



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL
RESOURCES

YMPÄRISTÖ- NÄYTTEENOTTO JA ANALYYTTISET MITTAUKSET

Camelia DRAGHICI, Ileana MANCIULEA

Transilvania University of Braşov

c.draghici@unitbv.ro, i.manciulea@unitbv.ro

Käännös Merja Mäkelä



Erasmus+

This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license



1 JOHDANTO

Ympäristön seurannan kulkua seuraten tämä yksikkö kertoo toteutusvaiheesta (kuva 1):

- näytteenotto- ja näytteenottoperiaatteet ympäristön analysoimiseksi (osa 2.1)
- analysointimenetelmien periaatteet epäpuhtauksien määrittämiseksi ympäristössä ja ympäristöanalyysin laatuvaatimukset (osa 2.2).



Kuva 1. Ympäristön seurannan kulku, toteutus- ja arviointivaiheet.

Yksikön 2 lopussa opiskelijat osaavat:

- kuvata ympäristönäytteenottoon ja näytteenvalmistukseen käytettävien menetelmien periaatteet
- valita näytteenotto- ja näytteenottomenetelmät soveltuvaksi tiettyyn ympäristönäytteeseen
- kuvata analyysimenetelmien periaatteet saatavina ympäristöanalyysiin
- tunnistaa ja valita analyttiset menetelmät soveltuvana epäpuhtauksien mittauksiin ympäristönäytteistä
- kuvata kemiallisen metrologian alustavat käsitteet ja sovellukset ympäristöanalyysille.

On useita alueita, joille tarvitaan näytteenottoa ja ympäristöanalyysijä:

1. rutiininomainen seuranta - esimerkiksi ympäristön pilaavien aineiden pitoisuuksien mittaaminen ja lyhyen ja pitkän aikavälin suuntausten tunnistaminen
2. hätätilanne – havaitseminen esimerkiksi epäpuhtauksien vahingossa tapahtuvassa vapautumisessa ympäristöön ja ihmisten ja eläimistöön riskin ja myrkyllisyyden arviointi
3. sääntelyn noudattamisen valvonta ja sääntelyn noudattaminen - esimerkiksi mittaaminen epäpuhtauksien pääsystä ympäristöön (kaasupäästöt, jäteveden purkaus) sääntelyvaatimusten noudattamiseksi

4. tieteellinen tutkimus - esimerkiksi epäpuhtauksien kohtalo ja kulkeutumisen tutkiminen ja jätevedenpuhdistusjärjestelmien tehokkuuden arviointi.

Kuten on jo esitetty osassa 1, näyte on osa järjestelmää (ympäristöä), joka edustaa näytteenottopaikkaa ja hetkeä. Näytteet ovat monimutkaisia homogeenisia järjestelmiä (liuoksia) tai heterogeenisiä. Harvoin analysoimme yksikomponenttinäytteitä, useimmissa tapauksissa todelliset näytteet ovat monikomponenttisiä järjestelmiä, jotka koostuvat yhdisteistä, jotka ovat läsnä pääasiallisena komponenttina tai jännekomponentteina. Kun otetaan huomioon ympäristönäytteen monimutkaisuus, on ilmeistä, miksi näiden näytteiden karakterisointi on vaativa ja tarkka prosessi vaatien vähäistä alustavaa tietämystä näytteenottopaikasta ja koostumuksesta.

On mainittava eräitä termejä:

- **Komponentti**, yhdiste tai aine on osa materiaa rajoittuen tiettyyn alkuainekoostumukseen ja jolla on **kemiallinen kaava**.
- **Analyytti** edustaa kiinnostavaa yhdistettä, joka **analysoidaan**.
- **Analyytit** ovat **määrittelyn** kohteena.
- **Näytteet** ovat **analysoinnin** kohteena.

Taulukossa 1 annetaan joitakin tyypillisiä mahdollisia saastuttavia yhdisteitä, jotka eroavat toisistaan, kun ilmaa, vettä tai maaperää seurataan.

Taulukko 1. Tyypilliset saasteyhdisteet ilmassa, vedessä ja maaperässä.

Yhdisteet	Ilma	Vesi	Maaperä
epäorgaaniset kaasut	O ₂ , CO ₂ , CO, SO _x , NO _x , Cl ₂ , H ₂ S, HCl	liennut happi (DO)	
anionit	nitriitti, nitraatti, sulfidi, kloridi, formiaatti, asetaatti ...		
raskasmetallit	hyvin harvinainen	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ , Hg ²⁺ , Fe ²⁺	
VOC ⁽¹⁾	VOC	harvinainen	hyvin harvinainen
POP ⁽²⁾	PAH ⁽³⁾ , PCB ⁽⁴⁾ , torjunta-aineet, räjähteet		
muut	hiukkasmateriaali	pesuaineet	detergentit, humus- ja fulvohapot

⁽¹⁾ Haihtuvat orgaaniset yhdisteet ⁽²⁾ Pysyvät orgaaniset saasteyhdisteet ⁽³⁾ Polyaromaattiset hiilivedyt ⁽⁴⁾ Polychlorinoidut bifenyylit

Taulukko ei esitä säädeltyjä valvontaparametreja, vaan joitakin odotettavissa olevista yhdisteryhmistä monimuotoisuus-kriteerien mukaan: aggregaatiotila, näytteen luonne ja yhdisteet, koostumus ja hydrofobisuus. On huomattava, että

vesi- ja maaperänäytteissä mahdollisesti olevat yhdisteet ovat lähes samankaltaisia ns. "maaperän liuksesta" johtuen, joka sisältää suurimman osan vesiliukoisista aineista, jotka ovat hajallaan maaperän välissä.

2 YMPÄRISTÖNÄYTTEENOTTO

Näytteenotto on yleinen termi, joka koostuu kahdesta eri toiminnasta:

- esikäsittelytoimenpiteet koostuen (i) paikalla tapahtuvasta näytteenotosta tai keräyksestä (yleensä myös nimeltään "näytteenotto") ii) paikan päällä tapahtuvan säilyttämisen, iii) kuljetuksen ja varastoinnin,
- laboratoriotoiminnasta koostuen näytteen esikäsittelystä ja analyysin valmistelusta, mukaan lukien erottaminen, puhdistaminen, konsentrointi tai muut toimet.

a. NÄYTTEENOTTO

Yhdisteille, jotka saattavat kärsiä huomattavia muutoksia laboratorioon tapahtuvan kuljetuksen aikana, näytteitä on analysoitava paikan päällä. Näissä mittauksissa on käytettävissä riittäviä laitteita, jotka perustuvat pääasiassa valikoituihin antureihin ja reagensseihin. Vaikka saatavilla olevat laitteet eivät ole riittävän herkkiä ja tarkkoja jäljitysanalyysille, paikalla tehtävät mittaustiedot ovat erittäin arvokkaita ja niillä pyritään täydentämään näytteen lopullista karakterisointia.

Taulukko 2 esittää näytteen elinkaaren seitsemän vaiheet näytteenotto-suunnittelusta näytenpurkaukseen, kun näyte on vanhentunut tai kun sitä ei enää tarvita tai kun se ei enää kelpaa. Taulukossa on myös joitakin liittyviä kysymyksiä, jotka on otettava huomioon otannan seitsemän vaiheen aikana.

Taulukko 2. Näytteen elinkaaren seitsemän vaihetta.

