



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND  
Virumaa kolledž

**Vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide õhus  
määramise meetodite valideerimine fotomeetria ja  
automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil ning  
nende võrdlemine**

**Validation and comparison of methods for determining the mass  
concentrations of hydrogen sulphide in air using photometry and  
the Jerome 631-X automatic gas analyser**

KEEMIASTEHNOLÓGIA ÕPPEKAVA LÕPUTÖÖ

Üliõpilane: Svetlana Kuzmina

Üliõpilaskood: 183415EDKR

Juhendaja: Antonina Zguro, lektor

Kohtla-Järve, 2022

## **AUTORIDEKLARATSIOON**

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“01” juuni 2022.

Autor: Svetlana Kuzmina

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle/magistritööle esitatud nõuetele

“01” juuni 2022.

Juhendaja: Antonina Zguro

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“02” juuni 2022.

Kaitsmiskomisjoni esimees Antonina Zguro

/ nimi ja allkiri /

# **LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS JA REPRODUTSEERIMISEKS**

Mina Svetlana Kuzmina (sünnikuupäev:07.03.1999)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide õhus määramise meetodite valideerimine fotomeetria ja automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil ning nende võrdlemine, mille juhendaja on Antonina Zguro,

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

# TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Svetlana Kuzmina, 183415EDKR

Õppekava, peeriala: EDKR16/17, Keemiatehnoloogia

Juhendaja: programmijuht (keemiatehnoloogia), lektor, Antonina Zguro,  
antonina.zguro@taltech.ee

### Lõputöö teema:

(eesti keeles) Vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide õhus määramise meetodite valideerimine fotomeetria ja automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil ning nende võrdlemine

(inglise keeles) Validation and comparison of methods for determining the mass concentrations of hydrogen sulfide in air using photometry and the Jerome 631-X automatic gas analyzer

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Olemasolevate meetodite uurimine vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide määramiseks õhus
2. Vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide määramise meetodite valideerimine
3. Vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide määramise meetodite võrdlemine

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Olemasolevate meetodite uurimine vesiniksulfiidi kontsentratsiooni määramiseks tööpiirkonna õhus	18.10.2021
2.	Meetodite valideerimine vesiniksulfiidi kontsentratsiooni määramiseks tööpiirkonna õhus reaktsioonil ammooniummolübdadiga fotomeetria abil ja automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil	30.11.2021
3.	Kokkuvõtte tegemine ja lõputöö vormistamine	22.04.2022

**Töö keel:** eesti keel                      **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "09" mai 2022. a

**Üliõpilane:** Svetlana Kuzmina  
/allkiri/    "....."..... 20.....a

**Juhendaja:** Antonina Zguro  
/allkiri/    "....."..... 20.....a

**Programmijuht:** Antonina Zguro  
/allkiri/    "....."..... 20.....a

# SISUKORD

EESSÕNA .....	8
SISSEJUHATUS .....	9
1. VÄLISÕHK JA SELLE SAASTAMINE VESINIKSULFIIDIGA .....	10
1.1 Välisõhusaaste vesiniksulfiidiga .....	10
1.1.1 Vesiniksulfiidi füüsikalised ja keemilised omadused .....	10
1.1.2 Vesiniksulfiidi saasteallikad .....	10
1.1.3 Vesiniksulfiidi mõju keskkonnale ja inimeste tervisele .....	13
1.2 Välisõhusaaste vesiniksulfiidiga Eestis .....	14
1.3 Õhukvaliteeti reguleerivad õigusaktid .....	17
1.3.1 Õhukvaliteeti reguleerivad õigusaktid Euroopa Liidus .....	17
1.3.2 Õhukvaliteeti reguleerivad õigusaktid Eestis .....	18
2. VESINIKSULFIIDI SISALDUSE MÄÄRAMISE MEETODID ÕHUS.....	21
2.1 Proovivõtt ja analüüsimeetodid vesiniksulfiidi sisalduse määramiseks õhus.....	21
2.1.1 Metüleensinise meetod .....	22
2.1.2 Gaasikromatograafia leegifotomeetrilise tuvastamisega.....	22
2.1.3 Automaatsed monitorid statsionaarsetes välitingimustes .....	23
2.1.4 Kaasaskantavad otselugemise tuvastamise süsteemid.....	23
2.2 Vesiniksulfiidi kontsentratsiooni määramine tööpiirkonna õhus reaktsioonil ammooniummolübdaadiga fotomeetria meetodil .....	24
2.3 Vesiniksulfiidi sisalduse määramine õhus automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil.....	26
3. VALIDEERIMISPROTSESS.....	29
3.1 Valideerimise mõiste.....	29
3.2 Erinevus valideerimise ja verifikatsiooni vahel .....	29
3.3 Valideerimisvahendid .....	30
3.3.1 Tühjad materjalid .....	30
3.3.2 Rutiinsed analüütilised proovid.....	30
3.3.3 Lisanditega materjalid/lahused .....	30
3.3.4 Spetsiaalselt ette valmistatud materjalid .....	30
3.3.5 Statistika .....	31
3.4 Valideerimise parameetrid .....	31
3.5 Kontrollkaartide tüübid.....	32

3.5.1 Keskmiste väärtuste kontrollkaardid .....	33
3.5.2 Ulatuse muutuse kontrollkaardid .....	33
3.5.3 Kontrollpiiride määramine .....	34
3.6 Statistiliste andmete kontrollimine .....	34
3.6.1 F-test .....	35
3.6.2 T-test .....	35
3.6.3 Romanovski kriteerium .....	36
3.7 Valideeritud meetodite dokumenteerimine .....	36
4. MEETODITE VALIDEERIMINE JA NENDE VÕRDLEMINE .....	37
4.1 Vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide õhus määramise meetodi valideerimine reageerides ammoniumlõhustiga fotomeetria abil .....	37
4.1.1 Kalibreerimisgraafiku koostamine .....	37
4.1.2 X-kaardi koostamine .....	42
4.1.3 R-kaardi koostamine .....	53
4.2 Vesiniksulfiidi massikontsentratsiooni õhus määramise meetodi valideerimine automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil .....	55
4.2.1 X-kaardi koostamine .....	55
4.2.2 R-kaardi koostamine .....	58
4.3 Kahe meetodite valideerimise tulemuste võrdlemine .....	61
4.3.1 Majandusosa .....	62
4.3.2 Analüüsiks vajalikud seadmed .....	63
4.3.3 Meetodite kasutusmugavus ja ajakulu .....	64
4.3.4 Saadud tulemuste võrdlemine .....	64
4.3.5 Järeldused .....	66
KOKKUVÕTE .....	67
SUMMARY .....	68
KASUTATUD KIRJANDUS .....	69
LISAD .....	73
Lisa 1 Vesiniksulfiidi ohutuskaart .....	73
Lisa 2 Olemasolev õhus vesiniksulfiidi määramise metodika .....	91
Lisa 3 Koefitsiendid standardhälbe arvutamiseks keskmise vahemiku alusel, samuti keskmise joone, hoiatusjoonte ja piiride arvutamine, mille ületamisel on vaja tootmisprotsessi sekkuda, et koostada vahemiku muutuse kontrollkaarte .....	97
Lisa 4 Studenti T-testi kriitilised väärtused (kahepoolne test) .....	98

Lisa 5 Romanovski kriteeriumi tabeliväärtused .....99

## **EESSÕNA**

Lõputöö teema oli valitud koostöös VKG OIL AS keemialaboratooriumi keemiainseneri Svetlana Andrjuštšenkoga. Kõik põhiandmed koguti VKG OIL AS-is.

Lõputöö on teostatud vesiniksulfiidi valideerimise spektrofotomeetrilise ja automaatse gaasianalüsaatori määramise meetodite abil välisõhus ning neid on võrreldud. Selleks uuriti vesiniksulfiidi taset õhus. Uurimisel kasutati kaasaegseid meetodeid vesiniksulfiidi määramiseks ja nende järgnevaks valideerimiseks.

Autor tänab abi eest keemiainseneri Svetlana Andrjuštšenkot teema valikul ja andmete kogumisel valideerimiseks ning lõputöö juhendajat Antonina Zgurod lõputöö kirjutamisel kõikides etappides.

Võtmesõnad: välisõhu saastamine, vesiniksulfiid välisõhus, metoodika valideerimine, spektrofotomeetriline määramine, diplomitöö.



## SISSEJUHATUS

Ida-Virumaal, eelkõige Kohtla-Järve linnas, on aktuaalseks probleemiks vesiniksulfiid, mille suurimaks mõjutajaks on põlevkivi- ja keemiatööstus [1]. Kuna vesiniksulfiidil on ebameeldiv lõhn ja see võib teatud kontsentratsioonides inimesele surmavaks saada, tuleb selle sisaldust õhus rangelt kontrollida. See näitab lõputöö aktuaalsust.

Põlevkivi sisaldab umbes 1,7% väävlit, mis eraldub töötlemise käigus  $H_2S$ -na. Seetõttu jälgib Viru Keemia Grupp (VKG) pidevalt vesiniksulfiidi sisaldust õhus. Selleks kasutatakse meetodit automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil.

Käesoleva lõputöö eesmärk on pakkuda välja alternatiivne meetod vesiniksulfiidi määramiseks, valideerida mõlemad meetodid ja võrrelda neid.

Lõputöö koosneb neljast osast.

Esimeses osas tutvustatakse vesiniksulfiidi füüsikalisi-keemilisi omadusi, kirjeldatakse selle emissiooni allikaid ning mõju keskkonnale ja inimeste tervisele. Antakse ülevaade õhukvaliteeti reguleerivatest õigusaktidest EL-is ja Eestis.

Teises osas tutvustatakse meetodeid, mida praegu kasutatakse õhus oleva vesiniksulfiidi sisalduse määramiseks. Üksikasjalikult on kirjeldatud hetkel Viru Keemia Grupis kasutusel olevat automaatset gaasianalüsaatorit Jerome 631-X kasutatavat meetodit ja alternatiivina autori poolt välja pakutud fotomeetrilist meetodit.

Kolmandas osas käsitletakse valideerimisprotsessi teoreetilisi aluseid, kõige olulisemaid valideerimistööriistu ja valideerimisparameetreid, kontrollkaartide tüüpe ning seda, kuidas valideerimismetoodikaid õigesti dokumenteerida.

Neljandas osas kirjeldatakse meetodite valideerimise protsessi vesiniksulfiidi kontsentratsiooni määramiseks tööpiirkonna õhus reaktsioonil ammoniummolübdadiga fotomeetria meetodil ja automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil. Meetodid valideeriti, fotomeetrilise meetodi jaoks koostati kalibreerimisgraafik, mõlema meetodi jaoks koostati X- ja R-kaardid. Ülaltoodud meetodite tulemusi võrreldi selliste kriteeriumide alusel, nagu analüüsi maksumus ja analüüsiks vajalikud seadmed, meetodite kasutusmugavus ja analüüsile kuluv aeg. Saadud tulemusi võrreldi ZETA kriteeriumi abil.

# 1. VÄLISÕHK JA SELLE SAASTAMINE VESINIKSULFIIDIGA

## 1.1 Välisõhusaaste vesiniksulfiidiga

### 1.1.1 Vesiniksulfiidi füüsikalised ja keemilised omadused

Vesiniksulfiid (CAS-number 7783-06-4, vt Lisa 1) on tuleohtlik värvitu gaas, millel on tugev mädamuna lõhn. See põleb õhus kahvatusinise leegiga ja selle süttivuspiir õhuga segamisel on vahemikus 3,9–45,5 mahu %. Isesüttimistemperatuur on 270 °C; molekulmass on 34,08; suhteline tihedus õhu suhtes on 1,2. Vesiniksulfiidi lahustuvus vees on 3,98 g/L. Sulamistemperatuur  $t_{sul} = -86$  °C, keemistemperatuur  $t_{keem} = -60,2$  °C. [2]

Vesiniksulfiid võib läbida suure hulga oksüdatsioonireaktsioone; reaktsiooni tüüp ja kiirus, samuti oksüdatsiooniproduktid sõltuvad oksüdeeriva aine olemusest ja kontsentratsioonist. Selliste reaktsioonide peamised saadused on väveldioksiid, väävelhape või elementaarne väävel. Kloori, broomi ja joodi vesilahused võivad reageerida vesiniksulfiidiga, moodustades elementaarse väävli. Lämmastikoksiidide juuresolekul võib vesiniksulfiidi oksüdeerumine gaasifaasis viia väveldioksiidi ehk väävelhappe tekkeni, aga vesilahuses on (pH 5–9) põhisaaduseks elementaarne väävel. [3]

Vesiniksulfiid dissotsieerub vesilahuses, moodustades kaks dissotsiatsiooniseisundit, mis hõlmavad hüdrosulfiidaniooni ( $HS^-$ ) ja sulfiidaniooni ( $S^{2-}$ ):



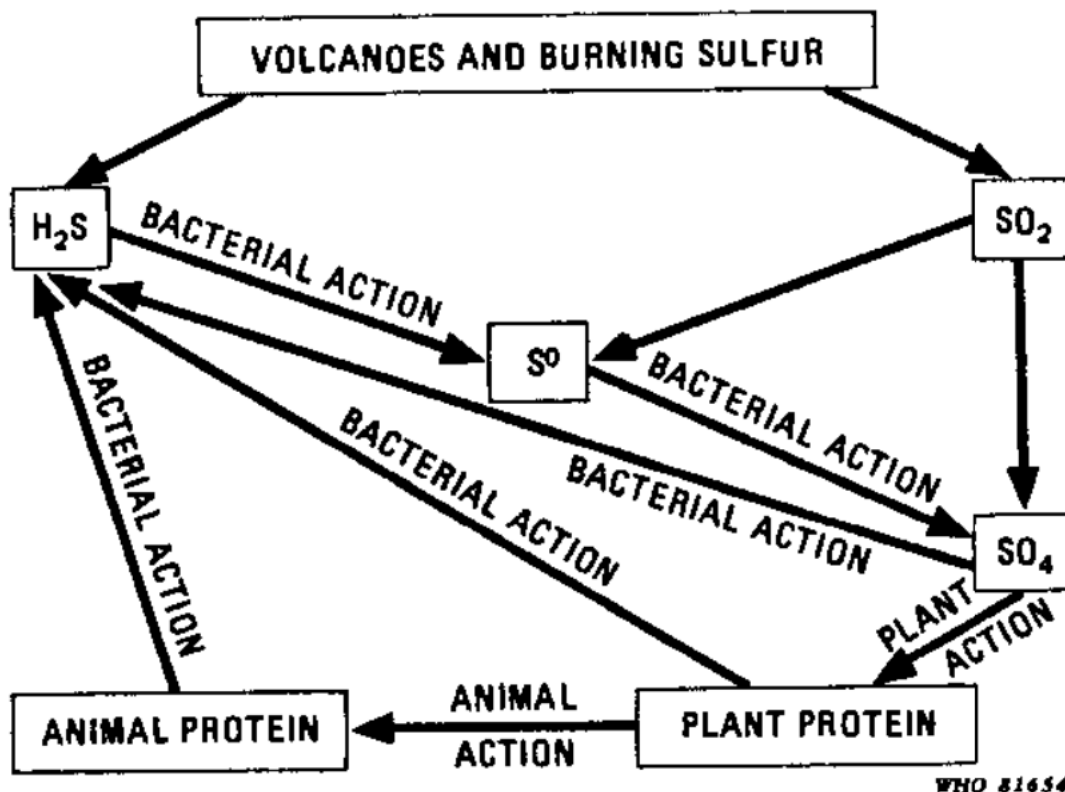
Dissotsiatsioonikonstant lahustes kontsentratsiooniga 0,01–0,1 mol/l temperatuuril 18 °C on  $HS^-$  puhul 7,04 ja  $S^{2-}$  puhul 11,96. Füsioloogilise pH=7,4 juures jääb ligikaudu üks kolmandik kogu sulfiidist dissotsieerumata appena ja ligikaudu kaks kolmandikku  $HS^-$  ioonina. Lahuses olev dissotsieerumata vesiniksulfiid on dünaamilises tasakaalus õhu-vee piirpinnas gaasilise vesiniksulfiidiga. [3]

### 1.1.2 Vesiniksulfiidi saasteallikad

Vesiniksulfiidiga õhusaasteallikad jagunevad looduslikeks ja inimtegevusega seotud allikateks.

Vesiniksulfiid on üks peamisi väävli looduslikus tsüklis osalevaid ühendeid. Nagu on näidatud joonisel 1.1, esineb see vulkaanilistes gaasides ja seda moodustavad bakterid nii taimsete kui ka loomsete valkude lagunemisel. Ühendite lagunemisel, milles leidub

väävliit sisaldavaid aminohappeid ning sulfaadi otsesel redutseerimisel bakterite, seente ja aktinomütseedide poolt, tekib keskkonda vesiniksulfiidi. [3]



Joonis 1.1 Väävli tsükkel [3]

Sulfaadi redutseerimist vesiniksulfiidiks saavad läbi viia kahe anaeroobsete bakterite perekonna esindajad - Desulfovibrio ja Desulfotomaculum. Nende organismide orgaanilised substraadid on tavaliselt lühikese ahelaga orgaanilised happed, mis tekivad teiste anaeroobsete bakterite või keerukamate orgaaniliste materjalide ensümaatilise aktiivsusest. Seetõttu võib eeldada vesiniksulfiidi teket tingimustes, kus hapnik on ammendatud, orgaaniline materjal on olemas ja sulfaat on saadaval. [3]

Mikrobioloogilisest aspektist vaadatuna tasakaalustavad vesiniksulfiidi teket protsessid, milles osalevad mitmesugused mullas ja vees leiduvad bakterid, mis on võimelised vesiniksulfiidi oksüdeerima elementaarseks väävliks. Nende hulgas on niitjad bakterid Beggiatoa ja Thiothrix. Perekondade Chromatiaceae ja Chlorobiaceae fotosünteesilised bakterid oksüdeerivad valguse juuresolekul ja hapniku puudumisel vesiniksulfiidi elementaarseks väävliks ja sulfaadiks. Redutseeritud väävliühendeid oksüdeerivad looduslikult ka Thiobacillus perekonna esindajad. Selle oksüdatiivse aktiivsuse lõpptulemuseks on sulfaadi moodustumine, mis kord juba moodustunud on äärmiselt vastupidav edasisele keemilisele aktiivsusele looduses. [3]

Nende erinevate biogeokeemiliste protsesside tulemusena tekib vesiniksulfiid väävliallikates, järvedes ja nende ümbruses ning esineb peaaegu pidevalt õhusaasteainena mõnes geotermiliselt aktiivses piirkonnas. [3]

Looduslik vesiniksulfiid võib vabaneda inimtegevuse tagajärjel. Näiteks, mõnedes piirkondades maagaasi ja/või toornafta leiukohtades leiduv vesiniksulfiid võib kaevude puurimise ja tootmise käigus vabaneda. Toornafta väävlisisaldus jääb vahemikku 0–5% ja mõned maagaasiväljad sisaldavad kuni 42% vesiniksulfiidi. Söed võivad sisaldada kuni 80 g/kg väävlit ja mõnikord on maardlates sellised tingimused, mille korral tekib vesiniksulfiid. Põlevkivi võivad sisaldada kuni 1,2–2,1% väävlit. Seetõttu nõuavad teatud kaevandustööd, samuti olulise väävlisisaldusega maagaasi ja toornafta puurimine ning kaevandamine erilisi ettevaatusabinõusid. [3]

Vesiniksulfiid võib eralduda ka geotermiliste ressursside arendamise ja kasutamisega seotud tegevustest. [3]

Tööstustegevuse käigus võib vesiniksulfiid tekkida alati, kui elementaarne väävel või väävlit sisaldavad ühendid puutuvad kõrgel temperatuuril kokku orgaaniliste materjalidega. Tavaliselt moodustub see soovimatu kõrvalsaadusena, kuigi seda kasutatakse ka mõnes tööstuslikus protsessis, näiteks sulfiidide, naatriumvesiniksulfiidi ja erinevate orgaaniliste väävliühendite tootmisel, olulise reagentina või soovitava vaheühendina. Näited protsessidest, milles vesiniksulfiid esineb kõrvalsaadusena, hõlmavad koksi tootmist väävlist kivisöest, süsinikdisulfiidi tootmist, viskooskiu tootmist Kraft-protsessis puidumassi tootmiseks, väävli regenererimist Fraschi protsessi abil. [3]

Nahatööstuses toodetakse vesiniksulfiidi karvkatte või villa eemaldamise käigus. Tavaliselt hõlmab see tuhaarastust ammooniumkloriidi või ammooniumsulfaadi lisamisega, millele järgneb söövitamine väävelhappega ning see toimub suurtes pöörlevates trumlites. Tekkivad gaasid, sealhulgas vesiniksulfiid, eralduvad trumlitest luukide avamisel kas kemikaalide lisamiseks või töödeldud nahkade mahalaadimiseks ning kanalisatsioonist. [3]

Väävlisisaldusega toornafta töötlemisel muundub umbes 80–90% väävliühenditest vesiniksulfiidiks. Vesiniksulfiidi saab eraldada gaasidest, mis tekivad absorptsiooni-desorptsiooni protsessides või protsessides, mis hõlmavad H<sub>2</sub>S oksüdeerimist oksiidideks või elementaarseks väävliks. Põhiosa tööstusprotsessides välja võetud vesiniksulfiidist kasutatakse elementaarse väävli või väävelhappe tootmiseks. [3]

### **1.1.3 Vesiniksulfiidi mõju keskkonnale ja inimeste tervisele**

Vesiniksulfiid on ärritav ja lämmatav gaas, mille otsene toime põhjustab keratokonjunktiviiti. Samuti mõjub see sissehingamisel ärritavalt hingamisteedele, mille tulemuseks on kopsuturse. Kontsentratsioon  $1500\text{--}3000\text{ mg/m}^3$  ( $1000\text{--}2000\text{ ppm}$ ) võib olla inimesele surmav. Vesiniksulfiid põhjustab hüperpnoed (kiirenenud hingamine), mis on tingitud gaasi kiirest imendumisest verre, millele järgneb hingamispuudulikkus. Kõrgetel kontsentratsioonidel on vesiniksulfiidil hingamiskeskusi halvav toime ja kui kohest kunstlikku hingamist ei tehta ega osutata eriarstiabi, tekib lämbumisest tingitud surm. [3]

Vesiniksulfiidil on mädamunale iseloomulik lõhn, mille järgi saab seda tuvastada. Olenevalt individuaalsest tundlikkusest erineb antud lõhna tajumislävi tunduvalt, kuid laboritingimustes kõigub lõhnalävi vahemikus  $0,0008\text{--}0,20\text{ mg/m}^3$  ( $0,0005\text{--}0,13\text{ ppm}$ ). Kontsentratsioonil üle  $225\text{ mg/m}^3$  ( $150\text{ ppm}$ ) gaas kaotab oma iseloomuliku mädamuna lõhna ja sellel on haistmiselundile halvav toime. Sellise kontsentratsiooni juures muutub lõhn iiveldavalt magusaks. [3]

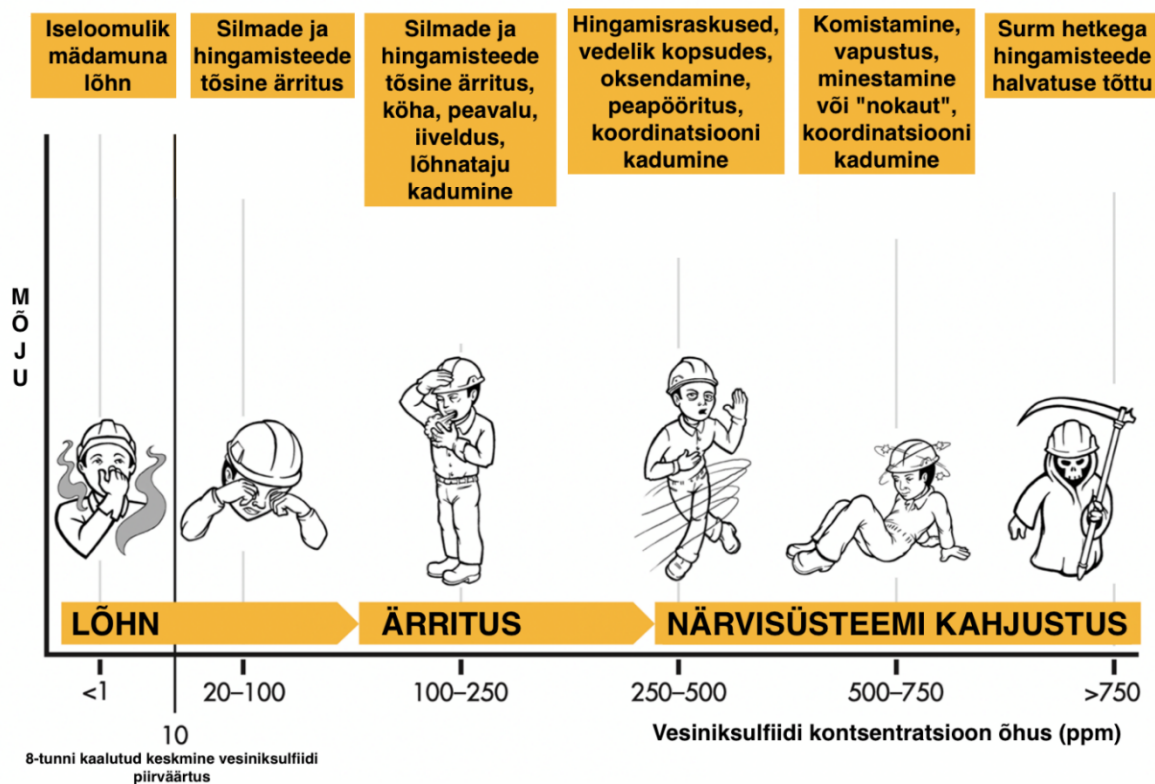
Tavalistes töötingimustes peetakse vesiniksulfiidi kontsentratsiooni töökoha õhus alla  $10\text{--}15\text{ mg/m}^3$  ( $7\text{--}10\text{ ppm}$ ) – see on 8 tunni kaalutud keskmine, mille enamik EL-i riike on määranud professionaalseks väärtuseks. [3]

Vesiniksulfiidi ohtlikud mõjud võivad juhuslikel asjaoludel tekkida tööstusharudes, kus on suure vesiniksulfiidisaldusega gaasivooge. Lisaks on vesiniksulfiid õhust veidi raskem ja see võib madalatel aladel toksilistes kontsentratsioonides koguneda isegi väga väikese lekkekiiruse korral. [3]

Inimese kokkupuutel vesiniksulfiidi kontsentratsiooniga, mis ületab ligikaudu  $75\text{ mg/m}^3$  ( $50\text{ ppm}$ ), kujutab endast ülemäärast ohtu võimalikule kopsukahjustusele. [3]

Teatud tööstusharudes puutuvad töötajad perioodiliselt kokku vesiniksulfiidi kontsentratsiooniga, mis on halvalõhnaline ja võib mõnel juhul põhjustada tõsisemaid tervisekahjustusi ja isegi surma. [3]

Joonisel 1.2 on kujutatud vesiniksulfiidiga kokkupuute mõju inimorganismile erinevatel kontsentratsioonidel õhus.



