PŘEKRAČUJEME HRANICE
PRZEKRACZAMY GRANICE
2014—2020

EVROPSKÁ UNIE / UNIA EUROPEJSKA
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
EUROPEJSKI FUNDUSZ ROZWOJU REGIONALNEGO

GIG

Metodika stanovení PAHs v plynných a prachových emisích na VŠB –TUO.

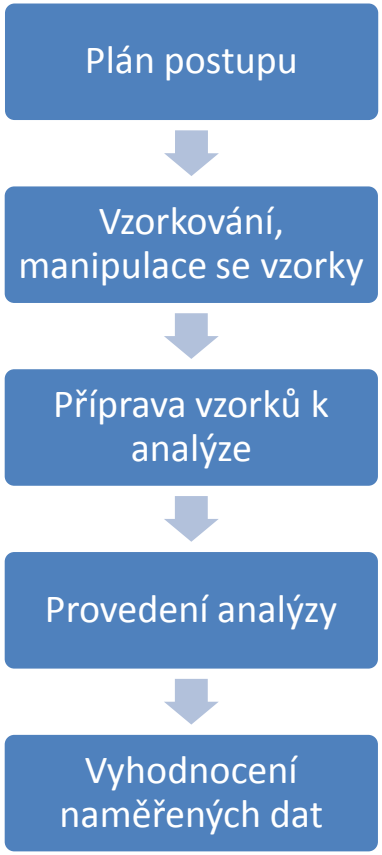
RNDr. H. Otoupalíková, Ing. Z. Lacný



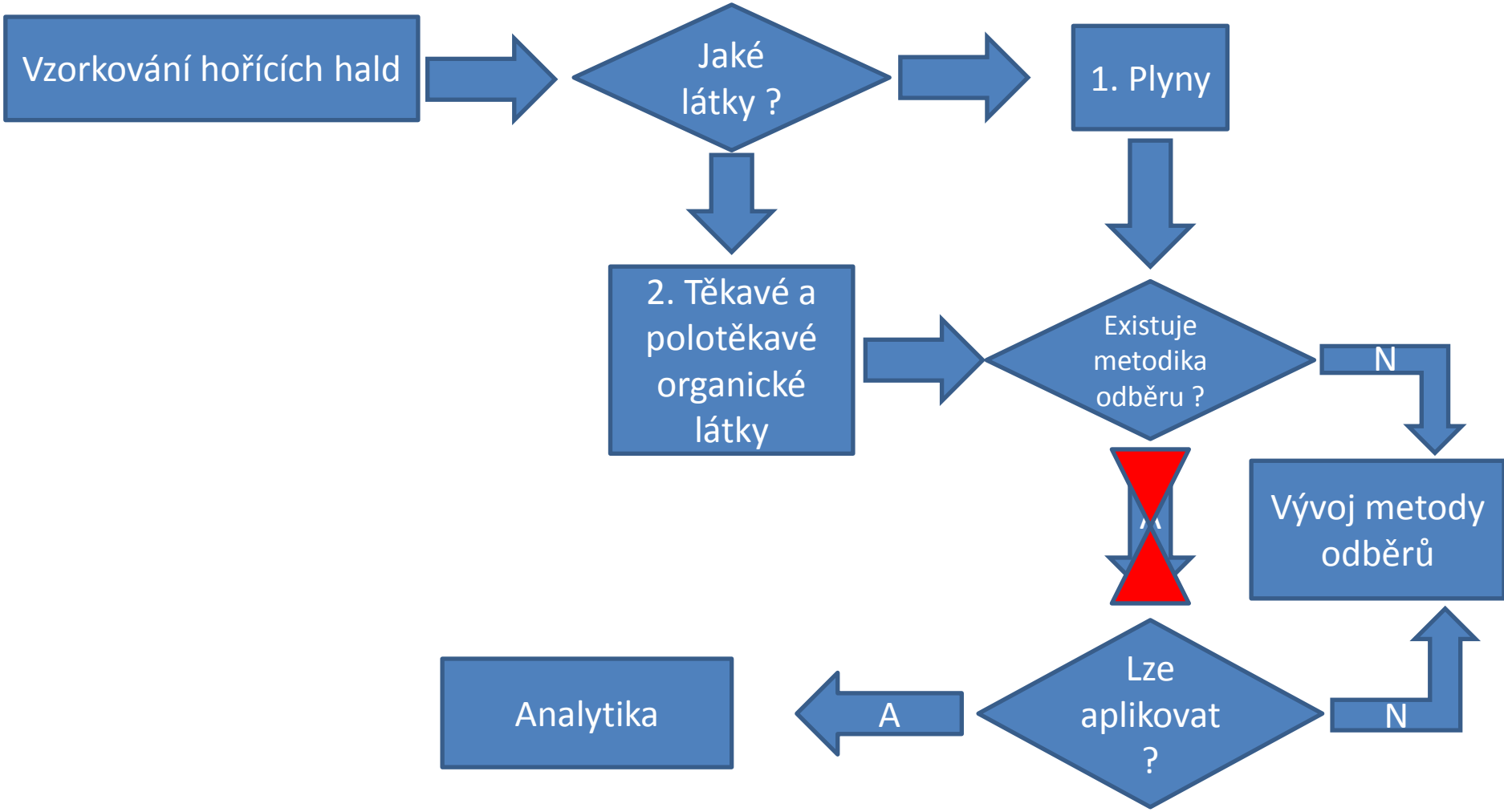




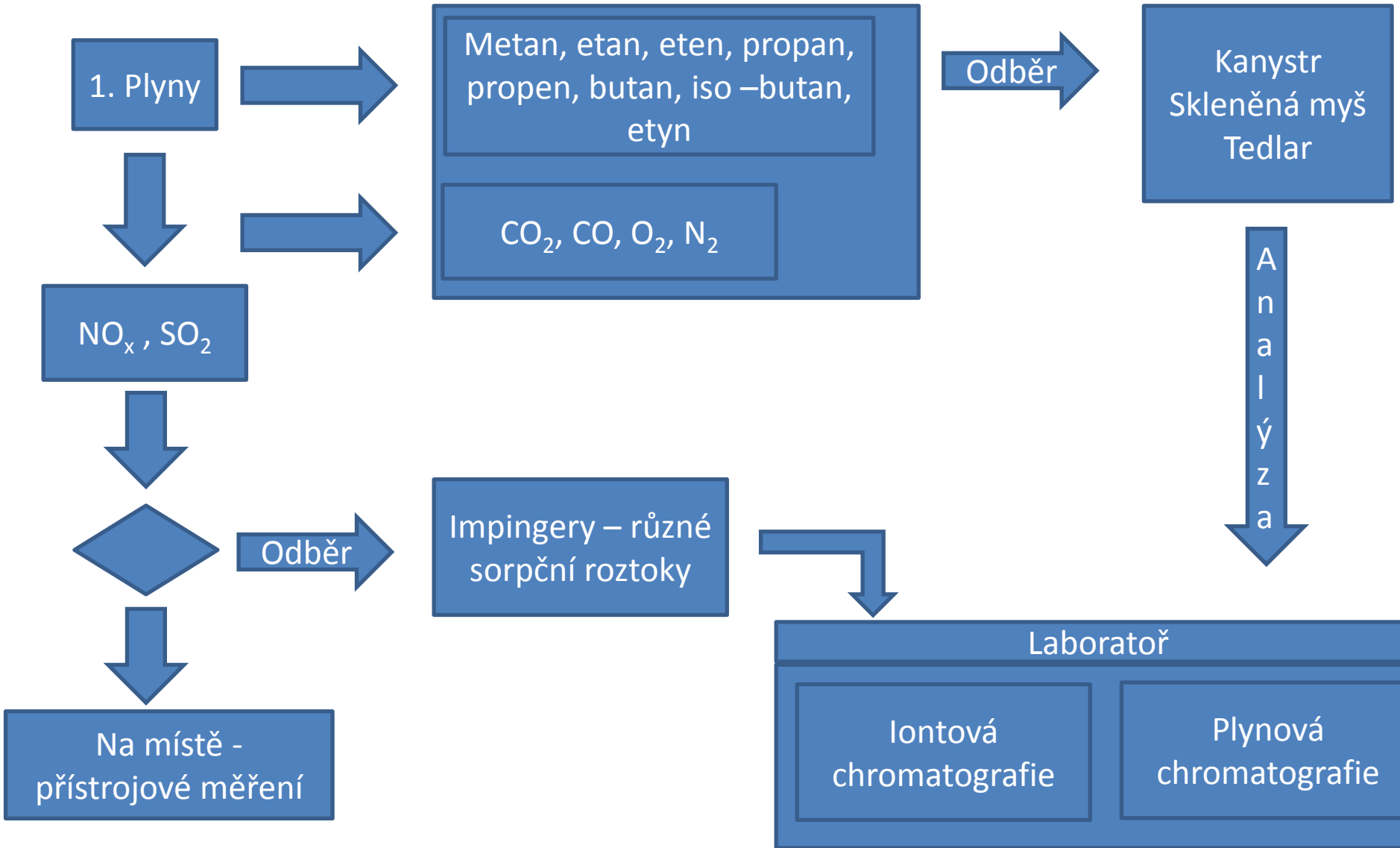
Rozbor problematiky vzorkování a analýz



Plán postupu



Plán postupu – výběr analytů



Plán postupu – výběr analytů

