

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Energy Systems
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

Jaana Ikonen

Jätteiden kemiallisten ominaisuuksien spektrometriset online-mittausmenetelmät

Diplomityö

2016

108 sivua, 16 kuvaa, 16 taulukkoa ja 3 liitettä

Tarkastajat: Professori, TkT Mika Horttanainen
Tutkija, TkT Jouni Havukainen

Hakusanat: jäte, online-mittaus, kannettava röntgenfluoresenssianalyysiaattori, LIBS, lähi-infrapunaspektrometri, alkuaineanalyysi

Keywords: waste, online measurement, FPXRF, LIBS, NIRS, elemental analysis

Tässä diplomityössä käsiteltiin spektrometrisia online-mittausmenetelmiä jätteiden kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien määrittämiseksi. Tavoitteena oli selvittää, mitä ominaisuuksia menetelmillä voidaan mitata ja kuinka luotettavia tuloksia mittauksilla saadaan.

Diplomityössä suoritettiin kirjallisuuskatsaus, jossa käsiteltiin kolmen spektrometrisen menetelmän soveltuvuutta reaaliaikaisiin jätemittauksiin. Työn empiirisessä osassa FPXRF-analyysiaattorilla mitattiin neljän eri jätenäytteen alkuainepitoisuuksia. Mittauksen tarkoituksena oli selvittää, mitä alkuaineita menetelmällä voidaan mitata. FPXRF-analyysiaattorilla saatuja tuloksia verrattiin ICP-MS-menetelmällä saatuihin tuloksiin regressioanalyysin avulla.

Työssä todettiin, että FPXRF-analyysiaattori sopii parhaiten kaliumin, kalsiumin, ja raudan pitoisuuksien määrittämiseen. Lisäksi lyijyn, sinkin, kromin, kloorin, kuparin, kadmiumin, arseenin, fosforin, molybdeenin ja vanadiinin määrittäminen on mahdollista, mutta tarkan pitoisuuden saamiseksi laboratoriomenetelmien käyttö voi olla tarpeen. Tutkituista jätenäytteistä menetelmä soveltui parhaiten tuhkalta ja kompostille niiden fyysisten ominaisuuksien, kuten homogeenisuuden ja kosteuspitoisuuden takia. Biojätteelle menetelmä soveltui huonosti. FPXRF-analyysiaattorin luotettavuuteen vaikuttaa näytteen kosteuspitoisuus, homogeenisuus, partikkelikoko, mittaustapa ja laitteen kalibrointi.

Työssä tarkastelluilla menetelmillä ei voida tällä hetkellä täysin korvata laboratorioanalyysseja. FPXRF-analyysiaattoria voidaan kuitenkin käyttää kvalitatiiviseen tai semikvantitatiiviseen haitta-aineiden analysointiin, millä voidaan vähentää kalliiden laboratorioanalyysien tarvetta.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
LUT School of Energy Systems
Degree Program in Environmental Technology

Jaana Ikonen

Spectrometric online measurement methods for measuring the chemical properties of waste

Master's thesis

2016

108 pages, 16 figures, 16 charts and 3 appendices

Examiners: Professor, D.Sc. (Tech.) Mika Horttanainen
Researcher, D.Sc. (Tech.) Jouni Havukainen

Keywords: waste, online measurements, FPXRF, LIBS, NIRS, elemental analysis

In this thesis, various online measurement methods for measuring the chemical and physical properties of waste product were tested. The objective of this study was to find out what kind of properties can be measured and how reliable results can be achieved.

In the literature review section of the thesis three different spectrometric real-time measurement method were revealed. In the empirical part of the thesis four waste samples were measured by the FPXRF analyzer. The purpose of the measurement was to find out what elements can be measured by the method. Regression analysis was used to compare FPXRF and laboratory based ICP-MS method.

The results indicates that the FPXRF is best suited for determining concentrations of calcium, potassium and iron. In addition, the determination of lead, zinc, chromium, chlorine, copper, cadmium, arsenic, phosphorous, molybdenum and vanadium was shown to be feasible, but in order to obtain accurate results additional laboratory techniques may be needed. In conclusion, the FPXRF method can be stated to be best suited for waste samples like ash and compost because of their physical properties, such as homogeneity and moisture content. In addition, the FPXRF method was found to be poorly suited for biowaste measurements. The moisture content, homogeneity, particle size, measuring method and calibration can affect to the reliability of FPXRF measurement.

The methods examined in this thesis cannot fully replace the basic laboratory analysis that is currently used. However, FPXRF can be used for the qualitative or semi quantitative analysis which can reduce the need for expensive laboratory analysis.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Lappeenrannan teknilliselle yliopistolle osana materiaalien arvovirrat (ARVI) -tutkimusohjelmaa. Haluan kiittää XRF-mittauksien mahdollistamisesta Kuusakoski Oy:ltä Maria Lehtistä ja Leena Tuomista sekä VTT:ltä Kirsi Korpijärveä ja Teemu Soinia. Lisäksi haluan kiittää LUT Kemialta Liisa Puroa sekä kaikkia muita työssä avustaneita tahoja.

Suuret kiitokset kuuluvat työni tarkastajille professori Mika Horttanaiselle ja tutkija Jouni Havukaiselle mielenkiintoisesta diplomityöaiheesta ja ohjauksesta prosessin aikana sekä työn tarkastuksesta. Kiitän myös Lappeenrannan teknillisen yliopiston ympäristötekniikan laboratorion koko henkilökuntaa mukavasta ja kannustavasta työympäristöstä.

Kiitän lämpimästi perhettäni, erityisesti äitiäni, siskoani ja veljeäni, sekä ystäviäni tuesta ja kannustuksesta niin tämän diplomityöprosessin kuin koko opiskelujeni aikana. Suurin kiitos kuuluu lähimmälle tukijalleni Janille.

Lappeenrannassa 6.4.2016

Jaana Ikonen

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO	8
1 JOHDANTO	10
1.1 Työn tavoitteet ja rakenne	13
1.2 Työn rajaukset	14
2 JÄTEMITTAUSTEN NYKYTILANNE	15
2.1 Näytteiden esikäsittely laboratorioanalyysyä varten	15
2.2 Spektrometriset laboratoriomenetelmät	17
2.2.1 Atomiabsorptiospektrometri	17
2.2.2 Induktiivinen plasma spektrometri	19
2.3 Online-mittausmenetelmät	21
3 RÖNTGENFLUORESENSSIANALYSAATTORI	22
3.1 XRF-analysaattorin toimintaperiaate	22
3.1.1 XRF-analysaattorin säteilylähteet	25
3.1.2 XRF-analysaattorin detektori	26
3.2 Kannettava röntgenfluoresenssianalysaattori	27
3.3 XRF-analysaattorin kalibrointi	28
3.4 XRF-analysaattorin käyttökohteet	29
3.4.1 XRF-analysaattorin käyttö maaperämittauksissa	29
3.4.2 Jätteen ominaisuuksien mittaus XRF-analysaattorilla	31
3.4.3 Kompostin sisältämien alkuaineiden mittaaminen XRF-analysaattorilla	32
3.4.4 XRF-analysaattorin käyttö kaatopaikkakaivauksissa	33
3.4.5 XRF-menetelmän muut käyttökohteet	34
3.5 Alkuaineanalyysi kannettavalla XRF-analysaattorilla	35
3.5.1 XRF-mittaukseen vaikuttavat tekijät ja näytteen esikäsittely	36
3.5.2 XRF-laitteen turvallisuus	39
4 LASERINDUSOINTIANALYSAATTORI (LIBS)	41
4.1 LIBS-analysaattorin toimintaperiaate	41
4.2 LIBS-menetelmän käyttökohteet	43
4.2.1 Maaperätutkimukset LIBS-analysaattorilla	44
4.2.2. Muovien tunnistus jätteestä LIBS-analysaattorilla	45

4.2.3 Sähkö- ja elektroniikkalaiteromun tunnistus LIBS-menetelmällä	46
4.3 Alkuainekoostumuksen mittaaminen LIBS-analysaattorilla.....	47
4.3.1 Kemialliset ja fyysiset matriisivaikutukset	48
4.3.2 Näytteen esikäsittely LIBS-analysaattoria varten	49
5 LÄHI-INFRA-PUNASPEKTROMETRI	51
5.1 NIR-spektrometrin toimintaperiaate	52
5.2 NIR-spektrometrin käyttökohteet	54
5.2.1 Lannan ominaisuuksien selvittäminen NIR-spektrometrillä.....	54
5.2.2 Lasin tunnistaminen jätepolttoaineesta NIR-spektrometrillä.....	55
5.2.3 Kosteuden mittaaminen NIR-spektrometrillä	56
5.2.4 Lämpöarvon määrittäminen NIR-spektrometrillä	57
5.3 Näytteen esikäsittely NIR-spektrometria varten	58
5.4 Alkuaineanalyysi NIR-spektrometrillä	59
6 JÄTENÄYTTEIDEN ALKUAINESANALYYSI KÄYTTÄEN KANNETTAVAA XRF-ANALYSAATTORIA	62
6.1 Mittauksessa käytettävät näytteet	62
6.1.1 Kierrätyspolttoaineen hienoainesrejekti	62
6.1.2 Tuhka	65
6.1.3 Biojäte ja komposti.....	66
6.2 Mittaus- ja analyysimenetelmät.....	68
6.3 Alkuaineanalyysin tulokset FPXRF-analysaattorilla.....	70
7 ALKUAINESANALYYSI KÄYTTÄEN ICP-SPEKTROMETRIA	75
7.1 Alkuaineanalyysi ICP-MS-menetelmällä	75
7.2 FPXRF-analysaattorin ja ICP-MS-menetelmän vertailu	78
7.3 Regressioanalyysi	82
8 JOHTOPÄÄTÖKSET	88
9 YHTEENVETO	94
LÄHTEET	100

LIITTEET

Liite I. Kannettavalla XRF-analysaattorilla mitatut alkuaineet jätenäytteittäin.

Liite II. Jätenäytteiden alkuainepitoisuudet FPXRF-menetelmällä ja semikvantitatiivisella ICP-MS-menetelmällä mitattuna.

Liite III. Tarkan kvantitatiivisen ICP-MS-menetelmän ja FPXRF-menetelmän vertailu.

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Symbolit

HHV Higher heating value, kalorimetrinen lämpöarvo

R^2 selityssaste

Lyhenteet

AAS Atomic absorption spectrometry,
atomiabsorptiospektrometria

EDXRF Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry,
energiadiispersiivinen röntgenfluoresenssianalysaattori

FP Fundamental parameter, kalibrointimenetelmä

FPXRF Field portable X-ray fluorescence spectrometry,
kannettava röntgenfluoresenssianalysaattori

ICP Inductively coupled plasma spectrometry,
induktiivinen plasma spektrometri

ICP-AES Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry,
induktiivinen plasma-atomiemissiospektrometri

ICP-MS Inductively coupled plasma mass spectrometry,
induktiivinen plasma-massaspektrometri

ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, induktiivinen plasma-optinen emissiospektrometri
LIBS	Laser induced breakdown spectroscopy, laserindusointianalysointilaitteisto
NIRS	Near infrared spectroscopy, lähi-infrapunaspektroskopia
RSD	suhteellinen keskihajonta
SD	keskihajonta
SER	Sähkö- ja elektroniikkalaitteisto
SRF	Solid recovered fuel, kiinteä kierrätyspolttoaine Mekaanisessa käsittelyssä valmistettu jättepohjainen polttoaine
STUK	Säteilyturvakeskus
US EPA	United States Environmental Protection Agency, Yhdysvaltojen ympäristöministeriö
UV	Ultraviolettisäteily
VTT	Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy, entiseltä nimeltään Valtion teknillinen tutkimuslaitos
WDXRF	Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, aallonpituusdispersiivinen röntgenfluoresenssianalysointilaitteisto
XRF	X-ray fluorescence, röntgenfluoresenssi

1 JOHDANTO

Nykyinen Suomen valtioneuvoston asettama valtakunnallinen jätesuunnitelma on voimassa vuoden 2016 loppuun asti. Samaan aikaan on jo aloitettu uuden jätesuunnitelman valmistelu, jossa asetetaan Suomen jätehuollolle tavoitteet vuosiksi 2017–2022. Sekä nykyisessä että uudessa suunnitelmassa jätteiden synnyn vähentämisen lisäksi korostuu jätteiden uudelleenkäyttö ja kierrätys. Uuden suunnitelman tavoitteena on lisätä kierrätystä, mikä säästää luonnonvaroja sekä luo uusia työpaikkoja. Lisäksi tarkoituksena on kehittää uusia innovaatioita jätteissä pieninä pitoisuuksina esiintyvien arvokkaiden raaka-aineiden talteen keräämiseksi sekä vaarallisten aineiden poistamiseksi kierrosta. (Ympäristöministeriö 2015.)

Jätesuunnitelman toteutumisiksi jätelakiin on kirjattu velvollisuus noudattaa etusijajärjestystä, jonka mukaan jätteen syntymistä on ensisijaisesti pyrittävä välttämään. Jos jätettä kuitenkin syntyy, on se uudelleenkäytettävä tai kierrätettävä. Jätteen uudelleenkäytöllä tarkoitetaan tuotteen ”käyttämistä uudelleen samaan tarkoitukseen kuin mihin se on alun perin suunniteltu” (L 17.6.2011/646, 6 §). Kierrätyksellä puolestaan tarkoitetaan toimintaa, jossa jätteestä valmistetaan uusi tuote tai uutta materiaalia. Mikäli jätteen kierrätys ei ole mahdollista, tulee jäte hyödyntää aineena tai energiana. Ellei mikään edellä mainituista tavoista ole teknisesti tai taloudellisesti mahdollinen, voidaan jäte sijoittaa kaatopaikalle. (L 17.6.2011/646, 6 §, 8 §.)

Eräs esimerkki etusijajärjestyksen toteuttamisesta on kierrätyspolttoaineen (Solid Recovered Fuel, SRF) valmistus. Kierrätyspolttoaine on tavanomaisesta jätteestä valmistettua polttoainetta, jota voidaan käyttää energiantuotannossa korvaamaan fossiilisia polttoaineita (SFS-EN 15359:2011, 12). SRF:n valmistuksessa jätevirrasta erotetaan kierrätykseen kelpaavat ja polttokelpoiset jätteet. Kierrätyspolttoaineen valmistus vähentää kaatopaikalle päätyvän jätteen määrää, mutta myös synnyttää uusia käsittelemistä vaativia sivuvirtoja, kuten hienoaainesrejettiä.

Jotta etusijajärjestys toteutuisi mahdollisimman hyvin, tulisi jätteen haltijan olla selvillä jätehuollon järjestämiselle merkityksellisistä jätteen ominaisuuksista, kuten jätteen alkupe-

rästä, laadusta, määrästä ja lajista (L 17.6.2011/646, 12 §). Jos esimerkiksi kierrätyspolttoaineen valmistuksessa syntyvä hienoainesrejekti halutaan käyttää maanrakennusaineena, tulee selvittää sisältääkö rejekti ympäristölle haitallisia aineita kuten raskasmetalleja.

Jätteiden ominaisuuksien selvittäminen on tärkeää myös jätteiden polton kannalta, jotta kierrätyspolttoaineen seasta voidaan poistaa poltolle haitalliset aineet. Jätettä polttavat kattilat ovat herkkiä korroosiolle ja likaantumiselle, mitä muun muassa polttoaineen seassa olevat epäpuhtaudet kuten klooriyhdisteet aiheuttavat (Vakkilainen 2015). Lisäksi kierrätyspolttoaine voi sisältää alkuaineita, jotka palaessa muodostavat vaarallisia yhdisteitä ja vaikeuttavat savukaasujen puhdistusta. Selvittämällä polttoon menevän jätteen energiasisältö voidaan ennakoida poltosta saatavan höyryn määrä, ja tätä kautta energian määrä, mikä helpottaa sähkön ja lämmön tuotannon suunnittelua.

Jätteen ominaisuudet on tunnettava myös loppusijoitettavan jätteen sijoituspaikkaa määritettäessä. Loppusijoitettava jäte voidaan sijoittaa joko tavanomaisen jätteen kaatopaikalle, pysyvän jätteen kaatopaikalle tai ongelmajätteen kaatopaikalle. Jätteiden sisältämille haitallisille aineille ja orgaanisen hiilen määrälle on määritetty rajat, joiden mukaan jätteiden kaatopaikkakelpoisuus ratkaistaan. Taulukkoon 1.1 on koottu tavanomaisen jätteen kaatopaikalle sijoitettavien jätteiden haitallisten aineiden liukoisuudelle asetetut raja-arvot. Loppusijoitettava jäte kelpaa tavanomaisen jätteen kaatopaikalle, mikäli taulukossa mainitut liukoisuus raja-arvot alittuvat. Muussa tapauksessa jäte on sijoitettava joko pysyvän jätteen tai ongelmajätteen kaatopaikalle. (VNa 331/2013.)

Taulukko 1.1. Liukoisuuden raja-arvot tavanomaisen jätteen kaatopaikalle sijoitettavalle jätteelle (VNa 331/2013).

Alkuaine	Raja-arvo [mg/kg_{ka}] (L/S = 10 l/kg)	Alkuaine	Raja-arvo [mg/kg_{ka}] (L/S = 10 l/kg)
Arseeni (As)	2	Molybdeeni (Mo)	10
Barium (Ba)	100	Nikkeli (Ni)	10
Kadmium (Cd)	1	Lyijy (Pb)	10
Kromi (Cr)	10	Antimoni (Sb)	0,7
Kupari (Cu)	50	Seleeni (Se)	0,5
Elohopea (Hg)	0,2	Sinkki (Zn)	50

Edellä mainituista syistä johtuen jätteiden ominaisuuksien selvittäminen on hyvin tärkeää. Tällä hetkellä jätehuollon käytössä ei kuitenkaan ole menetelmiä, joilla saataisiin reaaliaikaista tietoa jätteen ominaisuuksista. Jos jätteiden ominaisuuksia halutaan selvittää, tulee tehdä mittauksia laboratoriossa. Esimerkiksi kiinteiden biopolttoaineiden raskasmetalli- ja hivenainepitoisuuksien määrittäminen suoritetaan tänä päivänä laboratoriossa pääasiassa märkämiesmenetelmin (SFS-EN ISO 16968:2015, v). Laboratoriomittaukset vaativat näytteiden esikäsittelyä, joka voi olla hyvin aikaa vievää, kallista ja työlästä. Laboratorio-
mittaustulosten saanti saattaa kestää päiviä. Lisäksi riski näytteiden kontaminoitumisesta ja näin ollen tulosten vääristymisestä kasvaa esikäsittelyn määrän kasvaessa.

Reaaliaikaisen, paikan päällä tapahtuvan mittauksen kehittäminen edistäisi jätehuollon tavoitteiden saavuttamista muun muassa optimoimalla materiaalivirtojen ohjaamista hyötykäyttöön sekä mahdollistamalla arvokkaiden raaka-aineiden tunnistamisen jätteestä. Materiaalikierrätykseen liittyvää tutkimusta tehdään ARVI (materiaalien arvovirrat) -tutkimusohjelmassa, jossa pyritään kehittämään menetelmiä materiaalivirtojen hallintaan ja arvopotentiaalin hyödyntämiseen (CLIC Innovation Oy 2016). ARVI-ohjelman tavoitteena on mahdollistaa 20 % vuosittainen kierrätysliiketoiminnan kasvu kierrätysalan yrityksille, mikä tarkoittaa kierrätysalan yritysten liikevaihdon kaksinkertaistamista vuoteen 2020 mennessä. ARVI-ohjelmassa tehtävä tutkimus lähestyy materiaalivirtojen hallintaa systeeminäkökulmasta keskittyen materiaalien ja aineiden kierrätysmahdollisuuksien tutkimiseen. Tutkimusohjelma alkoi vuonna 2014 ja päättyy vuonna 2016. Tällä hetkellä ohjelmassa on mukana 18 yritystä ja 11 tutkimus- ja julkisorganisaatiota. (CLIC Innovation Oy 2016.) Lappeenranta teknillinen yliopisto on yksi ohjelmaan osallistuvista organisaatioista.

1.1 Työn tavoitteet ja rakenne

Tämä diplomityö tehdään Lappeenrannan teknillisessä yliopistossa osana ARVI-tutkimusohjelmaa. Diplomityön tarkoituksena on selvittää kaupallisia menetelmiä, joilla jätteiden kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia voidaan mitata reaaliaikaisesti paikan päällä eli online. Diplomityö vastaa seuraaviin kysymyksiin:

- Minkälaisia menetelmiä voidaan käyttää jätteiden ominaisuuksien online-mittaukseen?
- Mitä ominaisuuksia näillä menetelmillä voidaan mitata? Kuinka luotettavia tuloksia mittauksilla saadaan?
- Mitä vaatimuksia mitattavat näytteet asettavat mittausmenetelmille esimerkiksi esikäsittelyn suhteen?

Online-mittausmenetelmiä on jo pitkään käytetty esimerkiksi erilaisissa teollisuusprosesseissa. Sen sijaan jätteiden ominaisuuksien online-mittausta on tutkittu vähän, vaikka aihe on ajankohtainen. Jätteiden hyötykäytön merkitys kasvaa entisestään uuden kiertotalousajattelumallin yleistyessä, jolloin myös uusien entistä tehokkaampien mittausmenetelmien tarve kasvaa. Tämä diplomityö tarjoaa pohjan, jolta online-mittausmenetelmien käyttöä jätteiden ominaisuuksien määrittämiseen voidaan lähteä kehittämään.

Diplomityö koostuu kahdesta osasta. Työn ensimmäisessä osassa, joka on työn teoriaosa, suoritetaan kirjallisuustutkimus, jossa käydään läpi aiheesta löytyvää kirjallisuutta kuten tieteellisiä artikkeleita. Kirjallisuustutkimuksen pohjalta esitellään kaupallisia mittausmenetelmiä ja niihin liittyvää teoriaa. Työssä käsitellään mittausmenetelmien käyttömahdollisuuksia ja online-mittaukseen vaikuttavia tekijöitä.

Diplomityön toisessa osassa, joka on empiirinen osa, suoritetaan mittauksia valituille jätteenäytteille. Työssä mitataan kannettavalla röntgenfluoresenssianalysaattorilla (Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry, FPXRF) erilaisten jättemateriaalien, kuten kierrätyspoltoaineen valmistuksessa syntyvän hienoainesrejektin, alkuainekoostumusta. Röntgenfluoresenssianalysaattorilla saatuja tuloksia verrataan laboratoriossa ICP-MS-laitteella mitattuihin

tuloksiin. Mittauksen tarkoituksena on selvittää kannettavan röntgenfluoresenssianalysaattorin soveltuvuus jätinäytteiden haitta-ainepitoisuuksien määrittämiseen.

1.2 Työn rajaukset

Diplomityössä käsitellään jätteiden ominaisuuksien mittaamiseen soveltuvia spektrometrisia online-mittausmenetelmiä. Spektrometrisilla menetelmillä voidaan tunnistaa analysoitavan aineen koostumus ja rakenne sähkömagneettisen säteilyn avulla. Käsiteltävät menetelmät ovat kaupallisesti saatavilla olevia menetelmiä.

Jätteiden ominaisuudet voidaan jakaa fysikaalisiin, kemiallisiin ja biologisiin ominaisuuksiin. Fysikaalisia ominaisuuksia ovat muun muassa kosteus, paino, palakoko ja veden pidätysluku. Biologisia ominaisuuksia puolestaan ovat esimerkiksi biohajoavuus ja hajujen syntyminen. Kemiallisia ominaisuuksia ovat alkuainekoostumus, energiasisältö ja ravinnepitoisuus. (Horttanainen 2014.) Tässä diplomityössä keskitytään jätteen kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien mittaamiseen. Pääpaino on kemiallisissa ominaisuuksissa. Fysikaalisista ominaisuuksista käsitellään kosteutta, joka on tärkeä tekijä sopivan hyötykäyttökohteen valinnassa. Jätteen kosteus vaikuttaa muun muassa jättemateriaalin kompostoitumiseen, lämpöarvoon ja tilavuuspainoon (Horttanainen 2014).

Kemiallisista ominaisuuksista käsitellään alkuainekoostumusta ja energiasisältöä. Alkuainekoostumuksen osalta keskitytään erityisesti metallien mittaamiseen, jotta saadaan selville jätteen haitta-aine- ja ravinnepitoisuuksia. Pitoisuuksilla on merkitystä esimerkiksi jätteen poltossa sekä mahdollista hyötykäyttökohdetta selvittäessä. Jätteen energiasisällön eli lämpöarvon tunteminen on jätteiden polton kannalta olennaista. Energiasisältö voidaan selvittää laskennallisesti alkuainekoostumuksen perusteella.

