczny jak materiał, obiekt, towar, itp., z którego została pobrana.

Otrzymanie próbki reprezentatywnej

- jest priorytetowe dla każdego typu analizy,
- 2. jest trudne,
- wymaga przyjęcia odpowiedniego planu/protokołu próbkowania,
- odgrywa kluczową/znaczącą rolę w wyznaczeniu całkowitej niepewności pomiaru
 - brak reprezentatywności oznacza automatycznie błędny pomiar.

Metody pobierania próbek

- 1. pasywne
- 2. aktywne
- ✓ powietrze (gazy)
- ✓ wody i ścieki
- ✓ gleba i inne stałe

- obie metody
- obie metody
- stosowane
 są metody aktywne

(chociaż np. pyły pobierane są z zastosowaniem metody pasywnej)

Metody pasywne

oparte są na wykorzystaniu swobodnego przepływu cząstek z badanego ośrodka do dozymetru:

- 1. w określonym czasie,
- 2. do ustalenia się stanu równowagi.

Metody pasywne:

- metody sedymentacyjne próbka jest zbierana w procesie swobodnej migracji do urządzenia,
- metody izolacyjne próbka jest pobierana do pojemnika o określonej pojemności,
- metody aspiracyjne analit jest pobierany w wyniku przepuszczenia strumienia nośnika zawierającego ten analit przez pułapkę, np. rurkę sorpcyjną.

Metody aktywne:

- 1. zasysanie próbki,
- 2. pobieranie za pomocą odpowiedniego pojemnika,
- 3. chwytanie,
- 4. cięcie,
- 5. ...

Próbki środowiskowe – rodzaje analiz

1. on line

- pobór z jednoczesnym pomiarem,

2. in line

- pomiar bezpośrednio w rurociągu,

3. off line

 operacje pobierania i pomiaru są jednoznacznie rozdzielone.

Ogólne zasady wstępnego postępowania z próbkami:

- określenie głównych i drugorzędnych składników (analitów) i przyjęcie kryteriów reprezentatywności,
- wybór lokalizacji oraz czasu i okresu próbkowania (np.: położenie miejsc poboru i głębokość próbkowania, częstotliwość próbkowania),
- 3. zbieranie próbek,
- 4. operacje wstępne na próbkach,
- 5. transport i przechowywanie.

Stabilizowanie próbek:

- 1. metodami chemicznymi,
- 2. obniżenie temperatury lub zamrożenie,
- 3. ograniczenie lub (najczęściej wymagana) eliminacja dostępu światła.

Mobilność zanieczyszczeń

powietrze >>> wody > gleba i inne ciała stałe

Potencjalni, przykładowi, odbiorcy wyników analizy środowiskowej:

- 1. Komisja Europejska, Europejska Agencja Środowiska,
- międzynarodowe instytucje zajmujące się zdrowiem,
- 3. Ministerstwo Zdrowia, Ministerstwo Środowiska,
- 4. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska,
- pozarządowe instytucje (stowarzyszenia, fundacje),
- instytucje prowadzące monitoring jakości środowiska (powietrza, wody, gleby),
- władze lokalne (województwa, powiaty, gminy, miasta),
- producenci filtrów do oczyszczania wody stosowanych w gospodarstwach domowych (badania wymywalności metali)
 - => w analizie leków to nie pomyślenia !!!

AOAC International, informally the AOAC

founded September 8, **1884**as the Association of Official Agricultural Chemists,
by the United States Department of Agriculture, to establish
uniform chemical analysis methods for analyzing fertilizers

- => membership was limited to government analytical chemists until 1987
- in 1965, the AOAC's name changed to Association of Official Analytical Chemists to accurately reflect its scope beyond agriculture
- in 1991, it was renamed AOAC International, which, officially, is not an acronym, despite the AOAC website's encouraging readers to interpret AOAC as an Association of Analytical Communities.

Analiza (zanieczyszczeń) powietrza

Identyfikacja i oznaczanie zanieczyszczeń

Composition of clean, dry air - near sea level*

* From Cleaning Our Environment the Chemical Basis of Action, American Chemical Society, Washington, D.C., 1969, page 24.

