



PUOLUSTUSHALLINNON
RAKENNUSLAITOS

Moniosanäytteenotto maaperätutkimuksessa Osa I

MUTKU 2017
Tampere

Johtava asiantuntija Kari Koponen
Puolustushallinnon rakennuslaitos



- Yksi analyysi, joka on tehty riittävästä määrästä osanäytteitä (> 30 , suositus 50 – 100), jotka edustavat koko tutkimusaluetta, voi oikein suoritettun näytteenkäsittelyn jälkeen kuvata keskimääräistä ainemäärää tutkimusalueella!
- Tällaista tutkimusmenetelmää kutsutaan nimellä Moniosanäytteenotto,
Multi-Increment Sampling
= MONO, MIS



United States
Environmental Protection
Agency

Environmental Sciences Division
P.O. Box 93478
Las Vegas, NV 89193-3478

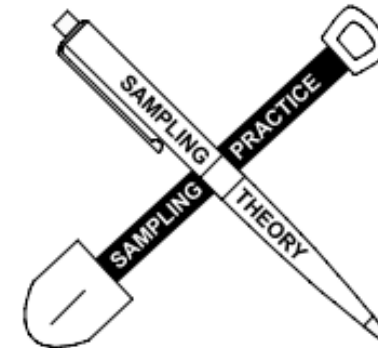
March 1999

OFFICE OF RESEARCH AND DEVELOPMENT

TECHNOLOGY SUPPORT PROJECT



Correct Sampling Using the Theories of Pierre Gy



- Pierre Gy: Theory of Particulate Sampling
- Partikkelimassan täydellinen homogeenisuus ei ole mahdollista
- Heterogeenisyyttä voidaan kuitenkin merkittävästi pienentää!
- ”Seitsemän näytteenottovirhettä ja niiden minimointi!”

References

Pitard, F. F., *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*, 2 Volumes, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida. 1989.



- Puhun tänään vain pintamaan tutkimisesta
- Menetelmää voi käyttää myös syvempien maakerrosten tutkimiseen, sekä sedimentin ja vesialueiden tutkimiseen.
- Menetelmä ei sovi kaikkiin kohteisiin / ympäristöihin
- Puhun tänään siitä, miksi haluan käyttää MONOa puolustusvoimien ampuma- ja harjoitusalueiden toimintojen ympäristövaikutusten tarkkailuun
- Ensimmäisen tunnin teema = Miksi? Miksi ei?!
- Toisen tunnin teema = Miten



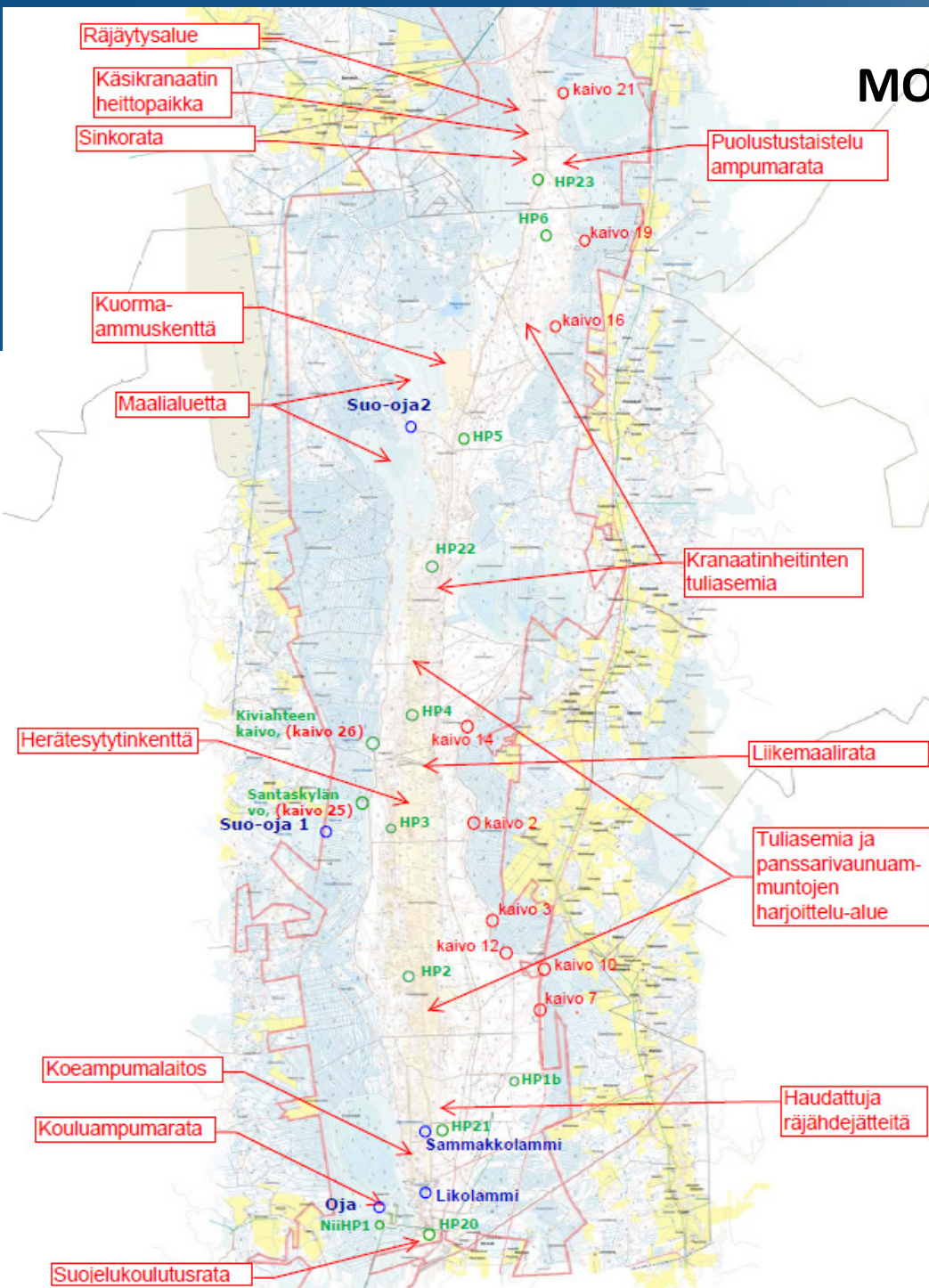
Ympäristölupapäätös 2003: TARKKAILU

Pohjankankaan ampuma-alueen maaperänäytteenotto

Maaperänäytteitä otetaan joka toinen vuosi elokuusta alkaen v. 2004. Näytteitä otetaan analysoitavaksi kaksi. Tarvittaessa näytteet voidaan ottaa kokoomänäytteinä. Näytteistä analysoidaan metallit (mm. As, Cr, Pb, Ni, V) sekä räjähdysaineet ja niiden hajoamistuotteet sekä ruudin stabilisaattorit.



MONO ja Maaperätutkimuksen haasteet



AMPUMA- JA HARJOITUSALUE

- Paljon toimintoja erityyppisillä alueilla
- Alueita, joilla toimittu vuosikymmeniä
- Paljon erityyppisiä toimintoja
- Käyttömäärä vaihtelee vuosittain
- Maaperä on heterogeenistä
- Haitta-aineet maaperässä jakautuvat heterogeenisesti
- Toiminta-alueiden ympäristön herkkyys vaihtelee



PUOLUSTUSHALLINNON
RAKENNUSLAITOS

MONO ja Maaperätutkimuksen haasteet











- Päästöä aiheutuu alussa ... ja lopussa:
- Ampumapaikka, tuliasema, ampumaradat
- Maalialue, räjäytyspaikka, tulenkuvauskenttä, taustavalli
- Ilmapäästö, partikkelilaskeuma, pintamaahan!