Työn tavoitteena on selvittää tarkasteltavien mittausmenetelmien soveltuvuus sekalaisen jättemassan ominaisuuksien määrittämiseen. Koska jättemassan ominaisuudet vaihtelevat hyvin paljon, valittiin työhön neljä erilaista näytettä kattavan selvityksen saamiseksi. Näytteiksi valittiin kierrätyspolttoaineen valmistuksessa syntyvä hienoaainesrejekti, tuhka, biojäte ja komposti.

2 JÄTEMITTAUSTEN NYKYTILANNE

Nykyisin jätteiden ominaisuuksia mitataan laboratoriossa suoritettavilla analyttisillä menetelmillä. Perinteisillä laboratoriossa suoritetuilla menetelmillä voidaan saada täsmälliset ja luotettavat tulokset, mutta analysointi on usein kallista ja aikaa vievää (Hou et al. 2004, 3). Etenkin näytteiden keräys, kuljetus ja esikäsittely pidentävät analyysiin kuluvaan aikaa.

Näytteiden analysointi voi kestää jopa päiviä, mikä viivyttaa analyttisiin tuloksiin perustuvaa päätöksen tekoa. Joissakin tilanteissa päätökset olisi kuitenkin tärkeää tehdä reaaliaikaisesti, jotta voidaan välttyä ongelmilta kuten ihmisten turvallisuuden tai tuotteiden laadun vaarantumiselta. Esimerkiksi jätteiden poltossa olisi hyvin tärkeää saada reaaliaikaista tietoa polttoaineeksi menevän jätteen ominaisuuksista, jotta poltossa saatava energiamäärä voitaisiin paremmin ennakoida ja mahdolliset poltto haittaavat ja vaaralliset aineet voitaisiin poistaa ennen jätteen päätymistä kattilaan. Nykyisin jätepolttoaineen ominaisuuksista saadaan tietoa vasta laboratoriokokeiden jälkeen, jolloin jäte on jo usein poltettu.

2.1 Näytteiden esikäsittely laboratorioanalyysijä varten

Laboratoriomittauksia varten näyte on ensin kerättävä näytteenottopaikalta ja kuljetettava analyysia varten laboratorioon. Ennen näytteenottoa on tehtävä näytteenottosuunnitelma, josta käy ilmi näytteenoton tavoite sekä näytteenottomenettely (SFS-EN 15442:2011, 10). Näytteenotossa on tärkeää pyrkiä ottamaan mahdollisimman edustava näyte. Edustava näyte kuvastaa tarkasti mitattavan materiaalin ominaisuuksia. Yksittäisnäytteiden lukumäärän ja näytekoon on oltava riittävän suuri edustavan näytteen saamiseksi. Manuaalisesti suoritettavassa näytteenotossa näyte tulee ottaa yhdellä liikkeellä eikä näytteestä saa poistaa materiaalia näytteen ottamisen jälkeen. Näytteenoton jälkeen näyte on pakattava ja varastoitava näytteenottosuunnitelmassa määritetyin menetelmin. (SFS-EN 15442:2011, 22–34.)

Laboratoriossa tehtäviä analyysijä varten näytettä on yleensä esikäsiteltävä merkittävästi. Näytteiden esikäsittelyn tavoitteena on näytteen pienentäminen testiannokseksi näytteen analysointia varten. Esimerkiksi ICP-MS-menetelmässä näytekoon tulee olla 0,1 g. Näytteiden esikäsittely on yksi aikaa vievimmistä laboratorioanalyysin vaiheista.

Esikäsittelyssä tulee olla hyvin huolellinen, koska esikäsittely voi vaikuttaa varsinaiseen analyysitulokseen. Näytteen koostumuksen tulee pysyä alkuperäisenä esikäsittelyvaiheiden aikana. Käsittelyssä tulee huolehtia muun muassa siitä, ettei näyte kontaminoidu tai ainetta häviä käsittelyn aikana. Lisäksi osanäytteiden tulee edustaa alkuperäistä näytettä. (SFS-EN 15443:2011, 16.)

Näytteiden esikäsittely perustuu näytteen jakamiseen ja partikkelikoon pienentämiseen (SFS-EN 15443:2011, 16). Näytteen esikäsittely aloitetaan keräämällä tarvittavat tiedot näyttemateriaalista. Tällaisia tietoja ovat esimerkiksi näytteen todellinen koko, näytteen vähimmäiskoko, palakoko ja suoritettavan analyysin asettamat vaatimukset palakoolle. Tämän jälkeen laaditaan esikäsittelysuunnitelma, jossa määritetään näytteen jakamiseen ja partikkelikoon pienentämiseen käytettävät menetelmät. (SFS-EN 15443:2011, 26.)

Näytteen jakamisessa osanäytteen massaa pienennetään ja näytteestä tehdään rinnakkaisia osanäytteitä. Näytteet voidaan jakaa osanäytteiksi näytteenjakolaitteistolla tai manuaalisesti neliöintimenetelmällä. Partikkelikoon pienentämisellä pyritään pienentämään osanäytteen vähimmäiskokoa niin, että näytteen edustavuus säilyy. (SFS-EN 15443:2011, 28.)

Varsinaista esikäsittelyä suoritettaessa tulee varmistaa, ettei mikään osanäytteen materiaali häviä. Osanäytteen materiaali tulee myös homogenisoida jokaisessa vaiheessa. Homogenisointi voidaan suorittaa sekoittamalla näytettä manuaalisesti, esimerkiksi kauhalla tai huhmareessa, tai sekoituslaitteistolla (SFS-EN 15002:2015, 13). Näytteen jakamisen jälkeen näytteet kuivataan tarvittaessa ja jauhetaan pienempään kokoon. Tämän jälkeen näytettä voidaan jakaa vielä pienempiin osanäytteisiin suoritettavan analyysin vaatimusten mukaisesti. (SFS-EN 15443:2011, 42.)

2.2 Spektrometriset laboratoriomenetelmät

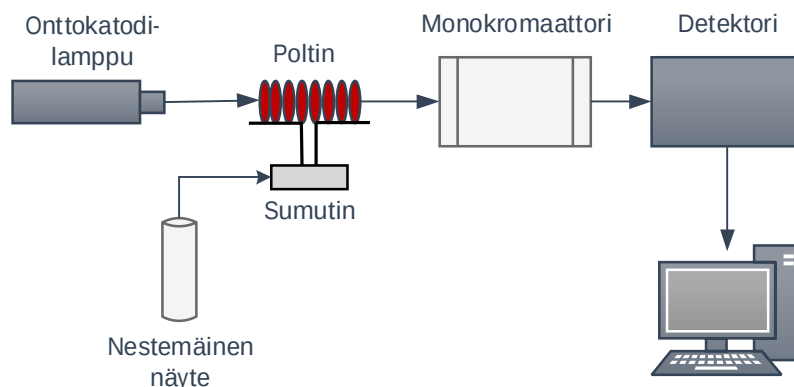
Laboratorioissa jätteiden alkuaineanalyysiin käytettäviä laitteita ovat erilaiset induktiiviset plasma spektrometrit (Inductively Coupled Plasma, ICP) ja atomiabsorptiospektrometrit (Atomic Absorption Spectrometry, AAS) (SFS ISO 16968:2015, 5). Spektrometrisillä menetelmillä voidaan tutkia aineen sähkömagneettisen säteilyn absorptiota eri aallonpituuksilla eli säteilyn spektriä. Spektrometrit koostuvat pääasiassa viidestä eri osasta, jotka ovat säteily-/valonlähde, monokromaattori, näytteenpidin, detektori ja tietokone. Lisäksi tarvitaan virtalähde laitteen käyttöä varten. (Nielsen 2014, 394.)

Spektrometreissa käytetyt säteilylähteet emittoivat jatkuvalla syötöllä säteilyä koko aallonpituusalueella, jolle laite on suunniteltu. Emittoituvan säteilyn tulee olla riittävän voimakas detektorivasteen saamiseksi. Monokromaattorin tehtävänä on erottaa spektrometrillä määritettävä aallonpituus. Säteilylähteestä peräisin oleva polykromaattinen säteily siirtyy monokromaattorille, jossa säteily hajotetaan aallonpituuden mukaan ja mitattavan aallonpituuden mukainen säteily poistuu monokromaattorista detektorille. (Nielsen 2014, 394–395.)

Näytteen kautta siirtynyt säteily määritetään detektorin avulla. Detektori tuottaa sähköisen signaalin kun foton osuu detektoriin ja muuttaa fotonin energian sähkövirraksi. Detektorina käytetään yleensä valokenno-, valomonistinputki- tai fotodiodidetektoria. Tietokone tarvitaan detektorilta tulevan signaalin vahvistamiseen ja muokkaamiseen käyttökelpoiseen muotoon mittauksen analysointia varten. (Nielsen 2014, 396–397.)

2.2.1 Atomiabsorptiospektrometri

Atomiabsorptiospektrometrillä voidaan analysoida näytteen alkuainepitoisuuksia. Kyseessä on analyysimenetelmä, jossa tutkittavaa näytettä höyrystetään liekillä, minkä jälkeen näytteeseen kohdistetaan aallonpituudeltaan tutkittavalle alkuaineelle ominaista saman aineen atomien lähettämää valoa. Näytteen atomit absorboivat valoa voimakkaasti. Laite mittaa valon eli resonanssispektriviivan voimakkuuden pienenemistä, mikä on verrannollinen näytteessä olevan tutkittavan alkuaineen määrään. Kuvassa 2.1 on esitetty atomiabsorptiospektrometrin yksinkertaistettu toimintaperiaate. (Opetushallitus 2015.)



Kuva 2.1. Atomiabsorptiospektrometrin (AAS) yksinkertaistettu toimintaperiaate. (Mukaien lähteestä Opetushallitus 2015.)

AAS-laitteistoon kuuluu valonlähde, sumutin ja poltin, monokromaattori, detektori sekä tietokone ja ohjelmisto. Näytteen olomuoto tulee muuttua kaasumaiseksi liuottamalla se sopivaan liuottimeen ja kuumentamalla sitä. Näyte kuumennetaan 1 700–3 500 °C asteessa. Kuumennus saa näytteen molekyylit hajoamaan atomeiksi. Perustilassa olevat atomit absorboivat energiaa säteilylähteestä ja virittyvät. (Opetushallitus 2015 & Nielsen 2014, 423–429.)

Atomiabsorptiospektrometrit voidaan jakaa kahteen luokkaan sen mukaan, miten aine atomisoidaan. Yleisin tapa on liekkitekniikka (FAAS), jossa käytetään kuumaa liekkiä. Toinen tapa on käyttää grafiittiuunitekniikkaa (GFAAS), jolloin näyte saatetaan atomimuotoon kuumentamalla sitä sähkövirran avulla pienessä grafiittiputkessa. Molemmilla menetelmillä saadaan suurin osa alkuaineista määritettyä. Lisäksi joillekin alkuaineille on käytössä erikoismenetelmiä, kuten kylmähöyrytekniikka tai hybriditekniikka. (García & Báez 2012.)

Alkuaineen atomien valon absorptiokyky mitataan käyttämällä onttokatodilamppua, joka sisältää samaa alkuainetta kuin näytteestä tutkittava alkuaine. Tästä syystä jokaisen tutkittavan alkuaineen analysointiin tarvitaan valonlähteeksi oma lamppu. Lamppu lähettää mitattavalle alkuaineelle ominaista säteilyä, jota näytteessä olevat saman alkuaineen atomit absorboivat. Absorboituneen säteilyn määrä muunnetaan detektorilla sähköisesti mitattavaksi signaaliksi, jolloin saadaan mitattavien atomien pitoisuudet näytteessä. (Opetushallitus 2015.)

AAS-menetelmä soveltuu erityisesti pienten jopa hivenaineluokkaa olevien pitoisuuksien määrittämiseen. Laitteen herkkyys vaihtelee eri alkuaineiden välillä. Erityisesti menetelmä sopii alkali- ja maa-alkalimetallien, kuten kalsiumin ja magnesiumin, sekä sinkin ja kadmiumin, määrittämiseen. Puolestaan epämetallien, kuten hiilen, typen ja fosforin, määrittämiseen menetelmä ei sovi, koska epämetallien aallonpituudet ovat UV-alueella. (Opetushallitus 2015.) AAS-menetelmän heikkouksiin kuuluu sen vaatima säteilyenergia. Menetelmällä voidaan analysoida vain yksi alkuaine kerrallaan, koska säteilyn muodostumiseksi tarvittava lamppu täytyy vaihtaa jokaisen eri alkuaineen kohdalla.

2.2.2 Induktiivinen plasma spektrometri

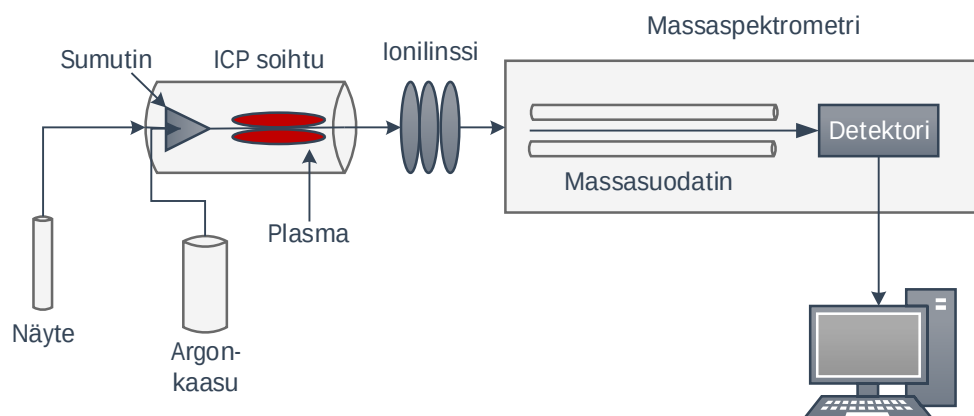
Induktiivinen plasma spektrometri on analyttinen menetelmä, jolla voidaan tarkasti selvittää materiaalien alkuainepitoisuuksia. Menetelmällä voidaan tunnistaa yli 60 alkuainetta mukaan lukien epämetalleja (Dunnivant & Ginsbach 2009). ICP-spektrometrejä on olemassa erilaisia. Yleisimmin käytettyjä analysaattoreita ovat induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri (ICP-MS), induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometri (ICP-OES) sekä induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektrometri (ICP-AES).

ICP-spektrometriassa alkuaineiden tunnistus perustuu plasman muodostumiseen. AAS-analyysiin verrattuna ICP-spektrometriassa lämpötilat ovat paljon korkeammat, mikä parantaa alkuaineiden havaitsemista (Dunnivant & Ginsbach 2009). ICP-AES-menetelmän havaitsemisraja on $\mu\text{g/l}$ vesiliuoksessa kun ICP-MS pystyy havaitsemaan joitakin alkuaineita ng/l suuruusluokassa.

Kuten AAS-menetelmässä myös ICP-menetelmillä kiinteä näyte tulee saattaa nestemäiseen muotoon ennen mittausta, mikä vaatii syövyttävien happoliuotteiden käyttöä, kallista laitteistoa sekä osaavan teknikon. Happoliuotteina käytetään esimerkiksi fluorivetyhappoa ja perkloorihappoa tai kuningasvettä, jotka ovat terveydelle haitallisia aineita. (McWhirt et al. 2012, 185.) Näyteliuos hapetetaan typpihapolla 2–3 %:iin, jotta estetään metallien adsorptio näytepulloon tai laitteen putkiin ennen plasman muodostusta (Dunnivant & Ginsbach 2009).

ICP-AES-järjestelmä voidaan jakaa kahteen osaan, säteilylähteenä toimivaan induktiivisesti kytkettyyn plasmaan sekä atomiemiissiospektrometri-detektoriin. ICP-AES-menetelmässä korkeassa lämpötilassa olevat atomit virittyvät, koska absorptio aiheuttaa ulkokuoren elektronin siirtymisen korkeammalle energiatasolle. Virittynyt atomi palaa alemmalle energiatasolle vapauttamalla fotonin. Virittyneet ionit emittoivat säteilyä kullekin alkuaineelle ominaisella taajuudella, jonka avulla ionit pystytään erottelemaan toisistaan. Viritys havaitaan detektorilla. Säteilyn intensiteetti on verrannollinen tutkittavan aineen konsentraatioon. (Fritz & Schenk 1987, 343 & Nielsen 2014, 423.)

ICP-MS-menetelmässä mitataan näytteessä olevien atomien määrä säteilyn absorption tai emission sijaan. Mittausta varten plasmassa olevat atomit tulee erottaa niiden massan mukaan. Kuvassa 2.2 on esitetty ICP-MS-laitteen toiminta. Induktiivisesti kytketty plasma atomisoi ja ionisoi näytteen, jonka jälkeen atomit kuljetetaan massaspektrometrille. Massaspektrometrissa ionit kiihdytetään ja erotetaan niiden massa/varaus-suhteen mukaan. Detektori laskee ionien todellisen määrän ionien osuessa siihen. ICP-MS pystyy ionisoimaan lähes kaikki alkuaineet ja menetelmällä pystytään mittaamaan näytteen alkuainepitoisuudet hyvin tarkasti. (Nielsen 2014, 437–439.)



Kuva 2.2. Induktiivisesti kytketyn plasma-massaspektrometrin (ICP-MS) yksinkertaistettu toimintaperiaate.

2.3 Online-mittausmenetelmät

Online-mittauksella tarkoitetaan mittausmenetelmää, jossa mittaus suoritetaan reaaliaikaisesti suoraan esimerkiksi kuljetushihnalta. Mittausdata on tällöin heti saatavilla. Vastakohdiana on offline-menetelmä, jossa näyte kerätään ja viedään tutkittavaksi laboratorioon. Online-mittausten käyttö alkuaineanalyysin suorittamiseksi lyhentää analyysiin tarvittavaa aikaa, vähentää vaarallisten liuottimien käyttöä sekä mahdollistaa paikan päällä tehtävät analyysit (McWhirt et al. 2012, 185). Erilaisia online-mittausmenetelmiä ovat esimerkiksi kannettavat röntgenfluoresenssi- ja laserindusointianalyysaattorit, lähi-infrapunaspektrometrit sekä kannettavat kaasukromatografit.

Jotta online-menetelmän käyttö olisi perusteltua, tulee sen täyttää tiettyjä käyttötarkoituksesta riippuvia vaatimuksia. Ensinnäkin menetelmän tulee tarjota tarvittavaa mittaustietoa reaaliaikaisesti tai lähes reaaliaikaisesti. Näytteen esikäsittely tulee pitää minimissään. Mielellään niin, ettei esikäsittelyä vaadita ollenkaan. Analyysissä käytettävän laitteen tulee olla asennettavissa linjastolle tai kannettavissa kenttäkäyttöä varten. Näiden lisäksi laitteen tulisi kuluttaa mahdollisimman vähän virtaa (esimerkiksi paristo- tai akkukäyttöinen laite) tai kuluvia tarvikkeita kuten kaasuja ja liuottimia, etenkin jos kyseessä on kannettavaksi tarkoitettu laite. Analyysin tulisi olla myös kustannustehokas. (Hou & Jones 2000, 116.)

3 RÖNTGENFLUORESENSSIANALYSAATTORI

Röntgenfluoresenssianalyssaattori (XRF) on analyttinen mittauslaite, jota voidaan käyttää näytteen kemiallisen koostumuksen tutkimiseen. Röntgenfluoresenssianalyssaattorissa röntgenputkesta tai suljetusta radioisotooppilähteestä vapautuvia röntgensäteitä käytetään tutkitavan näytteen säteilyttämiseen. Röntgensäteily saa näytteen alkuaineet fluoresoimaan, jolloin vapautuu kullekin alkuaineelle ominaista röntgensäteilyä. Tämä säteily voidaan tunnistaa ja mitata analyssaattorilla. (Laine-Ylijoki et al. 2003b, 16.)

Röntgenfluoresenssianalyssaattoria on jo pitkään käytetty eri materiaalien alkuainesisällön selvittämiseen. Menetelmää voidaan käyttää sekä kvalitatiiviseen että kvantitatiiviseen analyysiin. Kvalitatiivisella analyysillä tarkoitetaan laadullista analyysia, jossa tutkitaan näytteen sisältämiä alkuaineita tai yhdisteitä. Kvantitatiivinen eli määrällinen analyysi puolestaan tutkii, kuinka paljon näyte sisältää tutkittavia alkuaineita.

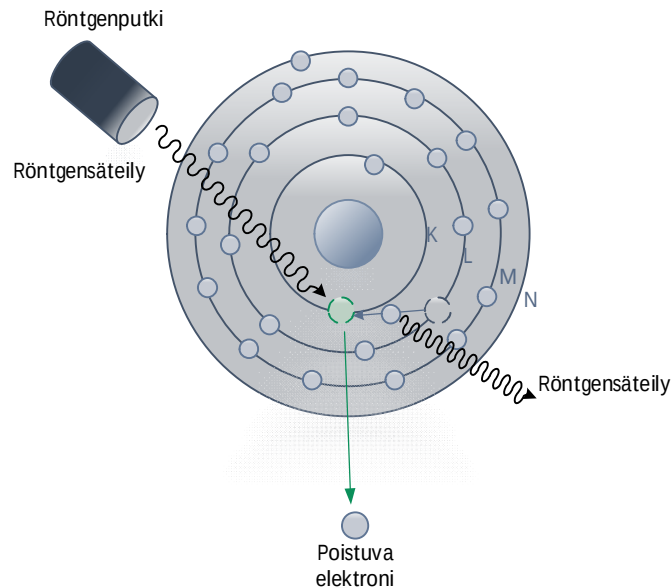
Analyyssaattorin käyttöalue on hyvin laaja. Laitetta käytetään muun muassa ympäristön sekä geologisten ja arkeologisten näytteiden tutkimiseen ja sillä voidaan mitata nestemäisiä, kaasumaisia, kiinteitä ja jauhemaisia näytteitä. Myös mitattava pitoisuusalue on suuri. Pitoisuudet voivat vaihdella käytettävästä menetelmästä riippuen 0,0001 %:sta 100 %:iin. (Hou et al. 2004, 3.)

Online-mittauksiin XRF-analyssaattori soveltuu, koska menetelmän käyttö vaatii vähän tai ei ollenkaan näytteen esikäsittelyä riippuen mittaustavoitteista. Menetelmän etuihin kuuluu myös nopea mittausaika sekä mahdollisuus suorittaa mittaus näytteestä ilman hajottavia toimenpiteitä, joten näyte ei tuhoudu ja näytteen analysointi ei aiheuta käsiteltävää jätettä. (Laine-Ylijoki et al. 2003b, 17.)

3.1 XRF-analyssaattorin toimintaperiaate

XRF-analyssaattorin toiminta perustuu röntgenfluoresenssisäteilyyn. Kuvassa 3.1 on esitetty röntgenfluoresenssin periaate. Röntgenputkesta lähtevä röntgensäde saa aikaan elektronin vapautumisen atomin sisimmältä kuorelta jättäen sisäkuoren vajaaksi. Elektronivajaa atomi

pyrkii täyttämään sisäkuoren, jolloin ulommalta kuorelta siirtyy elektroni täyttämään sisäkuoren vajeen ja atomi palautuu perustilaan. Elektronin siirtyessä kuorelta toiselle vapautuu fotoni, joka muodostaa sähkömagneettista säteilyä eli röntgenfluoresenssisäteilyä. (Kalnicky & Singhvi 2001, 94 & Laine-Ylijoki et al. 2003b, 16.)



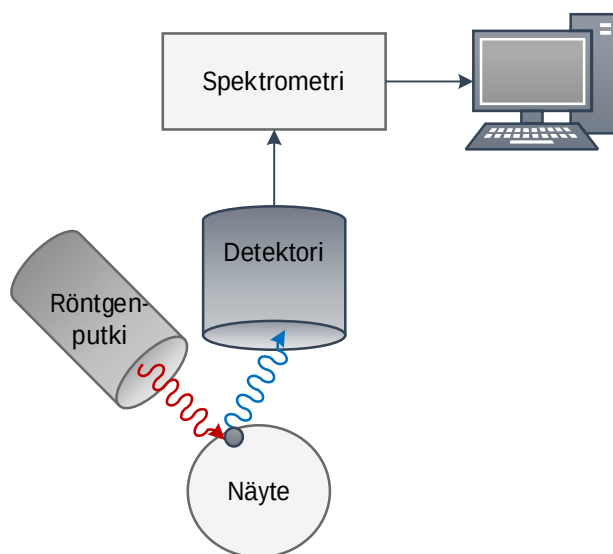
Kuva 3.1. Röntgenfluoresenssin periaate. (Mukaillen lähteestä Laine-Ylijoki et al. 2003a, 6.)

