

## ΟΔΗΓΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

### ΓΙΑ ΤΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Δίκτυο Παρακολούθησης Υπόγειων Νερών – Εφαρμογή Οδηγίας 2000/60/ΕΚ

## 1. ΣΚΟΠΟΣ

Στο πλαίσιο της σύνταξης των πρωτοκόλλων δειγματοληψίας και αναλύσεων έχει ληφθεί υπόψη το υλικό που κατατέθηκε στην Ειδική Γραμματεία Υδάτων από το φορέα υλοποίησης του έργου (Ι.Γ.Μ.Ε.) και συγκεκριμένα σε ό,τι αφορά τις δειγματοληψίες ποσοτικών και χημικών (ποιοτικών) στοιχείων και παραμέτρων των υπογείων νερών.

Σκοπός της Οδηγίας είναι η περιγραφή των σταδίων συλλογής, ταυτοποίησης, συντήρησης και μεταφοράς των δειγμάτων υπόγειων νερών από το σημείο δειγματοληψίας στο Εργαστήριο.

Η σωστή διαδικασία διασφαλίζει την συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων τα χαρακτηριστικά των οποίων θα δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για την διαχείριση των υπόγειων υδατικών συστημάτων.

## 2. ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ

Η παρούσα οδηγία αφορά τα υπόγεια νερά (γεωτρήσεις, πηγάδια, πηγές) στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού

Προγράμματος «Δίκτυο Παρακολούθησης Υπόγειων Νερών – Εφαρμογή Οδηγίας 60/2000 ώστε να παρέχεται μία αξιόπιστη εκτίμηση της ποσοτικής και χημικής κατάστασης των υπόγειων νερών. Συγκεκριμένα η οδηγία εργασίας εστιάζεται στις παρακάτω κατηγορίες ανόργανων παραμέτρων που προσδιορίζονται στο Εργαστήριο:

- Κύρια στοιχεία (Χλωριούχα, Θειικά, Νιτρικά, Νιτρώδη και ιόντα Αμμωνίου)
- Βαρέα μέταλλα (Αργίλιο, Αρσενικό, Κάδμιο, Μόλυβδος, Νικέλιο, Μαγγάνιο, Χρώμιο, Χαλκός) και Υδράργυρος
- Εξασθενές χρώμιο

## 3. ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

3.1 Περιέκτες από πολυαιθυλένιο ΡΕΤ, πολυπροπυλένιο ΡΡ, πολυβινίλιο ΡVС ή Τεφλόν ΡΤFΕ. Οι φιάλες πρέπει να είναι πολύ καλά καθαρισμένες με αραιό διάλυμα απορρυπαντικού, καλό ξέπλυμα με νερό δικτύου και στη συνέχεια 2-3 φορές με απιονισμένο νερό. Οι όγκοι των φιαλών που απαιτούνται για τις συγκεκριμένες ομάδες παραμέτρων είναι:

- Φιάλες δειγματοληψίας όγκου 0,5l για τα κύρια στοιχεία
- Φιάλες δειγματοληψίας όγκου 0,2l για τα βαρέα μέταλλα
- Φιάλες δειγματοληψίας όγκου 0,1l για το εξασθενές χρώμιο

*(σε περίπτωση που θα αναλυθεί μεγαλύτερος αριθμός παραμέτρων η απαιτούμενη ποσότητα δείγματος και αριθμού φιαλών προσαρμόζεται ανάλογα)*

3.2 Συστήματα διήθησης (φορητές αντλίες κενού ή σύριγγες)

3.3 Φίλτρα μιας χρήσης πόρου 0,45μm (από χαρτί, κυτταρική μεμβράνη, ίνες γυαλιού ή πολυκαρβονικά )

3.4 Μικροπιπέτες και tips μίας χρήσης ή πιπέτες Pasteur

- 3.5 Σταγονομετρικά φιαλίδια
- 3.6 Οξυάντοχα φιαλίδια (rygex) για την μεταφορά του πυκνού νιτρικού οξέος
- 3.7 Υδροβολείς με απιονισμένο για το ξέπλυμα όλων των σκευών
- 3.8 Χωνιά για τον επιμερισμό των δειγμάτων και το γέμισμα των περιεκτών
- 3.9 Γάντια νιτριλίου μιάς χρήσης χωρίς πούδρα
- 3.10 Αιθυλική αλκοόλη ή άλλο απολυμαντικό υλικό
- 3.11 Ψυγεία μεταφοράς των δειγμάτων και παγοκύστες
- 3.12 Ετικέτες, μαρκαδόροι, αλουμινόχαρτο, υλικά συσκευασίας
- 3.13 Δελτίο δειγματοληψίας

#### 4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Πυκνό νιτρικό οξύ 65 % (*suprapur*)
- Διάλυμα NaOH 1M (*χρησιμοποιούνται πάντα αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας*)
- Απιονισμένο νερό για το ξέπλυμα του βοηθητικού εξοπλισμού

#### 5. ΣΥΛΛΟΓΗ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Το δείγμα συλλέγεται με τις κατάλληλες αντλίες ή άμεσα από την παροχή της γεώτρησης όταν είναι διαθέσιμη και αφού έχουν σταθεροποιηθεί οι τιμές του pH, της αγωγιμότητας, της θερμοκρασίας που υποδεικνύουν την αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος για τον υπόγειο υδροφόρο.

#### 6. ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ - ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η σταθεροποίηση και συντήρηση των δειγμάτων είναι απαραίτητη ώστε να μην μεταβληθεί σημαντικά η συγκέντρωση ορισμένων παραμέτρων στην χρονική περίοδο από την δειγματοληψία έως την ανάλυση. Η σύσταση των δειγμάτων υπόγειων νερών, που μπορεί να μεταβληθεί πολύ εύκολα λόγω της μεταφοράς από αναερόβιες σε αερόβιες συνθήκες, διασφαλίζεται με την φύλαξη σε σκοτεινό και δροσερό μέρος, την αποφυγή ανάδευσης, την πολύ καλή σφράγιση των περιεκτών, την διήθηση και την συντήρηση με χημικά αντιδραστήρια σε ποσότητες που δεν θα μεταβάλλουν την αρχική σύσταση του δείγματος και τέλος προστασία από εξωτερικές επιμολύνσεις.

Για την ανάλυση της ομάδας των κύριων στοιχείων ο αντίστοιχος περιέκτης όγκου 0,5, αφού ξεπλυθεί καλά 3 φορές με το νερό που έχει αντληθεί γεμίζεται τελείως μέχρι το στόμιο ώστε να αποκλείεται ο αέρας και να μην ανακινείται το δείγμα κατά την μεταφορά. Το προσωπικό που διενεργεί την δειγματοληψία πρέπει να χρησιμοποιεί γάντια μιας χρήσης για κάθε δείγμα.

Για την ανάλυση των διαλυμένων βαρέων μετάλλων, το δείγμα αρχικά διηθείται με φίλτρο μεμβράνης από χαρτί ή PTFE, πόρου 0,45μm και την βοήθεια αντλίας κενού ή σύριγγας και στη συνέχεια ο περιέκτης όγκου 200ml, γεμίζεται αφού ξεπλυθεί καλά και αφού προστεθεί πυκνό νιτρικό οξύ έως το pH να έχει τιμή 1-2 (προσθήκη 2% οξέος)

Για την ανάλυση του εξασθενούς χρωμίου σε ποσότητα διηθημένου δείγματος όγκου 100ml, προστίθεται ποσότητα διαλύματος NaOH έως το pH να έχει τιμή μεγαλύτερη του 8 (προσθήκη 1 σταγόνας).

(Η τιμή του pH στις δύο παραπάνω περιπτώσεις μπορεί να ελέγχεται με το πεχάμετρο πεδίου ή με κατάλληλο πεχαμετρικό χαρτί).

Τα ίδια αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την συντήρηση των δειγμάτων χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των τυφλών δειγμάτων που χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για τις αναλύσεις.

Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνται σε φορητά ψυγεία με παγοκύστες ώστε να επιτυγχάνεται θερμοκρασία 1-5°C. Οι παγοκύστες δεν τοποθετούνται σε άμεση επαφή με τους περιέκτες αλλά με ενδιάμεση χρήση πλαστικών ή χάρτινων φύλλων ώστε να μην καταψύχονται τα δείγματα. Ακολουθεί άμεση μεταφορά στο εργαστήριο.

## 7. ΣΗΜΑΝΣΗ – ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Η σήμανση των δειγμάτων πρέπει να γίνεται με ευκρινή και σταθερή γραφή. Στις τρεις φιάλες δειγματοληψίας επικολλάται ετικέτα στην οποία καταγράφονται τα στοιχεία ταυτοποίησης του κάθε δείγματος. Η διαδικασία αυτή ολοκληρώνεται πριν από την δειγματοληψία.

Στο τέλος της κάθε δειγματοληψίας συμπληρώνεται φύλλο καταγραφής όλων των στοιχείων των δειγμάτων Στο φύλλο καταγραφής περιλαμβάνονται οι παρακάτω πληροφορίες που είναι πολύ σημαντικές για την επανάληψη της δειγματοληψίας με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες:

- το όνομα και η περιοχή του σημείου δειγματοληψίας
- η ημερομηνία συλλογής του δείγματος
- ο τύπος του σημείου δειγματοληψίας (π.χ. γεώτρηση, πηγάδι, πηγή)
- μέθοδος δειγματοληψίας
- το βάθος δειγματοληψίας
- εμφάνιση του δείγματος την στιγμή της συλλογής (π.χ. διαυγές, θολό, οσμή κλπ.)
- η διήθηση ή η προσθήκη αντιδραστηρίων για την σταθεροποίηση του δείγματος
- οι μετρήσεις pH, θερμοκρασίας, αγωγιμότητας και διαλυμένου οξυγόνου
- οι συνθήκες συσκευασίας και μεταφοράς
- το όνομα του υπεύθυνου δειγματοληψίας

## 8. ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΑΠΟ ΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

Το εξουσιοδοτημένο προσωπικό του εργαστηρίου παραλαμβάνει τα δείγματα και ελέγχει τα παρακάτω:

- κατάσταση περιέκτη και δείγματος
- θερμοκρασία
- επάρκεια ποσότητας

- ημερομηνία δειγματοληψίας
- δελτίο δειγματοληψίας με όλες τις απαιτούμενες καταγραφές

Στην συνέχεια τα καταχωρεί σε πρωτόκολλο δειγμάτων δίνοντας μοναδικό κωδικό στο δείγμα με τον οποίο θα ταυτοποιείται σε όλες τις αναλυτικές διαδικασίες που θα ακολουθήσουν.