- Raskasmetallit, öljyhiilivedyt
- Räjähdyksaineet (TNT, RDX, HMX) ja niiden hajoamistuotteet sekä ruudin ainesosat
- Tutkimukset osoittavat että yli 90 % raskasaseammuntojen ja räjäytysten päästöistä sijaitsee pintamaassa 0 – 10 cm syvyydellä!





- MIKSI maanäytteitä otetaan ja tutkitaan?
- MIHIN kysymykseen haluan vastauksen?
- Vastaako tulos asettamaani kysymykseen?
- Voiko tulokseen luottaa, jos voi niin voinko perustella miksi?
- Jos tulos on luotettava, senhän pitäisi olla toistettavissa...?
- Tulosten perusteella tehdään PÄÄTÖKSIÄ, joilla on SEURAUKSIA!!!!
- MITEN luotettava tutkimus suoritetaan?



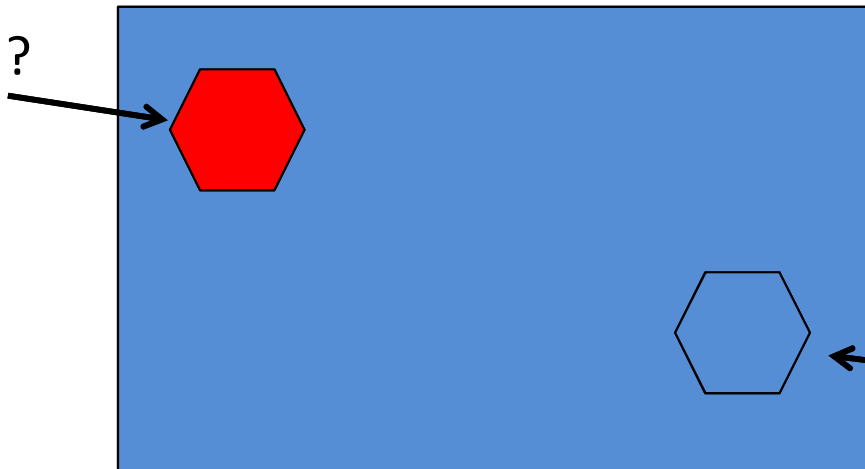


Tutkimusalue



Miten tutkisit tämän alueen?

Huolestuttaako ?



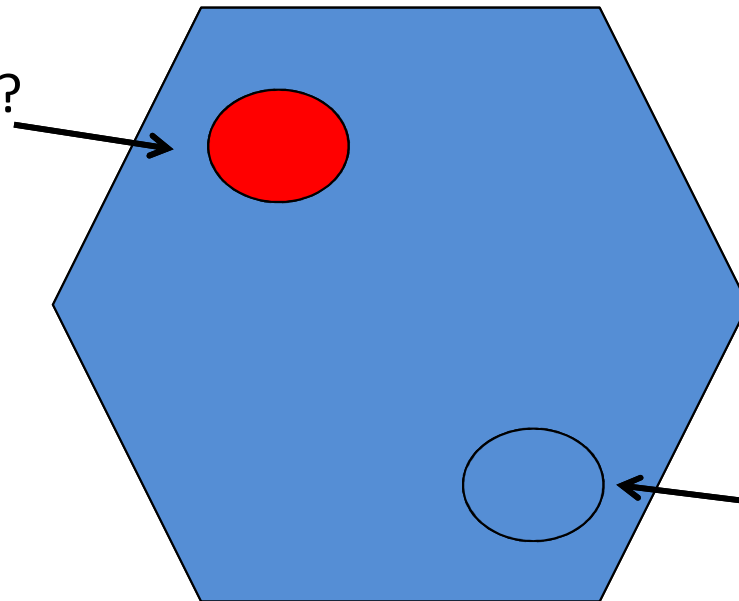
Kaikki hyvin?

Punainen pitoisuus > Ohjearvo
Keskiarvopitoisuus < Ohjearvo



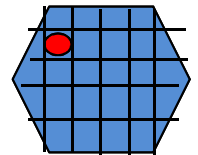
Tässähän oli kaikki hyvin, eikö?

Huolestuttaako ?



Kaikki hyvin?

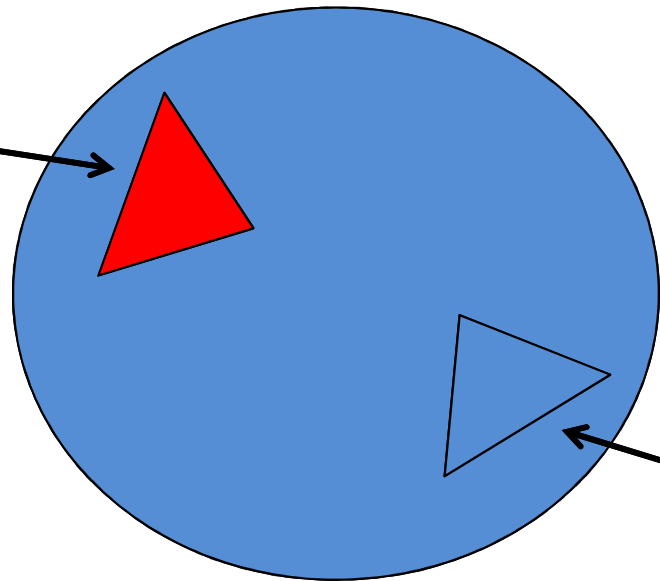
Punainen pitoisuus > Ohjearvo
Keskiarvopitoisuus < Ohjearvo





Ei ole todellista: Tässä oli
kaikki hyvin, eikö?

Huolestuttaako ?
Kaivetaanko ?



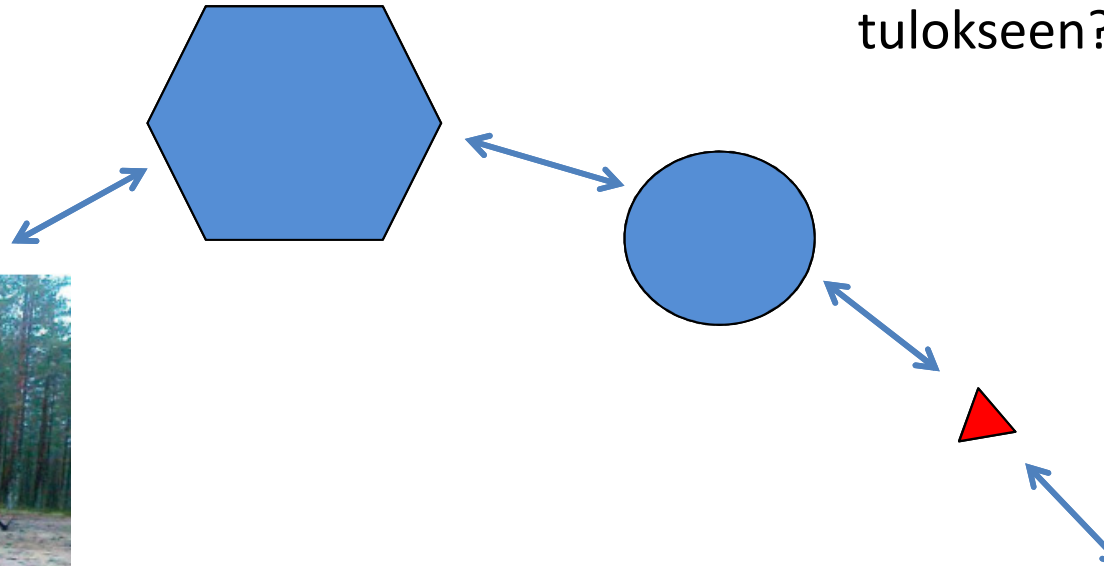
Kaikki hyvin?

Punainen pitoisuus > Ohjearvo
Keskiarvopitoisuus < Ohjearvo

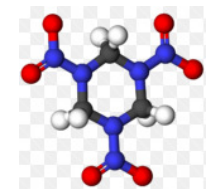


Tutkimusalue

Missä kohtaa ketjua
voit luottaa saamaasi
tulokseen?