Säteilyssä atomista vapautuu energiaa, joka on siirtyneen elektronin sidosenergioiden alkua ja lopputilojen erotus. Jokaisen alkuaineen elektronirakenne on erilainen, jolloin jokaisella alkuaineella on sille ominainen fluoresoiva röntgensäteily (energiaero), jonka avulla alkuaine voidaan tunnistaa. Röntgensäteiden energia on verrannollinen röntgenaallon taajuuteen ja kääntäen verrannollinen aallonpituuteen (Laine-Ylijoki 2003a, 6). Syntyvän säteilyn intensiteetin avulla saadaan selvitettyä kunkin alkuaineen pitoisuudet näyttemateriaalissa (Kalnicky & Singhvi 2001, 94 & Hou et al. 2004, 3). Määrityksen apuna käytetään valmiiksi määriteltyjä kalibrointikuvaajia tai yhtälöitä sekä korjauskertoimia (SFS-EN 15309:2007, 11).

Röntgensäteitä muodostuu atomin K-, L- ja M-kuorilla. Koska röntgenfluoresenssia tuottavat elektronit eivät ole valenssikuoren elektroneita, röntgensäteiden energiaan ei vaikuta atomin kemiallinen tai fysikaalinen muoto. Kullekin alkuaineelle ominainen röntgensäde on tarkasti määritelty, koska erilaisia mahdollisia siirtymiä ja siten röntgensäteiden viivoja on

vain vähän. K-viivalla on lyhyin aallonpituus ja siten korkein energiataso. L-viivalla on pidempi aallonpituus ja pienempi energiataso. M-viivalla puolestaan on hyvin pitkä aallonpituus ja siten myös pienin energiataso. (Laine-Ylijoki et al. 2003a, 7.)

Röntgenfluoresenssianalysaattori koostuu useasta eri osasta. Kuvassa 3.2 on esitetty kannettavan XRF-laitteen osat ja toiminta. Laitteen osia ovat röntgenputki tai suljettu radioisotooppilähde, näytteenpidin, detektori ja sen elektroniset laitteet sekä säteen intensiteettiä tai spektriä muokkaavat laitteet, kuten kollimaattori tai tarkennusoptiikka. (SFS-EN 15309:2007, 7.) XRF-laitteen toiminta perustuu ionisoivaan säteilyyn, joka virittää näytteen. Yksinkertaisimmillaan virityslähde, eli röntgenputki tai radioisotooppi, säteilyttää näytteen, joka fluoresoi. Detektori poimii röntgenfluoresenssin ja lähettää sen tietokoneelle analysoitavaksi. Tietokonetta käytetään laitteen ohjaukseen sekä mittausdatan tuottamiseen ja tulkitsemiseen. (Kalnicky & Singhvi 2001, 94.)



Kuva 3.2. Kannettavan röntgenfluoresenssianalysaattorin yksinkertaistettu toimintaperiaate. (Mukaillen lähteestä Kalnicky & Singhvi 2001, 95.)

Röntgenfluoresenssilaitteet voidaan jakaa kahteen luokkaan; aallonpituuteen perustuviin röntgenfluoresenssianalysaattoreihin (Wavelength Dispersive XRF, WDXRF) ja energiadiispersiivisiin röntgenfluoresenssianalysaattoreihin (Energy Dispersive XRF, EDXRF). Aallonpituusdispersiivisessä XRF-analysaattorissa röntgensäteet erotetaan aallonpituuksien perusteella. Erotus voidaan toteuttaa kristallilla, diffraktiolla tai geometrisellä hajonnalla.

WDXRF-laitteita käytetään pääasiassa laboratorio-olosuhteissa semikvantitatiiviseen tai tarkkaan kvantitatiiviseen analysointiin. (Laine-Ylijoki et al. 2003a, 7 & Kalnicky & Singhvi 2001, 97.)

Kannettavat XRF-analysaattorit ovat pääasiassa energiadiispersiivisyyteen perustuvia laitteita. EDXRF-laitteessa röntgensäteiden erotus perustuu fotonien energioihin. Erotus toteutetaan sähköisellä dispersiolla pulssinkorkeusanalysaattorin avulla. (Kalnicky & Singhvi 2001, 96.) Laitteen kannettavuuden mahdollistaa EDXRF-spektrometrin elektroniikka, joka muuttaa puolijohdedetektorille tulevan signaalin (röntgenfluoresenssin) digitaaliseen muotoon ja lähettää tiedot tietokoneelle analyysia varten. WDXRF-laitteeseen verrattuna EDXRF-analysaattori on edullisempi, mutta sen tarkkuus on heikompi. EDXRF-analysaattori on laitteena yksinkertaisempi, sillä sen viritin ja detektori eivät sisällä liikkuvia osia. (Laine-Ylijoki et al. 2003a, 7. & Hou et al. 2004, 4.)

3.1.1 XRF-analysaattorin säteilylähteet

Röntgenfluoresenssianalysaattorissa mitattavan näytteen säteilyttämiseen käytetään radioisotooppia tai röntgenputkea. Radioisotooppia käyttävässä XRF-analysaattorissa suljettu radioaktiivinen isotooppi säteilyttää näytettä ja saa aikaan röntgenfluoresenssin. Käytetyimpiä radioisotooppilähteitä ovat Fe-55, Co-57, Cd-109, Cm-244 ja Am-241. Jokainen isotooppi luovuttaa säteilyä sille ominaisella energiatasolla ja siten kykenee virittämään vain osan alkuaineista. XRF-laitteet voivat sisältää kaksi tai kolme eri isotooppilähdettä, jotta tunnistettavien alkuaineiden määrä saadaan maksimoitua. (Kalnicky & Singhvi 2001, 96 & Hou et al. 2004, 5.)

Radioisotooppien käyttöön liittyy ongelmia, jonka takia röntgenputkien käyttö on yleistymässä. Jotta XRF-laitetta on turvallista käyttää, tulee radioisotooppilähde kapseloida haitallisen säteilyn estämiseksi. Lisäksi röntgensäteiden aallonpituudet ja intensiteetit eivät ole säädettävissä, jolloin säteilylähdettä voidaan joutua vaihtamaan haluttaessa mitata erilaista kohdetta. (Hou et al. 2004, 5.)

Yksi suurimmista ongelmista on kuitenkin isotoopin säteilyintensiteetin väheneminen ajan kuluessa. Intensiteetin vähenemiseen vaikuttaa isotoopin puoliintumisaika, joka vaihtelee eri isotooppien välillä suuresti. Esimerkiksi Co-57 puoliintumisaika on vain 270 päivää, Fe-55 isotoopin 2,7 vuotta ja Am-241 isotoopin 470 vuotta. Säteilyintensiteetti pienenee, vaikka laite ei olisikaan käytössä. Intensiteetin pientyessä laitteella ei saada enää riittävän tarkkoja tuloksia. Mitä lyhempi puoliintumisaika, sitä useammin isotooppi tulee vaihtaa. Ajan kuluessa säteilyintensiteettiä voidaan joutua korvaamaan esimerkiksi elektronisesti. (Kalnicky & Singhvi 2001, 96 & Hou et al. 2004, 5.)

Radioisotooppeihin verrattuna röntgenputken intensiteetti on voimakkaampi ja sen energia on säädettävissä. Lisäksi viritinlähteen käyttöikä voidaan pidentää sulkemalla laite kun sitä ei käytetä. Röntgenputkessa hehkulanka lämmittää röntgenputken katodia, jolloin katodista säteilee elektroneja. Elektronit kiihdytetään voimakkaassa sähkökentässä. Kiihdytetyt elektronit törmäilevät putken anodiin, joka lähettää lyhytaaltoista primäärisäteilyä herättäen näytteen röntgenspektrin. (Hou et al. 2004, 5.)

Röntgenputkien materiaalina käytetään yleensä volframia, molybdeenia, kromia tai rodiumia. Anodimateriaalin valinnassa tulee huomioida anodin lähettämän karakteristisen säteilyn aallonpituudet, jotta alkuaineet, joiden absorptiorajat ovat pidemmällä, heräävät paremmin. Käytettävän anodin alkuaine voi olla kadmiumia, kuparia, molybdeenia, rodiumia, hopeaa, volframia, platinaa tai kultaa. (Laine-Ylijoki et al. 2003, 16 & Hou et al. 2004, 5.)

3.1.2 XRF-analysaattorin detektori

XRF-analysaattorissa detektorin eli ilmaisimen tehtävänä on muuttaa röntgensäteiden fotonien energiat jännitepulsseiksi. Jännitepulssit voidaan laskea, jolloin saadaan mitattua röntgensäteiden kokonaisvuo. (Kalnicky & Singhvi 2001, 97.) Yleisimpiä detektoreita ovat kaasuvirtaukseen perustuva detektori, tuikeilmaisin ja kiinteän olomuodon puolijohdedetektori. Detektorit eroavat toisistaan erotuskyvyn ja analyttisen herkkyyden osalta. Erotuskyvyllä tarkoitetaan ilmaisimen kykyä erottaa röntgensäteiden eri energiat, mikä on tärkeää spektriheräisyyden minimoimiseksi ja päällekkäisyyksien estämiseksi. (Hou et al. 2004, 5.)

Puolijohdeilmaisimilla on paras erotuskyky, mutta ne tarvitsevat usein nestemäistä typpeä jäähdytysnesteeksi tai termoelektronisen jäähdytyksen. Esimerkiksi Si(Li)-detektorin toimintalämpötila on alle $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$, jolloin sen jäähdyttämiseen käytetään nestemäistä typpeä. On myös mahdollista kehittää detektoreita, jotka toimivat huoneenlämmössä. Tällaisia detektoreita ovat esimerkiksi mikrokalorimetridetektorit sekä CCD-detektorit. (Hou et al. 2004, 5 & Kalnicky & Singhvi 2001, 97.)

3.2 Kannettava röntgenfluoresenssianalysaattori

Kannettavien XRF-analysaattoreiden (FPXRF) kehityksen ovat mahdollistaneet pienikokoiset säteilylähteet, tehokkaammat detektorijärjestelmät sekä kannettavat tietokoneet (Hou et al. 2004, 4). FPXRF-analysaattorit ovat käyttäjäystävällisiä, kompakteja eikä niiden käyttö vaadi erityistä asiantuntemusta. Röntgenputket ovat yleistyneet FPXRF-laitteissa, koska niiden käyttö mahdollistaa suuremman säteilytehon ja lyhemmän mittausajan. Kaupallisten analysaattoreiden säteilylähteet ja detektorit vaihtelevat eri valmistajien mukaan. Kunkin laitteen käytettävyyttä riippuu mittauksen kohteesta, mitattavista alkuaineista, näytematriisista sekä mitattavien alkuaineiden tavoitepitoisuuksista. (Laine-Ylijoki et al. 2003a, 7.)

Kannettavissa laitteissa säteilylähde ja detektorit on yleensä koottu kiinteään asentoon anturiksi. Anturi on yhdistetty tietojenkäsittely-yksikköön. Anturia voidaan käyttää kauko-ohjauksella tai se voidaan asettaa suoraan mitattavan pinnan päälle nopeaa analyysia varten. Kannettavat XRF-laitteet ovat yleensä tietokoneohjattuja laitteita ja ne pystyvät automaattisesti korjaamaan mittausdataa näytetyypin mukaan. (Hou et al. 2004, 6.)

Kannettavan XRF-laitteen etuna laboratoriomenetelmiin verrattuna on se, ettei mitattavaa näytettä tarvitse esikäsittää, jolloin on mahdollista suorittaa nopea näytettä tuhoamaton mitaus. Toisaalta näytteen ominaisuudet, kuten kosteus, orgaanisen aineksen määrä, palakoko ja pinnan muoto, voivat vaikuttaa mittauksen tarkkuuteen. Näytteen yksinkertainen esikäsittely voi vähentää näiden ominaisuuksien haitallista vaikutusta mittaustulokseen ja parantaa mittauksen luotettavuutta. Esikäsittely kuitenkin pidentää yhden osanäytteen analysointiin kuluvaan aikaan, mikä puolestaan voi rajoittaa suoritettavien mittausten määrää. XRF-mittauksen luotettavuus riippuu esikäsittelyn lisäksi näytteen analysointiin käytetystä ajasta sekä

käytettävästä referenssistandardista. Analysointiin käytettävän ajan pidentyessä sekä havaitsemisraja että tarkkuus parantuvat. Referenssistandardi, jonka matriisiominaisuudet ovat mahdollisimman lähellä analysoitavaa näytettä, antaa luotettavimman kalibrointimallin. (Hou et al. 2004, 6.)

3.3 XRF-analysaattorin kalibrointi

Röntgenfluoresenssianalysaattorin käyttö kvantitatiiviseen tutkimukseen vaatii laitteen kalibrointia. Kalibroinnissa röntgensäteen intensiteettiä verrataan kohdealkuaineen tunnettuihin pitoisuuksiin, jolloin saadaan kehitettyä kvantitatiivinen malli tietyntyyppisen näytteen esimerkiksi maaperän, nesteen tai ohutkalvon analysoimiseksi. Kalibroinnissa tulee huomioida useita tekijöitä, joilla voidaan vaikuttaa XRF-laitteen antamiin tuloksiin. Näitä ovat detektorin erotuskyky ja sen suhde spektrihäiriöihin, näytteen matriisivaikutukset, kalibrointistandardien tarkkuus ja soveltuvuus, näytteen muotoon liittyvät ominaisuudet (esimerkiksi partikkelikoko ja homogeenisuus) sekä näytteen mittauseroimetria. (Kalnicky & Singhvi 2001, 99.)

FPXRF-sovellusten kalibrointiin on kaksi eri lähestymistapaa. Empiirisessä kalibroinnissa standardisarjojen ja regressiomatematiikan avulla luodaan mittauskohtainen kalibrointi alkuaineherkkyydelle ja matriisivaikutuksille. Fundamental parameter (FP) -kalibroinnissa kehitetään kvantitatiivinen algoritmi määritettävälle näytetyypille. Algoritmi määritetään käyttäen röntgensäteiden teoriaa, matemaattisesti etukäteen määritettyjä alkuaineiden välisiä matriisivaikutuksia ja puhtaan alkuaineen tai tunnetun standardin intensiteettejä. (Kalnicky & Singhvi 2001, 100.)

Röntgenfluoresenssin signaalit ovat hyvin matriisiriippuvaisia, jolloin kalibrointikäyrät voidaan tehdä empiirisesti käyttäen aiemmin kerättyjä kalibrointistandardeja, jotka on analysoitu käyttäen luotettavaa ja riippumatonta laboratoriomenetelmää. Standardien on edustettava mitattavan alueen matriisin ja kohde-elementtien pitoisuusalueita. Kalibrointistandardin suurin ja pienin konsentraatio määrittävät kalibrointialueen. Kalibroinnissa käytettävät näytteet tulee esikäsittää samalla tavoin kuin varsinaisessa mittauksessa käytettävät näytteet. (Kalnicky & Singhvi 2001, 100.)

FP-kalibroinnissa käytetään ennalta määriteltäviä alkuaineiden välisiä kertoimia. Korjatut nettointensiteetit muunnetaan pitoisuuksiksi sopivalla perusparametrialgoritmillä. Tarkkojen tuloksien saamiseksi näytteen koostumus täytyy tuntea kokonaan. Ympäristöstä mitattavissa näytteissä on paljon alkuaineita, joita ei voida mitata XRF-laitteella (esimerkiksi hiili, happi, typpi ja pii), jolloin täytyy tehdä oletuksia mittaamattomien alkuaineiden määrästä. (Kalnicky & Singhvi 2001, 101.)

Empiirisen kalibroinnin heikkouksena on menetelmän monimutkaisuus. FP-kalibroinnin ongelmana puolestaan on mallin kehittämisessä käytetyn tiedon luotettavuus. Mikäli tiedot eivät ole oikein, voi se johtaa virheisiin kalibroinnissa. Tämän korjaamiseksi kalibroinnin apuna voidaan käyttää sertifioituja referenssimateriaaleja. (Hou et al. 2004, 7.)

FP-kalibrointia käytetään laboratorioissa käytettävissä XRF-laitteissa. FPXRF-laitteissa käytettiin aiemmin empiiristä kalibrointia, jolloin laite oli käytettävissä vain tietyn tyyppisen mittaukseen. Laskentatehon noustua kannettavissa laitteissa FP-kalibrointi on yleistynyt myös FPXRF-analysointilaitteissa, jolloin samaa laitetta voidaan käyttää erilaisissa mittauksissa. (Kalnicky & Singhvi 2001, 101.)

3.4 XRF-analysointilaitteen käyttökohteet

Röntgenfluoresenssispektrometriaa on käytetty laboratorioissa jo pitkään. XRF-menetelmää käytetään laajalti eri aloilla. Menetelmää on käytetty ympäristömittauksissa, geologisissa ja arkeologisissa tutkimuksissa kuin myös avaruustutkimuksessa. Kannettavan XRF-laitteen käyttö kenttäsovelluksissa on kasvanut viime vuosina röntgenputkien, erittäin herkkien detektorien ja niiden käyttöön liittyvän elektroniikan kehittymisen myötä. (Kalnicky & Singhvi 2001, 94.) Tässä luvussa esitetään kannettavan XRF-analysointilaitteen käyttökohteita.

3.4.1 XRF-analysointilaitteen käyttö maaperämittauksissa

XRF-laitteen käyttö maaperämittauksissa sisältää yksinkertaisimmillaan viisi nopeaa vaihetta. Ensimmäiseksi mitattavan alueen päältä poistetaan suuret kivet ja orgaaniset roskat.

Tämän jälkeen maata sekoitetaan, jotta näytteen heterogeenisuutta saadaan pienennettyä. Kolmanneksi maaperää tasoitetaan ruostumattomasta teräksestä valmistetulla lapiolla tai lastalla. Näin vähennetään mittausvirhettä, joka syntyy kun näytteen pinnan ja XRF-laitteen anturin etäisyys toisistaan vaihtelee eri mittapisteissä. Lopuksi laitteen anturi asetetaan suoraan maanpintaa kohden ja mittaus aloitetaan. (Hou et al. 2004, 8.)

Kannettavalla XRF-laitteella suoritetuissa maaperämittauksissa näytteen heterogeenisuus voi aiheuttaa suurta epävarmuutta. Laite auttaa kuitenkin löytämään maaperästä alueita, joissa epäpuhtauksia esiintyy. Tällaisissa seulonta-analyysseissä Yhdysvaltojen ympäristöministeriö (US EPA) sallii 50 % suhteellisen virheen. Kun laitteen avulla on löydetty saastunut alue, voidaan alueelta kerätä näytteitä tarkempaa laboratoriotutkimusta varten. (Hou et al. 2004, 8.)

Maaperämittauksissa XRF-laitteella on mitattu alkuaineita vanadiinista molybdeeniin ja mitausalarajat ovat vaihdelleet välillä 50–100 mg/kg. Lisäksi laitetta on käytetty muun muassa silikaattikivien, meren sedimenttien ja romumetallin alkuaineiden tunnistukseen. Romumetalleista on tunnistettu lyijyä ja sinkkiä, silikaattikivistä muun muassa kromia, kuparia, nikkeliä, sinkkiä ja bariumia sekä sedimenteistä alkuaineita kaliumista uraaniin. (Hou et al. 2004, 9.)

Kilbride et al. (2006) analysoi tutkimuksessaan 81 maaperänäytettä kahdella erilaisella kannettavalla XRF-laitteella ja vertasi tuloksia ICP-OES-laitteella saatuihin tuloksiin. Tutkimuksessa maaperänäytteet kerättiin seitsemältä entiseltä teollisuusalueelta. Näytteitä esikäsiteltiin ilmakeivauksella, seulonnalla ja sekoittamalla. Tutkimuksessa analysoitiin lyijyn, kadmiumin, arseenin, nikkelin, sinkin, mangaanin, raudan ja kuparin konsentraatiot. Radioisotooppi FPXRF-laitteella pystyttiin mittaamaan kvantitatiivisesti rauta, kupari, lyijy, mangaani, kadmium ja sinkki, mutta röntgenputki FPXRF-laitteella vain rauta ja lyijy. (Kilbride et al. 2006, 17–23.)

Tutkimuksessa tutkittiin myös näytteen ominaisuuksien vaikutusta mittaukseen. Partikkeliin ei huomattu vaikuttavan analyysiin. Sen sijaan mittausajalla oli vaikutusta mittaustu-

losten tarkkuuteen. Pidempi mittausaika paransi kuparin, mangaanin ja lyijyn mittaustuloksia kun taas raudan, sinkin, kadmiumin, nikkelin ja arseenin pitoisuuksiin mittausajalla ei ollut vaikutusta. (Kilbride et al. 2006, 23.)

Maaperän raskasmetallipitoisuuksia on tutkittu myös Radun & Diamondin (2009) tutkimuksessa, jossa verrattiin toisiinsa kahta FPXRF-laitetta ja AAS-laitetta. FPXRF-laitteina käytettiin röntgenputki XRF-laitetta sekä Cd-109-isotooppilähteen omaavaa XRF-analysaattoria. Näytteenä käytettiin pilaantunutta maa-ainesta, joka oli kerätty hylätyltä kaivosalueelta ja sen ympäristöstä. Ennen analyysia näytteitä ilmakeivattiin ja jauhettiin 1 mm kokoiseksi. AAS-analyysin perusteella näytteiden todettiin sisältävän suuria määriä lyijyä, arseenia, kuparia ja sinkkiä, mistä syystä FPXRF-mittauksissa keskityttiin näiden alkuaineiden mittaukseen. AAS-menetelmään verrattuna molemmat FPXRF-analysaattorit antoivat kvantitatiivisia tuloksia arseenille, kuparille ja sinkille. Lyijyn osalta XRF-laitteiden ilmoittamat pitoisuudet olivat merkittävästi AAS-menetelmää suurempia. (Radu & Diamond 2009, 1169–1171.)

3.4.2 Jätteen ominaisuuksien mittaus XRF-analysaattorilla

Jätteen ominaisuuksien mittausta XRF-menetelmällä on jo tutkittu aiemmin Laine-Ylijoen et al. (2003a) tutkimuksessa, jossa toteutettiin onsite-mittaukset kannettavalla XRF-laitteella. Näyttemateriaaleina tutkimuksessa oli kierrätyspolttoaine, pohjatuhka ja pilaantunut maaperä. Tutkittavia alkuaineita olivat kupari, sinkki, nikkeli, lyijy, arseeni ja kromi. Tutkimuksen tavoitteena oli arvioida FPXRF-laitteen tarkkuutta ja luotettavuutta, näytteen ominaisuuksien vaikutusta mittaustuloksiin sekä laitteen käytettävyyttä laboratorio-olosuhteissa (Laine-Ylijoki et al. 2003a, 12).

Tutkimuksen tulokset osoittivat, että FPXRF-menetelmä soveltuu epäorgaanisten jättemateriaalien analysointiin etenkin tilanteissa, joissa mitataan järjestysluvultaan titaania suurempia alkuaineita. Mitä painavampi alkuaine on, sitä paremmin se pystytään määrittämään FPXRF-menetelmällä. EU:n kaatopaikkadirektiivin mukaan kromin, kuparin, nikkelin, lyijyn ja sinkin pitoisuuksia tulee mitata säännöllisesti jätteestä. Tutkimuksessa todettiin

FPXRF-laitteen soveltuvan näiden alkuaineiden määrittämiseen jättemateriaalien laadunvalvonnassa. (Laine-Ylijoki et al. 2003a, 29.)

Tutkimuksessa muistutetaan, että XRF-menetelmällä saadaan kuitenkin vain karkea arvio jättemateriaalin koostumuksesta. XRF-menetelmän soveltuvuus jättemateriaalin mittaukseen tulee arvioida tapauskohtaisesti. Soveltuvuuteen vaikuttavat esimerkiksi mitattavat alkuaineet ja niiden esiintyminen jätteessä. Tutkimuksen suositusten mukaan näyttemateriaalin tulisi olla partikkelikooltaan alle 4 mm ja näytteen kosteuspitoisuuden alle 20 %. Mittausajaksi riittää 30–60 s. Heterogeenisille näytteille suositellaan rinnakkaisnäytteiden analysointia. Tutkimuksessa todettiin myös, että empiirisen kalibrointimenetelmän käyttö on tarpeen kevyttä orgaanista ainesta sisältävien jättemateriaalien FPXRF-analyysissa. (Laine-Ylijoki et al. 2003a, 29.)

3.4.3 Kompostin sisältämien alkuaineiden mittaaminen XRF-analysaattorilla

Kompostin sisältämän ravinteiden ja mahdollisten haitta-aineiden mittaaminen on tärkeää kompostin jatkokäytön kannalta. McWhirt et al. (2012) on tutkinut kannettavan XRF:n käyttöä kompostin alkuaineanalyysin selvittämisessä. Tutkimuksessa pyrittiin selvittämään useista jätelajeista, muun muassa lannasta, ruoka- ja puutarhajätteestä, lietteestä ja puuhakkeesta, koostuvan kompostin arseenin, kadmiumin, kuparin, nikkelin, lyijyn ja sinkin pitoisuuksia. Lisäksi tutkimuksessa mitattiin tärkeimpien ravinteiden, fosforin, mangaanin, raudan, kaliumin ja kalsiumin pitoisuudet kompostituotteessa. (McWhirt et al. 2012, 186.)

