

VYUŽITÍ PASIVNÍHO VZORKOVÁNÍ PŘI ANALÝZE VODY

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, caslavsky@fch.vutbr.cz

Úvod

Pasivní vzorkování organických i anorganických polutantů v různých složkách životního prostředí v posledních zhruba dvaceti letech doznalo dynamického vývoje a stává se rutinním prostředkem kontroly kvality životního prostředí. Je velmi vhodné zejména v případě požadavku na informaci o průměrných koncentracích sledovaných látek v určitém časovém období, a rovněž i pro analýzy na stopové a ultrastopové hladině.

Pasivní vzorkování má již značnou tradici – první aplikace této metody popsána v literatuře pochází již z roku 1853, kdy pomocí papírků impregnovaných jodidem draselným byla sledována přítomnost přízemního ozonu v atmosféře [1]. Premiéra pasivního vzorkování vod je podstatně pozdějšího data – v roce 1987 byly pro vzorkování persistentních lipofilních polutantů použity dialyzační vložky z regenerované celulózy naplněné n-hexanem [2]. Od té doby byla navržena a prakticky vyzkoušena celá řada různých pasivních vzorkovačů. Cílem tohoto příspěvku je poskytnout základní informace pro volbu optimálního pasivního vzorkovače pro zvolenou skupinu látek na základě jejich vlastností.

Teoretické základy

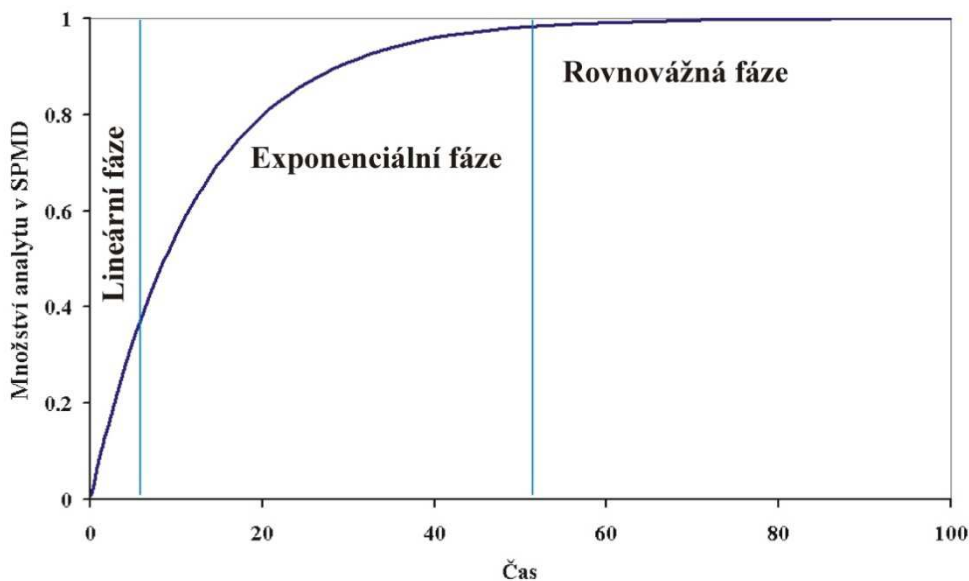
Pasivní vzorkování je založeno na samovolném transportu vzorkovaných látek ze vzorkovaného prostředí do sběrné fáze vzorkovače jako důsledku rozdílného chemického potenciálu těchto sloučenin v prostředí a sběrné fázi. Tento transport je řízen kinetikou prvního řádu, takže příjem polutantů vzorkovačem lze popsat rovnicí

$$\frac{dC_S}{dt} = V_S \frac{dM_S}{dt} = k_u \cdot C_V - k_e \cdot C_S \quad [1]$$

kde C_S a C_V jsou koncentrace sloučeniny ve sběrném a vzorkovaném médiu, M_S je její hmotnost ve sběrném médiu, V_S je objem sběrného média vzorkovače, k_u a k_e jsou rychlostní konstanty příjmu polutantu vzorkovačem a jeho zpětného úniku do vzorkovaného prostředí. Integrováním rovnice [1] pro interval vzorkování (od 0 do t) s počáteční podmínkou $C_S = 0$ v čase $t = 0$ lze získat vztah

$$C_S = \frac{k_u}{k_e} C_V \left(1 - e^{-\frac{k_e t}{V_S}} \right) = K_{SV} C_V \left(1 - e^{-\frac{k_e t}{V_S}} \right) \quad [2]$$

Zde K_{SV} je distribuční konstanta sloučeniny mezi sběrnou a vzorkovanou fází. Grafické znázornění závislosti koncentrace ve sběrném médiu na čase uvádí Obr. 1.