## 9. ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

Εάν το δείγμα δεν αναλυθεί άμεσα μπορεί να συντηρηθεί υπό ψύξη για τους παρακάτω χρόνους:

- Χλωριούχα & Θειικά ιόντα για 1 μήνα
- Νιτρικά, Νιτρώδη, και ιόντα Αμμωνίου για 48 ώρες
- Βαρέα μέταλλα & Υδράργυρος για ένα μήνα
- Εξασθενές χρώμιο για 24 ώρες

Όλα τα παραπάνω δίνονται συνοπτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

## 10. ΣΥΝΟΠΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Προσδιοριζόμενη παράμετρος	Τύπος περιέκτη	Ποσότητα δείγματος/ τεχνική πλήρωσης	Τεχνική συντήρησης	Μέγιστος χρόνος συντήρησης πριν από την ανάλυση στο εργαστήριο
Αγωγιμότητα	Πλαστικό (PP, PET, PVC, PTFE)	500 ml (πολύ καλό ξέπλυμα και γέμισμα του δοχείου μέχρι το στόμιο για αποκλεισμό του αέρα)	Φυσικό δείγμα και συντήρηση στους 1-5°C	24 ώρες
pH				24 ώρες
Ανιόντα (Χλωριούχα, Θειικά)				1 μήνας
Αζωτούχες ενώσεις (Νιτρικά, Νιτρώδη, και ιόντα Αμμωνίου)				48 ώρες
Διαλυμένα μέταλλα (Αργίλιο, Αρσενικό, Κάδμιο, Μόλυβδος, Νικέλιο, Μαγγάνιο, Υδράργυρος, Χρώμιο & Χαλκός)	Πλαστικό (PP, PET, PVC, PTFE)	200 ml (διήθηση από φίλτρο 0,45μm)	Οξίνιση διηθημένου δείγματος με προσθήκη 1% (2ml) HNO <sub>3</sub> , ώστε το pH του δείγματος να είναι <2 και συντήρηση στους 1-5°C	1 μήνας
Εξασθενές Χρώμιο	Πλαστικό (PP, PET, PVC, PTFE)	100 ml (διήθηση από φίλτρο 0,45μm)	Προσθήκη 1 σταγόνας NaOH 1M ώστε το pH να είναι >8 και συντήρηση στους 1-5°C	24 ώρες

## 11. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- EN ISO 5667-3 (2004)- *Water quality-Sampling-Part3: Guidance on the preservation and handling of water samples*
- EN ISO 5667-11 (2015)- *Water quality-Sampling-Part11: Guidance on sampling of ground waters*
- ΕΛΟΤ EN ISO 5667.01+AC, Ποιότητα νερού – Δειγματοληψία – Μέρος 1: Καθοδήγηση για το σχεδιασμό προγραμμάτων δειγματοληψίας και τεχνικές δειγματοληψίας
- ΕΛΟΤ EN ISO 25667.02, Ποιότητα νερού – Δειγματοληψία – Μέρος 2: Οδηγίες τεχνικών δειγματοληψίας
- ASTM D4448-01(2013): Standard Guide for Sampling Ground-Water Monitoring Wells
- US EPA, 1992. RCRA Ground-Water Monitoring Draft Technical Guidance, Office of Solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- US EPA, 2003. Standard operating procedure for Ground-Water Sampling
- European Commission, 2009. Common Implementation Strategy for the water Framework Directive (2000/60/EC), Technical Report - 025 – 2009: Guidance Document No. 19 (Guidance on Surface Water Chemical Monitoring under the Water Framework Directive)
- ΦΕΚ 2075 ΑΠΟΦΑΣΗ 39626/2208/Ε130 Καθορισμός μέτρων για την προστασία των υπόγειων νερών από την ρύπανση και την υποβάθμιση, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2006/118/ΕΚ «σχετικά με την προστασία των υπόγειων υδάτων από την ρύπανση και την υποβάθμιση», του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 12<sup>ης</sup> Δεκεμβρίου 2006».

**ΟΔΗΓΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**  
**ΓΙΑ ΤΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ**  
**ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ**  
Δίκτυο Παρακολούθησης Υπόγειων Νερών – Εφαρμογή Οδηγίας 2000/60/ΕΚ

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο στόχος αυτής της Οδηγίας Εργασίας είναι να γίνει περιγραφή των προτεινόμενων διαδικασιών για τη δειγματοληψία, συντήρηση και φύλαξη των δειγμάτων υπογείων νερών που θα χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των οργανικών διαλυτών, φυτοφαρμάκων και άλλων οργανικών ρύπων με τις τεχνικές LC-MS/MS και GC-MS/MS.

Επίσημα έγγραφα της Ευρωπαϊκής Ένωσης σχετικά με τις πρότυπες μεθόδους για τη δειγματοληψία, συντήρηση και φύλαξη των δειγμάτων υπογείων νερών που προορίζονται για προσδιορισμό οργανικών ενώσεων (*European Commission, 2004/ 2007/ 2009*), προδιαγράφουν, μεταξύ άλλων, και τις μεθόδους που προβλέπονται στη σειρά των Προτύπων ISO 5667.

Η παρούσα Οδηγία Εργασίας βασίστηκε σε αυτά τα έγγραφα και τα Πρότυπα που προδιαγράφουν, αλλά και σε άλλους οδηγούς δειγματοληψίας προτεινόμενους από διεθνείς οργανισμούς (International Organization for Standardization, U.S. Environmental Protection Agency, U.S. Geological Survey κλπ.). Ιδιαίτερα αναφέρονται τα ISO 5667-2 και ISO 5667-3 (αποθήκευση, συσκευασία και μεταφορά δειγμάτων υπογείων νερών). Επίσης, γίνεται αναφορά στο ISO 5667-1 (σχεδιασμός προγραμμάτων δειγματοληψίας στο υδάτινο περιβάλλον), το ISO 5667-11 (μέθοδοι δειγματοληψίας υπογείων νερών), το ISO 5667-2 (γενικές πληροφορίες για την επιλογή του εξοπλισμού της δειγματοληψίας), το ISO 5667-11 (ειδικές ενδείξεις για τα δείγματα των υπογείων υδάτων) και το ISO 5667-14 (διασφάλιση ποιότητας της δειγματοληψίας και της διαχείρισης περιβαλλοντικών υδάτων).

## 2. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΩΣΙΜΑ ΥΛΙΚΑ

- Υπερκάθαρο νερό (σε γυάλινο μπουκάλι ή υδροβολέα από Teflon/PTFE) από τη συσκευή Barnstead EASYpure™ RO Reverse Osmosis System, Model D7422-33/ EASYpure™ UV, Model D7402-33 (ποιότητας VPBW/ pesticide-grade)
- Μπουκάλια δειγματοληψίας γυάλινα σκουρόχρωμα με κατάλληλα πώματα με septa από Teflon/PTFE για τους οργανικούς διαλύτες
- Μπουκάλια δειγματοληψίας γυάλινα σκουρόχρωμα με κατάλληλα πώματα με εσωτερική κάλυψη από Teflon/PTFE για τα φυτοφάρμακα και άλλους βιομηχανικούς ρύπους
- Γάντια Νιτριλίου, τα οποία δεν περιέχουν πούδρα, λάτεξ και πλαστικοποιητές
- Ηλεκτρικό ψυγείο αυτοκινήτου ή φορητά ψυγεία με παγοκύστες για τη μεταφορά των δειγμάτων
- Γυάλινη σύριγγα και φίλτρα GF/F (συνίσταται)
- Διάλυμα HCl οξέος 1:1 σε γυάλινο μπουκάλι με γυάλινο σταγονόμετρο
- Πεχαμετρικό χαρτί περιοχής pH 0-7
- Αλουμινόχαρτο



### 3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

#### 3.1 Προετοιμασία για τη δειγματοληψία

Οι φιάλες δειγματοληψίας και τα πώματα έχουν προετοιμαστεί στο εργαστήριο πριν τη δειγματοληψία. Θα πρέπει να έχουν πλυθεί καλά με αραιό μείγμα απορρυπαντικού και νερού, ξεπλυθεί δυο φορές με νερό βρύσης και δυο φορές με ύδωρ ποιότητας VPBW (volatile/pesticide-grade blank water). Για τα στάδια αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και κατάλληλο εργαστηριακό πλυντήριο γυαλικών (ΕΛΟΤ EN ISO 5667-3). Τέλος, οι φιάλες και τα πώματα έχουν ξεπλυθεί με ακετόνη ποιότητας pesticide-grade και κατάλληλο οργανικό διαλύτη pesticide-grade (ΕΛΟΤ EN ISO 5667-3). Για τη δειγματοληψία επιφανειοδραστικών ενώσεων (surfactant) δεν έχουν πλυθεί οι φιάλες με απορρυπαντικό (ΕΛΟΤ EN ISO 5667-3).

- Όλες οι φιάλες δειγματοληψίας πρέπει να είναι από γυαλί, ενώ το καπάκι εσωτερικά πρέπει να είναι από PTFE/Teflon (ΕΛΟΤ EN ISO 5667.01+AC, ΕΛΟΤ EN 25667.02).
- Ιδιαίτερα για τις πτητικές οργανικές ενώσεις/VOCs (π.χ. οργανικοί διαλύτες) τα septa στα καπάκια θα πρέπει να είναι επενδεδυμένα με στρώμα PTFE επαρκούς πάχους για να περιοριστεί η διάχυση των πτητικών οργανικών ενώσεων από τα φιαλίδια κατά την αποθήκευση. Έχει αποδειχθεί ότι αποτελεσματικά πάχη PTFE είναι από 0.13-0.25 mm. (SW-846, 2014)
- Αποφεύγονται οι πλαστικές φιάλες ή πλαστικά πώματα χωρίς PTFE, καθώς μπορεί να υπάρξει απόπλυση οργανικών ενώσεων από την πλαστική επιφάνεια και κατά συνέπεια να υπάρξουν παρεμβολές στην ιδιαίτερα ευαίσθητη αναλυτική μέθοδο (ΕΛΟΤ EN 25667.02, ΕΛΟΤ EN ISO 5667-3, SW-846, 2014). Για παράδειγμα, το δείγμα μπορεί να επιμολυνθεί με πλαστικοποιητές/φθαλικούς εστέρες ή υδρογονάνθρακες, οι οποίοι θα δημιουργήσουν παρεμβολές στον προσδιορισμό των οργανικών ενώσεων με τον φασματογράφο μάζας (ανιχνευτή).
- Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι δεν επιτρέπεται το πλαστικό του πώματος να έρθει σε απευθείας επαφή με το δείγμα.
- Προτείνονται γυάλινες σκουρόχρωμες φιάλες δειγματοληψίας (borosilicate amber glass), βαθμονομημένες κατά το δυνατόν, με πώματα με εσωτερική κάλυψη από PTFE/Teflon για τα φυτοφάρμακα και τις ενώσεις που θα προσδιοριστούν με υγρή χρωματογραφία ή καπάκια με σπή και septa από PTFE/Teflon για τους οργανικούς διαλύτες και άλλες ενώσεις που θα προσδιοριστούν με αέρια χρωματογραφία.