Näytteen 7 vaihetta	Huomioitavat näkökohdat
1. näytteenotto on suunniteltu	• milloin otetaan näytteitä • kuinka usein näytteet otetaan • mitä näytteitä kerätään (ilma, vesi, maaperä) • kuka ottaa otoksen (otoksen säilöönotto)

2. näytteenottopaikat tunnistetaan	• mistä otetaan näytteitä
3. näytteet kerätään (ylös)	• miten kerätään näytteitä • kuinka monta näytettä otetaan • kuinka paljon näytettä tarvitaan
4. näytteet siirretään laboratorioon	• miten näytteet säilytetään • kuinka pitkä näytteen määrä on vakaa
5. näytteet valmistetaan ja analysoidaan	• mitä ominaisuutta analysoidaan (fysikaalinen, kemiallinen, biologinen)
6. näytteet muunnetaan kemiallisiksi datapisteiksi	
7. näyteaika päättyy ja näytteet puretaan	

I. NÄYTTEENOTON MERKITYS

Näytteenotto on erittäin tärkeä toimenpide ottaen huomioon, että jos näytteitä ei kerätä asianmukaisesti tai jos ne eivät edusta näytteenottopaikkaa ja -aikaa, näillä näytteillä saadut analyttiset tiedot eivät ole luotettavia, tiedot eivät vastaa muita todisteita.

Näytteenotto riippuu näytteiden ja analyttien monimutkaisuudesta ja määristä sekä laboratoriolaatuvaatimuksista: mittausvaiheessa käytettävien analyttisten menetelmien käytettävissä olevat standardit, laitteet, reagenssit ja vertailumateriaalit tai erikoistunut henkilöstö. Kaikki **näytteen historiaan** liittyvät tiedot ovat hyödyllisiä analyttisen menetelmän optimaaliselle valinnalle.

II. YMPÄRISTÖNÄYTTEIDEN SÄILYTYS JA VARASTOINTI

Yhdisteille, jotka ovat joko stabiileja tai voidaan säilyttää esikäsittelyjakson aikana, käytetään konservointimenettelyä. Näytteenottopaikalta säilytetyt näytteet kuljetetaan laboratorioon ja varastoidaan. Nämä vaiheet ja toiminnot tehdään standardien mukaisesti (jos ne ovat saatavilla) ja kaikki tiedot on kiinnitettävä

huolellisesti näytekappaleisiin ja vakiolomakkeisiin, joita käytetään edelleen lopputulosten esittämiseen.

Näytteiden tarrat sisältävät seuraavat tiedot:

- näytteenottoa suorittavan henkilön nimi
- päivämäärä, kellonaika, sijainti ja näytepaikka.

Näytteisiin liitetään vakiomuotoinen lomake, joka sisältää tietoja seuraavista:

- näytteenottotavoite ja tavoitteet
- lisätutkimuksen tyyppi
- näytteenottosäiliön tyyppi ja tilanne
- huomautukset saastumisen laajuudesta ja saastumislähteistä
- meteorologiset tiedot
- näytteen säilyttämisehdot.

Ympäristönäytteiden säilyttäminen ja varastointi ovat laboratoriovaihetta edeltäviä vaiheita, joilla pyritään välttämään fysikaalisia tai kemiallisia prosesseja (taulukko 3), jotka saattavat esiintyä näytteiden kuljetuksessa laboratoriossa.

Taulukko 3. Ympäristönäytteiden säilytys ja varastointi.

Vältettävät prosessit		Näytteen säilytys ja varastointi
physikaalinen	haihtuminen, diffuusio, adsorptio, imeytyminen	• jäädytys tai jäähdytys • sopivan säilytysastian valinta
kemiallinen tai biokemiallinen	mikrobien hajoaminen, kemialliset reaktiot, valokemialliset reaktiot	• jäädytys tai jäähdytys • sopivan säilytysastian valinta • kemiallisten reagenssien lisääminen (säilöntäaineet)

Fysikaalisia prosesseja kuten haihtumista, diffuusiota, absorptioa tai adsorptioa vältetään jäähdyttämällä ja valitsemalla sopivat näytteenotto- ja varastosäiliöt.

Kemiallisia ja biokemiallisia prosesseja sekä mikrobien hajoamista, kemiallisia tai valokemiallisia reaktioita vältetään myös jäähdyttämällä ja valitsemalla sopivat vastaanottoastiat, lisäksi lisäämällä kemiallisia reagensseja, ns.

säilöntäaineita. Säilöntäaineina käytettävät reagenssit reagoivat tiettyjen näytteessä olevien yhdisteiden kanssa, mikä on hyväksytty käytännössä niin kauan kuin kemiallinen reaktio on täydellinen, kvalitatiivinen ja kvantitatiivisesti kontrolloitu. Nämä kemialliset prosessit otetaan huomioon laskennassa, joka johtaa lopputuloksen ilmaisemiseen.

Kuvassa 2. esitetään useita näytteitä, jotka on kerätty ympäristöanalyysiin, niitä säilytetään eri säiliöissä, kuten muovipulloissa tai pusseissa.



Kuva 2. Esimerkkejä analysoitavista ympäristönäytteistä.

Taulukossa 4 esitetään esimerkkejä ympäristönäytteiden säilyttämisestä, mitä reagensseja käytetään ja mitä hajoamisprosesseja voidaan välttää tiettyjen kiinnostuksen kohteena olevien yhdisteiden, epäorgaanisten tai orgaanisten origien osalta, esimerkiksi:

- Metallien saostumisen välttämiseksi niiden oksidien tai hydroksidien muodossa lisätään typpihappoa, joka muodostaa liukenevia metallinitraatteja.
- Syanidireaktion välttämiseksi kloorin kanssa lisätään askorbiinihappoa, joka tunnetaan nimellä C-vitamiini.
- Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden haihtumisen välttämiseksi tarvitaan näytteenottosäiliön täydellinen täyttö.
- mätteenottoa tummassa säiliössä käytetään välttämään öljytuotteiden fotodegradoitumista.

Taulukko 4. Ympäristönäytteiden säilyttäminen.

Analyytti	Vältettävät prosessit	Näytteen säilytys
metallit	oksidien tai hydroksidien saostuminen	HNO ₃ (pH<2)
NH ₃	haihtuminen	H ₂ SO ₄ (pH<2)
H ₂ S ja sulfidit	haihtuminen	Zn asetaatti ja NaOH (pH>9)
cyanide	haihtuminen	NaOH (pH>9)
	kemiallinen reaktio Cl ₂	askorbiinihappo
liuennet orgaaniset yhdsiteet	kemiallinen reaktio Cl ₂	natriumtiosulfaatti
ftaaliesteri	diffuusio muovien avulla	lasipullot tai teflon
VOC*	haihtuminen	pullojen täydellinen täyttö
liuennut happi	hapen lisääminen ilmasta	pullojen täydellinen täyttö
PAH**	fotokemiallinen hajoaminen	tummat lasipullot
öljytuotteet	adsorptio muoveilla	lasipullot

* VOC – haihtuvat orgaaniset yhdisteet, ** PAH – polysykliset aromaattiset hiilivedyt.

a. SAMPLE PRE-TREATMENT / PREPARATION

Näytteen esikäsittely tai valmistus on toinen toimintaryhmä, joka on esitutkimusvaihe, joka suoritetaan näytteille laboratoriossa. Näytteenvalmistelun tarkoituksena on saada näytteet mitattavaan muotoon.