Kannettavalla XRF-laitteella saatuja tuloksia verrattiin laboratoriossa ICP-AES-laitteella saatuihin tuloksiin regressioanalyysin avulla. Tutkimuksessa mittaustulosten arvointiin käytettiin Yhdysvaltojen ympäristöministeriön julkaisemaa standardia, jonka mukaan XRF-mittaustulosten luotettavuutta voidaan tarkastella regressioanalyysistä saatavan selitysasteen (R^2) ja suhteellisen keskihajonnan (RSD) perusteella. Standardin mukaan tulokset ovat eksakteja, jos R^2 on 0,85–1 välillä ja RSD on pienempi kuin 0,1. Tulokset ovat kvantitatiivisia, jos R^2 on 0,7–0,84 välillä ja RSD on pienempi kuin 0,2. Muussa tapauksessa tulokset ovat kvalitatiivisia. (McWhirt et al. 2012, 187–188.)

Tutkimuksessa FPXRF-analysaattorilla onnistuttiin mittaamaan kuivatusta kompostinäytteestä kvantitatiivisesti kalsium, kromi, kupari, rauta, kalium, mangaani, fosfori ja sinkki. Näiden alkuaineiden selityssasteet vaihtelivat 0,92–0,78 välillä. Suhteelliset keskihajonnat olivat kuitenkin standardin vaatimuksia suurempia, mistä syystä tutkimuksessa esitetyt regressiomallit eivät täysin pysty selittämään mittaustulosten vaihtelua. Märästä näytteestä saatiin mitattua kvantitatiivisesti vain kalsium, kupari, kalium ja sinkki ($R^2 = 0,89\text{--}0,71$). XRF-analysaattori soveltui huonosti arseenin ($R^2 = 0,38$) ja kadmiumin ($R^2 = 0,17$) mittaukseen. (McWhirt et al. 2012, 188.)

Tutkimuksessa todettiin kosteuden, partikkelikoon, orgaanisen aineen ja muiden alkuaineiden vaikuttavan mittaustuloksiin. Kosteuspitoisuuteen ja partikkelikokoon voidaan vaikuttaa mittaussjärjestelyillä. Sen sijaan näytteen kemialliseen matriisiin ei voida vaikuttaa. Tutkimuksen johtopäätöksenä todettiin, että vaikka laitteen käyttöön liittyy rajoituksia, on laite kuitenkin käyttökelpoinen erityisesti tilanteissa, joissa tavoitteena on kvalitatiivinen tulos. (McWhirt et al. 2012, 192.)

3.4.4 XRF-analysaattorin käyttö kaatopaikkakaivauksissa

Kaatopaikkakaivauksissa (landfill mining) aikaisemmin kaatopaikalle sijoitettuja kiinteitä jätteitä kaivetaan ylös ja käsitellään jatkokäyttöä varten. Esimerkiksi arvokkaat kierrätettävät materiaalit kerätään talteen. Materiaalien talteenotto suljetuilta kaatopaikoilta vähentää neitseellisten materiaalien käyttöä. Lisäksi kaivauksilla vähennetään myrkyllisten yhdisteiden aiheuttamia haittoja ympäristölle ja ihmisten terveydelle. (Burlakovs et al. 2015, 1.)

Burlakovs et al. (2015) vertailee artikkelissaan kannettavalla XRF-analysaattorilla ja analyttisillä menetelmillä saatuja tuloksia toisiinsa. Näytteenä vertailussa on käytetty kaatopaikalta kaivettua hienoainesjätettä, josta mitattiin seuraavia alkuaineita; kalsium, kupari, kromi, rauta, kalium, lyijy ja sinkki. Vertailumenetelmänä käytettiin laboratorio-olosuhteissa käytettäviä AAS- ja ICP-MS-laitteita. XRF-mittaus suoritettiin kannettavalla XRF-laitteella online-mittauksena. (Burlakovs et al. 2015, 1.)

Tutkimuksessa todettiin, että vaikka laboratoriomenetelmillä päästään tarkempiin tuloksiin, on FPXRF-analysaattorilla saatava tulos riittävän tarkka likimääräiseen metalli- ja hivenainepitoisuuksien määrittämiseen kaatopaikan hienoaineksesta. Burlakovs et al. (2015) toteaa myös, että tarkempia tuloksia varten laskentaan voidaan liittää korjauskertoimia. Lisäksi näytteen esikäsittelyyn kuten näytteen valintaan, homogenisointiin ja analysoitavien näytteiden määrään tulee kiinnittää huomiota. (Burlakovs et al. 2015, 8.)

Tutkimuksessa havaittiin, että FPXRF-menetelmällä alkuaineanalyysin suorittaminen on paljon nopeampaa kuin perinteisillä laboratoriossa suoritettavilla analyysimenetelmillä, koska näytteen keräystä, kuljetusta, varastointia ja esikäsittelyä ei tarvitse suorittaa. AAS- ja ICP-MS-menetelmien käyttö voi olla tarpeellista, mikäli mittauksen tavoitteena on esimerkiksi parantaa laadunvalvontaa tai työturvallisuutta tai jos halutaan mitata harvinaisia maametalleja. (Burlakovs et al. 2015, 7.) Tutkimuksen tuloksia on vertailtu tämän työn tuloksiin luvussa 7.2.

3.4.5 XRF-menetelmän muut käyttökohteet

XRF-analyysia voidaan käyttää myös nestemäisten näytteiden mittaamiseen. Esimerkiksi vesijohtoveden lyijypitoisuutta on mitattu FPXRF-laitteella. Nestemäisistä vaarallisista jätteistä pystytään tunnistamaan suurin osa metalleista laitteen avulla. Myös ilmanlaadun ja pölyn mittaaminen XRF-laitteella on mahdollista. FPXRF-laitetta on käytetty esimerkiksi epäorgaanisten metallien ja lyijyn mittaamiseen ilmasta työpaikoilla sekä ilmanlaadun monitorointiin kaupungeissa. Ilmasta tehtävät analyysit vaativat yleensä suodattimen käyttöä ennen varsinaista mittausta. Pölynäytteet voidaan mitata suoraan pinnalta, johon pöly on kertynyt. (Hou et al. 2004, 10.)

Kannettavia XRF-laitteita on käytetty jo 1970-luvulta lähtien lyijypohjaisen maalin tunnistukseen rakennuksen seinästä. Maalin tutkimiseen käytetyt XRF-analysaattorit ovat yleensä valmistajan lyijypohjaiselle maalille tarkoitettujen standardien mukaisesti kalibroituja. Lyijyn tunnistamiseen on olemassa useita erilaisia analysaattorimalleja, joiden viritinlähteet ja detektorit vaihtelevat. XRF-laitteilla on myös mitattu lyijypitoisuuksia juomavedestä, ilmasta, kotitalouksien pölystä ja maaperästä. (Kalnicky & Singhvi 2001, 118.)

Metalliteollisuudessa XRF-laitteita on käytetty erityisesti laadunvalvonnassa. XRF-laite soveltuu hyvin metallien mittaamiseen, koska näytteet ovat yleensä pinnaltaan ja muodoltaan tasaisia ja metallien tärkeimmät ominaisuudet ovat hyvin tunnettuja ja ymmärrettyjä. Lisäksi yleisimmin käytetyillä metalliseoksilla on korkea järjestysluku ja tiheys, jolloin saadaan tarkempia mittaustuloksia. (Hou et al. 2004, 17.)

3.5 Alkuaineanalyysi kannettavalla XRF-analysaattorilla

XRF-analysaattorilla voidaan havaita suuri määrä alkuaineita. Nykyisin laboratoriokäyttöisellä XRF-laitteella pystytään tunnistamaan alkuaineet natriumista uraaniin, mutta tunnistettavien alkuaineiden määrä voi vaihdella eri laitevalmistajien laitteiden välillä. Kannettavan XRF-laitteen tunnistuskyky on huonompi kuin laboratoriokäyttöisen laitteen. FPXRF-laitteella ei pystytä havaitsemaan piitä keveämpiä alkuaineita. Merkittävin kannettavan XRF-analysaattorin käyttöä rajoittava tekijä onkin sen huono kyky tunnistaa keveitä alkuaineita. Parhaiten FPXRF sopii järjestysluvultaan kaliumia suurempien alkuaineiden tunnistukseen. (McWhirt et al. 2013, 186.)

Laine-Ylijoen et al. (2003a) tekemän tutkimuksen tulokset osoittivat, että kannettava XRF-laite soveltuu pääasiassa epäorgaanisia yhdisteitä sisältävän jätteen onsite-mittauksiin erityisesti tilanteissa, missä mitattava näyte sisältää järjestysluvultaan titaania suurempia alkuaineita. Mitattavan pitoisuuden tulisi olla yli 100 ppm (mg/kg). Laboratoriokäyttöisen laitteen havaitsemisraja on yleensä hieman parempi, 5–100 ppm (Pattle Delamore Partners 2013, 4). Havaitsemisrajaan ja tunnistettaviin alkuaineisiin vaikuttaa tutkittava näyte, röntgensäteiden lähde ja laitteessa käytettävä detektori (Hou et al. 2004, 3).

Laboratoriomenetelmiin verrattuna kannettava XRF-laite on helppokäyttöinen eikä laitteen käyttö vaadi erityistä käyttökoulutusta. FPXRF-analyysin onnistumisen kannalta olisi kuitenkin tärkeää tuntea XRF-laitteen toimintaperiaatteet sekä laitteen soveltuvuus suunniteltuun mittaukseen. Etenkin empiirinen kalibrointi ja analyysit, joissa pyritään tunnistamaan useita alkuaineita vaativat asiantuntemusta mittauksen suorittajalta. (Laine-Ylijoki 2003a, 28.)

3.5.1 XRF-mittaukseen vaikuttavat tekijät ja näytteen esikäsittely

Kannettavan XRF-laitteen käyttö mahdollistaa nopean mittauksen suuresta määrästä näytepisteitä, koska kannettavan XRF-analysaattorin käyttö ei varsinaisesti vaadi näytteen esikäsittelyä. Online-mittauksessa näytteiden keräämistä ja kuljettamista ei tarvitse suorittaa, mikä osaltaan vähentää näytteiden käsittelyyn kuluva-aikaa. (Kalnicky & Singhvi 2001, 106.) Tarvittaessa esikäsittelyllä voidaan kuitenkin parantaa laitteella saatavien tulosten luotettavuutta.

Näytteen mittauksessa tulee huomioida mahdolliset mittausta häiritsevät tekijät. Osa tekijöistä johtuu suoraan käytettävän XRF-laitteen ominaisuuksista kun taas osa on seurausta laitteen asetuksista kuten käytettävästä kalibrointimenetelmästä. Lisäksi häiriötä mittauksiin voi aiheuttaa ulkopuoliset lähteet, kuten näytemateriaalin matriisi. Luotettavan mittaustuloksen saamiseksi mittaukseen vaikuttavat tekijät tulee tiedostaa ja huomioida mahdollisuuksien mukaan (Laine-Ylijoki 2003a, 10).

Kosteuspitoisuuden vaikutus mittaukseen

Näytteen kosteuspitoisuus vaikuttaa merkittävästi XRF-menetelmällä saatavan mittaustuloksen tarkkuuteen, koska liian suuri kosteuspitoisuus vaikuttaa matriisiin, jolle FPXRF-laitte on kalibroitu (Laine-Ylijoki 2003a, 10). Laitteen kyky mitata alkuainepitoisuuksia pienenee kun näytteen kosteuspitoisuus kasvaa, koska vesi absorboi röntgensäteitä. Vaikutus on merkittävämpi alkuaineilla, joiden röntgensäteellä on alhainen energiataso. Vastaavasti kosteuden vaikutus voi olla mitätön aineilla, joilla on korkea energiataso. (Kalnicky & Singhvi 2001, 109.)

Näytteen kosteuspitoisuutta voidaan pienentää kuivattamalla näyte ennen mittausta. Mikäli näytteen kosteuspitoisuus on suurempi kuin 20 %, näyte tulisi kuivata (Kalnicky & Singhvi 2001, 109). Kuivaus lisää kuitenkin näytteen esikäsittelyyn kuluva-aikaa ja hankaloittaa online-mittausta. Pienillä kosteuspitoisuuksilla virhe voidaan jättää huomioimatta merkitykseltään pienenä. Kosteuden aiheuttamaa virhettä voidaan myös korjata käyttämällä tulosten laskennassa korjauskerrointa. (McWhirt et al. 2012, 186.)

Mittausjärjestelyjen vaikutus mittaukseen

Ennen mittausta tulisi tehdä mittaussuunnitelma, jossa tulee huomioida tarvittavien mittauskertojen määrä, mitattava näyte, mittaukseen käytettävissä oleva aika ja suunniteltu otantamenetelmä. Online-mittauksessa mittaus suoritetaan suoraan näytteenottopaikalla. (Kalnicky & Singhvi 2001, 106.)

Näytteen sijainti suhteessa mittalaitteeseen voi aiheuttaa virhettä, koska röntgensäteiden signaali heikkenee radioaktiivisen lähteen ja näytteen etäisyyden kasvaessa. Röntgensäteiden tunkeutumisvyvyys vaihtelee 0,1–5 mm välillä. Online-mittausta suoritettaessa mittausalan tulisi olla halkaisijaltaan noin 10 cm. Näytekerroksen paksuuden tulisi olla vähintään 5 mm, mutta mielellään yli 10 mm. (Pattle Delamore Partners 2013, 9.)

Anturin ja näytteen välisen etäisyyden aiheuttama virhe voidaan minimoida pitämällä näytteen ja virityslähteen etäisyys samana koko mittauksen ajan. Anturin pään tulisi olla yhden-suuntainen näytteen pinnan kanssa ja pinnan tulisi olla tasainen. Parhaimman mittaustuloksen saamiseksi näytteen pinta tulisi asettaa vastakkain anturin mittatason kanssa, jolloin saadaan maksimi pintakontakti näytteen ja anturin välille. Muutokset mittausteoriassa kesken mittauksen voi aiheuttaa röntgensäteiden heikkenemistä ja johtaa virheelliseen tulokseen. (Kalnicky & Singhvi 2001, 109.)

Näyteastian koostumus ja paksuus voi vaikuttaa mittauksen tuloksiin etenkin keveiden alkuaineiden röntgensäteiden osalta. Mikäli näytteen keräämisessä ja mittaamisessa käytetään muovipussia, tulisi XRF-laite kalibroida käyttäen yhtä paksua muovia, jotta vaikutus mittaustuloksiin saadaan minimoitua. Mikäli mitattava näyte säilytetään kupissa, tulisi kuppi ravistaa ennen mittausta, jotta näyte sekoittuu kunnolla ja minimoidaan fyysisten matriisi-vaikutusten aiheuttama virhe. (Kalnicky & Singhvi 2001, 110.)

Mittausajalla voidaan vaikuttaa XRF-mittauksen tarkkuuteen. Sopiva mittausaika yhdelle mittapistelle on yleensä noin 30–60 sekuntia (Pattle Delamore Partners 2013, 8 & Gutiérrez-Ginés et al. 2013, 1548). Mikäli halutaan tarkempia tuloksia, pidempi mittausaika on

mahdollinen. Erityisesti pienillä alkuainepitoisuuksilla mittaussajan pidentäminen 120–240 sekuntiin voi parantaa mittaustulosta (Gutiérrez-Ginés et al. 2013, 1548).

Fyysiset matriisivaikutukset

Fyysiset matriisivaikutukset johtuvat näytteen fyysisistä ominaisuuksista. Fyysisiä matriisivaikutuksia ovat esimerkiksi partikkelikoko, partikkelien muoto, heterogeenisuus ja pinnan muoto. Ominaisuudet vaihtelevat riippuen kunkin mittaustaikan olosuhteista. Ominaisuuksiin tulee kiinnittää huomiota siltä varalta, että ne aiheuttavat vääristymiä FPXRF-mittauksessa. (Kalnicky & Singhvi 2001, 109.)

Merkittävin tuloksia vääristävä vaikutus on näytteen heterogeenisuudella. Näytteen tulisi olla mahdollisimman homogeenista, koska näytteen atomien virittyminen on täysin satunnaista ja riippuu säteilyn läpäisykyvystä (Laine-Ylijoki 2003a, 17). Lisäksi heterogeenisessa näytteessä alkuaineiden pitoisuudet voivat vaihdella merkittävästi eri kohdissa näytettä. XRF-analysaattori mittaa näytettä vain pieneltä alueelta, jolloin mittausalueelle voi sattua partikkeli, joka sisältää joitakin alkuaineita muuta näyttemateriaalia enemmän.

Suuri partikkelikoko ja partikkelikoon vaihtelu näytteessä voi vaikuttaa näytteen heterogeenisuuteen. Näyte voi olla heterogeenisempaa, jos näyte sisältää suuria tai kooltaan vaihtelevia partikkeleita. Partikkelikooltaan pienemmässä näytteessä näytteen sisältämä materiaali on paremmin sekoittunutta ja siten homogeenisempaa. Myös partikkelien painolla on merkitystä. Painavammat partikkelit painuvat näytekupin tai -pussin pohjalle ja kevyemmät partikkelit jäävät pinnalle, jolloin XRF-analysaattorin mittaus kohdistuu vain kevyempiin partikkeleihin.

Näyte tulisi homogenisoida esimerkiksi sekoittamalla näytettä mahdollisimman hyvin ennen mittausta (Hou et al. 2004, 4). Partikkelikoon aiheuttamia vääristymiä voidaan ehkäistä jauhamalla ja seulomalla näyte kooltaan yhtenäiseksi. Laine-Ylijoki et al. (2003a) suosittelee raportissaan jättemateriaalipohjaisen näytteen jauhamista alle 4 mm:n kokoiseksi. Jauhettu

näyte voidaan myös puristaa pelleteiksi. Homogenisoinnin lisäksi heterogeenisuuden vaikutusta tulokseen voidaan vähentää mittaamalla näyte useasta eri mittapistestä ja laskemalla mittausten keskiarvo.

Kemialliset matriisivaikutukset

Kemialliset matriisivaikutukset johtuvat alkuaineiden vaikutuksista toisiinsa, mikä voi aiheuttaa päällekkäisiä spektrejä mittaustuloksissa. Esimerkiksi rauta absorboi kuparin röntgensäteitä kun taas kromin havaittavuus paranee raudan ollessa läsnä. (Laine-Ylijoki 2003a, 10.) Lisäksi järjestysluvultaan viereisten alkuaineiden spektrit voivat limittyä päällekkäin (Pattle Delamore Partners 2013, 5).

Myös detektorin riittämätön erotuskyky voi aiheuttaa alkuaineiden limittymistä päällekkäisiksi spektreiksi. Mikäli kahden alkuaineen röntgensäteiden energiaero on pienempi kuin detektorin erotuskyky, detektori ei pysty erottamaan piikkejä toisistaan. Esimerkiksi arseenin piikki voi limittyä lyijyn kanssa päällekkäin. Kemiallisten matriisivaikutusten ja detektorin aiheuttamaa virhettä voidaan pienentää matemaattisilla korjauskertoimilla FPXRF-laitteen ohjelmiston kautta (Laine-Ylijoki 2003a, 10).

3.5.2 XRF-laitteen turvallisuus

Koska XRF-laite perustuu röntgensäteilyyn, XRF-laitteen käytössä tulee noudattaa säteilyturvakeskuksen (STUK) antamaa säteilyturvallisuusohjetta (ST-ohjetta). Laitteen käyttöä varten tulee hankkia turvallisuuslupa STUK:lta (Säteilylaki 592/1991).

ST-ohjeen mukaan XRF-laitetta on käytettävä siten, että säteilyaltistus on niin vähäistä kuin käytännöllisin toimenpitein on mahdollista. Röntgenlaitteille on asetettu annosrajoitus, jonka mukaan efektiivisen annoksen raja on 0,3 mSv vuodessa. Lisäksi on määritetty, että alueella, jolla säteilylähteen aiheuttama annosnopeus on enemmän kuin 1,5 $\mu\text{Sv/h}$, päivittäinen oleskeluaika ei saa ylittää yhtä tuntia. (STUK 2008, 3–4.)

Kannettavat XRF-laitteet luokitellaan ST-ohjeen mukaan avoimiin röntgenlaitteisiin. Avomella laitteella tarkoitetaan laitetta, jossa säteily suuntautuu laitteen ulkopuolelle. FPXRF-laitteiden säteilyn tuotto on pystyttävä katkaisemaan tai estämään tarvittaessa. Säteilyn annosnopeus 5 cm:n etäisyydellä laitteen kosketeltavasta pinnasta ei saa ylittää arvoa 25 $\mu\text{Sv/h}$. (STUK 2008, 5.)

Röntgenlaitteita saa käyttää vain koulutetut henkilöt. Työntekijöillä on oltava käytettävissä käyttö- ja säteilyturvallisuusohjeet. Lisäksi avoimien röntgenlaitteiden käyttäjillä on oltava työtehtäväkohtaiset ohjeet, joita noudatetaan kyseistä työtehtävää suoritettaessa. Laitetta käytettäessä tulee varmistua siitä, ettei käyttäjän mikään kehon osa osu säteilykeilaan. (STUK 2008, 5.)

4 LASERINDUSOINTIANALYSAATTORI (LIBS)

Laserindusointianalysointia (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) voidaan käyttää XRF-menetelmän tavoin monenlaisten näytteen alkuaineanalyysiin. Menetelmä perustuu atomispektrometriaan. Sillä voidaan mitata kaasumaisia, nestemäisiä ja kiinteitä näytteitä sekä kvalitatiivisesti että kvantitatiivisesti. LIBS-menetelmällä voidaan analysoida myös keveitä alkuaineita, joita XRF-menetelmä ei pysty tunnistamaan (Wainner et al. 2001, 780).

LIBS-menetelmässä lasersäde kohdistetaan mitattavaan materiaaliin. Nopeasti katoavaa ja erittäin energistä plasmaa muodostuu kun lasersäteen voimakkuus ylittää näytteen atomien katkeamiskynnyksen (breakdown threshold). Plasman lähettämä säteily tunnistetaan spektarisesti, jolloin spektriviivojen intensiteetti saadaan mitattua. (Hou & Jones 2000, 120.)

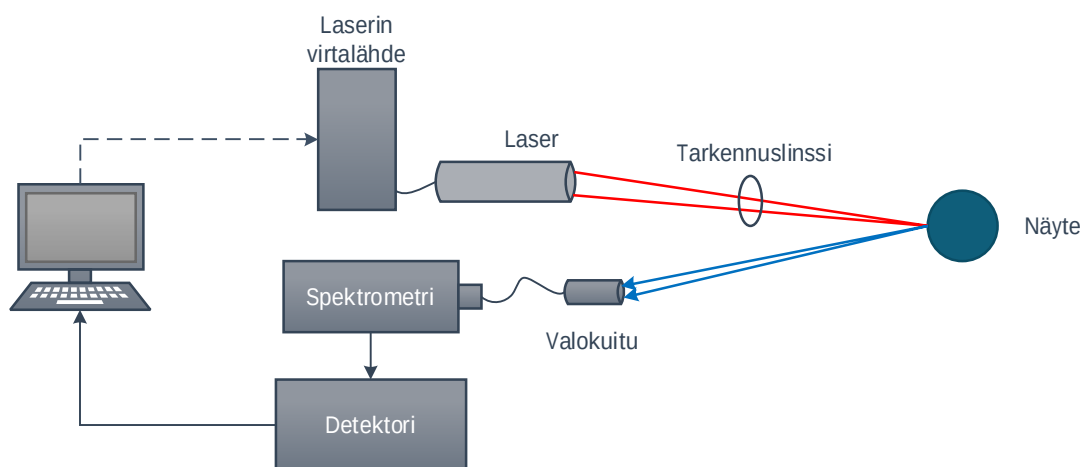
LIBS-menetelmän ja etenkin kannettavien LIBS-analysointilaitteiden kehitys on vielä osittain kesken. Vaikka LIBS-menetelmää on kehitetty jo 1960-luvulta asti, vasta vuosikymmen siten esiteltiin ensimmäinen kaupallinen LIBS-laite. Syynä harppaukseen oli tarve kehittää kemiallinen analyysilaitte, jota voidaan käyttää tilanteissa, joissa perinteisten laboratoriomenetelmien käyttö ei ole mahdollista. Kannettavia LIBS-analysointilaitteita on kehitetty reaaliaikaisten analyysitulosten saamiseksi. Kannettavien LIBS-analysointilaitteiden kehittymisen on mahdollistanut laserien ja spektrometrien koon pienentyminen sekä optisen kuidun käytön lisääntyminen. Nykyisin on olemassa useita sekä laboratoriolaitteiden että kannettavien laitteiden valmistajia. Pääasiassa LIBS on kuitenkin edelleen laboratoriossa käytettävä menetelmä. (Harmon et al. 2013, 14 & Rakovský 2014, 278.)