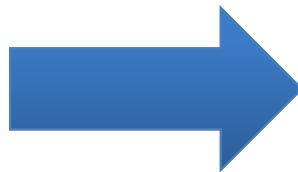
Voiko muutama
gramma edustaa
luotettavasti
tuhansia kiloja?



...lopulta
1 000 000 ppm!

TUTKIMUKSEN SUUNNITTELU:

- Tutkimusalueen oikea raja on erittäin tärkeää!!
- Muista miksi aluetta tutkit? Etsitkö yksittäisiä hippuja vai haluatko tietää ainemääriä?
- Kertyykö, kulkeutuuko, altistaako?
- Kuinka monta yksittäistä näytettä joudut ottamaan, että voit esittää tuloksena valitun tutkimusalueen keskimääräisen pitoisuuden? → Näytteenottomenetelmä!!!
- Jospa alueen voisikin kutistaa niin pieneksi, että sen voisi analysoida kokonaan?





NÄYTTEENOTTOMENETELMÄN VALINTA:

Kolme tapaa ottaa näytteitä:

- Totaalinen menetelmä, eli tutkitaan kaikki (ei virhettä)
- Probabilistinen menetelmä (virhettä voidaan arvioida ja siihen vaikuttaa)
 - Todennäköisyyteen perustuva lähestymistapa
 - Tilastollinen lähestymistapa
 - Systemaattinen & satunnainen näytteenotto
- Ei-Probabilistinen menetelmä (virhettä ei voida arvioida)
 - Worst Case – orientoitunut lähestymistapa
 - Näytteenottajan kokemukseen perustuva lähestymistapa
 - Vinoutunut lähestymistapa
- **Moniosanäytteenotto on probabilistinen tutkimusmenetelmä!**





- Luotettavassa tutkimuksessa virheet on minimoitu
- Päähuomio on usein ollut laboratoriossa, vaikka sen osuus kokonaisvirheestä on vähäisin!
- Suurimmat virheet aiheutuvat näytteenotossa!
- MONOssa voidaan näytteenoton virheet minimoida ja laatu perustella!

VIRHELÄHTEET JA NIIDEN MERKITYS TUTKIMUKSEN ERI VAIHEISSA	
Näytteenotto	... 1000 %
Näytteen käsittely	100 ... 300 %
Näytteen analysointi	2 ... 20 %



NÄYTTEENOTON 7 VIRHETTÄ (Pierre Gy):

- **FE** (Fundamental Error),
- **GSE** (Grouping and Segregation Error)
- Long-range Heterogeneity
- Periodic Heterogeneity Error
- Increment Delimitation Error
- Increment Extraction Error
- Preparation Error

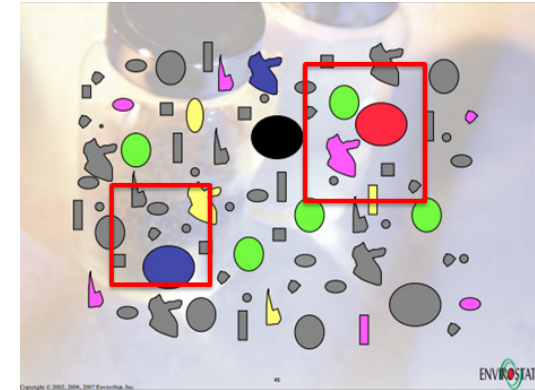


VIRHEIDEN HALLINTA

- Merkittävimmät virhelähteet maanäytteenotossa:
- Näyte ei edusta koko tutkittavaa populaatiota
- Maaperän heterogeenisyys (epäyhtenäisyys):
- **Rakenteen** (Compositional) epäyhtenäisyys
 - Aineen pitoisuuden vaihtelu erilaisten partikkeleiden kesken (joista populaatio muodostuu)
 - Rakenteen epäyhtenäisyys aiheuttaa Perusvirhettä (FE = Fundamental Error)
 - FE pienenee kun näytemassaa suurennetaan, tai raekokoa pienennetään.
- **Jakautuman** (Distributional) epäyhtenäisyys
 - Partikkelit eivät ole jakautuneet sattumanvaraisesti tutkittavassa populaatiossa
 - Aiheuttaa Ryhmittymis- ja erottumisvirhettä (GSE = Grouping and Segregation Error)
 - GSE pienenee kun näytteitä otetaan riittävän monta, sattumanvaraisesti ja koko alueen kattavasti: vähintään 30 – 50 osanäytettä tarvitaan GSE:n hallintaan.
- **MONO-menetelmällä** voidaan kontrolloida näitä näytteenoton päävirheitä!



- **Näytteenoton perusvirhettä (FE) voidaan pienentää**
- Lisäämällä analysoitavan massan määrää (pienennetään rakenteellista heterogeenisyyttä)
- Pienentämällä partikkelikokoa! (FE suoraan verrannollinen siihen)
- Näytteenoton suurimmaksi perusvirheeksi suositeltu $FE < 15\%$
- FE = näytteenoton perusvirhe (Fundamental error)
- $C = 20$ = näytteenottovakio (sampling constant)
- d = näytteen suurin partikkelikoko (cm)
- m = Analysoitavan massan paino (g)
 - Jos 95 %:n varmuudella FE enintään 15% $\rightarrow$ 2 mm:n raekoolla analysoitavaa näytettä pitää olla 25 g.
 - Jos analysoitavan näytteen massa on 2 g, niin raekoon pitäisi olla < 1 mm (0,861 mm)
- HUOM: Näytteen raekokoa on helpompi pienentää kuin analysoitavan näytteen massaa kasvattaa!



$$FE^2 = \frac{20d^3}{m_s}$$

units are grams and centimeters

$$FE = \sqrt{\frac{C \cdot d^3}{m}}$$



MONO laadunvarmistus:

- Kolme rinnakkaista, jolla varmistetaan että näyte varmasti edustaa DU:ia!
- Kolme näytettä mahdollistaa suhteellisen keskihajonnan (RSD) laskemisen.
- Hyväksyttävän näytteenoton RSD < 30 %
- $RSD (\%) = 100SD/KA$ (SD = keskihajonta, KA = keskiarvo)
- Esim. Räjätyskentän TNT (mg/kg): rinnakkaiset:
 - Näyte 1: 115 mg/kg,
 - Näyte 2: 120 mg/kg,
 - Näyte 3: 130 mg/kg
 - $\rightarrow KA = 121,7 \text{ mg/kg}$
 - $\rightarrow SD = 7,6 \rightarrow \underline{RSD = 6,2 \%}$
- Näytteenotto suunnitelmallisesti (systematic random x 3)!