Näytteenvalmistukseen liittyy sekä näytteeseen että analyttiin liittyvää toimintaa:

- näytteitä koskevat toimenpiteet:
 - painotus, kuivaus, seulonta - käytetään näytteen homogenisointiin tai kosteuden poistamiseen
 - näytelefaasin vaihtaminen (nestemäinen) - sopivaksi analyysilaitteille
- analyttiin vaikuttavat toimet:

- analyytin pitoisuuden lisääminen tai laskeminen (konsentroidi tai laimennus) - riippuu analyytin pitoisuudesta näytteessä
- liukeneminen - perustuu analyttien liukoisuusominaisuuksiin, joskus liukeneminen perustuu myös kemiallisiin reaktioihin (kemiallinen liukeneminen)
- häiritsevien yhdisteiden poistaminen - analyytin erottaminen ja puhdistaminen näytematriisista, suoritetaan, jotta saadaan erotelluksi kiinnostuksen kohteena oleva analytti (yhdistettä) muilta yhdisteistä, jotka ovat samassa näytteessä, nämä "epäpuhtaudet" saattavat aiheuttaa häiritseviä tietoja, jotka ovat samanlaisia kuin kiinnostuksen kohteena olevat analytit (analytit), mikä osaltaan lisää virheitä ja epävarmuutta lopputulokseen
- kiinnostuksen analyytin vapauttaminen näytematriisista - parantaa ilmaisimen vastetta
- analyttisen kemiallisen rakenteen muokkaaminen - kemiallinen derivatisaatio, joka koostuu analyttien kemiallisesta transformaatiosta uudeksi kemialliseksi yhdisteeksi, joka on riittävä mittaus- ja ilmaisinjärjestelmille.

Ottaen huomioon fysikaaliset tai kemialliset modifikaatiot, jotka esiintyvät esikäsittelyn aikana joko yksinkertaisina tai monimutkaisempina operaatioina, taulukossa 5 esitetään esimerkkejä tällaisista näytteenvalmistusoperaatioista.

Taulukko 5. Näytteenvalmistusoperaatiot.

Fysikaalinen operaatio		Kemiallinen operaatio
Yksinkertainen	Monimutkainen	
• punnitus • kuivaus • konsentroidi • laimennus	• liukeneminen • tislauk • suodatus • adsortio tai absorptio • louhint	• kemiallinen liukeneminen • saostaminen • ionivaihtelu • kelaatio • kemiallinen derivatisointi

Näytteen esikäsittelyssä käytetty erotusmenetelmä

Suurin osa näyteprekäsittelyssä käytetyistä toiminnoista perustuu erotusprosessiin ja luokitellaan ja ryhmitellään useita toimintatiloja. Ehdottamamme luokittelu perustuu eri vaiheen tasapainoon:

- kaasun ja nesteen tasapaino: imeytyminen, uuttaminen, tislauk
- kaasujäädytteinen tasapaino: adsorptio, uuttaminen
- neste-neste-tasapaino: neste-neste-uuttamismenetelmät
- nestemäinen kiinteä tasapaino: suodatus, sentrifugointi, ad- tai absorptio, kiinteän faasin uuttaminen (kiinteän faasin mikroekstraktio, liuottimen uuttaminen, Soxhlet-uutto, sonikaatiotuotanto, mikroaaltouunin avusteinen uuttaminen)

Kaikki nämä prosessit edistävät tiettyjen analyttien erottamista muusta matriisista. Erotustoiminnot kehittyvät nykyisin menetelmän (periaatteen) ja tekniikan (laitteiden) avulla, koska analyttikot ovat ymmärtäneet näytteenoton tärkeyden (mukaan lukien esikäsittelyvaihe) mittauksiin ja tietojenkäsittelyyn. Ainoastaan riittävä esikäsittely näyte voi varmistaa rajoitetun epävarmuuden lopputuloksessa.

Kaikista mahdollisista saasteyhdisteistä, jotka on annettu taulukossa 1, esitetään edelleen kaksi tärkeintä epäpuhtauksien luokkaa, joita pidetään kiinnostavina ympäristönseurannan kannalta, ja esimerkkejä tyypillisistä esikäsittelymenetelmistä:

1. raskasmetallien kationi epäorgaanisten epäpuhtauksien luokasta
2. orgaaniset yhdisteet, jotka on ryhmitelty niiden erityisominaisuuksien (VOC-yhdisteiden, POP-yhdisteiden), spesifisen koostumuksen (PAH-yhdisteet, PCB: t) tai erityiskäyttöön (torjunta-aineet, detergentit).

I. RASKASMETALLIANALYYSIN NÄYTEVALMISTUS

Raskasmetallien analyysiin perustuva näytteenotto perustuu hyvin yksinkertaiseen periaatteeseen: kationien saattamiseksi liukoiseen, vakaaseen ja mitattavaan muotoon:

- a. joko monoatomisina kationeina (Cu^{2+} , Fe^{2+} , jne.)
- b. tai epäorgaanisina tai orgaanisina yhdisteinä, joissa metalliatomeja liitetään toiseen atomiryhmään muodostaen erilaisia mitattavissa olevia yhdisteitä - ioneja tai neutraaleja molekyylejä.

Nestemäisiin näytteisiin käytettävät esikäsittelymenetelmät

Raskasmetallien liuottamiseksi ioninvaihtoa, saostamista tai kelaatiota käytetään, mielenkiinnon kohteena olevan yhdisteen muunnetaan uutettavaan muotoon, jota seuraa tämän uuttaminen. Heti kun raskasmetallien liukoiset ja uuttuvat muodot saadaan, niiden liuokset ovat valmiita kemialliseen analyysiin.

Raskasmetallien valmistuksessa käytetyistä uuttamismenetelmistä nestemäisten näytteiden analysoimiseksi mainitaan seuraavat:

- neste-neste-uutto (LLE) - erilaisilla polaarilla liuottimilla
- kiinteän faasin uuttaminen (SPE) - joka koostuu metalliyhdisteiden jäämistä tai adsorptiosta riittävään sorbenttiin, mitä seuraa desorptio sopivalla orgaanisella liuottimella tai epäorgaanisella, kuten vedellä.

Kiinteisiin näytteisiin käytetyt esikäsittelymenetelmät

Näytteiden esikäsittely raskasmetallien analysoimiseksi kiinteistä näytteistä suoritetaan yksinkertaisesti liuottamalla veteen (kylmä tai kuuma vesi) mineralisoimalla tai pilkkomalla. **Mineralisaatio** koostuu epäorgaanisten ja orgaanisten lajien transformoimisesta yksinkertaisiin, epäorgaanisiin (mineraaliyhdisteisiin) yhdisteisiin.

Seuraavat digestointimenetelmät ovat käytettävissä näytteenvalmistuksessa, joka tähtää raskasmetallien analysointiin:

- hapen hajotus - vahvoilla hapoilla tai voimakkailla happo-seoksilla voimakkaalla hapettimella (HCl, HF, HNO₃, kuningasvesi, H₂SO₄ with H₂O₂)
- emäksinen digestio - NaOH:lla tai KOH:lla, erityisesti silloin, kun kiinnostuksen kohteena olevilla raskasmetalleilla on amfoteerinen luonne (Cr, Mn)
- hajottaminen sulattamalla fondanteilla (NaOH tai K₂S₂O₈), mitä seuraa saatu yhdisteiden liukeneminen
- kalsinointi korkeassa lämpötilassa - jota seuraa kalsinointituhkan tuloksena syntyvien yhdisteiden liukeneminen edellä mainituissa happamissa tai emäksisissä olosuhteissa
- digestointi suurpaineissa - digestointipommeissa
- mikroaaltodigestointi - yhdistää paine-eron lämpötilan kanssa.

ii. NÄYTTEEN VALMISTELU ORGAANISEN SAASTEYHDISTEEN ANALYYSIIN

Orgaanisten yhdisteiden analyysinäytteiden esikäsittely perustuu samanlaiseen periaatteeseen kuin raskasmetallien analyysi: orgaanisen yhdisteen erottamiseksi näytematriisista liukoissa ja stabiilissa muodossa. Tämä valmisteluvaihe riippuu näytematriisin yhdistämistilasta: nestemäisestä tai kiinteästä aineesta.