#### 3.2 Προτάσεις για τον εξοπλισμό της δειγματοληψίας

- Τα εμπλεκόμενα στη δειγματοληψία υλικά πρέπει να είναι κατασκευασμένος από γυαλί, ανοξείδωτο ατσάλι, PTFE/Teflon ή άλλο υλικό το οποίο δεν θα επιμολύνει το δείγμα με οργανικές ενώσεις (δεν ενδείκνυεται η χρήση πλαστικών PP, PVC κλπ.) (ISO 5667-11).
- Ο προσδιορισμός του Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) με αέρια χρωματογραφία/φασματομετρία μάζας είναι δύσκολος λόγω της συχνότατης παρουσίας φθαλικών ενώσεων. Πρέπει να λαμβάνεται ιδιαίτερη φροντίδα για την ελαχιστοποίηση των «σημάτων υποβάθρου» στα τυφλά δείγματα. Η

χρήση πλαστικών υλικών κατά τη δειγματοληψία θα πρέπει να αποφεύγεται οπωσδήποτε. (European Commission, 2009)

- Για τον λόγο αυτό, προτείνεται ιδιαίτερα οι σωλήνες που χρησιμοποιούνται για την δειγματοληψία σε γεωτρήσεις να είναι φτιαγμένοι από PTFE/Teflon.
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί φορητή αντλία και εξοπλισμός, ο οποίος όμως ξεπλένεται μετά από κάθε χρήση με υπερκάθαρο νερό για αποφυγή επιμόλυνσης του επόμενου δείγματος. (USGS A2, 2014)
- Θα πρέπει να αποφεύγεται η χρήση λιπαντικών, ελαίων, μπεντονίτη, μη-ιονικών επιφανειοδραστικών και απορρυπαντικών κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας των υπογείων υδάτων, για να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος επιμόλυνσης των δειγμάτων με οργανικές ενώσεις (ISO 5667-11).
- Ο εξοπλισμός που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να περιορίζει τον «αερισμό» του δείγματος, καθώς μπορεί να μεταβληθεί η σύστασή του από πιθανή έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα (USGS A2, 2014). Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την κατηγορία των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), στην οποία υπάγονται και οι οργανικοί διαλύτες και ορισμένα πτητικά φυτοφάρμακα.
- Για τη συλλογή δειγμάτων νερού από γεωτρήσεις, στα οποία θα προσδιοριστούν οργανικές ενώσεις, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιηθούν βυθιζόμενες αντλίες κατάλληλου τύπου (submersible and positive-displacement pumps), καθώς δεν δημιουργούν κενό στο σωλήνα άντλησης του δείγματος, το οποίο θα μπορούσε να οδηγήσει σε απώλεια των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) ή οργανικών διαλυτών. Στις αντλίες αναρρόφησης (suction-lift, positive-displacement pumps) δημιουργείται κενό στο σωλήνα άντλησης του δείγματος, οπότε καλό είναι να αποφεύγεται η χρήση αυτών των αντλιών (USGS A2, 2014)
- Τα δείγματα θα πρέπει να συλλέγονται από τις γεωτρήσεις μόνο εφόσον η αντλία λειτουργεί για ένα επαρκές χρονικό διάστημα, έτσι ώστε να απομακρυνθεί το στάσιμο νερό από την υδάτινη στήλη και να εξασφαλιστεί ότι θα ληφθεί νερό απευθείας από τον υδροφόρο ορίζοντα. (ISO 5667-11)

### 3.3 Προτάσεις για τη διαδικασία της δειγματοληψίας

- Το προσωπικό πεδίου θα πρέπει να φοράει γάντια νιτρίλιου χωρίς πούδρα κατά τον χειρισμό του εξοπλισμού, των φιαλών δειγματοληψίας και των χημικών διαλυμάτων. Αυτό κρίνεται απαραίτητο για λόγους ασφαλείας του προσωπικού, αλλά και για να αποφεύγεται η απευθείας επαφή με το δείγμα, έτσι ώστε να μην υπάρξει επιμόλυνσή του (USGS A2, 2014)
- Τα δείγματα πρέπει να συλλέγονται και να συσκευάζονται με την ακόλουθη σειρά ευαισθησίας ως προς την πτητικότητα (US EPA, 1986):
  - i. Πτητικές οργανικές ενώσεις/VOCs (π.χ. οργανικοί διαλύτες)
  - ii. Υπόλοιπες οργανικές ενώσεις (π.χ. φυτοφάρμακα, υδρογονάνθρακες)
  - iii. Ολικά μέταλλα
  - iv. Διαλυτά μέταλλα
  - v. Θειϊκά και χλωριόντα

vi. Νιτρώδη, νιτρικά και αμμωνιόντα

- Το διαλυμένο οξυγόνο είναι ένας καλός δείκτης, όταν γίνεται η δειγματοληψία των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), γιατί τα ακανόνιστα ή αυξημένα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου μπορεί να υποδηλώνουν πιθανή υπερβολική ανατάραξη και συνεπώς αερισμό των υπογείων νερών, τα οποία αντλούνται από μια γεώτρηση και την επακόλουθη απώλεια των πτητικών οργανικών ενώσεων/VOCs (*Pennino, 1988*)
- Μετρήσεις υπό σταθερές θερμοκρασίες, αντιπροσωπευτικές των τυπικών συνθηκών των υπογείων νερών, βοηθούν να αποδείξουν ότι το δείγμα συλλέχθηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να έχει ελαχιστοποιηθεί η έκθεσή του σε υψηλές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, π.χ. μέσω της θερμότητας που προκαλεί το ηλεκτρικό μοτέρ βυθιζόμενης αντλίας. Η αύξηση της θερμοκρασίας ενός δείγματος μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια των πτητικών οργανικών ενώσεων/VOCs ή σε πρόκληση χημικών αντιδράσεων που θα μεταβάλλουν την ποιότητα του δείγματος με ανεπιθύμητο τρόπο. (*OhioEPA, 2006*)
- Επίσης, κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας για τις πτητικές οργανικές ενώσεις/VOCs, τα δείγματα πρέπει να τοποθετούνται στα γυάλινα φιαλίδια ώσπου να σχηματιστεί μηνίσκος. Η ταχύτητα πλήρωσης των φιαλιδίων θα πρέπει να είναι μεταξύ 100 and 500 ml/min. (*SW-846, 2014 / US EPA, 2002*)
- Επιπλέον, τα δοχεία δειγματοληψίας δεν ξεπλένονται με το πρωτογενές δείγμα, καθώς αυτό θα επηρεάσει το pH του δευτερογενούς υπό εξέταση δείγματος, λόγω της απομάκρυνσης με έκπλυση του όξινου συντηρητικού (π.χ. HCl), το οποίο έχει προστεθεί στη φιάλη πριν τη δειγματοληψία. (*US EPA, 2002*) Επίσης είναι δυνατόν να επιμολυνθούν τα τοιχώματα της φιάλης με οργανικές ενώσεις και έτσι να υπάρξει θετικό σφάλμα κατά τον προσδιορισμό τους με υγρή ή αέρια χρωματογραφία
- Τα δοχεία πρέπει να σφραγίζονται με πώματα με PTFE-septa και γεμίζονται πλήρως. Είναι πολύ σημαντικό να μην παραμένουν φυσαλίδες αέρα για να αποφευχθεί η απώλεια των πτητικών οργανικών ενώσεων. Επιβάλλεται έλεγχος για τυχόν φυσαλίδες αναστρέφοντας το φιαλίδιο. Εάν τυχόν υπάρχουν φυσαλίδες, το φιαλίδιο θα πρέπει να απορρίπτεται και να λαμβάνεται νέο δείγμα (*SW-846, 2014 / US EPA, 2002*). Εάν ένα δείγμα δεν μπορεί να ληφθεί χωρίς φυσαλίδες αέρα, τότε η παρουσία τους πρέπει να σημειωθεί στο φύλλο καταγραφής δεδομένων πεδίου και να ενημερωθεί το εργαστήριο. Επίσης, φυσαλίδες αέρα είναι δυνατόν να σχηματιστούν κατά την μεταφορά στο εργαστήριο. Το φιαλίδιο δεν πρέπει να ανοίγεται για να πληρωθεί τυχόν υπερκείμενο κενό. (*US EPA, 1992*).
- Τα δοχεία για τη δειγματοληψία των πτητικών οργανικών ενώσεων/VOCs δεν πρέπει να γεμίζονται κοντά σε κάποιο κινητήρα ή οποιοδήποτε σύστημα εξάτμισης, καθώς οι αναθυμιάσεις πιθανόν να επιμολύνουν τα δείγματα. (*OhioEPA, 2006 / SW-846, 2014*)
- Όταν γίνεται δειγματοληψία για τις πτητικές οργανικές ενώσεις/VOCs, το μελάνι του μαρκαδόρου (που περιέχει οργανικούς διαλύτες) το οποίο χρησιμοποιείται για τη διαμόρφωση της ετικέτας μπορεί εξατμιζόμενο να επιμολύνει το δείγμα. Έτσι, η ετικέτα προτείνεται να γράφεται εκ των προτέρων (*Wilson, 1995*).
- Για την κατηγορία των φυτοφαρμάκων και τον προσδιορισμό με DAI LC-MS/MS, συνίσταται να γίνει διήθηση του δείγματος στο πεδίο με τη χρήση γυάλινης σύριγγας και φίλτρο τύπου GF/F (*USGS A5, 2014*).

- Τέλος, προτείνεται οι πληροφορίες που συνοδεύουν κάθε δείγμα να είναι οι εξής (προσαρμοστικε από το ISO 5667-11):
  - i. το όνομα, η θέση και το βάθος του σημείου δειγματοληψίας
  - ii. η ημερομηνία και η ώρα της συλλογής του δείγματος
  - iii. το είδος του σημείου δειγματοληψίας, π.χ. γεώτρηση, πηγή
  - iv. σύντομη περιγραφή της περιοχής για το κάθε δείγμα από τον συλλέκτη του δείγματος, π.χ. είδος βιομηχανίας, είδος αγροτικής εργασίας
  - v. οι μετρήσεις pH, θερμοκρασίας, αγωγιμότητας και διαλυμένου οξυγόνου