<u>Component</u>	Content		<u>Component</u>	<u>Content</u>	
	% by Vol.	ppm		% by Vol.	ppm
Nitrogen	78.09	780,900	Hydrogen	.00005	0.5
Oxygen	20.94	209,400	Methane	.00015	1.5
Ar gpm	.93	9,300	Nitrogen Dioxide	.0000001	0.001
Carbon dioxide	.0318	318	Ozone	.000002	0.02
Neon	.0018	18	Sulfur dioxide	.00000002	0.0002
Helium	.00052	5.2	Carbon monoxide	.00001	0.1
Krypton	.0001	1	Ammonia	.000001	0.01
Xeon	.000008	0.08			
Nitrous oxide	.000025				

Gaseous composition of dry air

* ozone low concentrations in troposphere; maximum in the 30 to 40 km level

<u>Constituent</u>	Chemical symbol	Mole percent	
Nitrogen	N_2	78.084	
Oxygen	O_2	20.947	
Argon	Ar	0.934	
Carbon dioxide	CO_2	0.0350	
Neon	Ne	0.001818	
Helium	He	0.000524	
Methane	CH ₄	0.00017	
Krypton	Kr	0.000114	
Hydrogen	H_2	0.000053	
Nitrous oxide	N ₂ O	0.000031	
Xenon	Xe	0.0000087	
Ozone*	O_3	trace to 0.0008	
Carbon monoxide	СО	trace to 0.000025	
Sulfur dioxide	SO ₂	trace to 0.00001	
Nitrogen dioxide	NO ₂	trace to 0.000002	
Ammonia	NH ₃	trace to 0.0000003	

Skład powietrza czystego, CO, O₃ ? zalegającego do wysokości ok. 13 km nad powierzchnią ziemi

SKŁADNIK	SYMBOL CHEMICZNY	WIELKOŚĆ	JEDNOSTKA
Azot	N ₂	78,084	%
Tlen	O_2	20,946	%
Argon	Ar	0,934	%
Para wodna	H ₂ O	0,5	%
Dwutlenek węgla	CO ₂	360,000	ppm
Neon	Ne	18,180	ppm
Hel	He	5,240	ppm
Metan	CH ₄	1,700	ppm
Krypton	Kr	1,140	ppm
Wodór	H ₂	0,500	ppm
Ksenon	Xe	0,087	ppm

Czyste, suche powietrze

nie ma zgodności co do składu czystego i suchego powietrza

np: wielu tabelach podaje się H₂S jako naturalny składnik (od "zawsze" obecny w naszej atmosferze, "tak samo stary" jak pierwsze rośliny i zwierzęta)

Składniki atmosfery dzielimy na te:

- 1. o stałej zawartości,
- 2. o zmiennej zawartości.

Skład powietrza

Składniki o zmiennych zawartościach:

(w zależności od położenia geograficznego, czasu i innych zjawisk, np. erupcja wulkaniczna)

gazowe:

- \bullet CO₂
- H₂O (para wodna) od 0 do 4%
- N₂O (podtlenek azotu) 0,3 ppm
- O_3 zmienne do 0,07 ppm
- SO₂ bardzo różne, zależne od lokalnego przemysłu

zawiesiny:

- składniki mineralne: pył, sadza
- składniki organiczne: dronoustroje, zarodniki roślin

Źródła zanieczyszczeń powietrza

✓ naturalne:

✓ antropogeniczne:

działalność wulkaniczna pożary lasów rozkład materii organicznej procesy przemysłowe spalanie paliw transport

produkty gazowe:

 SO_2 H_2S

NH₃ CH₄

CO CO_2

węglowodory

pyły

produkty gazowe:

CO

 SO_X

 NO_X

węglowodory

pyły

Klasyfikacja zanieczyszczeń powietrza

Zanieczyszczenia powietrza

=> gazy, ciecze i ciała stałe

obecne w powietrzu, ale nie będące jego naturalnymi składnikami, lub też substancje występujące w ilościach wyraźnie zwiększonych w porównaniu z naturalnym składem powietrza;

=> wprowadzone do powietrza organizmy żywe lub substancje chemiczne,

które nie są jego naturalnymi składnikami, albo będąc naturalnymi składnikami powietrza występują w stężeniach przekraczających właściwy dla nich zakres.