Orgaanisten yhdisteiden monimutkaisempien rakenteiden ansiosta (verrattuna epäorgaanisiin yhdisteisiin) esikäsittelyvaiheessa käytetyt uuttotekniikat perustuvat analyttien erilaisiin fysikaalisiin ominaisuuksiin: vaiheen transformaatioihin, imukykyominaisuuksiin, liukoisuuteen polaarisiin tai ei-polaarisiin liuottimiin.

Orgaanisten saasteyhdisteiden uuttaminen nestemäisistä näytteistä

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) erotetaan staattisella headspace-uutolla (uuttamalla tyydyttyneissä höyryissä) tai huuhtelun ja ansaekstraktion avulla (höyrystyminen ja kondensaatio). Semi-haihtuvat orgaaniset yhdisteet (SVOC) ja haihtumattomat orgaaniset yhdisteet (NVOC) erotetaan kahdessa vaiheessa: ensimmäisessä vaiheessa pyritään saamaan homogeeninen neste ja sitä seuraa uuttovaihe.

SVOC- ja NVOC-epäpuhtauksien erottamisessa nestemäisistä näytteistä käytetään:

1. nestemäistä nesteuuttoa (LLE)
2. kiinteän faasin uuttamista (SPE) ja kiinteän faasin mikroekstraktiota (SPME).

Orgaaniset saasteyhdisteiden uuttaminen kiinteistä näytteistä

Osittain haihtuvien ja haihtumattomien orgaanisten yhdisteiden uuttamiseksi kiinteistä näytteistä käytetään seuraavia tekniikoita:

- Soxhlet (automaattinen)
- nopeutettu liuottimien uuttaminen (ASE)
- ultraääniliuoksen uuttaminen (USE)
- paineistettu liotinuutto (PSE)
- mikroaaltouuniavusteinen uutto (MAE).

Erityiskohteena meillä on esimerkkinä tekniikoita torjunta-aineiden uuttamiseksi nestemäisistä tai kiinteistä näytteistä. Taulukossa 6 esitetään uuttotekniikat, joissa vastaavat sovellukset riippuvat näytteiden vastaavien yhdisteiden aggregaatiotilasta. Lisäksi on mukana myös joitain kustannuksia tai teknisiä tietoja (kuten uuttoaika).

Taulukko 6. Esimerkkejä torjunta-aineiden uuttamisesta nestemäisistä ja kiinteistä ympäristönäytteistä.

Uuttotekniikka	Sovellukset	Kustannus	Uuttoaika
LLE	VOC, SVOC, NVOC nestemäisissä näytteissä	alhainen	1 h
SPE		kohtuullinen	30 min
SPME		alhainen	30 min
Soxhlet	SVOC, NVOC kiinteissä näytteissä	alhainen	12–48 h
USE		kohtuullinen	15–30 min
MAE		kohtuullinen	15 min
ASE (PSE)		korkea	20–30 min

Näytteen monimutkaisuuden perusteella analyttikko valitsee tarkoituksenmukaisimmat esikäsittelytoimet, elleivät ne ole standardoinnin alaisia ottaen huomioon erilaiset valintaperusteet, jotka perustuvat suorituskykyominaisuuksiin: selektiivisyys, erityispiirteet, erottelukyky ja toistuvuus, uusittavuus, toipuminen.

Erityisiä tietoja ilman, veden tai maaperän näytteenotosta ja näytteen esikäsittelystä esitetään aiheessa 6.4.

3 YMPÄRISTÖANALYYSI

Suurinta osaa ympäristöanalyyseistä säännellään standardeilla, joita tarkastellaan aika ajoin, analyttisten menetelmien ja laitteiden kehityksen mukaan. Lisäksi näyte voi joskus olla monimutkaisempi kuin käytettävissä oleva standardi. Sen vuoksi seuraavien kohtien tavoitteena on esitellä analyysimenetelmien peruseriaatteet eikä eurooppalaiset tai muut kansainväliset ympäristöstandardit. Katsomme, että analyttisten menetelmien ja tekniikoiden periaatteiden ymmärtäminen edesauttaa niiden asianmukaista käyttöä kaikkien saatavilla olevien tietojen korreloimiseksi.

Analyttinen kemia on tiede, joka tutkii ja käyttää menetelmiä ja välineitä, jotka on kehitetty erottamaan, tunnistamaan ja määrittämään aineen tai näytteen koostumus.

Kemiallinen analyysi edustaa yhteistoimintaa näytepaikalla ja laboratoriotoiminnoissa, jotka suoritetaan kvalitatiivisten ja kvantitatiivisten tietojen saamiseksi kompleksisen näytteen koostumuksesta. Näytteen kemiallinen analyysi koostuu sen karakterisoinnista sen kemiallisen koostumuksen näkökulmasta ja perustuu periaatteessa liuenneen aineen (analyytin) mitattavaan ominaisuuteen, joskus liuokseen (näyte).

ANALYYTTISTEN MENETELMIEN PERIAATTEET

Analyttisten menetelmien periaatteet perustuvat analyytin (A) mitattavaan ominaisuuteen (P): massa, tilavuuteen, lämpö-, sähköiseen tai optiseen ominaisuuteen.

Analyysimenetelmien kehittäminen mekanismien tai laitteiden osalta mahdollisti uudenlaisen analyysimenetelmän kehittymisen samalla menetelmällä, mikä tarkoittaa, että analyttinen tekniikka on määritelty samoilla mitattavilla ominaisuuksilla. Analyysitekniikat käyttävät samoja periaatteita, mutta ne perustuvat erilaisiin mittausmekanismeihin.

Otoksen kemiallisen koostumuksen määrittäminen edellyttää kahdenlaista hankittavaa tietoa: laadulliset tiedot (laadullinen analyysi tai tunnistaminen), määrälliset tiedot (kvantitatiivinen analyysi tai kvantifiointi). Kvantitatiivisella analyysillä tarkoitetaan mittaavaa ominaisuutta (P), joka voi olla analyytin pitoisuuden funktiona (C_A), jotka perustuvat fysikaalis-kemiallisiin lakeihin: $P=f(C_A)$. Mitään luotettavia kvantitatiivisia tietoja ei voida määrittää ilman näytteen oikeaa ja täydellistä kvalitatiivista karakterisointia.

YMPÄRISTÖANALYYSIMENETELMIEN LUOKITTELU

Analyttiset menetelmät voidaan ryhmitellä kahteen luokkaan:

- klassiset analyysimenetelmät - joita kutsutaan myös märkäkemikaalimenetelmiksi
- nykyaikaiset tai instrumentaaliset analyysimenetelmät, analyytit ovat fysikaalisen transformaation kohteena mittausten aikana, jolloin ne ovat rikkomattomia menetelmiä, nämä menetelmät käyttävät kalibrointikäyriä kvantitatiivisissa määrittämissä, jotka on saatu standardiliuoksilla $P = f(C_A)$.

Kun kemialliset menetelmät (klassinen) alun perin kehitettiin, ne riippuivat tekniikan kehityksestä ajassa ja perustuivat kemiallisiin reaktioihin, joita esiintyy analyytin ja erityisten reagenssien välillä, joten ne ovat tuhoisia menetelmiä. Instrumentaaliset analyysimenetelmät ovat kehittyneet viime aikoina analyytin fyysisen transformaation perusteella, joten ne eivät ole tuhoisia.

