

Marleen Arula

USALDUSVÄÄRSE PROOVI VÕTMINE SAASTUNUD PINNASEST

LÕPUTÖÖ

Arhitektuuri ja keskkonnatehnika teaduskond

Tehnoökoloogia eriala

Tallinn 2015

SISUKORD

SISSEJUHATUS.....	5
1. PIERRE GY PROOVIVÕTU TEOORIA.....	7
1.1. Partii mõõtmeliskus	7
1.2. Pierre Gy seitse proovivõtu viga	9
1.2.1. Peamine proovivõtu viga.....	9
1.2.2. Grupeerimise ja eraldamise viga	9
1.2.3. Proovihulga piiritlemise viga	10
1.2.4. Proovihulga eraldamise viga	11
1.2.5. Analüüsimisele mineva proovihulga ettevalmistamise viga	12
1.2.6. Pikaajaline ja perioodiline heterogeensuse kõikumise viga	13
1.2.7. Vigade liigitus	13
1.3. Materjali heterogeensus	14
1.3.1. Koostise heterogeensus	15
1.3.2. Jaotuse heterogeensus	15
2. PROOVIVÕTU PROTSESSI KORREKTSUS	16
2.1. Peamine proovivõtu printsiip.....	16
2.2. Proovi esinduslikkus.....	16
2.3. Seitse praktilist võtet	17
3. ÜLEVAADE PROOVIVÕTU MEETODITEST.....	18
3.1. Proovivõtu tüübid.....	18
3.1.1. Punktproov	18
3.1.2. Koondproov.....	18
3.2. Proovivõtu viisid.....	19
3.2.1. Juhuslik proovivõtu viis	19
3.2.2. Süstemaatiline proovivõtu viis	20

3.2.3.	Kihiline proovivõtu viis	20
3.2.4.	Hinnanguline proovivõtu viis.....	20
4.	PROOVI MASSI VÄHENDAMINE	21
4.1.	Vahelduv kühveldamine.....	21
4.2.	Kuhjamine ja veeranditeks jaotamine.....	22
4.3.	Jaotav kühveldamine	23
4.4.	Punktproov.....	23
5.	METOODIKA.....	24
5.1.	Pinnaseproovide võtmise korraldatus jäätmekäitlusettevõttes Ragn-Sells AS	24
5.2.	Uurimustöö raames tehtud võrdlev proovide võtmine	25
5.2.1.	Pinnaseproovid esimesest aunast.....	26
5.2.2.	Pinnaseproovid teisest aunast	29
6.	TULEMUSED, ANALÜÜS JA JÄRELDUSED.....	30
6.1.	Ragn-Sells AS-i pinnaseproovide võtmise korraldatus.....	30
6.2.	Uurimustöö raames võetud proovid	31
6.2.1.	Esimese auna pinnaseproovide tulemused	31
6.2.2.	Esimese auna pinnaseproovide analüüs ja järeldused	31
6.2.3.	Teise auna pinnaseproovide tulemused.....	33
6.2.4.	Teise auna pinnaseproovide analüüs ja järeldused.....	33
6.2.5.	Ettepanekud pinnaseproovide usaldusväärsuse tõstmiseks.....	35
	KOKKUVÕTE.....	36
	SUMMARY	38
	VIIDATUD ALLIKAD.....	40
	LISAD	42
	Lisa 1. OÜ Ecolabor analüüsi tulemused	43

SISSEJUHATUS

Kunagine lohakas töökultuur ning lõdvad nõuded on jätnud oma jälje pinnasesse. Samuti mõjutavad tänapäeval inimesed pinnase omadusi kasutades pestitsiide ja väetisi põllumajanduses, fossiilseid kütuseid tööstuses ja transpordis ning palju muid loodusvaenulikke vahendeid erinevates valdkondades. Eeskätt põhjustavad pinnasereostust mitmesugused vedelad saasteained, mis satuvad pinnasesse peamiselt avariide tagajärjel, näiteks mahutite ja torustike lekkimise korral. Üks suurimaid pinnase omaduse mõjutajaid on olnud läbi aegade jääkreostus, mis on minevikus inimese tegevuse tagajärjel tekkinud pinnase kahjustus [1]. Pinnasesse sattunud ohtlikud ained võivad seal püsida sajandeid, imbudes edasi pinna- ja põhjavette. Seega on reostunud pinnasel ohtlik mõju nii loodusele kui ka inimese tervisele.

Selleks, et määrata kindlaks, kas pinnas on reostunud, kui suures ulatuses ning milliste ainetega reostunud, tuleb võtta pinnaseproove [2]. Võttes proove pinnasest, kus pinnase osakesed on segunenud, jääb alati kasvõi minimaalne võimalus, et proovid erinevad mingil määral teineteisest [2]. Seega, et saada täpset tulemust, peavad proovid olema võetud korrektselt [3]. Seda, kuidas usaldusväärseid proove pinnasest võtta, kirjeldab proovivõtu teooria, mille koostamist alustas Pierre Gy 1950. aastal [3]. Proovivõtu teooria toob välja esimese täieliku teadusliku definitsiooni proovivõtu korrektsuse kohta [3].

Käesoleva töö eesmärgiks on anda ülevaade usaldusväärsest proovi võtmisest saastunud pinnases; vigadest, mis proovivõtu protsessi käigus ilmuvad ning nende elimineerimisest või leevendamisest, et saavutada proov, mis esindab partiid võimalikult täpselt.

Järgides Pierre Gy proovivõtu teooriat tehti uurimustöö raames võrdlev proovide võtmine, mille käigus võrreldi ja analüüsiti erinevaid proovivõtu meetodeid. Samuti on toodud töös välja jäätmekäitlusettevõtte Ragn-Sells AS pinnaseproovide võtmise korraldatus. Lähtudes proovivõtu teooriast ning töö raames tehtud võrdlevast proovide võtmisest, hinnatakse Ragn-Sells AS-i pinnaseproovide võtmise usaldusväärsust. Töö lõpus on tehtud ettepanekud proovide

usaldusväarsuse tõstmiseks nii uurimustöö raames võetud proovidele kui ka jäätmekäitlusettevõttele Ragn-Sells AS.

Töö koosneb kolmest osast. Esimeses osas tuuakse välja proovivõtu teooria tähtsaimad punktid ning antakse ülevaade proovivõtu peamistest etappidest. Töö keskmised peatükid koosnevad praktilisest osast ning ettevõtte Ragn-Sells AS proovide võtmise kirjeldusest. Töö lõpus analüüsitakse jäätmekäitlusettevõtte ja uurimustöö raames võetud proovide võtmist, tehakse järeldused ning ettepanekud esinduslikemate proovide saavutamiseks.

1. PIERRE GY PROOVIVÕTU TEOORIA

Proovivõtu teooriaid on arendatud, et saavutada paremaid proovivõtumeetodeid, mis vähendaks või viiks miinimumini mõõtmisprotsessis ilmnevaid kõrvalekaldeid. Pierre Gy proovivõtu teooria on laiaulatuslik lähenemisviis määramaks ja arusaamaks kõikide kõrvalekallete allikaid, mis mõjutavad analüüdi kontsentratsiooni hinnangut. [4]

1950. aastatel asus Pierre Gy kirjutama teost, mis on tänaseks tuntud kui proovivõtu teooria. Proovivõtu teooriat on arendatud üle 50 aasta ning tänapäeval hinnatakse seda põhjaliku teadusliku teooriana, sest see toob välja laia valiku tahkete materjalide proovivõtu aspektidest, ulatudes seitsmest erinevat tüüpi proovivõtu veast kuni proovivõtu korrektsuse printsiipideni välja. Lisaks sisaldab kõnealune teooria pikka rida füüsilisi proovivõtu protseduure ja tegevusi, mis on olulised kõigile, kes tegelevad proovide võtmisega või tegutsevad proovivõtu protseduuri arendamise alal. [3]

Proovivõtu teooria ei keskendu proovile vaid proovivõtu protsessile, mis tagab esindusliku proovi. Pole võimalik kindlaks teha proovi esinduslikkust mingisuguse ülevaatusel või iseloomustuse alusel, vaid ainult täielikult kvaliteetse proovivõtu protsessi tulemuseks saab olla esinudslik proov. [3]

Teooria põhineb pinnase erinevatel omadustel, nagu näiteks materjali varieeruvusel, osakeste suurusel materjalis, saastuse jaotusel pinnases ja proovi suurusel, mis pinnasest võetakse [5].

Järgides proovivõtu teooria reegleid ja juhiseid on paljudel juhtudel võimalik proovivõtu vigu vähendada ning kõrvalekaldeid täielikult elimineerida [6].

1.1. Partii mõõtmeliskus

Kasutamaks ja mõistmaks proovivõtu teooriat, on eelkõige vaja selgeks teha partii geomeetria. Partii mõõtmeliskusest sõltub proovivõtu tehnika, kuna partii võib olla nulli-, ühe-, kahe- või kolmemõõtmeline (0-D, 1-D, 2-D, 3-D). [3]

Proovivõtu lähtepunktist vaadatuna võib partii olla 0-D kahel tingimusel [3]:

- 1) kui kogu partii võetakse prooviks;
- 2) kui proovi uuritavad omadused ei sõltu kuidagi sellest, millisest partii osast on proov võetud. Puudub autokorrelatsioon (ruumiline, füüsiline või ajaline) individuaalsete osakeste gruppide vahel, mis moodustavad partii.

Teiste sõnadega on 0-D partiis osakesed ja osakeste grupid jaotunud täiesti juhuslikult. Seevastu aga 1-D, 2-D ja 3-D partii puhul on osakeste grupid või osakesed ajalises või ruumilises korrelatsioonis. [6]

1-D on partiid sel juhul, kui ülejäänud mõõtmed on võrreldes esimesega ebaolulised ning on selgelt märgatav ruumiline või ajaline korrelatsioon [6]. 1-D partiina võib käsitleda fragmentide ahelaid ning aine- ja materjalide voogusid, kus võib eeldada autokorrelatsiooni olemasolu [3].

Peamiselt on olemas kolm erinevat 1-D partiid [6]:

- 1) liikuv või liikumatu tahkete materjalide voog, näiteks konveieri lindil liikuv materjal;
- 2) liikuv või liikumatu vedelike ahel nagu näiteks jõed, kanalid, vedelikud torustikes;
- 3) liikuv või liikumatu loendatav ühikute jada, näiteks vagunid raudteel, veokite koormad, kotid, vaadid, mis on toodetud tootmisliinil.

2-D objektiga on üldjuhul tegemist siis, kui üks mõõde on suuruse poolest tühine, võrreldes teise kahe mõõtmega [7].

Partiid võib pidada 3-D juhul, kui võetud proovides esinevad olulised erinevused kõikides geomeetrilistes suundades [3]. 3-D partiid on geoloogilised moodustised nagu näiteks maagilademed ja suured eraldatud kuhjad, aunad ja pinnasehunnikud, mis on üldjuhul liiga suured ja enne proovi võtmist nõuavad täiendavaid pingutusi [8].

Eeskätt tegeleb proovivõtu teooria 0-D ja 1-D partiidega, kuna järgides proovivõtu teooria reegleid ja juhiseid, on vaid nende partiide puhul võimalik võtta proove korrektselt. Siiski on 2-D ja 3-D partiide puhul huvitav ning väljakutsuv võimalus rakendada nii palju proovivõtu teooria võtteid kui võimalik ning saavutada võimalikult usaldusväärne ja esinduslik proov. [6]

Tihti on võimalik kõrgema mõõtmelisusega partiid (2-D ja 3-D) muuta 1-D partiideks või jälgida 2-D ja 3-D partiisid sel viisil, et need on järk-järgult laiali jaotatud, näiteks konveieri lindil [3].