### 3.4 Διαδικασίες Ποιοτικού Ελέγχου (Quality Control)

- Διάφορες διαδικασίες Ποιοτικού Ελέγχου (Quality Control) προτείνονται από διεθνείς οργανισμούς για τη διαδικασία της δειγματοληψίας. Αναφέρεται ως απαραίτητη η δειγματοληψία δύο (2) δειγμάτων ανά ομάδα οργανικών ενώσεων και ανά σημείο δειγματοληψίας, η λήψη τυφλών δειγμάτων για τον περιορισμό του τυχαίου σφάλματος κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, καθώς και η λήψη αντιδειγμάτων (ISO 5667-14, 1998/ US EPA, 2002/ USGS A4, 2006/ Florida DEP, 2014). Τα τυφλά δείγματα περιέχουν ύδωρ ποιότητας VPBW (volatile/pesticide-grade blank water).
- Προτείνεται να λαμβάνονται δύο (2) δείγματα ανά ομάδα οργανικών ενώσεων και ανά σημείο δειγματοληψίας, καθώς και ένα (1) αντίδειγμα ανά σημείο δειγματοληψίας και ανά ξεχωριστή διαδικασία συντήρησης (π.χ. οξίνισης). Ο αριθμός αυτός των δειγμάτων κρίνεται απαραίτητος έτσι ώστε αφενός μεν να καλύπτονται οι πιθανές περιπτώσεις θραύσης των δοχείων δειγματοληψίας και αφετέρου να υπάρχει επαρκές δείγμα για τον αναλυτικό προσδιορισμό και τις διαδικασίες ποιοτικού ελέγχου.
- Τα δείγματα (ανά ομάδα οργανικών ρύπων) πρέπει να συνοδεύονται υποχρεωτικά από δύο (2) ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ (TRIP BLANK SAMPLES) ανά ομάδα δειγμάτων (ανά περίπου 20 δείγματα), τα οποία τα συνοδεύουν στο πεδίο, μεταφέρονται με τα δείγματα (στο ίδιο ψυγείο), δεν ανοίγονται κατά τη διάρκεια της μεταφοράς και αναλύονται μαζί με τα δείγματα όταν επιστρέψουν στο εργαστήριο (ISO 5667-14:1998(E) / US EPA, 2002 / Florida DEP, 2014).
- Η χρήση ΤΥΦΛΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ (TRIP BLANK SAMPLES) κρίνεται απαραίτητη καθώς τα δοχεία με τα δείγματα μπορούν επίσης να επιμολυνθούν με διάχυση των πτητικών οργανικών ενώσεων από τα φιαλίδια προς το γύρω περιβάλλον (το ψυγείο) κατά την μεταφορά και αποθήκευση. Η προσθήκη ενεργού άνθρακα στα ψυγεία που περιέχουν τα φιαλίδια με τα δείγματα μπορεί να βοηθήσει στον περιορισμό αυτών των πιθανών πηγών επιμόλυνσης των δειγμάτων. (SW-846, 2014)
- Τα ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ (TRIP BLANK SAMPLES) συνοδεύονται επίσης από ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΕΔΙΟΥ (FIELD BLANK SAMPLES) και ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (EQUIPMENT BLANK SAMPLES). (ISO 5667-14:1998(E) / US EPA, 2002 / Florida DEP, 2014)
- Το ΤΥΦΛΟ ΔΕΙΓΜΑ ΠΕΔΙΟΥ (FIELD BLANK SAMPLES) λαμβάνεται με την πλήρωση δοχείου δειγματοληψίας στο πεδίο με νερό ποιότητας VPBW/ pesticide-grade (το οποίο έχει προμηθευτεί από το εργαστήριο) ανά ομάδα οργανικών ενώσεων για την οποία συλλέγεται δείγμα. (Florida

DEP, 2014) Η ανάλυση ΤΥΦΛΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΕΔΙΟΥ δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διόρθωση των αποτελεσμάτων στα δείγματα πεδίου. (OhioEPA, 2006)

- Το ΤΥΦΛΟ ΔΕΙΓΜΑ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ είναι νερό ποιότητας VPBW/ pesticide-grade το οποίο περνάει από τον εξοπλισμό δειγματοληψίας, στη συνέχεια τοποθετείται σε δοχείο δείγματος και το περιεχόμενο αναλύεται στο εργαστήριο όπως και κάθε άλλο δείγμα. (ISO 5667-14:1998(E) / US EPA, 2002 / Florida DEP, 2014)
- ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΕΔΙΟΥ (FIELD BLANK SAMPLES) δεν είναι απαραίτητο να συλλεχθούν, εφόσον συλλεχθούν ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (EQUIPMENT BLANK SAMPLES). (Florida DEP, 2014)
- Οι διαδικασίες δειγματοληψίας υπογείων νερών πολλές φορές προυποθέτουν την χρήση φορητών αντλιών για τη δειγματοληψία. Στο δίκτυο παρακολούθησης υπάρχουν σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας προ-εγκατεστημένα συστήματα άντλησης. Για τον λόγο αυτό, προτείνονται κατά τη δειγματοληψία να λαμβάνονται ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΕΔΙΟΥ (FIELD BLANK SAMPLES) αντί για ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ (EQUIPMENT BLANK SAMPLES). Άρα, προτείνεται να συλλεχθούν δύο (2) ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΕΔΙΟΥ (FIELD BLANK SAMPLES) ανά ομάδα οργανικών ενώσεων, τα οποία μεταφέρονται με τα δείγματα και αναλύονται μαζί με τα δείγματα όταν επιστρέψουν στο εργαστήριο.
- Όλα τα διπλά και τυφλά δείγματα πρέπει να υποβάλλονται στην ίδια διαδικασία προσδιορισμού με τα δείγματα των υπογείων νερών. Τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστεί εάν ακολουθήθηκαν οι κατάλληλες διαδικασίες κατά τη δειγματοληψία. Οι επιμολύνσεις στα τυφλά δείγματα μπορούν να προκύψουν από πλημελή απολύμανση του εξοπλισμού δειγματοληψίας, πλημελή διαδικασία δειγματοληψίας και χειρισμού, επιμολύνσεις στο υπερκάθαρο νερό ή τα συντηρητικά ή αλληλεπίδραση μεταξύ του δείγματος και του δοχείου συλλογής. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων από τυχόν επιμολύνσεις στα τυφλά δείγματα δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για τη διόρθωση των συγκεντρώσεων των οργανικών ρύπων στα υπόγεια νερά, αλλά θα πρέπει να αποτελέσουν αφορμή για την επαναξιολόγηση των διαδικασιών δειγματοληψίας για τον προσδιορισμό της πηγής του προβλήματος. (OhioEPA, 2006)

### 3.5 Προτάσεις για τη φύλαξη και μεταφορά των δειγμάτων

- Θα πρέπει να διασφαλίζεται ότι τα δοχεία των δειγμάτων που παραδίδονται στο εργαστήριο βρίσκονται σε ερμητικά σφραγισμένες φιάλες και είναι προστατευμένα από την επίδραση του φωτός και την υπερβολική θερμότητα (ISO 5667-11).
- Η διαδικασία της ψύξης των δειγμάτων είναι αποτελεσματική στην περίπτωση που η διαδικασία εφαρμόζεται αμέσως μετά τη δειγματοληψία. Αυτό απαιτεί τη χρήση ψυγείων στο χώρο της δειγματοληψίας. Όπου δίνεται μια συγκεκριμένη θερμοκρασία για την ψύξη, εννοείται η θερμοκρασία του περιβάλλοντος (όχι του ίδιου του δείγματος). (ISO 5667-3:2003(E))
- Η απλή ψύξη του δείγματος (σε ψυγείο σε θερμοκρασία μεταξύ 1-5<sup>0</sup>C) και η αποθήκευση του δείγματος μακριά από το ηλιακό φως είναι, στις περισσότερες περιπτώσεις, επαρκής για να διατηρηθεί το δείγμα κατά την διάρκεια της μεταφοράς του στο εργαστήριο. Κατά τη μεταφορά, πρέπει να παρακολουθείται η θερμοκρασία του συστήματος ψύξης. (ISO 5667-3:2003(E))

- Προτείνεται η φύλαξη των δειγμάτων κατά τη μεταφορά να γίνεται είτε σε ηλεκτρικά ψυγεία είτε σε φορητά ψυγεία με παγοκύστες. Η θερμοκρασία του ψυγείου θα πρέπει να είναι μεταξύ 1-5<sup>0</sup> C.
- Προτείνεται επίσης η φύλαξη των δειγμάτων κατά τη μεταφορά να γίνεται σε ξεχωριστά ψυγεία για κάθε ομάδα οργανικών ενώσεων (π.χ. θα πρέπει να υπάρχει ξεχωριστό ψυγείο για τους οργανικούς διαλύτες).
- Σε γενικές γραμμές, η αποθήκευση των δειγμάτων σε θερμοκρασίες κάτω από -20<sup>0</sup> C επιτρέπει τα δείγματα να αποθηκεύονται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Εάν τα δείγματα πρέπει να δεσμευθούν, το δοχείο θα πρέπει να είναι κατασκευασμένο από πλαστικό και να μην πληρωθεί εντελώς. (ISO 5667-3:2003(E))
- Δεν ενδείκνυεται η χρήση πλαστικών δοχείων για την δειγματοληψία και αποθήκευση στην κατάψυξη (-20<sup>0</sup> C) των δειγμάτων που προορίζονται για τον προσδιορισμό οργανικών ενώσεων (παρ. 3.1).
- Η κατάψυξη των δειγμάτων δεν είναι η κατάλληλη διαδικασία για δείγματα που απαιτούν προσδιορισμό πτητικών ενώσεων (ISO 5667-3:2003(E)). Στις πτητικές ενώσεις συμπεριλαμβάνονται οι οργανικοί διαλύτες και ορισμένα πτητικά φυτοφάρμακα.
- Κατά την κατάψυξη των δειγμάτων μπορεί να συμβεί καθίζηση και πολυμερισμός, διαδικασίες οι οποίες μπορούν να καταστήσουν δύσκολο το διαχωρισμό. Αντιθέτως, μερικά φυτοφάρμακα είναι δυνατόν να «αποπολωθούν» σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η καταλληλότητα αυτής της μεθόδου συντήρησης θα πρέπει να αξιολογηθεί κατά περίπτωση και πριν από τη συνήθη χρήση. (ISO 5667-3:2003(E))
- Όταν τα δείγματα δεν μπορούν να αναλυθούν μέσα σε 24 ώρες, θα πρέπει να γίνεται προσθήκη του κατάλληλου συντηρητικού. (ISO 5667-11).
- Η οξίνιση (ως μέθοδος συντήρησης) σε pH1-2 με υδροχλωρικό οξύ ενδείκνυεται για τους χλωριωμένους οργανικούς διαλύτες, τα όξινα ζιζανιοκτόνα, τους υδρογονάνθρακες και τις οργανοκασιτερικές ενώσεις. Οι φαινόλες οξινίζονται σε pH<4 με φωσφορικό οξύ ή pH1-2 με θειϊκό οξύ. (ISO 5667-3:2003(E))

Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται επιγραμματικά συνθήκες δειγματοληψίας και συντήρησης των δειγμάτων των υπογείων νερών που προτείνονται από τη βιβλιογραφία και κυρίως αναφέρονται σε διεθνή πρότυπα δειγματοληψίας. Οι ποσότητες των δειγμάτων που αναφέρονται έχουν να κάνουν με συγκεκριμένες μεθόδους προκατεργασίας των δειγμάτων για τον προσδιορισμό των οργανικών ενώσεων (π.χ. 1000 mL δείγματος είναι απαραίτητα για την μέθοδο της εκχύλισης στερεάς φάσης/SPE):