Těkavé a polotěkavé organické látky

Definice: - těkavé látky

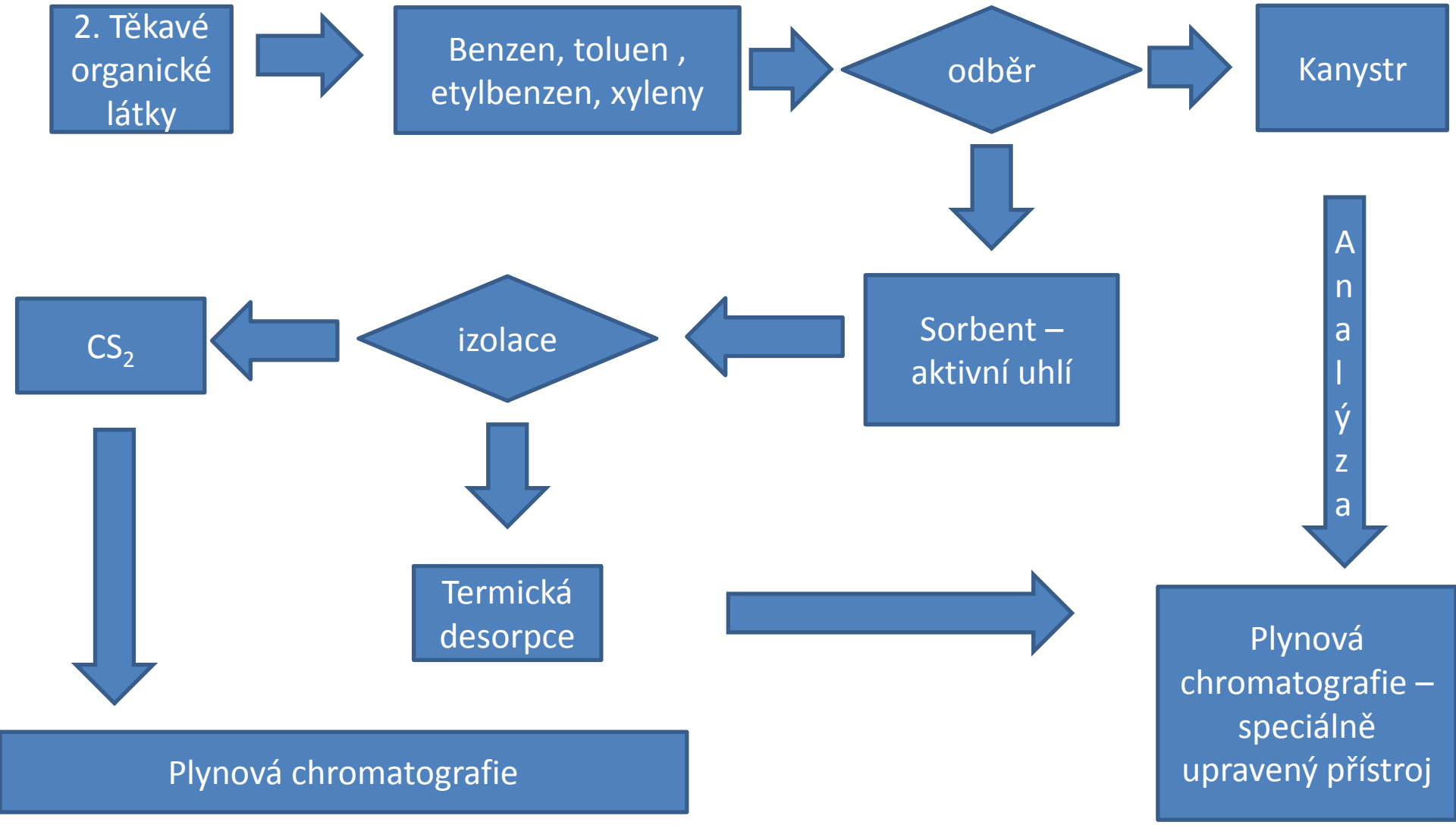
1. Látky s tlakem vyšším než 133,3Pa při 20˚C – tj. bod varu <150˚C
2. Zákon 82/2002 Sb. – jakékoliv org. látky , s výjimkou methanu, které mají při 20˚C tlak par ≥ 0.01KPa

Definice: - polotěkavé látky

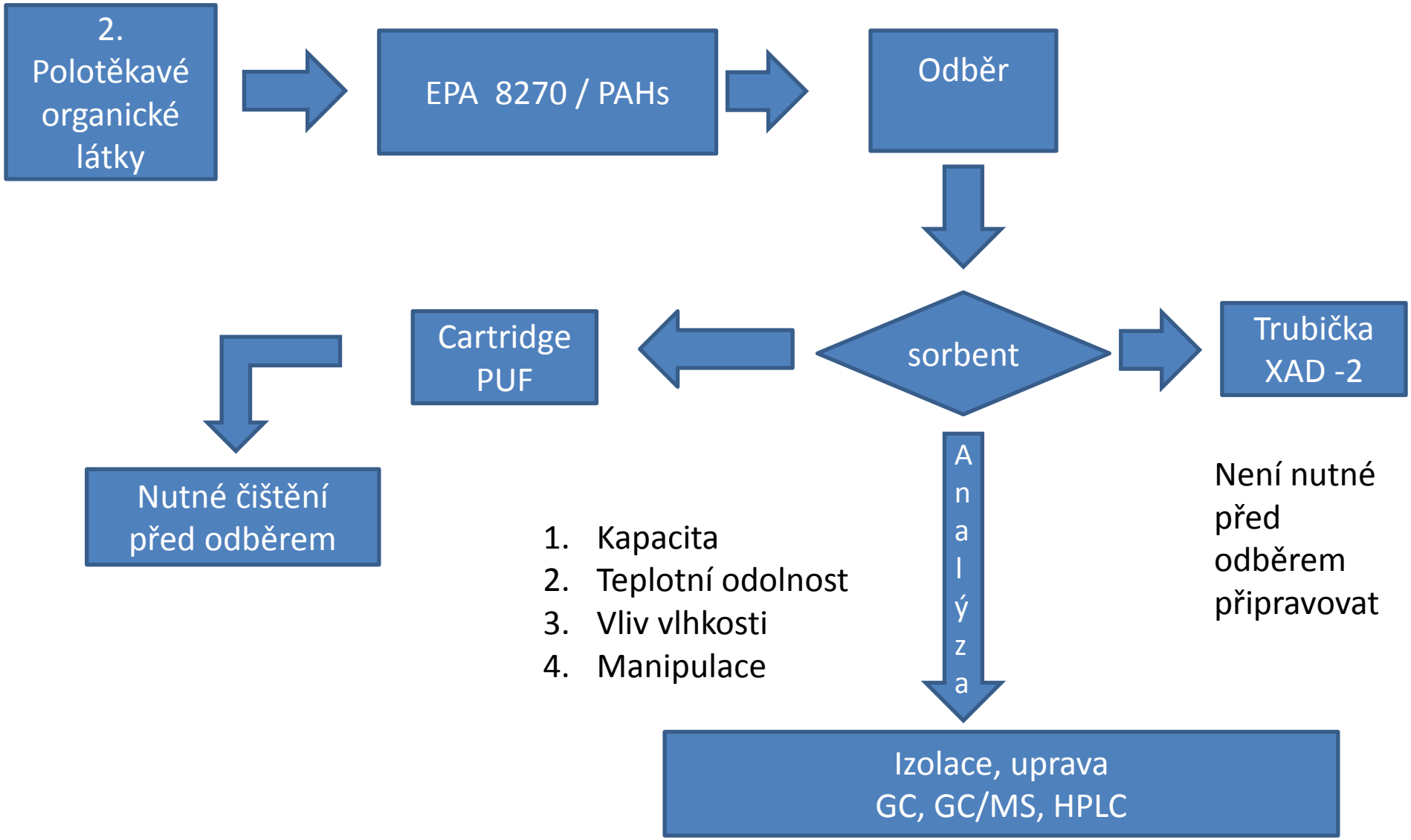
1. Látky s tlakem nižším než 133,3Pa při 20˚C – tj. bod varu ≥150˚C
2. Zákon 385/2005 Sb. – jakékoliv org. látky s počátečním bodem varu ≤250°C při tlaku 101,3 kPa