1.2. Pierre Gy seitse proovivõtu viga

Mõistmaks korrektset proovivõtu protsessi ja selle mõju, on vaja anda ülevaade seitsmest proovivõtu veast [3].

Pierre Gy järjekindel tegelemine üle 25 aasta (1950-1975) esile kerkinud proovivõtu probleemidega võimaldas tal eristada seitse proovivõtu viga [3].

1.2.1. Peamine proovivõtu viga

Proovide võtmine tekitab alati peamise proovivõtu vea, sest pinnaseproovides võib heterogeensus esineda osakese suuruse, kuju, kaalu; osakeste tiheduse; saastatuse taseme; osakeste liitumise ning paljudes teistes omadustes, mis esinevad partiiis [9]. Vea tekkimine on eeldatud isegi siis, kui proovivõtu protsess on korrektne [4]. Seega peamine viga tekib eelkõige partii koostise heterogeensuse tõttu.

Vea vähendamiseks on kaks võimalust. Üks võimalus on muuta proovi kogust. Kui näiteks proovi kogus kahekordistada, siis on ka tulemustes varieeruvus väiksem. Teine meetod vea vähendamiseks on muuta proovi olemust purustamise või lihvimisega, et vähendada suurima osakese suurust. Osakeste suuruse vähendamisega tekitatakse ainele parem võimalus segunemiseks ning seega väheneb aine heterogeensus. [4]

Peamise proovivõtu vea suuruseks saab teoreetiliselt olla ka null. See on võimalik kahel praktikas enamasti kättesaamatul juhul [3]:

- 1) kogu partii on võetud prooviks;
- 2) partii on täiesti ühtlane (homogeenne).

1.2.2. Grupeerimise ja eraldamise viga

Grupeerimise ja eraldamise viga tuleneb kahest tegevusest: eraldamisest ja grupeerimisest. Proovivõtu teoorias käsitletakse neid faktoritena. [6]

Grupeerimise faktor iseloomustab osakeste gruppide suurust, mis moodustavad proovi. Eraldamise faktor iseloomustab osakeste gruppide arvu. Grupeerimise ja eraldamise viga on nii materjali heterogeensuse kui ka proovivõtu protsessi tulemuseks. Viga ilmneb tänu partii materjali koostise ja ruumilise jaotuse heterogeensusele. Vea suurus sõltub proovivõtu protsessist endast, eriti proovi suurusest. [5]

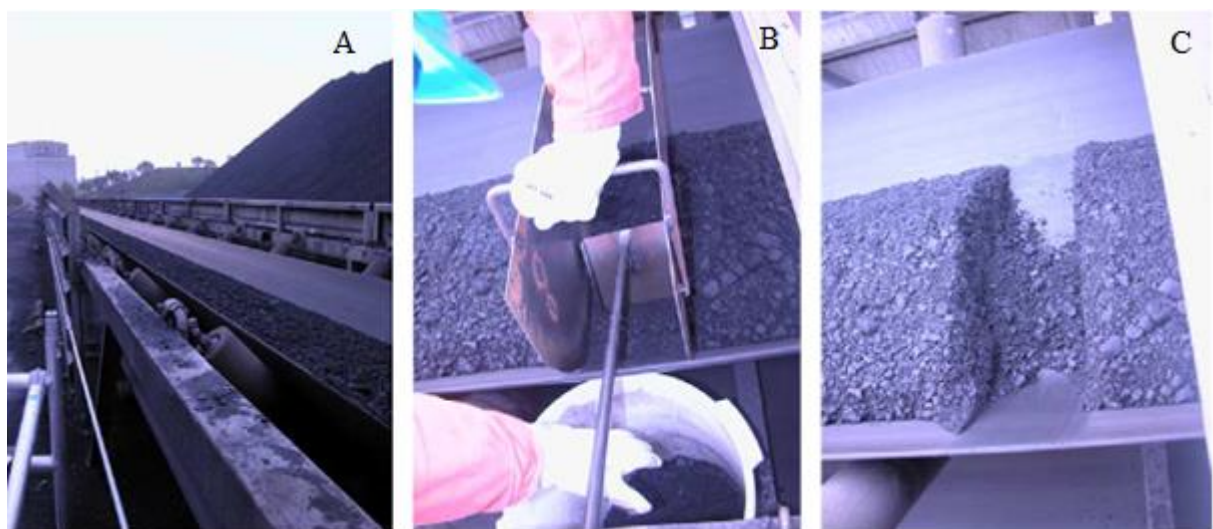
Grupeerimise viga saab leevendada vähendades osakeste suurust nii palju kui võimalik. Eraldamise viga saab vähendada materjali segamisega või ühtlustamisega. See viga on praktiliselt vältimatu viga iga proovivõtu juures. [3]

Kõige levinum proovi omadus, mis on seotud grupeerimise ja eraldamise veaga, on see kui osakesed, mis sisaldavad analüüti, on märkimisväärselt erineva ainetihedusega analüüte mitte sisaldavatest osakestest. Selle tõttu satuvad tihedamad osakesed (kui ülejäänud osakesed pole liiga väiksed) proovi põhja. Näiteks kasutades sellise olukorra puhul punktproovi, võib juhtuda, et hinnatakse kontsentratsiooni valesti ning see viib vale otsuseni. Seetõttu on oluline kasutada proovivõtu tehnikaid, millega on võimalik saavutada esinduslik proov ning samuti vähendab see ka grupeerimise ja eraldamise viga. [4]

1.2.3. Proovihulga piiritlemise viga

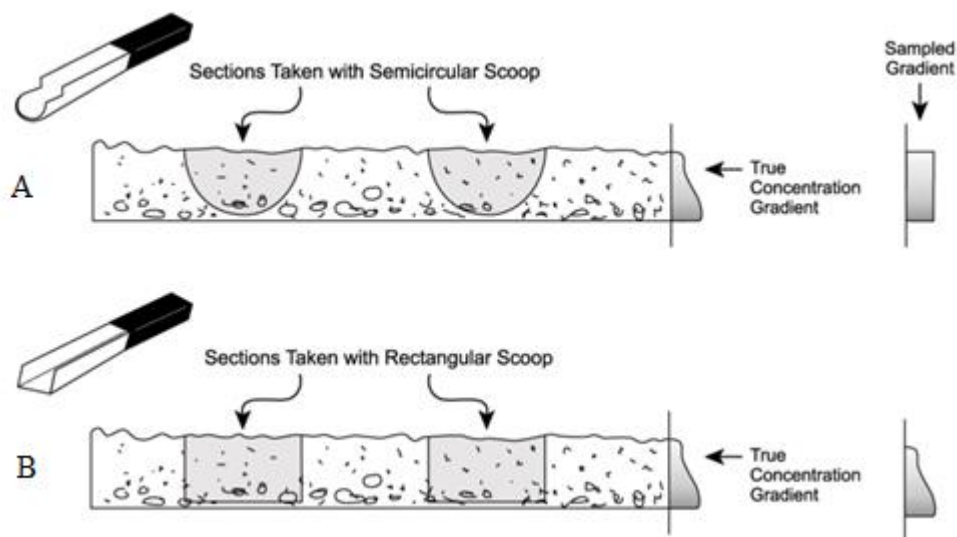
Proovihulga piiritlemise viga on seotud ebasobiva proovivõtu plaaniga ja valede töövahendite valikuga [10]. Viga tekib, kui kasutatakse materjali prooviks võtmisel selliseid vahendeid, mis ei anna kõikidele osakestele võrdset tõenäosust proovi sattumiseks (Joonis 2) [4].

Samuti avaldub viga, kui prooviks võetud proovihulga kuju erineb geomeetriliselt korrekselt piiritletud proovi hulgast. Näitena saab tuua proovi, mis võetakse konveieri lindilt (Joonis 1). Selle juures on oluline, et proovi lõikuri ääred oleksid täpselt paralleelselt ja lõikur läbiks kogu materjali ühtlase kiirusega. Sel juhul saab kogu lindi laiuse ulatuses võrdselt esindatud tulemuse. [3]



Joonis 1. Proovi korrektne piiritlemine konveierilindil: A- ülevaade konveierist; B- proovi piiritlemine; C- konveierilindilt eraldatud proov [3]

Järgmine joonis näitab ebakorrektselt piiritlemist, kasutades ümara otsaga spaatlit või kühvlit (Joonis 2). Selline proovi võtmise meetod ei anna võimalust valida osakesi võrdselt nii proovi pealt kui põhjast. Joonise alumine illustratsioon näitab sama proovi võtmist, kuid kasutatakse korrektset proovihulga piiritlemist riskülikukujulise kühvli või spaatliga. See meetod annab osakestele võrdse võimaluse saada valituks nii proovi pealmisest kihist kui ka põhjast. [4]



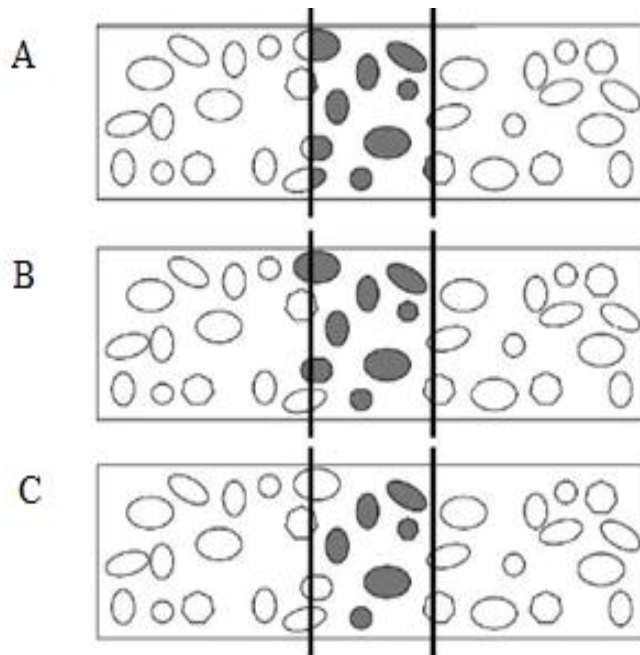
Joonis 2. Proovi piiritlemine: A-ebakorrektn; B- korrektne [4]

1.2.4. Proovihulga eraldamise viga

Kui proovihulk on korrektselt piiritletud, kuid ei järgita praktilisi proovi eraldamise reegleid, avaldub proovi eraldamise viga. [3]

Järgneval joonisel on välja toodud kolm erinevat proovi eraldamise varianti (Joonis 3). Ülevalt esimene variant on ideaalne, kuid paraku enamasti vaid teoreetilistes mudelites rakendatav proovi eraldamise viis. Teine variant näitab, kuidas reaalselt on võimalik proov eraldada nii, et piiritlemine oleks korrektne. Kolmas variant on ebakorrektn proovi eraldamine, sest proovist jäävad välja osakesed, mille raskuskese asub piiritletud proovihulga sees. [3]

Oluline on ka mõista, et ainult korrektne töövarustus ei taga kõrge kvaliteediga tulemusi. Töövahendite ebakorrektn kasutamine viib samuti väljakaevamise veani. [11]



Joonis 3. Proovi eraldamine: A- ideaalne; B- reaalne proovi eraldamine; C- ebakorrektn [3]

1.2.5. Analüüsimisele mineva proovihulga ettevalmistamise viga

Kui proov on võetud, on veel ees mitu erinevat sammu, enne kui see jõuab analüüsimisele, säilitamisele või edasisele töötlemisele. Käesolev viga ilmneb, kui analüüsimisele minevad proovihulgad on pärast prooviks võtmist muutunud. [3]

Ettevalmistamise vigadeks võib lugeda muutuseid materjali keemilistes ja füüsilistes omadustes purustamise, lihvimise, homogeniseerimise, sõelumise, filtreerimise, kuivatamise, pakkimise ja transportimise tõttu [11].

