



Euroopa Liit
Euroopa Sotsiaalfond



Eesti tuleviku heaks

E-kursuse
„Keskkonna analüüs“
materjalid

Aine maht 3 EAP

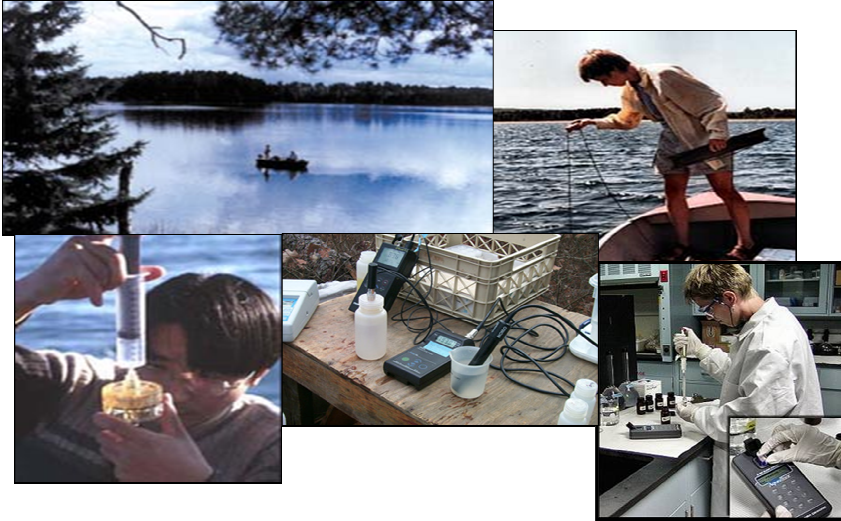
Siiri Velling
Tartu Ülikool 2011

Sisukord

1 Keskkonna analüüsi kasutusala ja vajalikkus	3
1.1 Veekogusse juhitava heitvee pH või ohtlike ainete sisalduse piirväärtused ...	4
1.2 Joogivee kvaliteedi- ja kontrollnõuded	6
1.3 Reostusnäitajad.....	7
1.4 Analüüsimeetodi valik.....	8
2 Proovid ja proovide võtmine	8
2.1 Veeproovid	9
2.2 Pinnase proovid	11
2.3 Õhuproovid.....	12
3 Tiitrimetria ja gravimetria	13
3.1 Tiitrimetria meetodid.....	13
3.2 Tiitrimise rakendusi.....	15
3.3 Gravimetria.....	16
4 Instrumentaalmeetodid. Spektrofotometria	17
4.1 UV-Vis spektroskoopia	17
4.2 IR spektroskoopia.....	20
4.3 Aatomspektroskoopia.....	20
4.4 Aatomabsorptsioonspektroskoopia (AAS).....	20
4.5 Aatomemissioonspektroskoopia (AES)	21
4.6 Aatom-massispektroskoopia	21
4.7 Röntgenfluorestsents spektroskoopia (XRF)	22
5 Kromatograafia	22
5.1 Gaaskromatograafia	24
5.2 Vedelikkromatograafia.....	24
5.3 Ioonkromatograafia	25
5.4 Ainete identifitseerimine mass-spektromeetriliselt.....	26
6 Keskkonnaproovide eripära: hapnikutarbel põhinevad meetodid	27
6.1 Ühendite degradeeruvus	27
6.2 Hapnikutarbe määramise meetodid.....	28
7 Mõõtemääramatus	30
7.1 Analüüsimeetodeid iseloomustavad näitajad	30
7.2 Meetodi suutlikkust iseloomustavad parameetrid	31
7.3 Mõõtmisvead.....	34
7.4 Kvaliteedi tagamine laboris.....	34
8 Videolõikude lingid	36

1 Keskkonna analüüsi kasutusala ja vajalikkus

Väga mitmekülgne valdkond:



Keskkonna proove on vaja analüüsida eelkõige keskkonnaseisundi kvantitatiivseks hindamiseks, selle kontrollimiseks ja montoorimiseks.

Keskkonna analüüsimine on vajalik nii poliitilistel, sotsiaalsetel kui majanduslikel põhjustel.

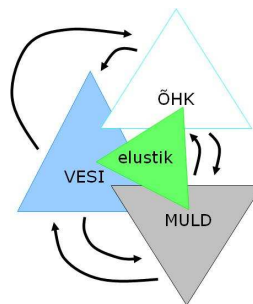
Keskkonnaseire peaesmärgiks on keskkonnaseisundi ja seda mõjutavade tegurite pidev plaanipärane jälgimine ehk

- 1) probleemide kindlakstegemine
- 2) probleemide vähendamine
- 3) kinnitamine, et probleem on vähendatud ja
- 4) kontrollabinõude täiustamine

Seejuures keskkonnaseisundi objektiivseks hindamiseks, täpseks analüüsimiseks ja vajalike mõõtmiste korrektseks läbiviimiseks on oluline kõigi osapoolte aktiivne omavaheline SUHTLEMINE.

Keskkonna analüüs võimaldab:

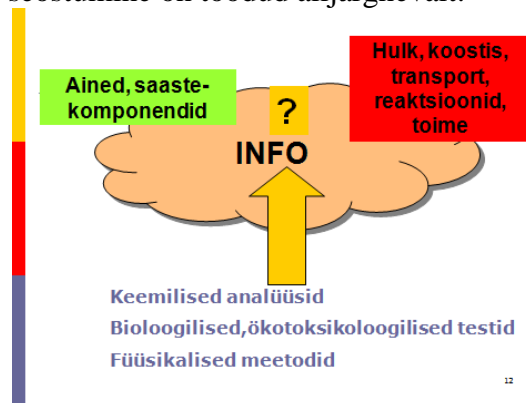
- OLEVIKKU kontrollida
- TULEVIKKU ennustada?
- MINEVIKKU uurida?



Seejuures tuleb arvesse võtta, et

Keskonna analüüsi valdkond hõlmab nii loodus- kui tehiskeskkonda, globaalseid keskkonnaprobleeme ja inimkeskkonnaga seotud küsimusi; õhu, vee ja pinnase analüüsi ning muidugi elusorganismidega ja nende elukeskkondadega seotud küsimusi.

Keskonna analüüsis uuritavad ühendid, analüüsimeetodid ja nende omavaheline seostumine on toodud alljärgnevalt:



Millised võivad igale indiviididel tunduda olulisimad keskkonna analüüsi objektid igapäevaelus? **JOOGIVESI** ja **pinnasevesi**.

Saasteainete piirmäärad on määratud seadusandlusega:

- ❑ Heitvee veekogusse või pinnasesse juhtimise kord (Vabariigi valitsuse 31.07.2001.a. määrus nr.269)
<https://www.riigiteataja.ee/akt/13290813>
- ❑ Heitvee veekogusse või pinnasesse juhtimise kord (Vabariigi valitsuse 31.07.2001.a. määrus nr.269)
<https://www.riigiteataja.ee/akt/13290813>
- ❑ Keskkonnatasude seadus (Riigikogu seadus, vastu võetud 07.12.2005)
<https://www.riigiteataja.ee/akt/969301>
- ❑ jne

1.1 Veekogusse juhitava heitvee pH või ohtlike ainete sisalduse piirväärtused

Reostusnäitaja (heitvee pH või ohtlikud ained)	Mõõtühik	Piirväärtus
Vesinikioonide minimaalne sisaldus vees, (pH _{min})	pH-ühik	6,0
Vesinikioonide maksimaalne sisaldus vees (pH _{max})	pH-ühik	9,0
Elavhõbeda sisaldus	mg/l	0,05
Hõbeda sisaldus	mg/l	0,2
Kaadmiumi sisaldus	mg/l	0,2
Üldkroomi sisaldus	mg/l	0,5
Kroomiühendite, Cr(VI) sisaldus	mg/l	0,1
Vase sisaldus	mg/l	2,0

Plii sisaldus	mg/l	0,5
Nikli sisaldus	mg/l	1,0
Tsingi sisaldus	mg/l	2,0
Tina sisaldus	mg/l	0,5
Antimoni sisaldus	mg/l	0,5
Fluori sisaldus	mg/l	3,0
Tsüaniidide sisaldus	mg/l	0,2
Arseeni sisaldus	mg/l	0,2
Adsorbeeritavate halogeenorgaaniliste ühendite (AOX) sisaldus	mg/l	1,0
Süsiniktetrakloriidi sisaldus	mg/l	1,5
DDT ja selle derivaatide sisaldus	µg/l	0,05
Pentaklorofenooli sisaldus	µg/l	0,2
Driinid sh: Aldriini sisaldus	µg/l	0,05
Dieldriini sisaldus	µg/l	0,05
Endriini sisaldus	µg/l	0,05
Isodriini sisaldus	mg/l	0,002
Heksaklorobenseeni sisaldus	µg/l	5
Heksaklorobutadieeni sisaldus	mg/l	1
Triklorometaani (kloroform) sisaldus	mg/l	1
1,2-dikloroetaani sisaldus	µg/l	3
Trikloroetüleeni sisaldus	mg/l	0,1
Tetrakloroetüleeni sisaldus (perkloroetüleen)	mg/l	0,1
Triklorobenseeni sisaldus (isomeeride summa)	mg/l	0,05
Heksaklorotsükloheksaani sisaldus	µg/l	1
Lindaani sisaldus	mg/l	2,0
Polükloreeritud bifenüülide, PCB sisaldus	µg/l	0,05
Polükloreeritud terfenüülide, PCT sisaldus	µg/l	0,05
Polüaromaatsete süsivesinike (PAH) sisaldus	mg/l	0,01

1.2 Joogivee kvaliteedi- ja kontrollnõuded

Mikrobioloogilised kvaliteedinäitajad

Mikrobioloogilised kvaliteedinäitajad ühisveevärgi, mahutite ja tsisternide kaudu edastatavas joogivees on järgmised:

Näitaja	Ühik	Piirsisaldus
<i>Escherichia coli</i>	PMÜ/100 ml	0
Enterokokid	PMÜ/100 ml	0

Mikrobioloogilised kvaliteedinäitajad pudelitesse või kanistritesse villitavas joogivees on järgmised:

Näitaja	Ühik	Piirsisaldus
<i>Escherichia coli</i>	PMÜ /250 ml	0
Enterokokid	PMÜ /250 ml	0
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	PMÜ /250 ml	0
Kolooniate arv 22 °C	PMÜ /ml	100
Kolooniate arv 37 °C	PMÜ /ml	20