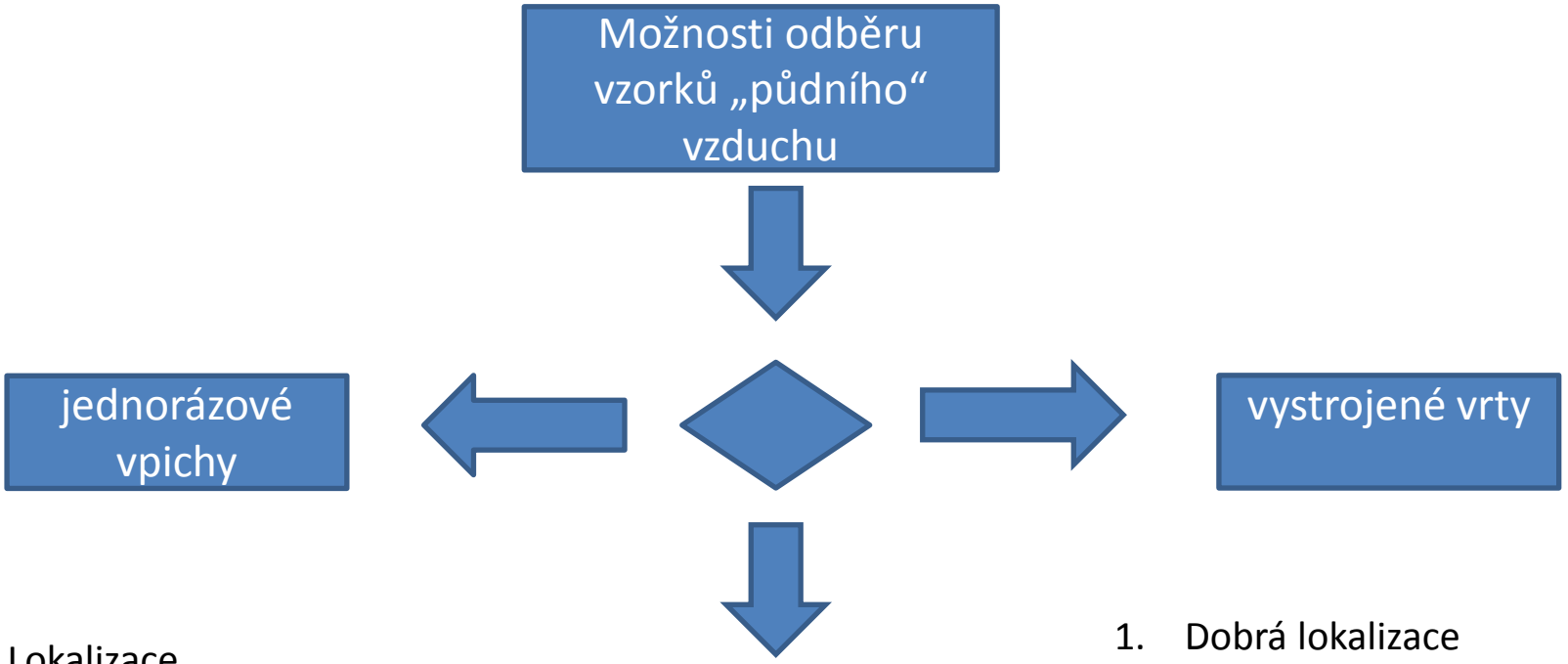
Nejednotnost definic!

Plán postupu – výběr analytů



Plán postupu – výběr analytů





1. Lokalizace odběrových míst
2. Problematická hloubka vpichu
3. Průměr jehly

1. Dobrá lokalizace odběrových míst
2. Problematické:
1. Umístění v terénu
2. Měření průtoku
3. Riziko porušení přírodní distribuce sledovaných sloučenin
4. Zabezpečení

1. Dobrá lokalizace odběrových míst
2. Odstranění problematických faktorů
3. Nutnost vrtné soupravy
4. Výstroj vrtu
5. Riziko porušení přírodní distribuce sledovaných sloučenin
6. Kratší vzorkovací doba
7. Cena