Proovi ettevalmistamise viga on võimalik täielikult kontrollida, kuid see sõltub väga suurel määral rangest, professionaalsest kvaliteedi kontrollist kõikides tööprotsessides, samuti töövahenditest ning töötajate pädevusest [3].

Kuus erinevat kategooriat vigu on välja toodud järgnevas tabelis (Tabel 1), (Gy, 1979), (Pitard, 1993) [9].

Tabel 1

Loend ja näiteid analüüsimisele mineva proovihulga ettevalmistamise vigadest [9]

Vea põhjus	Näide
Saastumine	Tolmu, puru sattumine proovi
	Proovi saastumine töövahenditest
	Hõõrumine töövahendite tõttu
Kadu	Puru, tolmuosakeste eemaldumine proovist
	Proovi kleepumine töövahendite külge
Keemiline muutumine	Oksüdatsioon
	CO ₂ või H ₂ O sidumine
	CO ₂ või H ₂ O kadu
Füüsiline muutumine	Muutused niiskuse sisalduses
	Spontaanne suuruse vähenemine
Kogemata tekkinud vead	Proovi maha kukutamine, pudenemine
	Osaproovide kokkusegamine erinevatest proovidest
	Halb markeering
Pettus	Tahtlik omaduste muutmine

1.2.6. Pikaajaline ja perioodiline heterogeensuse kõikumise viga

Pikaajaline heterogeensuse kõikumise viga viitab mitte juhuslikele ning mitte perioodilistele muutustele üle ühe või mitme partii mõõtme ning see viga on üldjuhul tuvastatav variograafiliste eksperimentidega. Viga on omane analüüdi jaotusele üle maa-ala. Viga pole võimalik vähendada lisaproovide võtmisega. [4]

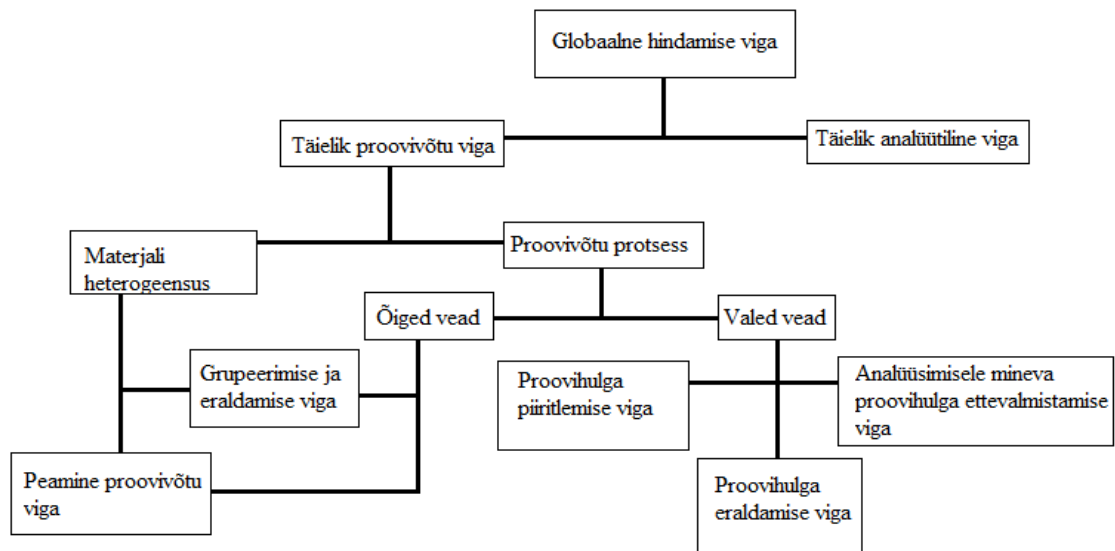
Perioodiline heterogeensuse kõikumise viga ilmneb tänu perioodilistele muutustele ajas või ruumis üle kogu maa-ala. Näiteks, kui mõõta lämmastiku kontsentratsiooni põldudel mitme kasvuperioodi jooksul ja võtta proove alati kasvuperioodi alguses, on lämmastiku tase kõrgeim ning seetõttu hinnatakse eksitavalt kõrge väärtus terve aasta keskmise kohta. [12]

Neid vigu on oluline jälgida pinnaseproovide võtmisel suurtelt maa-aladelt [4]. Käesoleva töö puhul on need vead ebaolulised, kuna pinnaseproove võetakse pinnaseaunadest ja seetõttu töös neid vigu rohkem ei käsitleta.

1.2.7. Vigade liigitus

Kõik eelpool nimetatatud seitse proovivõtu viga annavad kokku täieliku proovivõtu vea [3]. Need proovivõtu vead saab jagada kaheks: õigeteks ja valedeks vigadeks (Joonis 4) [3]. Valed vead tekivad ebakorrektselt proovivõtu varustusest või protseduurist ning õiged vead tekivad materjali heterogeensusest partiis ja proovivõtu protsessist [13], [3].

Valed vead on võimalik täielikult eemaldada või vähemalt vähendada, kasutades korrektse proovivõtu juhiseid, mis on välja toodud proovivõtu teoorias. Õiged vead on aga vältimatud. [3]



Joonis 4. Vigade liigitus [3]

Liigitamata seitsmest proovivõtu veast on pikaajaline heterogeensuse kõikumise viga ja perioodiline heterogeensuse kõikumise viga. Pierre Gy on need välja toonud seitsme proovivõtu vea nimekirjas, kuid ei ole liigitanud ei õigeteks ega valedeks vigadeks. Siiski oleks võimalik neid vigu vaadata samuti õigete vigadena, kuna need on seotud materjali heterogeensusega ning neid vigu pole võimalik elimineerida.

1.3. Materjali heterogeensus

Mõistmaks vigade teket on vaja keskenduda materjali heterogeensusele [3]. Põhjuseks, miks proovid ei ole täiesti sarnased partiiga, mida proov peaks esindama on selles, et proovivõtu vead on seotud materjali heterogeensusega [4]. Seda kinnitab ka Pierre Gy ütlus: „Heterogeensus on kõikide proovivõtu vigade ainus allikas“ [3].

Kõik materjalid, mis moodustavad meie füüsilise maailma, on heterogeensed [3]. Teoorias, heterogeensuse puudumist nimetatakse homogeensuseks, kuid see on vaid teoreetiline piir ning praktikas pole seda võimalik saavutada [3]. Seega sobib praktilise proovivõtu puhul küsimuseks,

kas materjal on kõikidel tasanditel, alates algsest partiist kuni proovivõtu vahendiga võetud mahu tasandini piisavalt homogeenne [7]. See on ka põhjuseks, miks proov ei ole kunagi täielikult identne partiiga ning sel juhul on järgmiseks sihiks, et proov oleks partiiga nii sarnane kui võimalik [4].

Materjali on võimalik iseloomustada kahe erineva heterogeensusega: koostise heterogeensuse ning jaotuse heterogeensusega [7].

1.3.1. Koostise heterogeensus

Koostise heterogeensus on sõltuv osakestest ja nende koostisest, kujust, suurusest ning tihedusest, mis moodustavad partii [3]. See viitab sellele, et pinnas koosneb mitmetest erinevatest osakeste tüüpidest, mis mõjuvad vastastikku saasteainetega erinevatel viisidel [12].

Kui erinevus üksikute osakeste vahel on suur, on koostise heterogeensus suur, kui osakesed on ühtlasemad, on ka koostise heterogeensus väiksem [3].

Ainus viis, kuidas vähendada koostise heterogeensusust, on purustamisega või viisil, mis muudab proovi füüsilisi omadusi. Domineerivaim viis selleks on vähendades osakeste keskmist suurust. [3]

1.3.2. Jaotuse heterogeensus

Jaotuse heterogeensus on sõltuv osakeste füüsilisest ja ruumilisest jaotusest partiis, proovivõtu väljakaevamise meetodist ja koostise heterogeensusust [3].

Osakeste suurus ja tihedus mõjutab jaotuse heterogeensusust, kuna osakesed suurte erinevustega suuruse või tiheduse poolest, kipuvad üksteisest eralduma. Väiksemad ja/või tihedamad osakesed satuvad partii põhja. [3]

Jaotuse heterogeensusust on võimalik vähendada segamisega, segunemisega või teiste sarnase võtetega, mis homogeniseerivad materjali [7].

2. PROOVIVÕTU PROTSESSI KORREKTSUS

Korrektne proovivõtu protsess väljendub selles, et kõikidel osakestel, osakeste gruppidel ja analüüsimisele mineval proovihulgal on võrdne, nullist erinev tõenäosus sattuda proovi, samal ajal kui võõrastel elementidel partiis on tõenäosus proovi sattumiseks null. [3]

2.1. Peamine proovivõtu printsiip

Peamine proovivõtu teooria nõue on proovivõtu korrektsus, mis tähendab kõikide valede vigade kõrvaldamist. Kui see nõue on täidetud, tuleb kõikidele partiis leiduvatele osakestele tagada võrdne tõenäosus proovi sattumiseks ning, et kõik võimalused esinduslikkuse tagamiseks jääksid alles. See nõue on peamine proovivõtu printsiip. [14]

Teiste sõnadega, kogu korrektsuse kriteeriumit, mis tagab esindusliku proovivõtu, nimetatakse peamiseks proovivõtu printsiibiks [3].

Järgides proovivõtu peamist printsiipi, tagab see tõenäosusliku proovivõtmise. Iga kõrvalekalle peamisest proovivõtu printsiibist viib „ebakorrekse proovivõtmise“, mis omakorda toodab vältimatu proovivõtu kõrvalekalde ja seega eksitava proovi. Näitena võib kujutada ette materjali hunnikut, millest hakatakse proove võtma. Kuhja iseloomustab märkimisväärne terasuuruse jaotus. Tavalise proovivõtu protseduuri puhul võetakse mõned proovid kuhja pinnalt (kergesti kättesaadavatest kohtadest) või mõistlikult ligipääsetavalt sügavuselt. See on ilmselgelt mitte tõenäosuslik proovivõtmine, kuna partiis on palju osakesi, mis sellise proovi võtmise puhul omavad null tõenäosust proovi sattumiseks ja seetõttu pole võimalik, et proov oleks partii suhtes esinduslik. [7]

2.2. Proovi esinduslikkus

Esinduslik proovivõtmine tagab, et proov või proovide grupid kajastavad täpselt saasteaine(te) kontsentratsiooni uuritava ajahetkel ja kohas [15].

Esinduslikkus väljendab seda, kui suurel määral on proovi andmed õiged ja täpsed, esitades partii omadusi, parameetri erinevusi proovivõtu kohas või keskkonnatingimusi. Esinduslikkus on

kvalitatiivne parameeter, mis on kõige enam seotud proovivõtu plaaniga. Esinduslikkuse kriteerium on rahuldatus, kui on tehtud kindlaks, et proovivõtu asukohad on valitud asjakohaselt ja on võetud vajalik arv proove. [5]

Esinduslikkuse saab tagada vaid struktuuriliselt korrektse proovivõtuga, mis tähendab seda, et esindusliku proovivõtu tulemuseks on esinduslik proov. Järelikult peab alati fookus olema suunatud proovivõtu protsessile. [7]

2.3. Seitse praktilist võtet

Korrektse proovivõtu läbiviimiseks praktikas, järgides proovivõtu teooria printsiipe, on esitatud seitse praktilist proovivõtu võtet [7].

Seitse praktilist võtet [3]:

- 1) alati tee kindlaks uue materjali heterogeensuse iseloomustus;
- 2) sega (homogeniseeri) materjal enne järgmisi proovivõtu samme;
- 3) kasuta koondproovi selle asemel, et enneaegselt pöörata tähelepanu proovi massi vähendamisele;
- 4) kasuta ainult esinduslikku proovivõtu koguse vähendamist;
- 5) peenesta materjal alati kui vaja (osakese suuruse vähendamine);
- 6) esita 1-D heterogeensuse iseloomustus variograafil;
- 7) kui võimalik, muuda 2-D ja 3-D partiid 1-D samaväärseteks partiiks.