WHO: = substancje, ..., szkodzące człowiekowi lub środowisku

Klasyfikacja zanieczyszczeń powietrza

- gazy i pary związków chemicznych
 np. tlenki węgla (CO i CO₂), siarki (SO₂ i SO₃) i azotu, amoniak (NH₃), fluor, węglowodory (łańcuchowe i aromatyczne), ich chlorowe pochodne, fenole;
- cząstki stałe nieorganiczne i organiczne (pyły)
 np. popiół lotny, sadza, pyły z produkcji cementu, pyły metalurgiczne, związki ołowiu, miedzi, chromu, kadmu i innych metali ciężkich;
- mikroorganizmy
 z reguły wirusy, bakterie i grzyby, których rodzaj lub
 ilość odbiega od składu naturalnej mikroflory powietrza;
- kropelki cieczy
 np. rozpuszczalników, kwasów, zasad.

Klasyfikacja zanieczyszczeń powietrza

1. gazowe

zanieczyszczenia powietrza związkami siarki:

- gazowe związki siarki: SO₂, SO₃, H₂S,
- kwas siarkowy H₂SO₄,
- siarczany różnych metali,

2. pyłowe

```
particulate matter (PM),
suspended particulate matter (SPM),
particulates – cząstki (stałe zawieszone w gazie).
```

Zanieczyszczenia pierwotne:

- 1. zanieczyszczenia podstawowe
 - powstają głównie podczas spalania różnego rodzaju paliw w procesach wytwarzania energii, przykłady:
 - ditlenek siarki,
 - ditlenek azotu,
 - pyły;
- 2. zanieczyszczenia specyficzne
 - są efektem różnych procesów technologicznych wykorzystywanych w przemyśle;
- 3. zanieczyszczenia emitowane ze źródeł mobilnych
 - głównie pojazdów samochodowych, maszyn rolniczych.

Zanieczyszczenia wtórne:

- powstają w znacznej odległości od źródła emisji danego rodzaju zanieczyszczenia;
- powstają jako produkty reakcji i procesów zachodzących w zanieczyszczonej atmosferze.

Zanieczyszczenia atmosfery pochodzenia antropogenicznego:

- 1. SO₂,
- 2. tlenki N_xO_y,
- 3. pyły węglowe,
- 4. lotne związki organiczne (najczęściej węglowodory),
- 5. CO, CO₂,
- 6. ozon troposferyczny (O_3) ,
- 7. Pb,
- 8. pyły.

Rodzaje emisji zanieczyszczeń:

- zorganizowana
 emisja z urządzeń technologicznych i ogrzewczych
 za pośrednictwem tzw. emitorów: kominów, wyrzutni
 wentylacyjnych,
- niezorganizowana z hałd, składowisk, w toku przeładunku substancji sypkich lub lotnych, w wyniku pożarów lasów itp.,
- wtórna
 ponowne wprowadzenie do atmosfery zanieczyszczeń
 uprzednio z niej usuniętych np. przy niewłaściwym usuwaniu
 pyłów z urządzeń odpylających.

Źródła emisji

wysokiej: duże zakłady pracy, elektrownie, ciepłownie, przemysł ciężki - umowną barierę stanowi wysokość komina > 40 m,

 niskiej: urządzenia, które wypuszczają spaliny tuż nad ziemią.

Źródła emisji zanieczyszczeń do atmosfery - rodzaje:

1. punktowe

 głównie duże zakłady przemysłowe emitujące tlenki azotu siarki i węgla, pyły, metale ciężkie;

2. powierzchniowe (rozproszone)

 paleniska domowe, małe lokalne kotłownie (emisja głównie pyłów, SO₂, CO₂);

3. liniowe

 głównie ciągi komunikacyjne (drogi), na których dochodzi do emisji (czyli wprowadzenia do środowiska) tlenków azotu, tlenków węgla, węglowodorów, metali: Pb dawniej, dziś Pt, Pd (katalizatory).