4.1 LIBS-analysointilaitteen toimintaperiaate

LIBS-menetelmän toimintaperiaate on samankaltainen kuin perinteisissä plasma-atomispektrometriaan (esimerkiksi ICP-AES) perustuvissa menetelmissä. Suurin eroavaisuus menetelmien välillä on lasersäteen käyttäminen näytteenotto paikalla sen sijaan, että näyte kuljetettaisiin laboratorioon analyysilaitteen luokse. (Hou & Jones 2000, 121.)

Kuvassa 4.1 on esitetty LIBS-laitteiston toimintaperiaate. LIBS-analyysissä käytetään matalaenergistä pulssilaseria ja tarkennuslinssiä plasman muodostamiseksi. Lasersäteen osuessa näytteen pintaan pieni määrä näytettä höyrystyy ja muodostuu plasmata. Hajoaminen voi tapahtua vain jos pulssin säteilyvoimakkuus ylittää materiaalin kynnyksarvon (Gaudiuso et al. 2010, 7436).

Plasman jäähtyessä plasmassa olevat virittyneet atomit, ionit ja molekyylien fragmentit säteilevät valoa. Kukin alkuaine säteilee valoa 200–900 nm spektrialueella ja siten tuottaa ainutlaatuisen spektrin (Harmon et al. 2013, 13). Plasman muuttuessa myös havaittava spektri muuttuu. Osa plasman tuottamasta valosta kerätään ja suunnataan valokuidun avulla spektrometrille. Spektrometri erottaa valon eri aallonpituudet toisistaan. Spektrin emissioviivat vastaavat plasmassa olevia atomeja, jolloin näytteen sisältämät alkuaineet voidaan tunnistaa niille ominaisista aallonpituuksista. Detektori kerää emissiosignaalin, jotka digitalisoidaan. (Cremers & Radziemski 2013, 2–3.)



Kuva 4.1. LIBS-laitteiston yksinkertaistettu toimintaperiaate. (Mukaillen lähteestä Hou & Jones 2000, 121.)

LIBS-laitteisto koostuu laserista, näytesäiliöstä ja detektorijärjestelmästä. Laserilla saadaan aikaiseksi laserindusoitu plasma. Näytesäiliö tarvitaan pitämään näyte tarvittaessa tyhjiössä tai matalapaineisessa inerttikaasussa. Kannettavia LIBS-laitteita käytetään ilmakehän paineessa kenttäkäytön helpottamiseksi. Haluttaessa mitata keveämpiä alkuaineita, kuten happea tai typpeä, voi näyteastian käyttö olla tarpeen. (Hou & Jones 2000, 122.)

Detektorijärjestelmän avulla kerätään, tunnistetaan ja mitataan plasman aikaansaamat emisiospektrit. Detektorijärjestelmään kuuluu yleensä itse detektori, spektrometri, valokuitu, spektrin tunnistukseen ja signaalin käsittelyyn liittyvä elektroniikka ja tietokone, jota käytetään tiedon keruuseen ja analysointiin. (Hou & Jones 2000, 121.) Valokuitua voidaan käyttää valon keräämiseen ja kuljettamiseen monokromaattorille (Gaudiuso et al. 2010, 7436). Detektoreina käytetään yleensä fotomonistinputkea, fotodiodisarjaa tai CCD-kennoa (Hou & Jones 2000, 122).

Laserin täytyy saada aikaan riittävän suuri ja vakaa pulssienergia plasman tuottamiseksi. Muodostuvan plasman ominaisuuksiin vaikuttaa käytetyn laserin sekä mitattavan materiaalin ominaisuudet. Laserin ominaisuuksia ovat muun muassa laserin energia, aallonpituus, pulssin kesto ja säteen laatu. LIBS-laitteistossa käytettyjen lasereiden aallonpituudet vaihtelevat infrapunaspektristä UV-spektriin. UV-valon käyttö on lisääntynyt LIBS-laitteissa, koska UV-valon avulla pystytään tunnistamaan suuri osa metalleista alhaisillakin heijastuvuuksilla. Lasereina voidaan käyttää esimerkiksi kiinteän olomuodon lasereita (Nd:YAG-laser), rubiinilaseria, eksimeerilaseria ja kaasulaseria (CO₂-laser). Nd:YAG-laser, jota käytetään 1 064 nm aallonpituudella, on näistä yleisimmin käytetty. Lasereiden lähtöenergiat vaihtelevat 10 millijoulesta 100 millijouleen pulssia kohti. (Hou & Jones 2000, 122 & Harmon et al. 2013, 12.)

4.2 LIBS-menetelmän käyttökohteet

LIBS-analysaattoria voidaan käyttää hyvin monipuolisesti, mikä mahdollistaa laitteen käytön erilaisissa kohteissa. Menetelmällä voidaan mitata kaasumaisia, nestemäisiä ja kiinteitä materiaaleja. Kiinteiden näytteiden osalta menetelmää on käytetty laajalti esimerkiksi maaperätutkimuksessa, räjähteiden tutkimuksessa, metallurgisissa näytteissä ja geologisissa kohteissa (Gaudiuso et al. 2010, 7435). Erityisesti kasvanut kiinnostus ympäristömittauksia kohtaan on ajanut kannettavan LIBS-analysaattorin kehitystä eteenpäin (Harmon et al. 20013, 17).

4.2.1 Maaperätutkimukset LIBS-analysaattorilla

Maaperätutkimukset ovat yksi LIBS-menetelmän perinteisimmistä käyttökohteista (Gaudioso et al. 2010, 7447). Menetelmää käytetään kohonneiden raskasmetallipitoisuuksien ja muiden haitallisten alkuaineiden tunnistamiseksi maaperästä ja sedimentistä. Maaperään päätyy raskasmetalleja ihmisen toiminnan seurauksena, esimerkiksi maatalouden valumavesien, maaperämuutoksien, jätteiden hautaamisen ja kaasumaisten päästöjen laskeuman myötä (Harmon et al. 2013, 17). Raskasmetallit ja haitalliset hivenaineet maaperässä voivat aiheuttaa vakavia terveysvaikutuksia ihmisille ja eri eliölajeille. Raskasmetallien lisäksi menetelmää on käytetty maaperä- ja lannoiteseoksien tutkimiseen sekä hiilen määrittämiseen maaperästä. Maaperä- ja lannoiteseoksista tunnistettiin kalsium-, magnesium-, fosfori-, rauta- ja natriumpitoisuudet. (Harmon et al. 2013, 19.)

Esimerkiksi Capitelli et al. (2001) on käyttänyt LIBS-menetelmää maaperän raskasmetallipitoisuuksien tutkimiseen. Tutkimuksessa käytettiin eri Euroopan maista kerättyjä maaperänäytteitä. Maaperänäytteet seulottiin ja jauhettiin pienempään kokoon ennen mittauksia. LIBS-analysaattorin tuloksia verrattiin ICP-spektrometrillä saatuihin tuloksiin. Näytteistä mitattiin kromin, kuparin, raudan, mangaanin, nikkelin, lyijyn ja sinkin pitoisuudet.

Tutkimuksessa havaittiin, että LIBS-analysaattorilla oli ICP-spektrometriin verrattuna korkeammat suhteelliset keskihajonnat kaikilla alkuaineilla kromia lukuun ottamatta, mikä tarkoittaa, että LIBS-menetelmän mittaustuloksissa on ICP-spektrometria enemmän vaihtelua. Lisäksi tutkimuksessa havaittiin, että LIBS-analysaattorin mitaamat pitoisuudet olivat ICP-tuloksia suurempia. LIBS-menetelmällä mitatut raudan, kuparin ja sinkin pitoisuudet olivat lähimpänä ICP-spektrometrillä mitattuja tuloksia. Tutkimuksen johtopäätösten mukaan LIBS-analysaattorilla voidaan mitata useita raskasmetalleja, mutta tuloksia voidaan pitää vain semikvantitatiivisina. (Capitelli et al. 2001, 49-62.)

Wainnerin et al. (2001) artikkelissa kannettavaa LIBS-laitetta käytettiin lyijyn pitoisuuksien mittaamiseen maaperästä ja maalipinnoista. Tutkimuksen päätavoitteena oli tutkia, kuinka kannettavan laitteen alempi spektriresoluutio, detektoriruisituksen puute ja usean laserpulssin käyttö vaikuttaa mittaustuloksiin verrattuna laboratoriokäyttöiseen LIBS-laitteeseen.

Tulokset osoittivat kannettavan LIBS-laitteen toimivan lähes yhtä hyvin kuin laboratorio-laitteen tilanteessa, jossa lyijypitoisuus on yli 0,05–1 %.

4.2.2. Muovien tunnistus jätteestä LIBS-analysaattorilla

Huber et al. (2013) on artikkelissaan tutkinut klooria sisältävien polymeerien kuten PVC:n tunnistusta jätteestä käyttäen LIBS-menetelmää. Mittaukset osoittivat, että kloorin tunnistaminen jätteestä teollisuuskohteissa on mahdollista käyttäen LIBS-laitetta. Mittaus suoritettiin suoraan kuljetushihnalta ilman näytteen esikäsittelyä. Näytteenä käytettiin yhdyskuntien muovijätettä, joka sisälsi erilaisia muovinpalasia, kuten pakkausmateriaaleja, pusseja, pulloja ja vaahtomuovia, sekä epäpuhtauksia, jotka olivat pääasiassa alumiinitölkkejä, paperia ja pahvia.

Mittauksessa käytetty Nd:YAG-laserin ja CCD-detektorin sisältävä LIBS-analysaattori kiinnitettiin kuljettimeen ja lasersäde suunnattiin kohtisuoraan kuljetushihnaan nähden. LIBS-analysaattorin näytteestä mittaamaa spektriä verrattiin referenssispektriin ja spektrien avulla laskettiin lineaarinen korrelaatiokerroin, minkä avulla voitiin muodostaa algoritmi kaikkien mitattujen spektrien laskemiseksi. (Huber et al. 2013, 280–282.)

LIBS-mittauksissa saatuja tuloksia verrattiin lähi-infrapuna (NIR) -sensorilla mitattuihin tuloksiin. Tulosten välillä oli hieman vaihtelua, jonka arvioitiin johtuvan laitteiden kyvystä mitata tummia muovin palasia. NIR-menetelmällä ei pystytäkään näitä tunnistamaan kun taas LIBS tunnistaa myös tummat kappaleet. Tutkimuksessa todettiin, että LIBS-menetelmää käyttäen klooria sisältäviä muoveja voidaan tunnistaa ja jakaa eri ryhmiin klooripitoisuuden mukaan. (Huber et al. 2013, 280.)

Gondal & Siddiqui (2007) ovat tutkineet eri muovilaatujen tunnistusta käyttäen LIBS-analysaattoria. Tavoitteena oli tunnistaa kuusi yleisintä muovilaatua (LDPE, HDPE, PP, PS, PET ja PVC) muovijätteen kierrätystä ja jätehuolto varten. Tutkimuksessa muovilaatujen erottelu perustui LIBS-menetelmällä mitattujen hiili- ja vetypitoisuuksien esiintymiseen polymeerimatriiseissa.

Tutkimuksessa käytetyt rakeiset ja jauhemaiset muovinäytteet kuivattiin, jauhettiin yhteiseksi palakooksi ja lopulta puristettiin pelleteiksi mittausta varten. Näytteet asetettiin pyörivään näytekuppiin, jotta jokaisella mittauksella saatiin uusi mittauspiste. Muovinäytteistä mitattiin hiilen ja vedyn lisäksi mangaani, vanadiini, molybdeeni, strontium, kalsium, natrium, rikki, magnesium ja titaani. LIBS-analysaattorilla saatujen emissioviivojen avulla laskettiin muoveille hiili-vety-intensiteettisuhde, jonka perusteella jokainen muovilaatu pystyttiin luotettavasti tunnistamaan. (Gondal & Siddiqui 2007, 1990.)

Myös Anzano et al. (2006) on tutkinut vastaavien muovilaatujen tunnistusta kannettavalla LIBS-menetelmällä. Näytteinä käytettiin samoja muovilaatuja kuin Gondal & Siddiquin (2007) tutkimuksessa. Anzano et al. (2006) tutkimuksessa tunnistettiin muovilaadut lineaaristen ja ei-parametrinen korrelaatioiden avulla. Tutkimuksessa muovilaadut onnistuttiin tunnistamaan 90–99 % tarkkuudella.

4.2.3 Sähkö- ja elektroniikkalaiteromun tunnistus LIBS-menetelmällä

Aguirre et al. (2013) on tutkinut LIBS-menetelmän käyttöä sähkö- ja elektroniikkalaiteromun (SER) tunnistamisessa ja luokittelussa. Näytteinä käytettiin usean eri valmistajan matkapuhelimia. Tutkimuksessa käytettiin laboratoriokäyttöistä LIBS-analysaattoria, joka sisältää Nd:YAG-laserin. Analysaattori käyttää säteilyn keräämiseen valokuitua ja tunnistamiseen viisi kanavaista spektrometria. Tutkimuksessa pyrittiin tunnistamaan polymeerien lisäksi matkapuhelimen valmistaja emissiospektrin perusteella.

Tulosten mukaan polymeerit voidaan tunnistaa muutaman spektrin sekä orgaanisille komponenteille tyypillisten alkuaineiden, kuten hiilen, hapen ja typen perusteella. LIBS-menetelmää voidaan käyttää perinteisten analyysimenetelmien sijasta kun suoritetaan laadullista analyysia SER-jätteestä. Sen sijaan menetelmän käyttö kvantitatiiviseen analyysiin vaatii vielä muutamien haasteiden, kuten matriisivaikutukseen ja standardointiin liittyvien ongelmien ratkaisua. Kemometrinen työkalujen käyttö voi olla tarpeellista LIBS-menetelmän tulosten tulkinnassa johtuen emissiospektrin monimutkaisuudesta ja suuresta määrästä mitaustietoa. (Aguirre et al. 2013, 423–424.)

4.3 Alkuainekoostumuksen mittaaminen LIBS-analysaattorilla

LIBS-analysaattorilla voidaan tunnistaa kaikki alkuaineet mistä tahansa materiaalista hyvällä herkkyysasteella. Menetelmä soveltuu erityisesti keveiden alkuaineiden, kuten heliumin, berylliumin, litiumin, hapen, typen ja hiilen tunnistamiseen. LIBS-menetelmän tyyppinen havaitsemisraja on 1 mg/kg-suuruusluokkaa. Menetelmää voidaan käyttää alkuaineiden kvalitatiiviseen tunnistamiseen tai kvantitatiiviseen määrittämiseen. Alkuaineiden havaitseminen ja materiaalien tunnistus voidaan suorittaa kemometrisella analyysillä, jossa LIBS-laitteella saatua spektriä verrataan esikoottuun spektrikokoelmaan. (Harmon et al. 2013, 12, 14.)

LIBS-menetelmän analyttiseen suorituskyykyyn vaikuttaa moni tekijä, jotka on otettava huomioon mittausta järjestettäessä. Näitä tekijöitä ovat esimerkiksi laserin aallonpituus, laserteho, säteen tulokulma, pulssien variaatio ja kesto, säteen profiili ja muoto, näyttematriisi, ympäristön paine, plasman havaitsemiskorkeus, emissioviivan valinta ja detektorin viive. Lisäksi mittausjärjestely ja näytteenottogeometria vaikuttavat mittaustulokseen merkittävästi. (Hou & Jones 2000, 123.)

Toisin kuin XRF-menetelmän käyttö, LIBS-menetelmä tuhoaa näytettä. Laser tuhoaa näytteen pinnalta pienen määrän partikkeleita. Partikkelit höyrystyvät ja muodostavat plasmaa. Tuhottu määrä on yleensä kuitenkin hyvin pieni, vain kymmeniä tai satoja nanogrammoja (Gaudiuso et al. 2010, 7435). Toisaalta tämä mahdollistaa näytteen mittaamisen myös pintaa syvemmältä kohdistamalla samaan kohtaan useita peräkkäisiä pulsseja, jotka synnyttävät kolon näytteen pintaan (Harmon et al. 2013, 12). XRF-menetelmällä kiinteästä näytteestä voidaan mitata vain pinta rikkomatta näytettä.

LIBS-menetelmän käytöllä on monia etuja. LIBS-analyysi on nopea eikä vaadi näytteen esikäsittelyä. Menetelmässä ei tarvita kemiallisia reagensseja, jolloin näytteen kontaminaatio ja normaalin esikäsittelyn aiheuttamat häviöt vältetään. Analyysillä voidaan mitata johtavia sekä johtamattomia näytteitä riippumatta näytteen fysikaalisesta olotilasta, mikä tekee LIBS-analysaattorista hyvän menetelmän erittäin kovien materiaalien analysointiin. Perinteisillä

analyysimenetelmillä voi olla vaikea analysoida kovia materiaaleja, koska niiden sulattaminen ja liuottaminen on vaikeaa. (Hou & Jones 2000, 120.)

LIBS-menetelmän käyttöön liittyvät ongelmat ovat hyvin samankaltaisia XRF-menetelmän kanssa. Pohjimmiltaan ongelmat johtuvat siitä, että syntyvään signaaliin vaikuttaa liian moni tekijä. Lisäksi on vaikeaa löytää sopivia standardeja erityisesti kiinteiden näytteiden osalta. LIBS-menetelmän herkkyys on huonompi kuin perinteisillä atomispektrometriaan perustuvilla menetelmillä, kuten ICP-AES- ja GFAAS-menetelmillä. Lisäksi laserin käyttö lisää laitteiston monimutkaisuutta ja hintaa. Näiden ongelmien takia laitteella voidaan yleensä tehdä vain semikvantitatiivisia mittauksia, eli mittauksia, joissa mittauksen tarkkuus ei ole etusijalla. (Hou & Jones 2000, 121.)

LIBS-menetelmän heikkouksiin kuuluu myös menetelmän riippuvuus tasapainotilan täyttymisestä plasmassa ja matriisivaikutusten esiintyminen kun analysoidaan heterogeenisiä tai hyvin erilaisia partikkeleita sisältäviä näytteitä. Lisäksi prosessiin vaikuttaa useita monimutkaisia fysikaalis-kemiallisia ilmiöitä, jotka liittyvät aineen höyrystymiseen sekä plasman muodostumiseen, kehittymiseen ja vuorovaikutukseen taustaympäristön kanssa. Lisäksi alkuaineen suuret pitoisuudet voivat kyllästyä signaalin, koska ne absorboivat säteilyä itseensä. (Gaudiuso et al. 2010, 7435.)

4.3.1 Kemiaalliset ja fyysiset matriisivaikutukset

Matriisivaikutukset vaikeuttavat näytteen kvantitatiivista mittaamista LIBS-menetelmällä. Aineen tiheys plasmassa on suuri, jolloin näytteen kemiallinen koostumus ja fysikaaliset ominaisuudet vaikuttavat plasmassa olevan analyytin konsentraatioon. Esimerkiksi sama pitoisuus alkuainetta eri näyttemateriaaleissa voi ilmetä erilaisena emissiointensiteettinä. Kemiallinen matriisivaikutus ilmenee LIBS-menetelmässä, kun näytteessä on läsnä ainetta, joka estää toisen pienemmän ionisaatiopotentiaalin omaavan alkuaineen ionisaation. Helposti ionisoituvien aineiden pitoisuudessa plasmassa kasvavat ja muiden aineiden pitoisuudet vähenevät. (Harmon et al. 2013, 13.)

Fyysiset matriisivaikutukset ovat monimutkaisempia ja niitä on vaikeampi korjata kuin kemiallisia vaikutuksia. Fyysisiä vaikutuksia esiintyy höyrystymisessä ja plasman muodostumisessa. Vaikutukset johtuvat materiaalien eroavaisuuksista lämmönjohtavuudessa, ominaislämmössä ja höyrystymislämpötilassa. Esimerkiksi höyrystyneen aineen määrä voi vaikuttaa mittaustuloksiin. Näytteillä, jotka sisältävät yhtä suurja pitoisuuksia alkuaineita eri matriisissa voi olla erilaiset signaali-intensiteetit, koska höyrystyneen näytteen määrä vaihtelee. Näytteen ominaisuuksiin ja sisäiseen vaihtelevuuteen liittyvät tekijät vaikuttavat suoraan laserenergian jakautumiseen materiaalissa sekä materiaalin höyrystymiseen. Tällaisia tekijöitä ovat esimerkiksi näytteen kiteisyys, partikkelikoko, kovuus, homogeenisuus ja pintarakenteen vaihtelua aiheuttavat kovettumat. Lisäksi laserin kyky läpäistä näytettä, vaihteleva kosteuspitoisuus sekä pinnan karkeus voivat aiheuttaa emissiosignaaliin vaihtelua. (Harmon et al. 2013, 13.)

Matriisivaikutusten takia käytettäessä LIBS-menetelmää kvantitatiiviseen analyysiin tulisi käyttää standardeja, joiden matriisit ovat mahdollisimman lähellä tutkittavan näytteen matriiseja. Standardien lisäksi on myös kehitetty erilaisia kalibrointivapaita menetelmiä kvantitatiivisen mittauksen mahdollistamiseksi. ICP-MS-menetelmän osalta on tutkittu femtosecond-lasereiden käyttöä matriisivaikutusten pienentämiseksi. Näiden lasereiden käyttö voi olla mahdollista myös LIBS-analysaattoreissa, niiden käyttöä ei kuitenkaan ole vielä tutkittu laajalti. (Harmon et al. 2013, 13.)

4.3.2 Näytteen esikäsittely LIBS-analysaattoria varten

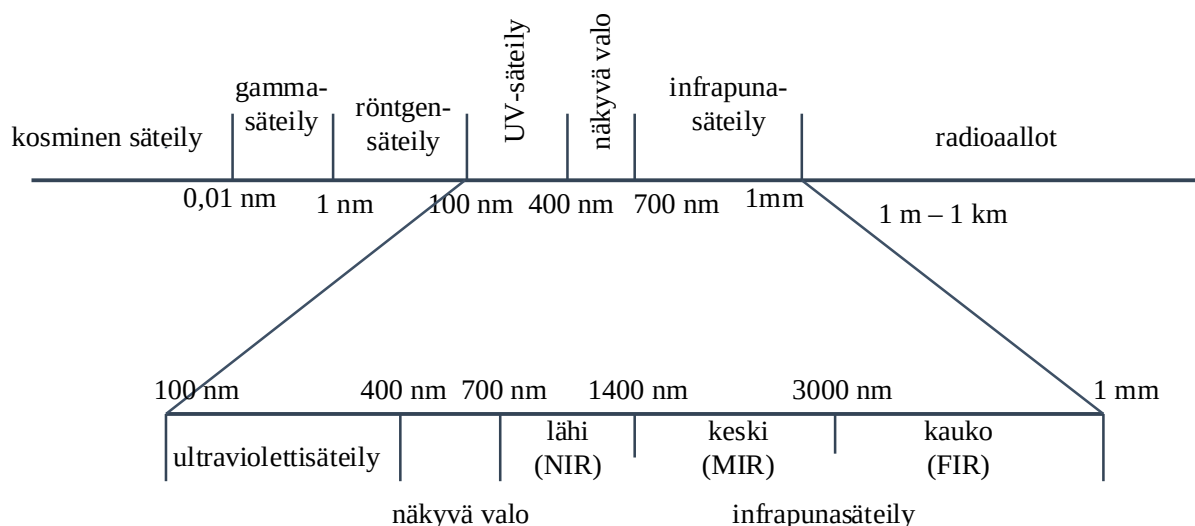
LIBS-menetelmän käyttö ei vaadi esikäsittelyä, minkä vuoksi se soveltuu hyvin online-mittauksiin. Matriisivaikutusten estämiseksi ja tulosten luotettavuuden lisäämiseksi hyvin heterogeenisiä tai partikkelikooltaan vaihtelevia näytteitä voidaan esikäsitellä. Partikkelikokoa voidaan pienentää seuloamalla ja jauhamalla. Näytteen homogenisointi on mahdollista esimerkiksi jauhamalla näyte pienemmäksi ja sekoittamalla sitä. Myös näytteiden pelletöinti LIBS-mittausta varten on mahdollista. Pelletöinnillä voidaan vähentää pölyn muodostumista jauhemaisten näytteiden osalta (Harmon et al. 2013, 18).