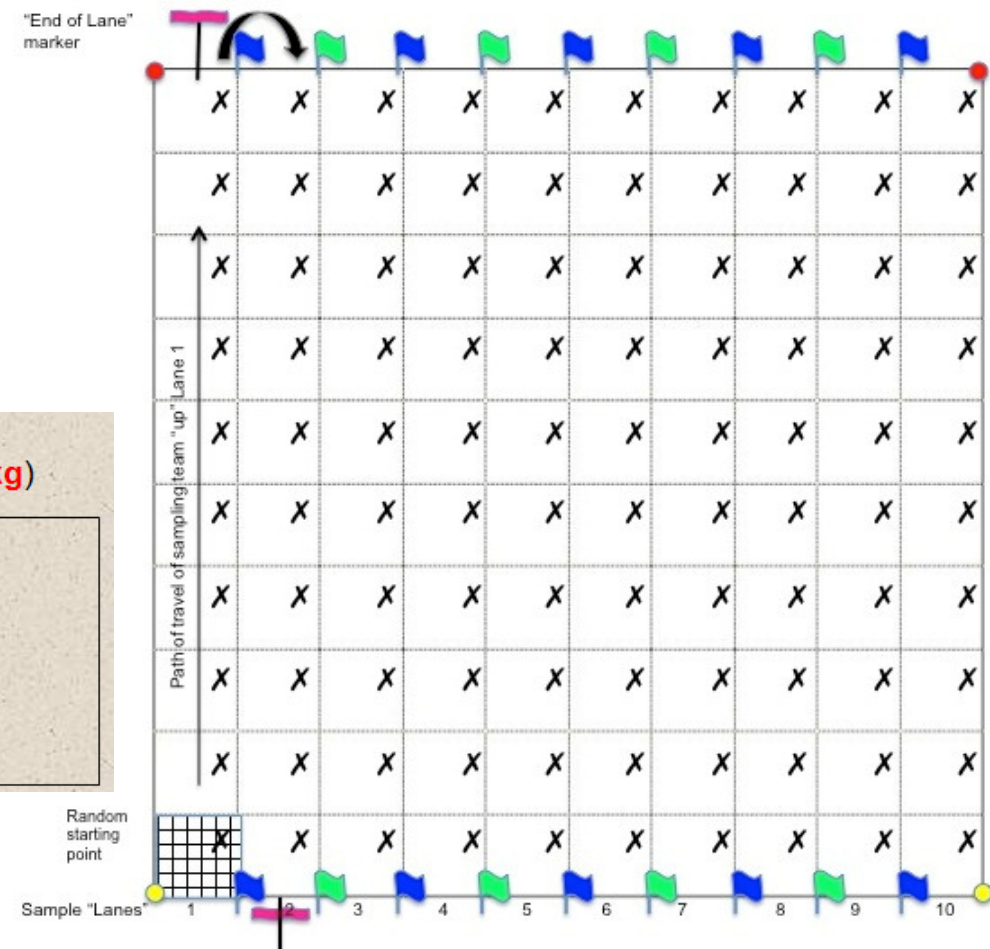




GSE:

- Tutkimuksin todennettu että 50 – 100 on riittävä määrä pienentämään GSE:ia
- Esim: 105 mm tykistön tuliasema, pintamaan 2,4-DNT:n keskimääräinen pitoisuus (mg/kg)

Sample Type	n	Sum of Increments	Sum of mass (kg)	2,4- DNT Conc. (mg/kg)
10-m x 10-m Cells	100	10,000	72	1.3
100-m x 100-m DU: 100 <u>Inc</u>	4	400	3.0	1.1
100-m x 100-m DU: 64 <u>Inc</u>	5	320	2.2	1.0



CRREL MO-näytteenotin (2 cm halkaisija, näytesyvyys 3 cm)



Montako yksittäistä näytettä tarvitaan luotettavaan keskiarvoon?

Esim. Tutkimusalue 100 "ruutua", sadan ruudun keskiarvo = 5

5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Mean = 5, Error = 0

7	5	5	4	4	6	5	3	7	2
-1	5	5	2	5	2	8	5	6	4
4	1	2	5	3	5	2	4	8	6
-1	0	7	4	8	-2	5	6	3	6
3	3	6	6	6	6	8	7	5	7
4	4	11	8	5	0	6	10	5	1
5	7	7	3	1	7	7	0	7	1
4	10	4	6	8	6	1	7	5	8
5	6	3	6	7	-2	4	4	2	8
4	3	0	4	10	3	2	6	0	6

Mean = 5, RSD = 50%,



Mitä jos joudut tekemään tulosten perusteella **PÄÄTÖKSEN**, jonka merkittävyys on suoraan verrannollinen tuloksen etäisyyteen luvusta 5?

2	9	-6	12	-6	9	4	18	-8	1
14	5	8	8	14	-10	4	2	15	4
-17	5	-1	6	-3	5	6	9	-6	-6
4	-1	2	21	-11	9	7	10	5	5
6	3	3	2	4	11	-1	3	13	4
1	-3	-6	13	0	1	-9	-11	38	-2
-6	7	-9	8	-4	10	9	4	12	0
-1	10	6	2	11	-9	-8	1	8	19
-3	13	2	16	-7	-2	16	8	1	11
12	15	0	-1	3	-3	12	15	13	22

Mean = 5, RSD = 160%,



Copyright © 2002, 2006, 2007 EnviroStat, Inc.

31

15	-16	26	18	9	15	-6	5	10	31
-9	-3	-7	4	-6	7	14	1	22	7
10	12	5	6	-8	-6	16	5	-3	8
20	8	6	12	-20	14	13	0	11	-15
4	23	-16	17	-13	5	17	7	-7	21
16	8	11	2	17	0	14	3	16	3
2	11	24	-16	1	18	1	3	5	-3
-2	17	11	6	16	9	7	9	6	-1
-1	12	18	10	-4	-10	4	0	35	-10
20	9	1	1	14	19	-8	-6	5	1

Mean = 5, RSD = 200%,

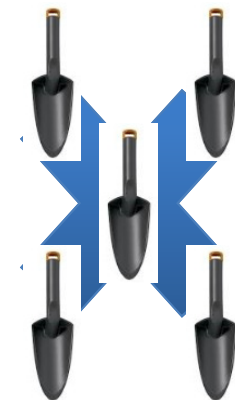


Copyright © 2002, 2006, 2007 EnviroStat, Inc.

32



- **MONO-näyte ei ole kokoomanäyte:**
- MONOssa on ”Tutkimusalue (DU) ”, kokoomanäytteessä sellaista ei välttämättä ole
- Kokoomanäytteen perusvirhettä tai GSE:ia ei voi määrittää, sillä
- Kokoomanäyte on yksittäisten näytteiden sekoite, joka ei edusta valittua tutkimusaluetta
- MONO edustaa rajattua ja valittua tutkimusaluetta, koko tutkimusaluetta
- **MONOn tutkimusalueen (DU) rajaaminen:**
- Tutkimusalueen rajauksella ei saa laimentaa näytetulosta!
- Tutkimusaluetta ei valita piirtämällä karttaan ympyrä tai neliö! Tutkimusalueen määrittäminen on itsessään tutkimus.
- Selkeimpiä DU:n rajauksia aumat, kasat, kuormat ja kaivannot.

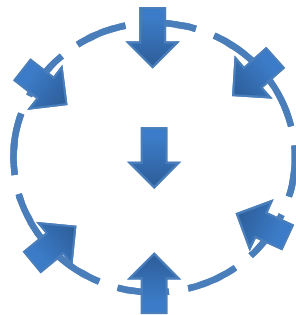




MONO ei ole kokoomanäyte!

Tutkimus: Kokoomanäytteen edustavuus (USA)

- "Kärrynpyörä"-näytteenotto (7 osanäytettä), 5 rinnakkaista
- Räjätyskentän RDX-pitoisuus (mg/kg)



Impact Area Wheel RDX (mg/kg)

Wheel 1	Wheel 2	Wheel 3	Wheel 4	Wheel 5
0.24	<0.04	65	1.45	1.4

Field
"Replicates"





Tutkimus: Kokoomanäytteen edustavuus (USA)

- Valitaan yksi rinnakkaisnäyte (Wheel 3)
- Josta otetaan 7 osa-näytettä (3A..3G)



Impact Area Wheel RDX (mg/kg)

Field
"Replicates"

Wheel 1	Wheel 2	Wheel 3	Wheel 4	Wheel 5
0.24	<0.04	65	1.45	1.4



Field
Subsamples

3A	3B	3C	3D	3E	3F	3G	Bulk Sample
25	15	54	166	105	51	63	65

Tutkimus: Kokoomanäytteen edustavuus (USA)

- Valitaan yksi osanäyte (3G)
- Josta otetaan labrassa 3 osanäytettä (3G-1 ... 3G-3)



Impact Area Wheel RDX (mg/kg)

Field
"Replicates"

Wheel 1	Wheel 2	Wheel 3	Wheel 4	Wheel 5
0.24	<0.04	65	1.45	1.4



Field
Subsamples

3A	3B	3C	3D	3E	3F	3G	Bulk Sample
25	15	54	166	105	51	63	65



10-g Laboratory Subsamples and Remaining Bulk Sample
(unprocessed sample)