Obr. 1. Závislost množství analytu v pasivním vzorkovači na čase

Ze tří oblastí vyznačených na obr. 1 se pro účely pasivního vzorkování využívají obě krajní. Lineární fázi využívají tzv. integrativní nebo též kinetické vzorkovače, vyznačující se velkou kapacitou sběrné fáze (díky níž by dosažení rovnováhy trvalo měsíce nebo roky) a zpravidla i přítomností difúzní bariéry nebo polopropustné membrány, oddělující vzorkované a sběrné médium. V lineární fázi je zpětný únik zachycených látek do prostředí zanedbatelný a vztah [1] lze zjednodušit na:

$$V_S \frac{dM_S}{dt} = k_u \cdot C_V \quad [3]$$

Po integraci při počáteční podmínce $M_S = 0$ v čase $t = 0$ se získá vztah:

$$M_S = \frac{k_u}{V_S} \int_0^t C_V dt \quad [4]$$

Hmotnost analytu zachyceného integrativním vzorkovačem tedy odráží integrál reálné koncentrace ve vzorkovaném prostředí během celé doby expozice, neboli časově vážený průměr.

Oblast rovnovážnou pak využívají pasivní vzorkovače rovnovážné, které se vyznačují malou kapacitou sběrného média, takže poměrně rychle dosahují rovnováhy. Sběrné a vzorkované médium bývají v přímém kontaktu. Tyto vzorkovače poskytují informaci o víceméně okamžité koncentraci sledovaných látek, která se vypočte pomocí distribuční konstanty sloučeniny mezi sběrnou fází a vzorkovaným prostředím:

$$C_V = \frac{C_S}{K_{SV}} \quad [5]$$

Při vzorkování pomocí pasivních vzorkovačů je třeba mít na zřeteli skutečnost, že získaná informace nepostihuje celkový obsah sledovaných látek ve vzorkovaném médiu, ale pouze jeho biodostupný podíl [3].

Integrativní vzorkovače

SPMD (SemipermeableMembraneDevice – obr. 2) je nejznámější, nejlépe prostudovaná často využívaný pasivní vzorkovač pro lipofilní organické polutanty ve vodách. Je tvořen polopropustnou membránou z nízkohustotního polyethylenového tvaru ploché trubice (standardní rozměry: aktivní délka 91,4 cm, šířka 2,5 cm, tloušťka stěny 70 – 95 μm) s uvnitř uzavřeným vysokomolekulárním lipidem, nejčastěji trioleinem (zpravidla 99% čistoty). Tento vzorkovač byl k popsanému účelu poprvé použit v roce 1990 [4]; byl někdy označován jako „virtuální ryba“, protože v podstatě simuloval příjem polutantů vodními organismy – nepolární membrána zastupovala biomembrány žaber a triolein reprezentoval lipidickou frakci. Vzorkovače tohoto typu jsou dnes komerčně dostupné, nicméně lze je připravit i vlastnoručně v laboratoři nepříliš komplikovaným postupem. Pro vlastní vzorkování lze využít řady publikovaných postupů a procedur [3]. Kvantitativní vyhodnocení průměrné koncentrace vzorkovaných sloučenin během doby expozice se zpravidla vyhodnocuje podle vzorce