PMÜ – pesa moodustav ühik

21

Keemilised kvaliteedinäitajad

Näitaja	Piirsisaldus	Ühik
Akrüülamiid	0,10	µg/l
Antimon	5,0	µg/l
Arseen	10	µg/l
Benseen	1,0	µg/l
Benso(a)püreen	0,010	µg/l
Boor	1,0	mg/l
Bromaat	10	µg/l
1,2-dikloroetaan	3,0	µg/l
Elavhõbe	1,0	µg/l
Epikloorhüdrin	0,10	µg/l
Fluoriid	1,5	mg/l
Kaadmium	5,0	µg/l
Kroom	50	µg/l
Nikkel	20	µg/l
Nitraat	50	mg/l
Nitrit	0,50	mg/l
Pestiidsidid	0,10	µg/l
Pestiidsidide summa	0,50	µg/l
Plii	10	µg/l
Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH)	0,10	µg/l
Seleen	10	µg/l
Tetrakloroeteen ja trikloroeteen	10	µg/l
Trihalometaanide summa	150	µg/l
Tsüaniid	50	µg/l
Vask	2,0	mg/l
Vinüülkloriid	0,50	µg/l

22

Indikaatorid

Radioloogilised näitajad

Näitaja	Piirsisaldus	Ühik
Alumiinium	200	µg/l
Ammoonium	0,50	mg/l
Elektrijuhtivus	2500	µS cm ⁻¹ , 20 °C
Jääkkloor	≥0,2 ja ≤0,5	mg/l
Jääkosoon	0,3	mg/l
Kloriid	250	mg/l
Mangaan	50	µg/l
Naatrium	200	mg/l
Oksüdeeritavus	5,0	mg/l O ₂
Orgaanilise süsiniku sisaldus (TOC)	Ilma ebatavaliste muutusteta	
Raud	200	µg/l
Sulfaat	250	mg/l
Vesinikioonide kontsentratsioon	≥6,5 ja ≤9,5	pH ühik
Hägusus	Tarbijale vastuvõetav, ebatavaliste muutusteta	NTU
Maitse	Tarbijale vastuvõetav, ebatavaliste muutusteta	
Löhn	Tarbijale vastuvõetav, ebatavaliste muutusteta	
Värvus	Tarbijale vastuvõetav, ebatavaliste muutusteta	
<i>Clostridium perfringens</i> (koos eostega) ¹	0	PMÜ/100ml
Kolooniate arv 22 °C	100	PMÜ /1 ml
Coli-laadsed bakterid	0	PMÜ /100 ml
Radioloogilised näitajad		
Tritium	100	Bq/l ²³
Efektiivdoos	0,10	mSv/aastas

1.3 Reostusnäitajad

▣ BIOKEEMILINE HAPNIKUTARVE BHT₇

Biokeemiline hapnikutarve võrdub hapniku hulgaga milligrammides, mis kulub 1 liitris vees oleva orgaanilise aine lagundamiseks mikroorganismide poolt kindlates katsetingimustes 7 ööpäeva jooksul

▣ KEEMILINE HAPNIKUTARBE KHT

Vee keemiliseks hapnikutarbeks nimetatakse hapniku hulka, mis kulub vees sisalduvate ainete keemiliseks oksüdeerimiseks (kindlates etteantud tingimustes)

▣ ÜLDFOSFOR

Üldfosfori all mõistetakse kõiki fosfori vorme, mis sisalduvad analüüsitavas proovis: mineraalset, polüfosfaatset ja orgaanilist fosforit

▣ ÜLDLÄMMASTIK

Üldlämmastiku all mõistetakse kõiki lämmastiku vorme, mis sisalduvad analüüsitavas proovis

▣ HELJUVAINED (heljum)

Vee heljuvaine sisaldus on selles sisalduvate tahkete osakeste mass proovi mahuhulga kohta, mis filtreerides jääb analüüsimetoodikas ettenähtud filtrile

▣ NAFTASAADUSED

Naftasaaduste all mõistetakse uuritavas proovis orgaaniliste lahustitega (heksaan jt.) väljaheksstraheeritud ja Al₂O₃ kolonni läbinud **mittepolaarsete** ühendite gruppi. Naftasaaduste hulka kuuluvad bensiidid, masuudid, diiselkütused, määrdeõlid jne.

▣ POLAARSED SÜSIVESINIKUD (rasvad)

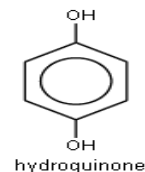
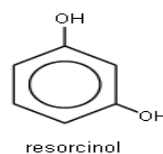
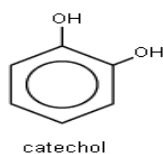
Veeproovi ekstraheerimisel orgaanilise lahustiga saadakse ekstraheerunud ainete hulk, mille edasine lahutamine toimub Al₂O₃ kolonni abil.

Sellisel lahutamisel saadakse mittepolaarsed (naftaproduktid) ja polaarsed ühendid (rasvad). Naftaproduktid läbivad kolonni, rasvad mitte.

▣ FENOOLID

Tavaliselt piirduakse fenoolse reostuse hindamisel **ühealuseliste**, nn. **veeauruga destilleeruvate, fenoolide** sisalduse määramisega

Eesti põlevkivitööstuse tingitud fenoolse reostuse põhjustavad suuremas osas mittelenduvad **kahealuselised resortsiinitüüpi fenoolid**



□ AOX

Adsorbeeritavad halogeenorgaanilised ühendid

Aktiivsöel adsorbeeruvates orgaanilistes ühendites sisalduvat halogeenide hulka iseloomustav suurus; väljendatakse kloori sisaldusena

□ TOC orgaaniline süsinik

Orgaanilise süsiniku koguhulk proovis

1.4 Analüüsimeetodi valik

1. Millised on uuritavate komponentide määratavad kontsentratsioonid?
2. Milline täpsus on nõutav?
3. Milline on proovi koostis? Milliseid teisi aineid proovis leidub?
4. Millised on proovi keemilised ja füüsikalised omadused? Kui palju proove tuleb analüüsida?

Analüütilise probleemi püstitamine!

Ei ole olemas „universaalset“ kriteeriumit meetodi valimiseks!

2 Proovid ja proovide võtmine

EESMÄRK

Mida tahetakse teada?

Mida analüüsida?
Kust proovid võtta?

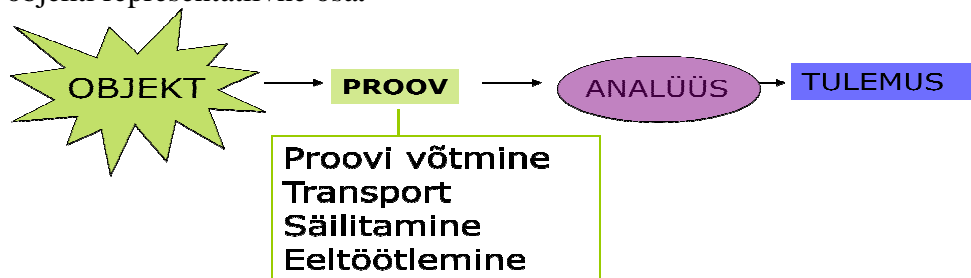
sobiva proovivõtu meetodi
ja analüüsimeetodi valik



Proovivõtu eesmärgid:

- Kirjeldamine
- Kindlaksmääratud piiride järelvalve
- Kontroll
- Eriotstarbelised proovid

Proovi võtmine on osa **analüütilisest protsessist**. Proov peab olema analüüsitava objekti representatiivne osa.



Proov tuleb võtta nii, et see täidaks uurimise eesmärgi ja vastaks planeeritavate analüüsimeetoditega esitatavatele nõudmistele.

Proovivõtmise probleemid:

- objekti omaduste muutumine ajas ja ruumis
- heterogeensed, keerukad süsteemid
- uuritavaid parameetreid sageli palju, madalad kontsentratsioonid

Proovi võtmine peab tagama:

- Objekti omaduste esindatuse proovis
- Proovi vastavuse analüüsi nõuetele
- Proovi koostise muutumatuse proovivõtu ja analüüsi alustamise vahelisel ajal

Enne proovide **võtmist** vaja teada:

- Milliseid analüüse on tarvis teostada
- Proovivõtu sagedus
- Proovide arv
- Proovivõtu koht
- Proovi suurus
- Proovinõud
- Proovide säilitamise tingimused

Proovivõtu koha ja aja valik:

1. Tõenäosuslik, statistikale põhinev
2. Kogemustele põhinev lähtuvalt: teadaolevast informatsioonist
eelnevatest kogemustest
uuritavast objektist
uuritavate komponentide allikast
3. Kombinatsioon eelmistest.

Mitu proovi? $N = 4 \left(\frac{S}{xd} \right)^2$, kus

S – aritm. keskmise standardhälve

- aritmeetilise keskmise väärtus

d – lubatud mõõtemääramatus, kui nt 20%, siis d=0,2

2.1 Veeproovid

Prooviliigid

- Ühekordne proov (**punktproov**) - korraga võetakse analüüsimiseks vajalik kogus
- Keskmistatud proovid (liitproov)

Ajas keskmistatud proov

võetakse kindla ajavahemiku järel ühesuguse mahuga ühekordseid proove ja segatakse kokku

Vooluhulgaga proportsionaalne proov

võetakse samast proovivõtukohest kindla ajavahemiku järel vooluhulgaga proportsionaalsed kogused ja segatakse kokku

Ruumiliselt keskmistatud proov

võetakse lühikese ajavahemiku vältel ühesuguse mahuga ühekordseid proove reostunud veekogu erinevatest kohtadest ja sügavustelt ja segatakse kokku

1. Proovivõtu koht

- a. vastavalt eesmärgile ja objekti iseloomule
- b. kergesti ligipääsetav
- c. proovide võtmine ühest ja samast kohast
- d. pinnaveekogust tavaliselt 30 cm allpool veepinda
- e. vooluveest võetakse proov hästisegunenud veest (kõige tugevama vooluga kohast)

! mitte võtta kohtadest, mis ei ole tüüpilised antud veekogule

2. Proovivõtu sagedus

3. Proovi maht

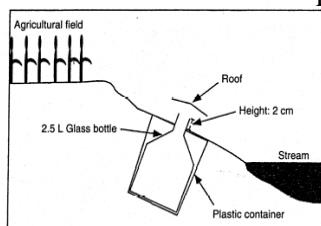
- a. Määratavate komponentide hulk
- b. Uurimismeetodid, analüüsimeetodid

4. Proovipudelid

- a. sõltuvalt määratavatest komponentidest
- b. laboris pestud ja markeeritud
- c. enne proovi võtmist loputatakse prooviks võetava veega (*v.a. naftaproduktid, õlide, rasvad jms analüüs*)
- d. tavaliselt täidetakse ääreni.