Joskus tarvitaan fyysisen ja kemiallisen muuntamisen yhdistelmää ja menetelmiä kutsutaan siten fyysis-kemiallisiksi. Yleensä analyytin kemiallinen esikäsittely tapahtuu (esim. derivatisaatio), jota seuraa fyysinen ominaisuusmuunnos.

Taulukossa 7. esitetään tärkeimmät analyttiset menetelmät ja niihin liittyvät tekniikat ja tiedot mitatusta ominaisuudesta, joista yleisimmin käytetyt menetelmät esitetään edelleen: gravimetriset, titrimetriset, spektrometriset ja kromatografiset tekniikat.

Taulukko 7. Ympäristöanalyysiin käytetyt menetelmät ja tekniikat.

Menetelmä	Tekniikka	Mitattu ominaisuus
Gravimetric ^{(1), (2)}	• elektro-gravimetria • thermo-gravimetria	puhtaan analyytin tai seoksen massa
Titrimetric ^{(1), (2)}	• happo-emäs-redox • saostaminen • kompleksointi	analyytin kanssa reagoivan standardireagenssin liuoksen tilavuus
Electrochemical methods ^{(3), (4)}	• voltametria • potentiometria • konduktometria	analyyttiliuosten sähköiset ominaisuudet: potentiaali, sähkömoottorivoima, johtavuus
Spectrometry ^{(3), (4)}	• atomi-molekyylispektrometria • absorptio-emissiospektrometria	aallonpituus ja voimakkuus analyytin päästävästä tai absorboidusta sähkömagneettisesta säteilystä
Chromatography ^{(3), (4)}	• kaasukromatografia • nestekromatografia	analyytin jakautuminen kahden ei-sekoittuvan faasin (liikkuvan ja kiinteän faasin)

(1) – kvantitatiivinen analyysi (2) – epäpuhtauksien keskittyminen suurten, vähäisten tason, joskus jäämiä (3) – laadullinen ja määrällinen analyysi (4) – saasteaineiden pitoisuus suurilla, vähäisillä tai jäljellä olevilla pitoisuuksilla.

MÄRKÄKEMIKAALIMENETELMÄT JA SOVELLUKSET YMPÄRISTÖANALYYSEISSÄ

Gravimetria on kemiallinen klassinen menetelmä, jonka periaate perustuu itse analyytin massaun tai useimmissa tapauksissa kemiallisen reaktion aikana saadun tuotteen massaun.

Menetelmää sovelletaan ympäristönäytteisiin kosteuden tai kiintoaineiden, öljyjen ja rasvojen määrittämiseksi.

Titrimetria on myös kemiallinen klassinen menetelmä, joka perustuu analyytin ja spesifisen reagenssin (happo tai emäs, redox, saostus tai kompleksinmuodostaja) väliseen reaktioon mittaamalla titrausreaktiossa mukana olevan yhdisteen standardiliuosten tilavuus.

Ympäristöanalyysissä käytetään titrimetrisiä menetelmiä, kuten:

- happopohjainen titraus happamuuden, emäksisyyden määrittämiseksi
- redoksititraus jäännöskloorille ja sulfidimääritykselle
- kloridimääritykseen saostusmääritys
- kompleksin titraus syanidin määrittämiseksi.

SPEKTROMETRISET TEKNIIKAT JA SOVELLUKSET YMPÄRISTÖANALYYSEISSÄ

Taulukko 7. esittää joitakin spektrometrisiä menetelmiä, joissa on tietoa menetelmän periaatteesta ja esimerkkejä sovelluksista ympäristötutkimuksissa. Spektrometriset menetelmät voivat hyödyntää adsorptiota tai emissioita atomien tai molekyylin määrityksissä. Tämä laaja toimintaperiaate mahdollistaa spektrometrinen tekniikoiden käytön määrittämään suuria saastemääriä ympäristönäytteissä. Esimerkiksi atomiabsorptiospektrometriaa käytetään raskasmetallien määrittämiseen hivenaineanalyyseissä, kun taas molekyyliadsorptiospektrometria mahdollistaa epäorgaanisten ja tyydyttymättömien orgaanisten yhdisteiden määrityksen (taulukko 8).

KROMATOGRAFIAALITEKNIikka JA SOVELLUKSET YMPÄRISTÖANALYYSEISSÄ

Toinen analyttisten menetelmien ryhmä, jota käytetään ympäristöanalyysiin, on kromatografia, joka kykenee tuottamaan monimutkaisia tietoja: erottaminen,

kvalitatiivinen, kvantitatiivinen ja rakenteellinen. Kromatografian periaate on analyttien eriytetty jakautuminen kahden niiden välisen sekoittumattoman faasin välillä, liikkuvan faasin (kaasun tai nesteen) ja stationäärisen (nesteen tai kiinteän aineen) välillä.

Taulukko 8. Spektrometriset menetelmät ja niiden sovellukset ympäristötutkimuksissa.

Tekniikka	Lyhenne	Periaate	Sovellus
atomiemissio-spektrometria	AES ICP-AES	atomipäästö kaassa, liekki	metallit ja ei-metallit (jäämät)
fluoresenssi-atomispektrometria		atomipäästö plasmassa	Hg, ei-metalli- hydritit (jäljet)
fluorimetria		fluoresenssi atomipäästö	PAH
Atom absorption-spektrometria	AAS	molekyylimissio	metallit ja ei-metallit (jäljet)
UV-VIS-spektrometria	UV-VIS	atomiabsorptio	epäorgaaniset lajit ja tyydyttymättömät orgaaniset yhdisteet
IR-spektrometria	IR	molekulaarinen imeytyminen	kaasut, liuokset tai epäorgaanisten tai orgaanisten yhdisteiden kiinteät aineet
Massaspektrometria	MS	molekulaarinen imeytyminen	orgaanisten yhdisteiden tunnistaminen ja rakenteellinen analyysi

Kaasukromatografiassa, nestekromatografiassa ja ionikromatografiassa on sovelluksia ympäristönäytteistä peräisin olevien epäpuhtauksien erottamiseen, kvalitatiiviseen ja kvantitatiiviseen määrittämiseen (taulukko 9). Esimerkiksi kaasukromatografiaa käytetään kaasumaisten epäpuhtauksien, haihtuvien tai osittain haihtuvien orgaanisten yhdisteiden analyysiin.

Taulukko 9. Kromatografiset tekniikat ja niiden sovellukset ympäristötutkimuksissa.

Kromatografinen tekniikka	Sovellukset
kaasukromatografia (GC)	kaasut, haihtuvat orgaaniset yhdisteet, SVOC: t
nestekromatografia (LC)	SVOC, NVOC (torjunta-aineet, PAH:t, PCB-yhdisteet)
ionikromatografia (IC)	ioniset lajit ja polaariset molekyylit

Kromatografiatekniikat ovat sopivia yhdistelmätekniikoita, jotka kytkeytyvät massaspektrometriikkaan (MS), ja joilla on tärkeä rooli orgaanisten yhdisteiden tunnistamisessa (rakenteelliset tiedot):

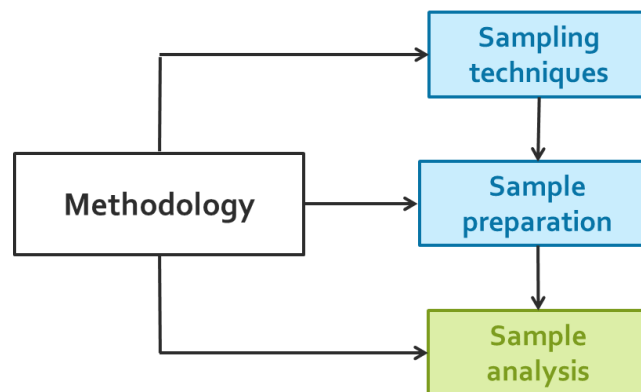
- GC-MS, GC-MS-MS
- LC-MS, LC-MS-MS.