Depozycja

to procesy usuwania różnych składników powietrza atmosferycznego na powierzchnię ziemi:

- depozycja sucha usuwanie zanieczyszczeń z atmosfery poprzez osadzanie się na powierzchni ziemi gazów, aerozoli i cząstek stałych,
- depozycja mokra usuwanie zanieczyszczeń z atmosfery i osadzanie ich na powierzchni ziemi w trakcie różnych opadów atmosferycznych.

Próbki gazowe - źródła próbek:

- gazy z kominów gazów odlotowych (pomiar emisji),
- powietrze atmosferyczne (pomiar imisji, czyli stężenia zanieczyszczeń),
- próbki gazów z górnych warstw atmosfery,
- powietrze wewnętrzne (pomieszczenia),
- powietrze na stanowiskach pracy,
- 6. gazy spalinowe z silników pojazdów (ruchome źródła emisji),
- gazy z instalacji przemysłowych i zamkniętych obiegów mediów technologicznych,
- atmosfery specjalne (okręty podwodne, kapsuły ratunkowe),
- 9. gazy wydychane przez człowieka,
- 10. gazy z miejsc trudno dostępnych i niebezpiecznych (kopalnie).

Próbki gazowe - rodzaje analitów

1. gazowe:

- gazowe składniki nieorganiczne,
- ✓ gazy i pary związków organicznych,
- bardzo lotne związki organiczne,
- ✓ średnio lotne związki organiczne,
- lotne związki organiczne.

aerozole i pyły:

- materia organiczna zawieszona,
- substancje organiczne zaadsorbowane na powierzchni,
- dioksyny,
- aniony i kationy.

Zanieczyszczenia powietrza a regulacje prawne i dyrektywy

Council Directive 96/62/EC

Pollutants to be studied by initial stage, governed by existing air quality directives are:

sulfur dioxide, nitrogen oxides, fine particular matter (PM10, PM2.5), suspended particular matter, lead, ozone

other air pollutants to be considered are:

benzene, carbon monoxide, poly-aromatic hydrocarbons, cadmium, arsenic, nickel, mercury.

Zanieczyszczenia powietrza a regulacje prawne i dyrektywy

Dyrektywa Rady 96/62/EC z 27 września 1996 roku o ocenie i zarządzaniu jakością powietrza.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 roku w sprawie jakości powietrza i czystszego powietrza dla Europy.

W Polsce oceny zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego dokonuje się zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 3 marca 2008 roku w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu (Dz.U. z 2008 r. Nr 47, poz. 281)

Zanieczyszczenia powietrza a regulacje prawne i dyrektywy

Państwowy Monitoring Środowiska (PMŚ) został utworzony ustawą z dnia 20 lipca 1991 roku o Inspekcji Ochrony Środowiska w celu zapewnienia wiarygodnych informacji o stanie środowiska (Dz. U. z 1991 r. Nr 77, poz. 335 z późn. zm.)

Ustawa *Prawo ochrony środowiska* z dnia 27 kwietnia 2001 roku (tekst jednolity Dz.U. z 2008 r. Nr 25, poz. 150 z późn. zmianami).

Przygotowanie próbek powietrza do pomiaru:

- oddzielanie fazy gazowej od fazy stałej i, ewentualnie, ciekłej: zazwyczaj podczas poboru próbki (zasysanie przez filtry)
 - odpylanie,
 - osuszanie,
 - wymrażanie,
- = > faza gazowa i faza stała analizowane są oddzielnie.

Metody analizy

Metody oceny jakości powietrza:

- 1. pomiary automatyczne, manualne i pasywne,
- 2. obiektywne szacowanie emisji,
- 3. modelowanie.

stężenie

NO, NO₂, SO₂, CO, CO₂ (
$$O_2$$
) metan: metoda spektroskopii FTIR oraz GC,

2. strumień masy



metoda absorpcji promieniowania IR

Niedyspersyjna spektrometria absorpcyjna IR

Metoda NDIR

Method of measurement:

Non-dispersive infra red absorption (NDIR) method, the most commonly used automated continuous with a measurement range of about 0.5 to 115 mg/m³.