5. Proovivõtuseadmed

- a. Spetsiaalsed proovivõtjad
- b. Automaatproovivõtjad



Vooluhulga mõõtmine

Seadmed : elektromagnetilised andurid (kiirusveearvestid)

- ✓ Mahuline meetod - vabalt langev veejuga, teadaoleva ruumalaga anum ja stopper: mõõdetakse anuma täitumiseks kuluv aeg
- ✓ Voolu ristlõikepindala ja voolukiiruse meetod - ristlõiget läbiv vooluhulk $Q = S \times v_{\text{kesk}}$
Selleks on vaja määrata voolu ristlõike pindala ja mõõta voolukiirus (märkained, hüdroloogiline tiivik)
- ✓ Vooluhulga (kaudne) hindamine

Proovivõtmise vead

- Osaproovide hulk ei ole piisav
- Proovivõtu protseduurist põhjustatult osakeste sadenemine, ainete lendumine
- Proovi muutumine enne analüüsi (biodegradatsioon, adsorptsioon).

Proovide konserveerimine ja säilitamine

- Proovid peavad olema võimalikult värsked
- Soovitav on vältida proovide konserveerimist
- Konserveerimata proovi analüüsi tuleb alustada üldjuhul 24 tunni jooksul
- Konserveerimine – et säilitada proovi omadused ja määratavate ainete sisaldused muutumatutena võimalikult pika aja jooksul.

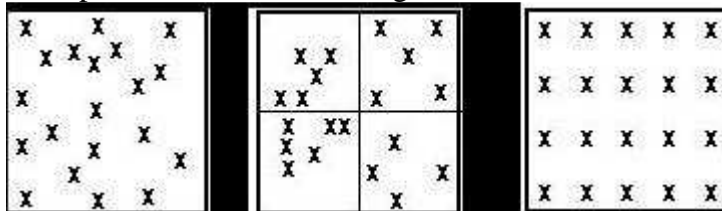
Lisaks proovide transportimisel vältida proovide soojenemist või külmumist ning hoida neid pimedas.

2.2 Pinnase proovid



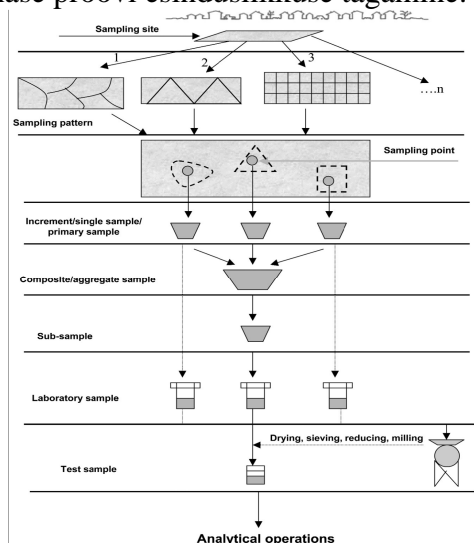
Pinnase proovide võtmisel tuleb silmas pidada, et

- iga proov peaks iseloomustama ühte maa-ala tüüpi
- kindlalt sügavuselt (kännikiht)
- erinevad kihid eraldi
- keskmine proov saadakse üksikproovide liitmisel
- üksikproovide võtmine üle kogu uuritava ala



- proovi hulk sõltub osakeste suurusest

Pinnase proovi esinduslikkuse tagamine:



Terminology in soil sampling (IUPAC Recommendations 2005)

Pinnase proovide **eeltöötlemine** võib hõlmata mitmeid etappe:

- Pesemine
- Kuivatamine
- Purustamine/homogeniseerimine
- Ekstraheerimine
 - o solventekstraktsioon – neutraalsed orgaanilised ühendid
 - o tuhastamine ja lahustamine – elemendiline koostis
 - o vesilahustes ekstraheerimine – ionide analüüs

Probleeme:

Üldine pestitsiididega saastatus ja kontrollproov

Sisemine standard

Võrdlusmaterjal

2.3 Õhuproovid

Õhuproovide võtmisel tuleb silmas pidada analüüsi eesmärke, millest tulenevalt võib olla vajalik:

- ✓ ühe spetsiifilise aine kogumine
- ✓ mitmete ainete kogumine või
- ✓ osakeste analüüsiks proovi võtmine.

Õhuproovide analüütiliste meetoditena võib nimetada:

- ✓ gaaside absorptsiooni vedelikes (spets.reagendid)
- ✓ ainete adsorptsiooni tahketel sorbentidel (passiivsed või aktiivsed proovivõtuseadmed) ja
- ✓ osakeste filtreerimist.

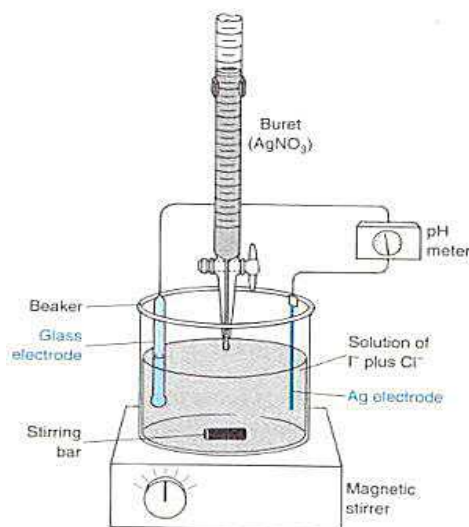
Tagasitiitrimine - kui reaktsioon aeglane ja tiitrimise lõpp-punkti on raske määrata, siis

- lisatakse titrant liias ja
- titrandi liig määratakse tiitrimisel teise reagentiga.

Asendustiitrimine

- Proov peab sisaldama tugevamat kompleksimoodustajat
- Proovi tiitritakse titrandi ja nõrgema kompleksimoodustaja reaktsiooni produktiga
- Leitakse eralduva nõrgema kompleksimoodustaja hulk

Potentsiomeetriline tiitrimine

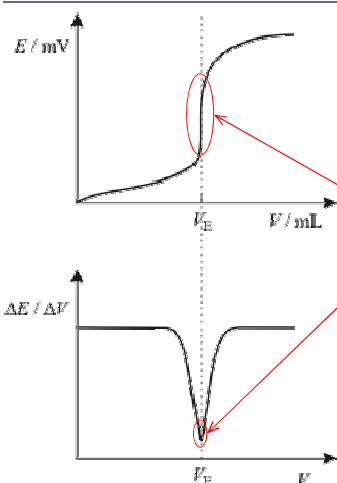


- ✓ indikaator- ja võrdluselektroodi vaheline potentsiaali muutus sõltub lisatud titrandi ruumalast

- ✓ täpne
- ✓ saab töötada hägustes lahustes
- ✓ ei ole väga selektiivne (määratud reaktsiooni selektiivsusega)
- ✓ töömahukas
- ✓ aeglane

<http://www.postech.ac.kr/class/chem241/0129-1.jpg>

Potentsiomeetrilise tiitrimise tulemuste arvutamine



Potentsiomeetriline

V_E – ekvivalentpunktile vastav ruumala

maksimaalne potentsiaali muutus

1. järku tuletis $\Delta E / \Delta V$ ($\Delta pH / \Delta ml$)
2. järku tuletis $\Delta^2 E / \Delta V^2$ – signaali muutumise kiirus; tiitrimise lõpp-punkt on null-punkt (märgi muutumise alas)

13

http://en.wikipedia.org/wiki/Potentiometric_titration

3.2 Tiitrimise rakendus

- Hape-alus tiitrimine, mida kasutatakse leelisuse määramiseks
leelisus näitab hapet neutraliseerivate osakeste hulka proovis ehk nende ainete hulka vees, mis reageerivad H^+ ioonidega
 - Fenoolftaleiinne – kuni pH 8,3-ni (indikaator ff)
 - Üldleelisus – kuni pH 4,3-ni (indikaator mü)

- Sadestustiitrimine

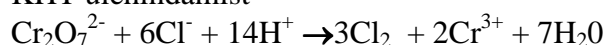
Näiteks kloriidide määramiseks: $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl (t)$ (titrant on $AgNO_3$)

- Redokstiitrimine

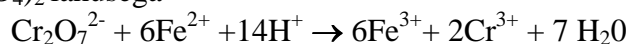
KHT määramine : Orgaaniline aine+ oksüdeerija $CO_2 + H_2O$



$HgSO_4$ kasutatakse kloriidide sadestamiseks, et vältida KHT ülehindamist



Analüüsi jätkatakse reageerimata $K_2Cr_2O_7$ hulga määramisega tiitrimetriilselt Mohri soola $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ lahusega



heleroheline

punakaspruun

ja kulunud $K_2Cr_2O_7$ hulk arvutatakse ümber hapniku hulgaks (mg/l).

- Pergmanganomeetriline tiitrimine

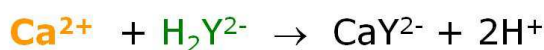
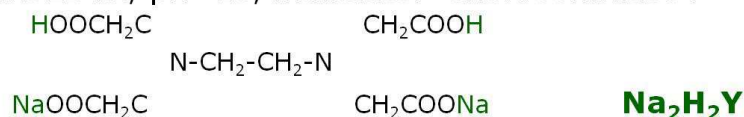
Määratakse $C_2O_4^{2-}$, NO_2^- , H_2O_2 jt. redutseerijate sisaldust looduslikus vees, s.o hapnikutarvet

Väga happelises keskkonnas: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{+2} + 4H_2O$

- Kompleksonomeetriline tiitrimine

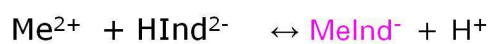
Näiteks üldkareduse (Ca^{2+} , Mg^{2+}) määramine

titrant EDTA, pH=10, indikaator eriokroommust T



Me kompleks indikaatoriga peab olema nõrgem Me kompleksist EDTA-ga

Seejuures muudab ligandi omadustega indikaator eriokroom-must värvi:



3.3 Gravimeetria

Gravimeetiline analüüs sobib uuritava aine suhteliselt suuremate kontsentratsioonide analüüsiks. Meetodile on iseloomulikud vähesed nõudmised aparatuurile (ahi, kaalud). Kiire meetod, kui ei ole tegemist suure hulga proovidega

Mõõtmisprotseduuriks on KAALUMINE

Sadestamismeetod

Uuritav komponent viiakse sademe koostisesse

SADE: filtreerimine

pesemine

kuivatamine

kaalumine

Sademe omadused: rasklahustuv
hästi filtreeruv
stabiilne
kindla keemilise koostisega.



Nõuded sademele ja sadestusreaktiivile:

- kaaluvorm kindla koostisega
- sadestusreaktiiv võimalikult selektiivne
- sade olgu filtreeritav ja pestav
 - sademe kristallid suured
- sade vähelahustuv
- kaaluvorm stabiilne
 - ebastabiilseks võib nt muuta reageerimine õhuhapnikuga

Sademe teke kulgeb kahe protsessi summana:

-sadenemistsentrite teke

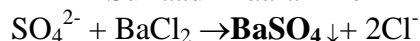
-sademeosakeste kasv

Suurekristallilise sademe saamiseks peaks sademeosakeste kasv olema domineerivaks protsessiks, seda võib soodustada

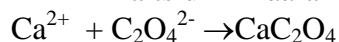
- kõrge temperatuur
- reaktiivi konts madal, lisada aeglaselt
- võib aidata pH reguleerimine.