Obr. 2. Vzorkovač SPMD

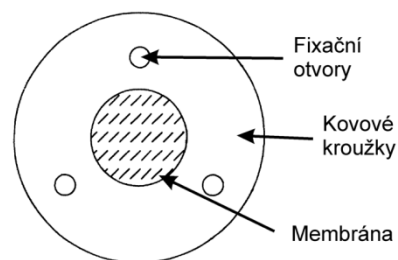
$$C_v = \frac{C_s}{R_s \times t} \quad [6]$$

kde R_s je tzv. vzorkovací rychlost (udávaná zpravidla v litrech za den) a odpovídá objemu vody, z něhož byl polutant převeden do vzorkovače; t je pak doba expozice. Hodnoty vzorkovacích rychlostí pro všechny hlavní skupiny polutantů jsou publikovány (např. [5]). Nespornou výhodou tohoto typu vzorkovače je vysoká efektivita příjmu polutantů, nevýhodou pak relativně komplikované zpracování exponovaného vzorkovače a náchylnost k tvorbě biopokryvů během expozice, což může snížit rychlost příjmu polutantů. Ke korekci tohoto jevu lze využít tzv. permeabilitní referenční sloučeniny (PRC – Permeability Reference Compound) přidané do lipidů vzorkovače, která během expozice ze vzorkovače uniká a rychlost jejího úniku je ovlivněna biopokryvem stejným způsobem jako rychlost příjmu vzorkovaných sloučenin [6].

Poměrně dobrou vzorkovací účinnost pro lipofilní organické polutanty prokázaly i polyethylenové proužky (SPMDs bez trioleinu) a rovněž i silikonové pásky [7].

Oblibě se těší i vzorkovače plněné nízkomolekulárním organickým rozpouštědlem, např. hexanem; Jejich hlavní výhodou je možnost přímé analýzy sběrného média po ukončení expozice. Pokud je hexan uzavřen v polyethylenové membráně (vzorkovač *PISCES* - *Passive In-Situ Concentration/Extraction Sampler*), dochází v průběhu expozice k úniku rozpouštědla ze vzorkovače, což je jev nepříjemný, ale na druhou stranu zabraňuje vzniku biopokryvu [8]. Pokud je uzavřen v dialýzní membráně [2], snižuje polární charakter této membrány koncentrační efekt. Byl popsán i vzorkovač tvořený polyethylenovou membránou s náplní 2,2,4-trimethylpentanu označovaný *TRIMPS* [9].

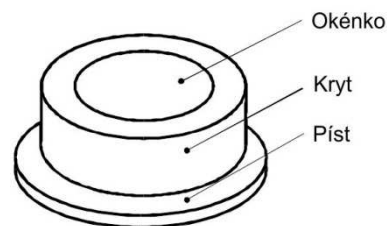
POCIS (PolarOrganicChemicalIntegrativeSampler – obr. 3) je dnes nejrozšířenějším pasivním vzorkovačem integrativního typu pro polárnější organické kontaminanty vod [10]. Tento vzorkovač je tvořen dvěma kovovými kroužky s fixačními otvory, přidržujícími dvě membrány (tloušťka zhruba 130 μm , průměr typicky 47 mm, velikost pórů 0,1 μm), mezi nimiž je uzavřen pevný adsorbent (typicky 100 mg). I



Obr. 3. POCIS

tyto vzorkovače jsou dnes komerčně dostupné, a to ve dvou variantách: pro vzorkování farmaceutik (polyethersulfonová membrána, sorbent Oasis HLB) a pro všeobecné použití se stejnou membránou a směsí 3 adsorbentů. Tato konfigurace je optimální pro pesticidy [11]. Kvantitativní vyhodnocení se provádí stejným způsobem jako u SPMDs a stejně tak i pro tento typ vzorkovače je v literatuře publikována řada kalibračních údajů [12, 13].

DGT (Diffusive Gradient in ThinFilms – obr. 4) je vhodný pro pasivní vzorkování kationtů kovů [14]. Jeho srdcem jsou dvě vrstvy hydrogelu – sorpční a difúzní, které jsou umístěny na vrcholu pístu a překryty krytem opatřeným expozičním okénkem s membránovým filtrem, který chrání difúzní gel před poškozením. Nejpoužívanějším sorpčním gelem pro vzorkování kationtů kovů jechelatující iontoměnič Chelex-100 s iminodiacetátovými funkčními skupinami. Jako difúzní gel, moderující rychlost příjmu vzorkovaných specií, se používá nejčastěji polyakrylamidový gel s volenou velikostí pórů, určující jeho selektivitu. Tloušťka jeho vrstvy je nejčastěji 0,5 mm. Ionty prošlé difúzním gelem jsou imobilizovány na funkčních skupinách sorpčního gelu, a to až do nasycení jeho kapacity. Kvantitativní vyhodnocení, tj. výpočet průměrné koncentrace vzorkovaných iontů během expoziční periody, se vypočte podle vzorce