Joonis 1.2 Vesiniksulfiidiga kokupuute tagajärjed [4]

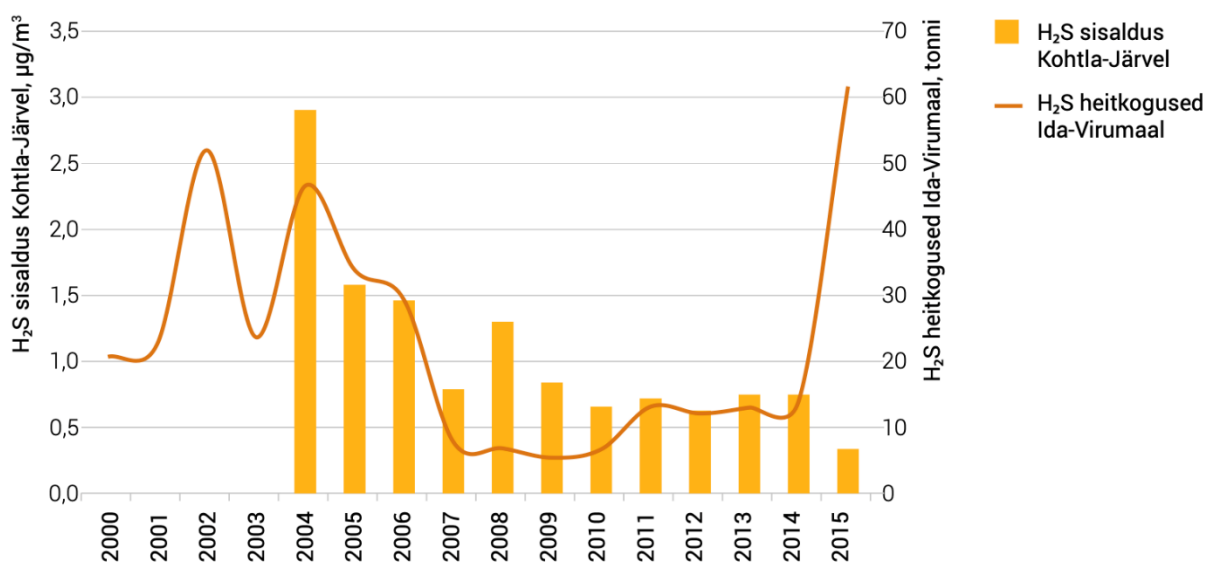
Õhku sattudes eksisteerib vesiniksulfiid gaasina. Gaasiline vesiniksulfiid laguneb atmosfääris reageerides fotokeemiliselt tekitatud hüdroksüülradikaalidega; selle reaktsiooni poolestusaeg õhus on hinnanguliselt 3,3 päeva. Vesiniksulfiid ei neela troposfääri jõudvat päikesekiirgust ja seetõttu ei ole see eeldatavalt vastuvõtlik päikesevalguse otsesele fotolüüsile. Gaasiline vesiniksulfiid tungib mulda adsorptsiooni teel. Kuna vesiniksulfiid on ümbritseva õhu temperatuuril gaas, lendub see eeldatavasti kuivadelt mullapindadelt; aga gaasiline vesiniksulfiid võib adsorbeeruda nii märjal kui ka kuival pinnasel, mis võib aurustumiskiirust vähendada. Vesiniksulfiidi võivad tarbida pinnases ja vees elavad bakterid, mis oksüdeerivad vesiniksulfiidi elementaarseks väävliks. Vesiniksulfiidil ei ole potentsiaali bioakumuleeruda ega saastada toiduahelat. [5]

## 1.2 Välisõhusaaste vesiniksulfiidiga Eestis

Ida-Virumaa on ajalooliselt olnud Eesti üks suuremaid ja olulisemaid tööstuspiirkondi, kus asuvad kaevandused ja karjäärid, elektri- ja soojuse tootmine ning keemia- ja põlevkivikeemiatööstus. [6]

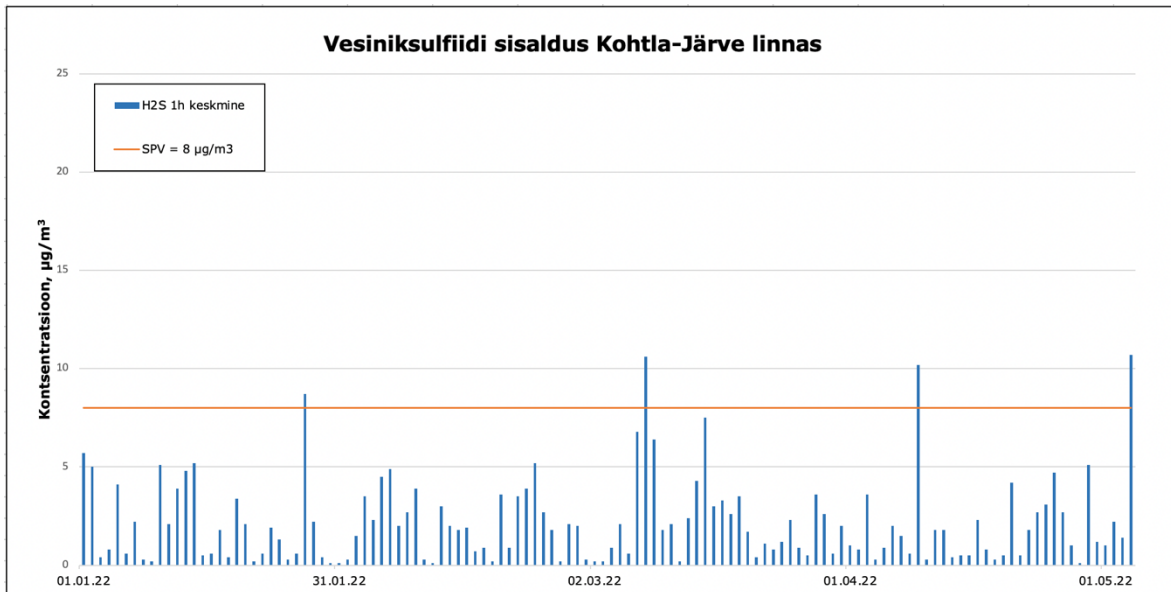
Ida-Virumaa suurte tööstusettevõtete mõju piirkonna õhukvaliteedile tingib vajaduse määrata mõnede spetsiifiliste saasteainete, nagu **vesiniksulfiidi**, ammoniaagi, formaldehüüdi ja fenooli kontsentratsioon õhus. Teistes õhuseirejaamades neid saasteaineid pidevalt ei jälgita. [7]

Joonisel 1.3 kajastuvat heitkoguste suurenemist Ida-Virumaal ja samal ajal vesiniksulfiidi sisalduse vähenemist Kohtla-Järve välisõhu näitel saab põhjendada Eesti Keskkonnauuringute Keskuse uuringutele tuginedes. Uuringute järgi olid vesiniksulfiidi heitkogused varasematel aastatel ettevõtete keskkonnalubades alaarvestatud (heitkogused leitakse arvestuslikult) ning ei ühtinud tegeliku olukorraga. 2015 aastal on hakatud ettevõtete keskkonnalubade andmisel vesiniksulfiidi tekkele rohkem tähelepanu pöörama. See kajastub ka joonisel 1.3, kus on 2015. aasta heitkogused paiksetest saasteallikatest varasemate aastatega võrreldes oluliselt kõrgemad. [8]



Joonis 1.3 Vesiniksulfiidi (H<sub>2</sub>S) sisalduse muutus Kohtla-Järvel ja heitkogused Ida-Virumaal. Vesiniksulfiidi piirväärtus nii tunni kui ka ööpäeva kohta on 8 µg/m<sup>3</sup> ja selle lubatud ületamiste arv 18 korda aastas [8]

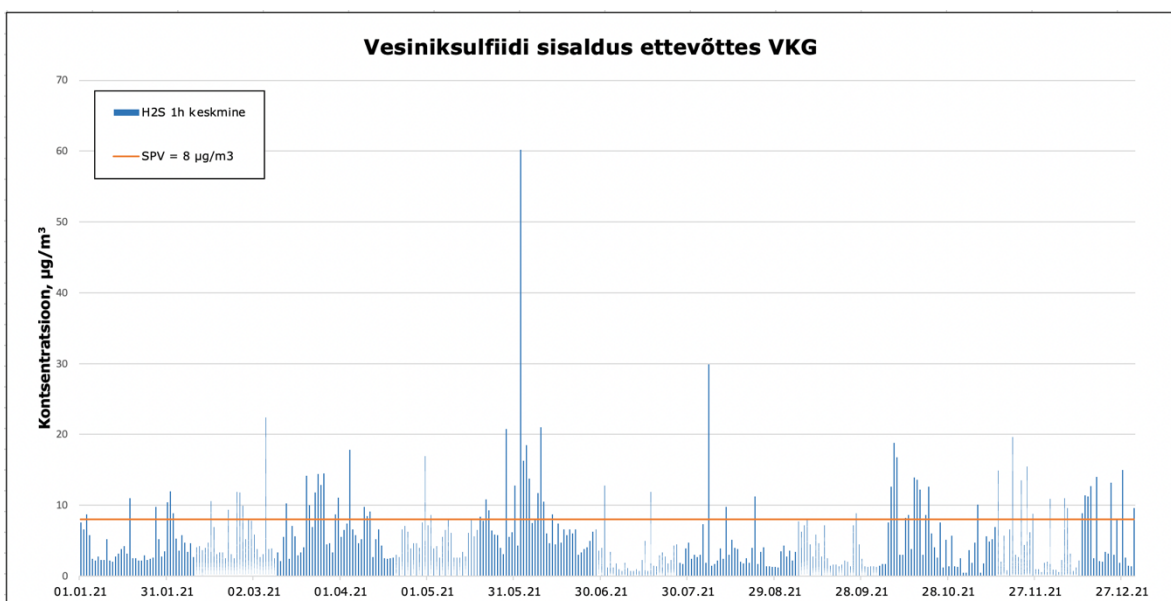
Aastal 2022 mõõdeti tunni keskmisi piirväärtusi ületavaid kontsentratsioone 4 korral (vesiniksulfiidi piirväärtus nii tunni kui ka ööpäeva kohta on 8 µg/m<sup>3</sup> ja selle lubatud ületamiste arv 18 korda aastas). [9]



Joonis 1.4 Vesiniksulfiidi sisaldus Kohtla-Järve linnas perioodil 01.01.2022-10.05.2022 [autori joonis]

Andmed on võetud EKUK kodulehelt. Kohtla-Järve seirejaam paikneb Kohtla-Järvel Kalevi tänaval alates 2002 aastast. Seirejaama koordinaadid L-Est süsteemis on 686128/6590296. Seirejaamas mõõdetakse automaatanalüsaatoritega lämmastikdioksiidi, vääveldioksiidi, süsinikoksiidi, osooni, peeneid osakesi, **vesiniksulfiidi** ja ammoniaaki. [9]

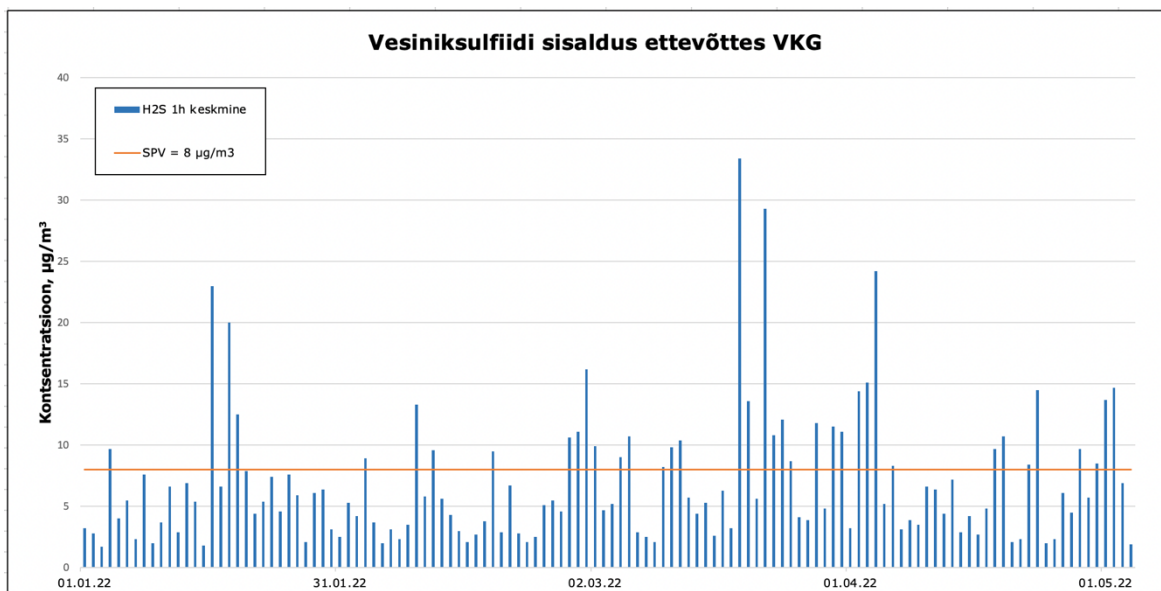
Perioodil 01.01.2021-31.12.2021 registreeriti 248 H<sub>2</sub>S tunnikeskmi piirväärtust ületavat kontsentratsiooni (vt Joonis 1.5). Maksimaalne tunnikeskmine H<sub>2</sub>S kontsentratsioon mõõdeti 23.10.21 kell 11:00 vastavalt 0,0 µg/m<sup>3</sup>. Kõrgeim ööpäevakeskmise H<sub>2</sub>S sisaldus mõõdeti 02.06.21 kell 3:00 vastavalt 60,2 µg/m<sup>3</sup>.



Joonis 1.5 Vesiniksulfiidi sisaldus ettevõttes VKG perioodil 01.01.2021-31.12.2021 [autori joonis]



Perioodil 01.01.2022-04.05.2022 registreeriti 104 H<sub>2</sub>S tunnikeskmiist piirväärtust ületavat kontsentratsiooni (vt Joonis 1.6). Maksimaalne tunnikeskmine H<sub>2</sub>S kontsentratsioon mõõdeti 09.01.22 kell 5:00 vastavalt 0,8 µg/m<sup>3</sup>. Kõrgeim ööpäevakeskmise H<sub>2</sub>S sisaldus mõõdeti 19.03.22 kell 19:00 vastavalt 33,4 µg/m<sup>3</sup>.



Joonis 1.6 Vesiniksulfiidi sisaldus ettevõttes VKG perioodil 01.01.2022-04.05.2022 [autori joonis]

Andmed on võetud EKUK kodulehelt. VKG seirejaam paikneb VKG tootmisterritooriumi piiril Kohtla-Järvel. Seirejaama koordinaadid L-Est süsteemis on 684337/6588445. Seirejaamas mõõdetakse automaatanalüsaatoritega vääveldioksiidi, **vesiniksulfiidi** ja meteoroloogilisi parameetreid. [9]

### 1.3 Õhukvaliteeti reguleerivad õigusaktid

Ülemaailmselt on õhusaaste vältimiseks ja kontrollimiseks välja töötatud erinevaid programme, konventsioone ning õigusakte. Sõltumata sellest, et õhusaaste ei tunne riigipiire, võivad riigiti ja piirkonniti (nt USA, Hiina, Jaapan, India, Austraalia, Venemaa, Euroopa Liit) õhukvaliteedipoliitika väljakujunemise ajalugu ning nõuded õhu kvaliteedile olla erinevad. Siiski on viimaste ühine eesmärk tagada inimeste tervise ja kogu keskkonna kaitse nii praegu kui ka tulevikus. [10]

#### 1.3.1 Õhukvaliteeti reguleerivad õigusaktid Euroopa Liidus

Halvast õhukvaliteedist tingitud inimkaotused on suuremad kui liiklusõnnetuste tagajärje kaotused, mistõttu on see enneaegsete surmade keskkonnapõhjus ELis esikohal, nõudes igal aastal üle 390 000 enneaegse surma. Halb õhukvaliteet mõjutab ka elukvaliteeti, põhjustades või süvendades astmat ja hingamisprobleeme. Õhusaaste põhjustab kaotsiläinud tööpäevi ja suuri tervishoiukulusid, millest kõige enam mõjutab see haavatavaid rühmi, nagu lapsed, astmaatikud ja eakad. [11]

Euroopa Liit on seadnud eesmärgiks saavutada õhukvaliteedi tasemed, mis ei too kaasa olulisi negatiivseid mõjusid ega riske inimeste tervisele ja keskkonnale. Alates 1990. aastate algusest on EL töötanud õhukvaliteedi parandamise nimel, kontrollides õhuheitmeid, parandades kütuse kvaliteeti ning kehtestades transpordi- ja energiasektoris keskkonnakaitsenõudeid. [11]

Lähtudes direktiivist 2008/50/EÜ õhukvaliteedi ja selle puhastamise muutmise kohta Euroopas, on riigid kohustatud jälgima välisõhku piirkondades, kus õhusaaste tase ületab käesolevas direktiivis sätestatud ülempiiri või kui pidev järelevalve on õigustatud. [12]

**EUROOPA PARLAMENDI JA NÕUKOGU DIREKTIIV 2008/50/EÜ, 21. mai 2008, välisõhu kvaliteedi ja Euroopa õhu puhtamaks muutmise kohta** (Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe). [12]

Käesoleva direktiiviga sätestatakse meetmed, mille eesmärgid on järgmised:

- välisõhu kvaliteedi eesmärkide määratlemine ja püstitamine, et vältida, ära hoida või vähendada kahjulikku mõju inimeste tervisele ja kogu keskkonnale;
- välisõhu kvaliteedi hindamine liikmesriikides ühiste meetodite abil ja ühiste kriteeriumide alusel;
- teabe saamine välisõhu kvaliteedi kohta, et aidata võidelda õhusaaste ja selle kaasnähtuste vastu ning jälgida pikaajalisi suundumusi ja edusamme, mis tulenevad siseriiklikest ja ühenduse meetmetest;
- tagamine, et selline teave välisõhu kohta tehakse kättesaadavaks üldsusele;
- õhukvaliteedi säilitamine, kui see on juba hea, ning selle parandamine muudel juhtudel;
- liikmesriikide koostöö soodustamine õhusaaste vähendamisel. [12]

### **1.3.2 Õhukvaliteeti reguleerivad õigusaktid Eestis**

**Atmosfääriõhu kaitse seadus (RT I, 05.07.2016, 1).** [13]

Käesolev seadus sätestab:

- 1) välisõhu keemilise ja füüsikalise mõjutamise kohta esitatavad nõuded;
- 2) meetmed välisõhu kvaliteedi säilitamiseks ja parandamiseks;
- 3) osoonikihi kaitsmise nõuded;
- 4) meetmed kliimamuutuste leevendamiseks ja kasvuhoonegaaside heitkoguste vähendamiseks;
- 5) riikliku järelevalve korralduse käesolevas seaduses sätestatud nõuete täitmise üle;

6) vastutuse käesolevas seaduses sätestatud nõuete täitmata jätmise eest. [13]

Õhukvaliteeti juhitakse ja hinnatakse järgmiste saasteainete suhtes: kõik väävliühendid väljendatuna vääveldioksiidina (SO<sub>2</sub>), sealhulgas vääveltrioksiid (SO<sub>3</sub>), väävelhape (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ja taandatud väävliühendid, nagu **vesiniksulfiid (H<sub>2</sub>S)**, merkaptaanid ja dimetüülsulfiidid; lämmastikdioksiid (NO<sub>2</sub>) ja lämmastikoksiidid (NO<sub>x</sub>), milleks on lämmastikoksiidi ja lämmastikdioksiidi sisalduse summa (NO + NO<sub>2</sub>) ümberarvutatuna lämmastikdioksiidiks; peenosakesed (PM<sub>10</sub>); eriti peened osakesed (PM<sub>2,5</sub>); plii (Pb); osoon (O<sub>3</sub>); benseen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); süsinikoksiid (CO); benzo(a)püreen (B(a)P) kui polütsükliiliste aromaatsete süsivesinike (PAH) indikaator; kaadmium (Cd); arseen (As); nikkel (Ni); elavhõbe (Hg). [13]

**Keskkonnaministri määrus nr 75 „Õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtused, õhukvaliteedi muud piirnormid ning õhukvaliteedi hindamiskiirid” (RT I, 29.12.2016, 44).** [14]

Määrus kehtestatakse atmosfääriõhu kaitse seaduse § 47 lõigete 1 ja 2 ning § 48 lõike 1 alusel. [14]

Määrusega sätestatakse:

- 1) õhukvaliteedi piirväärtused;
- 2) õhukvaliteedi piirväärtuse lubatud ületamise määr;
- 3) õhukvaliteedi sihtväärtused;
- 4) õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtuse ületamise lubatud kordade arv kalendriaastas;
- 5) õhukvaliteedi kriitiline tase;
- 6) õhukvaliteedi häiretase;
- 7) õhukvaliteedi teavitamistase ja kaugem eesmärk;
- 8) õhukvaliteedi hindamiskiirid;
- 9) peenete osakeste (PM<sub>2,5</sub>) keskmise kokkupuute näitaja vähendamise eesmärk baasaasta suhtes ja selle saavutamise tähtaeg;
- 10) kohustuslikult saavutatav õhukvaliteedi tase. [14]

Tabel 1.1 Vesiniksulfiidi piir- ja sihtväärtused õhus [15]

Saasteaine	CAS-nr	Valem	Õhukvaliteedi piirväärtus/sihtväärtus µg/m <sup>3</sup>	
			Ühe tunni keskmine	24 tunni keskmine
Vesiniksulfiid	7783-06-4	H <sub>2</sub> S	8	-

**Vabariigi Valitsuse 18. septembri 2001. a määrus nr 293 „Töökeskkonna keemiliste ohutegurite piirnormid“ (RT I 2007, 55, 369).**

Määrus kehtestatakse „Töötervishoiu ja tööohutuse seaduse“ § 3 lõike 4 alusel. [16]

Määrusega kehtestatakse töökeskkonna keemiliste ohutegurite piirnormid. [16]

Tabel 1.2 Töökeskkonna vesiniksulfiidi piirnormid [16]

Aine (CAS-number)	Piirnorm		Lühiajalise kokkupuute piirnorm või piirnormi lagi	
	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm
Vesiniksulfiid (7783-06-4)	14	10	20*	15*

\* Piirnormi lagi – ohtliku kemikaali suurim lubatud sisaldus töökeskkonna õhus, millega töötaja kokku puutub. [16]

Vastavalt punktis 1.3.1 nimetatud direktiivi ja keskkonnaministri määruse (määrus „Õhukvaliteedi hindamise kord“ (RT I, 08.12.2017, 6)) nõuetele on Kohtla-Järvel vaja mõõta järgmiste saasteainete sisaldust välisõhus: vääveldioksiid, lämmastikdioksiid, lämmastikoksiidid, peenosakesed, plii, süsinikoksiid, benseen, osoon, **vesiniksulfiid**. [17]

**Keskkonnaministri määrus nr 84 „Õhukvaliteedi hindamise kord“ (RT I, 29.12.2016, 62).** [18]

Määrus kehtestatakse atmosfääriõhu kaitse seaduse § 43 lõike 1 alusel. [18]

Õhukvaliteedi taseme hindamine eesmärgid on:

- pikaajalise ülevaate saamine õhukvaliteedi tasemest ja selle muutumisest linnastutes ning muudes õhukvaliteedi piirkondades;
- õhukvaliteedi taseme vastavuse hindamine atmosfääriõhu kaitse seaduse § 47 lõigete 1 ja 2 ning § 49 alusel kehtestatud õhukvaliteedi piirnormidele;
- atmosfääriõhu kaitse seaduse § 47 lõike 1 alusel kehtestatud õhukvaliteedi häire- või teavitamistaseme võimaliku ületamise jälgimine;
- avalikkuse teavitamine õhukvaliteedi tasemest. [18]

## **2. VESINIKSULFIIDI SISALDUSE MÄÄRAMISE MEETODID ÕHUS**

Vesiniksulfiidi sisalduse määramiseks õhus kasutatakse nii märgkeemia meetodeid kui ka otselugemisega tahkisseadmeid. [3]

Selles jaotises käsitletakse analüütilisi meetodeid vesiniksulfiidi määramiseks õhus: metüleensinise meetod, leekfotomeetrilise tuvastamisega gaasikromatograafia meetod, automaatse monitori kasutamine statsionaarsetes välitingimustes ja meetod, mis kasutab kaasaskantavaid otselugemise tuvastamise süsteeme. Samuti käsitletakse üksikasjalikult kahte meetodit (vt Jaotis 2.2–2.3), mida töö autor kasutas õhus oleva vesiniksulfiidi sisalduse määramiseks.

VKG-s kasutatakse praegu Jerome 631-X automaatset gaasianalüsaatorit kasutavat meetodit. Töö autor pakub selle ettevõtte alternatiivina välja fotomeetriat kasutava meetodi.

### **2.1 Proovivõtt ja analüüsimeetodid vesiniksulfiidi sisalduse määramiseks õhus**

Sõltuvalt õhuseireseadmetest võib proove võtta kas perioodiliselt või pidevalt. Perioodiliselt võetakse proove kilekottides, vaakumpudelites, Tutweileri bürettides ja indikaatortorudes. Pidevad proovid võetakse keemiliselt töödeldud paberlintide või keraamiliste torude kokkupuutel õhuga, pumbates õhku läbi pliijatsetaadi lahuse, mullitades õhku läbi adsorbeerivaid või kolomeetrilisi lahuseid sisaldavate reaktsioonimahutite (segistite) ning kasutades kauakestvaid indikaatortorusid või elektroonilisi indikaatoreid. [3]

Vesiniksulfiidi kvalitatiivne tuvastamine põhineb müntide, pliid sisaldavate värvide, aga ka pliijatsetaadiga töödeldud indikaatorpaberi tumenemisel. Samuti on olemas otselugemisvahendid, mis võimaldavad reaajas jälgida. Mõnes neist seadmetest kasutatakse kaheastmelist absorptsiooniprotseduuri, samas kui teistes reageerib gaas otse, näiteks metalloksiidiga kaetud kiipidega, mille elektrilised omadused varieeruvad sõltuvalt gaasi erinevatest kontsentratsioonidest. [3]

Märgkeemilised meetodid on atraktiivsed oma spetsiifilisuse ja täpsuse tõttu, kuid need on vähem soovitatavad seadmete kaasaskantavuse ja tehnohoolduse omaduste tõttu. Tahkis-otselugemisseadmed on seevastu kaasaskantavad ja suhteliselt vastupidavad, kuid sageli mittespetsiifilised ja vastuvõtlikud ristitudlikkusele. [3]

### 2.1.1 Metüleensinise meetod

Meetod põhineb vesiniksulfiidi absorptsioonil Richteri neeldurites kaadmium(II)hüdrosiidiga ja sellele järgneval kaadmiumsulfiidi interaktsioonil N,N-dimetüül-p-fenüleendiamiinvesinikkloriidiga raud(III)kloriidi juuresolekul, mille tulemusena moodustub metüleensinist koos lahuse värvi intensiivsuse (optilise tiheduse) edasise mõõtmisega fotoelektrokolorimeetriga lainepikkusel 675 nm. [19]

**Vesiniksulfiidi massikontsentratsiooni mõõtmispiirkond** – 0,0012 kuni 0,1 mg/m<sup>3</sup> (õhuproovide mahu juures 80 dm<sup>3</sup>). [19]

**Suhtelise vea usalduspiirid:** ±25% suhteline. [19]

**Väävelvesiniku määramist takistavad:** valgus, merkaptaanid, sulfiidid, lämmastikdioksiid, vääveldioksiid (SO<sub>2</sub> absorbeerimiseks kasutatakse sorbendiga puhastuspadrunit).

**Reaktiivid:** destilleeritud vesi, tioatsetamiid, kaadmiumatsetaat, N,N-dimetüül-p-fenüleendiamiinvesinikkloriid, naatriumhüdrosiid, raud(III)kloriid, etanool, atsetoon, vesinikkloriidhape.

**Seadmed:** fotoelektrokolorimeeter, elektriaspiraator, termomeeter, manomeeter, baromeeter, stopper, analüütilised kaalud, mõõtekolvid, koonilised kolvid, kuumakindlad keeduklaasid, pipetid, Richteri absorbeerivad seadmed, elektripliit veevanniga.

**Meetodi eelised:** meetod ühendab piisava spetsiifilisuse hea täpsuse ja ülima tundlikkusega; saab kasutada nii käsitsi kui ka automaatse proovikogujaga; pidev proovivõtt võimaldab tuvastada vesiniksulfiidi taset kuni 0,003 g/m<sup>3</sup>.

**Meetodi puudused:** seadmed ei ole kaasaskantavad; vesiniksulfiidi määramist takistavad paljud ülalkirjeldatud tegurid.

### 2.1.2 Gaasikromatograafia leegifotomeetrilise tuvastamisega

Meetod põhineb vesiniku leegi hõõgumise mõõtmisel selles väävlit sisaldavate ühendite (vesiniksulfiid, vääveldioksiid, metüülmerkaptaan, dimetüülsulfiid) põlemisel. Mõõdetava lainepikkuse valiku määrab maksimaalselt 394 nm väävlit sisaldavate ühendite emissioonispektri iseloom. [20]

**Vesiniksulfiidi massikontsentratsiooni mõõtmispiirkond** – 0,005 kuni 0,013 mg/m<sup>3</sup>.

**Reaktiivid:** vesinik.

**Seadmed:** leegifotomeetrilise detektoriga gaasikromatograaf.

**Meetodi eelised:** keemilisi lahuseid pole vaja, ainsaks vajalikuks reaktiiviks leegi jaoks on vesinik; otsese näiduga vedelikuvabad instrumendid on kaasaskantavad ja üsna stabiilsed.