Ühed nendest praktilistest võtetest on intuiitiivsed ning lihtsasti täidetavad, kuid teised töömahukamad ning võib-olla ka sellised, mille peale iseenesest ei tulda. Kuid neid võtteid kasutades on igaljuhul võimalik võtta proove korrektselt. Vaja on ainult teha veidi praktilist tööd, kuid see tasub ära, sest tänu nendele võtetele saavutatakse usaldusväärsed analüüsi tulemused. [7]

Siiski paljudel juhtudel on vaja rakendada vaid mõnda kindlat praktilist võtet ja sellest piisab korrektseks proovivõtuks [3]. Seega, ainus eeltingimus elimineerimaks kõiki kõrvalekaldeid ning samaaegselt ka vähendamaks proovivõtu varieeruvust, on austada proovivõtu peamist printsiipi ja tugineda ainult vajalikele praktilistele võtetele [7].

3. ÜLEVAADE PROOVIVÕTU MEETODITEST

3.1. Proovivõtu tüübid

Kaks peamist proovivõtu tüüpi, mida proovi võtmisel rakendada on punktproov ja koondproov [16].

3.1.1. Punktproov

Punktproovid on diskreetsed kogused, mis esindavad kindlat asukohta kindlal ajahetkel. Punktproovid ei ole teiste proovidega kombineeritud. [16]

Peamine viga, mida tehakse proovi määratlemisel, on see, kui valitakse proovi võtmiseks punktproov. Gy defineerib punktproovi järgmiselt: „See on oskus võtta analüüsimisele minev proovihulk partii kõige ligipääsetavamast kohast“ [17]. Mida heterogeensem on partii koostise kui ka jaotuse poolest, seda vähem esinduslikum on punktproov. Näited punktproovidest: proovivõtt pinnasehunniku tipust, konveierilindi äärest, torustiku põhjast. [17]

Punktproov on ebakorrekne proovivõtu tüüp, sest see koosneb vaid ühest analüüsimisele minevast proovihulgast, mis on võetud subjektiivselt otsustades ja ebakorrektselt. Proov on võetud ebakorrektselt, sest enamikke partiisid on võimatu segada selliselt, et kõikidel osakestel oleks võimalik sattuda punktproovi võrdsele tõenäosusele. [4]

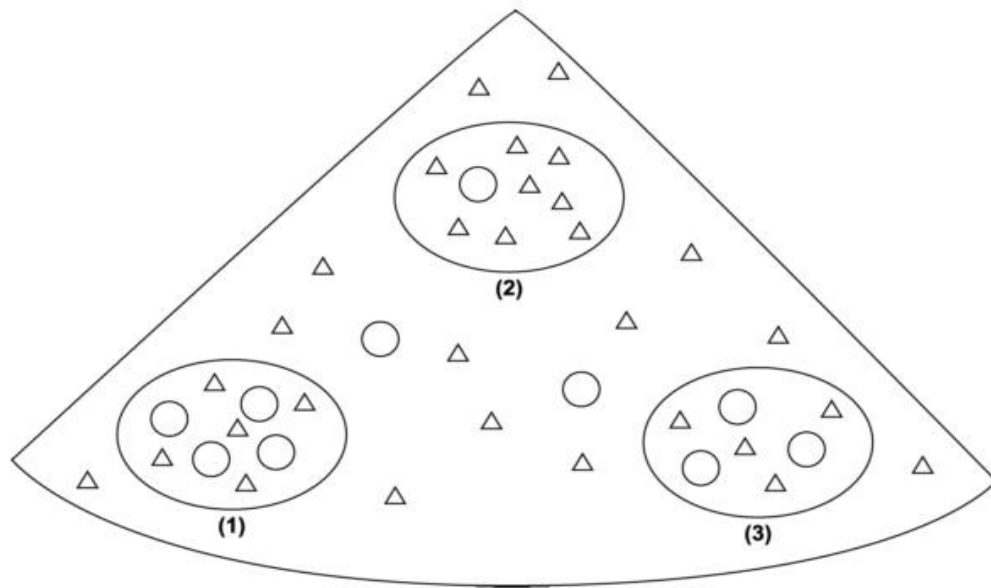
Järgneval joonisel on toodud hästi segatud partii, millest on juhuslikult võetud analüüsimisele minevad proovihulgad (Joonis 5). Mitte ükski üksik analüüsimisele minev proovihulk ei esinda partiid hästi, kui aga need proovihulgad kombineerida, oleks proov partii suhtes palju esinduslikum. [4]

3.1.2. Koondproov

Koondproovid on kokku segatud punktproovid, kus on kaks või enam kindlat kogust, mis on võetud erinevatest kohtadest erinevatel ajahetkedel. Koondproovid koosnevad võrdsetest punktproovidest, mis on põhjalikult läbi segatud. Koondproovi analüütilised tulemused esindavad kontsentratsiooni keskmist kohas, kust punktproov võeti või sel ajahetkel, mil proov võeti. [16]

Proovide arv, millest kombineeritakse koondproov, ulatub üldjuhul neljast proovist kuueteistkümne proovini. Peamine reegel on, et ala, mida üks koondproov esindab, ei oleks suurem kui üks hektar. Seda reeglit võib eirata juhul kui uurimisel olev piirkond on mõistlikult homogeenne või kui sellist ala suurst käsitletakse ühikuna antud uuringus. [18]

Koondproove kasutatakse üldjuhul pinnaseaunade või pinnase pealmise kihi iseloomustamiseks [16].



Joonis 5. Analüüsimisele minevad proovihulgad [4]

3.2. Proovivõtu viisid

Proovivõtu viis hõlmab kõige efektiivsema proovivõtumeetodi valikut, mida kasutatakse partii omaduste hindamiseks. Proovivõtu viis määrab kindlaks, kuidas kindlad elemendid partiist valitakse ja kuidas neid prooviks võetakse. [19]

3.2.1. Juhuslik proovivõtu viis

Kõikidest olemasolevatest proovivõtu viisidest on juhuslik proovivõtu viis lihtsaim [18].

Juhusliku proovivõtu viisi puhul on proovivõtu asukohad valitud juhuslikult, kuid mitte omavoliliselt. Juhusliku valimi protsess tagab, et iga asukoht kogu proovivõtu alast omab võrdset võimalust saada valitud proovivõtu asukohaks. Kuigi juhuslik proovivõtt on statistiliselt õige, siis proovivõtu asukohad võivad juhuslikult kobaratesse koguneda. Seega ei saa juhusliku proovivõtuga

avastada saastekollet ega anda üleüldist ruumilist saasteainete jaotuse pilti. Praktikas on maa-ala saastatuse uurimisel juhuslik proovivõtu viis limiteeritud kasutusega. [20]

3.2.2. Süstemaatiline proovivõtu viis

Süstemaatilise proovivõtu viisi puhul on esimese proovi asukoht valitud juhuslikult ning järgnevad proovid on võetud kindla intervalliga asukohtadest. Lihtsaim viis süstemaatilise proovivõtu puhul on kasutada mustrit. Näiteks 2-D partii puhul valides proovivõtu asukohti tõenäoliselt saastunud alal, on partii kaetud juhusliku ruudustikuga ning ruutude piirjoonte ristumiskohad on proovivõtu asukohtadeks. [21]

Süstemaatiline proovivõtu viis, kasutades ruudustikku, on soovituslik juhul kui ala on tõenäoliselt heterogeenne ja puudub piisav taustinformatsioon proovivõtu ohjamiseks [21].

3.2.3. Kihiline proovivõtu viis

Kihiline proovivõtu viis tähendab proovivõtu ala jagamist erinevateks kihtideks, mis tänu sellele peaksid saavutama suurema homogeensuse, kuna variatsioon on pinnases väiksem kihi sees kui erinevate kihtide vahel. Maa-ala jaotamist kihtideks on võimalik teostada, toetudes eelnevatele teadmistele proovivõtu piirkonnast ja ajalisele ning ruumilisele tihedusele kihtides. Kihtide valik peaks toimuma nii, et jagatakse maa-ala alagruppideks vastavalt pinnase tekstuurile. [22]

Kuna selle proovivõtu viisi puhul on ette nähtud, et proovid võetakse maa seest, siis pikemalt sellel viisil ei peatu, sest käesolev töö keskendub pinnaseproovide võtmisele pinnase kuhjadest.

3.2.4. Hinnanguline proovivõtu viis

Selle meetodi puhul on proovivõtu asukohad valitud uurija teadmiste põhjal selle järgi, kuidas tõenäoliselt on saasteained maa-alal jaotunud. See on efektiivne proovivõtu viis, mis võtab arvesse maatüki ajaloo ja vaatluse, kuid puuduseks on, et on potentsiaalselt kallutatud. Proovivõtu tulemuste kvaliteet sõltub uurija kogemustest ning kättesaadavast maa-ala (partii) taustinformatsioonist. [20]

4. PROOVI MASSI VÄHENDAMINE

Proovi massi vähendatakse mitmes etapis, millest peamised kaks on enne laborisse saatmist ning laboris proovi massi vähendamine [3]. Käesolev töö ei keskendu tegevusele laboris, seega on selles peatükis kirjeldatud proovi massi vähendamist enne analüüsimisele saatmist.

Osaproovideks jaotamise eesmärk on saada väike, kuid esinudslik proov labori katseks [23].

Osaproovidega peab tagama nii esindusliku proovi kui võimalik, mis on analüüsimiseks sobivas koguses [23]. Seega, valides kindlat proovi massi vähendamise meetodit, kas enne laborisse saatmist või laboris, peab fookus olema suunatud usaldusväärsele ja esinduslikule osaproovile [3].

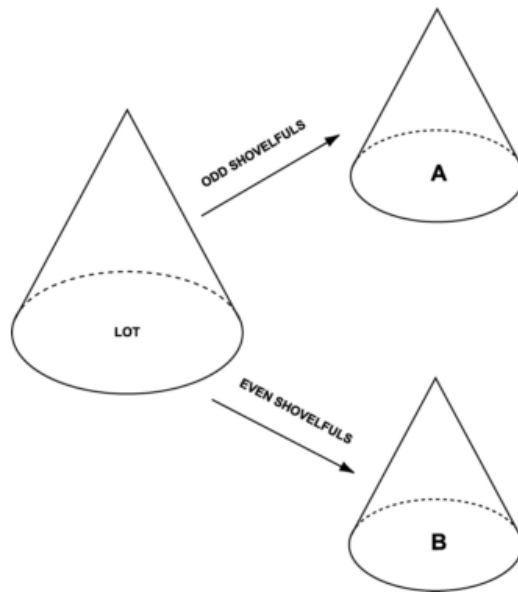
Iga proovi massi vähendamise meetod peab vastama peamisele proovivõtu printsiibile, et igal osakesel partiist (või osaproovist) on võrdne tõenäosus sattuda proovi (või osaproovi) analüüsimiseks [8].

Proovi osaproovideks jaotamiseks on mitmeid erinevaid võimalusi. Üks osa neist on hästi tuntud ja laialdaselt kasutusel ning teine osa vähem tuntud. Mõned neist meetoditest pole soovituslikud, kaasaarvatud mõningad levinumad meetodid, mida tihti kasutatakse, kuid on suurte vigade põhjuseks. [4]

Töös tuuakse välja vaid kühveldamise meetodid ning ei käsitleta erinevad seadeldisi, sest uurimustöö raames tehtud proovide võtmisel vähendati proovi massi käsitsi.