Laboratoriokäyttöisissä LIBS-laitteissa kiinteä näyte voidaan asettaa pyörivään näytteenpitiimeen, jolloin voidaan estää syvien kolojen muodostuminen näytteeseen. Käyttämällä pyörivää näytteenpidintä spektri voidaan mitata useasta pisteestä ja signaali voidaan laskea näiden keskiarvona, mikä vähentää heterogeenisen näytteen aiheuttamaa virhettä tuloksissa. (Gaudiuso et al. 2010, 7435.)

5 LÄHI-INFRA-PUNASPEKTROMETRI

Lähi-infrapunaspektrometri (Near Infra-Red Spectroscopy, NIRS) on menetelmä, jossa hyödynnetään sähkömagneettisen spektrin lähi-infrapuna-aluetta. NIRS-menetelmä on nopea ja ainetta rikkomaton tekniikka, jolla voidaan selvittää molekyylien rakenteita lähes mistä tahansa aineesta. Menetelmällä voidaan tunnistaa ennestään tunnettuja orgaanisia yhdisteitä sekä yksittäisiä alkuaineita, mikä perustuu yhdisteelle ominaisen infrapunaspektrin tunnistamiseen.

Laite toimii lähi- ja keski-infrapuna aallonpituudella aina näkyvän valon alueelle asti. Kuvassa 5.1 on esitetty lähi- ja keski-infrapunasäteilyn sijoittuminen sähkömagneettisella spektrillä. NIRS-menetelmän aallonpituusalue vaihtelee välillä 750–2500 nm (Reich 2005, 1111 & Porep et al. 2015, 2). NIRS-menetelmän etuja verrattuna laboratoriomenetelmiin on sen nopeus, soveltuvuus online-mittaukseen, laaja sovellusalue ja vähäinen näytteen esikäsittelytarve.



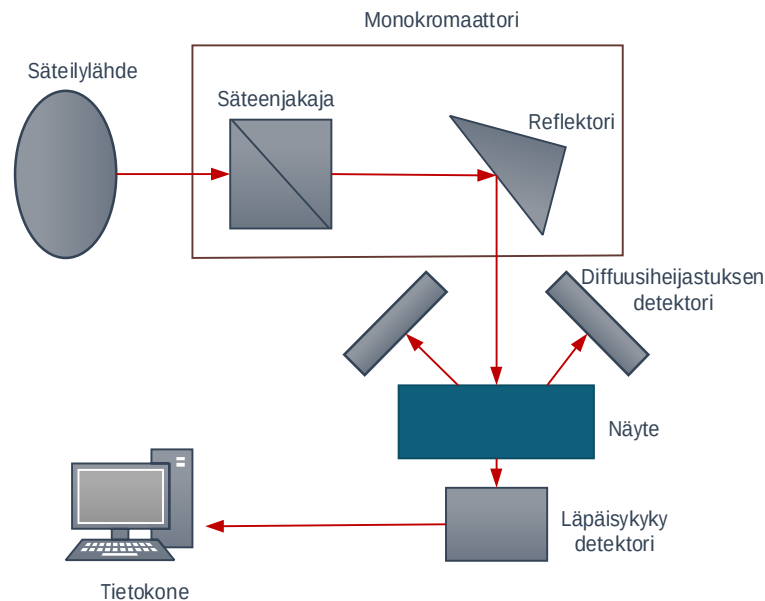
Kuva 5.1. Sähkömagneettinen spektri ja aallonpituudet.

5.1 NIR-spektrometrin toimintaperiaate

Lähi-infrapunaspektroskopia on värähtelyyn perustuva spektroskopia, joka hyödyntää fotonien energiaa. Menetelmässä mitataan näyttemateriaalin kykyä absorboida infrapunasäteilyä. Tutkittavan yhdisteen molekyyleissä olevat atomien väliset sidokset värähtelevät, jolloin ne ottavat vastaan säteilyenergiaa. NIR-alueella esiintyvä absorptio johtuu tästä energiasta. (Opetushallitus 2015b & Järvinen et al. 2007, 14.)

Absorptiossa osa sähkömagneettisesta säteilystä muuttuu molekyylien pyörimis- ja värähtelyenergiaksi. Absorptio tapahtuu kullekin funktionaaliselle ryhmälle ominaisella aallonpituusalueella. Merkittävimmät NIR-alueella esiintyvät absorptioalueet liittyvät C-H, N-H, O-H ja S-H funktionaalisten ryhmien ylivärähtelyihin ja kombinaatioihin. (Reich 2005, 1111.) Tämän vuoksi NIRS-menetelmän käyttö soveltuu erityisesti hiili-, typpi-, happi- ja kosteuspitoisuuden mittaamiseen. NIR-spektrissä absorptio nähdään alaspäin suuntautuvina transmittanssin, eli säteilyn läpäisysuhteen, minimeinä. Minimien avulla voidaan päätellä, mitä funktionaalisia ryhmiä tutkittavan yhdisteen molekyyli sisältää. (Opetushallitus 2015b & Järvinen et al. 2007, 14.)

NIR-spektrometri koostuu säteilylähteestä, monokromaattorista, näytekupista tai mittausanturista, detektorista sekä tietokoneesta. Kuvassa 5.2 on esitetty NIR-spektrometrin toimintaperiaate. Säteilylähde lähettää infrapunasäteilyä monokromaattorille valokuidun välityksellä. Monokromaattorilla säädetään valon aallonpituus mittaukseen sopivaksi. Monokromaattorin reflektori heijastaa säteilyn näytteen pintaan. Detektori mittaa säteilyn intensiteetin ja muuttaa sen sähköiseksi signaaliksi.



Kuva 5.2. Lähi-infrapunaspektrometrin (NIRS) yksinkertaistettu toimintaperiaate. (Mukaillen lähteestä Reich 2005, 1112.)

Säteilylähteenä toimii yleensä halogeenilamppu. Detektoreina käytetään puolijohteita, kuten piitä, lyijysulfidia (PbS) tai indiumgalliumarsenidia (InGaAs). Sopiva detektorityyppi riippuu mittauksessa käytettävästä aallonpituudesta. Piidetektorit ovat nopeita, pieniä ja erityisen herkkiä näkyvän valon alueelta 1 100 nm aallonpituuteen asti. PbS-detektoreita käytetään paljon, koska niiden herkkyysalue ulottuu 1 100 nm:stä 2 500 nm:iin ja niillä on hyvä signaali-kohinasuhde. PbS-detektorit ovat kuitenkin piidetektoreita hitaampia. InGaAs-detektorit yhdistävät aiemmin mainittujen detektorien hyvät puolet. Ne ovat yhtä nopeita kuin piidetektorit ja niiden aallonpituusalue on sama kuin PbS-detektoreilla. (Reich 2005, 1112.)

Polykromaattisen NIR-spektrin muuttamiseksi monokromaattisiksi taajuuksiksi on useita erilaisia optisia menetelmiä. Tällaisia on esimerkiksi erilaiset hilat, ristikot, viritettävät akusto-optiset suodattimet, laserdiodit, diodirivit ja fotodiodirivit. Sopivan menetelmän valinta riippuu mittausjärjestelyistä ja siitä, miten tarkkoja ja luotettavia tuloksia halutaan. (Reich 2005, 1112.)

Edellä kuvattu NIR-spektrometri perustuu valon dispersioon. NIR-spektrejä voidaan myös mitata FTIR-laitteistolla (Fourier Transformation, FT), joka perustuu valon interferenssin mittaamiseen. FTIR-laitteella on tavallista IR-laitetta parempi signaali-kohinasuhde, sen

mittausaika on nopeampi ja sillä on suuri säteilyn läpäisykyky. Lisäksi FTIR-laitteissa on parempi taajuuksien erotuskyky. (Opetushallitus 2015b.)

NIRS-analyysissa spektrin esikäsittely on tärkeä vaihe. Ensisijaisesti esikäsittelyn tavoitteena on mittausdatan muokkaaminen siten, että Beerin lakia, joka kuvaa absorbanssin ja analyytinpitoisuuden lineaarista korrelaatiota, voidaan soveltaa. Esikäsittelyä tarvitaan myös häiriöiden korjaamiseen. NIR-spektri on altis häiriöille, jotka voivat johtua esimerkiksi valon siroonnasta, lämpötilavaihteluista sekä näytteen tiheydestä ja partikkelikoosta. Spektrin esikäsittelymenetelmiä on olemassa useita. Yleisesti käytettyjä menetelmiä ovat kohinan vähentäminen, resoluution parantaminen sekä keskitys ja normalisointi. (Porep et al. 2015, 2.)

Online-mittauksiin käytettävän laitteen tulee olla nopea ja kestävä eikä se saa sisältää liikuvia osia. Viritettävä akusto-optinen suodatin soveltuu parhaiten kannettaviin NIR-laitteisiin, koska se on muita menetelmiä nopeampi. (Reich 2005, 1113.) Online-mittauksissa NIR-laitte voidaan saattaa kosketuksiin mitattavan näytteen kanssa anturien avulla samaan tapaan kuin XRF- ja LIBS-menetelmissä. NIR-laitetta voidaan käyttää myös ilman kontaktia näytteeseen, jolloin näyte voi olla siilossa tai kuljetinhihnalla ja itse laite hihnan yläpuolella.

5.2 NIR-spektrometrin käyttökohteet

NIRS-menetelmän sovellusalue on XRF- ja LIBS-menetelmien tavoin hyvin laaja. Menetelmää käytetään muun muassa lääketieteessä, farmasiassa, ruuan ja maatalouskemikaalien laaduntarkastuksissa, palamistekniikan tutkimuksissa sekä erilaisissa ympäristömittauksissa. Menetelmää käytetään myös jätehuollossa, jossa sitä käytetään muun muassa kaatopaikalle sijoitettavan materiaalin seurantaan, kierrätettävien jättemateriaalien erotteluun sekä biohajavien materiaalien talteenottoon (Skvaril et al. 2015, 735 & Smidt et al. 2011).

5.2.1 Lannan ominaisuuksien selvittäminen NIR-spektrometrilla

Saeys et al. (2005) on tutkinut kannettavan NIRS-menetelmän käyttöä sian lannan ominaisuuksien analysoinnissa. Tutkimuksessa selvitettiin kuiva-ainepitoisuutta, orgaanisen aineksen määrää sekä typen, ammoniumtypen, fosforin, magnesiumin, kalsiumin ja kaliumin

määrää lannassa. Tutkimuksen mukaan NIRS-menetelmä sopii erittäin hyvin kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseen. Lisäksi menetelmällä voidaan määrittää orgaanisen aineksen osuus lannasta sekä kokonaistypen määrä. Menetelmällä saadaan likimääräiset arvot ammoniumtyypelle, fosforille ja magnesiumille. Kalsiumin ja kaliumin määrittämiseen menetelmä ei soveltunut. (Saeys et al. 2005, 401.)

Myös Malley et al. (2005) on tutkinut kannettavan NIR-menetelmän käyttöä lannan koostumuksen selvittämisessä. Tutkimuksessa selvitettiin NIR-spektrometrin avulla naudan lannan ravinnepitoisuuksia raakana, varastoituna ja kompostoituna. Lantanäytteet kuivattiin ja jauhettiin ennen NIR-spektrometrin käyttöä.

Kahden vuoden aikana tehtyjen NIR-mittauksien avulla Malley et al. (2005) kehitti kalibrointimallin, jonka avulla voidaan selvittää kokonaishiilen, orgaanisen hiilen ja kokonaistypen määrä sekä hiili-typin suhde. Lisäksi voidaan selvittää lannasta rikin ja kaliumin pitoisuudet sekä pH-arvo. Fosforin ja natriumin määrittäminen ei onnistunut NIR-menetelmällä. Kalibrointimallin avulla voidaan uusia näytteitä analysoida nopeasti ja tehokkaasti. (Malley et al. 2005, 469.)

Tutkimuksen mukaan lisäselvityksiä vaaditaan NIR-menetelmän soveltuvuudesta online käyttöön, jolloin lantanäytteet ovat kosteita. Suuri kosteuspitoisuus voi aiheuttaa häiriötä orgaanisten aineiden määrittämiseen, koska vesi on merkittävä absorboija NIR-alueella. Toisaalta tästä syystä kosteuspitoisuuden määrittäminen NIR-menetelmällä onnistuu hyvin. (Malley et al. 2005, 469.)

5.2.2 Lasin tunnistaminen jätepolttoaineesta NIR-spektrometrillä

Skvaril et al. (2015) on tutkinut lasin tunnistamista jätepolttoaineesta NIR-menetelmällä. Jätepolttoaineen mahdollisesti sisältämä lasi voi aiheuttaa ongelmia jätepolttoaineen poltossa, mikä johtuu lasin huonosta lämmönkestävyydestä. Jätteiden seasta yleisimmin löytyvä lasi on soodaliasia, joka sisältää pääasiassa piidioksidia. Piidioksidi muodostaa yhdessä kaliumin, natriumin ja kloorin kanssa yhdisteitä, jotka aiheuttavat jätepolttokattilan likaantumista ja kuonaantumista.

Lasinäytteet sekoitettiin mäntylastujen sekaan. Tutkimuksessa näytteet asetettiin laatikkoon, joka liikkui hitaasti eteenpäin NIR-sensorin alla. Tarkoituksena oli jäljitellä jätteen liikkuamista kuljetinhihnalla. NIR-menetelmällä saadut koetulokset ja tilastollinen analyysi osoittivat, että lasi ovat havaittavissa mäntylastujen seasta. Ennustemallin suorituskkyä voidaan parantaa soveltamalla malliin erilaisia tietojen esikäsittelytekniikoita, kuten normalisointia tai ensimmäisen asteen derivaattaa. (Skvaril et al. 2015, 736, 740.)

5.2.3 Kosteuden mittaaminen NIR-spektrometrillä

NIR-menetelmää on käytetty pitkään kosteuden mittaamiseen erilaisista materiaaleista. Eri-laiset kosteusmittaukset ovatkin yksi yleisimmistä NIR-spektrometrin sovelluskohteista. (Järvinen et al. 2007, 14.) Menetelmä soveltuu kosteusmittauksiin hyvin, koska vesi absorboi voimakkaasti NIR-säteilyä. Toisaalta tämä voi vaikeuttaa muiden aineiden mittausta, mikäli näytemateriaali on hyvin märkää.

Esimerkiksi Jensen et al. (2006) on tutkinut kiinteiden biopolttoaineiden kosteuspitoisuuden määrittämistä NIR-menetelmällä. Polttoaineen kosteuspitoisuuden nopea ja luotettava määrittäminen on tarpeellista, koska biopolttoaineen hinta riippuu polttoaineen kosteudesta. Lisäksi kosteus vaikuttaa muun muassa polton optimointiin sekä polttoaineen varastointiin ja käsittelyyn. (Jensen et al. 2006, 935.)

Perinteisesti polttoaineiden kosteuspitoisuutta mitataan kuivattamalla näytettä uunissa ja las-kemalla märän ja kuivan näytteen painoero. Menetelmä on kuitenkin hidas ja vaatii ylimää-räistä työtä. NIRS-menetelmä mahdollistaa kosteuspitoisuuden nopean online määrittäyksen. Luotettavamman tuloksen saamiseksi tutkimuksessa suositellaan polttoaine- ja laitospoh-taisten kalibrointien tekemistä yleisten kalibrointien sijaan. (Jensen et al. 2006, 935.) Kalib-roinnin referenssimenetelmänä voidaan käyttää esimerkiksi Karl Fischer -titrausta (Metrohm 2013, 13).

Kosteuspitoisuuden määrittäminen NIR-menetelmällä vaatii kemometrinen menetelmien käyttöä. Kemometriassa kemiallisiin analyysimenetelmiin yhdistetään tilastollisia ja mate-

maattisia menetelmiä. Esimerkiksi kosteuspitoisuuden määrittämiseksi maaperästä on kehitettävä tilastollinen malli käsitellyn NIR-spektrin ja maaperän pinnan ominaisuuksien välille. Mallina voidaan käyttää esimerkiksi PLS-analyysia sekä lineaarista tai epälineaarista usean muuttujan regressioanalyysia. (Mouazen et al. 2005, 175 & Fagan et al. 2011, 5201.)

Fagan et al. (2011) onnistui tutkimuksessaan määrittämään biomassan kosteuspitoisuuden hyvin luotettavasti käyttäen mallissaan multiplikatiivista sirontakorjausta (MSC) ja derivaattoja. Mallien selitysasteet vaihtelivat 0,99–0,93 välillä, mikä tarkoittaa, että mallin ennustamat arvot vastaavat lähes täydellisesti ”oikeita” mitattuja arvoja.

5.2.4 Lämpöarvon määrittäminen NIR-spektrometrillä

Lämpöarvo määritetään yleensä kalorimetrillä, joka ICP- ja AAS-analyysien tavoin on kallis ja aikaa vievä menetelmä. Lämpöarvon nopeaa määrittämistä varten on pyritty kehittämään uusia menetelmiä. Yksi näistä on NIR-spektrometri, jolla voidaan määrittää näytteen lämpöarvo käyttäen alkuaineanalyysia apuna.

Kosteuspitoisuusmittauksen tavoin myös lämpöarvon määrittäminen NIRS-menetelmällä vaatii kemometristen menetelmien käyttöä. Lämpöarvon määrittämistä varten NIRS-menetelmällä mitataan esimerkiksi hiilen, typen ja vedyn pitoisuudet näytteessä. Näistä arvoista voidaan muodostaa empiirinen yhtälö, jolla lämpöarvo saadaan laskettua. Wnetrzak et al. (2015) kehitti artikkelissaan sian lannan lämpöarvon laskemista varten seuraavan yhtälön:

$$HHV = 0,37C + 0,205H + 0,18N, \quad (1)$$

missä $28,9 \% \leq C \leq 47,9 \%$, $4,3 \% \leq H \leq 7,0 \%$ ja $0,8 \% \leq N \leq 3,5 \%$.

Tutkimuksessa NIR-spektrometrin ja yhtälön avulla laskettu lämpöarvo vastasi hyvin pomikalorimetrillä mitattua arvoa. Se, kuinka tarkasti lämpöarvo saadaan määritettyä näytteestä, riippuu alkuaineanalyysin tarkkuudesta. Esimerkiksi virheet typen ja hiilen määrittämisessä, voivat vääristää lämpöarvon määrittämistä. Lantanäytteissä, joissa typen määrä on suuri,

typpi korreloi ennustetun lämpöarvon mukaisesti. Oikean typen määrän laskemista voi kuitenkin vaikeuttaa epäorgaanisen typen, esimerkiksi ammoniakkin tai dityppioksidin haihtuminen näytteen esikäsittelyn aikana. Myös fosforin esiintyminen näytteessä voi häiritä hiilen määrittämistä, koska fosfori estää orgaanisen materiaalin mineralisaation. Fosforia sisältävien näytteiden alkuaineanalyysissä voi siten esiintyä systemaattista virhettä, mikä johtuu siitä, että fosforiyhdisteisiin sitoutunutta hiiltä ei pystytä määrittämään. (Wnetrzak et al. 2015, 330.)

5.3 Näytteen esikäsittely NIR-spektrometria varten

Ympäristö- ja jätenäytteissä analyyyttiä on yleensä läsnä hyvin pieniä määriä, jolloin näytteiden esikäsittelyssä on hyvin tärkeää pyrkiä säilyttämään analyytin määrä analysointia varten. Kuten XRF- ja LIBS-menetelmissä myös NIR-menetelmää käytettäessä näytteenotolla ja esikäsittelyllä voidaan parantaa tulosten luotettavuutta ja tarkkuutta. NIRS-menetelmässä esikäsittelyllä ei kuitenkaan ole yhtä suurta merkitystä kuin XRF-menetelmässä, koska fyysisten ominaisuuksien haitallisia vaikutuksia voidaan vähentää myös mittausdatan käsitteilyllä.

Erityisesti kiinteiden näytteiden mittaamisessa käytettävässä NIR-spektrometrissa näytteen oikeanlainen käsittely on hyvin tärkeää, koska sironta, hajavallo tai näytteen väärä asettelu voi aiheuttaa virhettä spektriin ja tätä kautta vääristää tuloksia (Reich 2005, 1113). Sironnan haitallinen vaikutus mittaustuloksiin kasvaa sitä mukaan kun mitattavat aallonpituudet lyhenevät. Sironnan vaikutusta voidaan kuitenkin pienentää esikäsittelemällä spektriä. (Järvinen et al. 2007, 15.)

Jos analysoitava näyte sisältää mitattavaa alkuainetta vain hyvin pieniä määriä, voidaan NIRS-mittauksen määritystarkkuutta parantaa näytteen esikäsittelyllä. Mittausta häiritsevien fyysisten ominaisuuksien määrää pienentämällä voidaan nostaa menetelmän kykyä havaita alkuainepitoisuuksia. Kosteuspitoisuuteen, partikkelikokoon ja heterogeenisuuteen voidaan vaikuttaa näytteen kuivatuksella, jauhatuksella ja sekoituksella. Erityisesti alkuaineanalyysissä näytteiden kuivaus voi olla tarpeen, koska vesi absorboi NIR-säteilyä. Kuivilla näyt-

teillä saadaan luotettavampia mittaustuloksia. Sut et al. (2012) tutki NIR-menetelmän käyttöä syanidipitoisuuksien tunnistamiseksi maaperästä. Tutkimuksessa ongelmana oli NIR-spektrometrin korkea havaitsemisraja syanidille. Maaperän esikäsittelyllä edellä mainituin menetelmin pystyttiin kuitenkin parantamaan syanidipitoisuuksien mittausta. (Sut et al. 2012, 5502.)

5.4 Alkuaineanalyysi NIR-spektrometrilla

NIR-spektrometrin käyttö vaatii matemaattisten menetelmien käyttöä tietojen analysointiin, koska NIR-spektri on yleensä hyvin monimutkainen ja saattaa sisältää päällekkäisiä absorptioviivoja. Lisäksi mitattuun NIR-spektriin vaikuttavat fysikaaliset ominaisuudet kuten partikkelikoko, tiheys ja kosteuspitoisuus. Alkuaineiden tunnistus voidaan tehdä vertaamalla näytteen spektriä tunnetun materiaalin referenssispektriin. Sen sijaan alkuaineiden pitoisuuksien määrittämiseen vaaditaan kemometriaa, koska mitattu spektri riippuu useammasta kuin yhdestä muuttujasta. (Metrohm 2013, 10–13.)

Kvantitatiivisessa analyysissä NIR-spektristä erotetaan mittaustiedon esikäsittelyllä tarpeellinen informaatio tarpeettomasta tiedosta. NIR-mallit kuvaavat, kuinka mitatut spektrin ominaisuudet liittyvät analyysin ominaisuuksiin kuten alkuainepitoisuuteen. Kemometriassa nämä muuttujat järjestetään matriiseiksi, joilla suoritetaan matemaattisia ja tilastollisia toimintoja. XRF- ja LIBS-menetelmien tavoin myös NIR-menetelmä vaatii kalibrointia. Kalibrointia varten tarvitaan edustavat näytteet sekä referenssimenetelmällä saadut tarkat tulokset. (Metrohm 2013, 10–13.)

Näytteen heterogeenisuus, vaihtelut tiheydessä ja partikkelien koossa sekä erot näytteen pinnan muodossa aiheuttavat vaihtelua NIR-spektriin, koska nämä ominaisuudet vaikuttavat siihen, kuinka pitkä matka fotonien pitää kulkea ennen kuin ne osuvat detektoriin. Esimerkiksi vaihtelut partikkelien koossa aiheuttavat poikkeaman perustilaan, koska mitä karkeampi partikkeli on, sitä paremmin valo imeytyy näytteeseen ja sitä enemmän absorbanssi suurenee. (Metrohm 2013, 14.)

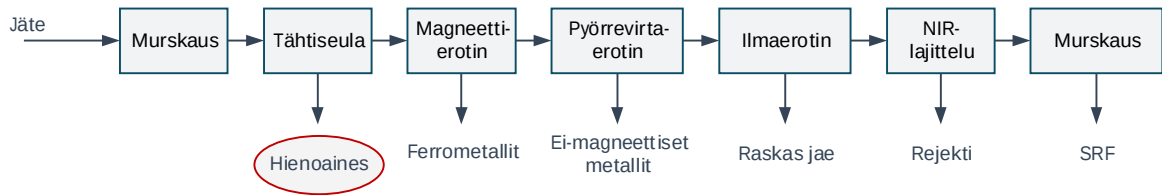
Fyysiset ominaisuudet aiheuttavat myös valon sirontaa, mikä aiheuttaa vaihtelua havaittavaan spektriin sekä intensiteettiin. XRF- ja LIBS-menetelmistä poiketen fyysisten ominaisuuksien vaikutusten minimointi ei kuitenkaan välttämättä vaadi näytteen esikäsittelyä vaan haitallisia vaikutuksia voidaan pienentää mittausdatan käsittelyllä. Mittausdatan esikäsittely voidaan suorittaa esimerkiksi käyttäen lineaarista regressiota sekä ensimmäisen ja toisen asteen derivaattoja. (Metrohm 2013, 14.)