Možnosti odběru vzorků „půdního“ vzduchu

Vzorkování pro všechny typy odběru

Statické

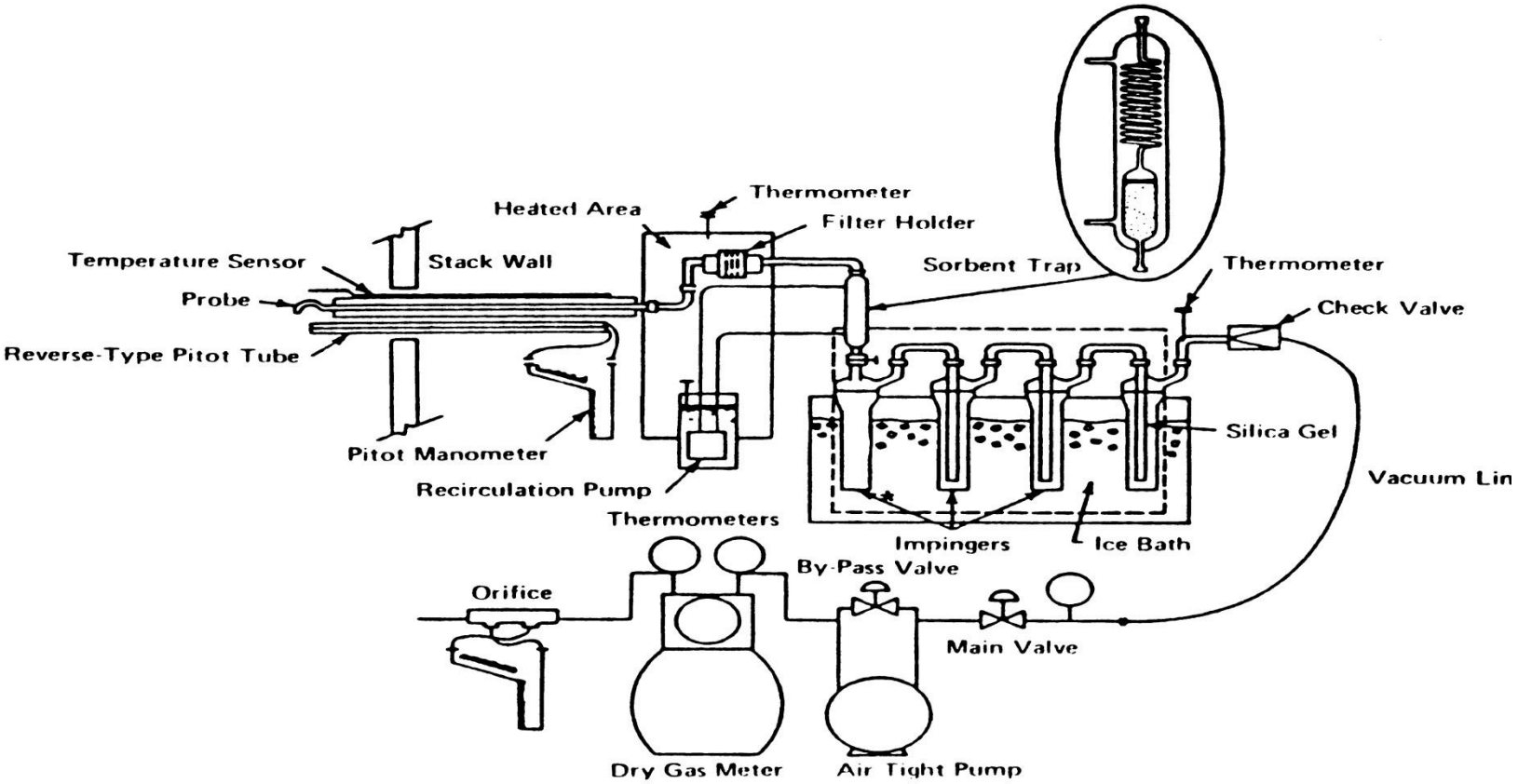
- Pasívní vzorkovače
- odběr ze stanovených hloubek
- delší doba vzorkování
- získané koncentrace jsou průměr za celé období vzorkování
- výsledky více odpovídají skutečným koncentracím
- zabezpečení
- cenově efektivnější

Dynamické

- Odběrová aparatura - vzorkovací čerpání
- rychlejší vzorkování
- získané koncentrace přesněji charakterizují okamžitý stav
- není nutné trvalé zabezpečení
- cenově náročnější

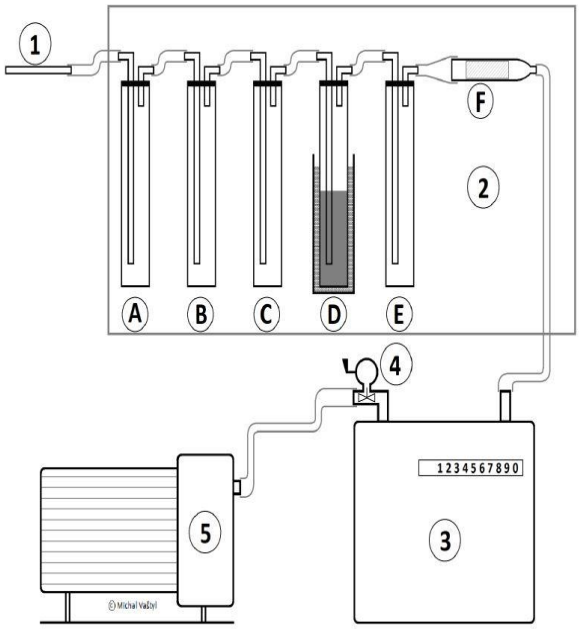
Odběry PAHs - aparatura

Schéma odběrové aparatury dle EPA



Odběry PAHs - aparatura

- Schémata odběrové aparatury VŠB



Legend

1 – Glass probe

2 – Coolbox

A – Impinger 500 ml empty

B – Impinger 100 ml empty

C – Impinger 100 ml empty

D – Impinger 250 ml with 100 ml demineralised water stored in a heat-insulated container

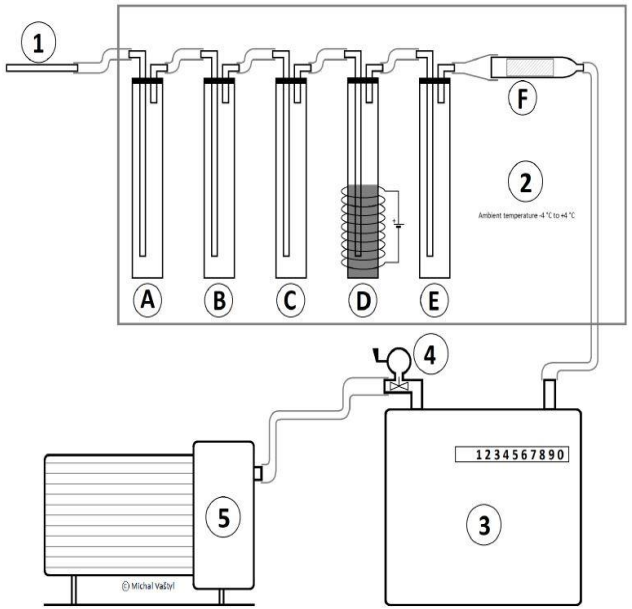
E - Impinger 100 ml safely

F - PUF

3 – Membrane gas meter

4 – Gas valve

5 – Gas pump



Legend

1 – Glass probe

2 – Coolbox

A – Impinger 500 ml empty

B – Impinger 100 ml empty

C – Impinger 100 ml empty

D – Impinger 250 ml with heating and demineralised water (100 ml demineralised water)

E - Impinger 100 ml safely

F - PUF

3 – Membrane gas meter

4 – Gas valve

5 – Gas pump

Odběrový materiál



Vyčištěný PUF

SKC - Low-volume PUF Tubes
22-mm diameter x 76-mm length, uncleaned, Cat. No. 226-92

Filtry – Glass Microfiber GF/A , 47 mm

Čištění PUF

1. Praní demineralizovanou vodou
   1. Propírání 2 x 4 hodiny při 80°C
   2. Sušení min. 4 hodiny při 80°C (do sucha)
2. Extrakce ACE – aceton, 2 cykly (objemy dle přístroje)
3. Extrakce ACE – hexan, 2 cykly, sušení N_2 (objemy dle přístroje)
4. Sklo – kyselina chromsírová, násobný oplach demineralizovanou vodou, sušení 105°C
5. Vložení PUF do skleněného držáku, obalení alobalem.

Odběry PAHs

SPE Extrakce C18 (podmínky extrakce I)

Kondenzát

PUF

Prach

Extrakce (podmínky extrakce II)



Extrakt I

ACE

Tecator ACE

Extrakt II

Další zpracování extraktu

SPE



Podmínky zpracování kondenzátu

1. SPE kolonka
2. Kondiciace
3. Eluční činidlo
4. Objem elučního činidla
5. Sušení SPE
6. Způsob změny rozpouštědla
7. Rozpouštědlo
8. Filtrace, ředění
9. Vlastní stanovení HPLC
10. Výpočet obsahu jednotlivých PAH ve vzorku

1. C18 500mg
2. Methanol, Ipa-voda 1:1
3. Dichlormethan
4. 2 ml
5. Pod dusíkem!!!
6. Odfoukání dusíkem
7. Acetonitril (stejný objem jako v bodu 3)
8. 0.45µm, ???

Postup odzkoušen a společně odladěn při konzultacích a vzájemných návštěvách pracovníku VŠB TU Ostrava a GIG Katowice.