**Meetodi puudused:** teatud olukordades võib puuduseks olla vajadus varustada suruvesinikku; mittevedelad instrumendid, millel on otsene tulemuste näit, on tundlikud ristreageerivate ainete suhtes.

See analüüsimeetod sobib kasutamiseks laborimeetodina kalibreerimisel või pidevaks jälgimiseks statsionaarsetes välitingimustes. [3]

### **2.1.3 Automaatsed monitorid statsionaarsetes välitingimustes**

Meetod põhineb mõõdetud õhuhulga filtreerimisel läbi elavhõbe(II)kloriidiga immutatud lintide ja seejärel värvunud ala optilise tiheduse võrdlemisel sama lindi valgustamata alaga. [3]

**Vesiniksulfiidi massikontsentratsiooni mõõtmispiirkond** – 0,0015 kuni 75 mg/m<sup>3</sup>.

**Reaktiivid:** elavhõbe(II)kloriid.

**Seadmed:** automaatsed monitorid; paberlindid.

**Meetodi eelised:** monitorid on hõlpsasti kasutatavad, kaasaskantavad, odavad, võimelised töötama järelevalveta.

**Meetodi puudused:** valgustundlik.

Metüleensinise meetodil on välja töötatud ka pidevad monitorid. Need seadmed on atraktiivsed metüleensinise meetodile omase tundlikkuse tõttu, kuid nende usaldusväärseks tööks on vaja keerukaid abivahendeid ja kõrgelt kvalifitseeritud personali. [3]

### **2.1.4 Kaasaskantavad otselugemise tuvastamise süsteemid**

Nüüd on saadaval tööstuslikes keskkondades kasutamiseks sobivad pikaajalised vesiniksulfiidi detektortorud, mis on odavad ja tundlikud laias kontsentratsioonivahemikus (1–84 mg/m<sup>3</sup>; 0,7–56 ppm). Vesiniksulfiididetektori torud on vastuvõtlikud muude sulfiidide, vääveldioksiidi ja lämmastikdioksiidi häiretele, kuid sellised häired põhjustavad tavaliselt valepositiivseid näitusid. [3]

## 2.2 Vesiniksulfiidi kontsentratsiooni määramine tööpiirkonna õhus reaktsioonil ammooniummolübdaadiga fotomeetria meetodil

Meetod põhineb ammooniummolübdaadi redutseerimisel vesiniksulfiidiga molübdeensiniseks ja sellele järgneval sinise värvi reaktsiooniproducti fotomeetrisel mõõtmisel. [21]

**Vesiniksulfiidi massikontsentratsiooni mõõtmispiirkond** – 5,0 kuni 40,0 mg/m<sup>3</sup> (õhuproovide mahu juures 0,3 dm<sup>3</sup>). [21]

**Suhtelise vea usalduspiirid** - ±24% suhteline. [21]

**Väävelvesiniku määramist ei takista:** arseen, vääveldioksiid, kui nende kogus ei ületa 100 µg/m<sup>3</sup>, ja väävelhape, vesiniksüaniid, kui nende kogus ei ületa 10 µg/m<sup>3</sup>.

**Vesiniksulfiidi määramist takistavad:** vääveldioksiid, lämmastikoksiidid, kui nende kogus õhus ületab 10 mg/m<sup>3</sup>.

**Reaktiivid:** kaaliumdivesinikfosfaat, ammooniummolübdaat, väävelhape, askorbiinhape, naatriumhüdrosiid, vesinikkloriidhape, destilleeritud vesi.

**Seadmed:** spektrofotomeeter, analüütilised kaalud, termomeeter, baromeeter, mõõtekolvid, mõõtesilinder, mõõtepipetid, aspiraator, poorse plaadi absorptsiooniseadmed, stopper, manomeeter.

Spektrofotomeetria on meetod, mille korral analüüsitava aine kontsentratsiooni määratakse valguse absorptsiooni või peegeldumist kasutades. Meetodit nimetatakse ka kolorimeetriaks juhul, kui absorptsiooni mõõdetakse nähtavas valguses. [22]

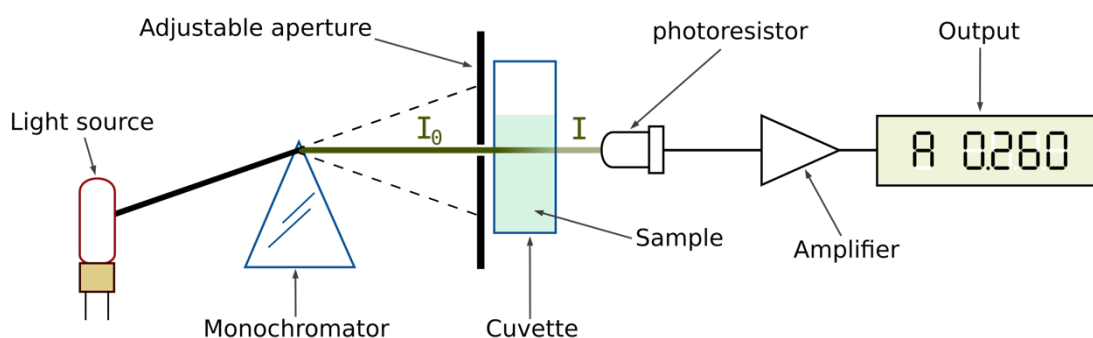
Ultraviolet-nähtav (UV-Vis) spektrofotomeetria on üks peamistest kvantitatiivsetest analüüsimeetoditest, mis põhineb uuritavale lahusele omases absorptsioonis või peegeldumises UV-lähedases (180-390 nm) või nähtavas (390-780 nm) spektrialas. Nendes elektromagnetspektri piirkondades toimub molekulides elektronergastus ning absorptsioon tekib elektronide ergastusel põhiolekust ergastatud olekusse. Molekulid, mis sisaldavad π-elektrone või mitte-siduvaid elektrone (n-elektronid) saavad absorbeerida energiat ultravioletse või nähtava valguse kujul, et ergastada neid elektrone kõrgematele lõdvendavatele molekulaarorbitaalidele. Kõige stabiilsemad on σ-elektronid, mille kõrgematele energiatasemetele viimine ehk ergastamine võtab enim energiat ning on seega väga haruldane. Ergastamine toimub eelistatult molekulides, mis sisaldavad delokaliseeritud π-elektrone, st aromaatseid ja konjugeeritud alifaatseid ühendeid. Nendes molekulides on levinud funktsionaalsed grupid, mis absorbeerivad kiirgust. Seos ergastuse ja absorbeeruva lainepikkuse vahel põhineb sellel, et mida



kergemini saab elektrone ergastada (st, et on väiksem energiavahe kõrgeima täidetud molekulaarorbitaali ja madalaima täitmata molekulaarorbitaali vahel), seda pikemat valguse lainepikkust see ühend absorbeerib. [22]

Nähtavas spektrialas toimuva absorptsiooni puhul on analüüsitav lahus üldjuhul mingit värvi ning eri värvi lahused neelavad valgust kindlatel lainepikkustel. [22]

Spektrofotomeetri põhiosad on valgusallikas, monokromaator, testproov ja valgusdetektor.



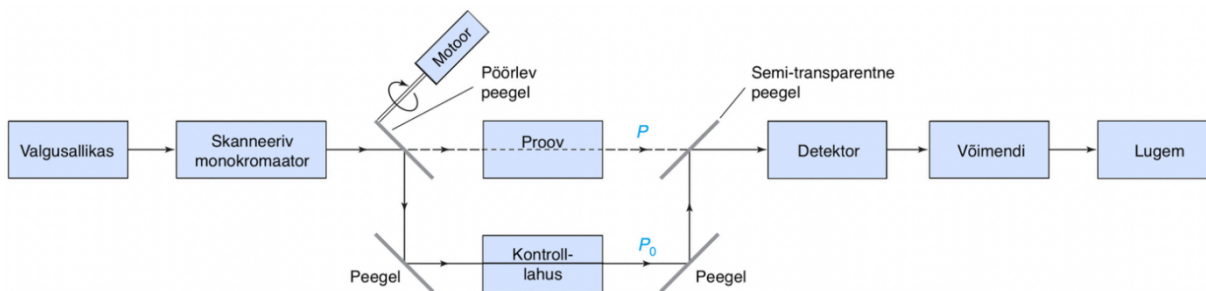
Joonis 2.1 Ühe kiire spektrofotomeetri skeem. Olulisemad koostisosad on valgusallikas, monokromaator, reguleeritav ava, küvett selles oleva prooviga, fototakisti, kordisti ja registraatorseade väljundis [23]



Joonis 2.2 Spektrofotomeeter Halo DB-20 [24]

Volframtraadist lamp on hea valgusallikas nähtava valguse ja infrapunakiirguse läheduses. UV-vahemikus kasutatakse tavaliselt UV-lahenduslampi, mis kiirgab UV-kiirgust vahemikus 110-400 nm. UV-nähtav spektroskoopia kasutab ühelt lainepikkuse vahemikult teisele lülitumiseks pooluste lüliti kahe ülalmainitud valgusallika vahel. Kvartsküvette kasutatakse tavaliselt UV-nähtava spektroskoopias proovianumana.

Klaasist küvett sobib nähtavale valgusele, kuid mitte UV-kiirgusele, kuna klaasist küvett neelab ultraviolettkiirgust. Levinumad küvetid on 1,0 cm laiused. [25]



Joonis 2.3 UV-Vis kahekiirelise spektrofotomeetri skeem [25]

## 2.3 Vesiniksulfiidi sisalduse määramine õhus automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil

Meetod põhineb kuldfile elektritakistuse suurendamisel vesiniksulfiidi juuresolekul. [26]

**Vesiniksulfiidi massikontsentratsiooni mõõtmispiirkond** – 0,003 kuni 50 ppm. [26]

**Seadmed:** automaatne gaasianalüsaator Jerome 631-X, testmoodul Z2600-0930 (automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X testimiseks), metallist silinder toruga testmoodulile, Zero Air Filter, voolik testmooduli ühendamiseks automaatse gaasianalüsaatoriga, muunduri pingele 230 V kuni 100 V, kuivatuskapp, veevaba kuivati (sinise indikaatoriga). [26]



Joonis 2.4 Automaatne gaasianalüsaator Jerome 631-X [27]

**Mõõtmismeetod:** kuna automaatse gaasianalüsaatoriga mõõtmiste tegemisel on laborandi mõlemad käed hõivatud ning gaasianalüsaator ei salvesta automaatselt mõõteandmeid, tuleb mõõtmisi läbi viia kahel inimesel, kellest üks viib läbi mõõtmisi, teine fikseerib mõõtmistulemused (algandmed). Mõõtmised viiakse läbi juhul, kui automaatse gaasianalüsaatori tööks vajalikud keskkonnatingimused on säilinud ning proovivõtukohas ja atmosfääriõhus puudub niiskus. Veeauru kondenseerumine automaatse gaasianalüsaatori kuldkiilele võib vesiniksulfiidiandurit jäädavalt kahjustada. [26]

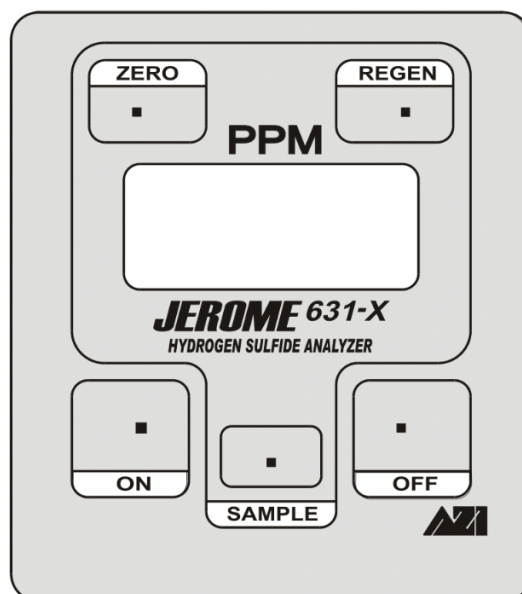
**Seadme ettevalmistamine laboritingimustes enne mõõtmisi tootmisalal:** enne esimest mõõtmist, mõõtmispäeval, on vaja seade ette valmistada - regenerereida sellel olev andur. Regenerereimine tuleks läbi viia laboriruumis, kus ei tehta tööd vesiniksulfiidi võimaliku eraldumisega, sealhulgas tõmbekapid. [26]

**Regenerereimiseks on vaja:**

- lülitada seade sisse, vajutades nuppu „ON“;
- oodata üks minut pärast instrumendi stabiliseerumist;
- regenerereida andur seadmel, vajutades nuppu „REGEN“. [26]

**Pärast regenerereimist:**

- oodake 30 minutit;
- ühendage seadmega null õhufilter „ZERO AIR FILTER“;
- vajutage mõõtterežiimi nuppu „SAMPLE“ seadmel. [26]



Joonis 2.5 Jerome 631-X juhtnupud [22]

**Mõõtmiste teostamine seadmega tootmisalal:** esmalt lülitage seade sisse, vajutades nuppu „ON”, seejärel vajutage nuppu „SAMPLE”. Mõõtmise kestus sõltub vesiniksulfiidi kontsentratsioonist õhus (mida madalam on vesiniksulfiidi kontsentratsioon, seda pikem on mõõtmine). Mõõtmise lõpus ilmub seadme ekraanile number, mis näitab vesiniksulfiidi kontsentratsiooni, mis tuleb kirjalikult fikseerida. Seadme loendur lähtestatakse automaatselt järgmise mõõtmise alustamisel, vajutades nuppu „SAMPLE”. Igas kohas tuleb teha kuus mõõtmist, millest igaüks fikseeritakse kirjalikult. Pärast kogu mõõtmiste seeria läbimist on vaja ka seadme andur regenereerida, vajutades nuppu „REGEN”. Töö lõppedes lülitage seade välja. [26]

**Mõõtmistulemuste töötlemine:** arvutamisel lõpliku mõõtetulemuse saamiseks ppm-des - kuuest mõõtmisest, mis on tehtud järjestikku automaatsel gaasianalüsaatoril Jerome 631-X ühes proovivõtupunktis, ei võeta arvesse kolme esimest ja võetakse ainult kolm viimast mõõtmist (4. kuni 6.), mis keskmistatakse. [26]

## 3. VALIDEERIMISPROTSESS

### 3.1 Valideerimise mõiste

Valideerimine on protsess, mille eesmärk on välja selgitada, kas meetodika vastab eesmärgile, st kas see sobib analüüsiks, milleks seda soovitakse kasutada [29].

Valideerimise põhiline eesmärk ei ole mitte mõõtmisprotseduuri parameetrite määramine, vaid kinnituse saamine, et kasutatav protseduur annab nõutavaid usaldusväärseid tulemusi [47].

Valideerimise definitsioon kolmest rahvusvahelisest dokumendist on välja toodud tabelis 3.1.

### 3.2 Erinevus valideerimise ja verifikatsiooni vahel

Meetodi valideerimine tõendab meetodi sobivust, määrates kindlaks katsetulemuste täpsuse ning mõõtmiste määramatuse ja jälgitavuse. Seda kasutatakse kinnitamaks, et meetod töötab korralikult ja saadud tulemused on usaldusväärsed.

Meetodi verifikatsioon tõendab kindlaksmääratud nõuete täitmist, kontrollides katsemeetodis kindlaksmääratud punkte ja koostades asjakohaseid dokumente. Seda kasutatakse tõestatud (standardse) meetodi kohta.

Tabel 3.1 „Valideerimise” mõiste ISO 9000, ISO/IEC 17025 ja VIM järgi [28]

Definitsioon	Viide
Kinnitus objektiivsete tõendite esitamisel, et kindlaksmääratud nõuded on täidetud.	ISO 9000 <sup>1</sup>
Kontrollimine ja objektiivsete tõendite esitamine kinnitusele, et kindlaksmääratud taotluse erinõuded on täidetud.	ISO/IEC 17025
Verifikatsioon, milles kindlaksmääratud nõuded on seotud kavandatud kasutusega.	VIM <sup>2</sup>

Töökarakteristikute loend, mida tavaliselt meetodi valideerimise ajal hinnatakse: selektiivsus; avastamispiir ja määramispiir; tööala; tundlikkus; tõesus (õigsus); täpsus; mõõtemääramatus; kapriissus [28]. Need mõisted on seletatud jaotises 3.4.

<sup>1</sup> ISO 9000 määratleb „kvalifitseerimisprotsessi” kui „määratud nõuete täitmise võime demonstreerimist”.

<sup>2</sup> VIM defineerib mõistet „verifikatsioon” kui „objektiivsete tõendite esitamist selle kohta, et konkreetne objekt vastab täielikult kindlaksmääratud nõuetele”.

## **3.3 Valideerimisvahendid**

### **3.3.1 Tühjad materjalid**

Erinevat tüüpi tühiproovide kasutamine võimaldab hinnata, mil määral on mõõtesignaal tingitud analüüdist ja mil määral muudest põhjustest. Analüütik võib kasutada erinevat tüüpi tühiproove. [28]

Tühjad reaktiivid. Analüütilises protsessis kasutatavaid reagente (sealhulgas ekstraheerimiseks või lahustamiseks kasutatavaid lahusteid) analüüsitakse, et määrata kindlaks, kas need mõjutavad mõõtesignaali. [28]

Tühjad proovid. Tegelikult on need maatriksid, mis ei sisalda analüüti. Seda tüüpi tühje materjale võib olla raske hankida, kuid need on vajalikud testitavate proovide analüüsimisel tekkivate häirete realistlikuks hindamiseks. [28]

### **3.3.2 Rutiinsed analüütilised proovid**

Rutiinsete analüütiliste proovidega töötamine annab teavet täpsuse, häirete jms kohta, millega tuleks igapäevatoos arvestada. Kui analüüdi sisaldus uuritavas materjalis on täpselt teada, saab seda kasutada mõõtmise süstemaatilise vea hindamiseks. Analüüdi sisalduse täpse hinnangu võib saada võrdlusmeetodi abil, kuid need meetodid pole alati saadaval. [28]

### **3.3.3 Lisanditega materjalid/lahused**

Neid materjale või lahuseid rikastatakse huvipakkuva analüüdiga lisandite lisamisega. Materjalid või lahused võivad juba sisaldada analüüte, seega tuleks hoolitseda selle eest, et rikastamise tulemuseks ei oleks analüüdi kontsentratsioonid väljaspool meetodi tööpiirkondi. Teadaoleva koguse analüüdi lisamine võimaldab tõsta reaktsiooni ja seda mõõtes arvutada lisatud analüüdi kogust, kuigi selle absoluutne sisaldus proovis enne ja pärast lisamist pole teada. Tuleb märkida, et enamiku meetodite puhul viiakse analüüdi lisamine läbi nii, et analüüt ei ole maatriksiga nii tugevalt seotud kui loodusliku päritoluga proovis. Seetõttu võib eeldada, et lisaainete põhjal arvatud kaldehinnang võib olla liiga optimistlik. Lisatavad lisandid võivad huvipakkuvast analüüdist erineda. See võib olla mis tahes proovile lisatud aine, et jälgida lisamise mõju. Lisatavad lisandid tuleb identifitseerida. [28]

### **3.3.4 Spetsiaalselt ette valmistatud materjalid**

Need on materjalid, mille jaoks huvipakkuv analüüt on sisuliselt võõras. See lisati materjali põhiosasse enne proovi võtmist. Seega seondub analüüt maatriksiga tugevamini kui lisandi lisamisel. Analüüdi kogus proovis sõltub materjaliga kokkupuutuva analüüdi kogusest, maatriksi omastamise või kadumise kiirusest ning mis

tahes muudest kadudest, mis on tekkinud ainevahetuse, spontaanse lagunemise ja muude keemiliste või füüsikaliste protsesside kaudu. Spetsiaalselt valmistatud materjalide proovide kasulikkus valideerimiseks sõltub sellest, kui täpselt on võimalik analüüdi sisaldust hinnata. [28]

### **3.3.5 Statistika**

Statistilised meetodid on väga olulised summeerimiseks ja objektiivsete järelduste tegemiseks andmekogumite erinevuste kohta (olulisuse kriteeriumide osas). Analüütikud peaksid olema kursis vähemalt statistikateooria põhielementidega, eriti selle osaga, mis aitab hinnata täpsust, süstemaatilist viga, lineaarsuse ulatust, avastamispiiri ja määramispiiri, mõõtemääramatust. [28]

## **3.4 Valideerimise parameetrid**

Valideeritavad parameetrid on selektiivsus, avastamispiir ja määramispiir, lineaarne ala (tööala), tundlikkus, tõesus, täpsus, mõõtemääramatus ja kapriissus. [28]

### **1) Selektiivsus:**

Selektiivsus (selectivity) on meetodika või meetodi võime mõõta vaid analüüdi sisaldust ning mitte olla mõjutatud teiste ainete sisaldumisest proovis. Proovis sisalduvaid aineid, mis antud meetodi jaoks käituvad kui analüüt ning annavad panuse analüütilisse signaali, nimetatakse segavateks aineteks ehk interferentideks (interfering substances). Selektiivsus on ilmselt tähtsaim meetodikat iseloomustav karakteristik. Selektiivsust on samas raske hinnata: põhimõtteliselt on võimalik lõputu hulk potentsiaalseid segavaid faktoreid. [48]

### **2) Avastamispiir ja määramispiir:**

Avastamispiir ehk detekteerimispiir (LoD) – kirjeldab vähimat analüüdi sisaldust proovis, mida on antud protseduuriga veel võimalik usaldusväärselt detekteerida ja identifitseerida. [29]

Määramispiir ehk kvantiseerimispiir (LoQ) – on madalaim analüüdi sisaldus proovis, mida antud protseduur võimaldab usaldusväärselt kvantitatiivselt (koguseliselt) määrata. [29]

### 3) Tööala:

Tööala – on kalibreerimisgraafiku ala, alates kõige madalama kontsentratsiooniga standardlahusest ning lõpetades kõige kõrgema kontsentratsiooniga standardlahusega. Eelistatult peaks tööala olema lineaarses alas, kuid see pole alati võimalik (kasvõi juba seepärast, et mõnedel meetoditel polegi lineaarset ala). [48]

### 4) Tundlikkus:

Tundlikkus – on parameeter, mis iseloomustab analüütilise signaali muutuse ulatuslikkust määratava analüüdi sisalduse muutusest tulenevalt. Tundlikkuse kvantitatiivseks iseloomustajaks on kalibreerimisgraafiku tõus. [48]

### 5) Tõesus (õigsus):

Tõesus (õigsus) – on meetoodika omadus anda tulemusi, mis on lähedased tõelisele väärtusele (true value). [48]

### 6) Täpsus:

Mõned autorid kasutavad esimesel juhul terminit kordustäpsus, mis peaks iseloomustama mõõtmistel tekkivaid juhuslikke vigu; teisel juhul kasutatakse terminit summaarne täpsus, mida väljendab mõõtemääramatus. [47]

### 7) Mõõtemääramatus:

Mõõtemääramatus on põhiline parameeter analüüsi protseduuri hindamiseks ja valideerimise käigus hinnatakse konkreetsetes tingimustes selle suurus. Mõõtemääramatus (measurement uncertainty või uncertainty) on parameeter, mis omistatakse mingi objekti teatava füüsikalise/keemilise omadust iseloomustava suuruse mõõtmise tulemusele (measurand – particular quantity subject to measurement) ja mis iseloomustab mõõtetulemuse hajumist. [47]

### 8) Kapriissus:

Kapriissus – mõõteprotseduuri võime töötada kvaliteetselt kõrvaltingimuste väikeste muutuste korral. Kasutatakse ka terminit robustsus või siis mõjutuskindlus. Võib öelda, et mõõteprotseduur on seda usaldusväärsem, mida vähem kapriisne see on. [47]

## 3.5 Kontrollkaartide tüübid

Keemiliste analüüside sisemiseks kvaliteedikontrolliks kasutatakse järgmist tüüpi kontrollkaarte:

- keskmiste väärtuste kontrollkaardid;
- ulatuse kontrollkaardid, R või r%. [31]



### 3.5.1 Keskmiste väärtuste kontrollkaardid

Üks vanimaid ja lihtsamaid kontrollkaardi tüüpe on keskmine väärtuse kontrollkaart, mis põhineb kontrollväärtuste jaotusel tegeliku või eeldatava väärtuse ümber. Sellist kaarti saab kasutada kontrollväärtuste süstemaatiliste ja juhuslike vigade kombinatsiooni jälgimiseks üksikute tulemuste või mitme analüüsi keskmise põhjal. Kasutades kontrollproovina standardprooviga sarnast referentsmaterjali, saab süstemaatilist viga jälgida, võrreldes kontrollväärtuse keskmist võrdlusväärtustega pikema aja jooksul. [31]

Keskmiste väärtuste kontrollkaardil on keskjoon, ülemine ja alumine hoiatusjoon ning ülemine ja alumine piir, mille ületamine eeldab sekkumist tootmisprotsessi. [31]

Tabel 3.2 Kontrollpiiride definitsioon [31]

Statistilise kontrolli piirid	Sihtkontrolli piirid
Kontrollpiirid kehtestatakse kontrollproovi analüütilise töötlemise põhjal.	Kontrollpiirid kehtestatakse analüüsikvaliteedi nõude põhjal.
Arvestades pikka aega, näiteks aastat, arvutatakse standardhälve $s$ kontrollväärtustest.	Kontrollkaardi standardhälve $s$ hinnatakse standardhälbe $S_{RW}$ nõude alusel.
Häirejoonid on sel juhul $+2s$ ja $-2s$ .	Häirejoonid on sel juhul $+2s$ ja $-2s$ .
Tootmisprotsessi sekkumist nõudvad piirid on $+3s$ ja $-3s$ .	Tootmisprotsessi sekkumist nõudvad piirid on $+3s$ ja $-3s$ .

Kontrollkaardi keskjoont saab arvutada kontrollväärtuste keskmise väärtusena või kontrollproovi referentsväärtusena. Paljudel juhtudel kasutatakse keskjoont keskvaartustena. [31]

Tabel 3.3 Keskjoone määratlemine [31]

Keskjoon nagu keskvaartus	Keskjoon nagu referentsväärtus
Keskmine väärtus arvutatakse kontrollväärtuste põhjal, mis on saadud pika aja, näiteks aasta jooksul.	Kontrollproov on referentsmaterjal või eriomadustega materjal.
Keskjoon määratakse antud keskmise väärtuse jaoks.	Keskjoon määratakse antud nominaalväärtuse jaoks.

### 3.5.2 Ulatuse muutuse kontrollkaardid

Ulatuse muutuse ( $R$ ,  $r\%$ ) kontrollkaardil on keskjoon, ülemine häirejoon, samuti ülemine piir, mille ületamisel on vajalik sekkumine tootmisprotsessi. Keskmiste väärtuste kontrollkaart näitab, kui hästi kontrollväärtused kontrollpiiridesse mahuvad.