Rakendusi

✓ Sulfaadi määramine



✓ Kaltsiumi määramine



Saadus filtreeritakse, pestakse, kuumutatakse:

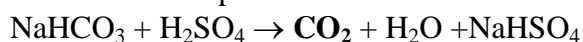


✓ Aurustusmeetod niiskusesisalduse määramiseks

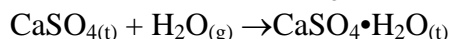
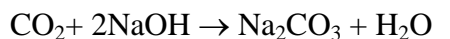
Erinevad aurustusmeetodid:

*otsesed - lendunud analüüt püütakse kinni ja kaalutakse

*kaudsed – määratakse proovi massi vähenemist



Analüüt kogutakse ja kaalutakse:



Ebasoovitatav nähtus on **kaasadenemine**, kus ained, mis peaks sadestustingimustel lahustuma, sadenevad koos analüüdiga kaasa. Selle tulemusena võivad

- moodustuda segakristallid
- ained adsorbeeruda sademe osakese pinnal ja
- võib esineda mehaanilist kaasahaaramist.

4 Instrumentaalmeetodid. Spektrofotomeetria

Spektrofotomeetria saab klassifitseerida erinevate omaduste järgi, näiteks

- ✓ Vastasmõju järgi:
 - kiirgusspektroskoopia - kiirguse ja aine vastasmõju uurimine
 - mass-spektromeetria – laetud osakeste ja elektromagnetvälja vastasmõju
- ✓ Uurimisobjektidest tulenevalt:

Molekulspektroskoopia

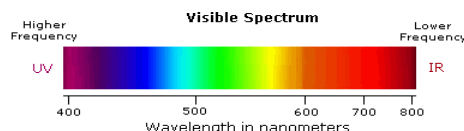
Aatomspektroskoopia

Kiirgusspektroskoopias kasutatavad meetodid ja vastavad lainepikkused:

- Röntgenspektroskoopia 0,01-10 nm
- UV-Vis spektroskoopia (10-) 180-800 nm
- Lähi-infrapunane (NIR) 800-2500 nm
- Infrapunane (IR) 800 nm- 300 µm
- Raadiospektroskoopia al. mõni cm

4.1 UV-Vis spektroskoopia

Spektrofotomeetria, kolorimeetria, fotomeetria



Molekulaarne absorptsioonspektroskoopia

- Mõõdetakse aine poolt neelatud ultraviolet või nähtava valguse intensiivsust
- Neeldumise intensiivsuse järgi saab määrata aine hulka, maksimumi kuju järgi põhimõtteliselt identifitseerida

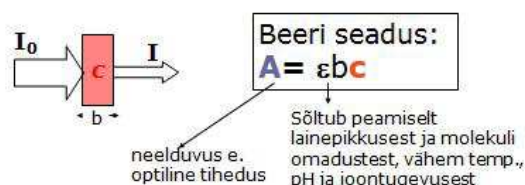
UV kiirguse 100...400 nm

Nähtava valguse 400...800 nm

Võivad olla ühes masinas koos !

Lähi-infrapunase kiirguse 800...2500 nm spektrialas

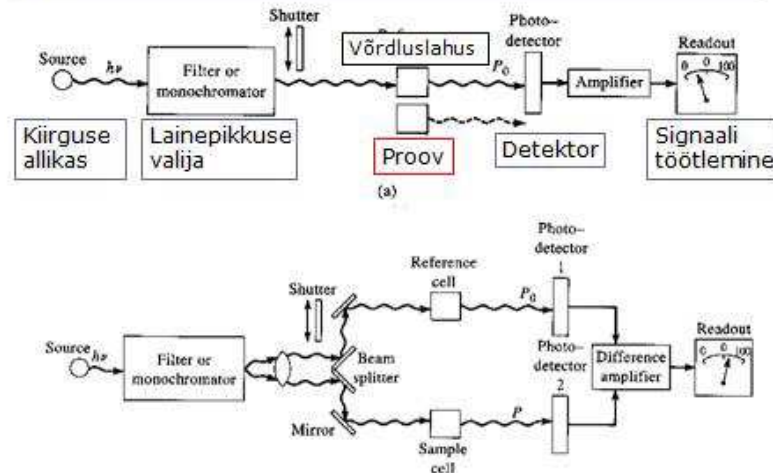
□ neeldunud kiirguse hulk sobival lainepikkusel on võrdeline analüüsitava aine kontsentratsiooniga



$$A = \log(I_0/I)$$

$$T = I/I_0$$

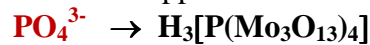
Spektrofotomeetrite skeeme:



Rakendusi

- Fosfaationide (PO_4^{3-}) kontsentratsiooni määramine

Proovile lisatakse ammoniummolüdaadi $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$
 kaaliumantimontartraadi $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$
 askorbiinhappe lahus

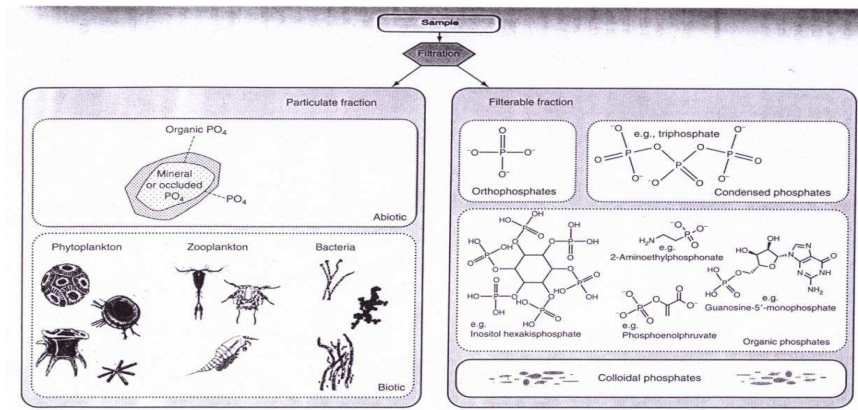


+ askorbiinhape \rightarrow molübdeensinine

Möödetakse lainepikkusel 880 nm, standardlahused valmistatakse KH_2PO_4 lahusest.

Võimalikud segavad mõjud

Happelises keskkonnas võivad lahustunud fosfororgaanilised ühendid ja kolloidselt seotud fosfaadid laguneda lahustunud fosfaatideks põhjustades tulemuse ülehindamist.



- Üldfosfori määramine

Lisatakse $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ happeline lahus, keedetakse. Seejärel määratakse fosfaationide kontsentratsioon.

- Ammooniumlämmastiku määramine

- Nessleri meetod ($20\mu\text{g}/\text{l}$ - $5\text{mg}/\text{l}$ $\text{NH}_4\text{-N}$)
 $2\text{HgI}_4^{2-} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3 + \text{NH}_4\text{I} + 4\text{I}^-$
 aluselises keskkonnas, $\lambda=425$ nm

- Fenolaatmeetod (indofenoolmeetod) ($10\mu\text{g/l} - 5\text{mg/l NH}_4\text{-N}$)
Reaktsioon fenooliga hüpokloriti juuresolekul, mille tulemusena tekib bensokinoonkloramiin ja selle reageerimisel klooriga indofenoolsinine
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_3 + \text{ClO}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{bensokinoonkloramiin} \rightarrow \text{indofenoolsinine}$

$\lambda=640 \text{ nm}$

○ **Nitritlämmastiku määramine**

- Griss'i reaktiiviga



$\lambda=540 \text{ nm}$

○ **Nitraatlämmastiku määramine**

- Näiteks salitsülaatmeetod Na-salitsülaadi juuresolekul, $\lambda=415 \text{ nm}$.
- Redutseerimisega Cd-kolonnis (fotol) NO_2^- iooniks, mida määratakse spektrofotomeetriliselt



○ **Kjeldahl lämmastiku analüüs**

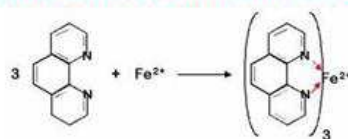
- Keetmine väävelhappega
Org.aine (C, H, N) $\rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- NH_3 destillatsioon HCl standardlahusesse
 $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$
- Reageerimata HCl tiitrimine
 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$



○ **Raua spektrofotomeetriline analüüs**

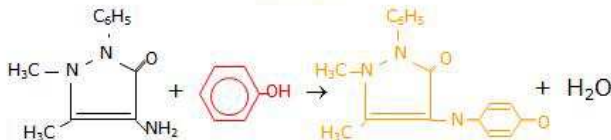
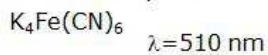
- Fenantroliinmeetod ($0,02-2 \text{ mg/l}$)
Proov + HCl, keedetakse $\rightarrow \text{Fe}^{3+}$
Lisatakse HONH_3Cl $\rightarrow \text{Fe}^{2+}$
Lisatakse o-fenantroliin (pH=3) \rightarrow
raud-fenantroliinkompleks

$\lambda=510 \text{ nm}$



○ **Fenooli, fenooli derivaatide (fenooli indeks) analüüs**

- Destillatsioon
- pH=10 (pH=8)
- 4-aminoantipüriin



4.2 IR spektroskoopia

Orgaaniliste ainete identifitseerimiseks ja ka kvantitatiivseks määramiseks

- ✓ Mõõdetakse analüüdi poolt neelatud infrapunase kiirguse intensiivsust, molekulide neeldumisspektrid
- ✓ Neeldumise intensiivsuse järgi saab määrata aine hulka, maksimumi kuju järgi identifitseerida

IR spektrialas $4000 \dots 400 \text{ cm}^{-1}$

4.3 Aatomspektroskoopia

Metallide määramiseks

Aatomspektroskoopia:

- Annab informatsiooni aatomite iseloomust ja kontsentratsioonist
- Kõik järgnevad aatomspektroskoopia meetodid on elementide määramise meetodid!

Ühendeid saab määrata vaid neis sisalduvate elementide kaudu

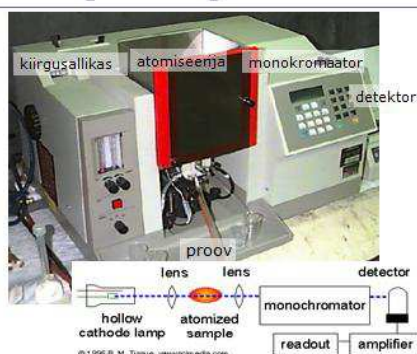
- ✓ Aatomabsorptsioonspektroskoopia **AAS**
elemendi aatomeid määratakse analüüsides nende poolt neelatava kiirguse intensiivsust.
- ✓ Aatomemissioonspektroskoopia **AES**
elemendi aatomeid määratakse analüüsides nende poolt kiiratava kiirguse intensiivsust.
- ✓ Röntgenfluorestsents-spektromeetria **XRF**
elemendi aatomeid määratakse registreerides nende poolt neelatav ristsuunalise fluorestsentskiirguse intensiivsust.
- ✓ Aatom-mass-spektromeetria **ICP-MS**
elemendi aatomeid määratakse mass-spektromeetriselt.