Tecator



Podmínky zpracování PUF, prach

1. Extrakční patrona
2. Extrakční rozpouštědlo
3. Doba extrakce
4. Konečný objem
5. Velikost alikvótu
6. Způsob změny rozpouštědla
7. Rozpouštědlo
8. Filtrace, ředění
9. Vlastní stanovení HPLC
10. Výpočet obsahu jednotlivých PAH ve vzorku

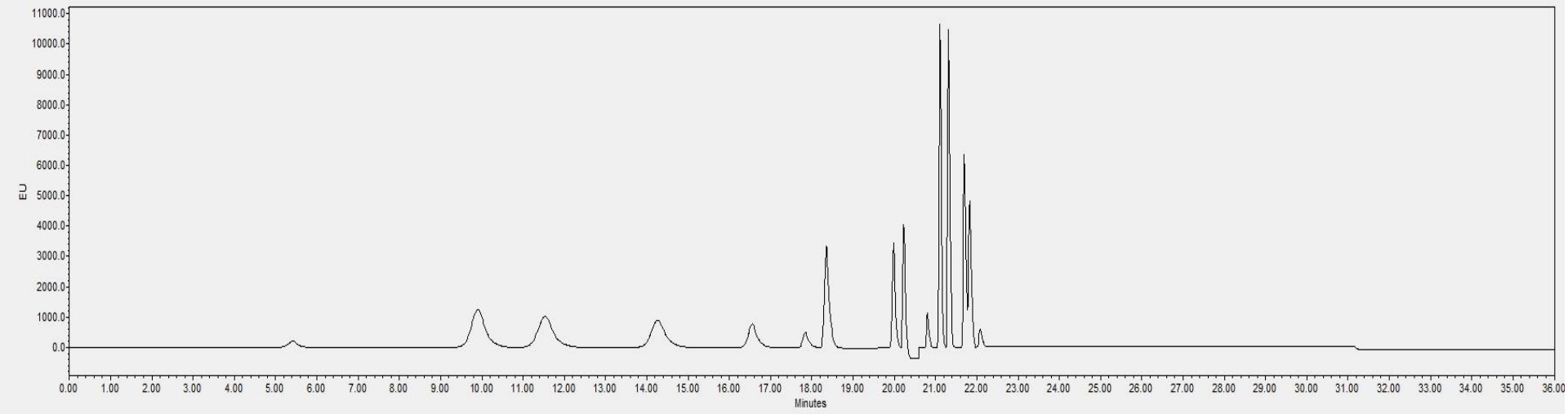
1. Skleněná frita
2. Dichlormethan
3. 8 hodin
4. Přesný
5. Přesný
6. Odfoukání dusíkem
7. Acetonitril (stejný objem jako v bodu 5)
8. 0,45µm, ???
9. Vlastní stanovení HPLC
10. Výpočet obsahu jednotlivých PAH ve vzorku

Postup odzkoušen a společně odladěn při konzultacích a vzájemných návštěvách pracovníku VŠB TU Ostrava a GIG Katowice.

Analýza HPLC



Přístroj - UPLC Waters I-Class
Detektory: DAD, FD
Kolona: Waters PAH, 2.1 x 150mm, předkolonka
Autosampler: FTN
Eluce: gradientová, acetonitril – voda
Kalibrace: 5 bodová , rozsah 0,01 - 2 mg / l
Software: Empower 3



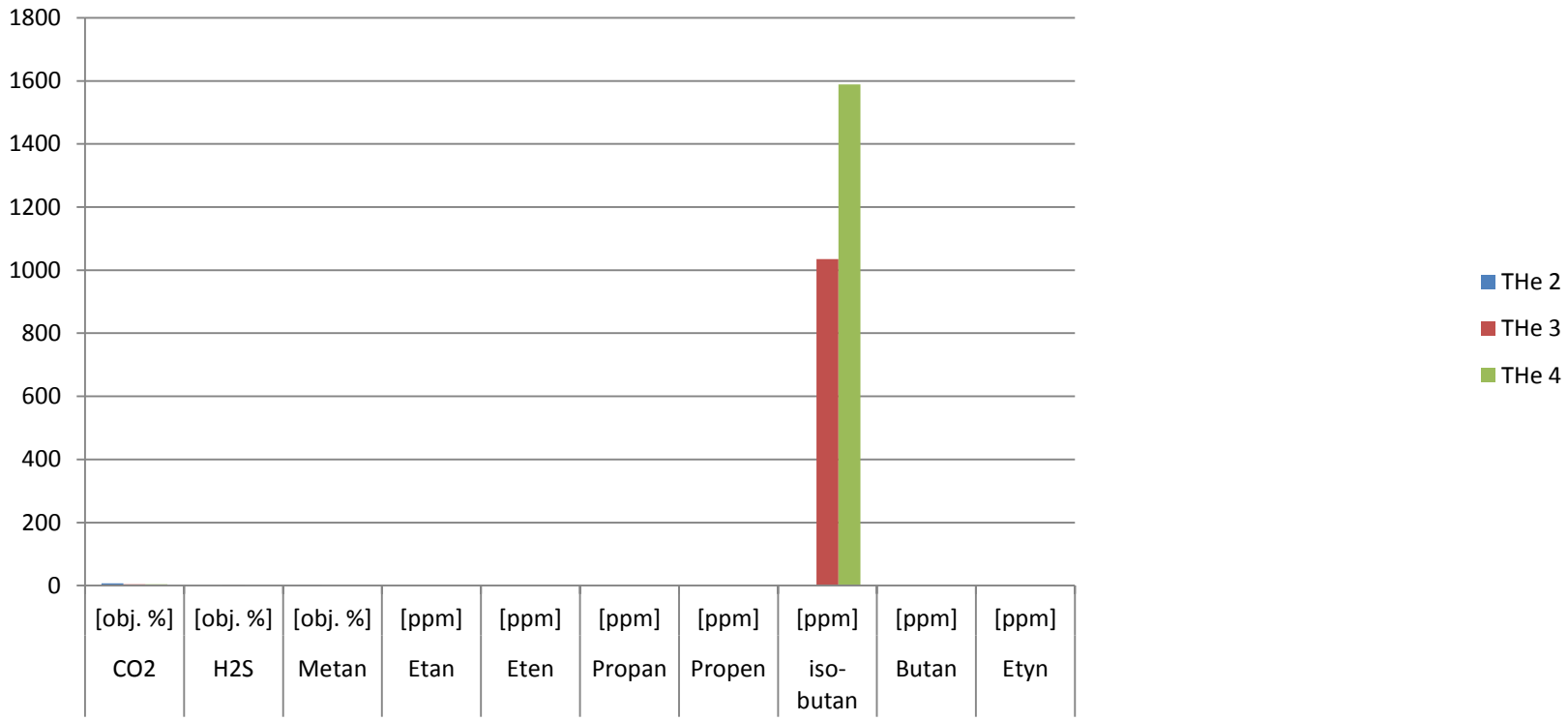
Vyhodnocení - postup

- Kondenzát
  - Výpočet obsahu jednotlivých PAH
    - H1= naměřená koncentrace x konečný objem extraktu
- PUF
  - Výpočet obsahu jednotlivých PAH
    - H2= naměřená koncentrace x konečný objem extraktu
- Prach
  - Výpočet obsahu jednotlivých PAH
    - H3= naměřená koncentrace x konečný objem
  - Celkový obsah = H1+H2+H3 (pro jednotlivé PAH)
- Přepočet na odebraný objem vzdušiny

Přesný způsob výpočtů odsouhlašen při konzultacích a vzájemných návštěvách pracovníku VŠB TU Ostrava a GIG Katowice.