Πίνακας 5.1

Προσδιοριζόμενη ουσία	Είδος δοχείου	Όγκος και τεχνική πλήρωσης	Τεχνική συντήρησης	Μέγιστος χρόνος συντήρησης	Αναφορά
Πτητικές οργανικές ενώσεις/VOCs (π.χ. οργανικοί διαλύτες)	Γυάλινο με καπάκι με σπή και septa PTFE	2Χ40 mL, το δοχείο γεμίζεται μέχρι επάνω	Οξίνιση με HCl μέχρι pH 1-2, ψύξη έως 4°C	14d	(US EPA Region 6 QA)
Chlorinated solvents/ χλωριωμένοι διαλύτες	Γυάλινο με καπάκι με septa PTFE	250 mL, το δοχείο γεμίζεται μέχρι επάνω	Οξίνιση με HCl μέχρι pH 1-2, ψύξη 1-5°C	24h	(ΕΛΟΤ EN ISO 5667-3)
Acidic herbicides/όξινα ζιζανιοκτόνα (π.χ. MCPA, mecoprop)	Γυάλινο με καπάκι ή septa PTFE	1000 mL, δεν ξεπλένεται το δοχείο με δείγμα, δεν γεμίζεται μέχρι επάνω	Οξίνιση με HCl μέχρι pH 1-2, ψύξη 1-5°C	14d	(ΕΛΟΤ EN ISO 5667-3)
Φυτοφάρμακα / οργανοχλωριωμένες, οργανοφωσφορικές και οργανο-αζωτούχες ενώσεις	Γυάλινο (καθαρισμένο με οργ. δ/τες) με καπάκι ή septa PTFE	1000-3000 mL, δεν ξεπλένεται το δοχείο με δείγμα (καθώς οι ενώσεις αυτές προσροφούνται στα γυάλινα τοιχώματα), δεν γεμίζεται μέχρι επάνω	ψύξη 1-5°C	ο χρόνος συντήρησης του εκχυλίσματος είναι 5d, η προκατεργασία να γίνεται σε 24h απο τη δειγματοληψία	(ΕΛΟΤ EN ISO 5667-3)
Οργανοχλωριωμένα και οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα, Οργανοχλωριωμένα ζιζανιοκτόνα, Ημι-πτητικές οργανικές ενώσεις (π.χ. ΠΑΥς)	Γυάλινο (καθαρισμένο με οργ. δ/τες, εξάνιο, ακετόνη ή διχλωρομεθάνιο) με καπάκι ή septa PTFE	1000mL για κάθε ομάδα οργανικών ενώσεων, δεν ξεπλένεται το δοχείο με δείγμα (καθώς οι ενώσεις προσροφούνται στα γυάλινα τοιχώματα), δεν γεμίζεται μέχρι επάνω	ψύξη έως 4°C	ο χρόνος συντήρησης του δείγματος είναι 7d, ο χρόνος συντήρησης του εκχυλίσματος είναι 40d	(US EPA Region 6 QA)
PAHs / ΠΑΥς	Γυάλινο (καθαρισμένο με οργ. δ/τες) με καπάκι εσωτ. PTFE	500 mL, δεν ξεπλένεται το δοχείο με δείγμα, δεν γεμίζεται μέχρι επάνω	ψύξη 1-5°C	7d	(ΕΛΟΤ EN ISO 5667-3)
Οργανοκασσιτερικές	Γυάλινο	250 mL	ψύξη 1-5°C	7d (ιδανικά η)	(ΕΛΟΤ EN ISO

Προσδιοριζόμενη ουσία	Είδος δοχείου	Όγκος και τεχνική πλήρωσης	Τεχνική συντήρησης	Μέγιστος χρόνος συντήρησης	Αναφορά
ενώσεις				εκχύλιση του δείγματος γίνεται αμέσως μετά τη δειγματοληψία)	5667-3)
Οργανοκασσιτερικές ενώσεις	Γυάλινο σκουρόχρωμο	50 mL	Οξίνιση με HCl μέχρι pH 1-2 (για να αποφευχθεί η προσρόφηση στα γυάλινα τοιχώματα), ψύξη 4°C	το συντομότερο δυνατόν	(Tesfalidet, 2004)
Κασσίτερος	Γυάλινο βοριοπυριτικό γυαλί (πλυμένο με οξέα)	100 mL	Οξίνιση με HCl μέχρι pH 1-2 ψύξη 1-5°C	30d	(ΕΛΟΤ EN ISO 5667-3)
Φαινόλες	Γυάλινο σκουρόχρωμο (καθαρισμένο με οργ. δ/τες) με καπάκι εσωτ. PTFE	1000 mL, δεν ξεπλένεται το δοχείο με δείγμα, δεν γεμίζεται μέχρι επάνω	Οξίνιση με φωσφορικό ή θειικό οξύ μέχρι pH<4	21d	(ΕΛΟΤ EN ISO 5667-3)
Non-ionic surfactants/ Μη ιονικές επιφανειοδραστικές ενώσεις (π.χ. εννεύλοφαινόλη, οκτυλοφαινόλη)	Γυάλινο, δεν πρέπει να πλυθεί με απορρυπαντικό, μπορεί να πλυθεί με MeOH	500 mL, το δοχείο γεμίζεται μέχρι επάνω	Προσθήκη διαλύματος φορμαλδεύδης 37% μέχρι τελικής συγκέντρωσης 1%	30d	(ΕΛΟΤ EN ISO 5667-3)
Φυτοφάρμακα, επιφανειοδραστικές, πλαστικοποιητές / DDT, DDD, DDE, Methamidophos, DEHP, Nonylphenols, Octylphenols	Γυάλινο (καθαρισμένο με οργ. δ/τες)	300mL	Μυρμηκικό οξύ μέχρι pH 3	24h	(Baugros et al., 2008)
Φυτοφάρμακα, επιφανειοδραστικές, πλαστικοποιητές / Atrazine, Simazine, Alachlor, DEHP, Octylphenols, Nonylphenols	Γυάλινο (καθαρισμένο με ακετόνη και ψημένο στους 100oC) με καπάκι εσωτ. PTFE	1L	-	14d	(Bono-Blay et al., 2012)
Οργανικοί διαλύτες / Trichloroethylene, 1,2-	Γυάλινο σκουρόχρωμο με PTFE/silicon	125 mL	100-200 µL HCl 6N μέχρι pH 2,	14d	(Pecoraino et al., 2008)



Προσδιοριζόμενη ουσία	Είδος δοχείου	Όγκος και τεχνική πλήρωσης	Τεχνική συντήρησης	Μέγιστος χρόνος συντήρησης	Αναφορά
Dichloroethane, Tetrachloroethylene, Hexachlorobutadiene	septa		ψύξη 4°C		
Φυτοφάρμακα, πλαστικοποιητές / Alachlor, Aldrin, Atrazine, Endrin, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos, DDD, DDE, DDT, Dieltrin, DEHP, Endosufan, Hexachlorobenzene, Pentachlorophenol, Simazine, Trifluralin	Γυάλινο σκουρόχρωμο (καθαρισμένο με οργ. δ/τες) με καπάκι εσωτ. PTFE	1L	ψύξη 1-6°C, προσθήκη: α) Potassium dihydrogen citrate έως pH 3.8 για την καταστολή της μικροβιακής ανάπτυξης, β) EDTA trisodium salt για να εμποδίσει την υδρόλυση με καταλύτες μέταλλα	14d	(EPA 525.3, 2012 / Pepich et al., 2005)

#### 4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Baugros J. B, Giroud B, Dessalces G, Grenier-Loustalot M. F, Cren-Olive C., 2008. Multiresidue analytical methods for the ultra-trace quantification of 33 priority substances present in the list of REACH in real water samples. *Anal. Chim. Acta*; 607:191–203.
- Bono-Blay F, Guart A, de la Fuente B, Pedemonte M, Pastor M, Borrell A, Lacorte S., 2012. Survey of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and herbicides in Spanish source waters intended for bottling. *Environ Sci Pollut Res*, 19(8):3339–3349
- ΕΛΟΤ EN ISO 5667.01+AC, Ποιότητα νερού – Δειγματοληψία – Μέρος 1: Καθοδήγηση για το σχεδιασμό προγραμμάτων δειγματοληψίας και τεχνικές δειγματοληψίας (Water quality – Sampling – Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques), 2007-11-22
- ΕΛΟΤ EN 25667.02, Ποιότητα νερού – Δειγματοληψία – Μέρος 2: Οδηγίες τεχνικών δειγματοληψίας (Water quality – Sampling – Part 2: Guidance on sampling techniques), 1993-05-31
- ΕΛΟΤ EN ISO 5667-3, Ποιότητα νερού – Δειγματοληψία – Μέρος 3: Καθοδήγηση για τη συντήρηση και το χειρισμό δειγμάτων νερού (Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples, 2η Έκδοση, 2004-04-14
- European Commission, 2004. Working Group on Groundwater Body Characterisation and Monitoring-Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Technical report on groundwater monitoring as discussed at the workshop of 25th June 2004
- European Commission, 2007. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Technical Report - 002 – 2007: Guidance Document No. 15 (Guidance on Groundwater Monitoring)
- European Commission, 2009. Common Implementation Strategy for the water Framework Directive (2000/60/EC), Technical Report - 025 – 2009: Guidance Document No. 19 (Guidance on Surface Water Chemical Monitoring under the Water Framework Directive)
- Florida DEP, 2014. DEP-SOP-001/01: FQ 1000 Field Quality Control Requirements, Florida Department of Environmental Protection, Revision Date: March 1, 2014
- ISO 5667-11, Water quality – Sampling – Part 11: Guidance on sampling of groundwaters, First edition, 1993-03-15
- ISO 5667-14:1998(E), Water quality – Sampling – Part 14: Guidance on quality assurance of environmental water sampling and handling, First edition, 1998-09-01
- OhioEPA, 2006. Technical Guidance Manual for Ground Water Investigations: Chapter 10 Ground Water Sampling, State of Ohio Environmental Protection Agency, Division of Drinking and Ground Waters, February 2006, (Revision 1)
- Pecoraino G., Scalicib L., Avellone G., Ceraulo L., et al., 2008. Distribution of volatile organic compounds in Sicilian groundwaters analysed by head space-solid phase micro extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry (SPME/GC/MS). *Water research*, 42, 3563–3577
- Pennino, J.D. 1988. There's No Such Thing as a Representative Ground Water Sample (Editorial). *Ground Water Monitoring Review*. Vol. 8, No. 3, pp. 4-9.

- Pepich, B.V., Prakash, B., Domino, M.M., Dattilio, T.A., Munch, D.J., Price, E.K., 2005. Development of USEPA Method 527 for the Analysis of Selected Pesticides and Flame Retardants in the UCMR Survey. Environ. Sci. Technol., 9, 4996-5004.
- SW-846, 2014. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846), Chapter Four: Organic Analytes, Revision 5, U.S. Environmental Protection Agency, July 2014
- Tesfalidet S., 2004, Screening Of Organotin Compounds In The Swedish Environment (SNV Contract: 219 0102), Analytical Chemistry, Umeå University, March 2004
- U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 2012, EPA Method 525.3. National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, Determination of Semivolatile Organic Chemicals in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS). 2012, Version 1.0
- US EPA, 1992. RCRA Ground-Water Monitoring Draft Technical Guidance, Office of Solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- US EPA, 2002. Yeskis D., Zavala B., "Ground-Water Sampling-Guidelines for Superfund and RCRA Project Managers", Ground Water Forum Issue Paper, Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Environmental Protection Agency, EPA 542-S-02-001, May 2002
- US EPA. 1986. RCRA Ground Water Technical Enforcement Guidance Document, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Waste Program Enforcement, Office of Solid Waste and Emergency Response, OSWER 9950.1, Washington, D.C.
- US EPA Region 6 QA. Quality Assurance Project Plan (QAPP) Region 6, U.S. Environmental Protection Agency [http://www.epa.gov/region6/qa/qadevtools/mod5\\_sops/sample\\_handling\\_preservation/appendix\\_b2.pdf](http://www.epa.gov/region6/qa/qadevtools/mod5_sops/sample_handling_preservation/appendix_b2.pdf) και [http://www.epa.gov/region6/qa/qadevtools/mod5\\_sops/sample\\_handling\\_preservation/r6sample\\_handling\\_tables.pdf](http://www.epa.gov/region6/qa/qadevtools/mod5_sops/sample_handling_preservation/r6sample_handling_tables.pdf)
- USGS A4, 2006. National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data, Techniques of Water-Resources Investigations Book 9, Chapter A4: COLLECTION OF WATER SAMPLES, U.S. Geological Survey, Version 2.0, 9/2006
- USGS A2, 2014. Revised by Franceska D. Wilde, Mark W. Sandstrom, and Stanley C. Skrobialowski, National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data, Techniques of Water-Resources Investigations Book 9, Chapter A2: Selection Of Equipment For Water Sampling, U.S. Geological Survey, version 3.1
- USGS A5, 2014. Sandstrom M. W. and Wilde F. D., 5.2.2.B. Syringe-Filter Procedure for Processing Samples for Analysis of Organic Compounds by DAI LC-MS/MS, Chapter A5 Syringe-Filter Procedure for Processing Samples, version 3.1, National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data, USGS National Field Manual, U.S. Geological Survey
- Wilson N., 1995. Soil and Ground Water Sampling, Lewis Publishers