Ulatus määratletakse kahe või enama üksikproovi suurima ja väikseima üksiku tulemuse erinevusena. Ulatuse muutuse kontrollkaardi praktiliseks rakendamiseks analüüsilaboris kasutatakse üldjuhul tabeli lihtsaimat vormi ja igas analüüsiseerias ainult kontrolli määratlust (seoses analüüsitavate proovidega). [31]

Ulatuse kontrollkaardi jaoks on meil ainult ülemised piirid – need on alati positiivsed. Kontrollpiirid võivad põhineda meetodi toimivusel ja – statistilistel kontrollpiiridel või vastavalt analüütilisele nõudele – sihtkontrolli piirmääradel. Statistilised kontrollpiirid arvutatakse mõõdetud keskmisest ulatusest. Sihtkontrollpiirid arvutatakse standardhälbe väärtusest, näiteks korratavuse eesmärgist. Kontrollpiiride arvutamiseks kasutatud koefitsiendid (2,83 ja 3,69) leiate Lisa 3-st. [31]

Tabel 3.4 Kontrollpiiri määramine [31]

<b>Statistilise kontrolli piirid</b>	<b>Sihtkontrolli piirid</b>
Kontrollpiirid kehtestatakse kontrollproovi analüütilise töötlemise põhjal.	Kontrollpiirid määratakse korratavuse nõude alusel.
Arvestades pikka ajavahemikku, arvutatakse keskmine diapasoos.	Vastavalt nõudele hinnatakse antud kontrollkaardi standardhälvet s.
Paralleelseks mõõtmiseks ( $n = 2$ ), $s = \frac{\text{Keskmine diapasoos}}{1,128}$ .	$n = 2$ jaoks.
Keskjoon tähistab keskmist ulatust.	Keskjoon on 1,128 s.
Ülemine hoiatusjoon on sel juhul +2,83 s.	Ülemine hoiatusjoon on sel juhul +2,83 s.
Ülemine piir, mille ületamisel on vaja tootmisprotsessi sekkuda, saab olema +3,69s.	Ülemine piir, mille ületamisel on vaja tootmisprotsessi sekkuda, saab olema +3,69s.

### 3.5.3 Kontrollpiiride määramine

Kontrollpiire võib määrata kasutatava analüüsimeetodi jaoks ette nähtud korras olenemata analüüsikvaliteedi nõudest – statistilised kontrollpiirid. See on kõige laialdasemalt aktsepteeritud meetod piiride määramiseks. Teise võimalusena võib alustada analüütilistest nõuetest või tulemuste tahtlikust kasutamisest. Seega, lähtudes laborisisese reprodutseeritavuse nõudest, hinnatakse ja seejärel määratakse kontrollpiirid – sihtkontrolli piirnormid. [31]

### 3.6 Statistiliste andmete kontrollimine

Statistiliste andmete kontrollimiseks kasutatakse keskmiste väärtuste hindamise analüüs T-kriteeriumi järgi, standardhälvete hindamise analüüs F-testi järgi ja puudujääkide analüüs Romanovski kriteeriumi järgi. [32]

### 3.6.1 F-test

F-testi uue ja algse standardhälbe võrdlemisel kasutatakse F-testi vastavalt valemile:

$$F_{arv.} = \frac{S_1^2}{S_2^2},$$

kus  $S_1$  – tegelik standardhälve (uus);

$S_2$  – eelmine standardhälve (vana). [32]

F-testi 95% tõenäosusega (kahepoolne test) vabadusastmete arvuga 20 tabeliväärtus on 2,46 (vt Lisa 3):

- kui  $F_{arv.} < F_{tabel.}$  siis standardhälve on sama ja piire ei ole vaja korrigeerida;
- kui  $F_{arv.} > F_{tabel.}$  siis on standardhälve erinev ja kontrollpiirid on vaja korrigeerida. [32]

### 3.6.2 T-test

Uue ja algse T-testi väärtuse võrdlemisel kasutatakse T-testi vastavalt valemile:

$$t_{arv.} = \frac{|X_{1kesk.} - X_{2kesk.}|}{S_c} \times \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}},$$

kus  $X_{1kesk.}, X_{2kesk.}$  – 1. ja 2. seeria keskmine väärtus;

$n_1, n_2$  – väärtuste arv 1. ja 2. seerias;

$S_c$  – segatud standardhälve. [32]

Standardne segahälve arvutatakse valemiga:

$$S_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \times S_{1Rw}^2 + (n_2 - 1) \times S_{2Rw}^2}{n_{kogu.} - k}},$$

kus  $S_{1Rw}, S_{2Rw}$  – 1. ja 2. seeria standardhälve;

$n_{kogu.}$  – väärtuste koguarv kahes seerias;

$k$  – seeriade arv;

$n_{kogu.} - k = df$  vabadusastmed. [32]

T-testi 95% tõenäosusega (kahepoolne test) 40 vabadusastmega tabeliväärtus on 2,02 (vt Lisa 4):

- kui  $t_{arv.} < t_{tabel.}$  siis keskmine väärtus ei erine ja kontrollpiirid ei ole vaja korrigeerida;
- kui  $t_{arv.} > t_{tabel.}$  siis keskmine väärtus erineb ja kontrollpiirid on vaja korrigeerida. [32]

### 3.6.3 Romanovski kriteerium

Puudujääkide analüüsimiseks kasutatakse Romanovski kriteerium, mille väärtuste arv ei ületa 20. [32]

Analüüsi käigus võetakse kontrollimiseks arvesse:

- maksimaalne erinevus  $MAX = (r_1 \dots r_{20})$ ;
- minimaalne erinevus  $MIN = (r_1 \dots r_{20})$ ;
- standardhälve  $S$ . [32]

Romanovski kriteerium arvutatakse järgmise valemiga:

$$\beta_{arv.} = \frac{|r_{kesk.} - r_i|}{S},$$

kus  $r_{kesk.}$  – keskmine erinevus;

$r_i$  – maksimaalne või minimaalne erinevuse väärtus. [32]

Romanovski kriteeriumi tabeliväärtus 95% tõenäosusega väärtuste arvuga 20 on 2,78 (vt Lisa 5):

- kui  $\beta_{arv.} < \beta_{tabel.}$  siis puudujääkide pole ja kontrollpiirid ei ole vaja korrigeerida;
- kui  $\beta_{arv.} > \beta_{tabel.}$  siis on puudujääkide olemas ja kontrollpiirid on vaja korrigeerida. [32]

## 3.7 Valideeritud meetodite dokumenteerimine

Dokumenteeritud meetodid moodustavad labori kvaliteedijuhtimise süsteemi olulise osa ja peaksid teatud määral olema dokumentide kontrollimise menetluse objektiks. Eesmärk on tagada, et kasutatakse ainult neid meetodeid ja protseduure, mis on osutunud kasutamiseks sobivateks. Selleks peaks olema kättesaadav teave, mis võimaldab kasutajal otsustada, kas meetod on täielik ja kasutamiseks sobiv. Lisaks peaks olema kättesaadav muu teave: meetodika versiooni number ja kuupäev; autor; meetodika olemasolevate koopiade arv ja kopeerimise piirangud. [28]

Aeg-ajalt tuleb meetodikaid uuendada, näiteks meetodi aluseks olevate tehnoloogiate täiustamise korral. [28]

## **4. MEETODITE VALIDEERIMINE JA NENDE VÖRDLEMINE**

### **4.1 Vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide õhus määramise meetodi valideerimine reageerides ammoniummolübdaadiga fotomeetria abil**

Vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide õhus määramise meetodi valideerimine reageerides ammoniummolübdaadiga fotomeetria abil (vt Lisa 2) koosnes järgmistest etappidest:

1) Kalibreerimisgraafiku koostamine:

- lineaarsuse hindamine;
- jääkliikide (residuaalide) analüüsimine;
- tundlikkuse määratlemine;
- sisekontrolli teostamine;
- piiride määratlemine ja avastamine;
- juhuslike ja süstemaatiliste vigade määramine;
- mõõtemääramatuse arvutamine.

2) X-kaardi koostamine:

- keskmiste väärtuste hindamise analüüs T-kriteeriumi järgi;
- standardhälvete hindamise analüüs F-testi järgi;
- puudujääkide analüüs Romanovski kriteeriumi järgi.

3) R-kaardi koostamine:

- keskmiste väärtuste hindamise analüüs T-kriteeriumi järgi;
- standardhälvete hindamise analüüs F-testi järgi;
- puudujääkide analüüs Romanovski kriteeriumi järgi.

Kõik meetodika valideerimisega seotud arvutused tehti Exceli programmi abil.

Valideerimine teostati dokumentide alusel: „OILj.LAB/36 Katsemeetodite valideerimise kord“, „OILj.LAB/35 Laboritevaheliste võrdluskatsete hindamise kord“, „OILj.LAB/34 Mõõtemääramatuse arvutamise kord“, „OILj.LAB/32 Sisemise kvaliteedikontrolli protseduur“.

#### **4.1.1 Kalibreerimisgraafiku koostamine**

Kuue erineva kontsentratsiooniga (1, 2, 3, 4, 6, 8 µg/ml) lahuste seeria jaoks koostatakse kalibreerimisgraafik, mis väljendab lahuste optilise tiheduse sõltuvust vesiniksulfiidi sisaldusest. Lahuste valmistamiseks kasutatakse põhilahust №1, mis

saadakse 10 ml põhstandardlahuse kontsentratsiooniga 100 µg/ml lahjendamisel destilleeritud veega 100 ml mõõtekolvis. Igasse katseklaasi lisatakse teatud kogused standardlahust №1 ja destilleeritud vett (vt Tabel 4.1). Kõikidesse katseklaasidesse lisatakse 0,5 ml askorbiinhappe 1% lahust ja 0,5 ml ammoniummolübdaadi 2% lahust väävelhappes. Katseklaaside sisu segatakse ja seisutatakse 3 minutit keevas veevannis. Katseklaaside sisul lastakse jahtuda.

Tabel 4.1 Lahused kalibreerimiskarakteristikute määramiseks vesiniksulfiidi kontsentratsiooni määramisel

Lahuse number	Vesiniksulfiidi №1 standardlahuse maht massikontsentratsiooniga 10 µg/ml, ml	Destilleeritud vee maht, ml	Vesiniksulfiidi sisaldus lahuses, µg
1	0,0	7,0	0,0
2	0,1	6,9	1,0
3	0,2	6,8	2,0
4	0,3	6,7	3,0
5	0,4	6,6	4,0
6	0,6	6,4	6,0
7	0,8	6,2	8,0

Optiline tihedus võrdluslahuse suhtes, mis ei sisalda analüüti, mõõdetakse Dynamica Halo DB-20 spektrofotomeetriga lainepikkusel 670 nm, kasutades punast valgusfiltrit, kuvettides neeldumiskihi paksusega on 10 mm.

Iga kontsentratsiooni keskmine optiline tihedus leitakse järgmise valemi abil:

$$ABS_{\text{kesk}} = \frac{(ABS_1 + ABS_2 + ABS_3)}{3},$$

kus  $ABS_1 + ABS_2 + ABS_3$  – lahuste optiline tihedus 1,2,3 seeriat;

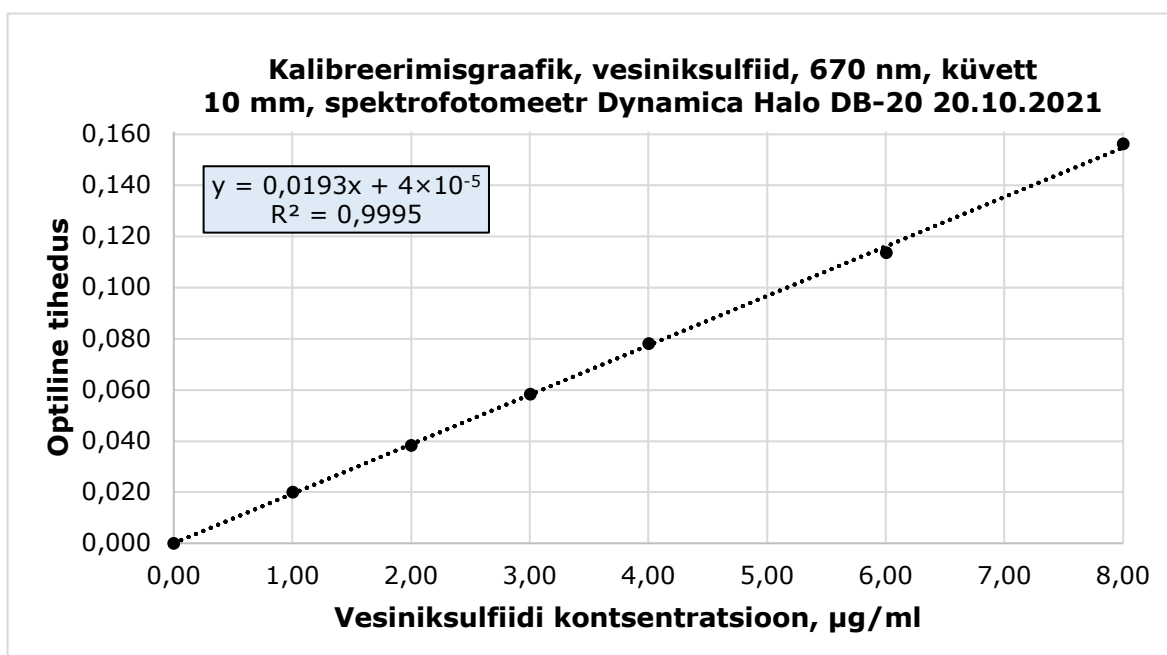
$ABS_{\text{kesk}}$  – keskmine optiline tihedus.

Saadud andmete põhjal koostatakse tabel (vt Tabel 4.2).

Tabel 4.2 Andmed kalibreerimisgraafiku koostamiseks

Vesiniksulfiidi kontsentratsioon lahuses C, µg/ml	Optiline tihedus, ABS			ABS <sub>kesk.</sub>
	1. seeria	2. seeria	3. seeria	
0,00	0,000	0,000	0,00	0,000
1,00	0,020	0,018	1,00	0,020
2,00	0,035	0,040	2,00	0,035
3,00	0,059	0,058	3,00	0,059
4,00	0,080	0,077	4,00	0,080
6,00	0,111	0,115	6,00	0,111
8,00	0,159	0,154	8,00	0,159

Tabeli 4.2 andmete kohaselt koostatakse kalibreerimisgraafik lahuste optilise tiheduse sõltuvuse kohta vesiniksulfiidi sisaldusest. Graafikus näidatakse trendijoont, joone võrrandit ja korrelatsioonikoefitsienti ( $R^2$ ).



Joonis 4.1 Kalibreerimisgraafik

Pärast kalibreerimisgraafiku koostamist teostatakse lineaarsusanalüüs. Meetodi lineaarsuse analüüsimiseks arvutatakse jääkliikmed ühe kalibreerimisgraafiku järgi, mille koostamise käigus mõõdetakse iga lahust 4 korda. Järgmisena arvutatakse jääkliikmed.

Tabel 4.3 Andmed lineaarsuse kontrollimiseks

C	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0
<b>ABS</b>	0,018	0,040	0,058	0,077	0,115	0,154
<b>ABS<sub>arv.</sub></b>	0,019	0,039	0,058	0,077	0,116	0,155
<b>ABS-ABS<sub>arv.</sub></b>	-0,001	0,001	0,000	0,000	-0,001	-0,001

Saadud andmete põhjal koostatakse jääkliikmete graafik (vt Joonis 4.2).



Joonis 4.2 Jääkliikmete graafik

Jääkliikmed asuvad sirgjoonel, seega graafik on lineaarne.

Meetodi tundlikkust iseloomustab kalibreerimisgraafiku maht - selle tõusunurga A suurus. Selle meetodi puhul on tundlikkus **A=0,0193**, millest järeldatakse, et vesiniksulfiidi kontsentratsiooni muutus põhjustab spektrofotomeetri signaali olulise muutuse.

AP avamisiir ja MP määramisiir leitakse kalibreerimisgraafiku andmete abil. Selleks kasutatakse järgmisi valemeid:

$$AP = \frac{3,3 \times S_{\text{residuaalid}}}{\text{Kalibreerimisgraafiku tõus}}$$

$$MP = \frac{10 \times S_{\text{residuaalid}}}{\text{Kalibreerimisgraafiku tõus}}$$



Tabel 4.4 Avamispriir ja määramispriir

Kuupäev	Kalibreerimisgraafiku tõus	S <sub>Residuaalid</sub>	AP, µg/ml	MP, µg/ml
18.10.2021	0,0196	0,0035	0,60	1,81
19.10.2021	0,0192	0,0009	0,16	0,47
20.10.2021	0,0192	0,0013	0,23	0,70
<b>Keskväärtus</b>	0,0193	0,0019	<b>0,33</b>	<b>0,99</b>

Pärast kalibreerimisgraafiku lineaarsuse kindlaksmääramise kontrollimist, avastamispriiri ja määramispriiri leidmist tehakse sisekontroll. Sisekontrolliks valmistatakse viis kontroll- lahust kolme vesiniksulfiidi kontsentratsiooniga (1, 4, 6 µg/ml) ja viis lahust nullkontsentratsiooniga. Kasutades spektrofotomeetrit lainepikkusega 670 nm ja 10 mm küvetis, mõõdetakse uuritavate lahuste optiline tihedus. Tulemuste põhjal koostatakse tabelid (vt Tabelid 4.5–4.7).

Tabel 4.5 Vesiniksulfiidi sisekontroll kontsentratsiooniga 1 µg/ml

C	1. seeria	2. seeria	3. seeria	4. seeria	5. seeria	ABS <sub>kesk.</sub>
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,0	0,019	0,020	0,020	0,021	0,020	0,020

Kalibreerimisgraafiku põhjal saadud valemi järgi  $y = 0,0193x + 0,00004$  arvutatakse saadud kontsentratsioon:

$$C = \frac{0,020 - 0,00004}{0,0193} = 1,0 \text{ µg/ml}$$

Tabel 4.6 Vesiniksulfiidi sisekontroll kontsentratsiooniga 4 µg/ml

C	1. seeria	2. seeria	3. seeria	4. seeria	5. seeria	ABS <sub>kesk.</sub>
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4,0	0,075	0,077	0,076	0,080	0,079	0,077

Kalibreerimisgraafiku põhjal saadud valemi järgi  $y = 0,0193x + 0,00004$  arvutatakse saadud kontsentratsioon:

$$C = \frac{0,077 - 0,00004}{0,0193} = 4,0 \text{ µg/ml}$$

Tabel 4.7 Vesiniksulfiidi sisekontroll kontsentratsiooniga 6 µg/ml

<b>C</b>	<b>1. seeria</b>	<b>2. seeria</b>	<b>3. seeria</b>	<b>4. seeria</b>	<b>5. seeria</b>	<b>ABS<sub>kesk.</sub></b>
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6,0	0,112	0,120	0,120	0,115	0,114	0,116

Kalibreerimisgraafiku põhjal saadud valemi järgi  $y = 0,0193x + 0,00004$  arvutatakse saadud kontsentratsioon:

$$C = \frac{0,116 - 0,00004}{0,0193} = 6,0 \text{ µg/ml}$$

Saadud sisekontrolli tulemused tõestavad meetodika sobivust ja analüüsi tulemuste õigsust.

#### **4.1.2 X-kaardi koostamine**

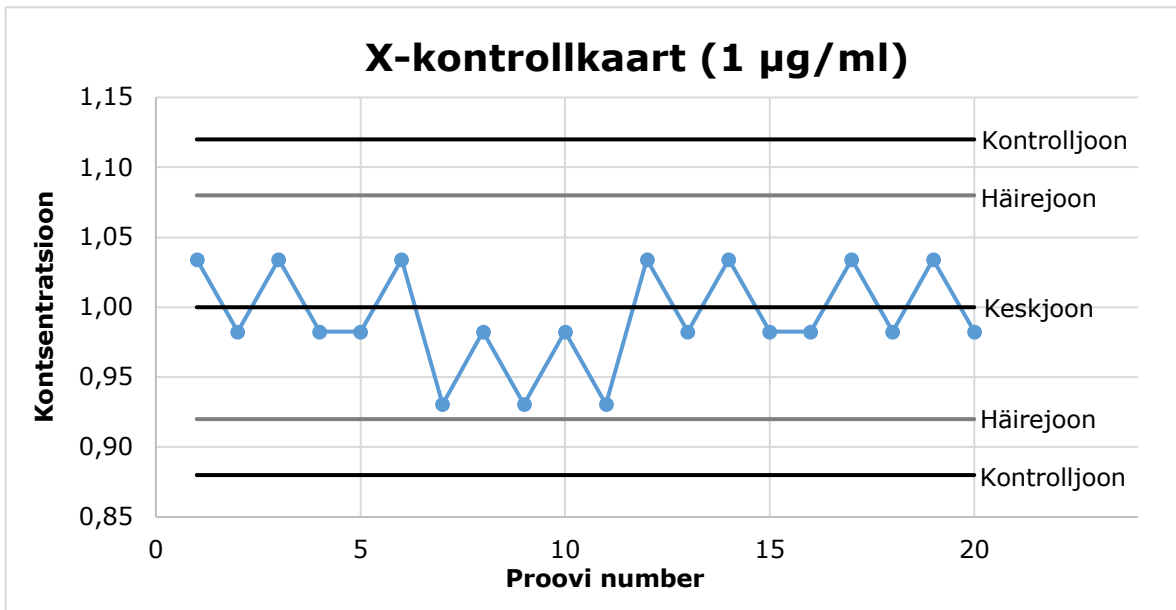
X-kaartide koostamiseks on vaja vähemalt 20 uuritava kontsentratsiooni kontrollväärtust, seetõttu valmistatakse 4 seeriat 5 soovitud kontsentratsiooniga (1, 4, 6 µg/ml) lahuseid. Lahuseid uuritakse spektrofotomeetril lainepikkusel 670 nm ja 10 mm küvetiga. Saadud andmete põhjal koostatakse tabelid ja X-kaardid.

Tabel 4.8 Andmed vesiniksulfiidi kontsentratsiooni 1,0 µg/ml X-kaardi koostamiseks

<b>Proovi number</b>	<b>ABS</b>	<b>C</b>
1	0,020	1,0
2	0,019	1,0
3	0,020	1,0
4	0,019	1,0
5	0,019	1,0
6	0,020	1,0
7	0,018	0,9
8	0,019	1,0
9	0,018	0,9
10	0,019	1,0
11	0,018	0,9
12	0,020	1,0
13	0,019	1,0
14	0,020	1,0
15	0,019	1,0
16	0,019	1,0
17	0,020	1,0
18	0,019	1,0
19	0,020	1,0
20	0,019	1,0

Tabel 4.9 Andmed vesiniksulfiidi kontsentratsiooni 1,0 µg/ml X-kaardi koostamiseks

Proovi number	C	Mõõte-tulemuste vahe	$\bar{X}_{\text{kesk.}}$	$\bar{X}_{\text{kesk.}} - 2S_{Rw}$	$\bar{X}_{\text{kesk.}} + 2S_{Rw}$	$\bar{X}_{\text{kesk.}} - 3S_{Rw}$	$\bar{X}_{\text{kesk.}} + 3S_{Rw}$
1	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
2	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
3	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
4	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
5	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
6	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
7	0,9	-0,100	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
8	1,0	0,100	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
9	0,9	-0,100	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
10	1,0	0,100	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
11	0,9	-0,100	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
12	1,0	0,100	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
13	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
14	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
15	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
16	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
17	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
18	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
19	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120
20	1,0	0,000	1,0	0,920	1,080	0,880	1,120



Joonis 4.3 X-kaart: ülemine ja alumine hoiatuspiir, ülemine ja alumine tegevuspiir 1 µg/ml lahuse jaoks

Statistiliste andmete hindamiseks kasutatakse standardhälvete analüüsi F-testi järgi, keskmiste väärtuste analüüsi T-kriteeriumi järgi ja puudujääkide analüüsi Romanovski kriteeriumi järgi.

Fisheri kriteeriumi ehk F-testi hindamiseks kasutatakse Fisheri kriteeriumi kriitilisi väärtusi (vt Lisa 3) usaldustasemel 95% ja vabadusastmeid 40. T-testi hindamiseks kasutatakse Studenti kriteeriumi kriitilisi väärtusi (vt Lisa 4) usaldustasemel 95% ja vabadusastmetega 40.

Saadud andmete põhjal on arvatud T-kriteerium, F-kriteerium ja Romanovski kriteerium. Tulemused on toodud tabelis 4.10.

Tabel 4.10 Keskmiste väärtuste hindamise analüüs T-kriteeriumi järgi; standardhälvete hindamise analüüs F-testi järgi; puudujääkide analüüs Romanovski kriteeriumi järgi

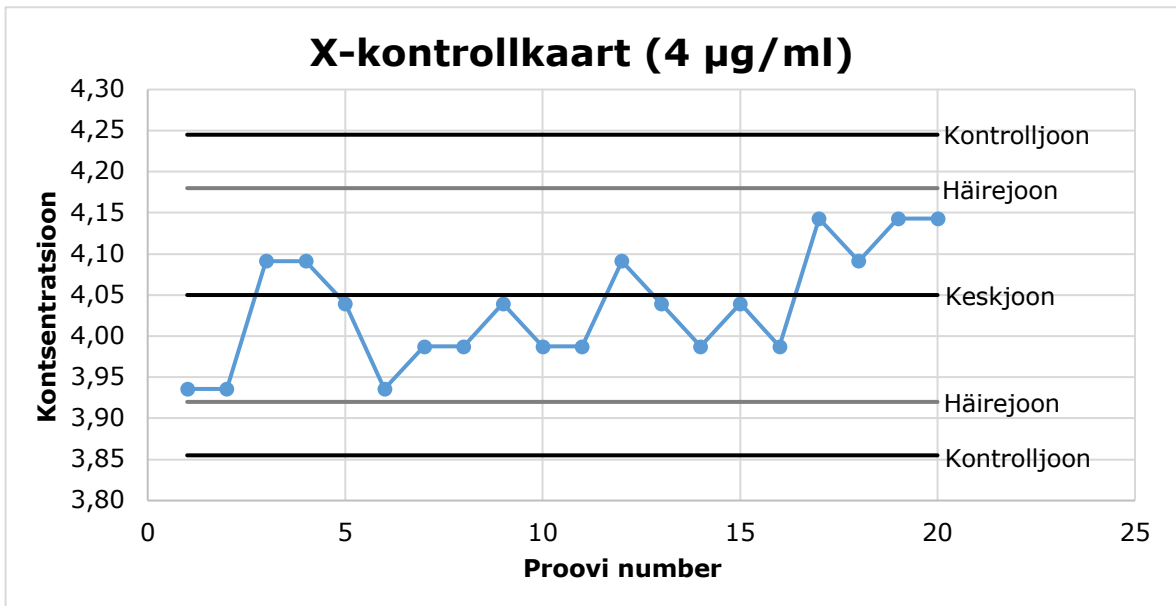
	Saadud kriteerium	Kriteerium tabelist	Kokkuvõte
<b>T-kriteerium</b>	0,59	2,02	Piire ei ole vaja korrigeerida
<b>F-kriteerium</b>	1,23	2,46	Piire ei ole vaja korrigeerida
<b>Romanovski kriteerium</b>	-1,15 ja 1,72	2,78	Väärtustel pole puudujääke

Tabel 4.11 Andmed vesiniksulfiidi kontsentratsiooni 4,0 µg/ml X-kaardi koostamiseks

<b>Proovi number</b>	<b>ABS</b>	<b>C</b>
1	0,076	3,9
2	0,076	3,9
3	0,079	4,1
4	0,079	4,1
5	0,078	4,0
6	0,076	3,9
7	0,077	4,0
8	0,077	4,0
9	0,078	4,0
10	0,077	4,0
11	0,077	4,0
12	0,079	4,1
13	0,078	4,0
14	0,077	4,0
15	0,078	4,0
16	0,077	4,0
17	0,080	4,1
18	0,079	4,1
19	0,080	4,1
20	0,080	4,1

Tabel 4.12 Andmed vesiniksulfiidi kontsentratsiooni 4,0 µg/ml X-kaardi koostamiseks

Proovi number	C	Mõõte-tulemuste vahe	$\bar{X}_{\text{kesk.}}$	$\bar{X}_{\text{kesk.}} - 2S_{\text{RW}}$	$\bar{X}_{\text{kesk.}} + 2S_{\text{RW}}$	$\bar{X}_{\text{kesk.}} - 3S_{\text{RW}}$	$\bar{X}_{\text{kesk.}} + 3S_{\text{RW}}$
1	3,9	0,000	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
2	3,9	0,000	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
3	4,1	-0,200	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
4	4,1	0,000	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
5	4,0	0,100	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
6	3,9	0,100	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
7	4,0	-0,100	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
8	4,0	0,000	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
9	4,0	0,000	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
10	4,0	0,000	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
11	4,0	0,000	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
12	4,1	0,100	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
13	4,0	0,100	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
14	4,0	0,000	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
15	4,0	0,000	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
16	4,0	0,000	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
17	4,1	0,100	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
18	4,1	0,000	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
19	4,1	0,000	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245
20	4,1	0,000	4,0	3,920	4,180	3,855	4,245



Joonis 4.4 X-kaart: ülemine ja alumine hoiatuspiir, ülemine ja alumine tegevuspiir 4 µg/ml lahuse jaoks

Saadud andmete põhjal on arvatud T-kriteerium, F-kriteerium ja Romanovski kriteerium. Tulemused on toodud tabelis 4.13.