4.4 Aatomabsorptsioonspektroskoopia (AAS)

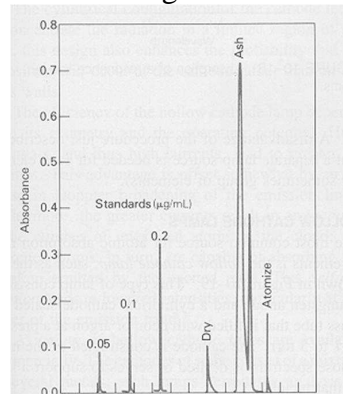
Iga elemendi aatomid neelavad mingitel kindlatel lainepikkustel kiirgust - neeldumisspektroskoopia

Analüüsitava proov tuleb atomiseerida näiteks leegis, grafiitküvetis või külmaauruga.

Aatomabsorptsioonspektromeeter



Pb analüüs grafiitküvetis AAS-ga



Kvantitatiivseks analüüsiks rakendatakse Beeri seadust, kuigi tulemuste lineaarsus võib esineda kitsas kontsentratsioonivahemikus. Lisaks on muutuvate parameetrite arv küllalt suur, mistõttu tasub kalibreerimisgraafikut sageli teha.

AAS segavad mõjud

- ✓ Spektraalsed häired – muud leegis olevad osakesed neelduvad
Spektraaljooned võivad kattuda või on neeldumisjooned liiga laiad
- ✓ Keemilised – leegis esinevad tasakaalud, mõni aatom võib leegis minna muusse vormi (nt ioniseerub või mood. oksiidi)

Vastu aitab:

tööparameetrite varieerimine, spektrokeemilised puhvrid : vabastavad agendid
kaitsvad agendid
ionisatsioonisupressorid

AAS rakendusi

- Tavaline metallanalüüs
- Mineraalide analüüs
- Suurte sisaldustega bioloogilised proovid
- Elementide jälgede analüüs – elektrotermiline AAS, kus lahust kuumutatakse grafiitküvetis, siis tõstetakse kiiresti temperatuur väga kõrgeks, aine aurustub ja atomiseerub

4.5 Aatomemissioonspektroskoopia (AES)

Aatomid ergastatakse kõrgel temperatuuril. registreeritakse aatomite poolt emiteeritud kiirgust, lainepikkused on UV-Vis spektrialas.

Atomiseerimiseks :

- leek (1700-3200K) stabiilne
- elektrikaar (4000-5000 K) ebastabiilne
- elektrisäde (40 000 K) ebastabiilne
- plasma (6000-8000 K) stabiilne

4.6 Aatom-massispektroskoopia

Induktiivseotud plasmas tekitatakse ioonid, mis kantakse spetsiaalse liidesega massi-spektromeetrisse ja eraldatakse.

ICP-MS

Hea: väga madalad avastasmispiirid
võimalik peagu kõik elemendid korraga määrata

4.7 Röntgenfluorestsents spektroskoopia (XRF)

Röntgenkiirguse neeldumisel tekivad ergastatud ioonid, seejuures elektronid lahkuvad sisekihtidest ja mõni kõrgema kihi elektron langeb vakantsele kohale siseringis ning vabanev energia eraldub kiirgusena.

Röntgenfluorestsents spektroskoopia:

- on elementanalüüs
- sobib kvalitatiivseks analüüsiks - erinevatel elementidel on erinevate energiatega emissioonijooned
- Fluorestsentskiirguse intensiivsus on proportsionaalne kiirgava elemendi aatomite hulgaga proovis – kvantitatiivseks analüüsiks sobib siiski sobivate standardite olemasolul.

5 Kromatograafia

Ainete **segu üksikkomponentideks** lahutamise meetod, ainete segude analüüsi meetod ning meetod orgaaniliste ainete analüüsiks keskkonnaproovides.

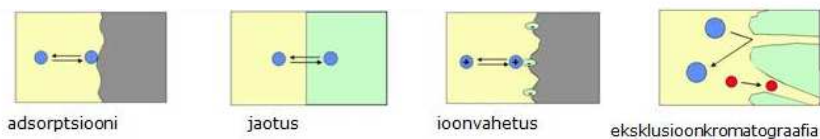
Komponentide eraldamine segust põhineb nende erineval jaotumisel **liikuva ehk mobiilse ja liikumatu ehk statsionaarse** faasi vahel.

Kromatograafia eelised:

- ✓ korraga (ühe mõõtmisega) saab määrata paljusid komponente proovis
- ✓ liikuva faasi ja kolonnide varieerimisega saab ühe ja sama aparatuuriga analüüsida erinevat tüüpi ühendeid
- ✓ määramine toimub peale komponentide eraldamist.

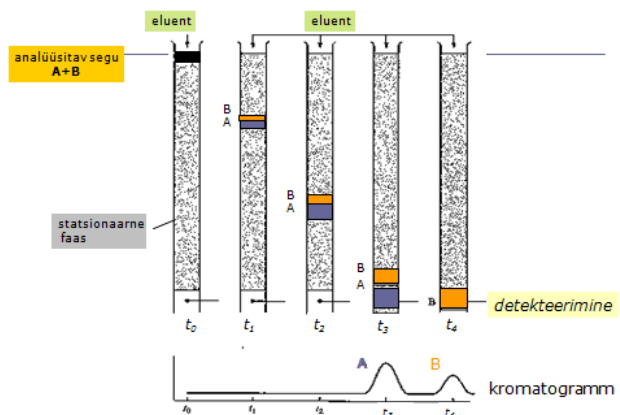
Kromatograafia liigid:

- Liikuva faasi järgi: gaasikromatograafia ja vedelikkromatograafia
- Tehnilise teostuse järgi: kolonn-kromatograafia ja planaarkromatograafia
- Vastasmõju järgi



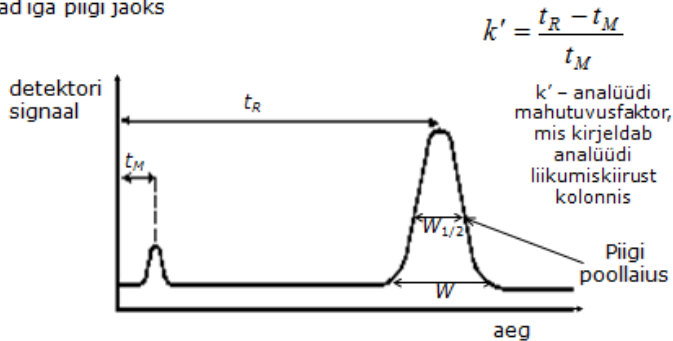
Kromatograafilise analüüsi põhimõte

- Proov sisestatakse kolonni ühes otsas
- Liikuv faas kannab proovi läbi kolonni
- Osakesed jaotuvad palju kordi liikuva ja kolonnis oleva statsionaarse faasi vahel
- Need proovi komponendid, mis interakteeruvad statsionaarse faasiga tugevamini väljuvad kolonnist hiljem kui need, mis interakteeruvad nõrgemini
- Teatud aja möödumisel kõik proovi komponendid on üksteisest lahutunud ja jõuavad erinevatel ajamomentidel kolonni teise otsa, kus nad detekteeritakse
- Saadud detektori signaali funktsioonina analüüsiks kulunud ajast nimetatakse kromatogrammiks



Kromatograafia parameetrid

...leitavad iga piigi jaoks



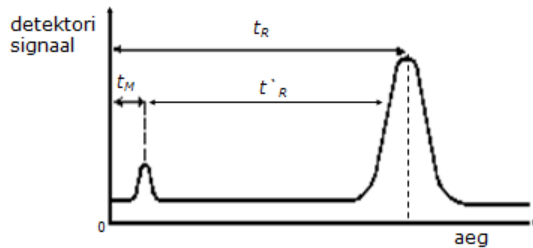
$$N = \frac{5,55 t_R^2}{w_{1/2}^2}$$

N- kolonni teoreetiliste taldrikute arv, mis vastab tasakaalude arvule. Seda saab hinnata ret. aja ja piigi poollaiuse abil

Retentsiooni aeg

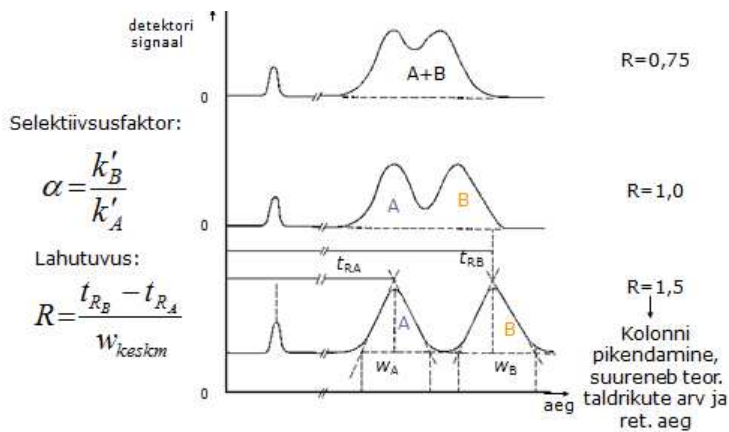
t_R aeg mis kulub proovi sisestamisest kromatograafi süsteemi kuni analüüsitava aine detekteerimiseni

t_M - aeg, mille jooksul läbib süsteemi liikuv faas

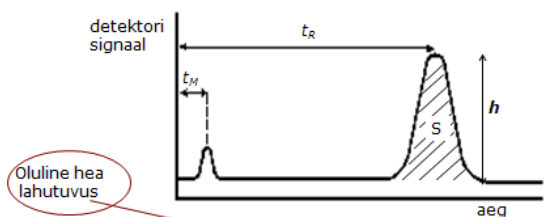


Segu lahutamine komponentideks

Õnnestunud kromatografeerimise korral on kõikide segus olevate ainete piigid üksteisest lahus? Kas on? Kuidas saada lahku?