3G -1	3G -2	3G -3	Total Sample
740	56	14.9	63

Tutkimus: Kokoomanäytteen edustavuus (USA)

- Valitaan yksi osanäyte (3G-3)
- Josta tehdään kolme rinnakkaisanalyysiä (3G-3A ... 3G-3C)



	Impact Area Wheel RDX (mg/kg)						
Field "Replicates"	Wheel 1	Wheel 2	Wheel 3	Wheel 4	Wheel 5		
	0.24	<0.04	65	1.45	1.4		
Field Subsamples	3A	3B	3C	3D	3E	3F	3G Bulk Sample
	25	15	54	166	105	51	63 65
10-g Laboratory Subsamples and Remaining Bulk Sample (unprocessed sample)				3G -1	3G -2	3G -3	Total Sample
				740	56	14.9	63
Analytical Replicates	3G -3 A	3G -3 B	3G -3 C				
	14.8	14.9	14.9				



Moniosanäytteenotto

- Menetelmä, jota noudattamalla analyysitulos kuvaa tutkimuskohteen ainemäärää
- Siis **X mg/kg** tarkoittaa että kilossa tutkimusalueen **maaperää** on keskimäärin X mg tutkittua ainetta.

Perinteiset menetelmät

- Tulokset kuvaavat yksittäisten näytteiden ainemääriä
- Siis **X mg/kg** tarkoittaa että **kilossa** yksittäistä maanäytettä on X mg tutkittua ainetta.



PUOLUSTUSHALLINNON
RAKENNUSLAITOS

Moniosanäytteenotto maaperätutkimuksessa Osa II

MUTKU 2017
Tampere

Johtava asiantuntija Kari Koponen
Puolustushallinnon rakennuslaitos



MONO-TUTKIMUKSEN SUORITTAMINEN

- Tutkimuksen tarkoitus, määrittely
- Tutkimusalueen määrittely (DU = Decision Unit)
- Tutkimusalueen merkitseminen ja mittaaminen
- Näytteenoton suunnittelu
- Näytteenotto, välineet
- Laadunvarmistus , näytteen jakaminen, rinnakkaiset
- Näytteenkäsittely ja analysointi

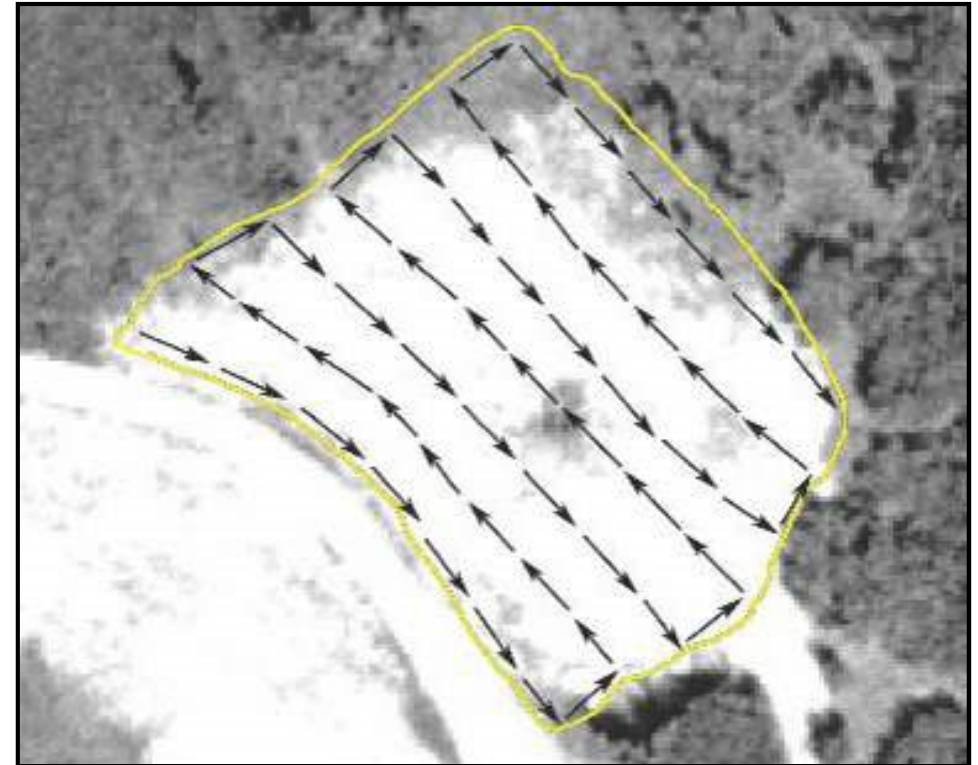


Tutkimus: 2,4-DNT-pitoisuus tykistön tuliasema-alueella (105-mm haupitsi) (USA)

- Tutkimusalue (DU) 90 m x 120 m
- 5 x 50-osanäytteen MONO
- 5 x 200-osanäytteen MONO

2,4-DNT pitoisuudet (mg/kg):

- 50-osanäytteen MONOt:
 - 0,49 / 0,70 / 0,62 / 0,43 / 0,73
 - **Keskiarvo: 0,59** $\sigma \pm 0,13$
- 200-osanäytteen MONOt:
 - 0,58 / 0,76 / 0,59 / 0,40 / 0,46
 - **Keskiarvo: 0,56** $\sigma \pm 0,14$





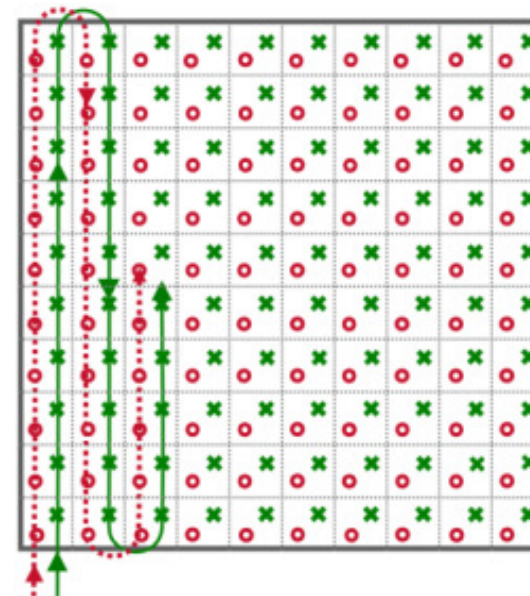
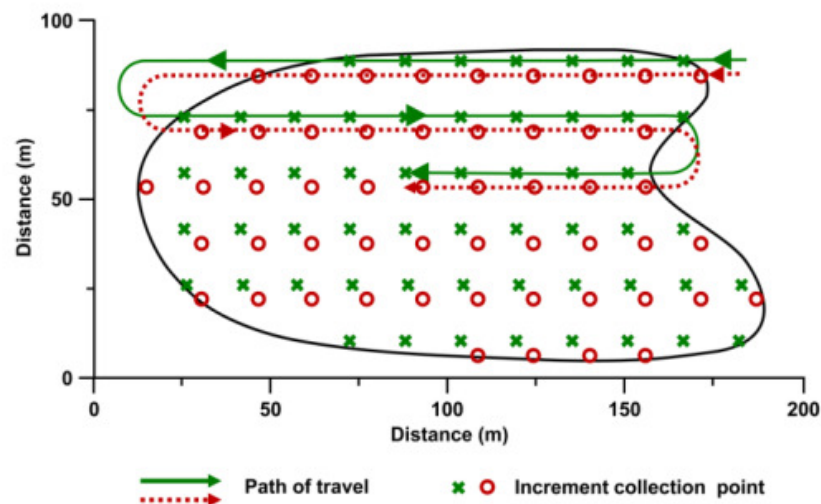
**Tutkimus: Kertyykö 2,4-DNT-pitoisuus
tykistön tuliasema-alueelle (105-mm
haupitsi) (USA)**