Tabel 4.13 Keskmiste väärtuste hindamise analüüs T-kriteeriumi järgi; standardhälvete hindamise analüüs F-testi järgi; puudujääkide analüüs Romanovski kriteeriumi järgi

	Saadud kriteerium	Kriteerium tabelist	Kokkuvõte
<b>T-kriteerium</b>	0,73	2,02	Piire ei ole vaja korrigeerida
<b>F-kriteerium</b>	0,88	2,46	Piire ei ole vaja korrigeerida
<b>Romanovski kriteerium</b>	-1,57 ja 1,42	2,78	Väärtustel pole puudujääke

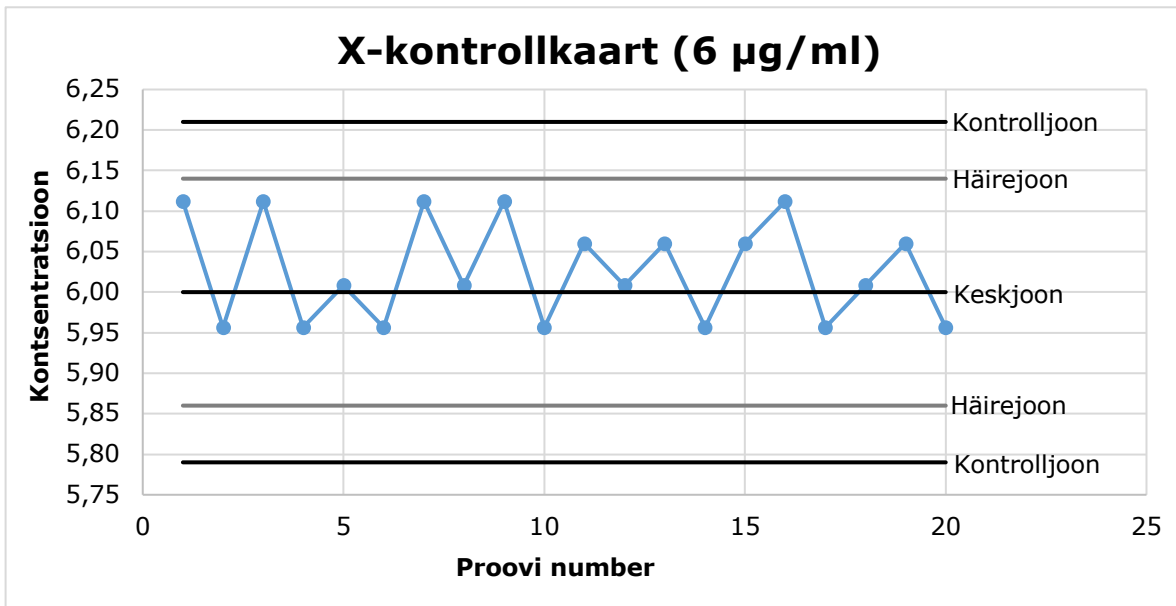


Tabel 4.14 Andmed vesiniksulfiidi kontsentratsiooni 6,0 µg/ml X-kaardi koostamiseks

<b>Proovi number</b>	<b>ABS</b>	<b>C</b>
1	0,118	6,1
2	0,115	6,0
3	0,118	6,1
4	0,115	6,0
5	0,116	6,0
6	0,115	6,0
7	0,118	6,1
8	0,116	6,0
9	0,118	6,1
10	0,115	6,0
11	0,117	6,1
12	0,116	6,0
13	0,117	6,1
14	0,115	6,0
15	0,117	6,1
16	0,118	6,1
17	0,115	6,0
18	0,116	6,0
19	0,117	6,1
20	0,115	6,0

Tabel 4.15 Andmed vesiniksulfiidi kontsentratsiooni 6,0 µg/ml X-kaardi koostamiseks

Proovi number	C	Mõõte-tulemuste vahe	$\bar{X}_{kesk.}$	$\bar{X}_{kesk.}-2S_{RW}$	$\bar{X}_{kesk.}+2S_{RW}$	$\bar{X}_{kesk.}-3S_{RW}$	$\bar{X}_{kesk.}+3S_{RW}$
1	6,1	0,000	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
2	6,0	-0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
3	6,1	0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
4	6,0	-0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
5	6,0	0,000	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
6	6,0	0,000	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
7	6,1	0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
8	6,0	-0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
9	6,1	0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
10	6,0	-0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
11	6,1	0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
12	6,0	-0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
13	6,1	0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
14	6,0	-0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
15	6,1	0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
16	6,1	0,000	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
17	6,0	-0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
18	6,0	0,000	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
19	6,1	0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210
20	6,0	-0,100	6,0	5,860	6,140	5,790	6,210



Joonis 4.5 X-kaart: ülemine ja alumine hoiatuspiir, ülemine ja alumine tegevuspiir 6 µg/ml lahuse jaoks

Saadud andmete põhjal on arvatud T-kriteerium, F-kriteerium ja Romanovski kriteerium. Tulemused on toodud tabelis 4.16.

Tabel 4.16 Keskmiste väärtuste hindamise analüüs T-kriteeriumi järgi; standardhälvete hindamise analüüs F-testi järgi; puudujääkide analüüs Romanovski kriteeriumi järgi

	Saadud kriteerium	Kriteerium tabelist	Kokkuvõte
<b>T-kriteerium</b>	1,22	2,02	Piire ei ole vaja korrigeerida
<b>F-kriteerium</b>	1,21	2,46	Piire ei ole vaja korrigeerida
<b>Romanovski kriteerium</b>	-1,35 ja 1,10	2,78	Väärtustel pole puudujääke

Pärast X-kaartide koostamist arvutatakse mõõtemääramatus. Määramatus arvutatakse juhuslike ja süstemaatiliste vigade põhjal. Juhuslik viga hinnatakse paralleelsete vesiniksulfiidi proovide põhjal õhus, mis võeti gaasigeneraatorijaamades GGJ-4 ja GGJ-5.

## Juhusliku vea arvutamine:

Tabel 4.17 Juhusliku vea arvutamine

Nº	Kuupäev	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> -X <sub>2</sub>	r%
1	21.10.2021	0,064	0,065	-0,001	2,34
2	28.10.2021	0,038	0,035	0,003	11,84
3	04.11.2021	0,116	0,112	0,004	5,17
4	05.11.2021	0,110	0,108	0,002	2,73
5	05.11.2021	0,060	0,059	0,001	2,50
6	10.11.2021	0,029	0,031	-0,002	10,34
7	11.11.2021	0,092	0,088	0,004	6,52
8	12.11.2021	0,087	0,083	0,004	6,90
9	12.11.2021	0,068	0,066	0,002	4,41
10	17.11.2021	0,007	0,007	0,000	0,00

Erinevuse (ulatus) keskmine väärtus on 5,28.

Standardhälve erinevus (ulatus) arvutatakse järgmise valemi abil:

$$u_r = S_{r\%} = \frac{r_{\% \text{kesk.}}}{1,128} = \frac{5,28}{1,128} = 4,68\%$$

Pärast standardhälbe arvutamist arvutatakse suhteline standardhälve. Selleks analüüsitakse erinevatel päevadel kontrollproove, mille vesiniksulfiidi sisaldus on 4 µg/ml. Saadud andmete põhjal koostatakse tabel (vt Tabel 4.18).

Tabel 4.18 Suhtelise standardhälbe arvutamine

Nº	Kuupäev	X <sub>n</sub>	X <sub>n</sub> -X <sub>kesk.</sub>	(X <sub>n</sub> -X <sub>kesk.</sub> ) <sup>2</sup>
1	01.11.2021	0,075	-0,003	0,0000073
2	02.11.2021	0,077	-0,001	0,0000005
3	03.11.2021	0,079	0,001	0,0000017
4	04.11.2021	0,076	-0,002	0,0000029
5	05.11.2021	0,078	0,000	0,0000001
6	08.11.2021	0,079	0,001	0,0000017
7	09.11.2021	0,078	0,000	0,0000001
8	10.11.2021	0,079	0,001	0,0000017
9	11.11.2021	0,076	-0,002	0,0000029
10	12.11.2021	0,080	0,002	0,0000053
<b>Keskvärtus</b>		0,078	0,000	0,0000024

Suhteline standardhälve arvutatakse järgmise valemi abil:

$$u_{Rw} = \frac{S_{Rw}}{X_{kesk.}} \times 100 = \frac{\sqrt{\frac{\sum(x_n - x_{kesk.})^2}{n-1}}}{x_{kesk.}} \times 100 = 2,11\%$$

Laiendatud mõõtemääramatus arvutatakse järgmise valemi abil:

$$U_c = \sqrt{u_r^2 + u_{Rw}^2} \times 2 = 10,26\%$$

### 4.1.3 R-kaardi koostamine

R-kaardi koostamiseks kasutatakse vesiniksulfiidi proovide paralleelmõõtmiste andmeid, mis koguti GGJ-4 ja GGJ-5 juures.

Tabel 4.19 Andmed R-kaardi koostamiseks

Nº	Kuupäev	a	b	r	c	r%
1	21.10.2021	0,064	0,065	-0,001	0,065	1,55
2	28.10.2021	0,038	0,035	0,003	0,037	8,22
3	04.11.2021	0,116	0,112	0,004	0,114	3,51
4	05.11.2021	0,110	0,108	0,002	0,109	1,83
5	05.11.2021	0,060	0,059	0,001	0,060	1,68
6	10.11.2021	0,029	0,031	-0,002	0,030	6,67
7	11.11.2021	0,092	0,088	0,004	0,090	4,44
8	12.11.2021	0,087	0,083	0,004	0,085	4,71
9	12.11.2021	0,068	0,066	0,002	0,067	2,99
10	17.11.2021	0,007	0,007	0,000	0,007	0,00

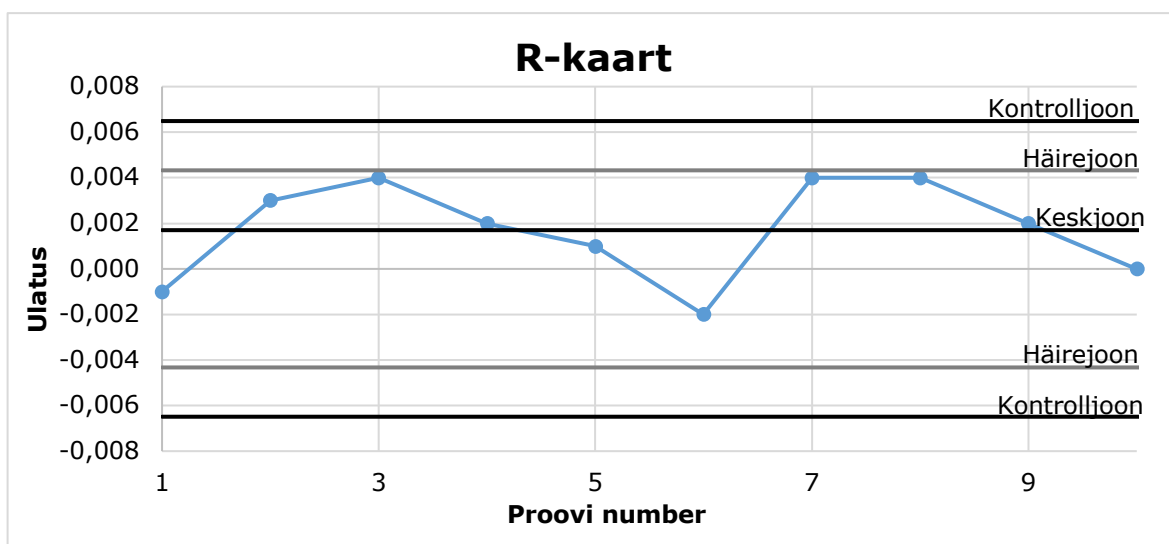
Tabel 4.20 R-kaardi koostamine (tegelikud väärtused)

Erinevuse (ulatus) standardhälve ( $S_{r\%}$ , %)	3,16
Erinevuste keskmine väärtus (ulatus) ( $r\%_{kesk.}$ , %)	3,56
Standardhälbe erinevus (ulatus) ( $S$ , ppm)	0,0022
Erinevuse keskvärtus (ppm)	0,0017

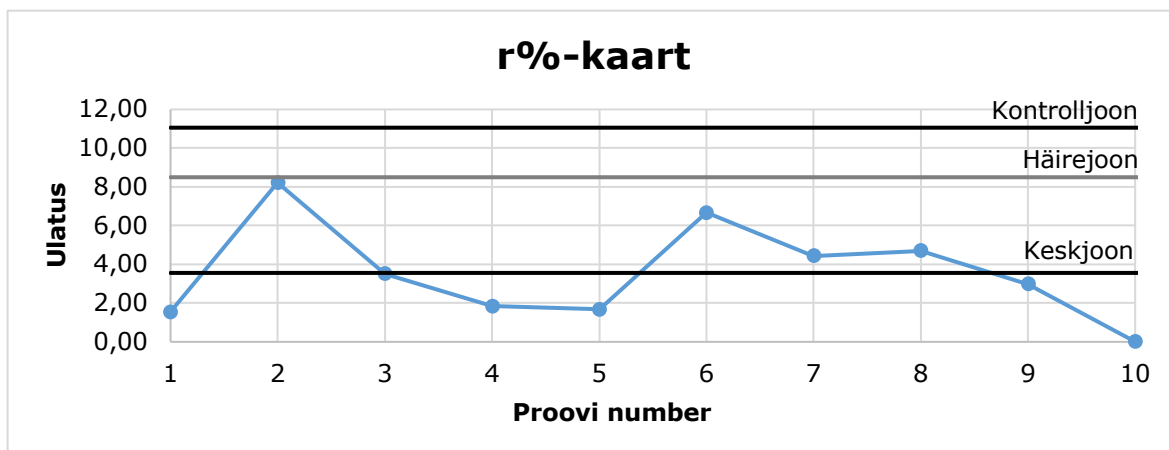
Tabel 4.21 R-kaardi koostamine (fikseeritud väärtused)

Keskmine	r% <sub>kesk.</sub>	2,833 ●%S <sub>rco</sub> nst	3,686 ●%S <sub>rco</sub> nst	2•S	0-2•S	3•S	0-3•S
0,0017	3,56	8,50	11,06	0,00433	-0,00433	0,00649	-0,00649
0,0017	3,56	8,50	11,06	0,00433	-0,00433	0,00649	-0,00649
0,0017	3,56	8,50	11,06	0,00433	-0,00433	0,00649	-0,00649
0,0017	3,56	8,50	11,06	0,00433	-0,00433	0,00649	-0,00649
0,0017	3,56	8,50	11,06	0,00433	-0,00433	0,00649	-0,00649
0,0017	3,56	8,50	11,06	0,00433	-0,00433	0,00649	-0,00649
0,0017	3,56	8,50	11,06	0,00433	-0,00433	0,00649	-0,00649
0,0017	3,56	8,50	11,06	0,00433	-0,00433	0,00649	-0,00649
0,0017	3,56	8,50	11,06	0,00433	-0,00433	0,00649	-0,00649
0,0017	3,56	8,50	11,06	0,00433	-0,00433	0,00649	-0,00649
0,0017	3,56	8,50	11,06	0,00433	-0,00433	0,00649	-0,00649

Saadud andmete põhjal koostatakse R- ja r%-kaardid (vt Joonised 4.6–4.7).



Joonis 4.6 R-kaart: ülemine ja alumine hoiatuspiir, ülemine ja alumine tegevuspiir



Joonis 4.7 r%-kaart: hoiatuspiir, tegevuspiir

Saadud R- ja r%-kaardid näitavad, et kõik punktid jäävad kontrollpiiridesse. Sellest võib järeldada, et kontrollpiirid ja joonistatud punktid on õigesti arvutatud.

**Metoodika valideerimise tulemused:**

Korrelatsioonikoefitsient $R^2$	<b>0,9995</b>
H <sub>2</sub> S kontsentratsiooni sisekontroll lahuses, µg/ml	<b>1; 4; 6</b>
Tundlikkus	<b>0,0193</b>
Avamispiir, µg/ml	<b>0,33</b>
Määramispiir, µg/ml	<b>0,99</b>
Suhteline standardhälve $u_r$ , %	<b>4,68</b>
Suhteline standardhälve $u_{RW}$ , %	<b>2,11</b>
Laiendatud mõõtemääramatus $U_c$ , %	<b>10,26</b>

## **4.2 Vesiniksulfiidi massikontsentratsiooni õhus määramise meetodi valideerimine automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil**

Vesiniksulfiidi massikontsentratsiooni õhus määramise meetodi valideerimine koosnes X- ja R-kaartide koostamises. Kaartide koostamine koosnes järgmistest protseduuridest:

- keskmiste väärtuste hindamise analüüs T-kriteeriumi järgi;
- standardhälvete hindamise analüüs F-testi järgi;
- puudujääkide analüüs Romanovski kriteeriumi järgi.

Kõik metoodika valideerimisega seotud arvutused tehti Exceli programmi abil.

### **4.2.1 X-kaardi koostamine**

X-kaardi koostamiseks on vaja vähemalt 20 kontrollväärtust, seepärast võetakse kahe päeva (21.10.2021 ja 28.10.2021) andmed ning koostatakse saadud andmete põhjal X-kaart.

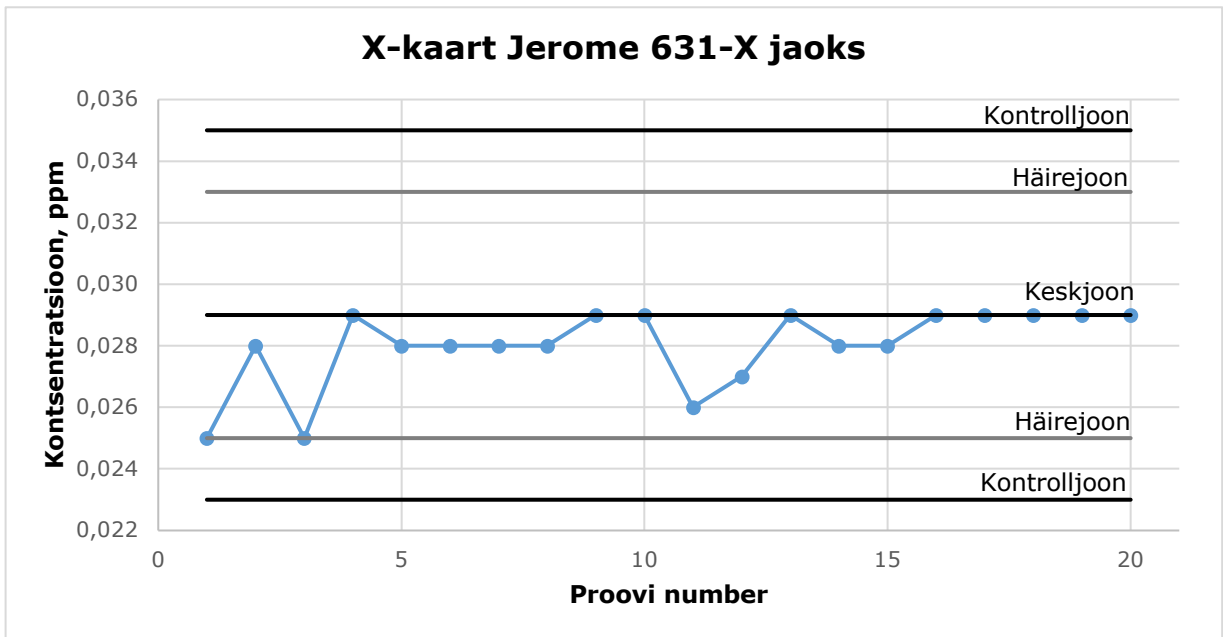
Tabel 4.22 X-kaardi koostamise andmed, mis on saadud 21.10.2021 ja 28.10.2021

<b>Proovi number</b>	<b>Mõõtmise tulemus (ppm)</b>	<b>Mõõtetulemuste vahe</b>
1	0,025	0,000
2	0,028	0,003
3	0,025	-0,003
4	0,029	0,004
5	0,028	-0,001
6	0,028	0,000
7	0,028	0,000
8	0,028	0,000
9	0,029	0,001
10	0,029	0,000
11	0,026	-0,003
12	0,027	0,001
13	0,029	0,002
14	0,028	-0,001
15	0,028	0,000
16	0,029	0,001
17	0,029	0,000
18	0,029	0,000
19	0,029	0,000
20	0,029	0,000



Tabel 4.23 X-kaardi koostamise andmed, mis on saadud 21.10.2021 ja 28.10.2021

<b>Proovi number</b>	<b>Mõõtmise tulemus (ppm)</b>	$X_{\text{kesk.}}$	$X_{\text{kesk.}} - 2S_{\text{Rw}}$	$X_{\text{kesk.}} + 2S_{\text{Rw}}$	$X_{\text{kesk.}} - 3S_{\text{Rw}}$	$X_{\text{kesk.}} + 3S_{\text{Rw}}$
1	0,025	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
2	0,028	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
3	0,025	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
4	0,029	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
5	0,028	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
6	0,028	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
7	0,028	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
8	0,028	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
9	0,029	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
10	0,029	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
11	0,026	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
12	0,027	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
13	0,029	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
14	0,028	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
15	0,028	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
16	0,029	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
17	0,029	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
18	0,029	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
19	0,029	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035
20	0,029	0,029	0,025	0,033	0,023	0,035



Joonis 4.8 X-kaart: ülemine ja alumine hoiatuspiir, ülemine ja alumine tegevuspiir vesiniksulfiidi massikontsentratsiooni tulemuste jaoks, mis on saadud automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil

Saadud andmete põhjal on arvatud T-kriteerium, F-kriteerium ja Romanovski kriteerium. Tulemused on toodud tabelis 4.24.

Tabel 4.24 Keskmiste väärtuste hindamise analüüs T-kriteeriumi järgi; standardhälvete hindamise analüüs F-testi järgi; puudujääkide analüüs Romanovski kriteeriumi järgi

	Saadud kriteerium	Kriteerium tabelist	Kokkuvõte
<b>T-kriteerium</b>	1,83	2,02	Piire ei ole vaja korrigeerida
<b>F-kriteerium</b>	2,38	2,46	Piire ei ole vaja korrigeerida
<b>Romanovski kriteerium</b>	-0,77 ja 2,31	2,78	Väärtustel pole puudujääke

#### 4.2.2 R-kaardi koostamine

R-kaardi koostamiseks kasutatakse vesiniksulfiidi proovide paralleelmõõtmiste andmeid, mis koguti GGJ-4 ja GGJ-5 juures.

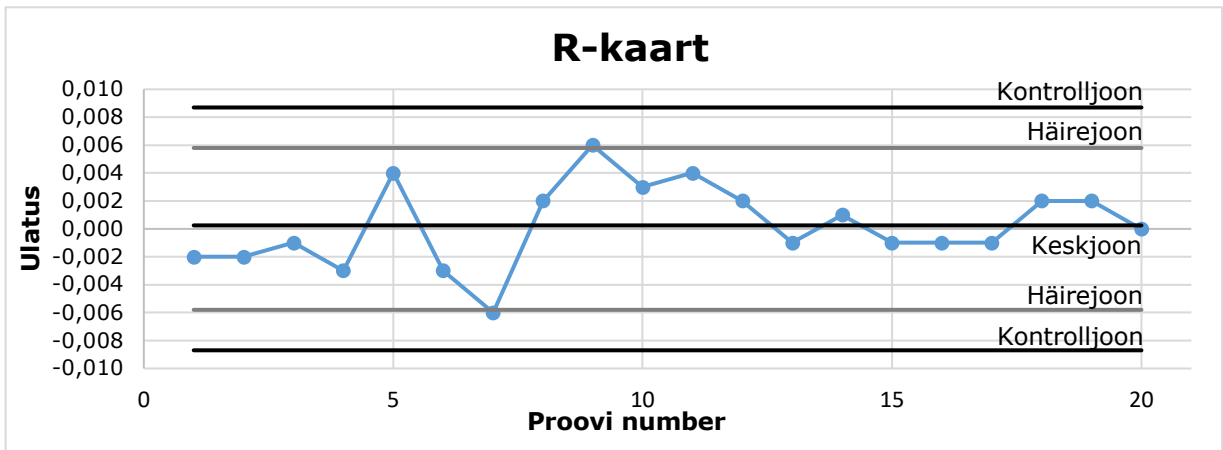
Tabel 4.25 Andmed R-kaardi koostamiseks

N <sup>o</sup>	Kuupäev	a	b	r	c	r%
1	20.01.2021	0,029	0,031	-0,002	0,030	6,67
2	20.01.2021	0,023	0,025	-0,002	0,024	8,33
3	01.06.2021	0,026	0,027	-0,001	0,027	3,77
4	01.06.2021	0,019	0,022	-0,003	0,021	14,63
5	18.06.2021	0,020	0,016	0,004	0,018	22,22
6	21.06.2021	0,051	0,054	-0,003	0,053	5,71
7	21.06.2021	0,028	0,034	-0,006	0,031	19,35
8	30.06.2021	0,015	0,013	0,002	0,014	14,29
9	30.06.2021	0,060	0,054	0,006	0,057	10,53
10	27.07.2021	0,027	0,024	0,003	0,026	11,76
11	28.07.2021	0,067	0,063	0,004	0,065	6,15
12	28.07.2021	0,028	0,026	0,002	0,027	7,41
13	28.07.2021	0,011	0,012	-0,001	0,012	8,70
14	28.07.2021	0,011	0,010	0,001	0,011	9,52
15	06.08.2021	0,012	0,013	-0,001	0,013	8,00
16	03.09.2021	0,011	0,012	-0,001	0,012	8,70
17	06.09.2021	0,020	0,021	-0,001	0,021	4,88
18	27.09.2021	0,030	0,028	0,002	0,029	6,90
19	21.10.2021	0,018	0,016	0,002	0,017	11,76
20	28.10.2021	0,046	0,046	0,000	0,046	0,00

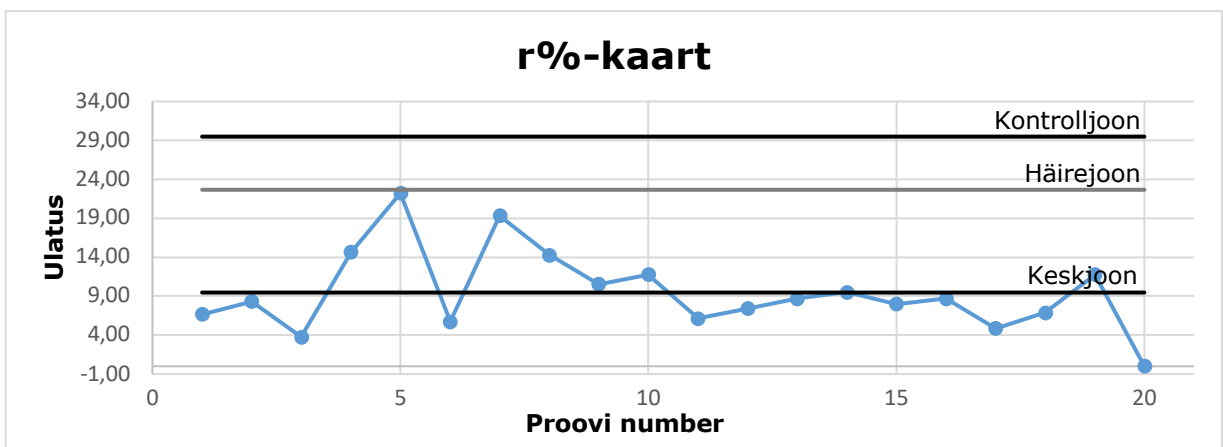
Tabel 4.26 R-kaardi koostamine (tegelikud väärtused)

Erinevuse standardhälve (ulatus) ( $S_{r\%,}$ %)	8,39
Erinevuste keskmine väärtus (ulatus) ( $r\%_{\text{kesk.}}$ %)	9,46
Standardhälbe erinevus (ulatus) (S, ppm)	0,0029
Erinevuse keskvärtus (ppm)	0,0003





Joonis 4.9 R-kaart: ülemine ja alumine hoiatuspiir, ülemine ja alumine tegevuspiir



Joonis 4.10 r%-kaart: hoiatuspiir, tegevuspiir

Saadud R- ja r%-kaardid näitavad, et kõik punktid jäävad kontrollpiiridesse. Sellest võib järeldada, et kontrollpiirid ja graafikule kantud punktid on õigesti arvutatud.