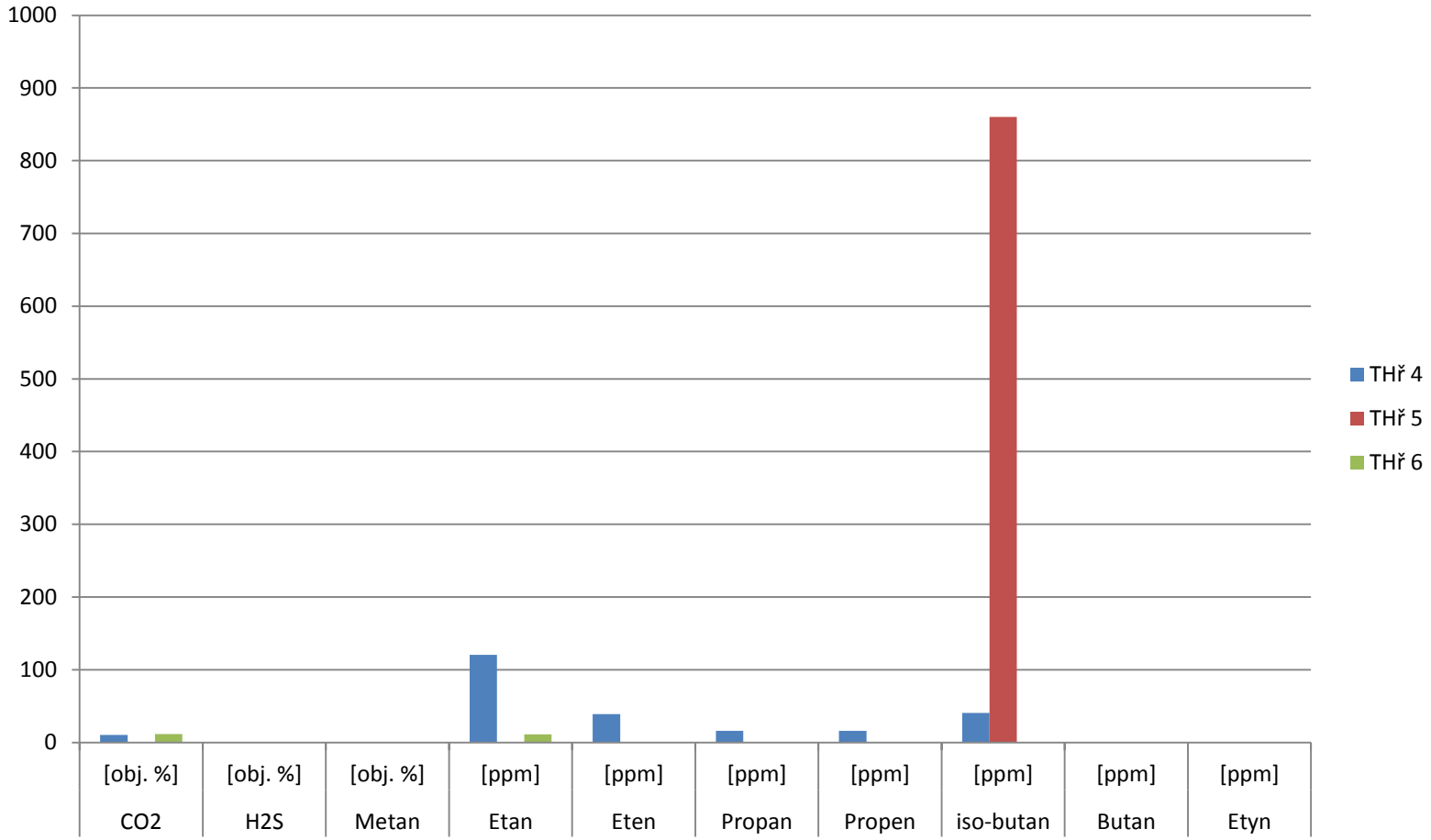
Dosažené výsledky

Plyny



Dosažené výsledky

Plyny



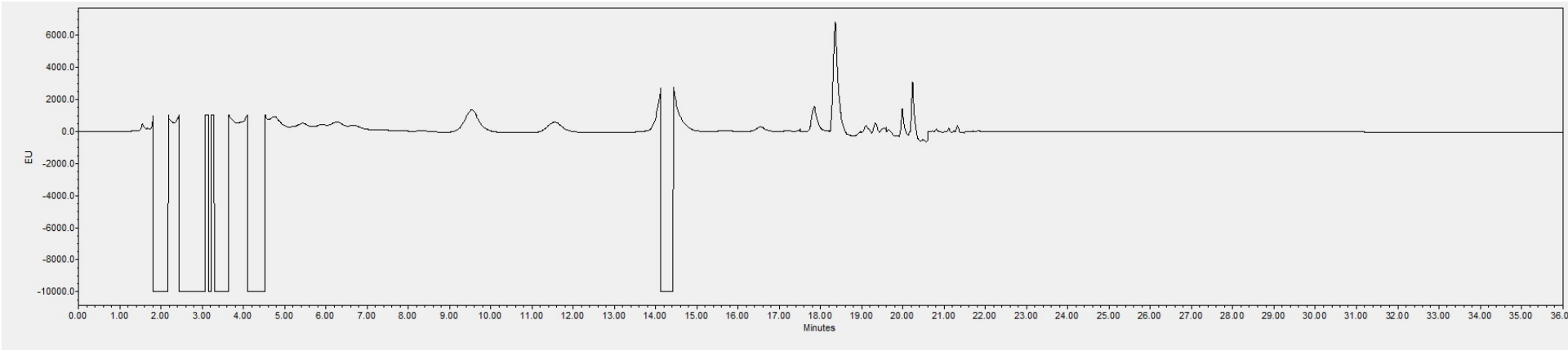
Dosažené výsledky



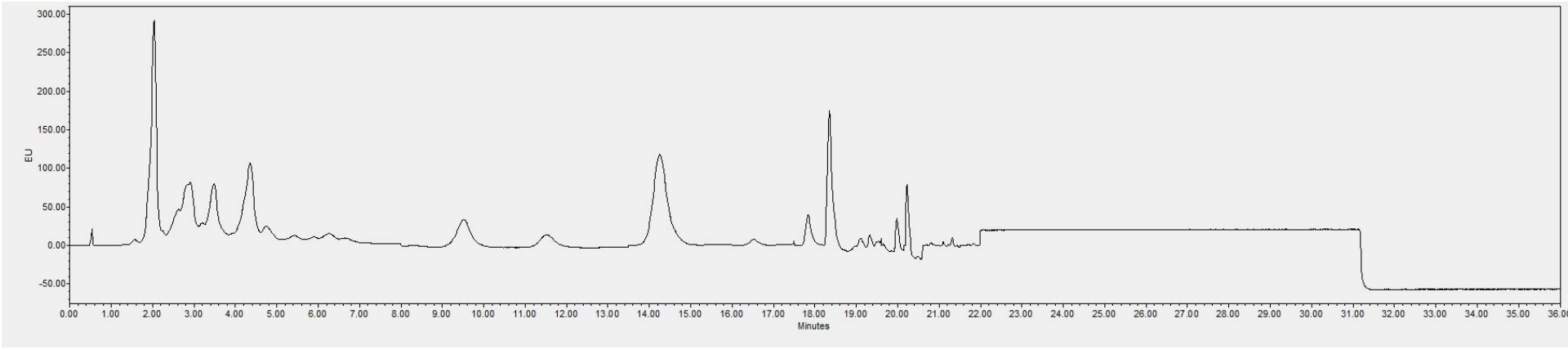
PUF – při nevyhovujícím chlazení

Dosažené výsledky

Chromatogram – kondenzát, neředěný

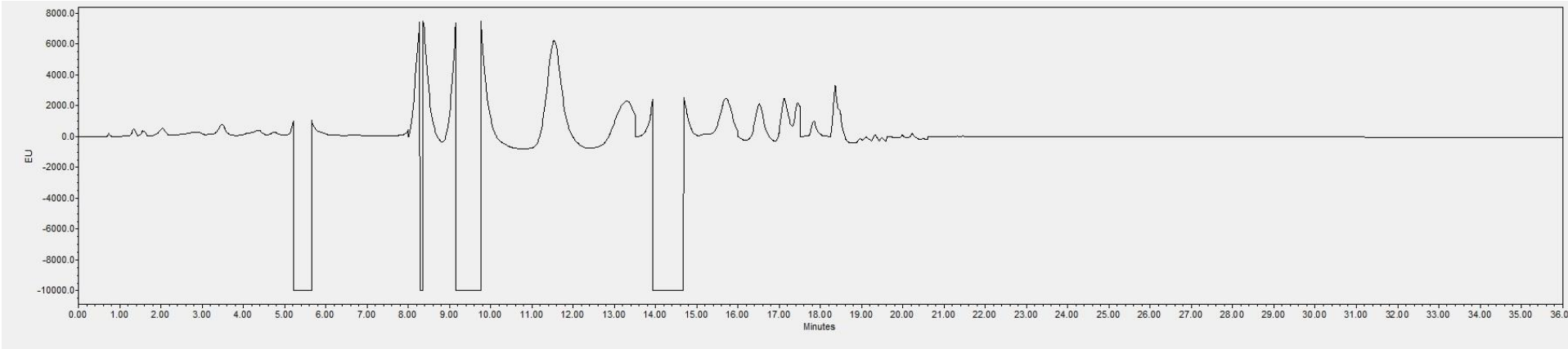


Chromatogram – kondenzát, ředěný 40x

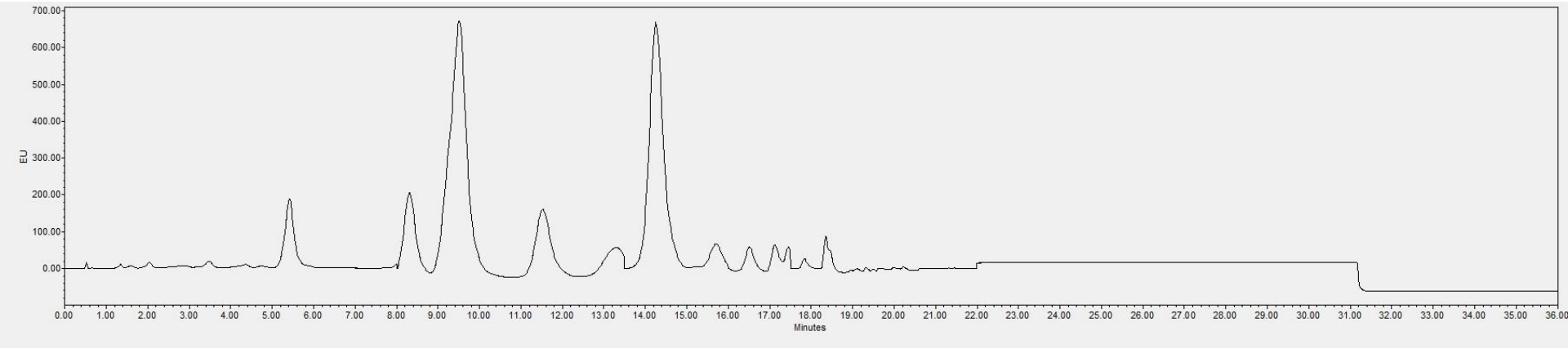


Dosažené výsledky

Chromatogram – PUF, neředěný

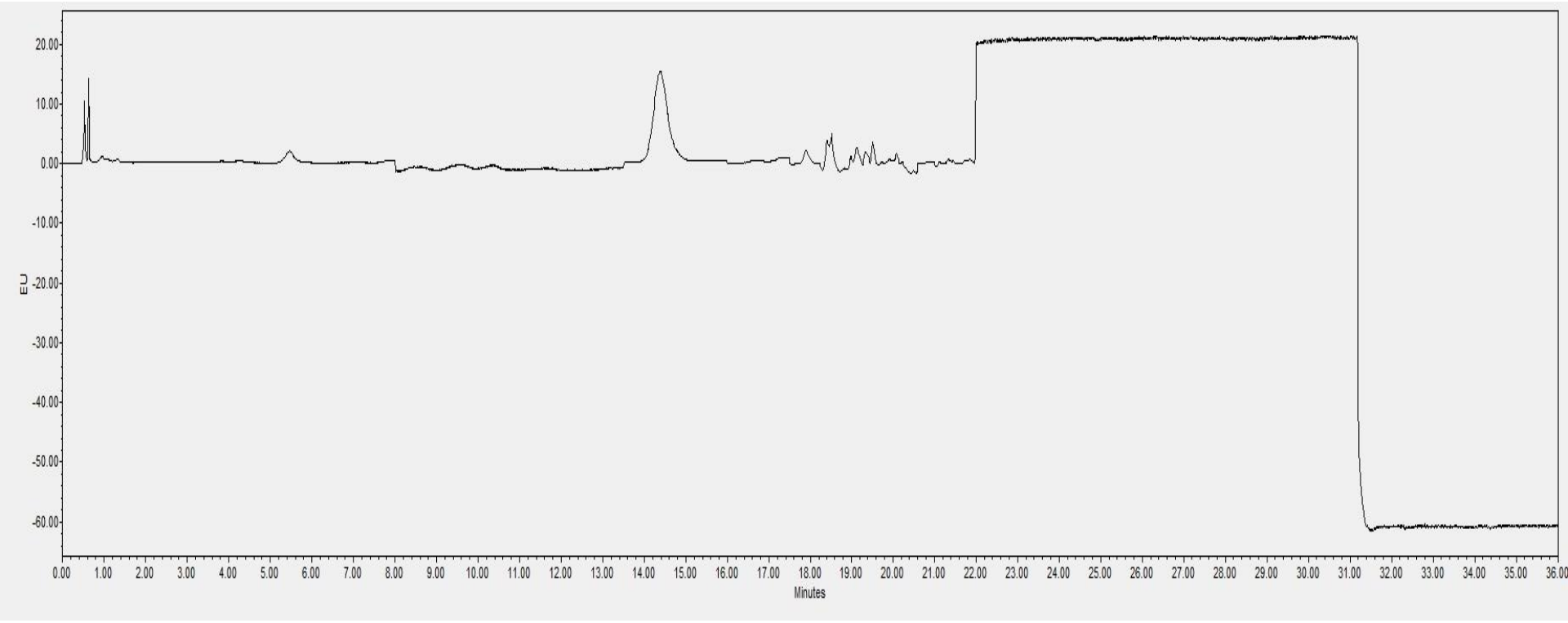


Chromatogram – PUF, ředěný 40x



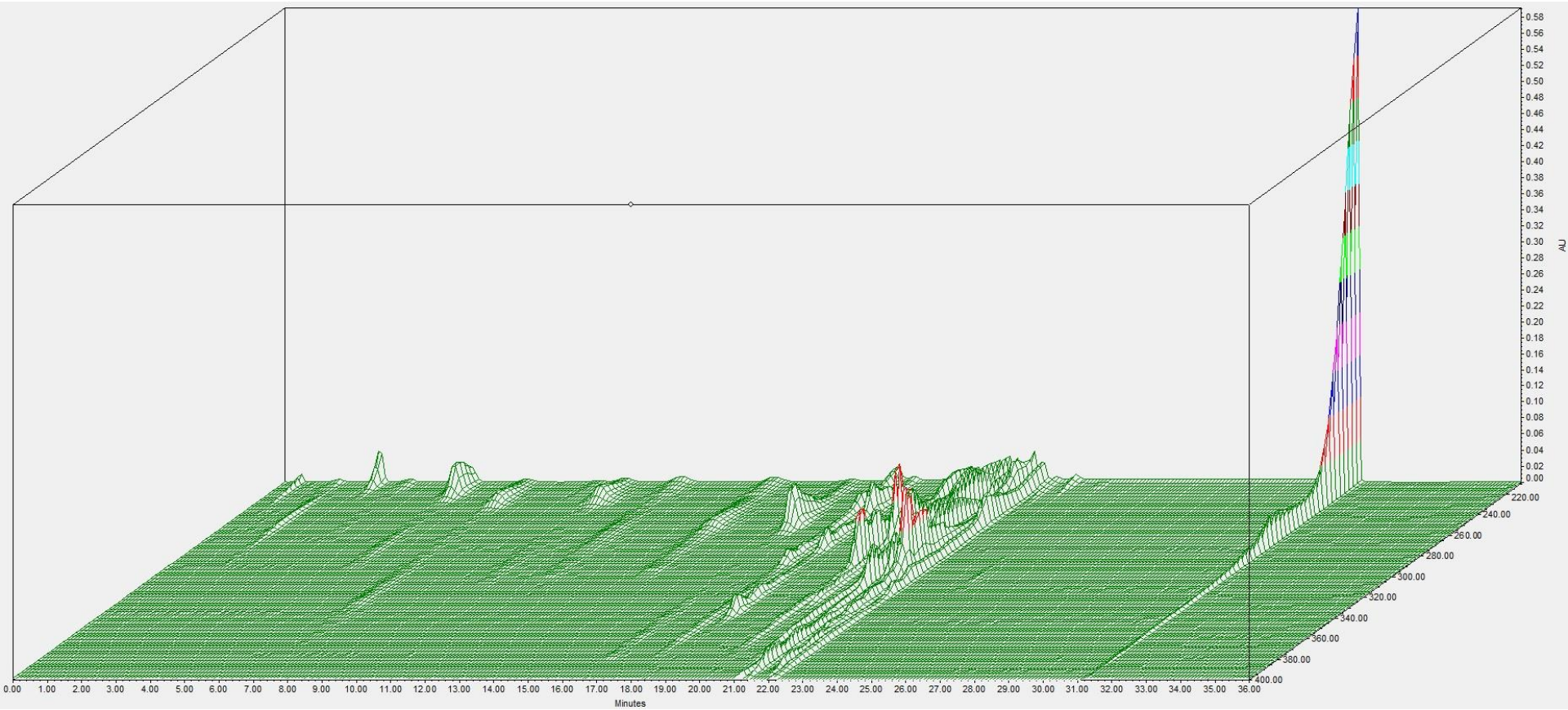
Dosažené výsledky