4.1. Vahelduv kühveldamine

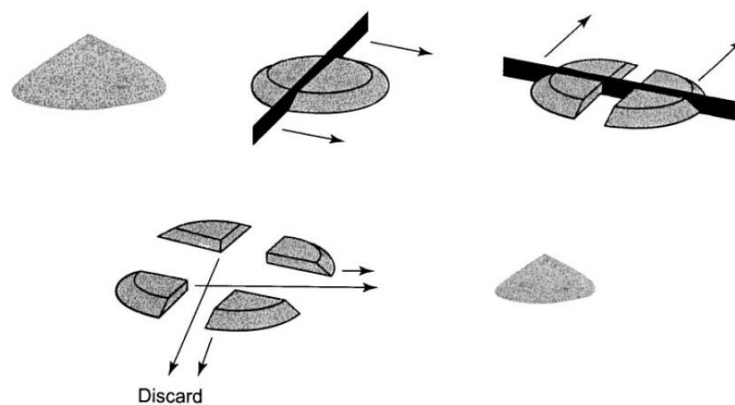
Vahelduva kühveldamise meetodit kasutades vähendatakse proovi massi kühveldades materjali vahelduvalt kaheks võrdseks kuhjaks. Seejärel valitakse juhuslikult kumbki hunnikutest ning jagatakse uuesti vahelduvalt kaheks väiksemaks võrdseks hunnikuks. Tegevust jätkatakse, kuni saavutatakse vajalik materjali kogus (Joonis 6). [3]



Joonis 6. Vahelduv kühveldamine [4]

4.2. Kuhjamine ja veeranditeks jaotamine

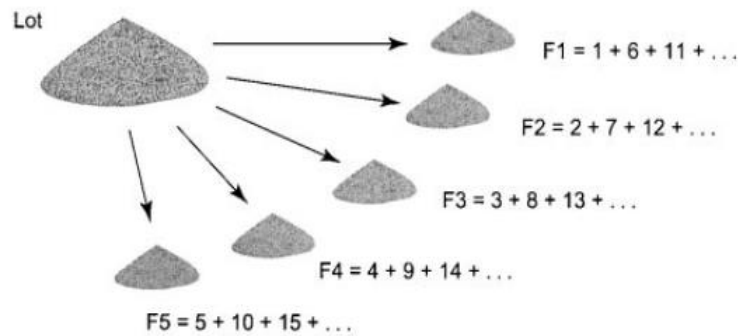
Selle meetodi puhul proov esmalt segatakse ning seejärel kallatakse koonuse kujuliseks kuhjaks. Kuhi tasandatakse ja jaotatakse neljaks 90° nurgaga sektoriks. Need neli sektorit omakorda kombineeritakse kaheks osaprooviks selliselt, et vastastikku olevad sektorid liidetakse. Seejärel valitakse juhuslikult üks osaproovidest. Vajadusel korratakse protseduuri, kuni vajalik proovi kogus on saavutatud (Joonis 7). [4]



Joonis 7. Kuhjamine ja veeranditeks jaotamine [24]

4.3. Jaotav kühveldamine

Jaotava kühveldamise meetodi puhul võetakse kühvliga proovist materjali ja asetatakse järjest väiksemateks kuhjadeks. Üksikud kühvlikogused asetatakse kuhjadesse järjest ning vajadusel ringi korrates kuni algne proov on alaproovideks jaotatud. Kühvlikoguste arv ühel hunnikul võib ulatuda kümnest kuni kolmekümneni. Kuhjade arv sõltub algse proovi suurusest (Joonis 8). [24]



Joonis 8. Jaotav kühveldamine [18]

4.4. Punktproov

Punktproovi meetodi puhul võetakse proov kasutades kühvlit või spaatlit ning eraldatakse ühe korraga proovist mingi kindel kogus materjali (Joonis 9). Punktproov ei ole soovitatav meetod proovi massi vähendamiseks, kuna see ei järgi Gy proovivõtu kriteeriumit, et igal osakesel peab olema võrdne võimalus saada valituks. Siiski hoolimata olemasolevatest uuringutest, et see on halvim viis osaproovi võtmiseks, on see kõige enam levinud meetod. [24]



Joonis 9. Punktproov [3]

5. METOODIKA

Käesoleva töö metoodika põhineb kahel osal, vaatlusel ja praktilisel proovide võtmisel.

Ühe andmekogumismeetodina kasutati vaatlust, mille eesmärgiks oli välja selgitada jäätmekäitlusettevõtte Ragn-Sells AS pinnasproovide võtmise usaldusväärsus. Vaatlus toimus ühel korral Ragn-Sells AS-i jäätmekäitlusplatsil, kus käesoleva töö autor vaatles pinnase proovide võtmist pinnase aunadest ettevõtte meetodil. Vaatluse põhjal on tehtud hinnang ettevõtte Ragn-Sells AS pinnaseproovide usaldusväärsusele.

Vaatluse kõrval teiseks uurimismeetodiks kasutati praktilist proovide võtmist, et selgitada välja usaldusväärseim proovivõtu meetod. Töö autor, lähtudes proovivõtu teooriast, võttis kahest erinevast pinnasekuhjust mitmel erineval viisil kokku seitse pinnaseproovi. Võetud pinnaseproovid saadeti analüüsimisele ettevõttesse OÜ Ecolabor (Lisa 1). OÜ Ecolabor omab akrediteeringut pinnaseproovide analüüsimiseks [25].

5.1. Pinnaseproovide võtmise korraldatus jäätmekäitlusettevõttes Ragn-Sells AS

Ragn-Sells AS on jäätmekäitlusettevõte, mille põhitegevuseks on tava- ja ohtlike jäätmete kogumine ja töötlemine. Rapla pinnasetöötlemise väljakul töötleb Ragn-Sells AS naftasaadustega reostunud pinnast, kasutades selleks aeroobset bioloogilist lagundamist.

Reostunud pinnas tuuakse käitlusväljakule kallurveokite ja konteiner-veokitega. Ühelt objektilt pärinev reostunud pinnas kuhjatakse enamasti ühte kuhja, kasutades frontaallaadurit. Frontaallaadurit kasutatakse ka pinnasevaalude koostamiseks ning läbi segamiseks (selleks varustatakse frontaallaadur sõelkopaga). [26]

Pinnase töötlemise eelduseks on ülevaate omamine saasteainete sisaldusest töödeldavas pinnases. Saasteainete sisaldust on vaja teada, et valida sobivad lähteainete vahekorrad (erineva päritoluga pinnased ning tugiainetena kasutatav hakkepuu, turvas, tuhk, hobusesõnnik jm sisendmaterjalid) ning planeerida pinnase töötlemiseks vaja minevaid ressursse ning aega. Samuti on saasteainete sisaldust vaja tuvastada töötlemisel olevatest pinnaseaunadest, et hinnata töötlusprotsessi

efektiivsust. Töötlemise lõpus tuleb määrata saasteainete sisaldus töödeldud pinnases, et tuvastada töötlemise piisavus. [26]

Saasteainete sisalduse määramise tellib Ragn-Sells AS akrediteeritud laboritest. Selleks võtab Ragn-Sellsi töötaja uuritavast pinnase kuhjast proovid ning toimetab laborisse. [26] Samas puudub ettevõttes ühtne proovivõtu metoodika reostunud pinnase kuhjadest proovide võtmiseks. Erinevad töötajad võtavad pinnaseproove oma parima äranägemise järgi. Enamasti võetakse ühest kuhjast kühvliga 10-20 punktproovi, mis segatakse üheks koondprooviks. Proovid võetakse juhuslikest punktidest umbes 20 cm sügavuselt.

5.2. Uurimustöö raames tehtud võrdlev proovide võtmine

Proovide võtmine toimus 28.01.2015 Raplas, Ragn-Sells AS-i jäätmekäitlus platsil. Proove võeti kokku seitse kahest erinevast aunast mitmel erineval viisil. Proovid võeti kühvli või plastikust toruga. Suurema proovi koguse puhul asetati proov plastikämbrisse, kust võeti omakorda massvähendatud proov. Kõik analüüsimisele minevad proovihulgad pakendati plastikkarpidesse ja peale märgiti kuupäev ning proovi number.

Uurimustöö raames tehtud pinnaseproovide võtmise eesmärgiks oli välja uurida, milline proovivõtu viis on usaldusväärne ning esindab partiid kõige täpsemalt.

Järgnev tabel (Tabel 2) koondab kokku seitsme proovi andmed, mida järgmistes peatükkides täiendavalt lahti seletatakse.

Tabel 2

Uurimustöö raames tehtud võrdlev proovide võtmine

Proovi number	Proovivõtu tüüp	Proovivõtu viis	Lisaandmed	Proovi massi vähendamise viis
Esimene pinnaseaun				
I	Koondproov	Juhuslik	Kümme punktproovi segati kokku üheks koondprooviks	Puudus proovi massi vähendamine
II	Koondproov	Süstemaatiline	3-D > 2-D, kokku 20 proovi.	Proovi massi vähendamine 5 cm läbimõõduga toruga ämbrist, mis oli eelnevalt segamata
III	Koondproov	Süstemaatiline	3-D > 2-D, kokku 20 proovi.	Plastikämbris olev proov segati eelnevalt

Proovi number	Proovivõtu tüüp	Proovivõtu viis	Lisaandmed	Proovi massi vähendamise viis
				ning võeti 5 cm diameetriga toruga analüüsimisele minev proovi kogus
IV	Koondproov	Süstemaatiline	3-D > 2-D, kokku 20 proovi.	Sektoriteks jaotamise ja vahelduva kühveldamise põhimõte
Teine pinnaseaun				
V	Neli punktproovi	Juhuslik	Neli punktproovi, laboris segati kokku koondprooviks	Puudus proovi massi vähendamine
VI	Koondproov	Juhuslik, süstemaatiline	Kaheksa punktproovi segati kokku üheks koondprooviks	Massvähendatud proov võeti kühvliga ämbri
VII	Koondproov	Juhuslik, süstemaatiline	Kaheksa punktproovi segati kokku koondprooviks	Sektoriteks jaotamise ja vahelduva kühveldamise põhimõte

5.2.1. Pinnaseproovid esimesest aunast

Esimene aun oli keskmise suurusega (umbes 200 t) piklik pinnasekuhi, kus toimus bioloogiline lagunemine. Auna pikkus oli 12 m, laius 6 m ja kõrgus 3 m. Aun oli koostatud mais 2014, kui kokku segati auna koostiseks olev saastunud pinnas ning tugiained. Seejärel oli auna regulaarselt sõelkopaga läbi segatud. Auna viimasest segamisest oli proovivõtu päevaks möödunud kolm nädalat. Auna bioloogilisest aktiivsusest andis märku auna sisetemperatuur (22° C), mis oli õhutemperatuurist (-2° C) märksa kõrgem.

Võis eeldada, et bioloogilise lagunemisprotsessi intensiivsus oli auna sisemuses oluliselt kõrgem, kui auna pinnal. Seega võis võtta ka eelduse, et auna sisemuses on naftasaadused jõudnud rohkem laguneda kui auna pindmistes kihtides, mistõttu tuleks aun lugeda heterogeenseks 3-D partiiks.

Esimesest aunast võeti erinevatel viisidel kokku neli proovi.

Esimene proov võeti kasutades juhuslikku proovivõtu viisi koondproovi meetodil ehk võeti kümme punktproovi, mis kombineeriti omavahel koondprooviks. Punktproovid võeti auna kõige ligipääsetavamatest kohtadest, proovivõtjale sobilikust sügavusest. Selle proovi puhul puudus vajadus proovi massi vähendamiseks.