- Tutkimusalue (DU) 90 m x 120 m

Sampling Month	Increments per sample	Mean Field Sample Mass (kg)	2,4-DNT (mg/kg) in Replicate Field Samples	Mean 2,4-DNT (mg/kg)
July 2003	49	3.0	0.43, 0.49, 0.62, 0.70, 0.73	0.59
June 2005	64	1.7	0.81, 0.95, 1.19, 1.23, 1.53, 1.63, 1.93, 2.20	1.43
July 2007	64	2.8	0.77, 1.00, 1.02	0.93
Sept 2007	64	3.0	1.44, 1.62, 1.85	1.64
May 2008	64	1.6	1.12, 1.47, 1.89	1.49
Sept 2008	56	1.1	0.52, 0.74, 1.13	0.80
July 2009	110	3.0	0.55, 0.64, 1.37	0.85
Sept 2012	77	2.6	0.90, 1.01, 1.17	1.03

NÄYTTEENOTTOMENETELMÄ:

- Systematic random –
näytteenottomenetelmä
- ”Systemaattisen satunnainen”
- Esimerkkejä erimuotoisten
tutkimusalueiden
näytteenottosuunnitelmista



→ Path of travel
○ x Increment collection point

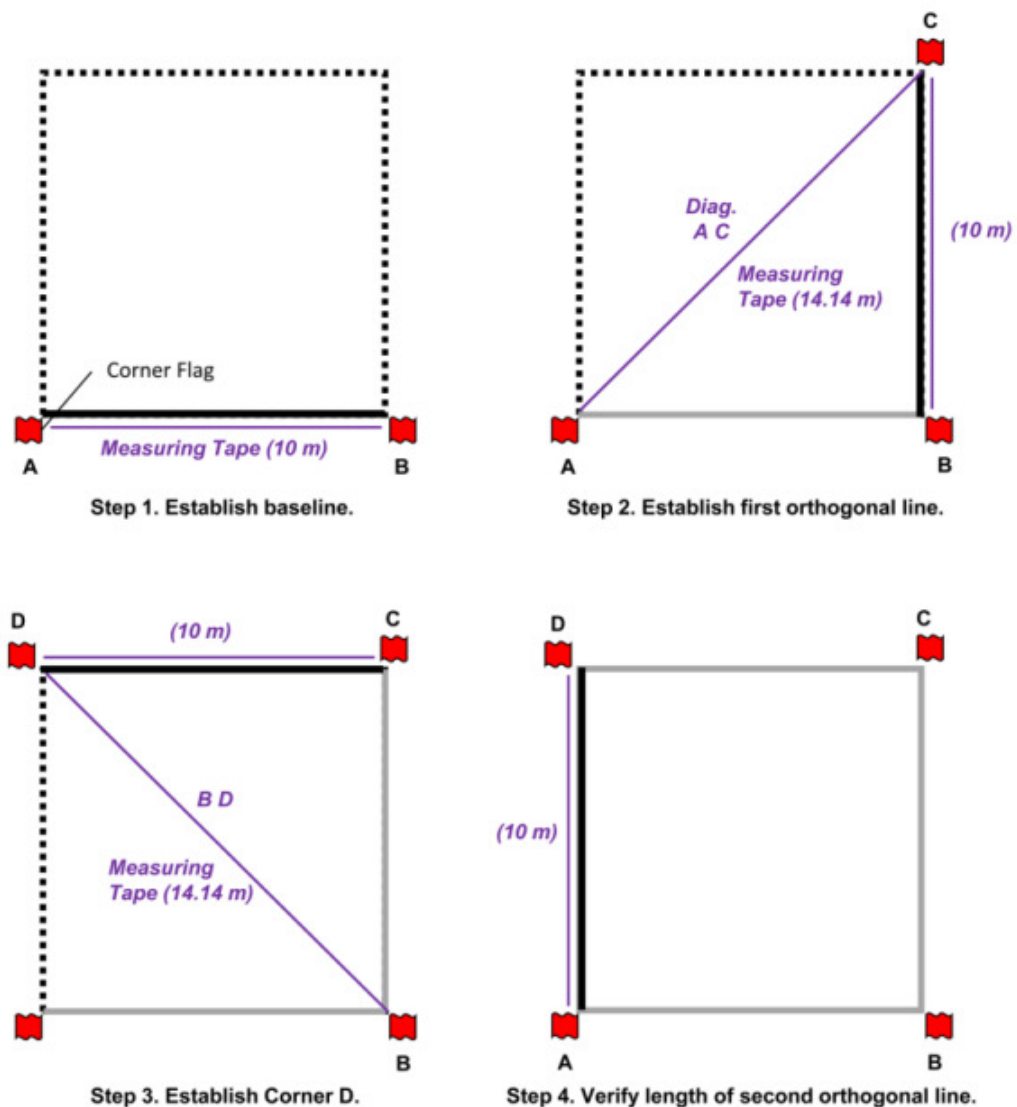
Tutkimusalueen merkitseminen ja mittaaminen:

- 1 – 10 000 m² / DU,
- (esim. 50 m x 50 m, 100 m x 100 m)
- DU mitattava ja merkittävä!
- Mittanauhat, Etäisyysmittari!





Tutkimusalueen merkitseminen ja mittaaminen





Tutkimusalueen merkitseminen ja mittaaminen

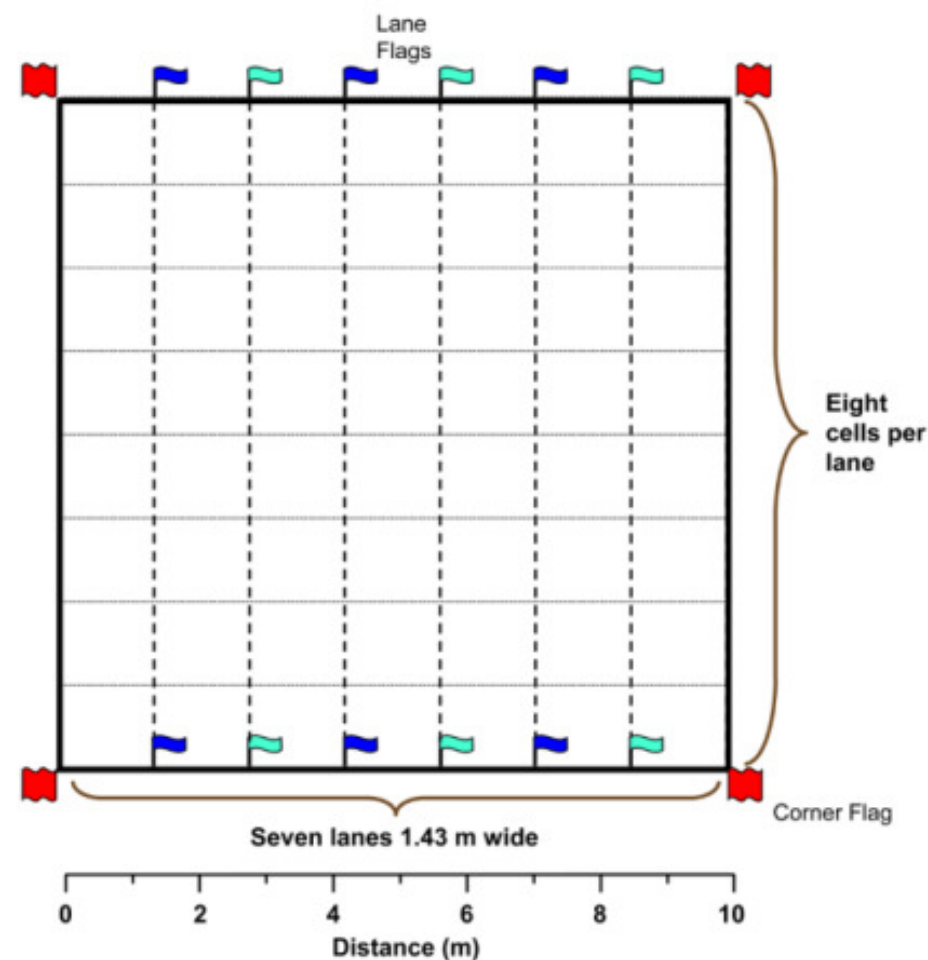
- Esim. jos DU = 10 m x 10 m
- Systematic random näytteenotto
- Haluamme vähintään 50 osanäytteen MONOn