Kvantitatiivne analüüs



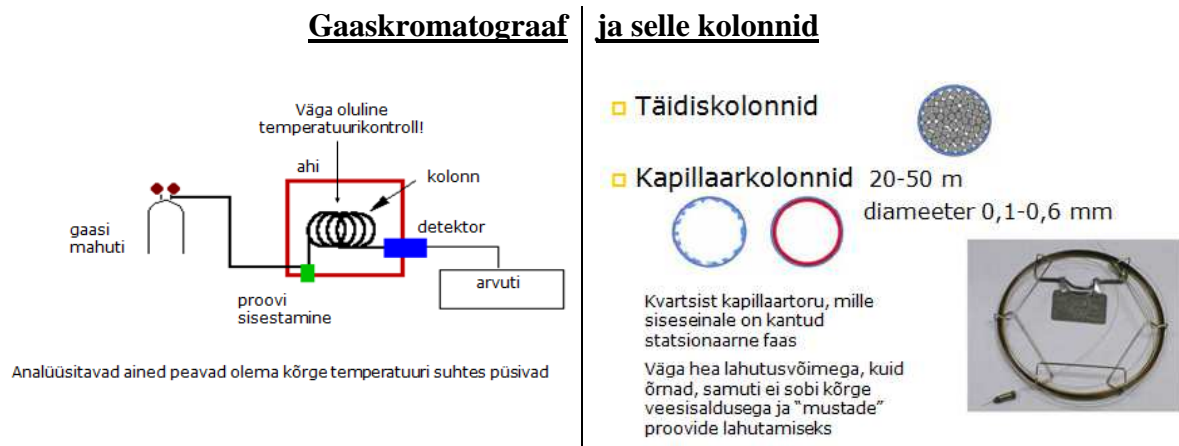
- kalibreerimisgraafiku koostamine $S=f(c)$, $h=f(c)$
- Suurema täpsuse saavutamiseks kasutatakse sisestandardi meetodit - spekter võetakse vastava tuntud koostisega proovist $S/S_{st} = f(c)$.

5.1 Gaaskromatograafia

Väga hea meetod lenduvate orgaaniliste ainete määramiseks segudest

- ✓ Liikuvaks faasiks on GAAS (aineid kantakse gaasivoolus)
- ✓ Statsionaarne faas:
 - mittelenduv vedelik kolonni sisepinnal või tahkel kandjal
 - tahked osakesed

Uuritav aine: gaas või lenduv vedelik.



Levinumad detektorid on soojusjuhtivusdetektor, fotoionisatsioonidetektor, leekionisatsioonidetektor (FID), elektronhaardedetektor (ECD) ja mass-spektromeetiline määramine (MS).

5.2 Vedelikkromatograafia

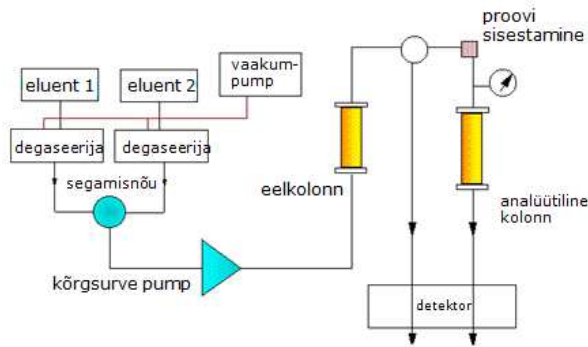
Vedelikkromatograafias võib ainete eraldamine toimuda :

- ✓ polaarsuse alusel - vedelik-kromatograafia, **HPLC**
- ✓ iooni laengu ja suuruse alusel -ioon(vahetus)kromatograafia, **IC**

Vedelikkromatograafias on liikuvaks faasiks (eluent) vedelik. Kasutatakse täidiskolonne osakeste diam.-ga 3-10 μm , sisemine diam.-ga 1-5 mm ja pikkusega 5-30 cm.

HPLC ehk kõrgefektiivne vedelikkromatograafia - efektiivseks eraldamiseks peab kolonn olema stats. faasiga tihedalt täidetud, seetõttu vajalik eluendi läbisurumiseks kõrge rõhk. Kaks variatsiooni:

- Polaarne liikuv faas, vähe-(mitte-)polaarne statsionaarne faas
- Mittepolaarne liikuv faas, polaarne statsionaarne faas.



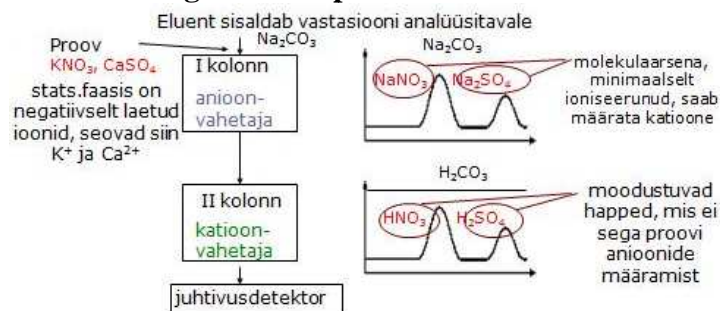
HPLC analüüsis kasutatakse detektoritena UV-Vis spektromeetrilisi detektoreid, elektrokeemilisi detektor, mass-spektromeetrit.

5.3 Ioonkromatograafia

Statsionaarne faas on ioonvahetaja, seejuures statsionaarsel faasil on ioonselts laetud pind, mille laeng on vastupidine määratavale komponendile.

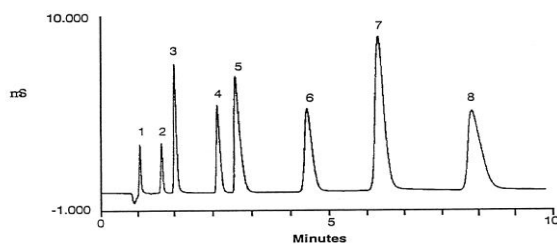
- ✓ kation-vahetajad: $R-SO_3^- H^+$ tugev hape
 $R-COO^- Na^+$ nõrk hape
- ✓ anioon-vahetajad: $R-CH_2N(CH_3)_3^+ Cl^-$
 $R-NH(R')_2^+ Cl^-$

Ioonkromatograafia tööpõhimõte



Välditakse eluendi juhtivusest tulenevat analüüsitulemuste ülehindamist

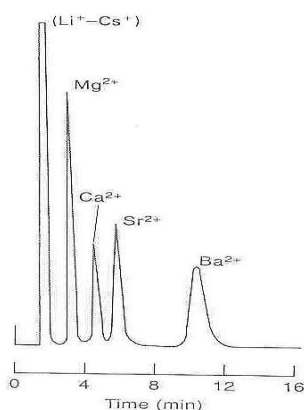
Anioonide segu analüüs



Ioonkromatograafia juhtivusdetektoriga on parim meetod selliste segude analüüsimiseks

1. Fluoriid
2. Kloriid
3. Nitrit
4. Bromiid
5. Nitraat
6. Fosfaat
7. Sulfaat
8. Oksalaat

Katioonide analüüs



Leelismuldmetalli katioonid:

Ca ²⁺	3 mg/l
Mg ²⁺	3 mg/l
Sr ²⁺	10 mg/l
Ba ²⁺	25 mg/l

Eluent: 0,025 M

fenüleendiamiindihüdrokloriid/0,025 M HCl

5.4 Ainete identifitseerimine mass-spektromeetriliselt

Segu lahutamise komponentideks kromatograafiliselt:

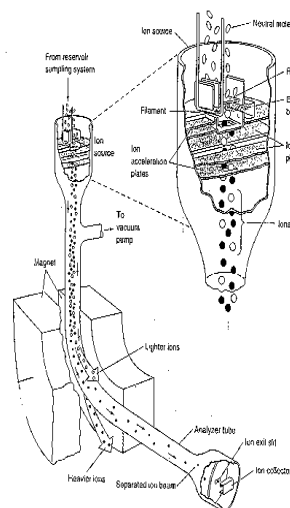
- Retentsiooniaegade võrdlemine
- “Tundmatu” piik kromatogrammil?
-

Mass-spektromeetriline detekteerimine:

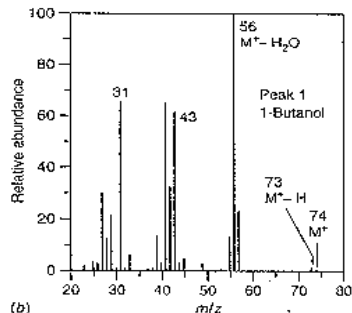
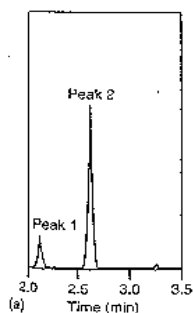
- ✓ aine molekul viimine gaasifaasi
- ✓ ioniseerimine
fragment-ionide teke
- ✓ mõõdetakse tekkinud ionide massi ja laengu suhted, m/z
- ✓ spekter

ioonide arvukus = f(m/z)
iseloomulik konkreetsele ainele!

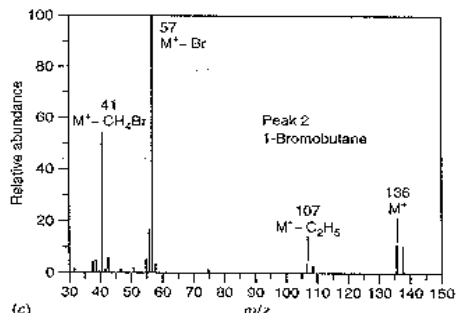
Analüüsi tulemusena saadakse ainele vastavad mass-spektrid, mida võrreldakse andmebaasides olevate spektritega



Näiteid massi-spektritest:



1-butanol



1-bromobutaan

KROMATOGRAAFIA KASUTAMINE KESKKONNA ANALÜÜSIS

Naftaproduktid (vees, pinnases), nende tuvastamine
Aromaatsed süsivesinikud (vees, pinnases)
Aromaatsed ja alifaatsed org. ühendid õhus
Kloororgaanilised pestitsiidid (vees, pinnases, organismides)
PCB
PAH (vees, pinnases)
Fenoolid
 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , F^-
 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+
Bioakumuleeruvate ainete analüüs

6 Keskkonnaproovide eripära: hapnikutarbel põhinevad meetodid

Mõju keskkonnale ei ole võimalik hinnata ainult keemiliste näitajate põhjal. Saasteainete mõjud, toimed ja keskkonnoahtlikkust ei saa alati hinnata üheselt. Arvestada tuleb keemilise ühendi või ühendite segu omadusi ja muid tegureid, nagu näiteks

- madal kontsentratsioon vees, kuid potentsiaalselt ohtlik
- bioloogiline kättesaadavus
- hüdrofoobsus
- ainete püsivus keskkonnas.

Keskkonnoahtlikkust analüüsitakse keskkonnas olevate saasteainete ökotoksilisuse, bioakumuleeruvuse ja biodegradeeruvuse uurimistulemuste järgi (keskkonnaseisundi hindamine, ökoloogilise riski hindamine) ning kemikaalide ökotoksilisuse, bioakumuleeruvuse ja biodegradeeruvuse testide järgi.

6.1 Ühendite degradeeruvus

...ehk lagundatavus vs püsivus.

Biodegradatsioon võib olla täielik või primaarne ning aineid jaotatakse degradeeruvuse alusel:

- kiiresti (kergesti) biodegradeeruvad ained
- biodegradeeruvad ained
- aeglaselt biodegradeeruvad e. püsivad ained.