Obr. 4. Vzorkovač DGT

$$C_v = \frac{M \times \Delta g}{D \times t \times A} \quad [7]$$

kde M je množství zachyceného analytu, Δg je difúzní vzdálenost (tloušťka difúzního gelu), D je difúzní koeficient analytu v difúzním gelu, t je doba expozice a A je difúzní plocha. Zachycené ionty kovů se nejčastěji ze sorpčního gelu uvolní vhodným činidlem (zředěná kyselina dusičná) a následně se stanoví běžnými postupy prvkové analýzy. Tato metoda je vhodná pro vzorkování řady iontů kovových prvků – např. Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Pb, Ni, Ag, As[15] a některých dalších.

ChemCatcher[16] je zařízení, které jako sběrného média využívá Empore disky C_{18} o průměru 47 mm dodávané pro extrakci tuhou fází. Ty jsou uchyceny v těle vzorkovače zhotoveném z teflonu a sestávajícím ze dvou částí spojených šroubením, a jsou překryty semipermeabilní membránou, která je pro vzorkování nepolárních sloučenin polyethylenová a pro polární polysulfonová. Při použití difúzní membrány z acetátu celulózy a sběrné chelatační membrány lze tento vzorkovač využít i pro vzorkování kationtů kovů, např. Cd, Cu, Ni, Pb a Zn[17].

PIMS(PassiveIntegrative Mercury Sampler) [18] je vzorkovač speciálně určený pro koncentraci rtuti z vody. Je tvořen – stejně jako SPMD – plochou trubicí z nízkohustotníhopolyethylenu šířky 2,5 cm a tloušťce stěny 70 – 95 μm , ale pouze o délce 15 cm. Náplň je v tomto případě 10 ml 10% kyseliny dusičné dopované 1 ppm Au^{3+} .

Rovnovážné vzorkovače

Tato skupina vzorkovačů se vyznačuje malou kapacitou sběrné fáze, což umožňuje relativně rychlé dosažení rovnovážného stavu, a přímým kontaktem vzorkovaného a sběrného média. U těchto vzorkovačů je předpokladem, aby dosažení rovnovážného stavu bylo rychlejší než fluktuace sledované hodnoty [19].

Zařízení pro mikroextrakci tuhou fází - SPME (Solid-Phase Microextraction) je tvořeno tenkou vrstvou (jednotky až desítky mikrometrů) organického polymeru (polydimethylsiloxanu, polyakrylátu a dalších) deponovaného na křemenné vlákno umístěné v duté jehle. Délka vlákna je standardně 1 cm, jeho průměr je 0,05 – 0,1 mm. Toto zařízení bylo původně vyvinuto pro bezrozpouštědlovou izolaci a zakoncentrování organických sloučenin [20], nicméně bylo úspěšně využito i pro rovnovážné vzorkování např. PAHs ve vodách [21].

Stir Bar Sorptive Extraction – SBSE bylo určeno ke stejnému účelu jako předchozí. Jednalo se v podstatě o magnetické míchadélko pokryté vrstvou polydimethylsiloxanu [22]. I toto zařízení bylo úspěšně využito pro rovnovážné vzorkování v terénu [23]. Uzavřením SBSE do obalu z regenerované celulózy s malým množstvím destilované vody byl vytvořen integrativní vzorkovač označovaný jako *MESCO* (Membrane-Enclosed Sorptive Coating) [24].

Závěr

Je zřejmé, že pasivní vzorkování nabývá stále na významu a neustále přitahuje zájem odborné veřejnosti. Dokladem toho je narůstající publikační aktivita v této oblasti [3] a rovněž i rozšiřující se sortiment nejrůznějších typů pasivních vzorkovačů (je třeba podotknout, že výše uvedený výčet ani zdaleka není úplný – zahrnuje pouze nejpoužívanější typy pasivních vzorkovačů). Lze tedy zkonstatovat, že dnes lze prakticky na jakékoliv analyty v různých druzích vod najít optimální pasivní vzorkovač.