Enne järgmisi proovivõtu samme muudeti 3-D partii 2-D partiiks ehk pinnaseaun tõsteti kopaga tasapinnaliseks kihiks ning selle tegevuse käigus mingil määral segati ka pinnast läbi. Proovi võtmiseks 2-D partiist kasutati süstemaatilist proovivõtu viisi. Proovide võtmiseks tõmmati iga kahe sammu tagant joon, mis kokkuvõttes moodustas ruudustiku (Joonis 10) ning joonte ristumiskohtadest said proovivõtu kohad (Joonis 11). Sellise proovivõtu viisi puhul saadi proove kokku 20. Proovid võeti 5 cm läbimõõduga toruga ning asetati plastikämbrisse. Prooviks võetud pinnase kogus oli üsna suur, seega peeti vajalikuks läbi viia proovi massi vähendamine, mis on samuti proovivõtu teooria üks tähtsamaid punkte ning peab olema läbiviidud esinduslikult. Selleks, et teada saada usaldusväärne proovi massi vähendamise viis, kasutati kolme erinevat võtet. Seega, teine pinnaseproov saadi, kui võeti plastikämbrist osaproov. Ämbris olev materjal oli eelnevalt segamata. Proov võeti toruga ning asetati plastikkarpi.



Joonis 10. Proovide võtmiseks moodustatud ruudustik



Joonis 11. Joonete ristumiskoht ning ühtlasi ka proovivõtu koht

Kolmanda proovi puhul segati ämbris olev pinnas korralikult läbi, et homogeniseerida proovi. Seejärel võeti analüüsimisele minev proovihulk samuti nagu eelmine osaproovgi, toruga ämbrist ning asetati plastikkarpi (Joonis 12).



Joonis 12. Ämbrisse kogutud proovide segust on toruga võetud massvähendatud proov

Neljanda proovi saamiseks kasutati proovi koguse vähendamise viisina vahelduva kühveldamise ja sektoriteks jaotamise põhimõtet (Joonis 13). Analüüsimisele mineva proovihulga saamiseks segati ämbris olev materjal hoolikalt läbi ning kallati tasapinnaliseks kihiks. Materjal jaotati kaheks võrdseks osaks ning valiti juhulikult üks kahest sektorist. Seejärel jagati valitud sektor uuesti kaheks võrdseks osaks ning valiti uuesti juhuslikult üks sektor ning seda võtet jätkati seni, kuni oli saavutatud materjali kogus, mis sobis saata analüüsimisele. See meetod on kombineeritud eelpool kirjeldatud vahelduvast kühveldamisest ja sektoriteks jaotamisest ehk hunnikuteks jagamise asemel jagati materjali sektoriteks ning vahelduva kühveldamise asemel segati ämbris olev materjal hoolikalt läbi.



Joonis 13. Vahelduva kühveldamise ja sektoriteks jaotamise põhimõte

5.2.2. Pinnaseproovid teisest aunast

Teine aun oli esimesest aunast märksa pikem ja peenem (pikkus 25 m, laius 3 m, kõrgus 2 m) hinnangulise pinnase kogumassiga umbes 300 t. Aun oli koostatud proovivõtule eelnenud viimase kahe päeva jooksul, kui auna koostiseks oli kuhjatud erineva päritoluga saastunud pinnaseid ja tugiaineid. Aun oli viimati läbi segatud proovivõtmisele eelnenud päeval ja osaliselt ka sama päeva hommikul. Sõelkopaga segamise iseloomust lähtuvalt võis eeldada, et aun oli üsna ühtlase koostisega auna mistahes ristlabilõikes. Samas võis eeldada heterogeensust auna pikisihis. Seda auna käsitleti 1-D partiina. Erinevatel viisidel võeti teisest aunast kokku kolm proovi.

Teise auna puhul kasutati esimeseks proovi võtmiseks juhuslikku proovivõtu viisi punktproovi meetodil. Viienda proovi saamiseks võeti neli punktproovi kühvliga juhuslikest kohtadest. Kuna punktproovi kogused olid väikesed, ei peetud vajalikuks läbi viia proovi massi vähendamist.

Järgmisena võeti proov pinnase kuhjast juhuslikust vertikaalsest piirist kindla horisontaalse intervalliga. Horisontaalseks intervalliks valiti üks samm. Iga sammu tagant võeti punktproov toruga (Joonis 14). Kokku saadi kaheksa punktproovi, mis segati koondprooviks. Sellele proovivõtu meetodile peeti vajalikuks läbi viia proovi massi vähendamise protseduur. Proovi koguse vähendamiseks kasutati kahte viisi. Kuues proov saadi kui ämbris olev pinnasematerjal segati korralikult läbi ning võeti kühvliga vajalik kogus pinnast prooviks ning seitsmes ja viimane proov saadi jällegi kasutades vahelduva kühveldamise ja sektoriteks jaotamise põhimõtet.



Joonis 14. Kuuenda proovi võtmine juhuslikust vertikaalsest piirist kindla horisontaalse intervalliga

6. TULEMUSED, ANALÜÜS JA JÄRELDUSED

6.1. Ragn-Sells AS-i pinnaseproovide võtmise korraldatus

Ettevõttes puudub korrektne juhised pinnaseproovide võtmiseks ja seetõttu võtab iga töötaja proove erinevalt. Kuna puudub juhised proovide võtmiseks, siis tõenäoliselt võetakse proove mitte usaldusväärselt. Võttes proove ebakorrektselt, võivad proovid anda valed analüüsi tulemused saasteainete sisalduste kohta ning seetõttu on oht valida ka valed lähteainete vahekorrad, mis omakorda mõjutab pinnase töötlemise efektiivsust, raiskab ressursi ja aega.

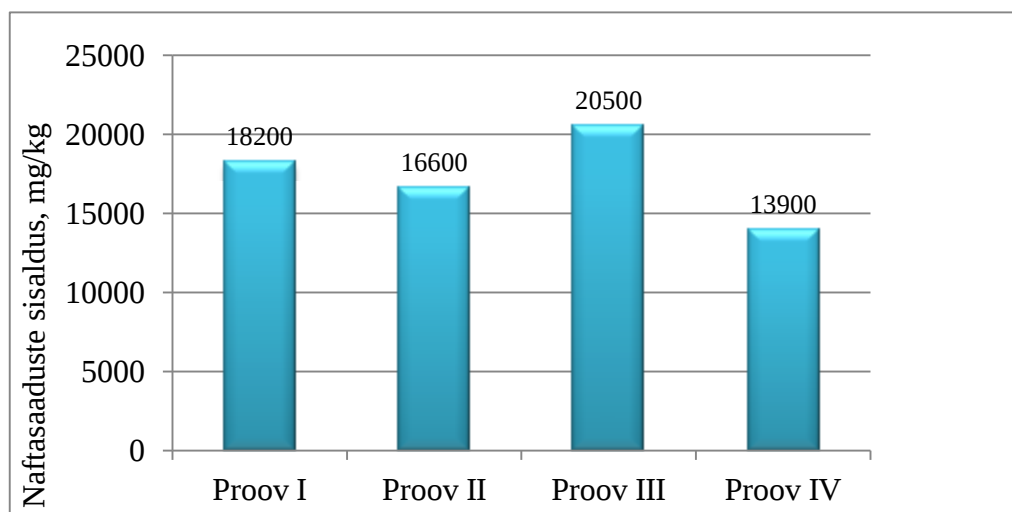
Proove võetakse aunast juhuslikest kohtadest kühvliga umbes 20 cm sügavuselt, mis tähendab, et sellisel viisil võetud proov pole partii suhtes esinduslik, sest see ei täida proovivõtu teooria kõige tähtsamat printsiipi ehk ei anna kõikidele osakestele võrdset tõenäosust proovi sattumiseks. Proovi sattumise võimalus antakse vaid auna pealmise kihi (kuni 20 cm sügavusel) osakestele ning sügavamal olevad osakesed omavad null tõenäosust proovi sattumiseks. Samuti võttes proove üsna heterogeensest pinnasest ja kasutades selleks kühvlit, mis pole ristkülikukujuline, võib tekkida olukord, kus satub proovi rohkem jämedamaid osakesi. Seetõttu soovib Pierre Gy kasutada proovide võtmisel selliseid kühvleid ja spaatleid, mis on lamedad, paralleelsete äärtega, mitte lusikakujulised, et ära hoida jämedamate osakeste eelissattumist proovi [14].

Ühest pinnase kuhjast võetakse ligikaudu kümme kuni kakskümmend punktproovi ning segatakse kokku koondprooviks. Usaldusväärsust tõstab punktproovide kombineerimine koondprooviks, kuna üksikud punktproovid ei suuda partiid piisavalt hästi iseloomustada, kuid need kombineerides kokku üheks prooviks, annab koondproov partii keskmise väärtuse ning on partii suhtes palju esinduslikum.

Käesoleva töö alusel võib ettevõtte Ragn-Sells AS pinnaseproovide võtmise korraldatust hinnata mitte väga usaldusväärseks, eriti just seetõttu, et puudub ettevõttesisene ühtne proovivõtu meetodika. Eelpool kirjeldatud proovivõtmine ei anna kõikidele osakestele võrdset tõenäosust proovi sattumiseks, mis on olulisim parameeter ja seetõttu ei esinda sel viisil võetud proovid partiid esinduslikult.

6.2. Uurimutöö raames võetud proovid

6.2.1. Esimese auna pinnaseproovide tulemused



Joonis 15. Esimese auna pinnaseproovide analüüsi tulemused

Vaadates esimese auna pinnaseproovide analüüsi tulemusi (Joonis 15) selgub, et kõige kõrgem tulemus saadi kolmanda prooviga, kus analüüsi tulemuseks saadi 20500 mg/kg ning kõige madalam tulemus neljanda prooviga, mille tulemuseks naftaproduktide mõõtmisel saadi 13900 mg/kg. Esimese proovi analüüsi tulemuseks saadi 18200 mg/kg ning teise proovi tulemuseks saadi 16600 mg/kg. Analüüsi tulemustest on näha, et kõik proovid erinevad üsna suuresti ning kõige kõrgema ja madalama analüüsi tulemuse vahe on 6600 mg/kg.

6.2.2. Esimese auna pinnaseproovide analüüs ja järeldused

Esimene proov võeti 3-D aunast koondproovina. Koondproov koosnes kümnest punktproovist, mis vastab teoorias välja toodud nõuetele. Nõue ütleb, et koondproov koosneb üldjuhul neljast kuni kuueteistkümnest punktproovist [16]. Lisaks tuleb teooria kohaselt järgida asjaolu, et mida heterogeensem on pinnas, seda rohkem tuleks proove võtta, et saavutada täpsemat tulemust [18]. Seega on selle proovi puhul kümme punktproovi piisav kogus partii kirjeldamiseks, kuna tegu oli üsna heterogeense pinnasega. Kõik kümme proovi võeti nõuetele mitte vastava kühvliga ja vaid auna kõige ligipääsetavamatest kohtadest ning aun oli eelnevalt segamata, seega ei antud kõikidele osakestele võrdset tõenäosust proovi sattumiseks ja eksiti Pierre Gy proovivõtu teooria kõige tähtsama printsiibi vastu. Proovivõtu teoorias välja toodud seitsmest praktilisest võttest rakendati esimese proovi puhul vaid punkti number üks, mille tõttu ei ole tõenäoliselt see proov partii suhtes

usaldusväärne. Proovi massi vähendamist vajalikuks ei peetud, kuna pinnase kogus, mis proovi võtmisel saadi, ei olnud suur.

Enne järgmisi proovivõtu samme muudeti 3-D partii 2-D partiiks ehk pinnaseaun tõsteti kopaga tasapinnaliseks kihiks. See tegevus kattub proovivõtu seitsme praktilise võtte nimekirjas välja toodud seitsmenda punktiga, mis ütleb, et kui võimalik, siis muuda 3-D ja 2-D partiid 1-D partiideks ehk sisuliselt tähendab see, et tuleks muuta kõrgema mõõtmelisusega partiid madalama mõõtmelisusega partiideks, mida ka proovide võtmisel rakendati.