Biodegradatsiooni mõjutavad keemilise ühendi omadused, molekuli struktuur, ühendite kontsentratsioon, keskkonna omadused, seal leiduvad mikroorganismid, aeg jm.

Biodegradeeruvuse uuringuid võib läbi viia põhimõtteliselt kahel moel:

- ✓ Kemikaali (aine) biodegradeeruvuse uurimine
- ✓ Uuritava "materjali" reaalses keskkonnas biodegradatsiooni ennustamine.

Biodegradeeruvuse hindamiseks kasutatakse rahvusvahelisi standardiseeritud teste biodegradeeruvuse määramiseks (OECD; ISO)

Erinevused testmeetodites:

- aeroobne või anaeroobne keskkond
- kestvus
- mikroorganismide hulk
- portsjon-tüüpi või pidevad süsteemid.

Määratakse:

- biodegradatsiooni määra, % ja/või
- biodegradatsiooni kiirust.

Biodegradatsiooni **efektiivsuse** mõõtmiseks:

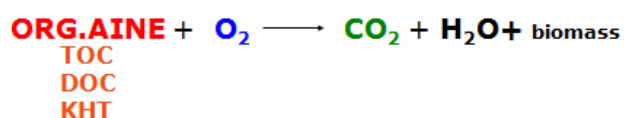
Vaja teada: proovi summaarne (esialgne) orgaanilise aine sisaldus

Leitakse: kui palju sellest laguneb (kaob) teatava aja jooksul.

Degradeeruvuse leidmise arvutuslik alus ehk kuidas uuritava aine kontsentratsiooni määrata:

- ✓ võib olla määratud proovi hapnikutarbe kaudu
- ✓ võib olla määratud proovi süsiniku sisalduse kaudu

Biodegradatsiooni efektiivsuse mõõtmine



Degradeeruvuse hindamiseks kasutatakse **degradeeruvuse indeksit:** $\frac{BHT_7}{KHT}$

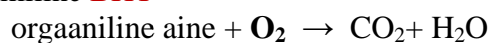
OECD kriteerium: $\frac{BHT_7}{KHT} > 0,43$

kergesti degradeeruvad ained
kergesti degradeeritav reovesi

6.2 Hapnikutarbe määramise meetodid

Hapnikutarve:

- teoreetiline **THT**
- keemiline **KHT**
- biokeemiline **BHT**



Teoreetiline hapnikutarve

leitakse puhaste ainete korral arvutuslikult reaktsioonist O₂-ga nende täielikul lagunemise, st CO₂-ks ja H₂O-ks.


Keemiline hapnikutarve

on hapniku hulk, mis kulub proovis sisalduvate ainete keemiliseks oksüdeerimiseks tugeva oksüdeerija (K₂Cr₂O₇) toimel.

Biokeemiline hapnikutarve (BHT₇)

näitab hapniku hulka (mg), mis kulub 1 liitris vees oleva orgaanilise aine lagundamiseks mikroorganismide poolt (biokeemiliselt) 7 päeva jooksul.

Biochemical oxygen demand analysis
Dilution method, 7 days



$$BOD_7 = C_{O_2, 1^{st} day} - C_{O_2, 7^{th} day}$$

- Sample
- Microorganisms
- Dissolved oxygen
- Minerals (N, P, Fe, Mg, Ca)
- Nitrification indicator (ATU)

Kui kiiresti toimub biokeemiline lagunemine?

- millised ained
- mikroorganismide kohanemine
- tingimused : temperatuur, valgus, õhu juurdepääs, aeg?

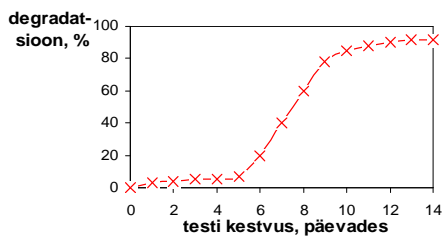
Orgaanilise süsiniku sisaldus

Summaarne süsinik **TC**
Anorgaaniline süsinik **IC (TIC)**
Orgaaniline süsinik **TOC**
Lahustuv orgaaniline süsinik **DOC**

$$TOC = TC - IC$$

Muud biodegradeeruvuse hindamise meetodid

Ühendite biodegradeeruvust saab lisaks hinnata mitmesuguste erinevate testidega, nt OECD testid 301 A-E, 302 A-C.



Kergesti degradeeruvad:

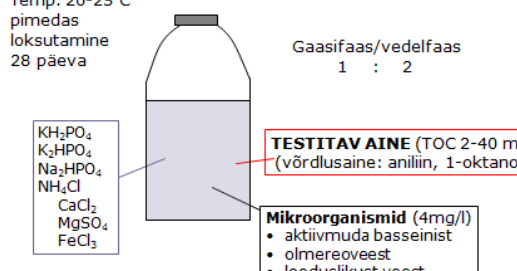
- vähemalt **10 päeva** jooksul testi algusest
- 70%** DOC eemaldamine
- 60%** degradatsioon hapnikutarbe v. CO₂ analüüsimisel

Orgaanilise aine täieliku biodegradeeruvuse hindamine vesikeskkonnas - anorgaanilise süsiniku analüüs (CO₂ “headspace” test), mis on meetod orgaanilise aine aeroobse biodegradeeruvuse hindamiseks anorgaanilise süsiniku mõõtmise kaudu (ISO 14593).

Testitav aine (reovesi) mikroorganismidele süsiniku ja energia allikaks mineraalaineid sisaldavas aeroobses keskkonnas.

ISO 14593

Temp. 20-25°C
pimedas
loksutamata
28 päeva



Gaasifaas/vedelfaas
1 : 2

TESTITAV AINE (TOC 2-40 mg/l)
(võrdlusaine: aniliin, 1-oktanool)

Mikroorganismid (4mg/l)
• aktiivmuda basseinist
• olmereoveest
• looduslikust veest

Reagentid:
KH₂PO₄
K₂HPO₄
Na₂HPO₄
NH₄Cl
CaCl₂
MgSO₄
FeCl₃

Tulemuste arvutamine

Kui kogu org. aine degradeeruks CO₂-ks
teor. IC = TOC

$$D_t = (TIC_T - TIC_B) \cdot 100 / TOC$$

TIC_T anorgaanilise süsiniku mass (mg)
test-proovis ajal t

TIC_B anorgaanilise süsiniku mass
pimeproovis ajal t

TOC algsest analüüsitud orgaaniline
süsinik (mg)

Aktiivmuda simulatsioon-test orgaaniliste ühendite biodegradeeruvuse hindamiseks veekeskkonnas-

Pidev testsüsteem

- aeroobsed mikroorganismid (aktiivmuda)
- kergesti biodegradeeritav org.aine (olmereovesi)

+ uuritav aine (reovesi)

DOC (KHT) määramine testsüsteemi sissevoolus ja väljavoolus (ja kontroll-testis)

Testi kestvus : 12 nädalat

Anaeroobse biodegradatsiooni hindamine (ISO 11734):

- Anaeroobsed mikroorganismid
- Uuritav aine
- Testi kestvus 60 päeva

7 Mõõtemääramatus

7.1 Analüüsimeetodeid iseloomustavad näitajad

Mõõtmine on operatsioonide kogum, mille eesmärgiks on **mõõtesuuruse** väärtuse määramine.

Mõõtesuuruseks võib olla:

- ✓ Pb sisaldus joogivees ($\mu\text{g/l}$)
- ✓ Mõne keha mass
- ✓ Antibiootikumijääkide sisaldus piimas.

Eristatakse:

- ✓ Otsemõõtmist - mõõtmisväärtuseks on mõõtevahendi näit (või näitude keskmine)
Näit. Kaalumine, kella vaatamine,
pH mõõtmine
- ✓ Kaudmõõtmist – mõõtetulemus on saadud mitme sisendsuuruse väärtustest arvutuse teel
Mõõtetulemust käsitletakse siis väljndsuurusena
Näit. Nitriti määramine fotomeetriliselt
Sisendsuurused: kaalumisandmed
lahuste kontsentratsioonid
optilise tiheduse väärtused

Meetodi valideerimine ehk analüüsimeetodi usaldatavuse ja võimekuse kinnitamine. See on protsess, mille käigus defineeritakse analüütiline vajadus ja leitakse kinnitus, et vaatluse all olev meetodi suudab püstitatud nõudeid rahuldada.

Valideerimise põhiprintsiibid:

- analüütilised mõõtmised peavad rahuldama kokkulepitud nõudmisi
- mõõtmiste teostamiseks tuleb kasutada meetodeid ja seadmeid, mis on katsetatud ja sobivad eesmärgiks
- mõõtmisi teostav personal peab olema kvalifitseeritud ja kompetentne
- peab toimuma labori tehnilise soorituse regulaarne sõltumatu hindamine
- mõõtmised ühes paigast tehtutega peavad olema kooskõlas teises paigas tehtutega
- peab toimima kvaliteedi kontroll

Valideerimine on vajalik

- uue meetodi väljatöötamisel
- meetodi täiendamisel
- kui kasutatakse mõnda teist seadet
- või teine labor hakkab meetodit kasutama.

7.2 Meetodi suutlikkust iseloomustavad parameetrid

Avastamispiir

ehk detekteerimispiir (*limit of detection (LOD)*) - analüüsitava aine kontsentratsioon, millest alates on võimalik **kvalitatiivselt** tuvastada määratava komponendi esinemist proovis . Antud kas absoluutväärtusena (tähistatud *-ga) või %-na piirväärtusest.annab mõõtmistulemuse, mis statistiliselt usaldusväärselt erineb nullproovi mõõtmistulemusest:

$$LOD = S_b + 3\sigma$$

- S_b nullproovile vastav signaal
- S_t – proovile vastav signaal.
- mõõtmiste standardhälve, mis määratakse uuritava aine väikse kontsentratsiooniga proovi või nullproovi korduvmõõtmiste tulemustest

Mõne analüüsimeetodi puhul on avastamispiiri leidmiseks rakendatav järgmine nõue: $LOD = \text{fooni signaal/müra tase} * 3$, kusjuures saadud väärtusele vastav aine kontsentratsioon leitakse kalibreerimisgraafiku alusel.

Tähistatakse: IDL – instrumendi avastamispiir, MDL – meetodi avastamispiir.