Linjavälin määrittäminen:

- Neliönjuuri 50 = 7,07 $\rightarrow$ 10 m / 7,07 = 1,41 m
- $\rightarrow$ 7 linjaa, eli linjat 1,4 m:n välein

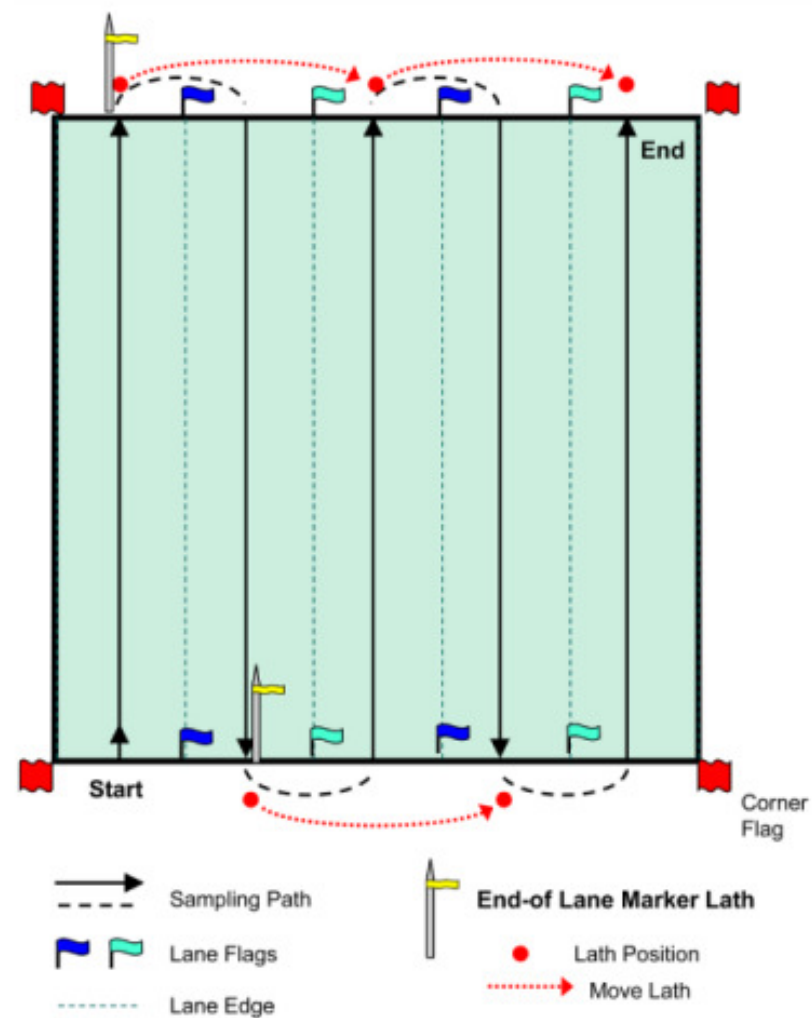
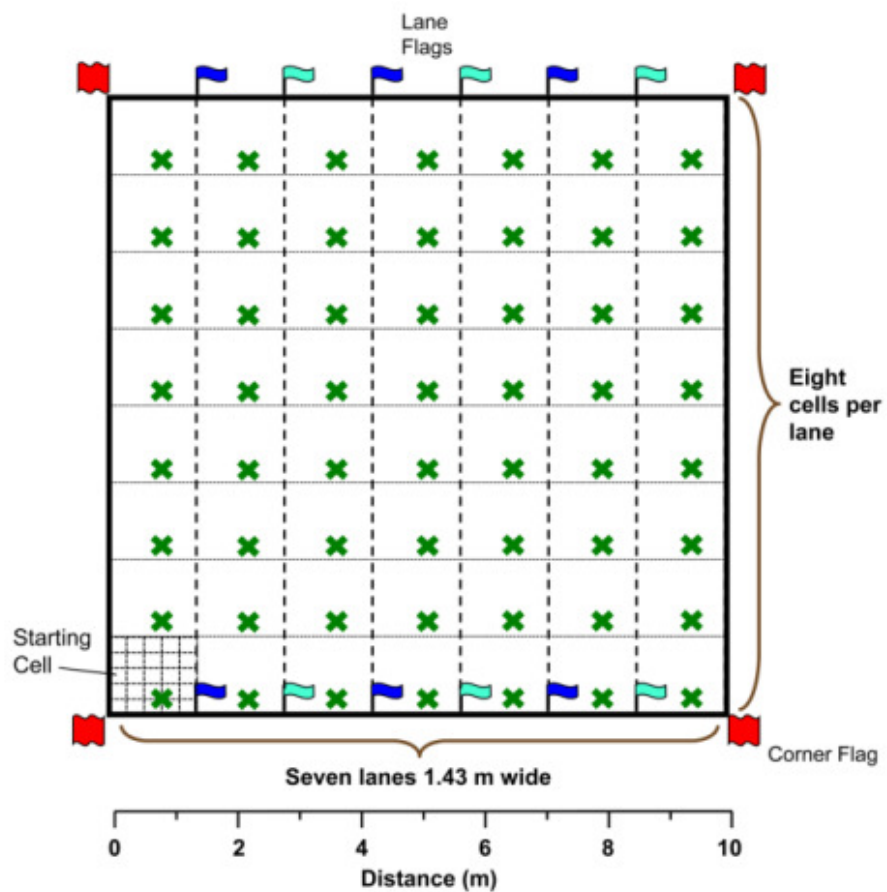
Näytemäärän asettaminen:

- $\rightarrow$ jokaiselta linjalta 8 näytettä = 1,25 m:n välein
- Tällä suunnitelmalla saadaan 56 osanäytettä $\rightarrow$ OK!





NÄYTTEENOTTO





PUOLUSTUSHALLINNON
RAKENNUSLAITOS

MONO ja Maaperätutkimuksen haasteet

NÄYTTEENOTTO



It takes two to tango!



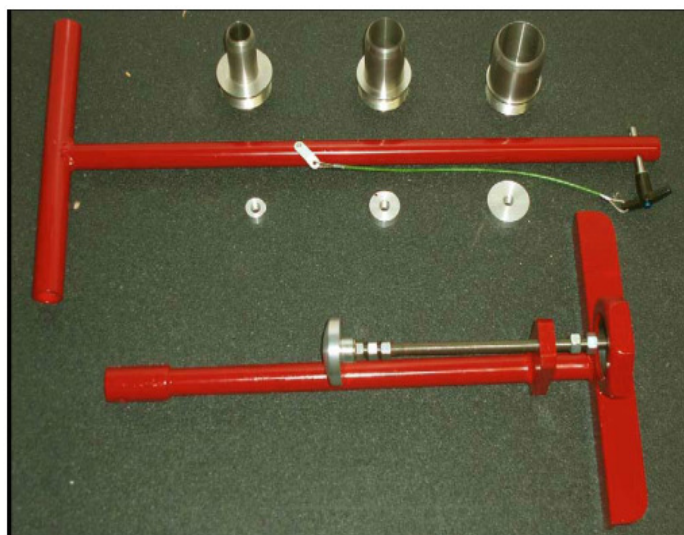
auts, selkä ☹



NÄYTTEENOTIN (CMIST)