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**

Οδηγίες για τη δειγματοληψία των πτητικών οργανικών ενώσεων/VOCs (π.χ. οργανικοί διαλύτες) και ομάδων φυτοφαρμάκων/ζιζανιοκτόνων:

1. Το προσωπικό πεδίου θα πρέπει να φοράει γάντια νιτριλίου χωρίς πούδρα ή πλαστικοποιητές κατά τον χειρισμό του εξοπλισμού, των φιαλών δειγματοληψίας και των χημικών διαλυμάτων
2. Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας για τις πτητικές οργανικές ενώσεις/VOCs, τα δείγματα πρέπει να τοποθετούνται στα γυάλινα φιαλίδια ώσπου να σχηματιστεί μηνίσκος
3. Η ταχύτητα πλήρωσης των φιαλίδων θα πρέπει να είναι μεταξύ 100 and 500 ml/min
4. Δεν επιτρέπεται να γίνει έκπλυση της φιάλης δειγματοληψίας με το δείγμα. Η φιάλη περιέχει ήδη μικρή ποσότητα διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 1:1 ως συντηρητικό

**ΠΡΟΣΟΧΗ: ΤΟ ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΚΟ ΟΞΥ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΠΡΟΚΑΛΕΣΕΙ ΣΟΒΑΡΑ ΕΓΚΑΥΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΡΕΘΙΣΜΟ**

**ΤΩΝ ΠΝΕΥΜΟΝΩΝ. ΝΑ ΦΟΡΟΥΝΤΑΙ ΓΑΝΤΙΑ. ΝΑ ΜΗΝ ΕΙΣΠΝΕΟΝΤΑΙ ΟΙ ΑΤΜΟΙ ΤΟΥ ΟΞΕΟΣ.**

**Η ΠΛΗΡΩΣΗ ΤΗΣ ΦΙΑΛΗΣ ΝΑ ΓΙΝΕΤΑΙ ΣΕ ΑΠΟΣΤΑΣΗ ΑΠΟ ΤΑ ΜΑΤΙΑ.**

4. Τα δοχεία πρέπει να σφραγίζονται με πώματα με PTFE-septa και να γεμίζονται πλήρως
5. Να μην βιδώνονται υπερβολικά σφικτά τα πώματα, καθώς υπάρχει κίνδυνος θραύσης των φιαλών
6. Δεν επιτρέπεται το πλαστικό του πώματος να έρθει σε απευθείας επαφή με το δείγμα
7. Τα δοχεία για τη δειγματοληψία των οργανικών ενώσεων δεν πρέπει να γεμίζονται κοντά σε κάποιο κινητήρα ή οποιοδήποτε σύστημα εξάτμισης
8. Η ετικέτα της φιάλης δειγματοληψίας προτείνεται να γράφεται εκ των προτέρων
9. Είναι πολύ σημαντικό να μην παραμένουν φυσαλίδες αέρα για να αποφευχθεί η απώλεια των πτητικών οργανικών ενώσεων. Επιβάλλεται έλεγχος για τυχόν φυσαλίδες με ελαφρά αναστροφή του φιαλιδίου. Εάν παρατηρηθεί ο σχηματισμός φυσαλίδων, το φιαλίδιο θα πρέπει να απορρίπτεται και να λαμβάνεται νέο δείγμα. Το φιαλίδιο δεν πρέπει να ανοίγεται για να πληρωθεί τυχόν υπερκείμενο κενό.
10. Εάν ένα δείγμα δεν μπορεί να ληφθεί χωρίς φυσαλίδες αέρα, τότε η παρουσία τους πρέπει να σημειωθεί στο φύλλο καταγραφής δεδομένων πεδίου και να ενημερωθεί το εργαστήριο
11. Η δειγματοληψία για τα φυτοφάρμακα είναι ίδια με τα παραπάνω στάδια 1-9, με τη διαφορά ότι δεν υπάρχει οξύ ως συντηρητικό στις φιάλες και οι φιάλες δεν γεμίζονται πλήρως. Συνιστάται να γίνει διήθηση των δειγμάτων αυτών στο πεδίο με τη χρήση γυάλινης σύριγγας και φίλτρο τύπου GF/F.
12. Όλα τα δείγματα πρέπει να ληφθούν εις διπλούν (2) διαδοχικά, ανά ξεχωριστή διαδικασία συντήρησης (π.χ. οξίνισης), δηλαδή ανά ομάδα οργανικών ενώσεων που θα προσδιοριστεί. Συνιστάται να ληφθεί επιπλέον και ένα (1) αντίδειγμα ανά ομάδα οργανικών ενώσεων.
13. Εις διπλούν (2) λαμβάνονται και τα ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΕΔΙΟΥ με την πλήρωση δοχείου δειγματοληψίας στο πεδίο με νερό ποιότητας VPBW/ pesticide-grade (το οποίο έχει προμηθευτεί από το εργαστήριο) ανά ομάδα οργανικών ενώσεων για την οποία συλλέγεται δείγμα
14. Τα δείγματα και ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΕΔΙΟΥ συνοδεύονται υποχρεωτικά από δύο (2) ΤΥΦΛΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ (τα οποία προμηθεύονται εκ των προτέρων από το εργαστήριο) ανά ομάδα οργανικών ενώσεων και δεν ανοίγονται κατά τη διάρκεια της μεταφοράς. Όλα τα τυφλά δείγματα μεταφέρονται στο ίδιο ψυγείο με τα δείγματα της αντίστοιχης ομάδας οργανικών ενώσεων.
15. Τα δείγματα (και τυφλά) φυλάσσονται στους 4°C σε ηλεκτρικό ψυγείο αυτοκινήτου ή φορητό ψυγείο με παγοκύστες. Συνιστάται να χρησιμοποιείται διαφορετικό ψυγείο ανά ομάδα οργανικών ενώσεων (π.χ. οργανικοί διαλύτες, φυτοφάρμακα).

16. Η μέγιστη επιτρεπτή διάρκεια συντήρησης στην ψύξη (4°C) πριν τον αναλυτικό προσδιορισμό των οργανικών ενώσεων με υγρή και αέρια χρωματογραφία είναι 14 ημέρες για τους οργανικούς διαλύτες (εφόσον προστεθεί συντηρητικό) και 7 ημέρες για τα φυτοφάρμακα και άλλους οργανικούς ρύπους (για διηθημένα δείγματα). Αν δεν πραγματοποιηθεί η διήθηση στο πεδίο, συνίσταται τα δείγματα να αποστέλλονται ή να μεταφέρονται στο εργαστήριο εντός 24 ωρών από την ημέρα της δειγματοληψίας.

# Εργασίες Υπαίθρου και Δειγματοληψίες Έργου

## ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΟΔΗΓΙΑΣ 2000/60/ΕΚ

### ΕΘΝΙΚΟ ΔΙΚΤΥΟ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ

## ΓΕΝΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

### ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ – ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ

#### 1. Προκαταρκτικές ενέργειες

Πριν από κάθε αποστολή συνεργείου για εργασίες υπαίθρου γίνονται εργασίες γραφείου για σχεδιασμό και προγραμματισμό των εργασιών. Το συνεργείο αποτελείται από τουλάχιστον 2 άτομα για λόγους, τόσο ασφαλείας όσο και βελτιστοποίησης των εργασιών του συνεργείου, όπως συλλογή δειγμάτων, χειρισμός οργάνων, οδήγηση κλπ.

Η διαδικασία SOP (standard operation procedure) τηρείται από όλα τα μέλη των συνεργείων. Σε περίπτωση που για μη προβλέψιμους λόγους δεν τηρείται, σημειώνεται στο έντυπο μετρήσεων ως παρατήρηση, με αναφορά στους λόγους που επέβαλλαν την μη τήρηση.

#### 2. Εξοπλισμός

- Το συνεργείο είναι υπεύθυνο να εξοπλιστεί με τα απαραίτητα και κατάλληλα όργανα ανάλογα με την περιοχή εργασιών και το είδος των σημείων υδροληψίας που θα γίνει η δειγματοληψία.
- Τα σταθμήμετρα (μήκος και είδος) επιλέγονται ανάλογα με τα βάθη που αναμένονται καθώς και το βαθμό δυσκολίας μέτρησης (ύπαρξη ή μη πιεζομέτρου κλπ). Γίνεται έλεγχος μπαταριών, κατάστασης ταινίας και εν γένει καλής λειτουργίας αυτών.
- Τα πιστοποιημένα όργανα μέτρησης φυσικοχημικών παραμέτρων (pH, Conductivity, DO, T) ελέγχονται και βαθμονομούνται σύμφωνα με τα εγχειρίδια τους. Σε περίπτωση αδυναμίας βαθμονόμησης καθαρίζεται η αντικαθίσταται ο αισθητήρας κατά περίπτωση και επαναλαμβάνεται η διαδικασία.
- Προμήθεια απαραίτητων χαρτών περιοχής εργασιών, καθώς και στοιχείων επικοινωνίας με τους κατά τόπους υπεύθυνους (ΔΕΥΑ, ιδιώτες κ.λπ.).
- Σε περίπτωση που θα χρειαστεί δειγματολήπτης, επιλέγεται το μέγεθος, το είδος και το υλικό κατασκευής αυτού ανάλογα με την μορφή, τη δυσκολία του σημείου υδροληψίας, το είδος δειγματοληψίας (οργανικά - ανόργανα), καθώς και το μήκος του σκοινιού που είναι αναγκαίο για το αναμενόμενο βάθος.
- Για τη μέτρηση παροχής πηγών επιλέγεται ο τρόπος μέτρησης (ογκομέτρηση ή μιλίσκος).
- Ογκομέτρηση. Ελέγχεται το δοχείο ογκομέτρησης και επαναβαθμονομείται. Ελέγχεται το χρονόμετρο για την καλή λειτουργία του.
- Μιλίσκος. Ανάλογα με την αναμενόμενη παροχή γίνεται επιλογή από τα είδη μιλίσκων που

υπάρχουν. Γίνεται έλεγχος για την καλή λειτουργία του, κατάσταση προπέλας, μπαταρίες κλπ.