NIRS-menetelmällä suoritettavasta alkuaineanalyysistä jätenäytteille ei ole vielä tehty tutkimuksia. Jätenäytteet ovat kuitenkin useilta ominaisuuksiltaan maaperänäytteiden kaltaisia. Siebielec et al. (2004) tutki maaperänäytteiden metallipitoisuuksia NIRS-menetelmällä. Menetelmä tunnisti hyvin raudan ja nikkelin, mutta kadmiumin, kuparin, lyijyn ja sinkin pitoisuuksien määrittämisessä oli ongelmia. Menetelmän soveltuvuutta maaperän metallipitoisuuksien mittaukseen arvioitiin käyttäen lineaarista regressioanalyysia. Erityisesti kuparin kohdalla menetelmä aliarvioi suuria pitoisuuksia ja yliarvioi pieniä pitoisuuksia. Poistamalla tuloksista selkeästi muista poikkeavia arvoja saatiin kadmiumin, kuparin, raudan, lyijyn ja sinkin arvoja parannettua.

Kemper & Sommer (2002) onnistuivat määrittämään NIRS-menetelmällä pilaantuneesta maaperästä arseenin, raudan, elohopean, lyijyn, rikin ja antimonin pitoisuudet, mutta kadmiumin, kuparin ja sinkin määrittäminen ei onnistunut yhtä luotettavasti. Taulukkoon 5.1 on koottu tutkimuksissa määritetyt selitysasteet, joilla pitoisuuksien luotettavuutta voidaan mitata. Mitä lähempänä selitysaste on ykköstä, sitä tarkempia ovat mittaustulokset. Tutkimukset osoittavat, että haitallisten alkuaineiden määrittäminen kvalitatiivisesti on mahdollista. Pitoisuuksien kvantitatiivinen määrittäminen sen sijaan vaatii oikeanlaisten kalibrointimallien luomista ja mahdollisesti näytteen esikäsittelyä. NIRS-menetelmä ei kuitenkaan ole erityisen herkkä, mistä syystä menetelmää voidaan käyttää vain suhteellisen suurien pitoisuuksien omaavien alkuaineiden määrittämiseen.

Taulukko 5.1. Alkuaineiden selitysasteet (R^2) kahdessa eri maaperän pilaantumistutkimuksessa (Siebielec et al. 2004; Kemper & Sommer 2002).

	R^2 Siebielec et al.	R^2 Kemper & Sommer
As		0,84
Cd	0,54	0,51
Cu	0,61	0,54
Fe	0,87	0,72
Hg		0,96
Pb	0,45	0,94
S		0,84
Sb		0,93
Zn	0,67	0,23
Ni	0,84	



Kuva 6.1. Yksinkertaistettu toimintakaavio kierrätyspolttoaineen valmistusprosessista. (Mukaillen lähteestä Nasrullah et al. 2014, 1400.)

Seulonnassa jätteestä erotetaan laitoksesta riippuen halkaisijaltaan noin 15 mm:ä pienempi hienoaines. Hienoainesrejekti voidaan käyttää materiaalin kierrätykseen, energiantuotantoon tai rakentamisen raaka-aineena. Mikäli muut vaihtoehdot eivät ole sopivia, voidaan hienoaines loppusijoittaa kaatopaikalle. Rejektin jatkosijoituspaikan määrittävät sen ominaisuudet. (Nasrullah et al. 2014, 1398.)

Kierrätyspolttoaineen hienoainesrejektit valittiin näytteiksi, koska jätehuollon periaatteiden toteutumiseksi on tärkeää, että myös SRF:n valmistuksen sivuvirrat saadaan hyötykäyttöön. Näytteiksi valittiin hienoainesrejektiä kahdesta erilaisesta prosessista. Ensimmäinen näyte on Lassila & Tikanoja (L&T) Oyj:n Turun kierrätyspolttoaineen tuotantolaitokselta erottuvaa rejektiä (kuva 6.2). Kyseessä on kaupan ja teollisuuden jätteistä valmistettavan SRF:n tähtiseulan alitetta, jonka palakoko vaihtelee välillä 0–15 mm. Näyte on kerätty 5.11.2015. Osa näytteestä jauhettiin 2 mm kokoiseksi mekaanisella jauhatuksella, jotta voitaisiin verrata partikkelikoon vaikutusta mittaustuloksiin. Toisen hienoainesrejektinäytteen materiaalina on rakennusjäte, joka on lähtöisin Lahdesta Kuusakoski Oy:n rakennuskierrätysmateriaalin käsittelylaitokselta (kuva 6.3). Hienoaines on erotettu seulalla ja on kooltaan alle 20 mm. Näyte on koottu koomanäytteenä ajalla 2.11.–17.11.2015.



Kuva 6.2. L&T:n Turun kierrätyspolttoaineen tuotantolaitoksen hienoainesrejektiiä karkeana sekä jauhattuna.



Kuva 6.3. Kuusakoski Oy:n Lahden rakennuskierrätysmateriaalin käsittelylaitoksen hienoainesrejektiiä.

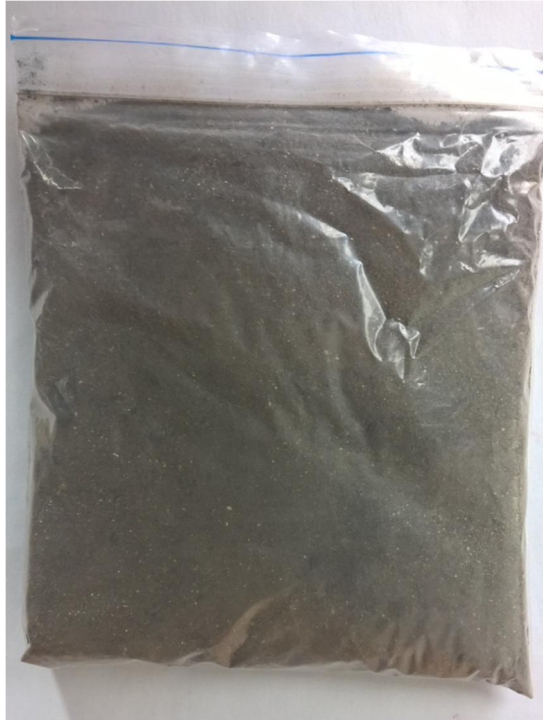
6.1.2 Tuhka

Tuhka on Suomen jätelainsäädännön mukaisesti jätettä, joka tulee hyödyntää tai loppusijoittaa asianmukaisesti. Hyödyntämällä tuhka esimerkiksi maanrakennusaineena tai lannoitteena vähennetään kaatopaikkojen kuormitusta. Maarakentamisessa tuhalla voidaan korvata luonnonkiviainesta teiden, kenttien ja pengerten rakentamisessa. Tuhkaa voidaan käyttää myös teollisuuden raaka-aineena muun muassa sementin, asfaltin ja betonin valmistuksessa. Hyötykäytettävän tuhkan tulee täyttää sijoituskelpoisuusvaatimukset, jotka voidaan osoittaa tuhkanäytteestä tutkittujen liukoisuusominaisuuksien ja koostumuksen perusteella (Vesanto et al. 2007, 48). Kivihiilen poltosta syntyvä lentotuhka voidaan käyttää maanrakennusaineena, mikäli tuhka alittaa taulukossa 6.1 esitetyt pitoisuusraja-arvot (VNa 591/2006).

Taulukko 6.1. Pitoisuusraja-arvot lentotuhkan ja pohjatuhkan käyttämiselle maanrakennusaineena (VNa591/2006).

Alkuaine	Raja-arvo [mg/kg _{ka}]	Alkuaine	Raja-arvo [mg/kg _{ka}]
Arseeni (As)	50	Molybdeeni (Mo)	50
Barium (Ba)	3 000	Lyijy (Pb)	300
Kadmium (Cd)	15	Sinkki (Zn)	2 000
Kromi (Cr)	400	Vanadiini (V)	400
Kupari (Cu)	400		

Näytteeksi valittu tuhka on lentotuhkaa suomalaiselta voimalaitokselta (kuva 6.4). Voimalaitos käyttää polttoaineena kuorta ja hakkuutähdettä. Lentotuhkaa syntyy esimerkiksi kiinteän polttoaineen palamistuotteena. Lentotuhka on hyvin kevyttä, joten se kulkeutuu ilmaan savukaasujen mukana. Savukaasuista tuhka erotetaan sähkö- tai letkusuodattimilla ja kerätään talteen jatkokäyttöä tai loppusijoitusta varten. Näyte saatiin VTT:lta, jossa sen koostumusta on analysoitu muun muassa laboratoriokäyttöisellä XRF-laitteella.



Kuva 6.4. Lentotuhkanäyte suomalaiselta voimalaitokselta.

6.1.3 Biojäte ja komposti

Työssä käytettävät biojäte- ja kompostinäytteet ovat LABIO Oy:n biokaasu- ja kompostointilaitokselta. Laitos käsittelee erilliskerättyä biojätettä, haravointijätettä sekä puhdistamolietteitä. Biojätteestä valmistetaan mädättämällä raakabiokaasua, joka voidaan jalostaa biometaaniksi. Mädätyksessä syntyvä jäännös puolestaan kompostoidaan, jolloin siitä voidaan valmistaa kompostituotetta. Kompostia voidaan käyttää maanviljelykseen ja kasvualustojen raaka-aineena. (PHJ 2016.)

Tutkittavat näytteet on kerätty marraskuussa Lahdesta LABIO Oy:n laitokselta. Jotta voidaan verrata näytteen kosteuspitoisuuden vaikutusta mittaustulokseen, on osa biojätteestä sekä kompostista kuivattu uunissa. Näytteet on kerätty heti jätteen saapuessa laitokselle, jolloin se on vielä käsittelemätöntä. Kompostinäyte puolestaan edustaa jätettä sellaisena kun se lähtee laitokselta.

Kompostin ja biojätteen osalta kiinnostavia alkuaineita ovat kadmium, arseeni, kromi, koboltti, kupari, rauta, mangaani, lyijy, elohopea, molybdeeni, nikkeli ja sinkki sekä ravinteina

fosfori, magnesium, kalium, kalsium ja rikki. Lannoitevalmisteissa kadmiumia saa olla enintään 1,5 mg/kg kuiva-aineessa ja arseenia 25 mg/kg kuiva-aineessa. Kaikkia lannoitevalmisteita koskevat haitallisten aineiden enimmäispitoisuudet on esitetty taulukossa 6.2. Raja-arvot eivät kuitenkaan koske kaatopaikoilla tai muilla suljetuilla alueilla käytettäviä maanparannusaineita tai lannoitevalmisteita. Lisäksi lannoitteiden tuoteselosteessa on ilmoitettava hivenravinteista boorin, koboltin, kuparin, raudan, mangaanin, molybdeenin ja sinkin pitoisuudet sekä sivuravinteista kalsiumin, magnesiumin, natriumin ja rikin pitoisuudet, mikäli ne ylittävät taulukossa 6.3 mainitut minimipitoisuudet. (MMMä 24/11:2011, 3–7.)

Taulukko 6.2. Haitallisten metallien enimmäispitoisuudet epäorgaanisissa lannoitevalmisteissa typpihapolla tai kuningasvesimärkäpolttomenetelmällä uutettuna (Lähde: MMMä 24/11:2011, 24).

Alkuaine	Enimmäis-pitoisuus lannoitteessa [mg/kg_{ka}]	Metsätalouden tuhkalannoitteiden enimmäis-pitoisuudet [mg/kg_{ka}]
As	25	40
Hg	1	1
Cd	1,5	25
Cr	300	300
Cu	600	700
Pb	100	150
Ni	100	150
Zn	1500	4500

Taulukko 6.3. Sivu- ja hivenravinteiden vähimmäispitoisuudet, jotka tulee ilmoittaa lannoitteiden tuoteselostuksessa (Lähde: MMMa 24/11:2011, 17).

Sivuravinne	Pitoisuus lannoitteessa [paino-%]	Pitoisuus maanparannusaineissa [mg/kg]
Ca	1,4	500
Mg	0,5	20
Na	2,2	-
S	1	20
Hivenravinne	Pitoisuus lannoitteessa [paino-%]	Pitoisuus lannoitteessa [mg/kg_{ka}]
B	0,01	10
Co	0,002	2
Cu	0,002	2
Fe	0,02	20
Mn	0,01	10
Mo	0,001	2
Zn	0,002	2

6.2 Mittaus- ja analyysimenetelmät

Mittaukset suoritettiin marraskuussa 2015 Jyväskylässä VTT:n laboratoriossa. Mittauksissa käytettiin Thermo Scientificin valmistamaa Niton XL3t 900s XRF-analysaattoria. Analysaattorilla voidaan tunnistaa alkuaineet magnesiumista uraaniin (järjestysluvultaan 12–92). Laite on energiadiispersiivinen ja sisältää 50 kV hopea-anodi röntgenputken. Detektorina laitteessa on GOLDD-detektori (Geometrically Optimized Large Drift Detector), jonka toiminta perustuu SDD-detektoriin (Silicon Drift Detector). Analysaattori käyttää FP-kalibrointia. (Thermo Scientific 2015.)

VTT:n laite on tarkoitettu maaperä- ja kaivosnäytteille. Mittausten alussa tehtiin testimittaus, jossa SRF:n hienoaainesrejekti mitattiin ensin maaperäasetuksella ja sitten kaivosasetuksella. Testimittauksen perusteella jätenäytteille päätettiin käyttää kaivosasetuksia. Kaivosasetuksessa käytetään neljää suodatinta. Suodattimet vahvistavat detektorille tulevaa karakteristista

röntgensäteilyä, jotta mitattava säteily erottuu paremmin detektorille tulevasta muusta taustasäteilystä. Ilman suodattimia taustasäteily peittäisi pieniä pitoisuuksia sisältävien alkuaineiden piikit ja menetelmällä saataisiin mitattua vain korkeita pitoisuuksia sisältäviä alkuaineita. (Ridanpää 2011, 38.) Alkuaineiden jakautuminen eri suodattimien kesken on esitetty taulukossa 6.4.

Taulukko 6.4. Alkuaineiden jakautuminen eri suodattimille Niton XL3t 900s XRF-analysaattorilla.

Suodatin	Suodattimella mitattava alkuaine
Main range	Sb, Sn, Cd, Pd, Ag, Mo, Nb, Zr, Sr, Rb, Bi, As, Se, Au, Pb, W, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti
Low range	Cr, V, Ti, Ca, K
High range	Ba, Sb, Sn, Cd, Pd, Ag
Light Range	Al, P Si, Cl, S, Mg,

XRF-mittausta varten näytteitä sekoitettiin ja jokaisesta näytteestä otettiin kolme osanäytettä, jotka laitettiin 0,5 litran minigrip-pusseihin. Näytteet analysoitiin pussin läpi, jotta voitiin varmistaa analysaattorin anturin pysyminen puhtaana ja ehjänä. Kannettavalla XRF-laitteella mittaukset voidaan suorittaa joko pitämällä analysaattoria kädessä tai kiinnittämällä analysaattori sille suunniteltuun telineeseen. Tässä työssä mittaukset suoritettiin käyttäen telinettä, jossa on lyijyvuorattu kotelo säteilysuojana. Näytepussi sijoitettiin koteloon ja XRF-analysaattoria ohjattiin tietokoneella.

Jokaisen mittauksen jälkeen näytepussia siirrettiin kotelossa niin, että saatiin mitattua uusi kohta pussista. Mittauksia suoritettiin yhtä näytepussia kohden yhteensä kahdeksan kappaletta, neljä mittausta pussin molemmin puolin. Yhtä näytemateriaalia kohden mittauksia suoritettiin siten 24 kappaletta. Yhden mittauksen analyysiajaksi valittiin 80 sekuntia, jolloin yhden näytepussin kokonaisanalyysiaika oli hieman alle 11 minuuttia. Mittausaika vaikuttaa siihen, kuinka tarkkoja tuloksia saadaan. Testien perusteella 80 sekuntia todettiin olevan so-

piva aika kyseisten näytteiden mittaukseen, sillä tätä pidempi aika ei enää merkittävästi pienentänyt keskihajontaa. Analyysitulokset siirrettiin USB-kaapelin avulla analysaattorilta tietokoneelle.

Kannettavalla XRF-analysaattorilla saatujen tulosten tulkintaa varten tuloksista laskettiin keskiarvo, keskihajonta (SD), suhteellinen keskihajonta (RSD) sekä tulosten minimi- ja maksimiarvot. Keskihajonta kuvaa havaintoarvon keskimääräistä poikkeamaa odotusarvosta, eli keskiarvosta. Keskihajonnan tulisi olla mahdollisimman pieni, koska mitä suurempi keskihajonta, sitä enemmän mittausarvot vaihtelevat.

Keskihajonnan käyttö mittaustulosten vertailussa voi olla ongelmallista, koska keskihajonta riippuu mittaustuloksen arvojen yksiköstä ja suuruusluokasta. Tästä syystä mittaustulosten vertailuun käytetään tässä työssä suhteellista keskihajontaa, joka on keskihajonnan ja keskiarvon suhde. Mitä suurempi suhteellinen keskihajonta on, sitä hajanaisempi on mittaustulokset. Jotta FPXRF-analysaattorilla mitattuja tuloksia voidaan pitää riittävän tarkkana kvantitatiiviseen analyysiin, suhteellinen keskihajonta ei saisi olla suurempi kuin 20 % lukuun ottamatta kromia, jonka raja on 30 % (EPA 2007, 14).

6.3 Alkuaineanalyysin tulokset FPXRF-analysaattorilla

Taulukoissa 6.5–6.9 on esitetty FPXRF-menetelmällä saadut tulokset jokaista mitattua jätteenäytettä kohden. Tarkasteltaviksi alkuaineiksi valittiin lyijy, arseeni, sinkki, kupari, rauta, kromi, kalsium, kalium, kadmium, fosfori, kloori, vanadiini ja molybdeeni, koska niiden todettiin olevan tärkeimpiä jätteissä esiintyviä haitta-aineita tai ravinteita. Magnesiumin, koboltin ja nikkelin pitoisuudet olivat FPXRF-analysaattorin havaitsemisrajan alapuolella, joten näitä alkuaineita ei tarkastella tässä työssä. Myös elohopea on jätetty tarkastelun ulkopuolelle, koska käytetty FPXRF-analysaattori ei kyennyt määrittämään sitä.

Turun laitoksen SRF:n jauhetun hienoainesrejektin osalta suhteellinen keskihajonta on alle 20 % kuudella alkuaineella (taulukko 6.5). Rajan alittavat sinkki, rauta, kalsium, kalium, vanadiini ja kadmium. Alhaisin suhteellinen keskihajonta on kalsiumilla, jonka suhteellinen keskihajonta on vain 7 %. Korkein RSD puolestaan on kromilla (66 %).

Vertaamalla jauhetun ja karkean hienoainesrejektin mittauksen tuloksia toisiinsa voidaan huomata, että karkean rejektin mittaustulokset vaihtelevat jauhettua rejektia enemmän. Karkean rejektin osalta ainoastaan kadmium (17 %) ja kloori (19 %) alittavat 20 %:n suhteellisen keskihajonnan rajan. FPXRF-analysaattorilla mitatut alkuaineiden pitoisuudet ovat karkeassa rejektissä pienempiä kuin jauhetuissa rejektissä. Tämä johtuu eroista näytteiden partikkelikoossa ja heterogeenisuudessa. Karkeassa hienoainesrejektinäytteessä partikkelit ovat jauhettua rejektia suurempia ja niiden koko vaihtelee näytteessä, mikä tekee karkeasta näytteestä heterogeenisemmän. Heterogeenisuus puolestaan huonontaa mittaustuloksen luotettavuutta. FPXRF-analysaattorin mittaustulosalue on hyvin pieni ja heterogeenisestä näytteestä mitattava piste ei välttämättä edusta näytettä riittävän hyvin, mikä aiheuttaa hajontaa mittaustuloksiin.

Taulukko 6.5. FPXRF-analysaattorilla suoritettu alkuaineanalyysi, jossa näytteenä on kierrätyspolttoaineen hienoainesrejekti Turun käsittelylaitokselta. Ka tarkoittaa keskiarvoa, SD keskihajontaa, RSD suhteellista keskihajontaa, min mittauksen pienintä arvoa ja max mittauksen suurinta arvoa.

	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Cr	Ca	K	Cd	P	Cl	Mo	V
Rejekti Turku, jauhettu [mg/kg]													
KA	60	17	759	519	9 064	192	39 143	2 892	19	-	3 670	9	138
SD	28	5	115	215	1 348	126	2 794	272	2	-	1 636	4	25
RSD	47 %	32 %	15 %	41 %	15 %	66 %	7 %	9 %	13 %	-	45 %	42 %	18 %
Min	36	11	598	326	6 890	105	34 055	2 438	14	-	2 685	6	108
Max	163	27	966	1 311	11 502	768	45 486	3 380	24	-	11 280	27	205
Rejekti Turku, karkea [mg/kg]													
KA	36	20	566	659	7 214	200	27 824	2 771	21	-	2 821	11	102
SD	30	5	282	873	2 170	124	8 688	622	4	-	539	7	46
RSD	84 %	25 %	50 %	132 %	30 %	62 %	31 %	22 %	17 %	-	19 %	64 %	45 %
Min	15	16	243	132	3 757	91	16 419	1 672	14	-	1 828	7	53
Max	156	27	1 378	3 793	12 184	565	53 545	4 226	26	-	3 944	40	221

Lahden laitokselta otettu näyte sisältää pienempiä pitoisuuksia tarkasteltavia alkuaineita kuin Turun laitokselta kerätty rejekti (taulukko 6.6). Esimerkiksi arseenin ja kadmiumin pitoisuudet ovat alle mittaustulosarajan. Lahden näyte on rakennusjätteen hienoainesrejektia, joka koostuu pääasiassa puu- tai kivipohjaisista materiaaleista. Turun hienoainesrejekti on peräisin kaupan- ja teollisuudenjätteistä, jolloin sen koostumus on sekalaisempaa sisältäen enemmän erilaisia pakkausmateriaaleja, jotka voivat sisältää muoveja ja metalleja.

Lahden laitoksen SRF:n hienoainesrejektin osalta viiden alkuaineen suhteellinen keskihajonta on alle 20 %. Alkuaineet ovat rauta, kromi, kalsium, kalium ja kloori. Alin RSD on kalsiumilla (7 %). Sinkin ja kuparin suhteelliset keskihajonnat ovat melko korkeat (42 % ja 43 %). Korkein suhteellinen keskihajonta on kuitenkin lyijyllä (55 %), mikä voi johtua lyijyn pienestä pitoisuudesta.

Taulukko 6.6. FPXRF-analysaattorilla suoritettu alkuaineanalyysi, jossa näytteenä on kierrätyspolttoaineen hienoainesrejekti Lahden käsittelylaitokselta. Ka tarkoittaa keskiarvoa, SD keskihajontaa, RSD suhteellista keskihajontaa, min mittauksen pienintä arvoa ja max mittauksen suurinta arvoa.

	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Cr	Ca	K	Cd	P	Cl	Mo	V
Rejekti Lahti [mg/kg]													
Ka	35	-	504	70	13 555	101	89 544	5 671	-	719	1 301	5	153
SD	19	-	215	29	1 930	19	6 498	972	-	156	207	1	60
RSD	55 %	-	43 %	42 %	14 %	19 %	7 %	17 %	-	22 %	16 %	23 %	39 %
Min	13	-	287	43	9 748	75	79 787	4 073	-	570	1 020	4	78
Max	104	-	1 115	147	17 384	142	103 522	8 979	-	917	1 914	8	348

Mittaukset suoritettiin kannettavalla XRF-laitteella, joka on erityisesti tarkoitettu tuhkan analysointiin, mikä näkyy tuhkanäytteen tuloksissa (taulukko 6.7). Tarkastelluista yhdestätoista alkuaineesta vain kuparin, molybdeenin ja vanadiinin suhteelliset keskihajonnat ovat hieman yli 20 %. Alin suhteellinen keskihajonta on kaliumilla (4 %) ja korkein kuparilla (23 %). Tämä osoittaa, että oikeanlaisella kalibroinnilla voidaan merkittävästi parantaa tulosten luotettavuutta. Tuhka soveltuu XRF-mittauksiin muutenkin hyvin, sillä tuhkan partikkeli-
koko on pieni ja kokojakauma tasainen. Lisäksi tuhka on kuivaa ja melko homogeenista. Tuhka myös sisältää mitattavia alkuaineita enemmän kuin muut tässä työssä käytetyt näytteet. Aiemmat tutkimukset ovat osoittaneet, että XRF-analysaattorilla saadaan luotettavampia tuloksia kun pitoisuudet ovat suurempia.