### 4.3 Kahe meetodite valideerimise tulemuste võrdlemine

Käesolevas lõputöös on teostatud vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide õhus määramise meetodite valideerimine fotomeetria ja automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil välisõhus.

Vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide määramise meetodit reageerides ammoniummolübdadiga fotomeetria abil ei ole ettevõttes VKG Oil tänaseni kasutatud. Praegu on ettevõttes VKG Oil kasutusel meetod vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide õhus määramiseks automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil.

Meetodeid võrreldi mitme kriteeriumi alusel: analüüsi ja seadmete maksumus; kasutusmugavus ja analüüsile kuluv aeg.

### 4.3.1 Majandusosa

Analüüsi maksumuse võrdlemiseks ülaltoodud meetodite järgi kasutasime Eesti Keskkonnauuringute Keskuse (EKUK) pakutavaid hindu.

Tabel 4.28 Õhuanalüüside hinnad alates 02.02.2020 [33]

Analüüsi number	Teenus	Hind, €	Käibemaks, €	Kokku, €
2.1	Väävelvesiniku analüüs portatiivse gaasianalüsaatoriga (H <sub>2</sub> S) (Jerome)	75,00	15,00	90,00
9.2	Väävelvesinik (H <sub>2</sub> S) (Fotomeetria)	20,00	4,00	24,00

Vesiniksulfiidi analüüs kaasaskantava gaasianalüsaatoriga Jerome 631-X läheb koos käibemaksuga maksuma 90 eurot. Vesiniksulfiidi fotomeetriline analüüs läheb koos käibemaksuga maksuma 24 eurot. Praegu ettevõttes kasutatava automaatse gaasianalüsaatoriga analüüs on 3,75 korda kallim kui fotomeetriline analüüs. Fotomeetriline analüüs on ettevõttele kindlasti kasulik, kuna see on 3,75 korda odavam kui praegu kasutatav analüüs automaatse gaasianalüsaatoriga Jerome 631-X.

Tabel 4.29 Peamiste seadmete maksumus

Fotomeetria kasutatav meetod			Meetod kasutades Jerome 631-X		
Jrk nr	Seadmed	Hind, €	Jrk nr	Seadmed	Hind, €
1	Analüütilised kaalud [41]	800,00	1	Automaatne gaasianalüsaator Jerome 631-X [29]	11493,00
2	Aspiraator Gilian 5000 [42]	1247,00	2	Testmoodul Z2600-0930 [44]	2037,00
3	Spektrofotomeeter Halo DB-20 [39]	4281,00	3	Kuivatuskapp [43]	1900,00
<b>Kokku: 6328,00</b>			<b>Kokku: 15430,00</b>		

Jerome 631-X-i kasutatava meetodi põhiseadmete maksumus on peaaegu 2,5 korda kallim kui fotomeetria kasutatava meetodi põhiseadmete maksumus. Kasutatavate seadmete hulga seisukohalt on parem kasutada automaatset gaasianalüsaatorit Jerome 631-X, kuna see meetod nõuab palju vähem seadmeid, kuid see seade ja selle jaoks vajalik testmoodul lähevad laborile kalliks maksuma ja kui seade katki läheb, peab kaua ootama, kuni USA-st uus tarnitakse.

Tabel 4.30 Reaktiivide maksumus

Fotomeetriat kasutav meetod			Meetod kasutades Jerome 631-X		
Jrk nr	Reaktiivid	Hind, €	Jrk nr	Reaktiivid	Hind, €
1	Kaaliumdivesinikfosfaat (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) [39]	40,35/kg	1	Veevaba kuivati (sinise indikaatoriga) [45]	32,15/kg
2	Ammooniummolübdaat ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ) [40]	154,00/250 g			
3	Väävelhape (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) [41]	30,00/L			
4	Askorbiinhape (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> ) [42]	34,95/500 g			
5	Naatriumhüdroksiid (NaOH) [43]	17,10/kg			
6	Vesinikkloriidhape (HCl) [44]	22,05/L			
<b>Kokku: 298,45</b>			<b>Kokku: 32,15</b>		

Fotomeetriliseks analüüsiks läheb vaja kuut reaktiivi, mis maksavad kokku 298,45 eurot, automaatse gaasianalüsaatoriga analüüsimiseks aga ainult veevaba kuivatusainet, mis maksab 32,15 eurot.

Majanduslikust aspektist on analüüs fotomeetria abil tulusam, kuna selle analüüsi summa läheb maksma kokku 6626,45 eurot, aga automaatse gaasianalüsaatoriga analüüs kokku 15462,15 eurot, mis on 2,5 korda kallim, kui analüüs fotomeetria abil.

#### 4.3.2 Analüüsiks vajalikud seadmed

Fotomeetriat kasutav meetod nõuab suurel hulgal seadmeid ja reaktiive, kuid neid reaktiive kasutatakse VKG Oil AS-is üsna sageli, mistõttu ei ole laboril selle meetodi pidev kasutamine keeruline. Selle meetodi jaoks vajalikke seadmeid kasutatakse ka selles ettevõttes, mistõttu ei ole laboril vaja osta spetsiaalselt selle meetodi jaoks uusi seadmeid, mida ettevõttes varem ei kasutatud.

**Reaktiivid:** kaaliumdivesinikfosfaat, ammooniummolübdaat, väävelhape, askorbiinhape, naatriumhüdroksiid, vesinikkloriidhape, destilleeritud vesi.

**Seadmed:** spektrofotomeeter, analüütilised kaalud, termomeeter, baromeeter, mõõtekolvid, mõõtesilinder, mõõtepipetid, aspiraator, poorse plaadi absorptsiooniseadmed, stopper, manomeeter.

Jerome 631-X automaatset gaasianalüsaatorit kasutav meetod nõuab palju vähem seadmeid kui fotomeetriat kasutav meetod, kuid see instrument on väga kallis, purunemise korral on seda raske hankida ja üsna raske parandada. Kuna seade on valmistatud ainult USA-s, siis seadme ootamiseks kulub 6 kuni 8 kuud. Ka Jerome 631-X vajab testimiseks testmoodulit, mis on samuti üsna kallis.

**Seadmed:** automaatne gaasianalüsaator Jerome 631-X, testmoodul Z2600-0930 (automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X testimiseks), metallist silinder toruga testmoodulile, Zero Air Filter, voolik testmooduli ühendamiseks automaatse gaasianalüsaatoriga, muunduri pinge 230 V kuni 100 V, kuivatuskapp, veevaba kuivati (sinise indikaatoriga).

### 4.3.3 Meetodite kasutusmugavus ja ajakulu

Fotomeetriat kasutav meetod on üsna lihtne ja ei nõua proovide kogumisel ja nende edasisel analüüsimisel mitme inimese osalemist. See analüüs võtab aega 2,5 tundi, kuid paralleelselt saab teha ka teisi analüüse.

Jerome 631-X meetodit on üsna lihtne kasutada, kuna vesiniksulfiidi analüüsiks on vaja vajutada vaid instrumendil nuppu „SAMPLE”. See analüüs nõuab kahe inimese osalemist, kuna seade on üsna raske ja laborandi mõlemad käed on hõivatud. Teine inimene kirjutab mõõtmistulemused üles, kuna seadmel puudub automaatmälu ja see ei salvesta saadud andmeid. See analüüs võtab aega 10 minutit: 8 minutit kogumispunktis ja 2 minutit ppm teisendamiseks mg/m<sup>3</sup>-ks.

### 4.3.4 Saadud tulemuste võrdlemine

Saadud tulemuste võrdlemiseks kasutati paralleelmõõtmiste ZETA kriteeriumi. [46]

ZETA kriteerium arvutatakse järgmise valemiga:

$$ZETA = \frac{X_1 - X_2}{\sqrt{(u_c(X_1))^2 + (u_c(X_2))^2}}$$

kus  $X_1, X_2$  – mõõtmistulemused esimese ja teise meetodiga;

$u_c(X_1)$  – tulemuse määramatus esimese meetodi järgi;

$u_c(X_2)$  – tulemuse määramatus teise meetodi järgi. [46]

Kõik ZETA kriteeriumiga seotud arvutused viidi läbi Exceli programmi abil.



Tabel 4.31 Andmed ZETA kriteeriumi arvutamiseks, kogutud GGJ-4

Näitur	04.11.21	04.11.21	21.10.21	17.11.21	17.10.21
	H <sub>2</sub> S õhus				
	mg/m <sup>3</sup>				
Jerome 631-X (X <sub>1</sub> )	0,137	0,137	0,080	0,013	0,009
Fotomeetria (X <sub>2</sub> )	0,116	0,112	0,064	0,006	0,007
X <sub>1</sub> -X <sub>2</sub>	0,021	0,025	0,016	0,007	0,002
n (loendatud proovide koguarv)	2	2	2	2	2
X <sub>kesk.</sub>	0,127	0,125	0,072	0,010	0,008
U <sub>c</sub> (X <sub>1</sub> )	0,0315	0,0315	0,0184	0,0030	0,0021
U <sub>c</sub> (X <sub>2</sub> )	0,0060	0,0057	0,0033	0,0003	0,0004
<b>ZETA</b>	<b>0,65</b>	<b>0,78</b>	<b>0,86</b>	<b>2,33</b>	<b>0,95</b>
Selgitus	Rahuldav	Rahuldav	Rahuldav	Küsitav	Rahuldav

Tabel 4.32 Andmed ZETA kriteeriumi arvutamiseks, kogutud GGJ-5

Näitur	28.10.21	10.11.21	11.11.21	12.11.21	12.11.21
	H <sub>2</sub> S õhus				
	mg/m <sup>3</sup>				
Jerome 631-X (X <sub>1</sub> )	0,067	0,125	0,106	0,076	0,094
Fotomeetria (X <sub>2</sub> )	0,038	0,112	0,092	0,068	0,087
X <sub>1</sub> -X <sub>2</sub>	0,029	0,013	0,014	0,008	0,007
n (loendatud proovide koguarv)	2	2	2	2	2
X <sub>kesk.</sub>	0,053	0,119	0,099	0,072	0,091
U <sub>c</sub> (X <sub>1</sub> )	0,0154	0,0288	0,0244	0,0175	0,0216
U <sub>c</sub> (X <sub>2</sub> )	0,0019	0,0057	0,0047	0,0035	0,0045
<b>ZETA</b>	<b>1,87</b>	<b>0,44</b>	<b>0,56</b>	<b>0,45</b>	<b>0,32</b>
Selgitus	Rahuldav	Rahuldav	Rahuldav	Rahuldav	Rahuldav

ZETA kriteeriumi hinnatakse järgmiselt:

- rahuldav, kui ZETA < 2;
- küsitav, kui 2 ≤ ZETA ≤ 3;
- mitterahuldav, kui ZETA > 3. [46]

Tabelites 4.31–4.32 toodud tulemuste põhjal võib järeldada, et peaaegu kõik kahe meetodiga saadud tulemused on samaväärsed ja rahuldavad. VKG Oili laboratoorium saab automaatset gaasianalüsaatorit Jerome 631-X kasutava meetodi asendada fotomeetrilise meetodiga, saades samal ajal sama kvaliteetsed tulemused tööpiirkonna õhus oleva vesiniksulfiidi mõõtmisel.

### 4.3.5 Järeldused

Valideeriti meetod vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide määramiseks fotomeetria abil. Koostati kalibreerimisgraafik. Hinnati lineaarsust, analüüsi jääke ja määrati tundlikkus. Viidi läbi määramatuse arvutus. Selle meetodi jaoks koostati X- ja R-kaardid, mille jaoks viidi läbi keskmiste väärtuste analüüs T-kriteeriumi järgi, standardhälbeta hinnangu analüüs F-testiga ja puudujääkide analüüs Romanovski kriteeriumi järgi.

Metoodika valideerimiseks kasutati automaatset gaasianalüsaatorit Jerome 631-X. Selle meetodi jaoks koostati X- ja R-kaardid. X- ja R-kaartide jaoks viidi läbi keskmiste väärtuste hindamise analüüs T-kriteeriumi järgi, standardhälbeta hindamise analüüs F-testi abil ja puudujääkide analüüs Romanovski kriteeriumi järgi.

Viidi läbi kahe meetodi võrdlus järgmiste kriteeriumide alusel: analüüsi ja seadmete maksumus; kasutusmugavus ja meetodi rakendamiseks kuluv aeg.

Tänapäeval kasutab VKG Oil meetodit automaatse gaasianalüsaatoriga Jerome 631-X. Selle puudused:

- automaatse gaasianalüsaatori maksumus on alates 11492,70 eurost kuni 13464,20 euroni (olenevalt seadme enda konfiguratsioonist);
- ühe analüüsi maksumus on 75 eurot (koos käibemaksuga 90 eurot);
- nõuab kahe inimese osalemist.

Autori pakutud meetodit saab ettevõtte kasutada alternatiivina vesiniksulfiidi kontsentratsiooni määramiseks õhus. Selle eelised:

- kõik meetodi jaoks vajalikud seadmed on ettevõttes juba kasutusel ja seadmete eraldi ostmine pole vajalik;
- ühe analüüsi maksumus on 20 eurot (koos käibemaksuga 24 eurot), mis on 3,75 korda odavam kui automaatset gaasianalüsaatorit kasutav meetod;
- ei nõua mitme inimese osalemist;
- selle analüüsi käitamise ajal saate paralleelselt käitada ka muid analüüse.

Tulemuste võrdlus ZETA kriteeriumi kasutavate meetoditega viitab sellele, et saadud andmed on samaväärsed ja rahuldavad. Seetõttu saab VKG Oil vajadusel kasutada fotomeetrilist meetodit vesiniksulfiidi kontsentratsiooni määramiseks tööpiirkonna õhus.

## KOKKUVÕTE

Lõputöö teema on „Vesiniksulfiidi massikontsentratsioonide õhus määramise meetodite valideerimine fotomeetria ja automaatse gaasianalüsaatori Jerome 631-X abil ning nende võrdlemine”.

Põlevkivi- ja keemiatööstuse tegevuse tulemusena eraldub ümbritsevasse õhku vesiniksulfiid, millega kaasneb lisaks ebameeldivale lõhnale ka surmaoht kõrge kontsentratsiooni korral õhus. Seetõttu on vaja pidevalt jälgida vesiniksulfiidi sisaldust õhus, mis viitab lõputöö asjakohasusele. Viru Keemia Grupp (VKG) teostab kontrolli automaatse gaasianalüsaatoriga Jerome 631-X meetodil.

Selle lõputöö eesmärk oli pakkuda välja alternatiivne meetod, mis oleks odavam ja annaks samaväärseid tulemusi, valideerida mõlemat meetodit ja võrrelda neid.

Uurides olemasolevaid meetodeid vesiniksulfiidi kontsentratsiooni määramiseks õhus, valis autor alternatiivseks meetodiks fotomeetria. Valik tehti selliste kriteeriumide järgi, nagu reaktiivide hind, VKG Oili tehases juba kasutusel olevad seadmed ja analüüsi tegemiseks kuluv aeg.

Mõlemad meetodid valideeriti ja meetodeid võrreldi selliste kriteeriumide alusel nagu: analüüsi ja seadmete maksumus; kasutusmugavus ja meetodi rakendamiseks kuluv aeg. Kahe meetodiga saadud tulemusi võrreldi ka ZETA kriteeriumi abil. Koostatud X- ja R-kaardid näitavad meetodite stabiilsust ja analüüsi kvaliteeti.

ZETA kriteeriumi kasutatavate meetodite tulemuste võrdlus näitab, et saadud andmed on samaväärsed ja rahuldavad. Seetõttu saab VKG Oil vajadusel kasutusele võtta ja kasutada fotomeetrilist meetodit vesiniksulfiidi kontsentratsiooni määramiseks tööpiirkonna õhus.

Käesoleva lõputöö praktilisus seisneb selles, et Viru Keemia Grupi ettevõttes on võimalik juurutada autori poolt välja pakutud alternatiivset meetodit H<sub>2</sub>S määramiseks õhus.

## SUMMARY

The topic of this graduation thesis is: „Validation and comparison of methods for determining the mass concentrations of hydrogen sulphide in air using photometry and the Jerome 631-X automatic gas analyzer“.

As a result of the activities of the oil shale and chemical industries, hydrogen sulfide is released into the surrounding air, which entails not only an unpleasant odor, but also the danger of death at high concentrations in the air. Therefore, we need constant monitoring of the content of hydrogen sulfide in the air, which indicates the relevance of the thesis. Viru Keemia Grupp carries out the control using the method with automatic gas analyzer Jerome 631-X.

The purpose of this thesis was to propose an alternative method that would be cheaper and would show equivalent results, validate both methods and compare them.

The practicality of this thesis lies in the fact that the alternative method proposed by the author for determining H<sub>2</sub>S in the air can be implemented at the Viru Keemia Grupp enterprise.

When studying existing methods for determining the concentration of hydrogen sulfide in the air, the author chose as an alternative method using photometry. The choice was made according to such criteria as the price of reagents, equipment that is already in use at the VKG Oil, and the time it takes to complete the analysis.

Validations of both methods were carried out and a comparison of methods was also carried out according to criteria such as: cost of analysis and equipment; ease of use and the amount of time spent to execute the method. The results obtained by two methods were also compared using the ZETA criterion. Compiled X- and R-maps show the stability of the methods and the quality of the analysis.

Comparison of the results of the methods using the ZETA criterion indicates that the data obtained are equivalent and satisfactory. Therefore, if necessary, VKG Oil can introduce and use a method using photometry to determine the concentration of hydrogen sulfide in the air of the working area.

## KASUTATUD KIRJANDUS

1. Metoodika väljatöötamine ja rakendamine välisõhuseisundi ning lapseea astma ja teise allergiahaiguste vaheliste seoste leidmiseks põlevkivitööstusest mõjutavad aladel – METRAK. [WWW] [https://www.vkg.ee/wp-content/uploads/2020/03/metrak\\_lopparuanne.pdf](https://www.vkg.ee/wp-content/uploads/2020/03/metrak_lopparuanne.pdf) (16.05.2022).
2. Vesiniksulfiidi ohutuskaart. [WWW] [https://www.linde-gas.ee/et/images/Vesiniksulfiid\\_2.0\\_EE\\_tcm607-454132.pdf](https://www.linde-gas.ee/et/images/Vesiniksulfiid_2.0_EE_tcm607-454132.pdf) (16.05.2022).
3. Atmospheric chemistry, World Health Organization. Geneva, 1981.
4. H<sub>2</sub>S The Killer. [WWW] <https://open.alberta.ca/dataset/25186bce-3a0d-4712-89ca-64d8080125cb/resource/2434ed15-e8b3-461b-b27a-8ae6d9158ecb/download/whs-pub-ch026.pdf> (16.05.22).
5. Environmental Fate/Exposure Summary. [WWW] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydrogen-sulfide#section=Environmental-Fate-Exposure-Summary> (16.05.2022).
6. Kesanurm, K., Maasikmets, M., Teinemaa, E., Saare, K., Paju, M., Vainumäe, K., Arumäe, T., Heinsoo, A., Saidla, M.-E., Kimmel, V. Välisõhu kvaliteedi, lõhnahäiringu ning saasteainete heitkoguste hindamine Kohtla-Järve linnas Järve linnaosa piirkonnas. Tallinn, 2016.
7. Eesti keskkonnaseire, 2013.
8. Eesti keskkonnaseire, 2011-2015.
9. Eesti välisõhu kvaliteet. [WWW] <http://airviro.klab.ee> (16.05.2022).
10. Sihtmäe, M., Juganson, K. Välisõhu mitteesmatähtsate saasteainete piirnormide uue konseptsiooni välja töötamine.
11. Clear Air. [WWW] [https://ec.europa.eu/environment/air/index\\_en.htm](https://ec.europa.eu/environment/air/index_en.htm) (16.05.2022).
12. Euroopa parlamendi ja nõukogu direktiiv 2008/50/EÜ, 21. mai 2008, välisõhu kvaliteedi ja Euroopa õhu puhtanaks muutmise kohta. [WWW] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ET/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050&from=EN> (16.05.2022).
13. Atmosfääriõhu kaitse seadus. [WWW] <https://www.riigiteataja.ee/akt/122122018007?leiaKehtiv> (16.05.2022).

14. Õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtused, õhukvaliteedi muud piinormid ning õhukvaliteedi hindamispiirid. [WWW] <https://www.riigiteataja.ee/akt/106032019012?leiaKehtiv> (16.05.2022).
15. Õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtused, teavitamis- ja häiretasemed ning kriitilised tasemed. [WWW] [https://www.riigiteataja.ee/akt/1060/3201/9012/KKM\\_m8\\_lisa1.pdf#](https://www.riigiteataja.ee/akt/1060/3201/9012/KKM_m8_lisa1.pdf#) (16.05.2022).
16. Vabariigi Valitsuse 18. septembri 2001. a määruse nr 293 „Töökeskkonna keemiliste ohutegurite piinormid“ muutmine. [WWW] <https://www.riigiteataja.ee/akt/12872786> (16.05.2022).
17. Välisõhu kvaliteet ja seire. [WWW] <https://envir.ee/keskkonnakasutus/valisohk/valisohu-kvaliteet-ja-seire> (16.05.2022).
18. Õhukvaliteedi hindamise kord. [WWW] <https://www.riigiteataja.ee/akt/129122016062> (16.05.2022).
19. Методика выполнения измерений массовой концентрации сероводорода в источниках загрязнения атмосферы фотоколориметрическим методом с отбором проб в поглатители Рихтера. [WWW] <https://standartgost.ru/g/M-1> (16.05.2022).
20. Детекторы в газовой хроматографии. [WWW] <https://chemister.ru/Chemie/GC-detectors.htm> (16.05.22).
21. Измерение массовых концентраций дигидросульфида (сероводорода) в воздухе рабочей зоны по реакции с молибдатом аммония методом фотометрии. [WWW] <https://docs.cntd.ru/document/1200074732> (16.05.2022).
22. Instrumentaalanalüüsi praktikumi juhend. [WWW] [http://www.chem.ttu.ee/files/yka/instrumentaalanalüüs/K2016/praktikum/SFM\\_juhend\\_2016.pdf](http://www.chem.ttu.ee/files/yka/instrumentaalanalüüs/K2016/praktikum/SFM_juhend_2016.pdf) (16.05.2022).
23. Laboratory equipment – spectrophotometers. [WWW] <https://www.munrosscientific.co.uk/spectrophotometers> (16.05.2022).
24. Dynamica – UV/Visible Double Beam Spectrophotometer | Halo DB-20/DB-20S. [WWW] <https://www.medicalsearch.com.au/uv-visible-double-beam-spectrophotometer-halo-db-20-db-20s/p/175420> (16.05.2022).
25. Harris, D. C. Quantitative chemical analysis. New York, 2010.
26. Методика VKG OIL AS. Определение концентрации сероводорода H<sub>2</sub>S в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и эмиссионных газах автоматическим газоанализатором Jerome 631-X.

27. Jerome 631-X Gold Film Hydrogen Sulfide Analyzer. [WWW] <https://store.brookfieldengineering.com/jerome-631-x-gold-film-hydrogen-sulfide-analyzer/> (15.05.2022).
28. Валидация аналитических методик. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Санкт-Петербург, 2016.
29. Meetodikate valideerimine. [WWW] <http://tera.chem.ut.ee/~ivo/metro/Valideerimine.pdf> (16.05.2022).
30. Selectivity and identity confirmation. [WWW] [https://sisu.ut.ee/lcms\\_method\\_validation/2-selectivity](https://sisu.ut.ee/lcms_method_validation/2-selectivity) (16.05.2022).
31. Ховинд, Х., Магнуссон, Б., Крайселл, М., Лунд, У., Мякинен, И. Внутренний контроль качества – руководство для химических лабораторий. Норвегия, 2011.
32. OILj.LAB/32 Процедура внутреннего контроля качества.
33. Eesti keskkonnauuringute keskus OÜ. Õhuanalüüside hinnad alates 02.02.2020. [WWW] <https://www.klab.ee/wp-content/uploads/2020/06/6huanalyyside-hinnad-2020.pdf> (16.05.2022).
34. KERN ABS/ABJ Analüütiline laborikaal. [WWW] <http://kaalumaja.ee/toode/kern-abs-abj-analuutiline-laborikaal/> (16.05.2022).
35. Gilian 5000 Air Sampling Pump. [WWW] <https://www.sensidyne.com/shop/gilian-5000-air-sampling-pump.php> (16.05.2022).
36. UV/Visible Double Beam Spectrophotometer. [WWW] <https://www.indiamart.com/proddetail/uv-visible-double-beam-spectrophotometer-4246415955.html> (16.05.2022).
37. Jerome Functional Test Module, 30 ppb, 115V. [WWW] <https://store.brookfieldengineering.com.au/products/jeromefunctional-test-module-115v> (16.05.2022).
38. Memmert UFE 500 Sterilizer Laboratory Oven. [WWW] <https://picclick.com/Memmert-UFE-500-Sterilizer-Laboratory-Oven-324867683010.html> (16.05.2022).
39. Potassium dihydrogen phosphate, 1 kg. [WWW] <https://www.carlroth.com/com/en/a-to-z/potassium-dihydrogen-phosphate/p/p018.2> (16.05.2022).
40. Ammonium heptamolybdate tetrahydrate (ammonium molybdate) powder extra pure, 250 g. [WWW] <https://www.analytics-shop.com/gb/mc1011810250-gb.html> (16.05.2022).

41. Sulphuric acid, 1 l, glass. [WWW] <https://www.carlroth.com/com/en/a-to-z/sulphuric-acid/p/9316.1> (16.05.2022).
42. L(+)-Ascorbic acid, 500 g. [WWW] <https://www.carlroth.com/com/en/vitamine/l%28%2B%29-ascorbic-acid/p/3525.3> (16.05.2022).
43. Sodium hydroxide, 1 kg. [WWW] <https://www.carlroth.com/com/en/non-renewable-desiccants/sodium-hydroxide/p/9356.1> (16.05.2022).
44. Hydrochloric acid, 1 l, glass. [WWW] <https://www.carlroth.com/com/en/lewis-acids/hydrochloric-acid/p/9277.1> (16.05.2022).
45. Silica gel blue, 1 kg. [WWW] <https://www.carlroth.com/com/en/silica-gels-with-colour-indicator/silica-gel-blue/p/2440.2> (16.05.2022).
46. OILj.LAB/35 Процедура оценки межлабораторных сравнительных испытаний.
47. Koel, M., Kaljurand, M. Usaldusväärsed mõõtmised keemias. Tallinn, 2020.
48. Meetodite ja metoodikate omadusi iseloomustavad parameetrid. [WWW] [http://tera.chem.ut.ee/~ivo/ak1/metoodika\\_parameetrid.pdf](http://tera.chem.ut.ee/~ivo/ak1/metoodika_parameetrid.pdf) (16.05.2022).



# LISAD

## Lisa 1 Vesiniksulfiidi ohutuskaart

Making our world more productive



### OHUTUSKAART Vesiniksulfiid

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013  
000010021749  
Viimase parandamise  
1/31  
kuupäev: 25.05.2020

Variant: 2.0

SDS

nr.:

#### 1. JAGU: Aine/segude ning äriühingu/ettevõtja identifitseerimine

##### 1.1 Tootetähis

**Toote nimi:** Vesiniksulfiid

**Kauba nimetus:** Hydrogen sulphide 1.8 Chemical; Hydrogen sulphide 2.5

##### Täiendav identifitseerimine

**Keemiline nimetus:** Vesiniksulfiid  
**Keemiline valem:** H<sub>2</sub>S  
**Indeks nr.** 016-001-00-4  
**CAS nr** 7783-06-4  
**EÜ nr** 231-977-3  
**REACH registreerimisnumber** 01-2119445737-29

##### 1.2 Aine või segu asjaomased kindlaksmääratud kasutusalaad ning kasutusalaad, mida ei soovitata

**Kindlaksmääratud kasutusalaad:** Tööstuslik ja professionaalne. Enne kasutusele võtmist viia läbi riskianalüüs.

Kasutamine elektroonikakomponentide tootmiseks. Kasutamine metallitöötlemises. Gaasi kasutamine lõhnaainena teises gaasis (nt LPG (veeldatud naftagaas)). Gaasi kasutamine üksi või segudes analüüsiseadmete kalibreerimiseks. Gaasi kasutamine toormena keemilistes protsessides.