- Υπολογίζεται ο αριθμός, το είδος και η χωρητικότητα των φιαλών δειγματοληψίας που θα χρειαστεί το συνεργείο και γίνεται προμήθεια αυτών με ένα δείκτη ασφαλείας +15% τουλάχιστον. Οι φιάλες θα πρέπει να είναι καινούργιες, κλειστές και απαλλαγμένες από μόλυνση – ρυπαντικό φορτίο. Εκτύπωση ετικετών φιαλών ανά συνεργείο. Έλεγχος καλής λειτουργίας του φορητού ψυγείου διατήρησης δειγμάτων.
- Προμήθεια των απαραίτητων υλικών για τη διήθηση των δειγμάτων όπως φίλτρων 0.45μm κλπ.
- Προμήθεια υλικών όπως σπρέι, εργαλειοθήκη εξοπλισμένη με τα κατάλληλα εργαλεία, αποστειρωμένα γάντια κλπ.
- Έλεγχος οχήματος και κατάστασης αυτού.
- Έλεγχος όλων των απαραίτητων εντύπων (εντολές κίνησης και μετακίνησης, καταγραφής μετρήσεων κλπ.).

## ΑΠΟΦΥΓΗ ΜΟΛΥΝΣΗΣ

### ΠΡΟΛΗΨΗ ΜΟΛΥΝΣΗΣ

1. Ιδιαίτερη προσπάθεια απαιτείται για να αποφευχθεί η επιμόλυνση των δειγμάτων και η μόλυνση του περιβάλλοντος κατά τη συλλογή δειγμάτων. Να μην εισάγονται αισθητήρες ή άλλα αντικείμενα στις φιάλες με υπάρχον δείγμα. Αν είναι απαραίτητο να εισαχθεί ένα αντικείμενο μέσα στο δοχείο ή δείγμα, διασφαλίζεται ότι το αντικείμενο είναι επαρκώς απολυμασμένο για τις ουσίες που θα αναλυθούν στο δείγμα. Ο εξοπλισμός και τα δοχεία δείγματος προστατεύονται από τυχαία μόλυνση.
2. Δείγματα που προορίζονται για ανάλυση διαφορετικών παραμέτρων ή στα οποία έχει προστεθεί οξύ ή άλλο συντηρητικό δείγματος, αποθηκεύονται ή/και συσκευάζονται σε διαφορετικά κιβώτια.
3. Τα αντιδραστήρια, όπως οξέα συντήρησης κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και μεταφοράς, είναι απαραίτητο να διαχωρίζονται, για να αποφευχθεί η επιμόλυνση των δειγμάτων.

### ΓΑΝΤΙΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Χρήση γαντιών προστασίας.

Τα γάντια έχουν διπλό σκοπό:

- Να προφυλάξουν το δειγματολήπτη από βλαβερές ουσίες που υπάρχουν στο δείγμα.
- Να μειώσουν τον κίνδυνο μόλυνσης του δείγματος από το δειγματολήπτη.

Γάντια προστασίας πρέπει να φοριούνται σε όλη τη διαδικασία δειγματοληψίας και μετρήσεων εκτός από τις περιπτώσεις που:

- Το δείγμα θεωρείται ως μη επικίνδυνο
- Τα δείγματα δεν θα αναλυθούν για ιχνοστοιχεία

- Το μέρος του εξοπλισμού δειγματοληψίας που χειρίζεται χωρίς γάντια δεν έρχεται σε επαφή με το δείγμα

Θα πρέπει να αποφεύγεται η επαφή των γαντιών δειγματοληψίας με το δείγμα ή με το εσωτερικό των φιαλών.

Προτιμάται τα γάντια που χρησιμοποιούνται να είναι μιας χρήσης και πάντα καινούργια.

Προτιμώνται γάντια από LATEX.

Σημειώνεται ότι ορισμένα υλικά μπορούν δυνητικά να διέλθουν μέσω ορισμένων τύπων γαντιών και να απορροφηθούν από το δέρμα. Πρέπει να συμβουλευέστε τα εγχειρίδια για τις χρήσεις και τα υλικά που πρέπει να διαχειρίζονται ορισμένοι τύποι γαντιών.

Η πούδρα στο εσωτερικό γαντιών μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη μόλυνση και δε συνιστάται, εκτός εάν μπορεί να αποδειχθεί ότι η πούδρα δεν επηρεάζει την ανάλυση του δείγματος.

Αν χρησιμοποιηθούν γάντια μιας χρήσης απορρίπτονται:

- Μετά από προκαταρκτικές δραστηριότητες
- Μετά τη συλλογή όλων των δειγμάτων σε ένα μόνο σημείο δειγματοληψίας
- Εάν σχιστεί ή έχει χρησιμοποιηθεί και έχει έρθει σε επαφή με εξαιρετικά βρώμικες ή πολύ μολυσμένες επιφάνειες.

## ΞΕΠΛΥΜΑ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΦΙΑΛΩΝ

Κατά τη διαδικασία συλλογής υδατικών δειγμάτων, ξεπλένεται ο εξοπλισμός συλλογής του δείγματος με ένα μέρος του νερού προς δειγματοληψία πριν από τη λήψη του δείγματος. Τα δοχεία δειγματοληψίας δεν χρειάζεται να ξεπλυθούν.

## ΜΗΧΑΝΟΚΙΝΗΤΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ

Ο μηχανοκίνητος εξοπλισμός σταθμεύει μακριά ή/και κατόντη από διαδικασίες μετρήσεων – δειγματοληψίας έτσι ώστε καύσιμα, ορυκτέλαια και καυσαέρια να μη μολύνουν το δείγμα.

## ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΥΠΟΓΕΙΟΥ ΝΕΡΟΥ

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ

#### 1. Γενικά

Οι προδιαγραφές SOP (Standard Operating Procedures) εφαρμόζονται για τη δειγματοληψία υπόγειου νερού. Είναι σχεδιασμένες έτσι ώστε να εξασφαλίσουν το αντιπροσωπευτικό του δείγματος σε σχέση με το υδατικό σώμα και ότι τα δείγματα δεν θα φθάσουν αλλοιωμένα ή μη σωστά συντηρημένα στο εργαστήριο ανάλυσης. Επίσης, εξασφαλίζουν ότι τα δείγματα δε μολύνονται στη διάρκεια της δειγματοληψίας.



## 2. Δειγματοληψία υπόγειου νερού

Υπόγειο νερό μπορεί να συλλεχθεί από διαφορετικά σημεία υδροληψίας (πηγές, φρέατα, γεωτρήσεις) με διαφορετικό βαθμό δυσκολίας της εργασίας. Στις πηγές το δείγμα είναι από τη φύση του σημείου υδροληψίας αντιπροσωπευτικό του υπόγειου νερού, γεγονός που δε συμβαίνει στα φρέατα και στις γεωτρήσεις, στα οποία πρέπει να αντληθεί ποσότητα νερού έτσι ώστε να γίνει αντιπροσωπευτική δειγματοληψία. Σε κάθε περίπτωση η διαδικασία είναι “επιθυμητή” και δεν αναιρεί την αξία της δειγματοληψίας αν για τεχνικούς λόγους ή για λόγους έλλειψης καταλληλότερων σημείων υδροληψίας δεν πραγματοποιηθεί κατά γράμμα. Η ποσότητα νερού που πρέπει να αντληθεί από τη γεώτρηση, έτσι ώστε να ληφθεί αντιπροσωπευτικό δείγμα αναφέρεται παρακάτω.

## Δειγματοληψία υπόγειου νερού

### Δειγματολήπτες

Η χρήση των δειγματοληπτών γίνεται συχνά σε φρέατα ή σε ανοικτές γεωτρήσεις, όπου δεν μπορεί με άντληση να ληφθεί δείγμα (απουσία αντλίας, αδυναμία εκκίνησης αντλίας κλπ.).

Το υλικό και ο τύπος του δειγματολήπτη καθώς και οι περιορισμοί στη χρήση του, ανάλογα με τις υπό ανάλυση ουσίες, καταγράφονται σε πίνακα στο παράρτημα. Ανοξειδωτο ατσάλι, τεφλόν, πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο είναι υλικά που είναι συμβατά με τις υπό ανάλυση ουσίες.

Για την αποφυγή μόλυνσης ο δειγματολήπτης πρέπει να είναι πάντα συσκευασμένος με χαρτί ή πλαστικό φύλλο έως τη δειγματοληψία. Ο χειρισμός του γίνεται από το σκοινί έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η έκθεση του εσωτερικού του σε ρυπαντικό φορτίο.

Το σκοινί του δειγματολήπτη είναι από υλικό αδρανές, όπως βαμβάκι, νάιλον ή ανοξειδωτο ατσάλι. Αποφεύγεται η επαφή του σκοινιού με το έδαφος και καθαρίζεται κάθε φορά, έτσι ώστε να μη μολύνει το επόμενο υδροσημείο.

## Μέτρηση στάθμης και υπολογισμός όγκου άντλησης

### Υπολογισμός στάθμης

- Η στάθμη μετρείται με πιστοποιημένα σταθμήμετρα, στα οποία η ταινία είναι σε καλή κατάσταση (όχι κομμένη, κολλημένη κλπ.) και με ευδιάκριτες τις ενδείξεις βάθους.
- Πριν τη διαδικασία μέτρησης ελέγχεται το όργανο για την καλή λειτουργία του.
- Σε κάθε υδροσημείο πρέπει από την πρώτη μέτρηση να έχει σημειωθεί με σπρέι το σημείο, από το οποίο γίνεται η μέτρηση, έτσι ώστε να είναι συγκρίσιμες οι μετρήσεις και να υποδεικνύεται το καταλληλότερο σημείο, ειδικά στις γεωτρήσεις με δυσκολία μέτρησης λόγω συστροφής καλωδίων κλπ.
- Αν δεν είναι σημειωμένο από προηγούμενη φορά, το συνεργείο σημειώνει το σημείο.
- Η μέτρηση της στάθμης αφορά «στάθμη ηρεμίας». Σε αντίθετη περίπτωση σημειώνεται στις παρατηρήσεις πως η στάθμη είναι δυναμική και σε περίπτωση ύπαρξης υδρομέτρου σημειώνεται και η παροχή άντλησης.

- Εφόσον υπάρχει απόσταση του εδάφους από το σημείο μέτρησης (h), μετριέται και σημειώνεται κάθε φορά στις παρατηρήσεις.
- Η μέτρηση γίνεται δύο φορές σε σημεία υδροληψίας που υπάρχουν αμφιβολίες για την ορθότητα ή και διαφέρει αρκετά από την αναμενόμενη.

*Σημειώνονται τα προαναφερθέντα στοιχεία στα αντίστοιχα πεδία του εντύπου μετρήσεων υπαίθρου με ανεξίτηλο στυλό.*

### Υπολογισμός όγκου άντλησης

- Μετά τη μέτρηση στάθμης γίνεται άντληση ποσότητας νερού από τη γεώτρηση ώστε να ακολουθήσει η δειγματοληψία. Παρατίθεται η ιδανική διαδικασία που πρέπει – εφόσον υπάρχουν τα τεχνικά μέσα – να τηρείται.
- Σε περίπτωση παρουσίας του ιδιοκτήτη της γεώτρησης, ο ίδιος τη βάζει σε λειτουργία. Σε περίπτωση απουσίας του, ΠΟΤΕ δεν ανοίγεται ο πίνακας ηλεκτροδότησης και δεν τίθεται σε λειτουργία η γεώτρηση χωρίς ενημέρωση του ιδιοκτήτη της.
- Υπολογίζεται ο όγκος του νερού που περιέχει η στήλη της γεώτρησης με τον τύπο  $V = \pi \times r^2 \times h$  όπου h=Ύψος στήλης νερού, r= Ακτίνα γεώτρησης,  $\pi=3,14$  και V=όγκος σε  $m^3$ .
- Πριν την πραγματοποίηση της δειγματοληψίας, αντλείται τουλάχιστον 2 φορές ο όγκος V (όπου υπάρχει αντλητικό συγκρότημα σε λειτουργία), έτσι ώστε να ληφθεί αντιπροσωπευτικό δείγμα του υδροφόρου. Η παροχή άντλησης υπολογίζεται είτε με υδρόμετρα, όπου υπάρχουν είτε με δοχείο σε συνδυασμό με χρονόμετρο.