Poděkování

Tato studie byla vypracována v rámci řešení grantu č. FCH-S-12-4 od MŠMT ČR.

Literatura

1. Cox, R.M., *The use of passive sampling to monitor forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂: a review and some case studies*. Environmental Pollution, 2003. **126**(3): p. 301-311.
2. Sodergren, A., *Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms*. Environmental Science & Technology, 1987. **21**(9): p. 855-859.
3. Vrana, B., et al., *Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2005. **24**(10): p. 845-868.
4. Huckins, J.N., M.W. Tubergen, and G.K. Manuweera, *Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential*. Chemosphere, 1990. **20**(5): p. 533-552.
5. Huckins, J.N., et al., *Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water*. Environ. Sci. Technol., 1999. **33**: p. 3918-3923.
6. Ellis, G.S., et al., *Evaluation of lipid-containing semipermeable-membrane devices for monitoring organochlorine contaminants in the upper Mississippi river*. Environmental Toxicology and Chemistry, 1995. **14**(11): p. 1875-1884.
7. Booij, K., F. Smedes, and E.M. van Weerlee, *Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers*. Chemosphere, 2002. **46**(8): p. 1157-1161.
8. Litten, S., B. Mead, and J. Hassett, *Application of Passive Samplers (Pisces) to Locating a Source of Pcb's on the Black River, New-York*. Environmental Toxicology and Chemistry, 1993. **12**(4): p. 639-647.

9. Leonard, A.W., R.V. Hyne, and F. Pablo, *Trimethylpentane-containing passive samplers for predicting time-integrated concentrations of pesticides in water: Laboratory and field studies*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002. **21**(12): p. 2591-2599.
10. Alvarez, D.A., et al., *Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004. **23**(7): p. 1640-1648.
11. Labicom. *Pasivní vzorkovače pro odběry vzorků z vod*. 2012 [cited 2012 23.3.2012]; Available from: http://www.labicom.cz/administrace/ckfinder/userfiles/files/Exposmeter_270511_O K.pdf.
12. Harman, C., et al., *Uptake rates of alkylphenols, PAHs and carbazoles in semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS)*. Chemosphere, 2008. **72**(10): p. 1510-1516.
13. Macleod, S.L., E.L. McClure, and C.S. Wong, *Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2007. **26**(12): p. 2517-2529.
14. Davison, W. and H. Zhang, *In-situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels*. Nature, 1994. **367**(6463): p. 546-548.
15. Giusti, L. and H. Zhang, *Heavy metals and arsenic in sediments, mussels and marine water from Murano (Venice, Italy)*. Environmental Geochemistry and Health, 2002. **24**(1): p. 47-65.
16. Kingston, J.K., et al., *Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments*. Journal of Environmental Monitoring, 2000. **2**(5): p. 487-495.
17. Persson, L.B., et al., *Diffusional behaviour of metals in a passive sampling system for monitoring aquatic pollution*. Journal of Environmental Monitoring, 2001. **3**(6): p. 639-645.
18. Brumbaugh, W.G., et al., *A passive integrative sampler for mercury vapor in air and neutral mercury species in water*. Chemosphere - Global Change Science, 2000. **2**(1): p. 1-9.
19. Mayer, P., et al., *Equilibrium sampling devices*. Environmental Science & Technology, 2003. **37**(9): p. 184A-191A.
20. Arthur, C.L. and J. Pawliszyn, *Solid-Phase Microextraction with Thermal-Desorption Using Fused-Silica Optical Fibers*. Analytical Chemistry, 1990. **62**(19): p. 2145-2148.
21. Qin, Z.P., et al., *Solid-phase microextraction under controlled agitation conditions for rapid on-site sampling of organic pollutants in water*. Journal of Chromatography A, 2009. **1216**(42): p. 6979-6985.
22. Baltussen, E., et al., *Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles*. Journal of Microcolumn Separations, 1999. **11**(10): p. 737-747.
23. Prieto, A., et al., *Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions*. Journal of Chromatography A, 2010. **1217**(16): p. 2642-2666.
24. Vrana, B., et al., *Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water*. Analytical Chemistry, 2001. **73**(21): p. 5191-5200.