Määramispiir

Kvantiseerimispiir , (*limit of quantitation (LOQ)*)- analüüsitava aine kontsentratsioon, mida antud meetod võimaldab usaldusväärselt **kvantitatiivselt** määrata ehk vähim kontsentratsioon, mida on võimalik etteantud tõenäosusega määrata ja millest kõrgematel kontsentratsioonidel mõõtmisi teostada

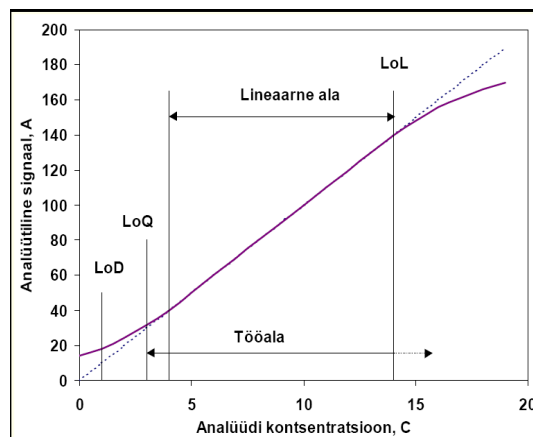
$$LOQ = S_b + 10\sigma$$

Meetodi lineaarne ala on kalibreerimisgraafiku ala, milles analüütilise signaali sõltuvus analüüsitava aine kontsentratsioonist on lineaarne.

Meetodi tööala kalibreerimisgraafiku ala, alates kõige madalama kontsentratsiooniga standardlahusest ning lõpetades kõige kõrgema kontsentratsiooniga standardlahusega.

Mõõtepiirkond on kontsentratsioonide vahemik, mille piires on antud meetodit võimalik kasutada

Kalibreerimine - uuritava aine sisalduse ja sellele vastava mõõteriista signaali (näidu) omavahelise seose määramine. Enamasti leitakse mõõtepiirkonna kontsentratsioonide vahemik, milles kalibreerimisgraafik täidab lineaarsuse nõudeid. Seejuures lineaarne kalibreerimine - kalibreerimise protsessis 1.astme võrrandile vastava sõltuvuse tuvastamine.



Tundlikkus

sensitivity

...iseloomustab analüütilise signaali muutuse ulatuslikkust analüüsitava aine kontsentratsiooni muutusest tulenevalt.

- ✓ meetod on tundlik, kui uuritava aine kontsentratsiooni väike muutus kutsub esile signaali piisavalt suure muutuse
- ✓ lineaarse kalibreerimise korral tundlikkus võrdub kalibreerimissirge tõusu väärtusega.

Tõesus

trueness

...meetodi omadus anda tulemusi, mis on lähedased tõelisele (aktsepteeritavale) väärtusele

Peamiselt mõõtmisseeria keskmise tulemuse ja mõõdetava suuruse kokkuleppeliselt aktsepteeritud "tegeliku" väärtuse kokkulangevus. Hinnatakse süstemaatilise vea kaudu, näiteks katselaboritevahelise võrdluskatse, sertifitseeritud etalonainete vms abil.

NB! Tõeline väärtus teadmata!

Mõõdetava suuruse tõeline väärtus ei ole eksperimentaalselt täpselt määratav.

Mõõtmisel saadud väärtus on

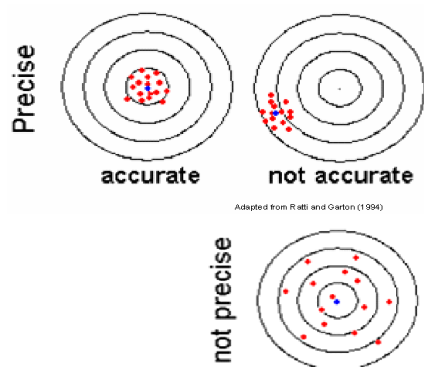
- tõelise väärtuse hinnang
- sisaldab teatud määramatust.

Täpsus ja kordustäpsus

Täpsus (*accuracy*) -tõesuse mõistes

Kordustäpsus e. kokkulangevus (*precision*) - korduvmõõtmiste tulemuste kokkulangevuse mõistes ehk sama mõõdetava suuruse üksteisele järgnenud mõõtmiste tulemuste lähedusaste, kui mõõtmised on sooritatud samadel tingimustel. Hinnatakse ruutkeskmise hälbe või muu statistilise parameetriga.

- **Korduvus** (*repeatability*) tulemuste sarnasus, kui korduvmõõtmised tehtud lühikese ajavahemiku jooksul samas laboris sama inimese poolt samades tingimustes.
- **Korratavus** (*reproducibility*) tulemuste omavaheline sarnasus, kui mõõtmised tehtud pika ajaperioodi jooksul või erinevates laborites või erinevate inimeste poolt või erinevatel tingimustel.



Standardhälve

...on korduvuse ja korratavuse kvantitatiivne väljendaja:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}},$$

kus y_i on i -nda mõõtmise tulemus, \bar{y} on mõõtmiste aritmeetiline keskmine, n on mõõtmiste arv. Standardhälvet tähistatakse sageli ka kui SD.

Suhteline standardhälve: $s_{\text{suhteline}} = \frac{s}{\bar{y}} \cdot 100(\%)$

Selektiivsus ja spetsiifilisus

specificity and selectivity

Spetsiifiline meetod annab signaali ainult 1 parameetri korral. See on mõõtmismeetodi omadus, kuid võib muutuda olenevalt analüüsitavatest aintest või proovi maatriksist.

Selektiivne meetod võib anda signaali mitmete komponentide kohta, kuid lahutab määratava signaali teistest.

Teostatakse:

- ✓ spetsiifilisuse katse, et leida kinnitust, et saadud signaal on tingitud vaid uuritavast komponendist
- ✓ selektiivsuse katse, et selgitada mitmesuguste erinevate tegurite poolt põhjustatavaid süstemaatilisi vigu.

Mõõtemääramatus

uncertainty

... on mõõtmistulemustega seotud parameeter, mis annab piirid, kus etteantud tõenäosusega võib asuda tõeline väärtus.

Mõõtemääramatus mõõtmistulemustega seotud parameeter, mis annab piirid, kus etteantud tõenäosusega võib asuda tõeline väärtus

- *iga mõõtmine teataval määral ebakindel*
- *mõõteväärtuse ümbruses (mõõteväärtus ± määramatus) on tõelise väärtuse asukoht määramatu*

Mõõtemääramatus iseloomustab mõõtmistulemustele omistatavate võimalike väärtuste hajusust :

- võimaldab hinnata tulemuste usaldatavust
- võimaldab võrrelda tulemusi.

Määramatust väljendatakse standardhälbe või usaldusvahemiku kaudu ja mõõtemääramatuse abil on võimalik anda tulemuste kvaliteedile ja usaldatavusele arvuline tähendus.

Mõõtemääramatuse allikaid:

- proovivõtt
- säilitamistingimused
- seadmete mõjud
- reaktiivide puhtus
- määramistingimused
- proovi mõjud
- nullproov
- operaatori mõju

7.3 Mõõtmisvead

Igasuguste suuruste kvantitatiivne määramine on seotud mõõtmisvigadega.

Mõõtmisviga – mõõtetulemuse ja mõõdetud suuruse tõelise väärtuse vahe.

Millest sõltub analüüsi täpsus:

- ❑ **PROTSESSUAALSED FAKTORID**
analüüsi eeskirjade järgimine, tasakaalud, eritingimused
- ❑ **INIMFAKTORID**
professionaalsus, juhuslikud ja süstemaatilised vead
- ❑ **INSTRUMENTAALSED FAKTORID**
aparatuur, seadmed, vahendid

Koguviga - süstemaatiliste ja juhuslike vigade summa.

Eksitusviga- analüütiku eksituse või mittekorras seadme põhjustatud viga, mis muudab määramise kehtetuks.

Juhuslik viga – ühe ja sama parameetri määramisel varieerub etteaimamatult, tekib mõjutegurite ettenägematutest muutustest

- ✓ Ei pruugi olla konstantsed
- ✓ Mõju saab vähendada määramiste arvu suurendamisega
- ✓ Jälgimiseks kontroll-kaardid, proovide paralleelmääramised

Süstemaatiline viga – ühe ja sama parameetri määramisel jääb muutumatuks või muutub etteaimataval viisil

- ✓ Kontroll-proovid, sertifitseeritud referentsained.

7.4 Kvaliteedi tagamine laboris

Kvaliteeditagamine – plaanipärane ja süstemaatiline tegevus usaldatavuse tagamiseks, et mingi teenus rahuldab esitatud kvaliteedinõudeid.

- ❑ **“Hea labori tavad” (GLP)** –mitmesugused eeskirjad ja nõuded laboritele
- ❑ **Kvaliteedisüsteem**-meetmete kogum, mida labor rakendab, et garanteerida oma tegevuse kvaliteeti
- ❑ **Kvaliteedikontroll** – meetodi ja toimingud, mida kasutatakse kvaliteedinõuete täitmiseks (referentsainete analüüs, nullproovide analüüs, lisatud kogusega proovid, kvaliteedikontrolli proovid, kontroll-kaardid, paralleelanalüüsid)

Seadmed, aparatuur

- ✓ Kvalifitseeritud personal
- ✓ Taatlemine, kalibreerimine
- ✓ Dokumenteeritud ja valideeritud meetodid
- ✓ Kvaliteedikontroll (sisemine, välimine)
- ✓ Võrdluskatsed
- ✓ Laborinõud, kemikaalid

Akrediteerimine

Keskkonnauuringute tegemiseks vajalikke proove analüüsivad katselaborid, mis peavad olema akrediteeritud ja sooritama katselaboritevahelised võrdluskatsed. Seega akrediteerimine on labori kompetentsuse ametlik tunnustamine kindlate mõõtmiste teostamiseks

Kriteeriumid:

- vastavus Euroopas üldtunnustatud akrediteerimisnõuetele, EVS EN standardid
- akrediteerimist teostab Sihtasutus Eesti Akrediteerimiskeskus (EAK).

Akrediteerimise märksõnad:

- ✓ erapooletus
- ✓ tehniline pädevus, sh juhtimine ja struktuur; personal
- ✓ ruumid ja seadmed, sh kasutusvalmidus; ruumid ja töökeskkond; seadmed
- ✓ tööprotseduurid, sh
 - katsemeetodid;
 - kvaliteedisüsteem;
 - katse/kalibreerimisprotokollid;
 - andmestik;
 - katseeksemplaride käsitlemine;
 - konfidentsiaalsus ja kaitstus;
 - alltöövõtt
- ✓ koostöö kliendiga; akrediteerimisorganitega; teiste laboritega.

Laboritevahelised võrdluskatsed ehk interkalibreerimine

näitavad laboratooriumides saadavate tulemuste usaldatavust, korratavust ja reprodutseeritavust. Interkalibreerimist korraldab selleks volituse saanud referentslabor ja vajalikud nõuded kehtestab keskkonnaminister

- rahvuslik tasand
- rahvusvaheline tasand.

8 Videolõikude lingid

Pinnaseproovide võtmise videolõigud arutlemiseks foorumis:

<http://uttv.ee/naita?id=6848>

<http://uttv.ee/naita?id=6849>

Biokeemilise hapnikutarbe määramine ja provide võtmine selle analüüsi jaoks

<http://uttv.ee/naita?id=6845>

KHT määramine küvetitestidega ja tiitrimeetriliselt

<http://uttv.ee/naita?id=6843>