YMPÄRISTÖMITTAUSTEN METODOLOGISET VAIHEET

Ympäristöanalyysissä tavallisesti on käytettävissä vakioitu näytteenotto, näytteenvalmistelu ja analyysimenetelmät, mutta joskus näyte voi olla monimutkaisempi tai riittämätön tietyn standardin osalta. Siksi kaikki nämä toiminnot ovat menetelmän kehittämisen kohteena (kuva 3).

Analyttiset menetelmät ovat olleet kauan aikaa kemiallisen analytiikan tekemien menetelmien kehittämisen kohteena erikoislääketieteellisten laboratorioiden erikoistutkimuksessa. Myöhemmin otettiin huomioon näytteenoton ja näytteenvalmistuksesta tärkeys lopputuloksen luotettavalle epävarmuudelle, ja kehitettiin myös uusia analysointivaiheisiin liittyviä menetelmiä ja tekniikoita.

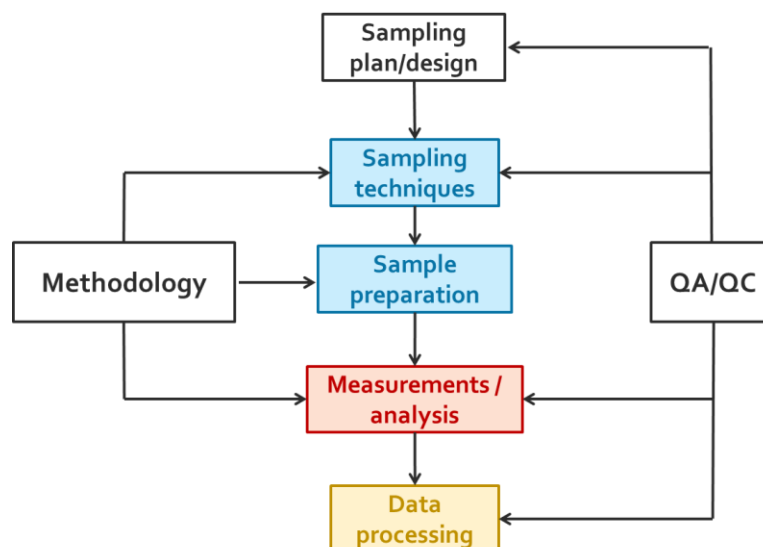
Kun standardia ei ole saatavilla tai jos standardia ei ole käytettävissä tietyllä laboratoriolla, analyttikko pystyy valitsemaan sopivimmat menetelmät ja tekniikat sekä näytteenvalmistukseen että analyysiin. Näiden tekniikoiden valinnassa olisi otettava huomioon erilaiset arviointikriteerit: näytteen mukaan, riippuen menetelmien suorituksista ja kelpoisuudesta, riippuen analyttisestä laboratoriosta.



Kuva 3. Vaiheet analyttisessä prosessissa vaatien menetelmän kehittämistä.

YMPÄRISTÖMITTAUSTEN LAATUVAATIMUKSET

Valvonnan toteutusvaiheiden perusteella kuvassa 4. esitetään koko analyttinen prosessi, joka on laadunvarmistuksen ja laadunvalvonnan alainen (QA ja QC).



Kuva 4. Laadunvarmistuksen ja laadunvalvonnan edellyttämä analyttinen prosessi.

Nykyaikainen yhteiskunta perustuu mittauksiin. 40 prosenttia EU:n direktiiveistä viittaa mittauksiin, tekniikassa, kaupassa, asetuksissa, vahvistaen lausunnon.

Nykyaikainen yhteiskunta vaatii laatua kemiallisissa mittaustuloksissa siten, että ne ovat saatavilla kaikkialla. Kemiallisten mittausten laatua voidaan varmistaa kahdella tavalla: (1) laadunhallintajärjestelmien ja akkreditoinnin soveltaminen (ISO/IEC 17025, 1999), (2) mittaustieteen (metrologian) periaatteiden soveltaminen kemiallisiin mittauksiin (kemian metrologia - MiC). Niinpä MiC kehitettiin tarpeeseen vertailla ja saada yhtenäinen järjestelmä tulosten raportointiin.

Kemiallisten mittaustulosten laadun varmistamiseksi vuonna 1999 käynnistettiin ISO/IEC 17025-akkreditointistandardi (viimeisin versio vuodesta 2017), joka on suunniteltu ohjaamaan yleisiä vaatimuksia testien ja kalibrointien pätevyydestä, mukaan lukien näytteenotto, tavanomaisilla menetelmillä, ei-standardoiduilla menetelmillä tai jopa laboratoriolta kehitetyillä menetelmillä. ISO/IEC 17025 perustuu seuraaviin tavoitteisiin:

- antaa akkreditointielinten käytettäväksi perusteita arvioitaessa laboratorioden pätevyyttä
- vahvistaa yleiset vaatimukset laboratorioikäytännön osoittamiseksi erityisten testien tai kalibrointien suorittamiseksi
- auttaa laboratorion laatu järjestelmän kehittämisessä ja toteuttamisessa.

Akkreditoinnin ansiosta laboratorio pystyy osoittamaan, että tulokset ovat puolustettavissa tunnustettuihin standardeihin, eivätkä muutu milloin tahansa laboratorion henkilöstön tai olosuhteiden muuttuessa. ISO/IEC 17025 -standardia sovelletaan mihin tahansa organisaatioon, joka suorittaa testejä ja kalibrointeja. Sitä käyttävät: (i) akkreditoidut tai akkreditointijärjestelmät; ii) akkreditointielimet; iii) sääntelyviranomaiset.

Laboratorion on akkreditoinnin hankkimiseksi annettava tietoja menetelmän alkuperästä (standardi tai ei-standardi), vertailusta korvaaviin vakiomenetelmiin (tarvittaessa) sekä tietojenkäsittelyn validointiin.

KEMIAN METROLOGIA

Kemian metrologia olettaa, että kemiallinen analyysi perustuu näytteenottoon ja mittauksiin, molemmat vaiheet vaikuttavat mittauserävarmuuteen. Metrologiset periaatteet ovat tärkeitä kaikille analytikoille, jotka käsittelevät kemiallisia mittauksia, MiC:n mielenkiintoisimmat aiheet ovat menetelmän validointi ja epävarmuustekijöiden arviointi tässä yksikössä:

- a. mittausten tulosten jäljitettävyyys
- b. validoitujen analyysimenetelmien käyttö

- c. mittaustulosten epävarmuuden arviointi
- d. sertifioituja vertailumateriaalien (CRM) käyttö
- e. osallistuminen pätevyystestausjärjestelmiin (PT) ja laboratorioiden vertailuun (ILC).

EURACHEM on eurooppalaisten organisaatioiden verkosto, jonka tavoitteena on luoda järjestelmä kemiallisten mittausten kansainväliselle jäljitettävyydelle ja edistää laadukkaita käytäntöjä. EURACHEM on julkaissut analyttisen mittauksen laatua ja akkreditointia koskevia ohjeita kaikilla edellä mainituilla aihealueilla (a - e). Kaikki oppaat ovat saatavilla EURACHEMin verkkosivuilta.