**Mittesoovitavad kasutusalaad** Tarbijale.

##### 1.3 Andmed ohutuskaardi tarnija kohta

###### Tarnija

AS Linde Gas  
Valukoja 8  
11415 TALLINN Eesti

**Telefon:** +3726504500

**E-post:** [sds.ren@linde.com](mailto:sds.ren@linde.com)

**1.4 Hädaabitelefoni number:** Mürgistusteabekeskus, Terviseamet: tel. 16662, (24h)

#### 2. JAGU: Ohtude identifitseerimine

##### 2.1 Aine või segu klassifitseerimine

**Klassifitseerimine vastavalt parandatud määrusele (EÜ) 1272/2008.**

## Füüsikalised Ohud

Tuleohtlik gaas

1. kategooria

H220: Eriti tuleohtlik gaas.

Making our world more productive



## OHUTUSKAART Vesiniksulfiid

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013

000010021749

Viimase parandamise 25.05.2020

2/31

kuupäev:

Variant: 2.0

SDS

nr.:

Rõhu all gaasid

Vedelgaas

H280: Sisaldab rõhu all olevat gaasi, kuumenemisel  
Võib plahvatada.

### Terviseohud

Akuutne toksilisus (Sissehingamine - 2. kategooria  
Gaas)

H330: Sissehingamisel surmav.

Toksilisus Ühele Sihtorganile  
Ühekordse Kokkupuute Järel

3. kategooria

H335: Võib põhjustada hingamisteede ärritust.

### Keskkonnaohud

Ägedad ohud veekeskkonnale

1. kategooria

H400: Väga mürgine veeorganismidele.

## 2.2 Märgistuselemendid

**Sisaldab:** Vesiniksulfiid



**Tunnussõna:** Ettevaatust

### OHULAUSED:

H220: Eriti tuleohtlik gaas.

H280: Sisaldab rõhu all olevat gaasi, kuumenemisel võib plahvatada.

H330: Sissehingamisel surmav.

H335: Võib põhjustada hingamisteede ärritust.

H400: Väga mürgine veeorganismidele.

### HOIATUSLAUSED

#### Üldine

Puudub.

#### Vältimine:

P210: Hoida eemal soojusallikast, kuumadest pindadest, sädemetest,  
leekidest ja muudest süüteallikatest. Mitte suitsetada.

P260: Gaasi/auru mitte sisse hingata.

P273: Vältida sattumist keskkonda.

#### Vastus:

P304+P340+P315: SISSEHINGAMISE KORRAL: toimetada isik värske õhu kätte  
ja hoida asendis, mis võimaldab kergesti hingata. Pöörduda viivitamata arsti  
poole.

P377: Lekkiva gaasi põlemise korral mitte kustuda, välja arvatud juhul, kui  
leket on võimalik ohutult peatada.

P381: Lekke korral eemaldada kõik süüteallikad.



**OHUTUSKAART**  
**Vesiniksulfiid**

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013 Variant: 2.0 SDS nr.:  
000010021749  
Viimase parandamise 25.05.2020  
3/31  
kuupäev:

**Hoidmine:** P403: Hoida hästi ventileeritavas kohas.  
P405: Hoida lukustatult.

**Jäätmekäitlus:** Puudub.

**2.3 Muud ohud** Kokkupuude auruva vedelikuga võib põhjustada külmetuse või naha külmumise.

**3. JAGU: Koostis/teave koostisainete kohta**

**3.1 Ained**

**Keemiline nimetus** Vesiniksulfiid  
**Indeks nr.:** 016-001-00-4  
**CAS nr:** 7783-06-4  
**EÜ nr:** 231-977-3  
**REACH registreerimisnumber:** 01-2119445737-29  
**Puhtus:** 100%  
Aine puhtust kasutatakse selles jaos ainult klassifitseerimiseks ja see ei esinda tarnitud aine tegelikku puhtust, mistõttu tuleb uurida teisi dokumente.  
**Kauba nimetus:** Hydrogen sulphide 1.8 Chemical; Hydrogen sulphide 2.5

Keemiline nimetus	Keemiline valem	Kontsentratsioon	CAS nr	REACH registreerimisnumber	Korrutustegur:	Märkused
Vesiniksulfiid	H <sub>2</sub> S	100%	7783-06-4	01-2119445737-29	Mürgisus veeorganismidele	#

Komponentide kontsentratsioonid ohutuskaardi pealkirjas (toote nimi on toodud lehekülje üks ja punktis 3.2) on esitatud moolides regulatiivsete nõuete tõttu. Kõik kontsentratsioonid on esitatud nominaalväärtustena.

# # Sellel ainel on töökoha piirnorm(id).

PBT: püsiv, bioakumulatiivne ja toksiline aine.

vPvB: väga püsiv ja väga bioakumulatiivne aine.

**H. JAGU: Esmaabimeetmed**

**Üldine:** Ohver viia ohualt eemale, kandes autonoomset hingamisaparaati. Hoida ohver soojas ja puhkeasendis. Kutsuda arst. Hingamise peatumisel teha kunstlikku hingamist.

**4.1 Esmaabimeetmete kirjeldus**

**Sissehingamine:** Ohver viia eemale, kandes autonoomset hingamisaparaati. Hoida ohver soojas ja puhkeasendis. Kutsuda arst. Hingamise peatumisel teha kunstlikku hingamist.



## OHUTUSKAART Vesiniksulfiid

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013 Variant: 2.0 SDS nr.:  
000010021749  
Viimase parandamise 25.05.2020  
4/31  
kuupäev:

**Kokkupuude silmaga:** Loputage silmi otsekohe veega. Eemaldada kontaktläätsed, kui neid kasutatakse ja kui neid on kerge eemaldada. Loputada veel kord. Peske põhjalikult veega vähemalt 15 minutit. Kutsuge otsekohe arst. Kui arstiabi ei ole viivitamatult kättesaadav, peske veel 15 minutit.

**Kokkupuude Nahaga:** Kokkupuude auruva vedelikuga võib põhjustada külmetuse või naha külmumise.

**Neelamine:** Neelamist ei peeta tõenäoliseks.

**4.2 Olulisemad akuutsed ja põhjustada hilisemad sümptomid ning mõju:** Võib sissehingamisel olla surmav. Kokkupuude veeldunud gaasiga võib vigastuse (külmakahjustus) kiire auruva jahtumise tõttu. Kahjustab elundeid.

### 4.3 Märgede igasuguse vältimatu meditsiiniabi ja erikohtlemise vajalikkuse kohta

**Ohud:** Võib sissehingamisel olla surmav. Kokkupuude veeldunud gaasiga võib põhjustada vigastuse (külmakahjustus) kiire auruva jahtumise tõttu. Kahjustab elundeid.

**Käitlus:** Sulatada külmunud piirkonnad leige veega. Kannatada saanud piirkonda mitte hõõruda. Pöörduda viivitamata arsti poole. Pöörduda viivitamata arsto poole.

## H. JAGU: Tulekustutusmeetmed

**Üldised Tuleohud:** Kuumus võib panna mahutid plahvatama.

### 5.1 Tulekustutusvahendid

**Sobivad kestutusvahendid:** Kasutage veega pihustamist, et vähendada auru või muuta aurupilve liikumissuunda. Pihustatud vesi või vedu. Kuiv pulber. Vaht.

**Sobimatud kustutusvahendid:** Süsinikdioksiid.

### 5.2 Aine või seguga seotud erilised ohud:

Tulekahju või ülemäärane soojus võivad anda ohtlikke laguprodukte. Tulekahju või ülemäärane soojus võivad anda ohtlikke laguprodukte.

**Ohtlikud põlemisproduktid:** Termilise lagunemise tulemusel võivad moodustuda järgmised mürgised ja/või söövitavad aarded: Vääveldioksiid



**OHUTUSKAART**  
**Vesiniksulfiid**

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013 Variant: 2.0 SDS nr.:  
000010021749  
Viimase parandamise 25.05.2020  
5/31  
kuupäev:

**5.3 Nõuanded tuletoorjatele**  
**Spetsiaalsed tulekustutuse**  
**protseduurid:**

Tulekahju korral: leke peatada, kui seda on võimalik teha ohutult. Vee kasutamise tulemusel võivad moodustuda väga mürgised vesilahused. Hoidke äravoolanud vesi eemal kanalisatsioonist ja veeallikatest. Tammistage, et vett juhtida. Jätkata veega kastmist ohutus kauguses, kuni balloon on maha jahtunud. Kasutage tulekahju ohjamiseks tulekustuteid. Isoleerige tulekahju allikas või laske sellel lõpuni põleda.

**Tuletõrjajate**  
**erikaitsevahendid:**

Gaasikindel keemiakaitseriietus (1. tüüp) kombinatsioonis personaalse hingamisaparaadiga.  
Juhend: Kaitserõivad vedelate ja gaasiliste kemikaalide, sealhulgas vedelate aerosoolide ja tahkete osakeste eest. Funktsionaalsed nõuded gaasikindluste (1. tüüp) suhtes päästemeeskondade (ET) keemiliste kaitseühikondadele

**6. JAGU: Meetmed juhusliku sattumise korral keskkonda**

**6.1 Isikukaitsemeetmed,**  
**kaitsevahendid ja toimimine**  
**hädalukorras:**

Ala evakueerida. Kindlustage küllaldane ventilatsioon. Arvestage õhu võimaliku plahvatusohuga. Lekke korral eemaldada kõik süüteallikad. Jälgige eraldunud toote kontsentratsiooni. Vältida kogunemist kanalisatsiooni, keldritesse, šahtidesse vms kohta, kuhu kogunemine võib olla ohtlik. Kuni on kinnitatud, et ohtu ei ole, kasutada alale sisenedes hingamisaparaati. EN 137. Hingamisteede kaitsevahendid. Autonoomne avatud süsteemiga suruõhu-hingamisaparaat. Nõuded, katsetamine, märgistus.

**6.2 Keskkonnakaitse Meetmed:**

Vältida nii ohutult kui võimalik, lekkeid ja välja voolamist. Vähendada auru udu või vee piserdamisega. Hoidke äravoolanud vesi eemal kanalisatsioonist ja veeallikatest. Tammistage, et vett juhtida.

**6.3 Tõkestamis- ning**  
**puhastamise meetodid ja -**  
**Vahendid:**

Kindlustage küllaldane ventilatsioon. Kõrvaldage süttimisaööikad. Pesta kokku saanud seadmeid või lekkekohti suure koguse veega.

**6.4 Viited muudele jagudele:**

Vt 8. ja 13. jagu.



## OHUTUSKAART Vesiniksulfiid

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013 Variant: 2.0 SDS nr.:  
000010021749  
Viimase parandamise 25.05.2020  
6/31  
kuupäev:

### 7. JAGU: Käitlemine ja ladustamine

**7.1 Ohutu käitlemise tagamiseks vajalikud ettevaatusabinõud:** Survegaasidega peavad töötama ainult kogenud ja põhjalikult instrueeritud isikud. Ohutu kasutamise tagamiseks tutvuda enne käitlemist kasutusjuhendiga, Kasutage ainult täpselt soovitatud varustust, mis sobib sellele tootele, selle rõhule ja temperatuurile. Enne gaasi kasutamise alustamist ja kui süsteem ei ole olnud töökorras, puhuda süsteem läbi kuiva inertse gaasiga (nt heelium, lämmastik). Enne gaasi kasutamist eemaldada süsteemist õhk. Tuleohtlikke või Plahvatusohtlikke aineid sisaldanud või sisaldavad mahutid tuleb muuta inertseks vedela süsinikdioksiidiga. Hinnake õhu võimalikku plahvatusohtu ja sobivate, st plahvatuskindlate seadmete vajalikkust. Vältida staatilise elektri teket. Hoida eemal süttimisallikatest (sh. Staatilise elektri allikad). Teostage seadmete ja elektrivahendite elektiline maandamine, mis on kasutatavad plahvatusohtlikus atmosfääris. Mitte kasutada seadmeid, mis võivad tekitada sädemeid. Soovatakse ristpuhastuse ühendust mahuti ja regulaatori vahel. Liigne rõhk tuleb alandada läbi sobiva skraberri süsteemi. Lugege tarnija käitlemise eeskirju. Ainete tuleb käsitseda kooskõlas tööstusliku hügieeni ja ohutust käsitleva hea tavaga. Enne kasutamist veenduge, et kogu süsteem on kontrollitud (või tehakse seda regulaarselt) lekete suhtes. Kaitske mahuteid füüsiliste kahjustuste eest; ärge lohistage, veeretage, libistage või laske kukkuda. Ärge eemaldage ega rikkuge tarnija etikette mahuti sisu identifitseerimiseks. Mahutite teisaldamiseks isegi lühikese vahemaa taha kasutage sobivaid seadmeid, nt erinevaid käskäruksid, kahveltõstukit jm. Kinnitage ballooni alati püstasendis, sulgege kõik ventiilid, kui ei kasutata. Kindlustage küllaldane ventilatsioon. Vältida vee tagasivoolu ballooni. Vältida tagasivoolu ballooni. Vältige vee, happe ja leeliste tagasiimemist. Hoida ballooni hea õhutusega kohas, kus temperatuur on alla 50°C. Järgige kõiki balloonide ladustamist käsitlevaid seadusandluse ning kohalike nõudeid. Käitlemise ajal söömine, joomine ja suitsetamine keelatud. Hoida kooskõlas ... . Mitte kunagi ei tohi ballooni rõhu tõstmiseks kasutada lahtist leeki või elektrilisi soojendusseadmeid. Jätta ventiili kaitsekuplid oma kohale kuni anum on paigutatud kindlalt kas seina või pingi äärde või asetatud alusele ning on valmis kasutamiseks. Tarnijat tuleb viivitamata teavitada vigastatud ventiilidest. Sulgeda ballooni ventiil peale igakordset kasutamist ning peale tühjaks saamist isegi siis, kui ta on veel seadmetega ühendatud. Ballooniventile või ohutusseadeldisi ei tohi mitte kunagi ise parandada või muuta. Aseta ventiili kuplid või korgid ja anuma kuplid tagasi niipea, kui anum on seadmete küljest lahti ühendatud. Hoidke väljundventiilid puhtad ja vabad saasteainetest, eriti õlist ja veest. Kui kasutajal on probleeme mahuti ventiiliga, tuleb lõpetada kasutamine ja võtta ühendust tarnijaga. Ärge kunagi püüdke gaase üle viia ühest mahutist teise. Ballooniventile kaitseid või kuplid peavad olema omal kohal.



**OHUTUSKAART**  
**Vesiniksulfiid**

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013

Variant: 2.0

SDS

nr.:

000010021749

Viimase parandamise 25.05.2020

7/31

kuupäev:

**7.2 Ohutu ladustamise tingimused, sealhulgas sobimatud ladustamistingimused:**

Kõik elektriseadmed ladustamise kohas peavad sobima plahvatusohtliku keskkonna tekkimise võimalusega. Eraldage oksüdeerivatest gaasidest ja teistest ladustatud oksüdeerijatest. Balloone ei tohi ladustada tingimustes, mis soodustavad rooste teket. Ladustatud mahuteid peab perioodiliselt kontrollima üldise olukorra ja lekete suhtes. Hoida eemal toiduainest, joogist ja loomasöödast. Ballooniventili kaitsed või kuplid peavad olema omal kohal. Ladustada balloone kohas kus ei ole tulekahju tekkimise ohtu ning eemal kuumus- ja süttimisallikatest. Hoida eemal süttivatest ainetest.

**7.3 Erikasutus:**

Puudub.

**8. JAGU: Kokkupuute ohjamine/isikukaitse**

**8.1 Kontrolliparameetrid**

**Töökeskkonnas Kohaldatavad Ohtlike Ainete Piirnormid**

Keemiline nimetus	Liik	Ohuteguri Piirnormid		Allikas
Vesiniksulfiid	TWA	5 ppm	7 mg/m <sup>3</sup>	Töökeskkonna keemiliste ohutegurite piirnormid. (Vabariigi Valitsuse 18. septembri 2001. a määruse nr 293 „Töökeskkonna keemiliste ohutegurite piirnormid“ lisa) (11 2011)
	STEL	10 ppm	14 mg/m <sup>3</sup>	Töökeskkonna keemiliste ohutegurite piirnormid. (Vabariigi Valitsuse 18. septembri 2001. a määruse nr 293 „Töökeskkonna keemiliste ohutegurite piirnormid“ lisa) (11 2011)
	TWA	5 ppm	7 mg/m <sup>3</sup>	EL. Soovituslikud kokkupuute piirnormid direktiivides 91/322/EMÜ, 2000/39/EÜ, 2006/15/EÜ, 2009/161/EL, 2017/164/EL, muudetud (12 2009)
	STEL	10 ppm	14 mg/m <sup>3</sup>	EL. Soovituslikud kokkupuute piirnormid direktiivides 91/322/EMÜ, 2000/39/EÜ, 2006/15/EÜ, 2009/161/EL, 2017/164/EL, muudetud (12 2009)



**OHUTUSKAART**  
**Vesiniksulfiid**

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013

Variant: 2.0

SDS

nr.:

000010021749

Viimase parandamise 25.05.2020

8/31

kuupäev:

**DNEL väärtused**

Kriitiline komponent	Liik	Väärtus	Märkused
Vesiniksulfiid	Töötajad – sissehingamisel, Lokaalne, pika-ajaline	7 mg/m <sup>3</sup>	Hingamisteede ärritus
	Töötajad – sissehingamisel, Süsteemne, lühiajaline	14 mg/m <sup>3</sup>	-
	Töötajad – sissehingamisel, Süsteemne, pika-ajaline	7 mg/m <sup>3</sup>	Korduva annuse mürgisus
	Töötajad – sissehingamisel, Lokaalne, lühiajaline	14 mg/m <sup>3</sup>	-
	Töötajad – Silmad, Kohalik mõju		Oht teadmata (täiendavat teavet ei ole vaja)

**PNEC väärtused**

Kriitiline komponent	Liik	Väärtus	Märkused
Vesiniksulfiid	Vesi (vahelduv vabanemine)	0,5 µg/l	-
Vesiniksulfiid	Vesi (magevesi)	0,05 µg/l	-
Vesiniksulfiid	Heitvee käitlemise tehas	1,33 mg/l	-
Vesiniksulfiid	Vesi (merevesi)	14,9 µg/l	-

**8.2 Kokkupuute ohjamine**

**Asjakohane tehniline kontroll:** Kaaluge tööloa süsteemi, nt hooldustoimingutes. Tagada piisav õhutus. Kindlustage küllaldne üldine ja kohalik väljatõmbeventilatsioon. Hoidke kontsentratsioonid tublisti allpool ohtlike ainete piirnorme töökeskkonnas. Gaasiandureid tuleb kasutada siis, kui võivad eralduda mürgised ainekogused. Gaasiandureid tuleb kasutada siis, kui võivad eralduda tuleohtlikud gaasid või aurud. Rõhu all olevaid süsteeme tuleb regulaarselt kontrollida lekete suhtes. Toodet tuleb käsitleda suletud ning rangelt kontrollitud tingimustes. Kasutage ainult lekkekindlaid ühendusi (nt keevitatud torud) Vältida staatilise elektri teket. Ärge sööge, jooge või suitsetage, kui kasutate seda toodet.





## OHUTUSKAART Vesiniksulfiid

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013 Variant: 2.0 SDS nr.:  
000010021749  
Viimase parandamise 25.05.2020  
9/31  
kuupäev:

### Isiklikud kaitsemeetmed, näiteks isikukaitsevahendid

- Üldine teave:** Igas tööpiirkonnas tuleb läbi viia ja dokumenteerida riski hindamine, et hinnata toote kasutamise seotud riske ja valida isikukaitsevarustus (PPE), mis sobib asjaomase riskiga. Tuleb arvestada järgmisi soovitusi. Hoida autonoomset hingamisaparaati hädaolukorras kasutamiseks käepärast. Keha isikukaitsevarustus tuleb valida täidetava ülesande ja selles sisalduvate riskide alusel. Kaitske silmi, nägu ja nahka tootega kokkupuute eest. Kohalikust seadusandlusest on leitavad piirangud emissioonidele atmosfääri. Jääkgaasi käitlemise erimeetodid on leitavad p. 13.
- Silmade/näo kaitsmine:** Tuleb kasutada EN 166 nõuetele vastavaid silmakaitseid, kaitseprille või näokaitset, et vältida kokkupuudet vedeliku pritsmetega. Gaase kasutades kandke EN 166 nõuetele vastavalt silmade kaitset.  
Junahd: EN 166 Isiklikud silmakaitsevahendid.
- Nahakaitse**
- Käe Kaitse:** Juhend: EN 388 Kaitsekindad mehaaniliste ohtude eest.  
Täiendav teave: Mahutitega tegeledes kanda töökindaid  
Juhend: EN 374-1/2/3 Kaitsekindad kemikaalide ja mikroorganismide vastu.  
Täiendav teave: EN 374 nõuetele vastavaid kemikaalikiindlaid kindaid tuleb kanda kogu eagu kui käideldakse keemiatoteid ja kui riski hindamine tunnistab selle vajalikkust.
- Kehakaitse:** Kanda tulekindlat või tule levikut aeglustavat rõivustust. Hoida asjakohast kemikaalikiindlat kaitseriietust hädaolukorras kasutamiseks käepärast.  
Juhend: ISO/TR 2801:2007 Riietus kaitseks kuumuse ja tule eest – Üldised soovitusused kaitseriietuse valimiseks, hooldamiseks ja kasutamiseks. Juhend: EN 943 Kaitserõivad vedelate ja gaasiliste kemikaalide, sealhulgas vedelate aerosoolide ja tahkete osakeste eest.
- Muud kasutusala:** Mahutitega töötamisel kanda kaitsejalatseid.  
Juhend: ISO 20345 Isikukaitsevarustus – Kaitsejalanõud.
- Hingamiskaitse:** Tuleb viidata Euroopa standardile EN 689 kokkupuute hindamismeetoditest keemiliste ainete sissehingamisel ja riiklikele juhenddokumentidele ohtlike ainete määramismeetoditest. Hingamisteede kaitseadme (RPD) valiku aluseks peavad olema tuntud või ennustatavad kokkupuute piirnormid, toote ohud ja valitud RPD ohutu töö piirnormid.
- Termiline oht:** Mitte mingid ettevaatusabinõud pole vajalikud.
- Hügieeni meetmed:** Enne kasutamist tutvuda erijuhistega. Ärge sööge, jooge või suitsetage, kui kasutate seda toodet.
- Kokkupuute ohjamine Keskkonnas:** Jäätmete utiliseerimise kohta vaata ohtuskaardi 13. jaotist.



**OHUTUSKAART**  
**Vesiniksulfiid**

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013 Variant: 2.0 SDS nr.:  
000010021749  
Viimase parandamise 25.05.2020  
10/31  
kuupäev:

**9. JAGU: Füüsikalised ja keemilised omadused**

**9.1 Teave üldiste füüsikaliste ja keemiliste omaduste kohta**

**Välimus**

<b>Agregaatolek:</b>	Gaas
<b>Vorm:</b>	Vedelgaas
<b>Värv:</b>	Värvitu
<b>Lõhn:</b>	Mädamuna meenutav tugev lõhn
<b>Lõhnalävi:</b> adekvaatne	Lõhna piirväärtus on subjektiivne ning ei ole hoiatamaks liigse kokkupuute eest.
<b>pH:</b>	Ei ole rakendatav.
<b>Sulamispunkt:</b>	-86 °C Eksperimentaalne tulemus, põhiuuring
<b>Keemispunkt:</b>	-60,2 °C
<b>Sublimatsioonipunkt:</b>	Ei ole rakendatav.
<b>Kriitiline temperatuur (°C):</b>	100,0 °C
<b>Leekpunkt:</b>	Pole kohaldatav gaasidele ja gaasisegudele
<b>Aurumiskiirus:</b>	Pole kohaldatav gaasidele ja gaasisegudele
<b>Süttivus (tahke, gaasiline):</b>	Tuleohtlik gaas
<b>Süttivuse piirnorm – ülemine (%):</b>	45,5 %(V) Eksperimentaalne tulemus, toetusõpe
<b>Süttivuse piirnorm – alumine (%):</b>	3,9 %(V)
<b>Aururõhk:</b> põhiuuring	20.851 hPa (25 °C) Eksperimentaalne tulemus,
<b>Auru tihedus (õhk=1):</b>	1,2
<b>Suhteline tihedus:</b>	0,92
<b>Lahustuvus(ed)</b>	
<b>Lahustuvus vees:</b>	3,98 g/l
<b>Jaotuskoefitsient (n-oktanool/vesi):</b>	Pole teada.
<b>Isesüttimise temperatuur:</b>	270 °C Eksperimentaalne tulemus, põhiuuring
<b>Lagunemistemperatuur:</b> toksilisi	Kuumutamisel lagunemiseni, eraldab äärmiselt sulfoksiidi aurusid
<b>Viskoossus</b>	
<b>Viskoossus, kinemaatiline:</b>	Pole kättesaadavat informatsiooni
<b>Viskoossus, dünaamiline:</b>	0,013 mPa.s (25 °C)
<b>Plahvatusohtlikkus:</b>	Pole rakendatav.
<b>Oksüdeerivad omadused:</b>	Ei ole rakendatav.



**OHUTUSKAART**  
**Vesiniksulfiid**

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013 Variant: 2.0 SDS nr.:  
000010021749  
Viimase parandamise 25.05.2020  
11/31  
kuupäev:

**9.2 MUU TEAVE:**  
kinnistes

Õhust raskem gaas/aur. Toode võib koguneda kohtades, eriti maapinnal või selle all.

**Molekulmass:**

34,08 g/mol (H<sub>2</sub>S)

**Minimaalne süttimistemperatuur:**

270 °C

**10. JAGU: Püsivus ja reaktsioonivõime**

**10.1 Reaktsioonivõime:**

Puudub igasugune reaktsioonioht peale mõjude, mida kirjeldatakse allpool alapunktis.

**10.2 Keemiline Stabiilsus:**

Tavatingimustel stabiilne.

**10.3 Ohtlike Reaktsioonide ägedalt**

Võib moodustada õhus plahvatusohtliku keskkonna. Võib reageerida oksüdeerijatega.

**10.4 Tingimused, Mida Tuleb Vältida:**  
suitsetada.

Vältida paigaldamisel niiskust. Hoida eemal soojusallikast, kuumadest pindadest, sädemetest, leکیدest ja muudest süüteallikatest. Mitte

**10.5 Kokkusobimatud Materjalid:**  
11114

söövituse.

Õhk ja oksüdeerijad. Niiskus. Materjali ühilduvuse kohta vt viimast ISO-versiooni. Kokkupuutel veega põhjustab teatud metallidele kiirelt

**10.6 Ohtlikud Lagusaadused:**  
ohtlikke

järgmised

Ladustamise ja kasutamise normaaltingimuste korral ei tohiks tekkida lagusaaduseid. Termilise lagunemise tulemusel võivad moodustada mürgised ja/või söövitavad aurud.: Vääveldioksiid

**11. JAGU: Teave toksilisuse kohta**

**Üldine teave:**

Puudub.

**11.1 Teave toksikoloogiliste mõjude kohta**

**Akuutne toksilisus – Allaneelamisel**  
**Toode**  
täidetud.

Kättesaadavate andmete põhjal ei ole klassifitseerimiskriteeriumid

**Akuutne toksilisus – Naha**  
**Toode**  
täidetud.

Kättesaadavate andmete põhjal ei ole klassifitseerimiskriteeriumid



**OHUTUSKAART**  
**Vesiniksulfiid**

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013  
000010021749  
Viimase parandamise  
12/31  
kuupäev: 25.05.2020

Variant: 2.0

SDS

nr.:

**Akuutne toksilisus – Sissehingamine**

**Toode**

Vesiniksulfiid Sissehingamisel surmav.  
LC 50 (Rott, 4 h): 356 ppm

**Korduvannuse toksilisus**

Vesiniksulfiid LOAEL (tase, kui tekivad esimesed märgatavad toime tunnused) (Rott(Naissoost, meessoost), sissehingamisel, 90 d): 30,5 ppm(m) sissehingamisel  
Ekspérimentaalne tulemus, põhiuuring

**Nahka Söövitav/Ärritav**

**Toode**

Kättesaadavate andmete põhjal ei ole klassifitseerimiskriteeriumid täidetud.