Instrument:

A non-dispersive infra red absorption gas analyzer – i.e. any electro optical spectrophotometer with no spectral dispersion component; The interference of carbon dioxide and water vapour can be restricted to less than one percent.

Dodatkowe urządzenia: przepływomierz, pompa



Analizator gazu: CO, CO₂

metody kolorymetryczne:

- ✓ stężenie/zawartość siarkowodoru
- ✓ stężenie amoniaku
- ✓ stężenie par fenolu
- stężenie formaldehydu na stanowiskach pracy metoda kolorymetryczna (z fenylohydrazyną).

zastosowania metody chromatografii gazowej:

- identyfikacja i oznaczanie węglowodorów (alifatycznych, aromatycznych)
- oznaczanie par rozpuszczalników organicznych

GC jest najszerzej stosowaną techniką rozdzielania, identyfikacji i oznaczania związków organicznych

Granica stosowalności t ~ 400°C Mcz ~ 1000

Non-methane Hydrocarbon, NMHC

Method of measurement:

Non methane hydrocarbon by gas chromatography – either using stainless steel canisters or by directly injecting sample of air into a gas chromatograph. The direct injection of 1 to 2 ml of the sample air into gas chromatograph equipped with molecular sieve kept in a helium or nitrogen gas flow gives peak corresponding to methane concentration.

Capillary column of fused silica (open tubular type of 50 m x 0.32 mm inner diameter), FID (for pre-concentration determination), *n*-octane poracil C (80-100 mesh) filled into 3050 mm x 1 mm inner diameter stainless steel column

Chemicals:

Helium or nitrogen gas,

Lotne związki organiczne (Volatile Organic Compounds, VOC)

Oznaczanie benzenu, toluenu i ksylenu – Analiza BTX

Absorpcja na węglu aktywnym

Ekstrakcja ultradźwiękowa za pomocą CS₂

Pomiar metodą GC z detekcją FID (detektor płomieniowo-jonizacyjny)

Nastrzyk CS₂: 5 μL

Czasy retencji: 7, 9, 11 minut

Gas flow – nitrogen 30 ml/min (with a column flow of 1 ml/min), hydrogen 30 ml/min and air 300 ml/min

Temperature – injection port 250 °C, FID 300 °C

Column – injection volume 5 μl with a total run time of 19.5 min

- Benzene RT 6.80 min
- Toluene RT 9.18 min

Analizy składników gazowych powietrza - O₃

Metoda:

- określona objętość powietrza jest przepuszczana przez roztwór zawierający KI w roztworze buforu
- wydzielony I₂ jest oznaczany metodą
 spektrofotometryczną

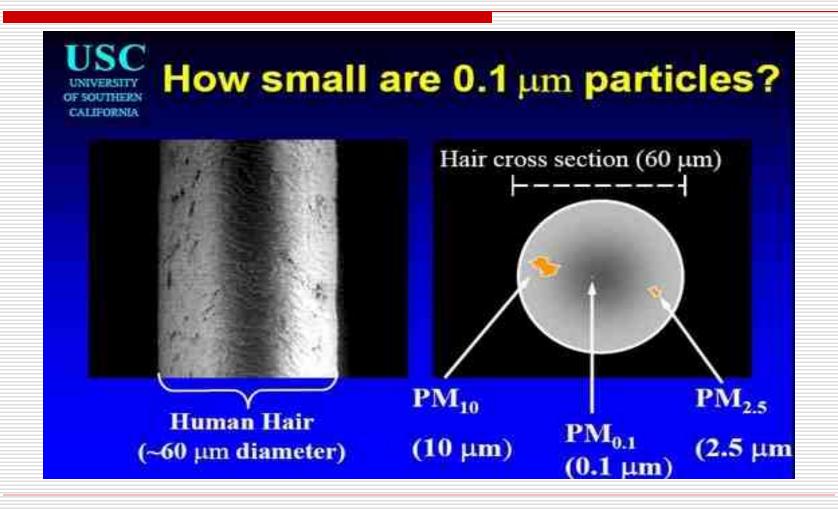
Typowa analiza:

pomiary - czas: 24 godziny, przynajmniej 2 pomiary w tygodniu, czyli 104 próbki rocznie