MENETELMÄVALIDOINTI

EURACHEM-oppaan (2014) mukaan menetelmän validointi on prosessi, jossa määritellään analyttinen vaatimus ja vahvistetaan, että tarkasteltavana oleva menetelmä on suorituskyykyä vastaava sovelluksen vaatimusten mukainen. Validoinnin katsotaan myös antavan vahvistuksen tutkimalla ja tarjoamalla objektiivista näyttöä siitä, että tietyn käyttötarkoituksen erityiset vaatimukset täyttyvät tai tarkoituksenmukaiset. Menetelmä on validoitava aina, kun analyttisen prosessin muutos tapahtuu, ja laboratorion on osoitettava, että sen suoritusparametrit ovat riittävät sen käyttämiseen tietyllä analyttisellä ongelmalla, mikä tarkoittaa

- kehitettiin uusi menetelmä
- nykyistä menetelmää tarkistettiin
- menetelmä muuttuu ajan myötä
- menetelmää käytetään eri laboratorioissa tai eri analyttikoilla tai erilaisilla instrumenteilla
- menetelmä on yhtä kuin toinen, esimerkiksi standardi.

Menetelmän validointi on pakollista osoittamaan seuraavien menetelmien suorituskyykykriteerit: spesifisyys ja selektiivisyys, tarkkuus, totuudenmukaisuus, lineaarisuus ja lineaarisuusalue, havaitsemisraja (LOD), kvantifiointiraja (LOQ) ja kestävyys ja robustisuus. Kuten taulukossa 10 esitetään, kaikkia menetelmän suoritusparametreja ei tarvita mihinkään validointimenettelyyn. Ne riippuvat analyttisestä tarkoituksesta: tunnistustestit, epäpuhtaustestit, määrittyskoe.

Taulukko 10. Menetelmän suorituskykykriteerit, jotka ovat riippuvaisia analyttisestä tarkoituksesta.

Menetelmän suorituskykyparametri	Tunnistustesti	Epäpuhtaustesti		Assay-testi
		Raja-epäpuhtaustesti	Määrällinen epäpuhtaus-testi	
selektiivisyys ja spesifisyys	+	+	+	+
oikeellisuuden	-	_*	+	+
tarkkuus	_*	-	+	+
lineaarisuus ja lineaarinen alue	_*	-	+	+
havaitsemisraja (LOD)	_*	+	-	-
määrällinen raja (LOQ)	_*	-	+	-
kestävyys	+	+	+	+

* voidaan tehdä

Selektiivisyys ja spesifisyys ovat toimenpiteitä, jotka mittaavat mittausten luotettavuutta häiriöiden yhteydessä. Menetelmä on valikoiva, jos se tuottaa vastauksia ryhmälle kemiallisia yksiköitä tai analyyttejä, jotka voidaan erottaa toisistaan, kun taas menetelmä on spesifinen, jos se tuottaa vastauksen vain yhdelle analyylille.

Tarkkuus antaa tiedon leviämisen asteen ja sitä tutkitaan kahtena komponenttina: tarkkuus ja totuudenmukaisuus.

Menetelmän **totuudenmukaisuus** on mittaus siitä, kuinka läheltä menetelmän tuottamien tulosten joukkoa on oikea arvo. Koska tosiarvo ei ole aina tiedossa, se korvataan viitearvolla ja arvioidaan keskiarvolla. Todennäköinen käytännön arviointi perustuu vertailuarvoon perustuvan menetelmän keskimääräisten tulosten vertailuun. Useimmiten käytetään palautumiskokeita (R), joka perustuu tyhjiin näytteeseen, jossa on tunnettu määrä puhdasta ja stabiilia kiinnostavaa yhdistettä (vertailuarvo), ja lasketaan yhtälöllä 1.

Menetelmän **tarkkuus** mittaa kuinka lähellä tuloksia on toisilleen. Tarkkuutta voidaan arvioida seuraavasti: laboratorion sisäisen toistettavuuden tarkkuus, laboratorion sisäisen toistettavuuden tarkkuus (tai välitarkkuus), laboratorioden välisen uusittavuuden tarkkuus. Yleensä tarkkuus ilmaistaan toimenpiteillä, kuten standardipoikkeama (s tai SD), dispersio (s^2), tai suhteellinen standardipoikkeama (RSD%), yhtälöiden 2-3 mukaan:

$$R = \frac{C_F - C_I}{C_A} 100 \quad 1.$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}} \quad 2.$$

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad 3.$$

missä: C_F on piikitetyn näytteen lopullinen pitoisuus, C_I on alkukonsentraatio ennen piikitystä, C_A lisätään lisätyn liuoksen pitoisuus, X_i ovat erillisiä mitattuja arvoja, $\bar{X}$ on n toistettujen mittausten keskiarvo.

Lineaarisuus ja lineaarisuusalue antavat tietoa menetelmän kyvystä tuottaa signaalivaste (mitattavissa oleva ominaisuus) lineaarisessa suhteessa analyttipitoisuuksiin (tai määrään). Pitoisuusalueen alapäässä rajoittavat tekijät ovat havaitsemis- ja kvantitointirajojen arvot.

Havaitsemisraja (LOD) edustaa analyytin pienintä sisältöä, joka voidaan mitata kohtuullisella tilastollisella varmuudella. Se antaa "laadullisia" tietoja.

Kvantifioinnin raja (LOQ) ja **kvantisaation raja-arvo** edustavat analyytin alhaisinta sisältöä, joka voidaan määrittää hyväksytyllä tarkkuudella testin ilmoitetuissa olosuhteissa. Se antaa "määrällistä" tietoja.

Vakavuus ja kestävyys ovat toimenpiteiden kykyä tuottaa vaikuttamattomat tulokset vaihteluilla, joita kuvataan joko menetelmäparametrilla (robustness) tai käyttöolosuhteissa (kestävyys).

EPÄVARMUUDEN ESTIMOINTI

EURACHEM-oppaan (2012) mukaan epävarmuus (U) on mittauksen tulokseen liittyvä parametri, joka luonnehtii arvoja, jotka voitiin kohtuudella johtua mittaustuloksesta (tuloksesta). Epävarmuus voidaan ilmaista suhteellisen standardipoikkeaman (RSD) ja luottamusvälin mukaan.

Epävarmuusarviointi vaaditaan aina, kun:

- laboratoriossa otetaan käyttöön uusi menetelmä / menetelmä
- muutetaan tärkeä prosessiparametri (laitteet, näytetyyppi)
- uusi menetelmä vahvistetaan
- ei tarvitse päivittäistä analysointia.

Taulukossa 11. esitetään epävarmuustekijät, jotka johtuvat sekä näytteenotosta että analyttisistä mittauksista.

Taulukko 11. Epävarmuustekijät ja arviointi.

Epävarmuus	Symboli	Epävarmuustekijät
Näytteenoton osuus	U_S	näytteenotto, kuljettaminen, varastointi
Mittausten osuus	U_M	laitteet, reagenssien puhtaus, mittaolosuhteet
Epävarmuus kokonaisuudessaan	U	$U = U_S + U_M$

Seuraavassa on kaksi vaihetta epävarmuuden arvioimiseksi:

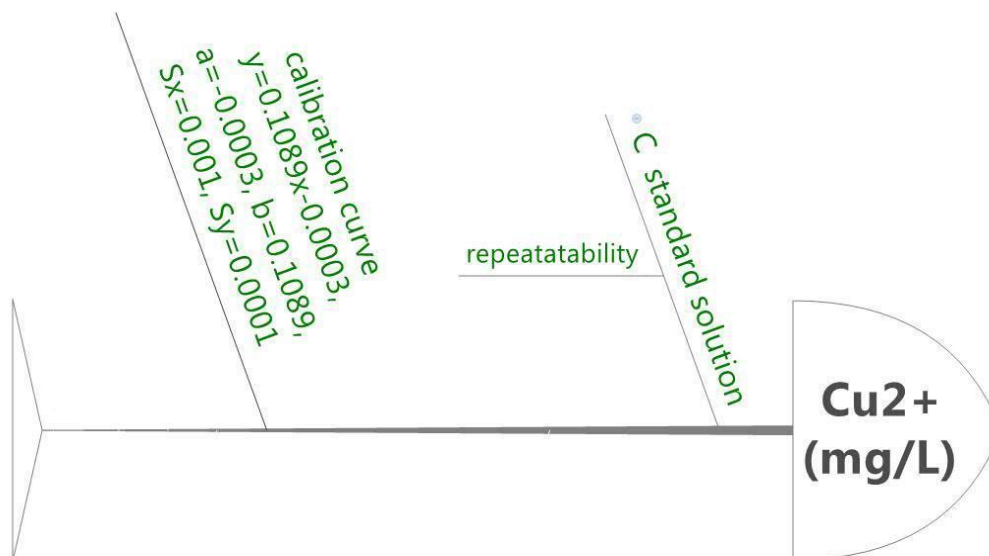
1. epävarmuustekijöiden tunnistaminen ja Ishikawa-kaavion rakentaminen
2. epävarmuuslaskenta, kun otetaan huomioon epävarmuuslähteet, jotka ovat kaikkein tärkein osa koko epävarmuutta.

Ishikawa-kaavio voi olla erikseen rakennettu, kun otetaan huomioon epävarmuustekijät näytteenotosta, tavanomaisista ratkaisuksista tehdyistä mittauksista (kuva 5) tai todellisista näytteistä (kuva 6). Todettiin, että näytteenoton osuus koko epävarmuudelle on melko suuri, joskus jopa 80 % U -arvosta.

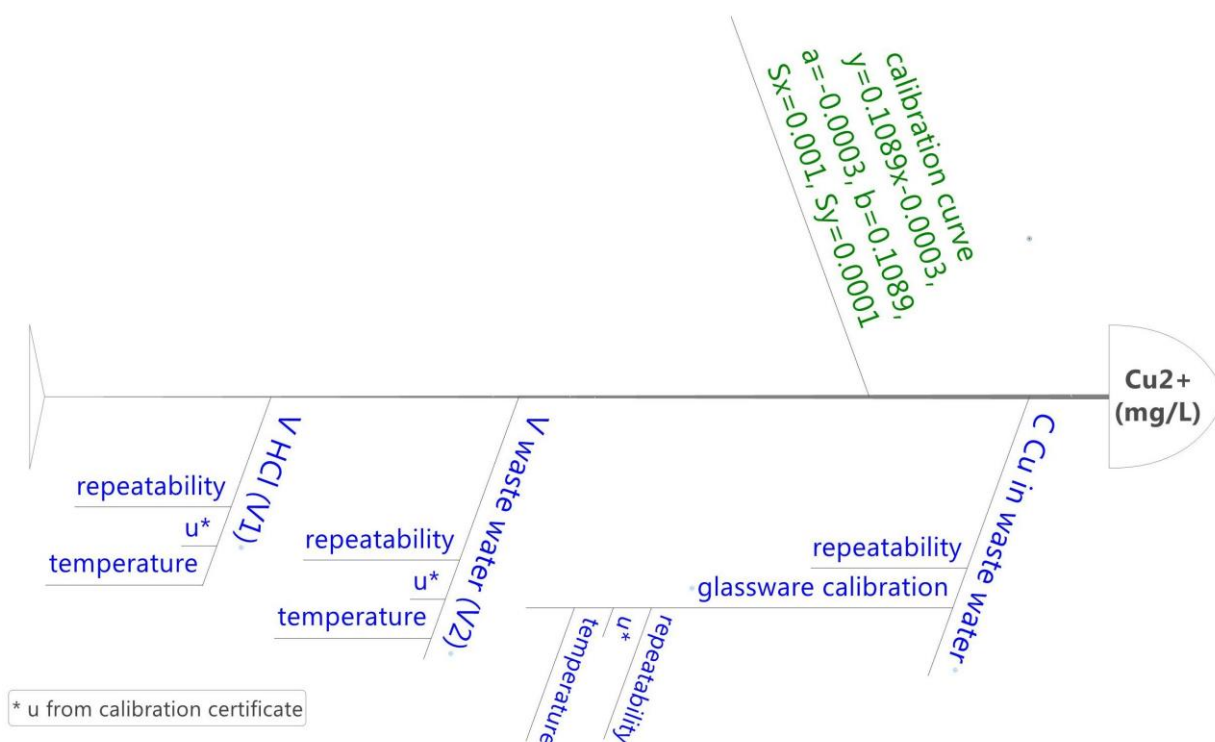
Asiakkaalle epävarmuustarkastelu tarkoittaa sitä, että lopullista tulosta (R) ilmoitetaan summana keskimääräisen pitoisuuden (C) ja epävarmuuden vaikutuksen (yhtälö 4) välillä.

$$R = C \pm U \quad 4.$$

Laboratorion epävarmuuden arvioinnissa analyttiseen menettelyyn liittyy luottamusaste.



Kuva 5. Ishikawa-kaavio standardiliuosten epävarmuustekijöistä.



Kuva 6. Ishikawa-kaavio jätevesi-näytteiden epävarmuustekijöistä.



REFERENCES

1. Chirila, E., Draghici, C., Analytical Approaches for Sampling and Sample Preparation for Pesticides Analysis in Environmental, Food and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Macaev, F.Z., Simeonova, B.G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 37-54.
2. Chirila, E., Draghici, C., Analytical Approaches for Sampling and Sample Preparation for Heavy Metals Analysis in Biological Materials, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B.G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 129-143.
3. Chunlong C.Z., Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, John Wiley & Sons, Hoboken NJ, USA, 2007.
4. Colbeck, I., Draghici, C., Perniu, D., (Eds), Environmental Pollution and Monitoring, in EnvEdu series, ISSN 1584-0506, ISBN 973-27-1169-8, Romanian Academy Press, Bucharest, 2003.
5. Draghici, C., Chirila, E., Complex Characterization of Polluted Samples, in L. Simeonov, M. Hassanien (Eds.), Exposure and Risk Assessment of Chemical Pollution – Contemporary Methodology, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2009, 165-180.
6. Draghici, C., Galan, E., Stoian, M.G., Method Validation for Pesticides Identification, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 365-380.
7. Draghici, C., Jelescu, C., Dima, C., Coman, Gh., Chirila, E., Heavy Metals Determination in Environmental and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 145-158.
8. Patnaik P., Handbook of Environmental Analysis, 2nd Edition, Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Soil Wastes, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton FL, USA, 2010.
9. Taverniers, I., De Loose, M., Van Bockstaele, E., Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance, Trends in Analytical Chemistry, 23(8), 2004, 535- 552.
10. ISO/IEC 17025:1999; ISO/IEC 17025:2005; ISO/IEC 17025:2017.
11. Terminology in Analytical Measurement: Introduction to VIM 3.
12. EURACHEM Guide to Quality in Analytical Chemistry - 3rd edition (2016).



13. EURACHEM Guide, The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics: Second edition (2014).
14. EURACHEM Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd Edition (2012).
15. EURACHEM Guide, Measurement uncertainty arising from sampling (2007).
16. EURACHEM Guide, Traceability in Chemical Measurement (2003).
17. EURACHEM Guide, The Selection and use of Reference Materials (2002).
18. EURACHEM Guide, Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes by Laboratories (2011).
19. <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides>
20. <https://www.eea.europa.eu/>
21. <https://ec.europa.eu/jrc/en/research-topic/environmental-monitoring>



**VNIVERSIDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences



UNIVERZITA
KARLOVA



Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov



<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665