**Tõsiselt Silma Kahjustav/Silma Ärritav**

**Toode**

Kättesaadavate andmete põhjal ei ole klassifitseerimiskriteeriumid täidetud.

**Hingamisel ja Nahka Sensibiliseeriv**

**Toode**

Kättesaadavate andmete põhjal ei ole klassifitseerimiskriteeriumid täidetud.

**Mikroobi Raki Mutageensus**

**Toode**

Kättesaadavate andmete põhjal ei ole klassifitseerimiskriteeriumid täidetud.

**In vitro**

Amesi vitro katse: (OECD katsejuhend 471 (Bakteriaalne pöördmutatsiooni katse)): Negatiivne.

**Kantserogeensus**

**Toode**

Kättesaadavate andmete põhjal ei ole klassifitseerimiskriteeriumid täidetud.

**Reproduktiivtoksilisus**

**Toode**

Kättesaadavate andmete põhjal ei ole klassifitseerimiskriteeriumid täidetud.

**Reproduktiivtoksilisus (viljakus)**

viljakus: Rott  
NOAEC: 80 ppm

**Toksilisus Ühele Sihtorganile Ühekordse Kokkupuute Järel**

**Toode**

Kokkupuute tee: Sissehingamine  
Põhjustab hingamistrakti ärritust Võib põhjustada hingamisteede ärritust.



**OHUTUSKAART**  
**Vesiniksulfiid**

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013  
000010021749  
Viimase parandamise  
13/31  
kuupäev: 25.05.2020

Variant: 2.0

SDS

nr.:

**Toksilisus Ühele Sihtorganile Korduva Kokkupuute Järel**  
**Toode**

Kokkupuute tee: Sissehingamine  
Kahjustab kesknärvisüsteemi.

**Hingamise Oht**  
**Toode**

Pole kohaldatav gaasidele ja gaasisegudele.

**12. JAGU: Ökoloogiline teave**

**Üldine teave:** Väga mürgine veeorganismidele. Ohtlik joogiveele.

**12.1 Toksilisus**

**Akuutne toksilisus**  
**Toode**

Mürgine veeorganismidele. Väga mürgine veeorganismidele.

**Akuutne toksilisus – Kala**  
Vesiniksulfiid

LC 50 (Oncorhynchus mykiss, 96 h): 0,01275 mg/l (läbivool) Märkused: Katse tulemus, tõendusmaterjali kall

**Akuutne toksilisus – Vee Selgrootud**  
Vesiniksulfiid

EC 50 (Daphnia sp., 48 h): 0,12 mg/l (Static) Märkused: Eksperimentaalne tulemus, põhiuuring

**12.2 Püsivus ja lagunduvus**  
**Toode**

Pole kohaldatav gaasidele ja gaasisegudele.

**Bioloogiline lagundamine**  
Vesiniksulfiid

76 % (2 d) Tuvastatud vees. Määratlemata

**12.3 Bioakumulatsioon**  
**Toode**

Kõnealune toode on eeldatavasti biolagunev ning ei püsi pikaajaliselt veekeskkondades.

**12.4 Liikuvus pinnases**  
**Toode**

Kõrge lenduvuse tõttu on ebatõenäoline, et toode võiks põhjustada põhja- või pinnavee reostuse.



**OHUTUSKAART  
Vesiniksulfiid**

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013 Variant: 2.0 SDS nr.:  
000010021749  
Viimase parandamise 25.05.2020  
14/31  
kuupäev:

**12.5 Püsivate, bioakumuleeruvate ja toksiliste ning väga püsivate ja väga bioakumuleeruvate omaduste hindamine**  
**Toode**

Ei ole liigitatud kui PBT (püsiv, bioakumuleeruv ja toksiline aine) või vPvB (väga püsiv ja väga bioakumuleeruv aine).

**12.6 Muud Kahjulikud Mõjud:** Toode ei tekita ökoloogilist kahju.

**13. JAGU: Jäätmekäitlus**

**13.1 Jäätmetöötlusmeetodid**

**Üldine teave:** Ei tohi vabastada ümbritsevasse atmosfääri. Erinõuete korral võtta ühendust tarnijaga.

**Kahjutustamise meetodid:** Lugege EIGA tegevusjuhust (dok. 30 „Gaaside kõrvaldamine“, allalaaditav saidil <http://www.eiga.org>), et saada rohkem teavet sobivate kõrvaldamise meetodite kohta. Kõrvaldage mahuti ainult gaasi tarnija kaudu. Vabastamine, käitlemine ja kõrvaldamine võib alluda riiklikule, maakondlikule või kohalikele seadusandlusele.

**Euroopa Jäätmekoodeksid**

**Konteiner:** 16 05 04\*: Ohtlike aineid sisaldavad gaasid (sh haloonid) survemahutis.

**14. JAGU: Veonõuded**

**ADR**

14.1 ÜRO Number (UN Number): UN 1053  
14.2 ÜRO Veose Tunnusnimetus: VESINIKSULFIID  
14.3 Transpordi Ohuklass(id)  
Klass ja jaotus: 2  
Sil(did)t: 2.3, 2.1  
Ohu nr. (ADR): 263  
Tunneli piirangu koodeks: (B/D)  
14.4 Pakendirühm: -  
14.5 Keskkonnaohud: Keskkonnaohtlik  
14.6 Eriettevaatusabinõud kasutajatele: -



**OHUTUSKAART**  
**Vesiniksulfiid**

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013  
000010021749  
Viimase parandamise  
kuupäev: 25.05.2020  
15/31

Variant: 2.0

SDS

nr.:

**RID**

14.1 ÜRO Number (UN Number): UN 1053  
14.2 ÜRO Veose Tunnusnimetus: VESINIKSULFIID  
14.3 Transpordi Ohuklass(id)  
Klass ja jaotus: 2  
Sil(did)t: 2.3, 2.1  
14.4 Pakendirühm: -  
14.5 Keskkonnaohud: Keskkonnaohtlik  
14.6 Eriettevaatusabinõud kasutajatele: -

**IMDG**

14.1 ÜRO Number (UN Number): UN 1053  
14.2 ÜRO Veose Tunnusnimetus: HYDROGEN SULPHIDE  
14.3 Transpordi Ohuklass(id)  
Klass ja jaotus: 2.3  
Sil(did)t: 2.3, 2.1  
EmS nr.: F-D, S-U  
14.4 Pakendirühm: -  
14.5 Keskkonnaohud: Ei ole rakendatav  
14.6 Eriettevaatusabinõud kasutajatele: -

**IATA**

14.1 ÜRO Number (UN Number): UN 1053  
14.2 ÜRO Veose Tunnusnimetus: Hydrogen sulphide  
14.3 Transpordi Ohuklass(id)  
Klass ja jaotus: 2.3  
Sil(did)t: -  
14.4 Pakendirühm: -  
14.5 Keskkonnaohud: Keskkonnaohtlik  
14.6 Eriettevaatusabinõud kasutajatele: -  
MUU TEAVE  
Reisi- ja kaubalennuk: Keelatud.  
Ainult kaubalennuk: Keelatud.

**14.7 Transportimine mahtlastina kooskõlas MARPOL II lisaga ja IBC koodeksiga:** Ei ole rakendatav.

**Täiendav identifitseerimine:**

Vältida transporti sõiduvahendiga mille pakiruum ei ole juhikabiinist eraldatud. Tagada, et sõidukijuht on teadlik koorma võimalikust ohust ning teab, mida õnnetuse või hädaolukorra korral ette võtta. Enne ballooni transporti tuleks veenduda, et need on korralikult kinnitatud. Veenduge, et ballooni ventiil on suletud ja ei leki. Ballooni ventiili kaitsed või kuplid peavad olema omal kohal. Tagada piisav õhutus.



**OHUTUSKAART  
Vesiniksulfiid**

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013 Variant: 2.0 SDS nr.:  
000010021749  
Viimase parandamise 25.05.2020  
16/31  
kuupäev

**15. JAGU: Reguleerivad õigusaktid**

**15.1 Ainete ja segude suhtes kohaldatavad ohutuse-, tervise- ja keskkonnavalased eeskirjad/õigusaktid:**

**EL määrused**

**Määrus (EÜ) nr 1907/2006, XVII lisa. Teatud ohtlike ainete, valmististe ja toodete tootmise, turuleviimise ja kasutamise piirangud.:**

Keemiline nimetus	CAS nr	Kontsentratsioon
Vesiniksulfiid	7783-06-4	100%

**EL. Direktiiv 2012/18/EL (SEVESO III) ohtlike ainete seotud suurõnnetuse ohu kohta, muudetud:**

Kemikaal	CAS nr	Madalama tasandi nõuded	Kõrgema tasandi nõuded
Vesiniksulfiid	7783-06-4	5 t	20 t

**Direktiiv 98/24/EÜ töötajate tervise ja ohutuse kaitse kohta keemiliste mõjuritega seotud ohtude eest tööl:**

Keemiline nimetus	CAS nr	Kontsentratsioon
Vesiniksulfiid	7783-06-4	100%

**Riiklikud määrused**

Nõukogu direktiiv 89/391/EMÜ töötajate tervishoiu ja tööohutuse parandamist soodustavate meetmete kehtestamise kohta Direktiiv 89/686/EMÜ isikukaitsevarustuse koht Direktiiv 94/4/EÜ plahvatusohtlikus keskkonnas (ATEX) kasutatavate seadmete ja kaitsesüsteemide kohta Ainult tooteid, mis on kooskõlas toidumäärustega 95/2/EÜ ja 2008/84/EÜ ja on vastavalt märgistatud, võib kasutada toidulisanditena.  
See ohutuskaart koostati kooskõlas määrusega (EL) nr 2015/830.

**15.2 Kemikaaliohutuse Hindamine:**

Kemikaaliohutuse hindamist ei ole läbi viidud.





**OHUTUSKAART**  
**Vesiniksulfiid**

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013 Variant: 2.0 SDS nr.:  
000010021749  
Viimase parandamise 25.05.2020  
17/31  
kuupäev

**16. JAGU: Muuteave**

**Parandamise teave:**

Ei ole asjakohane.

**Andmete peamised kirjanduse viited ja allikad:**

Selle ohutuskaardi koostamisel on kasutatud erinevaid andmeallikaid, nende seas, aga mitte ainult.  
Toksiliste ainete ja haiguste registreerimise agentuur (ATSDR)  
<http://www.atsdr.cdc.gov/>  
Euroopa Kemikaaliamet: Ohutuskaartide koostamise juhend.  
Euroopa Kemikaaliamet: Teave registreeritud ainete kohta,  
<http://apps.echa.europa.eu/registered/registered-sub.aspx#search>  
Euroopa Tööstusgaaside Assotsiatsioon (EIGA) Doc. 169 „Klassifitseerimise ja märgistamise juhend“, muudetud kujul.  
Rahvusvaheline kemikaaliohutuse programm (<http://www.inchem.org/>)  
ISO 10156:2010 Gaasid ja gaaside segud – Tuleohtlikkuse ja oksüdeerimisvõime määramine balloone väljalaskeventiilide valikuks.  
Mathesoni gaasiraamat, 7.väljalase.  
Riiklik Standardi ja Tehnoloogiainstituut (NIST) Standardite andmebaasi viitenumber 69  
Endise Euroopa Kemikaalibüroo (ECB) platvorm ESIS (Euroopa keemiliste ainete 5 infosüsteem) (<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>).  
Euroopa Keemiatööstuse Nõukogu (CEFIC) ERI-kaardid.  
Ameerika Ühendriikide meditsiini rahvusraamatukogu toksikoloogia andmevõrk TOXNET (<http://toxnet.nlm.nih.gov/index.html>)  
Ameerika valitsuse tööstushügieenikute konverentsi (ACGIH) lävendi piirnorm

(TLV).

Tarnijatepoolne tooteteave.

Selles dokumendis esitatud andmed on õiged avaldamise ajal.

**H-avalduste sõnastus 2. ja 3. osas**

H220	Eriti tuleohtlik gaas.
H280	Sisaldab rõhu all olevat gaasi, kuumenemisel võib plahvatada.
H330	Sissehingamisel surmav.
H335	Võib põhjustada hingamisteede ärritust.
H400	Väga mürgine veeorganismidele.

**Koolitusteave:**

Hingamisaparaadi kasutajad peavad olema läbinud vastava koolituse. Tagada, et kaitajad mõistavad mürgistuse ohtu. Tagada, et kaitajad mõistavad süttimisohtu. Veenduge, et operaatorid mõistavad ohte.



**OHUTUSKAART**  
**Vesiniksulfiid**

Väljaandmise kuupäev: 16.01.2013 Variant: 2.0 SDS nr.:  
000010021749  
Viimase parandamise 25.05.2020  
18/31  
kuupäev

**Klassifitseerimine vastavalt parandatud määrusele (EÜ) 1272/2008.**

Flam. Gas 1, H220  
Press. Gas Liq. Gas, H280  
Acute Tox. 2, H330  
STOT SE 3, H335  
Aquatic Acute 1, H400

**MUU TEAVE:**

Enne antud toote uues protsessis või katses kasutamist tuleb teostada põhjalik ohutus- ja sobivuskontroll. Tagada piisav õhutus. Kõik kohalikud/riiklikud seadusandluse nõuded peavad olema täidetud. Kuigi dokument on koostatud hoolikalt, et vastuta me toote kasutamise tagajärjel tekkinud vigastuste või kahjustuste eest.

**Viimase parandamise kuupäev:**  
**Loobumiskiri:**

25.05.2020  
Informatsioon antakse ilma garantiita. See informatsioon on eeldatavasti täpne. Seda informatsiooni peaks kasutama andmaks sõltumatu hinnangu meetoditele, et kaitsta töölisi ja keskkonda.

Teisi 13 lehekülge võib vaadata lingist:

[https://www.linde-gas.ee/et/images/Vesiniksulfiid\\_2.0\\_EE\\_tcm607-454132.pdf](https://www.linde-gas.ee/et/images/Vesiniksulfiid_2.0_EE_tcm607-454132.pdf)

## Lisa 2 Olemasolev õhus vesiniksulfiidi määramise meetodika

Измерение массовых концентраций дигидросульфида (сероводорода) в воздухе рабочей зоны по реакции с молибдатом аммония методом фотометрии

### 1. Область применения:

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха рабочей зоны для определения в нем сероводорода методом фотометрии в диапазоне массовых концентраций от 5,0 до 40,0 мг/м<sup>3</sup>.

### 2. Метрологические характеристики методики выполнения измерений:

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности и ее составляющих не превышают значений, приведенных в таблице 1, для соответствующих диапазонов измерений (при  $P=0,95$ ).

Таблица 1 Метрологические характеристики методики выполнения измерений

Диапазон измерений массовых концентраций сероводорода, мг/м <sup>3</sup>	Доверительные границы относительной погрешности $\pm\delta$ , % отн.	Предел повторяемости $r_{\delta r}$ % отн.	Предел воспроизводимости $R_{\delta r}$ % отн.
От 5,0 до 40,0 вкл.	24	12	23

### 3. Метод измерений:

Измерение массовых концентраций сероводорода выполняют методом фотометрии.

Метод основан на восстановлении молибдата аммония сероводородом до молибденовой сини и последующем фотометрическом измерении окрашенного в синий цвет продукта реакции.

Отбор проб проводят с концентрированием в поглотительные приборы с пористой пластинкой, заполненные щелочным раствором молибдата аммония.

#### **4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:**

##### 4.1 Средства измерений:

- колориметр фотоэлектрический;
- лабораторные весы;
- термометр;
- барометр;
- мерные колбы;
- цилиндр;
- градуированные пипетки;
- прибор для отбора проб воздуха;
- ротаметр;
- манометр;
- секундомер.

##### 4.2 Вспомогательные устройства:

- водяная баня;
- резиновая трубка;
- стеклянные заглушки;
- колориметрические пробирки;
- конические колбы;
- электрическая плитка;
- поглотительные приборы с пористой пластинкой;
- стеклянные палочки.

##### 4.3 Реактивы и материалы:

- Фосфорнокислый калий;
- Молибдат аммония;
- Серная кислота;
- Аскорбиновая кислота;
- Гидроксид натрия;
- Соляная кислота;
- Дистиллированная вода.

#### **5. Требования безопасности**

Работы связанные с сероводородом, следует проводить в соответствии с правилами безопасной работы в химической лаборатории и инструкциями по технике безопасности для работников химической лаборатории предприятия.

#### **6. Требования к квалификации операторов**

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа и имеющих стаж и опыт работы в химической лаборатории не менее 1 года.

#### **7. Условия измерений**

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5;	
атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)	84,0—106,7	(630—800);
относительная влажность воздуха, %, не более	80;	
напряжение питания, В	220;	
частота, Гц	50 ± 1.	

## **8. Подготовка к выполнению измерений**

### 8.1 Приготовление растворов

#### 8.1.1. Стандартные растворы сероводорода.

Ввиду большой гигроскопичности и неустойчивости растворов сульфида натрия, из которого готовятся стандартные растворы на сероводород, рекомендуется приготовление искусственной шкалы из калия фосфорнокислого однозамещенного.

##### 8.1.1.1. Основной стандартный раствор.

Основной стандартный раствор с массовой концентрацией фосфора 100 мкг/см<sup>3</sup> готовят растворением (43,9±0,1) мг калия фосфорнокислого однозамещенного в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

##### 8.1.1.2. Стандартный раствор №1.

Стандартный раствор №1 с массовой концентрацией сероводорода 10 мкг/см<sup>3</sup> готовят путем разбавления 10 см<sup>3</sup> основного стандартного раствора дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Растворы устойчивы в течение одного месяца.

##### 8.1.2. Аскорбиновая кислота 1% раствор.

1% раствор аскорбиновой кислоты готовят путем растворения 1,00 г аскорбиновой кислоты в 99,0 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор используется свежеприготовленным.

##### 8.1.3. Серная кислота (1:4) по объёму

Раствор серной кислоты (1:4) по объёму готовят из концентрированной кислоты удельного веса 1,84. Для этого в колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup> приливают 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и осторожно приливают 25 см<sup>3</sup> серной кислоты при постоянном помешивании стеклянной палочкой.

##### 8.1.4. Поглотительный раствор.

2% раствор аммония молибденовокислого готовят путем растворения 2,00 г вещества в 98,0 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора гидроксида натрия.

### 8.1.5 Молибдат аммония

Сернокислый раствор молибдата аммония готовят растворением 1,00 г вещества в 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и добавляют 50 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты 1:4.

### 8.1.6. Гидроокись натрия 0,1 Н раствор.

0,1 н раствор гидроокиси натрия готовят растворением 4,00 г вещества в дистиллированной воде, используя мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Полученный раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой бутылки.

### 8.1.7. Соляная кислота 0,1 Н раствор.

0,1 н раствор соляной кислоты готовят разбавлением 8,23 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 000 см<sup>3</sup>.

## 8.2 Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности растворов от массы сероводорода, устанавливают по шести сериям растворов из пяти параллельных определений в каждой серии согласно таблице 2.

Таблица 2 Растворы для установления градуировочной характеристики при определении сероводорода

Номер раствора	Объём стандартного раствора сероводорода №1 с массовой концентрацией 10 мкг/мл, мл	Объём дистиллированной воды, мл	Содержание сероводорода в растворе, мкг
1	0,0	7,0	0,0
2	0,1	6,9	1,0
3	0,2	6,8	2,0
4	0,3	6,7	3,0
5	0,4	6,6	4,0
6	0,6	6,4	6,0
7	0,8	6,2	8,0

В каждую пробирку вносят определенные объемы стандартного раствора №1 и дистиллированной воды с помощью пипетки вместимостью 1,0 см<sup>3</sup> и 10 см<sup>3</sup>, соответственно.

Во все пробирки вносят по 0,5 см<sup>3</sup> 1% раствора аскорбиновой кислоты и по 0,5 см<sup>3</sup> 2% раствора молибденовокислого аммония в серной кислоте с помощью пипеток на 1 см<sup>3</sup>. Содержимое пробирок перемешивают и выдерживают в течение 3 мин на кипящей водяной бане. После охлаждения градуировочные растворы, окрашенные в синий цвет, фотометрируют при длине волны 670 нм, используя красный светофильтр, в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм, по отношению к

раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества (раствор №1 таблица 2).

Градуировочные растворы устойчивы в течение одного месяца.

### 8.3 Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 0,2 дм<sup>3</sup>/мин аспирируют через три последовательно соединенных поглотительных прибора, содержащих по 3,00 см<sup>3</sup> поглотительного раствора.

Для определения <sup>1/2</sup>ПДК сероводорода необходимо отобрать 0,3 дм<sup>3</sup> воздуха. Отобранные пробы сохраняются одни сутки в холодильнике при температуре плюс 4°С.

## 9. Выполнение измерений

Растворы из поглотительных приборов переносят в пробирки, объем доводят до 3 см<sup>3</sup> поглотительным раствором и анализируют отдельно.

Для анализа из каждой пробирки берут по 2 см<sup>3</sup> раствора, добавляют по 3 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора соляной кислоты. Содержимое перемешивают и пробирки помещают в водяную баню, нагретую до 30°С на 15 мин. После охлаждения измеряют оптическую плотность растворов, окрашенных в синий цвет, по отношению к холостой пробе при длине волны 670 нм, используя красный светофильтр в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

По измеренному значению оптической плотности, используя градуировочную характеристику, определяют содержание сероводорода в анализируемом растворе из каждого поглотительного прибора.

## 10. Вычисление результатов измерения

Массовую концентрацию сероводорода в воздухе ( $C$ , мг/м<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{(a_1 + a_2 + a_3) \times v}{b \times V_{20}}$$

где  $a_1, a_2, a_3$  – содержание сероводорода в анализируемых объемах растворов пробы из первого, второго и третьего поглотительных приборов соответственно, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

$v$  – общий объем раствора пробы, см<sup>3</sup> (3,0 см<sup>3</sup>);

$b$  – объем пробы, взятый для анализа, см<sup>3</sup> (2,0 см<sup>3</sup>);

$V_{20}$  – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, дм<sup>3</sup>.

Приведение объема воздуха к стандартным условиям при температуре 293 К (20°C) и атмосферном давлении 101,33 кПа (760 мм рт. ст.) производят по формуле:

$$V_{20} = \frac{V_t \times 293 \times P}{(273 + t) \times 101,33}$$

где  $V_t$  – объем воздуха, отобранный для анализа, дм<sup>3</sup>;

$P$  – барометрическое давление в месте отбора проб, кПа (101,33 кПа=760 мм рт. ст.);

$t$  – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.



**Lisa 3 Koefitsiendid standardhälbe arvutamiseks keskmise vahemiku alusel, samuti keskmise joone, hoiatusjoonte ja piiride arvutamine, mille ületamisel on vaja tootmisprotsessi sekkuda, et koostada vahemiku muutuse kontrollkaarte**

Значения $F_{1-\alpha}(df_1, df_2), \alpha = 0,025$														
$df_1$	4	5	6	7	8	10	12	15	20	24	30	40	60	120
$df_2$														
4	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,84	8,75	8,66	8,56	8,51	8,46	8,41	8,36	8,31
5	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,62	6,52	6,43	6,33	6,28	6,23	6,18	6,12	6,07
6	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,46	5,37	5,27	5,17	5,12	5,07	5,01	4,96	4,90
7	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,76	4,67	4,57	4,47	4,42	4,36	4,31	4,25	4,20
8	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,30	4,20	4,10	4,00	3,95	3,89	3,84	3,78	3,73
10	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,72	3,62	3,52	3,42	3,37	3,31	3,26	3,20	3,14
12	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,37	3,28	3,18	3,07	3,02	2,96	2,91	2,85	2,79
15	3,80	3,58	3,41	3,29	3,20	3,06	2,96	2,86	2,76	2,70	2,64	2,59	2,52	2,45
20	3,51	3,29	3,13	3,01	2,91	2,77	2,68	2,57	2,46	2,41	2,35	2,29	2,22	2,14
24	3,38	3,15	2,99	2,87	2,78	2,64	2,54	2,44	2,33	2,27	2,21	2,15	2,08	2,01
30	3,25	3,03	2,87	2,75	2,65	2,51	2,41	2,31	2,20	2,14	2,07	2,01	1,94	1,87
40	3,13	2,90	2,74	2,62	2,53	2,39	2,29	2,18	2,07	2,01	1,94	1,88	1,80	1,72
60	3,01	2,79	2,63	2,51	2,41	2,27	2,17	2,06	1,94	1,88	1,82	1,74	1,67	1,58
120	2,89	2,67	2,52	2,39	2,30	2,16	2,05	1,94	1,82	1,76	1,69	1,61	1,53	1,43

$df_1$  = степени свободы в числителе ( $s_1^2$ ),  $df_2$  = степени свободы в знаменателе ( $s_2^2$ ),  
 $s_1 > s_2$

## Lisa 4 Studenti T-testi kriitilised väärtused (kahepoolne test)

Таблица 2. Критические значения критерия Стьюдента (2-стороннее испытание).

Степень свободы					Степень свободы						
Доверительный уровень (%)					Доверительный уровень (%)						
90	95	99	99.9	90	95	99	99.9	90	95	99	99.9
1	6,31	<b>12,7</b>	63,7	637	21	1,72	<b>2,08</b>	2,83	3,82		
2	2,92	<b>4,30</b>	9,92	31,6	22	1,72	<b>2,07</b>	2,82	3,79		
3	2,35	<b>3,18</b>	5,84	12,9	23	1,71	<b>2,07</b>	2,81	3,77		
4	2,13	<b>2,78</b>	4,60	8,61	24	1,71	<b>2,06</b>	2,80	3,75		
5	2,01	<b>2,57</b>	4,03	6,86	25	1,71	<b>2,06</b>	2,79	3,73		
6	1,94	<b>2,45</b>	3,71	5,96	26	1,71	<b>2,06</b>	2,78	3,71		
7	1,89	<b>2,36</b>	3,50	5,41	27	1,70	<b>2,05</b>	2,77	3,69		
8	1,86	<b>2,31</b>	3,36	5,04	28	1,70	<b>2,05</b>	2,76	3,67		
9	1,83	<b>2,26</b>	3,25	4,78	29	1,70	<b>2,05</b>	2,76	3,66		
10	1,81	<b>2,23</b>	3,17	4,59	30	1,70	<b>2,04</b>	2,75	3,65		
11	1,80	<b>2,20</b>	3,11	4,44	35	1,69	<b>2,03</b>	2,72	3,59		
12	1,78	<b>2,18</b>	3,05	4,32	40	1,68	<b>2,02</b>	2,70	3,55		
13	1,77	<b>2,16</b>	3,01	4,22	45	1,68	<b>2,01</b>	2,69	3,52		
14	1,76	<b>2,14</b>	2,98	4,14	50	1,68	<b>2,01</b>	2,68	3,50		
15	1,75	<b>2,13</b>	2,95	4,07	55	1,67	<b>2,00</b>	2,67	3,48		
16	1,75	<b>2,12</b>	2,92	4,02	60	1,67	<b>2,00</b>	2,66	3,46		
17	1,74	<b>2,11</b>	2,90	3,97	80	1,67	<b>1,99</b>	2,64	3,42		
18	1,73	<b>2,10</b>	2,88	3,92	100	1,66	<b>1,98</b>	2,63	3,39		
19	1,73	<b>2,09</b>	2,86	3,88	120	1,66	<b>1,98</b>	2,62	3,37		
20	1,72	<b>2,09</b>	2,85	3,85	$\infty$	1,64	<b>1,96</b>	2,58	3,29		

## Lisa 5 Romanovski kriteeriumi tabeliväärtused

Таблица 1. Уровень значимости  $\beta = f(n)$

Вероятность $P$	Число измерений $n$						
	4	6	8	10	12	15	20
0,01	1,73	2,16	2,43	2,62	2,75	2,90	3,08
0,02	1,72	2,13	2,37	2,54	2,66	2,80	2,96
0,05	1,71	2,10	2,27	2,41	2,52	2,64	2,78
0,10	1,69	2,00	2,17	2,29	2,39	2,49	2,62