Proovid võeti ruudustiku piirjoonte ristumiskohtadelt 5 cm läbimõõduga toruga. Toruga proovi võtmine on usaldusväärne, kuna sel juhul saab kogu materjali lõikes võrdset esindatud tulemuste ehk osakesed nii pinnase alumistes kui ülemistes kihtides omavad võrdset tõenäosust proovi sattumiseks. Ruudustiku ristumiskohtadest võetud proovid segati kokku koondprooviks. Koondproovi kasutamisega täideti seitsme praktilise proovivõtu kolmas punkt. Sellise proovivõtu viisiga saavutati suur koondproovi kogus ja seetõttu oli vajalik läbi viia proovi massi vähendamine.

Teine proov saadi, kui ämbrisse kogutud 20 proovist võeti üks massvähendatud proov. Analüüsimisele minev proovihulk võeti ämbrist 5 cm läbimõõduga toruga eelnevalt ämbris olevat pinnast läbi segamata. Kuna ämbris olevat pinnast läbi ei segatud, ei antud kõikidele osakestele võrdset tõenäosust proovi sattumiseks ning sellest võib järeldada, et teine proov ei ole kuigi usaldusväärne. Teise proovi võtmisel rakendati seitsmest praktilisest proovivõtu võttest lisaks eelnevalt kirjeldatud seitsmendale ja kolmandale punktile veel esimest punkti.

Kolmas proov võeti samal viisil kui teine proov, kuid enne osaproovi võtmist segati ämbris olev materjal hoolikalt läbi, mis andis igale osakesele suurema tõenäosuse proovi sattumiseks. Seega lisandus eelnevalt loetletud seitsmele praktilisele võttele veel üks punkt- number kaks, mis ütleb, et alati enne järgmisi proovivõtu samme tuleb proovi segada. Seega kolmanda proovi puhul rakendati esimest, teist, kolmandat ja seitsmendat proovivõtu praktilist võtet.

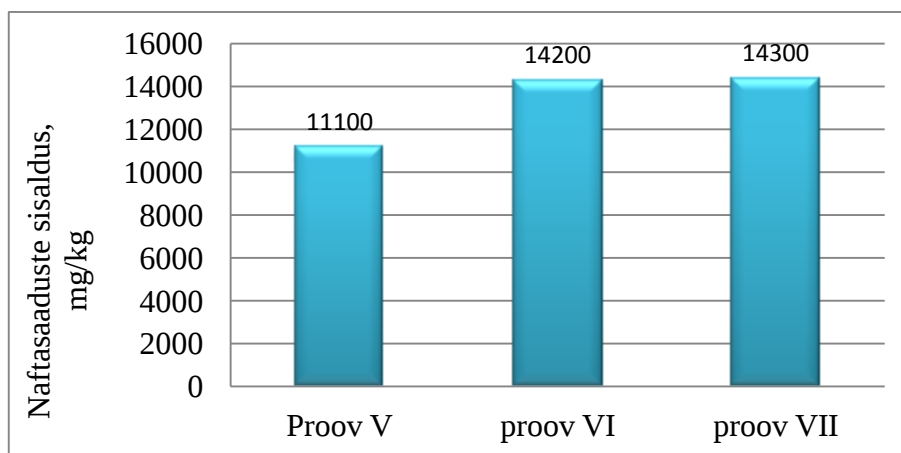
Neljanda proovi saamiseks kasutati proovi massi vähendamiseks vahelduva kühveldamise ja sektoriteks jaotamise põhimõtet. Neljanda proovi puhul rakendati proovivõtu teooria seitsmest praktilisest võttest esimest, teist, kolmandat, neljandat ja seitsmendat punkti.

Hinnates tulemusi proovivõtu meetodika järgi, saadi tõenäoliselt kõige usaldusväärsem tulemus neljanda prooviga, kuna praktilistest võtetest kasutati kõige enam erinevaid võtteid ning proovivõtumeetod arvestas igal sammul proovivõtu teooria kõige tähtsamat printsiipi. Kolmas

proov võeti samuti üsna usaldusväärsel meetodil, kuid kolmanda ja neljanda proovi analüüsi tulemused on väga erinevad (vahe 6600 mg/kg) ning selle põhjuseks võib pidada asjaolu, et eeldatavasti sattus kolmandasse proovi naftaproduktide kobar. Auna iseloomustas kõige ebatäpsemalt esimene proov, kuna proovid võeti vaid auna pealmisest kihist, mis on niivõrd kõrge heterogeensusega pinnaseauna puhul suureks veaks. Samuti kasutati praktilistest võtetest vaid ühte võtet. Teise pinnaseproovi puhul kasutati küll rohkem praktilisi võtteid, kuid ei arvestatud peamise printsiibi olemasolu igal sammul, seega pole teine proov nii esinduslik, kui on neljas proov, kuid on usaldusväärsem, kui esimene ja kolmas proov.

6.2.3. Teise auna pinnaseproovide tulemused

Vaadates teise auna pinnaseproovide analüüsi tulemusi (Joonis 16) selgub, et tulemused ei erine nii palju kui esimese auna tulemused. Kõrgeim tulemus saadi seitsmenda prooviga, kus naftasaaduste sisalduseks mõõdeti 14300 mg/kg ning kõige madalam tulemus viienda prooviga, mille tulemuseks naftaproduktide mõõtmisel saadi 11100 mg/kg. Kõrgeima ja madalaima tulemuse vahe on 3200 mg/kg. Kuuenda proovi tulemuseks saadi 14200 mg/kg.



Joonis 16. Teise auna pinnaseproovide analüüsi tulemused

6.2.4. Teise auna pinnaseproovide analüüs ja järeldused

Viies proov võeti aunast, mis oli vahetult enne proovide võtmist läbi segatud, seega üsna ühtlane. Proovi võtmiseks kasutati juhulikku viisi ning proovid võeti kühvliga. Kokku võeti juhuslikest kohtadest vaid neli punktproovi, kuid kuna pinnas oli küllaltki ühtlane eeldati, et neli punktproovi oli piisav pinnase iseloomustamiseks. Proovi võtmisel rakendati vaid esimest ja teist proovivõtu

praktilist võtet. Prooviks võetud pinnase kogus oli väike ning ei vajanud proovi massi vähendamist. Viienda proovi analüüsi tulemuse saamiseks segati laboris neli proovi kokku koondprooviks.

Kuuenda ja seitsmenda proovi võtmiseks kasutati süstemaatilist ja juhuslikku proovivõtu viisi ehk proovid võeti juhuslikust vertikaalsest piirist kindla horisontaalse intervalliga. Proovid võeti 5 cm läbimõõduga toruga ning proovivõtjale sobilikust sügavusest, mistõttu võiks eeldada, et kõikidele osakestele ei antud võrdset tõenäosust proovi sattumiseks, kuid kuna aun oli vahetult enne proovide võtmist läbi segatud, ei ole see aspekt selle pinnaseauna puhul oluline. Toruga proovi võtmisel ei eksita ka analüüsimisele mineva proovihulga piiritlemise ega eraldamise vea vastu, kuna toruga materjali prooviks võttes saab soovitud materjali löike ulatuses võrdselt esindatud tulemuse.

Sel viisil saadi kokku kaheksa proovi, mis segati koondprooviks. Proovide usaldusväärsust tõstab punktproovide kombineerimine koondprooviks. Kuna proovi kogus saadi üsna suur, peeti vajalikuks läbi viia proovi massi vähendamine.

Kuues proov saadi, kui võeti koondproovist massvähendatud proov. Enne proovi võtmist segati ämbris olev materjal läbi. Hoogsalt materjali segades purustatakse osakesi väiksemateks osakesteks ning ühtlustatakse materjali. Ämbrist võeti osaprooviks kühvliga piisav kogus materjali, mis sobis saata laborisse analüüsimisele. Kuuenda proovi puhul rakendati proovivõtu praktilistest võtetest esimest, teist, kolmandat võtet.

Seitsmes ja viimane proov võeti saamal viisil kui neljas proov ehk kasutati sektoriks jaotamise ning vahelduva kühveldamise põhimõtet. Seitsmenda proovi puhul kasutati praktilistest võtetest esimest, teist, kolmandat ja neljandat võtet.

Teine pinnaseaun oli tunduvalt homogeensem, kuna oli proovivõtule eelneval päeval ning vahetult enne proovide võtmist läbi segatud ja seetõttu on ka proovide analüüsi tulemused ühtlasemad. Hinnates proovi analüüsi tulemusi proovivõtu meetodika järgi võib teise auna puhul kõige usaldusväärsemateks proovideks lugeda nii kuuendat kui ka seitsmendat proovi, sest proovide analüüsi tulemuste erinevus on väga väike. Sellise heterogeensuse tasemega pinnaseauna puhul on sektoriteks jaotamise ja vahelduva kühveldamise põhimõtte kasutamine proovi massi vähendamiseks pigem ajakulu, sest samaväärse tulemuse saab ka kühvliga prooviks võtmisel. Kuues ja seitsmes proov esindavad partiid esinduslikumalt kui viies proov, sest proovide võtmisel arvestati asjaolu, et kõikidel osakestel oleks võrdne võimalus proovi sattuda. Samuti kasutati nende proovide puhul rohkem erinevaid praktilisi võtteid. Viienda proovi tulemus on mõne võrra

madalam, kuid mitte oluliselt. Madalama tulemuse võis põhjustada väiksem pinnase kogus, mis prooviks võeti, sest Gy proovivõtu teooria ütleb, et mida suurem on proovide arv ja mida suurem on materjali kogus, mis prooviks võetud, seda esinduslikum on analüütiline tulemus [15]. Seega võib eeldada, et viienda proovi puhul neljast punktproovist auna iseloomustamiseks ei piisanud.

6.2.5. Ettepanekud pinnaseproovide usaldusväärsuse tõstmiseks

Pinnaseproovide usaldusväärsuse tõstmiseks soovitab käesoleva töö autor enne proovide võtmist alati kui võimalik pinnasekuhi (aun) läbi segada, sest see homogeniseerib materjali. Kui võtta proove aunast, mis on läbi segamata juba nädalaid, on üsna suur eeldus, et auna välimistes kihtides ei ole naftaproduktid niivõrd lagunenud kui sisemistes kihtides, kus temperatuur on lagunemisprotsessi tõttu märksa suurem. Lisaks on materjali heterogeensus, nii koostise kui ka jaotuse heterogeensus on suurte vigade allikaks ning domineerivaimad viisid materjali heterogeensusel tulenevate vigade vähendamiseks on materjali segada ja vajadusel ka peenestada või purustada. Samuti proovivõtu teooria peamine nõue on proovivõtu korrektsus, mis tähendab kõikide valede vigade kõrvaldamist ning kui see nõue on täidetud tuleb anda kõikidele osakestele võrdne tõenäosus proovi sattumiseks ehk proovi võtmisel tuleb tagada proovivõtu peamise printsiibi olemasolu. Järgides proovivõtu peamist printsiipi, tagab see tõenäosusliku proovi võtmise. Järelikult homogeniseerides materjali, vähenevad proovivõtu vead ning kuna proovivõtu vead vähenevad, suureneb tõenäosuslik proovivõtmine. Mida ühtlasem on partii, kust proovi võetakse, seda usaldusväärsemad on proovi tulemused.

Olenemata kui homogeenne on partii, ei soovita mitte mingil juhul kasutada punktproovi. Punktproov ei suuda tervet partiid iseloomustada. Punktproov iseloomustab vaid kindlat asukohta, kust proov on võetud ning kindlat ajahetke, mil proov võeti. Punktproov ei täida peamist proovivõtu printsiipi ehk ei anna kõikidele osakestele võrdset tõenäosust proovi sattumiseks. Seega on alati soovituslik kasutada koondproovi, mis kombineerib erinevatest kohtadest ja erinevatel ajahetkedel võetud proovid ning annab partii keskmise väärtuse.