### Δειγματοληψία

#### Δείκτες ρύπανσης

Το αντιπροσωπευτικό δείγμα διηθείται από ηθμό 0,45μm με τον κατάλληλο εξοπλισμό και αποθηκεύεται σε φιάλη 500ml. Λαμβάνεται μέριμνα να μην υπάρχει αέρας στην φιάλη μετά την πλήρωσή της. Επικολλάται η προεκτυπωμένη ετικέτα του δείγματος με τα στοιχεία του σημείου υδροληψίας και σημειώνεται ημερομηνία δειγματοληψίας. Το δείγμα τοποθετείται σε φορητό ψυγείο προφυλαγμένο από τον ήλιο. Στο τέλος των ημερήσιων εργασιών τα δείγματα αν είναι δυνατόν συσκευάζονται και αποστέλλονται στο εργαστήριο για ανάλυση. Σε περίπτωση που δεν είναι άμεσα εφικτό συντηρούνται σε ψυγείο (π.χ. νησιά, δυσπρόσιτες περιοχές κ.ά.).

#### Ιχνοστοιχεία

- Πληρώνονται 2 φιάλες 200ml και 100 ml για ανάλυση ιχνοστοιχείων και εξασθενούς χρωμίου αντίστοιχα
- Το αντιπροσωπευτικό δείγμα διηθείται από ηθμό 0,45μm με τον κατάλληλο εξοπλισμό και πληρώνονται πλαστικές φιάλες 100 και 200 ml

- Στη φιάλη των 200ml προστίθεται πυκνό Νιτρικό Οξύ έως το pH να έχει τιμή 1-2 (προσθήκη 2% οξέος), έτσι ώστε να συντηρηθεί το δείγμα
- Στη φιάλη των 100ml προστίθεται NaOH έως το pH να έχει τιμή μεγαλύτερη του 8 (ενδεικτικά προσθήκη 1 σταγόνας), έτσι ώστε να μπορέσει να συντηρηθεί για την ανάλυση του εξασθενούς χρωμίου

Τα δείγματα θα πρέπει να διατηρούνται σε χαμηλή θερμοκρασία έως την παράδοσή τους στο εργαστήριο και επίσης να γίνεται προσπάθεια ώστε αυτός ο χρόνος να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος.

## Μετρήσεις Φυσικο-Χημικών παραμέτρων

Τα όργανα μέτρησης πρέπει να είναι καθαρά και πλυμένα με απιονισμένο νερό πριν από κάθε μέτρηση. Κάθε μέρα ελέγχονται ή/και βαθμονομούνται ανάλογα με τη χρήση, το είδος των δειγμάτων και την παλαιότητα του αισθητήρα.

Η διαδικασία μέτρησης για όλες τις παραμέτρους που ακολουθούν, γίνεται σύμφωνα με τα εγχειρίδια των οργάνων που κάθε φορά χρησιμοποιούνται.

### pH

Η τιμή μετράται σύμφωνα με τις οδηγίες του εγχειριδίου του οργάνου, σε ειδικό δοχείο που έχει προηγουμένως ξεπλυθεί με το νερό που πρόκειται να μετρηθεί. Μετά το τέλος της μέτρησης πάντα ξεπλένεται ο αισθητήρας με απιονισμένο νερό και συμπληρώνεται KCl στο προστατευτικό της μεμβράνης, εφόσον χρειάζεται.

### Αγωγιμότητα

Σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή μετράται η τιμή της. Μετά το τέλος της μέτρησης πάντα ξεπλένεται το ηλεκτρόδιο με απιονισμένο νερό.

### O<sub>2</sub>

Μετράται η τιμή του σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Αν δεν είναι διαθέσιμη συσκευή flow-cell, κατά την διάρκεια της μέτρησης γίνεται ελαφρά ανάδευση με τον αισθητήρα μέσα στο δοχείο μέτρησης. Μετά το τέλος της μέτρησης πάντα ξεπλένεται ο αισθητήρας με απιονισμένο νερό.

### T (αέρα)

Μετράται η θερμοκρασία αέρα (σκιάς) με αναλογικό ή ηλεκτρονικό θερμόμετρο, ή με τον αισθητήρα των προαναφερόντων οργάνων πριν τη μέτρηση του δείγματος.

### T (νερού)

Μετράται η θερμοκρασία του νερού με τον αισθητήρα ενός από τα προαναφερόμενα όργανα μέτρησης.

Οι τιμές των μετρήσεων Φυσικοχημικών Παραμέτρων σημειώνονται σε πρότυπη φόρμα, η οποία φυλάσσεται στο αρχείο ως τεκμηρίωση.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- STANDARD OPERATING PROCEDURE FOR GROUND WATER SAMPLING, Environmental Measurement and Evaluation, EPA, 2003.
- 2014 DEP SOP, Florida Department of Environmental Protection, 2014.
- Water quality — Sampling, ELOT EN ISO 5667-11 , 1993.
- FIELD SAMPLING GUIDANCE DOCUMENT #1220 ,U.S.EPA
- GROUNDWATER MONITORING IN EUROPE, European Topic Centre on Inland Waters, EEA, 1996

### ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΚΤΥΟ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ

A/A	Παράμετρος	Πρότυπο	Εξοπλισμός	Όριο Ποσοτικοποίησης
1	pH	ΕΛΟΤ 658:1983	Εργαστηριακό Πεχάμετρο	---
2	Αγωγιμότητα – E.C.	ΕΛΟΤ EN 27888:1993	Εργαστηριακό Αγωγιμόμετρο	<5μS/cm
3	Χλωριούχα – Cl <sup>-</sup>	ISO2- 9297:1989	Συσκευή Αυτόματης τιτλοδότησης	<5mg/L
		ISO2- 10304-1:2007	Συσκευή Ιοντικής Χρωματογραφίας	<5mg/L
4	Θειικά – SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στη μέθοδο ASTM D516:2007	Φασματοφωτόμετρο	<5mg/L
		ISO2- 10304-1:2007	Συσκευή Ιοντικής Χρωματογραφίας	<5mg/L
5	Νιτρικά – NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στη μέθοδο DIN 38405 D9-1:2008	Φασματοφωτόμετρο	<1mg/L
		ISO2- 10304-1:2007	Συσκευή Ιοντικής Χρωματογραφίας	<5mg/L
6	Νιτρώδη – NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στη μέθοδο ΕΛΟΤ EN 26777:1993	Φασματοφωτόμετρο	<0.05mg/L
		ISO2- 10304-1:2007	Συσκευή Ιοντικής Χρωματογραφίας	<0.1mg/L
7	Αμμώνιο – NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στη μέθοδο DIN 38406-5:1983	Φασματοφωτόμετρο	<0.02mg/L
8	Μαγγάνιο – Mn	ASTM D5673:2003	ICP-MS	<5ppb
9	Χαλκός – Cu	ASTM D5673:2003	ICP-MS	<5ppb
10	Μόλυβδος – Pb	ASTM D5673:2003	ICP-MS	<5ppb
11	Κάδμιο – Cd	ASTM D5673:2003	ICP-MS	<1ppb
12	Νικέλιο – Ni	ASTM D5673:2003	ICP-MS	<5ppb
13	Αργίλιο – Al	ASTM D5673:2003	ICP-MS	<5ppb
14	Κοβάλτιο – Co	ASTM D5673:2003	ICP-MS	<5ppb
15	Αρσενικό – As	ASTM D5673:2003	ICP-MS	<5ppb
16	Υδράργυρος – Hg	ASTM D5673:2003	ICP-MS	<0.5ppb
17	Χρώμιο (ολικό) – Cr <sub>tot</sub>	ASTM D5673:2003	ICP-OES	<5ppb
18	Χρώμιο (εξασθενές) – Cr <sup>6+</sup>	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στη STANDARD METHODS 3500-Cr	Φασματοφωτόμετρο	<5ppb
		Εσωτερική μέθοδος βασισμένη στη μέθοδο U.S. EPA Method 218.6 and Dionex TechniCa2+I Note 26.1,2	Συσκευή Ιοντικής Χρωματογραφίας	<1ppb
19	Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (τριχλωροαιθυλένιο & τετραχλωροαιθυλένιο)	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη σε μέθοδο της EPA	GC-MSMS	---
20	Φυτοφάρμακα	Εσωτερική μέθοδος βασισμένη σε μέθοδο της EPA	GC-MSMS & LC-MSMS	---

## ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΝΕΡΟΥ

σύμφωνα με ΕΛΟΤ EN ISO 5667.03

Παράμετρος	Τύπος δοχείου	Τυπικός όγκος (ml) και μέθοδος γεμίσματος	Τεχνική συντήρησης	Μέγιστος προτεινόμενος χρόνος συντήρησης πριν από την ανάλυση
Αγωγιμότητα	Πλαστικό (PP, PTFE, PVC, PET) & Γυαλί	200 ML (γέμισμα του δοχείου μέχρι επάνω για τον αποκλεισμό του αέρα	Συντήρηση στους 1-5°C	Η ανάλυση κατά προτίμηση να εκτελείται επί τόπου ή στο εργαστήριο σε 24 ώρες
pH				
Αλκαλικότητα				
Θειϊκά	Πλαστικό (PP, PTFE, PVC, PET)	200ML	Συντήρηση στους 1-5°C	1 μήνας
Χλωριούχα				24 ώρες
Νιτρικά				
Νιτρώδη				
Αμμωνία				
Διαλυμένα μέταλλα				Σε pH<2 με προσθήκη 1% πυκνού HNO <sub>3</sub> (62%)
CR(VI)	Πλαστικό (PP, PTFE, PVC, PET)	100ML	Σε pH>8 με προσθήκη 1M NaOH (4%) & συντήρηση στους 1-4°C	24 ώρες
Χλωριωμένοι διαλύτες	Γυάλινα φιαλίδια με διάφραγμα από PTFE	100ML Γέμισμα του δοχείου μέχρι επάνω για τον αποκλεισμό του αέρα	Συντήρηση στους 1-5°C	24 ώρες
Φυτοφάρμακα, Οργανοχλωριωμένα Οργανοφωσφορικά και Οργανοαζωτούχα	Γυάλινες φιάλες (ξέπλυμα με διαλύτη και πώμα PTFE)	1000ML Μην ξεπλένετε το δοχείο με το δείγμα, επειδή τα στοιχεία παραμένουν στα τοιχώματα του δοχείου. Μην γεμίζετε εντελώς το δοχείο με το δείγμα	Συντήρηση στους 1-5°C	Ο χρόνος συντήρησης του εκχυλίσματος είναι 5 ημέρες