Analiza powietrza - pyły

ze względu na średnicę aerodynamiczną cząstek (ziaren) dzielimy je na:

- pyły o średnicy > 10 µm
- PM 10 pyły inhalabilne o średnicy < 10 µm, które mogą docierać do górnych dróg oddechowych i płuc
- PM 2.5 pyły respirabilne o średnicy < 2,5 µm, które wnikają bezpośrednio do płuc oraz przedostają się do krwiobiegu
- PM 1.0 pyły o średnicy < 1 μm
- PM 0.1 pyły o średnicy < 0,1 μm.



Pył – charakterystyka

 Pył, którego rozmiary przekraczają wielkość 10 µm, bardzo często opada; pyły drobniejsze mogą utrzymywać się w powietrzu przez długi czasu.

Pyły są zaliczane to zanieczyszczeń transgranicznych, mogą być przenoszone na dalekie odległości:

- pył PM 10 może pokonać odległości do 1000 km,
- pył PM 2.5 może się przemieścić do 2500 km.

Analiza chemiczna pyłu wielkomiejskiego:

- PM2,5, czyli pył o średnicy< 2,5 µm
 charakteryzuje się zazwyczaj największym udziałem związków siarki (60 %).
- w przypadku cząstek o średnicach 10 µm
 największą zawartość mają związki krzemu i wapnia (40 % i 20 %)

Przykładowe wyniki analizy pyłów

Wartość	PM 10 μg/m3	PM 2,5 μg/m3
minimalna	39,68	4,00
średnia	165,25	11,31
maksymalna	396,83	23,99
SD	158,32	8,97

Dopuszczalne stężenia pyłu PM10 w powietrzu reguluje norma i wynoszą one:

- 40 μg/m³ dla stężeń średniorocznych,
- 50 μg/m³ dla 24-godzinnych.



Prawodawstwo

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 3 marca 2008 (Dz. U. nr 47, poz. 281),

- w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu
- alarmowy poziom pyłu PM 10 wynosi:
- 1. 200 μg/m³ dla okresu uśredniania 24 godzin
- 2. 40 μg/m³ średnie stężenie średnioroczne,
- 3. 50 μg/m³ stężenie 24 godzinne.

Dopuszczalna wartość przekroczenia stężenia 24 - godzinnego powinna zmieścić się w ilości 35 przypadków na rok.

Prawodawstwo

Analysis of Air Pollution and Social Deprivation

 the UK Government and devolved administrations are taking active measures to improve air quality through the Air Quality Strategy for England, Scotland, Wales and Northern Ireland.

This Strategy defines Air Quality Standards and Objectives for eight pollutants and identifies their major sources.

The AQS gives the following objectives to be achieved:

NO₂: the annual mean must not exceed 40 μgm⁻³,

NO₂, hourly mean: 200 μgm⁻³ not to be exceeded more than 18 times a year,

PM10: the annual mean must not exceed 40 µgm⁻³,

PM10, 24 hour mean: 50 µgm⁻³ not to be exceeded more than 35 times a year.

Inne zanieczyszczenia powietrza:

- 1. toxic metals, such as lead, cadmium and copper;
- 2. chlorofluorocarbons (CFCs) harmful to the ozone layer;
- odors such as from garbage, sewage, and industrial processes;
- radioactive pollutants (radioactive decay of radon).

Drugorzędne (???) zanieczyszczenia powietrza

Trwałe zanieczyszczenia organiczne (POPs) osadzone na pyłach

- związki organiczne odporne na degradację metodami chemicznymi, biologicznymi i innymi;
- bioakumulują się w organizmach żywych.

Minor hazardous air pollutants - only some of them are regulated

- in USA under the Clean Air Act
- in Europe under the Air Framework Directive:

Persistent organic pollutants (POPs) are organic compounds that are resistant to environmental degradation through chemical, biological, ... processes

Dziękuję za uwagę ©