Lisaks toob käesoleva töö autor välja ettepaneku koostada jäätmekäitlusettevõttele Ragn-Sells AS korrektne juhend pinnasekuhjadest proovide võtmiseks ning see standardiseerida, et vajadusel oleks igal töötajal võimalik juhendi järgi korrektselt proove võtta.

KOKKUVÕTE

Käesolevas töös on lähtutud Pierre Gy proovivõtu teooriast, kuna tänapäeval tuntakse seda põhjaliku teadusliku teorianana, mida on üle 50 aasta pidevalt arendatud.

Töö esimeses pooles anti ülevaade Pierre Gy proovivõtu teooriast, mis käsitles partii geomeetriat, proovivõtmise käigus tekkivaid vigu, materjali heterogeensust ning kirjeldas proovivõtu protsessi korrektsust. Samuti käsitleti kahte peamist proovivõtu tüüpi, mida proovide võtmisel kasutatakse. Esimesena toodi välja punktproov, mis on ebakorrektne proovivõtu tüüp, kuna koosneb vaid ühest analüüsimisele minevast proovihulgast ning teine oli koondproov, mis koosneb kokku segatud punktproovidest. Lisaks toodi välja neli erinevat proovivõtu viisi ning seletati lahti, kuidas neid kasutada. Kui proovid on pinnasest võetud, on üldjuhul vaja läbi viia proovi massi vähendamine. Osaproovideks jaotamise eesmärk on saada esinduslik proov, mis on analüüsimiseks sobivas koguses. Proovi massi vähendamiseks on palju erinevaid võtteid, kuid töös toodi välja võtted, mida on võimalik läbi viia käsitsi, sest töö raames läbi viidud proovide võtmisel vähendati proovi kogust samuti käsitsi.

Käesoleva töö keskmises osas kirjeldati pinnaseproovide võtmise korraldatust jäätmekäitlusettevõttes Ragn-Sells AS, kus peamiselt võetakse 10-20 proovi juhuslikest punktidest, umbes 20 cm sügavuselt pinnaseaunast kühvliga ning segatakse kokku koondprooviks. Samas ettevõttel puudub ühtne proovivõtu meetodika pinnaseproovide võtmiseks. Lisaks anti ülevaade uurimustöö raames tehtud võrdlevast proovide võtmisest, mis viidi läbi 28.01.2015 Raplas, Ragn-Sells AS-i jäätmekäitlusplatsil. Kokku võeti seitse proovi kahest erinevast aunast. Proovide võtmisel rakendati erinevaid viise, et tuvastada usaldusväärne proovivõtu meetod.

Töö lõpus esitati uurimustöö raames võetud proovide tulemused, mille eesmärk oli välja selgitada, kuidas võtta saastunud pinnasest usaldusväärseid proove. Igat proovi tulemust analüüsiti ning püüti leida põhjused, miks andis proov just sellise tulemuse ja peatüki lõpus on tehtud järeldused. Samuti analüüsiti Ragn-Sells AS-i pinnaseproovide võtmise korraldatust. Proovivõtu teooriast ja

praktilisest proovide võtmisest lähtuvalt tehti ettepanekud pinnaseproovide usaldusväärsuse tõstmiseks.

Töö eesmärgiks seati ülevaate andmine usaldusväärsest proovi võtmisest saastunud pinnases; vigadest, mis proovivõtu protsessi käigus ilmuvad ning nende elimineerimisest või leevendamisest, et saavutada proov, mis esindab partiid võimalikult täpselt.

Uurimusest selgus, et mida homogeensem on partii, kust proovid võetakse, seda ühtlasemad on proovi tulemused ning samuti seda usaldusväärsemad on analüüsi tulemused. Seega tuleks alati enne proovide võtmist partiid segada ja vajadusel suuremaid osakesi purustada. Samuti peaks olema tagatud proovivõtu peamise printsiibi olemasolu, kõrvaldatud kõik valed vead ning tuleks järgida lisaks partii segamisele veel teisi vajalikke proovivõtu praktilisi võtteid. Iga proovivõtu protsessi samm peab olema läbi viidud korrektselt. Seega on püstitatud eesmärk uurimusega täidetud. Selle töö baasilt on võimalik edasi uurida proovide usaldusväärsuse tõstmise meetodeid.

SUMMARY

The subject of this final thesis is Reliable Sampling of Contaminated Soil.

Soil properties are affected by past land use and current activities. The main causes for soil contamination are liquid contaminants leaking from pipelines and tanks; industrial activity; and agricultural chemicals, such as pesticides. In Estonia another important soil polluter has always been residual pollution.

Hazardous substances can stay in soil for centuries, gradually sinking toward surface water and groundwater. This has a harmful impact to nature, as well as to human health. In order to alleviate the impact of contaminated soil, it is necessary to clean the soil. For that, it is important to take soil samples that are representative.

The aim of this thesis was to give an overview of how to take representative samples of contaminated soil. In order to know how to take reliable samples, a comparative sampling process was carried out. In addition, the research made for this thesis also examined the sampling process followed by waste management company Ragn-Sells AS. Both sampling processes were analysed and the author made suggestions for improving the reliability of samples.

In the experimental part of this study, two lots of contaminated soil were sampled. The first lot was more heterogeneous than the second one. The most representative sample of the four samples taken in the first lot, was sample number four, whereas the most representative sample of the second lot, were sample number six and seven equally. These samples were found the most reliable because they followed a fundamental sampling principle in all sampling stages. Necessary practical sampling unit operations were also used.

Based on the survey, the processes used by Ragn-Sells AS in taking soil samples can be considered relatively non-trustworthy, since the waste company's sampling method does not meet the requirements set in sampling theory.

The research showed that most reliable samples are taken from homogeneous lots. Therefore, it is important to homogenize the material always before sampling; if necessary, by crushing larger particles. For taking reliable samples, following a fundamental sampling principle must be ensured, all errors must be eliminated, and, in addition to homogenization, other necessary practical sampling unit operations must be followed.

VIIDATUD ALLIKAD

- [1] Keskkonnaministeerium, "Jääkreostus." [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.envir.ee/et/jaakreostus>. [Kasutatud 7. aprill, 2015].
- [2] F. P. J. Lam and P. R. Defize, "Sampling of Contaminated Soil: Sampling Error in Relation to Sample Size and Segregation," vol. 27, no. 10, pp. 2035–2044, 1993.
- [3] L. Petersen, P. Minkkinen, and K. H. Esbensen, "Representative sampling for reliable data analysis: Theory of Sampling," *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 77, no. 1–2, pp. 261–277, May 2005.
- [4] U. S. Epa, "Guidance for obtaining representative laboratory analytical subsamples from particulate laboratory samples," 2003.
- [5] U. States, "EPA Preparation of Soil Sampling Protocols: Sampling Techniques and Strategies," no. July, 1992.
- [6] L. Petersen and K. H. Esbensen, "Representative process sampling for reliable data analysis — a tutorial," pp. 625–647, 2006.
- [7] C. Juel, J. Bo, K. Harry, and E. Margrethe, *Baltic Biorefinery Symposium*. 2005.
- [8] K. A. Bakeev, Ed., *Process analytical technology*, Second edition. 2010.
- [9] B. Gustavsson, "Estimating and Reducing Errors in Soil Sampling," 2004.
- [10] T. E. Sciences, "Correct Sampling Using the Theories of Pierre Gy," pp. 99–100, 1999.
- [11] S. Errors and M. Geology, "Sampling Errors and Control of Assay Data Quality in Exploration and Mining Geology," no. 1, 2009.
- [12] R. Guidance, "Technical and Regulatory Guidance Incremental Sampling Methodology," no. February, 2012.
- [13] P. O. Minkkinen and K. H. Esbensen, "Grab vs. composite sampling of particulate materials with significant spatial heterogeneity—a simulation study of 'correct sampling errors'.,", *Anal. Chim. Acta*, vol. 653, no. 1, pp. 59–70, Oct. 2009.
- [14] K. H. Esbensen and C. Wagner, "Theory of sampling (TOS) versus measurement uncertainty (MU) – A call for integration," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 57, pp. 93–106, May 2014.

- [15] I. Final, E. R. Team, R. Response, E. Response, and U. S. E. P. Agency, "Superfund program, Representative sampling guidance," vol. 1, no. December, 1995.
- [16] E. P. Popek, Sampling and analysis of environmental chemical pollutants, A complete guide. 2003.
- [17] I. E. 360, "Reference library, Technical Articles." [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.globalspec.com/reference/73980/203279/3-4-grab-sampling-a-common-but-poor-practice>. [Kasutatud 04. veebruar, 2015].
- [18] K. H. Tan, Soil sampling, preparation and analysis, Second edition. 2005.
- [19] R. Carter and E. G. Gregorich, Soil Sampling and Methods of Analysis. 2007, p. 1264.
- [20] E. P. Authority, "Sampling Design Guidelines." 1995.
- [21] E. Canada, Guidance Document on the Sampling and Preparation of Contaminated Soil for Use in Biological Testing, no. February. 2012.
- [22] M. K. Shukla, Soil Physics, An introduction. 2013.
- [23] D. of the E. Australian Government, "Carbon farming initiative. Soil sampling and analysis. Method and guidelines."
- [24] R. W. Gerlach, D. E. Dobb, G. a. Raab, and J. M. Nocerino, "Gy sampling theory in environmental studies. 1. Assessing soil splitting protocols," J. Chemom., vol. 16, pp. 321-328, 2002.
- [25] "Eesti Akrediteerimiskeskus." [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.eak.ee/index.php?pageCus=akrSearch&query=o%FC+ecolabor&submit=Otsi>. [Kasutatud 30.aprill, 2015].
- [26] O. Ojala, "Saastunud pinnase käitlemine," Ragn-Sells AS, ettevõttesisene tööjuhend, 2011.

LISAD

Lisa 1. OÜ Ecolabor analüüsi tulemused

Lisa 1. OÜ Ecolabor analüüsi tulemused



OÜ EcoLabor



Akrediteeritud
L 086

Teie: 03.02.2015..
Meie 05.02.15.

Nr. A-2229

Hr. Olav Ojala
Ragn-Sells AS, Ohtlike jäätmete peaspetsialist
Suur-Sõjamäe 50,
11415, Tallinn

Tellijä: AS Ragn-Sells, Suur-Sõjamäe 50, tel. 55 673 476
Proovivõtja(d): Olav Ojala
Jäätmete asukoht: AS Ragn-Sells
Laborisse tulek: 03.02. 2015.a.

I. Teatame Teile toodud pinnaseproovide analüüsi tulemused (kuivkaalu kohta):

Proovi nr.	Proovi kuivaine sisaldus, %	Määratud näitajad	Tulemus	Ühik	Meetodi kood
1	60,2	Naftaproduktid	18200	mg/kg	ISO 11465
2	57,4	Naftaproduktid	16600	mg/kg	ISO 11465
3	57,2	Naftaproduktid	20500	mg/kg	ISO 11465
4	56,6	Naftaproduktid	13900	mg/kg	ISO 11465
5	84,5	Naftaproduktid	11100	mg/kg	ISO 11465
6	83,3	Naftaproduktid	14200	mg/kg	ISO 11465
7	83,6	Naftaproduktid	14300	mg/kg	ISO 11465

Tegevdirektor, kvaliteedi juht:

A.Tara

Suur-Sõjamäe 34
11415 Tallinn
www.ecolabor.ee

tel: 6465115
faks: 6465117
e-mail: ecolab@ecol.ee

a/a 22101009822
Hansapank
reg. kood 10218602