Chromatogram – trubička



Dosažené výsledky

DAD záznam pro kontrolu identity



Dosažené výsledky

Srovnání kalibrací CZ-PL

Standard/koncentrace mg/l	0.5	1
Analyt		
Naftalen	0.447	1.044
Acenaften	0.479	1.053
Fluoren	0.464	1.130
Fenantren	0.461	1.136
Antracen	0.472	0.845
Fluoranten	0.467	1.098
Pyren	0.459	1.114
Benzo(a)antracen	0.479	1.122
Chrysen	0.481	1.023
Benzo(b)fluoranten	0.445	1.159
Benzo(k)fluoranten	0.467	1.030
Benzo(a)pyren	0.418	0.912
Dibenzo(ah)antracen	0.523	1.072
Benzo(ghi)perylen	0.541	1.113
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0.520	0.944

Dosažené výsledky

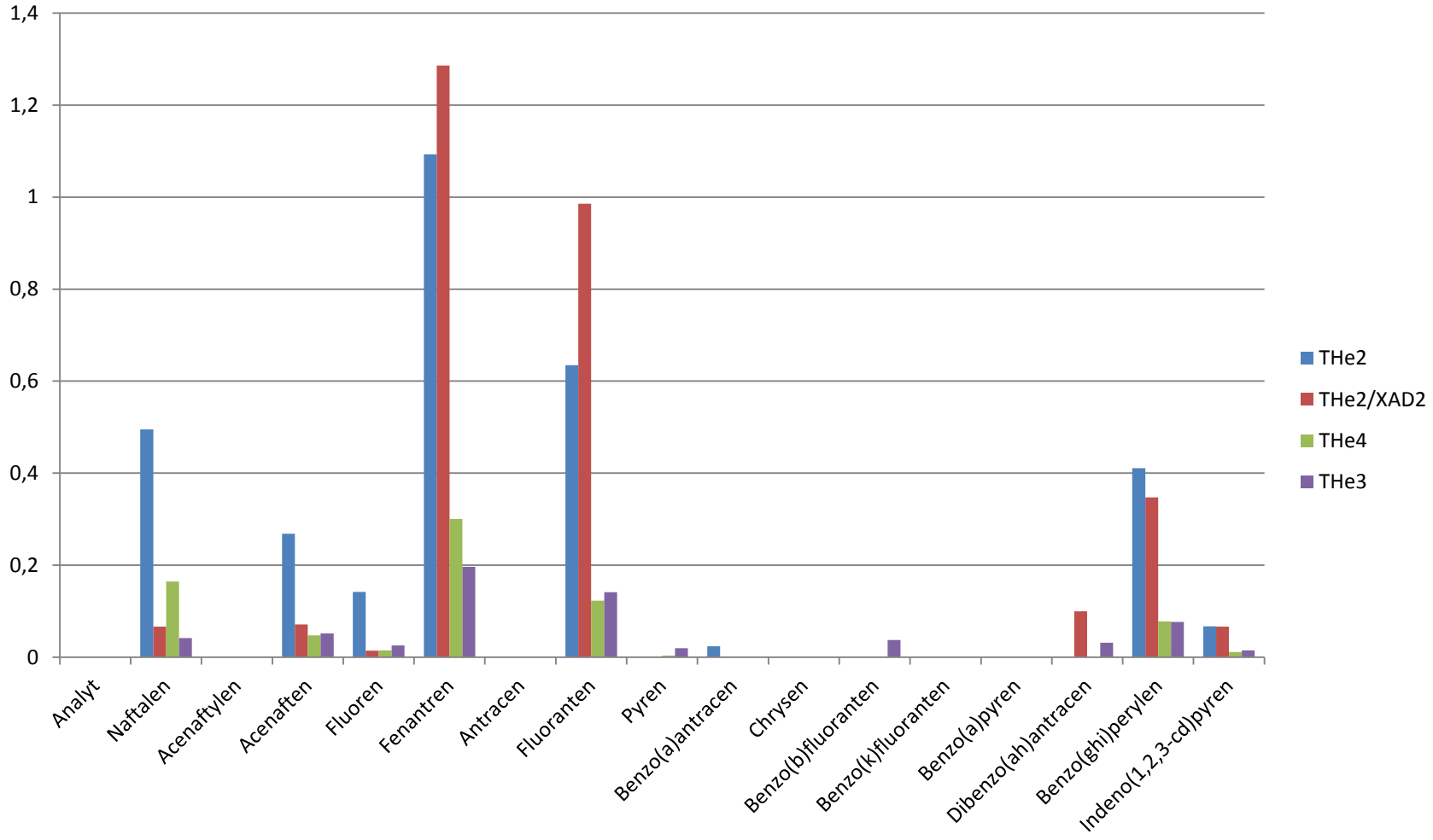
Porovnání XAD 2 - PUF

Odběrové místo THe2

	PUF	XAD -2
Analyt	Koncentrace [ug/m3]	
Naftalen	0.51	0.07
Acenaftylen	<0.01	<0.01
Acenaften	0.28	0.07
Fluoren	0.15	0.01
Fenantren	1.13	1.29
Antracen	<0.01	<0.01
Fluoranten	0.66	0.99
Pyren	<0.01	<0.01
Benzo(a)antracen	0.03	<0.01
Chrysen	<0.01	<0.01
Benzo(b)fluoranten	<0.01	<0.01
Benzo(k)fluoranten	<0.01	<0.01
Benzo(a)pyren	<0.01	<0.01
Dibenzo(ah)antracen	<0.01	0.10
Benzo(ghi)perylen	0.43	0.35
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0.07	0.07
suma	3.25	2.94

Dosažené výsledky

PAH přehled



Dosažené výsledky

PAH přehled