Soil Density (g/cc): 1.4 Core Depth (cm): 2.5					
Corer Diameter (cm)	Number of increments to reach given mass (g)				
	500	750	1000	1500	2000
2.0	45	68	91	136	182
3.0	20	30	40	61	81
4.0	11	17	23	34	45
Soil Density (g/cc): 1.5 Core Depth (cm): 2.5					
Corer Diameter (cm)	Number of increments to reach given mass (g)				
	500	750	1000	1500	2000
2.0	42	64	85	127	170
3.0	19	28	38	57	75
4.0	11	16	21	32	42



Soil Density (g/cc): 1.6 Core Depth (cm): 2.5					
Corer Diameter (cm)	Number of increments to reach given mass (g)				
	500	750	1000	1500	2000
2.0	40	60	80	119	159
3.0	18	27	35	53	71
4.0	10	15	20	30	40
Soil Density (g/cc): 1.7 Core Depth (cm): 2.5					
Corer Diameter (cm)	Number of increments to reach given mass (g)				
	500	750	1000	1500	2000
2.0	37	56	75	112	150
3.0	17	25	33	50	67
4.0	9	14	19	28	37
Soil Density (g/cc): 1.8 Core Depth (cm): 2.5					
Corer Diameter (cm)	Number of increments to reach given mass (g)				
	500	750	1000	1500	2000
2.0	35	53	71	106	141
3.0	16	24	31	47	63
4.0	9	13	18	27	35
Soil Density (g/cc): 2.0 Core Depth (cm): 2.5					
Corer Diameter (cm)	Number of increments to reach given mass (g)				
	500	750	1000	1500	2000
2.0	32	48	64	95	127
3.0	14	21	28	42	57
4.0	8	12	16	24	32



NÄYTTEEN KÄSITTELYSTÄ KENTÄLLÄ

- Jos/kun otat rinnakkaisia, ota kolme!
- Koko näyte labraan, mikäli mahdollista!
- ÄLÄ JAA kentällä...Jos jaat näytteen, jaa se kokonaan!
- Tikkuja, oksia ja suuria kiviä voi poistaa, jos pakko.

NÄYTTEEN KÄSITTELYSTÄ LABRASSA

- Koko näyte kuivataan (huoneen LT)... saattaa kestää...
- Koko näyte seulotaan $< 2 \text{ mm}$
- Koko seula-alite murskataan pallomurskaimella $< 75 \mu\text{m}$
- Murskattu näyte levitetään pellille tasaisesti
- Näytteestä otetaan > 30 osanäytettä = 10 g
- Rinnakkaiset samalla tavalla > 30 kpl ja 10 g.
- Näyte asetonitriiliin ja sonikaattoriin yön yli!
- Näyte! $\rightarrow$ HPLC tai GC





NÄYTTEEN KÄSITTELYSTÄ LABRASSA

- Ilmakuivaus koko näytteelle, ei kuumennusta
 - Kuivaus pysäyttää mikrobitoiminnan
 - Kuumennus hajottaa energettisiä yhdisteitä
- Tikkujen /kivien poisto ja seulonta < 2mm
 - Näytteen jakaminen automaattijakajalla tms jos pakko
- Partikkelikoon pienentäminen, murskaus (näyte ei saa kuumeta)
 - 60 s: Puck Mill, Ball Grinder: partikkelikoko < 75 µm (vehnä jauho)
 - Lisää partikkelien määrää näytteessä merkittävästi!
- Osanäytteet > 30, koko näytemassan ”läpi”
- 10 grammaa näytettä liuotetaan asetonitriilissä yön yli
 - Sonikaattorissa, ravistimessa OK
- Analysointi HPLC-UV





MIKSI < 2 mm?

Miksi partikkelikokoa
ei voi enää seulomalla
pientää?

→ 2,4-DNT

Appropriate Sieve to Remove Oversize Fraction of Training Range Soils

Size Fractionation of Three Soils from a 105-mm Firing Point

Mass in Fraction (% of Total Mass)

Size Fraction	Soil	2,4-DNT
>2 mm	1,870 g (44%)	<d (0%)
>0.595 mm and < 2 mm	800 g (19%)	1,510 µg (69%)
<0.595 mm	1,610 g (38%)	680 µg (31%)
>2 mm	1,260 g (43%)	<d (0%)
>0.595 mm and < 2 mm	500 g (17%)	1,650 µg (73%)
<0.595 mm	1,160 g (40%)	600 µg (27%)
>2 mm	1,600 g (43%)	<d (0%)
>0.595 mm and < 2 mm	610 g (17%)	780 µg (61%)
<0.595 mm	1,470 g (40%)	500 µg (39%)



MIKSI < 2 mm?

Miksi partikkelikokoa ei voi enää seulomalla pienentää?

→ RDX ja TNT

Appropriate Sieve to Remove Oversize Fraction of Training Range Soils

Size Fractionation of Three Soils from a Hand Grenade Range

Size Fraction	Mass in Fraction (% of Total Mass)		
	Soil	RDX	TNT
>2 mm (#10-mesh)	257 g (21%)	6.2 µg (0.3%)	58 µg (0.8%)
>0.595 mm and < 2 mm	243 g (20%)	1,540 µg (66%)	5130 µg (74%)
<0.595 mm (#30-mesh)	713 g (59%)	786 µg (34%)	1,780 (26%)
>2 mm	188 g (17%)	4.3 µg (1.1%)	67 µg (5.6%)
>0.595 mm and < 2 mm	212 g (19%)	151 µg (40%)	708 µg (59%)
<0.595 mm	711 g (64%)	224 µg (59%)	420 µg (35%)
>2 mm	239 (14%)	7.2 µg (0.2%)	23 µg (1.8%)
>0.595 mm and < 2 mm	302 (18%)	2,050 µg (49%)	1,024 µg (77%)
<0.595 mm	1,183 (69%)	2,110 µg (51%)	275 µg (21%)



Estimates of RDX and TNT in Subsamples* of a Sieved Soil (<2-mm) from Hand Grenade Range: *The Effect of Machine Grinding*

Subsample	RDX Conc. (mg/kg)		TNT Conc. (mg/kg)	
	Not Ground	Ground	Not Ground	Ground
1	1.68	4.75	0.25	2.03
2	1.77	4.71	1.81	2.04
3	1.46	4.80	0.37	2.00
4	3.80	4.73	1.48	2.03
5	7.83	4.67	7.93	1.97
6	1.81	4.66	0.56	2.00
7	2.35	4.62	0.35	1.90
8	2.51	4.62	0.75	2.02
9	2.08	4.64	0.56	1.97
10	1.98	4.69	0.35	1.98
11	1.68	4.66	0.62	1.90
12	13.0	4.60	5.62	1.91

*50-g subsamples.

MIKSI MURSKATAAN?

→ Murskaaminen
pienentää hajontaa
merkittävästi!!



NÄYTTEEN KÄSITTELYSTÄ LABRASSA

- Osanäytteen otto murskatusta näytteestä
- Mini-MONO: vähintään 30 osanäytettä
- Jaa ”kakku ruutuihin
- Ota näytteet koko paksuuden ”läpi”
- 10 grammaa + asetonitriili





NÄYTTEEN KÄSITTELYSTÄ LABRASSA

- HPLC-UV (High Performance Liquid Chromatograph)
 - + UV Detector
 - Method 8330B (korvautuu 8330C)
 - Määrittystarkkuus 0,05 mg/kg
-
- GC-ECD (Gas Chromatograph)
 - + Electron Capture Detector
 - Method 8095
 - Määrittystarkkuus 0,01 mg/kg
-
- Näytteen käsittely sama kummallekin menetelmälle!





YHTEENVETO



Tonneja maa-ainesta
3 mg/kg RDX



Kiloja maa-ainesta
3 mg/kg RDX



10 g maata
3 mg/kg RDX



100 μ L analyysiin
(0.15 μ g of RDX)



Liuotin uutos
0.03 mg RDX