Taulukko 6.7. FPXRF-analysaattorilla suoritettu alkuaineanalyysi tuhkanäytteelle. Ka tarkoittaa keskiarvoa, SD keskihajontaa, RSD suhteellista keskihajontaa, min mittauksen pienintä arvoa ja max mittauksen suurinta arvoa.

	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Cr	Ca	K	Cd	P	Cl	Mo	V
Tuhka [mg/kg]													
Ka	357	39	2 138	711	62 882	333	94 625	19 172	-	4 621	3 541	9	306
SD	31	5	259	160	5 451	43	8 613	750	-	639	355	2	64
RSD	9 %	14 %	12 %	23 %	9 %	13 %	9 %	4 %	-	14 %	10 %	22 %	21 %
Min	294	33	1 703	533	54 529	277	72 001	17 663	-	3 038	2 744	6	144
Max	410	46	2 686	1 124	77 134	443	109 933	20 986	-	5 656	4 142	14	375

Näytteistä myös komposti soveltuu XRF-mittauksiin hyvin pienen ja tasaisen partikkelikoon sekä homogeenisuuden vuoksi. Kuivan kompostin osalta kaikki määritettävissä olevat alkuaineet ovat alle suhteellisen keskihajonnan rajan (taulukko 6.8). Alin RSD on kaliumilla (6 %) ja korkein kromilla (23 %). Kromilla suhteellisen keskihajonnan raja on 30 %. Märän kompostin osalta kaikki muut alkuaineet alittavat rajan paitsi kalsium (66 %). Kalsiumin suhteellista keskihajontaa kasvattaa kaksi muista selkeästi poikkeavaa mittausarvoa. Pienin suhteellinen keskihajonta on kloorilla (6 %). Lyijyn, kadmiumin, arseenin ja molybdeenin pitoisuudet olivat niin pienet, että niitä ei pystytty määrittämään.

Taulukko 6.8. FPXRF-analysaattorilla suoritettu alkuaineanalyysi kuivalle ja märälle kompostinäytteelle. Ka tarkoittaa keskiarvoa, SD keskihajontaa, RSD suhteellista keskihajontaa, min mittauksen pienintä arvoa ja max mittauksen suurinta arvoa.

	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Cr	Ca	K	Cd	P	Cl	Mo	V
Komposti, kuiva [mg/kg]													
Ka	-	-	322	153	73 517	169	19 049	14 640	-	5 658	5 801	5	140
SD	-	-	33	24	7 176	39	1 680	851	-	602	732	1	23
RSD	-	-	10 %	16 %	10 %	23 %	9 %	6 %	-	11 %	13 %	13 %	16 %
Min	-	-	236	117	52 773	97	16 149	13 238	-	4 065	4 524	4	89
Max	-	-	371	197	83 051	280	22 173	15 838	-	6 713	7 544	7	187
Komposti, märkä [mg/kg]													
Ka	-	-	200	83	46 516	109	13 443	8 560	-	2 512	3 806	-	87
SD	-	-	20	11	5 216	23	8 844	577	-	300	246	-	10
RSD	-	-	10 %	14 %	11 %	21 %	66 %	7 %	-	12 %	6 %	-	12 %
Min	-	-	146	67	33 482	76	10 148	6 412	-	2 025	3 459	-	61
Max	-	-	228	110	60 983	180	52 155	9 331	-	3 198	4 623	-	103

Taulukon 6.9 mukaan XRF-menetelmä soveltuu huonosti biojätteelle. Biojäte sisälsi niin pieniä pitoisuuksia lyijyä, arseenia, molybdeenia ja vanadiinia, että niitä ei pystytty määrittämään. Myöskään kuparia ja kromia ei pystytty määrittämään märästä biojätteestä. Kuivan biojätteen osalta vain kloori, ja kalium alittavat 20 % rajan. Lisäksi kromi alittaa 30 % rajan. Kalsium, sinkki, rauta, kadmium ja fosfori ylittävät rajan vain niukasti. Näiden alkuaineiden suhteelliset keskihajonnat ovat 21 %. Alin RSD-arvo on kaliumilla ja kloorilla (11 %). Korkein arvo on kuparilla (31 %). Märän biojätteen osalta rajan alitti kloori, kadmium, rauta, kalium ja kalsium. Pienin suhteellinen keskihajonta on kaliumilla (10 %) ja suurin puolestaan fosforilla (37 %). Huomion arvoista on, että mittausarvojen vaihtelu on pienempää määrällä kuin kuivalla biojätteellä.

Taulukko 6.9. FPXRF-analysaattorilla suoritettu alkuaineanalyysi kuivalle ja märälle biojätenäytteelle. Ka tarkoittaa keskiarvoa, SD keskihajontaa, RSD suhteellista keskihajontaa, min mittauksen pienintä arvoa ja max mittauksen suurinta arvoa.

	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Cr	Ca	K	Cd	P	Cl	Mo	V
Biojäte, kuiva [mg/kg]													
Ka	-	-	116	53	14 148	88	11 100	8 872	17	1 491	4 172	-	-
SD	-	-	24	16	3 009	20	2 331	969	4	307	451	-	-
RSD	-	-	21 %	31 %	21 %	23 %	21 %	11 %	21 %	21 %	11 %	-	-
Min	-	-	75	35	10 235	64	8 918	6 160	12	1 148	3 145	-	-
Max	-	-	164	98	22 365	100	17 891	11 242	25	2 501	5 052	-	-
Biojäte, märkä [mg/kg]													
Ka	-	-	29	-	4 951	-	5 911	3 018	12	583	2 012	-	-
SD	-	-	9	-	1 009	-	865	293	2	217	367	-	-
RSD	-	-	29 %	-	20 %	-	15 %	10 %	15 %	37 %	18 %	-	-
Min	-	-	15	-	3 155	-	4 121	2 517	9	274	1 562	-	-
Max	-	-	47	-	6 445	-	7 186	3 942	17	1 039	2 985	-	-

Vertailemalla komposti- ja biojätenäytteen kuivaa ja märkää näytettä voidaan huomata, että kosteus laimentaa tuloksia. Märkien näytteiden alkuainepitoisuudet ovat huomattavasti pienempiä kuin kuivien. Näytteenä käytetyn biojätteen kosteuspitoisuudeksi mitattiin 60 % ja kompostin 36 %. Biojätteellä kosteus laimensi tuloksia keskimäärin 50 % ja kompostilla 40 %. Laimentava vaikutus vaihtelee alkuaineen mukaan. Suurilla pitoisuuksilla laimentava vaikutus on pieniä pitoisuuksia merkittävämpi. Ottamalla kosteuspitoisuus huomioon kalibroinnissa tai korjaamalla alkuperäistä mittausdataa korjauskertoimella, voidaan pienentää kosteuden vaikutusta tuloksiin ja parantaa tulosten luotettavuutta.

7 ALKUAINESANALYYSI KÄYTTÄEN ICP-SPEKTROMETRIA

XRF-analysointitulosten luotettavuuden tarkastelemiseksi suoritettiin jätenäytteistä alkuainesanalyysi laboratoriossa ICP-MS-menetelmää käyttäen. Laboratoriomittaukset suoritettiin Lappeenrantaan teknillisen yliopiston Kemiantekniikan laboratoriossa aikavälillä 2.12.2015–31.1.2016. ICP-MS-menetelmällä pystytään selvittämään tarkkoja alkuainepitoisuuksia hyvin luotettavasti. Joitakin alkuaineita voidaan määrittää ICP-MS-menetelmällä jopa ng/g-suuruusluokassa, kun vastaavasti XRF-analysointitulosten mittauksen tarkkuus on parhaimmillaankin vain µg/g-suuruusluokkaa. Tässä työssä saatuja tuloksia vertailtiin regressioanalyysin avulla. Regressioanalyysillä voidaan tutkia yhden tai useamman selittävän muuttujan vaikutusta selitettävään muuttujaan.

7.1 Alkuainesanalyysi ICP-MS-menetelmällä

ICP-MS-menetelmän käyttö vaatii kiinteiden näytteen otteen muuntamista nestemäiseen muotoon. Tämä tapahtuu yleensä liuottamalla analysoitava näyte sopivalla liuotimella. Liuotin tulee valita niin, että koko näyte, analyysi sekä muu materiaali, liukenee. (Gaulitz & Vo-Dinh 2003, 25.) Tässä työssä kiinteiden näytteen otteen hajotukseen käytettiin mikroaaltomerkäpoltomenetelmää. Laitteena käytettiin Milestone Inc:n UltraWAVE Single Reaction Chamber Microwave Digestion -järjestelmää. Mikroaaltomerkäpoltossa näyte altistetaan vahvalle happoliuokselle suljetussa astiassa. Astian lämpötilaa ja painetta nostetaan käyttämällä mikroaaltosäteitä. Korkea paine estää näytteen kiehumisen sekä kontaminoitumisen. Lämpötilan ja paineen nousu nopeuttaa lämpöhajoamista sekä raskasmetallien liukenemista. (Milestone 2016.)

Ennen merkäpolttoa näytteet esikäsiteltiin kuivattamalla niitä uunissa 12 tunnin ajan sekä jauhamalla näytteitä huumareella pienempään partikkelikokoon. Esikäsittelyn jälkeen näytteistä tehtiin testinäytteitä punnitsemalla (vaaka: Precisa XT220A) 0,1 g näytettä testiputkeen. Testiputkeen lisättiin 67 %:sta typpihappoa (HNO₃) 4 ml sekä 37 %:sta suolahappoa (HCl) 1 ml. Merkäpolttolaitteeseen mahtui yhdellä kertaa 15 näytettä, joista kolme näytettä oli nollanäytteitä, eli vain happoja sisältäviä näytteitä. Laitteen asetuksista käytettäväksi menetelmäksi valittiin ”inorganic”.

ICP-MS-analysointia varten märkäpoltetut näyteliuokset laimennettiin deionisoidulla vedellä, jonka jälkeen liuoksista valmistettiin uudet ICP-MS-laitteistoon sijoitettavat testinäytteet. Laitteistossa (Agilent Technologies 7900) on automaattinen näytteensyöttäjä, joka vie näyteliuoksen sumuttimeen. Sumuttimeen johdetaan argonkaasua, mikä muuttaa liuoksen aerosoleiksi. Ionit erotetaan massa-varaussuhteen perusteella massaspektrometrissa. (SFS CEN/TS 16171:2012, 5.)

ICP-MS-analyysi suoritettiin kahdesti. Ensimmäisellä kerralla ICP-MS-spektrometrilla suoritettiin semikvantitatiivinen analyysi kaikille jätenäytteille. Tämän analyysin tuloksien keskiarvot on esitetty liitteessä II. Toisella mittauskerralla valittiin kolme kiinnostavinta jätenäytettä tarkempaa analyysia varten. Jätenäytteiksi valittiin tuhka, komposti ja Turun käsittelylaitoksen jauhettu hienoainesrejekti. Näiden näytteiden jokaisesta näytepussista otettiin neljä rinnakkaisnäytettä, joille tehtiin tarkka kvantitatiivinen analyysi. Taulukossa 7.1 on esitetty ICP-MS-tekniikalla mitattu tarkka kvantitatiivinen alkuaineanalyysi kolmelle jätenäytteelle. Alkuaineiden pitoisuudet on esitetty kaikkien rinnakkaisnäytteiden keskiarvona. ICP-MS-menetelmän tarkkuus oli 1 ng/g eli 0,001 mg/kg.

Taulukosta 7.1 voidaan huomata, että ICP-MS-menetelmän tulosten suhteelliset keskihajonnat vaihtelevat merkittävästi eri alkuaineiden ja näytteiden välillä. Muutamien alkuaineiden osalta suhteelliset keskihajonnat ovat jopa FPXRF-menetelmää suurempia. Erityisesti Turun laitoksen hienoainesrejektin suhteelliset keskihajonnat ovat korkeita muihin näytteisiin verrattuna. Esimerkiksi hienoainesrejektillä kuparin suhteellinen keskihajonta on 136 % ja kadmiumin 51 %. Alin suhteellinen keskihajonta hienoainesrejektin osalta on lyijyllä (10 %). Suuret vaihtelut hienoainesrejektin mittausarvoissa johtuvat näytteen heterogeenisuudesta. Tuhkan ja kompostin keskihajonnoissa ei ole yhtä suurta vaihtelua ICP-MS-menetelmällä mitattujen alkuaineiden välillä eikä myöskään XRF- ja ICP-menetelmien välillä.

Taulukko 7.1. Kierrätyspolttoaineen hienoainesrejektin, kompostin ja tuhkan tarkka kvantitatiivinen alkuaianalyysi mitattuna induktiivisesti kytketyllä plasma-massaspektrometrilla (ICP-MS). Pitoisuudet ovat keskiarvoja ja esitetty yksikössä mg/kg. SD tarkoittaa keskihajontaa ja RSD suhteellista keskihajontaa.

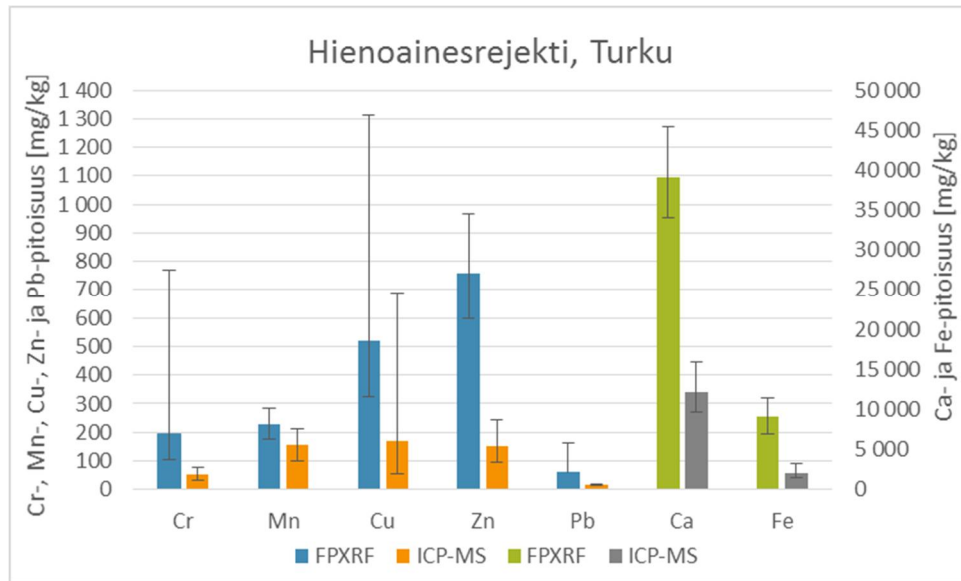
	Na	Mg	Ca	Cr	V	Mn	Fe	Co
Turku jauhettu	1 112	692	12 106	53	51	155	2 031	5,9
SD	569	135	1 677	13	12	32	502	4,1
RSD	51 %	19 %	14 %	24 %	24 %	21 %	25 %	69 %
Maksimi	1 961	1 072	15 857	76	74	211	3 298	19
Minimi	373	513	9 675	33	32	98	1 481	19
Komposti	2 305	3 744	7 182	12	11	125	19 855	2,6
SD	471	337	850	1,8	1,8	9,0	2 131	0,2
RSD	20 %	9 %	12 %	16 %	15 %	7 %	11 %	8 %
Maksimi	2 874	4 304	9 083	16	16	146	24 404	3
Minimi	1 632	3 196	5 964	10	10	115	15 923	2,3
Tuhka	3 430	3 100	32 432	94	104	1 341	16 746	6,9
SD	311	254	2 139	15	18	107	1 235	0,7
RSD	9 %	8 %	7 %	16 %	17 %	8 %	7 %	10 %
Maksimi	3 879	3 633	36 119	112	126	1 562	19 399	8,1
Minimi	2 964	2 779	29 266	57	61	1 214	15 279	6,1
	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Pb
Turku jauhettu	60	170	152	2,1	0,2	6,0	0,4	18
SD	20	231	44	0,4	0,0	5,3	0,2	1,8
RSD	34 %	136 %	29 %	20 %	16 %	89 %	51 %	10 %
Maksimi	119	690	246	3,3	0,3	22	0,9	21
Minimi	40	56	96	1,8	0,2	2,7	0,2	15
Komposti	7,9	46	104	1,1	0,4	2,3	0,2	4,9
SD	1,0	4,3	8,8	0,1	0,0	0,3	0,0	0,5
RSD	12 %	9 %	8 %	8 %	5 %	13 %	9 %	9 %
Maksimi	10	52	120	1,2	0,4	3	0,2	5,9
Minimi	6,8	37	86	1	0,4	1,9	0,2	4,3
Tuhka	41	164	561	8,8	0,3	2,6	1,6	115
SD	13	29	56	0,8	0,0	0,4	0,1	12
RSD	31 %	18 %	10 %	9 %	11 %	16 %	9 %	10 %
Maksimi	75	239	657	10	0,4	3,2	1,9	132
Minimi	24	115	459	7,3	0,3	2,1	1,4	98

7.2 FPXRF-analysaattorin ja ICP-MS-menetelmän vertailu

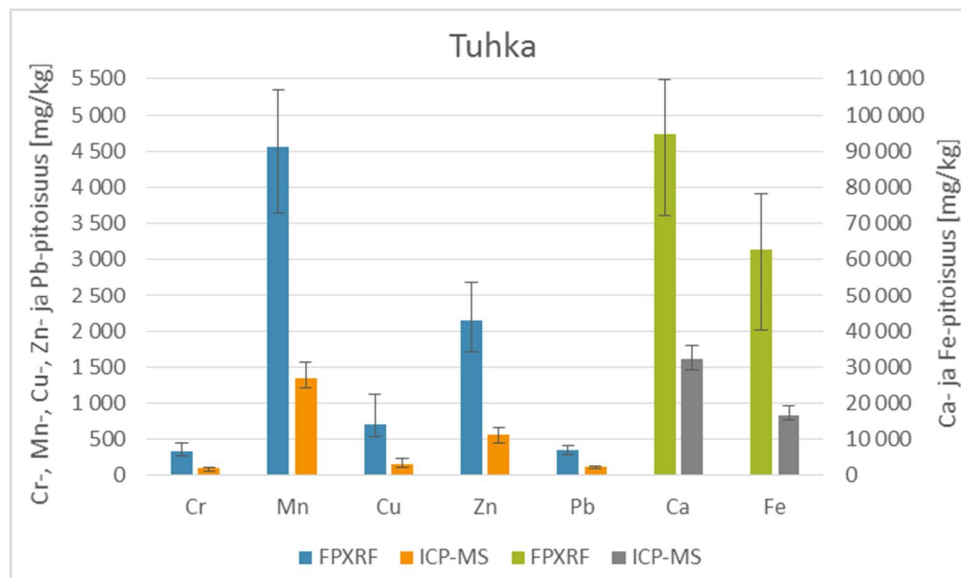
FPXRF-analysaattorilla mitattujen arvojen luotettavuuden tarkastelemiseksi suoritettiin jätenäytteistä alkuaineanalyysi laboratoriossa ICP-MS-menetelmää käyttäen. Kuvissa 7.1–7.3 ja liitteessä III on esitetty tarkan kvantitatiivisen ICP-MS-menetelmän ja FPXRF-menetelmän vertailu keskiarvon sekä maksimi ja minimi arvojen mukaan.

Vertailemalla ICP- ja FPXRF-analyysien arvoja keskenään voidaan todeta, että FPXRF-analysaattorin mittaustarkkuus on huomattavasti ICP-MS-analysaattoria huonompi. Kompostinäytteessä arseenin, molybdeenin, kadmiumin ja lyijyn pitoisuudet olivat alle FPXRF-menetelmän havaitsemisrajan. Samoin tuhkanäytteen kadmiumpitoisuus oli niin pieni, ettei sitä saatu FPXRF-analysaattorilla mitattua. ICP-MS-menetelmällä saatiin kuitenkin vastaavat pitoisuudet mitattua. Tuloksista nähdään myös, että kannettavalla XRF-laitteella mitatut alkuaineiden keskiarvopitoisuudet ovat suurempia kuin ICP-menetelmällä mitatut.

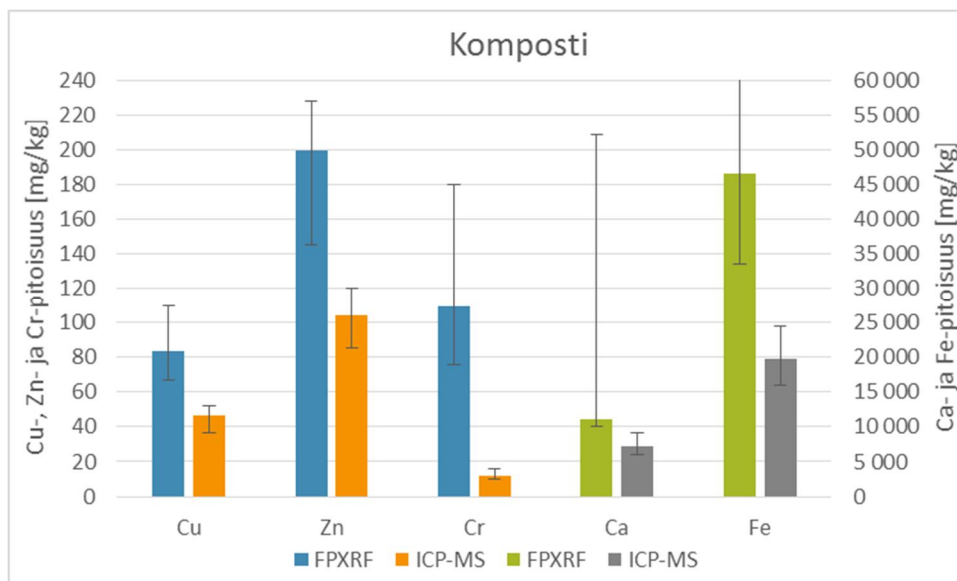
Lähtökohtaisesti ICP-MS-menetelmällä mitatuilla tuloksilla on alhaisemmat keskihajontaluvut, eli mittapisteiden arvojen vaihtelu on pienempää ICP-MS-menetelmällä. Poikkeuksen tähän tekee hienoainesrejekti, jonka mittaustuloksissa oli suurempia vaihteluita ICP-MS-menetelmällä mitattuna. Yksittäisiä alkuaineita verratessa voidaan huomata, että raudan, sinkin ja arseenin arvot vaihtelevat vain vähän eri menetelmien ja näytteiden välillä. Sen sijaan kalsiumin arvot vaihtelevat suuresti näytteestä ja käytetystä mittaussuunnasta riippuen. Minimi- ja maksimiarvojen suuri vaihtelu kuvastaa hyvin mittauksessa käytettyjen näytteiden heterogeenisuutta. Mitä heterogeenisempia näytteet ovat, sitä suurempia ovat vaihtelut minimi- ja maksimiarvojen välillä.



Kuva 7.1. Turun käsittelylaitoksen jauhetun hienoainesrejektin merkittävimmät alkuainepitoisuudet keskiarvona mitattuna kannettavalla röntgenfluoresenssianalysaattorilla (FPXRF) ja induktiivisesti kytketyllä plasma-massaspektrometrillä (ICP-MS).



Kuva 7.2. Tuhkan merkittävimmät alkuainepitoisuudet mitattuna kannettavalla röntgenfluoresenssianalysaattorilla (FPXRF) ja induktiivisesti kytketyllä plasma-massaspektrometrillä (ICP-MS).



Kuva 7.3. Kompostin merkittävimmät alkuainepitoisuudet mitattuna kannettavalla röntgenfluoresenssianalysaattorilla (FPXRF) ja induktiivisesti kytketyllä plasma-massaspektrometrillä (ICP-MS).

Keskiarvopitoisuuksiin perustuvan ICP- ja FPXRF-menetelmien vertailun perusteella FPXRF-menetelmän voidaan todeta soveltuvan parhaiten raudan pitoisuuksien mittaukseen. FPXRF-menetelmällä mitatut raudan arvot vaihtelivat vain vähän ICP-MS-analyysin arvoista kaikilla näytteillä. Etenkin semikvantitatiivisen ICP-MS-analyysin ja FPXRF:n pitoisuudet vastaavat hyvin toisiaan raudan osalta. Liitteessä II on esitetty semikvantitatiivisen ICP-MS-menetelmän ja FPXRF-menetelmän vertailu eri alkuaineilla. Keskiarvojen vertailun perusteella FPXRF-menetelmä soveltuu hyvin myös kromin, kuparin ja lyijyn mittaukseen.

Kalsiumin, sinkin ja mangaanin tulokset vaihtelevat enemmän kuin edellä mainittujen alkuaineiden. FPXRF-analysaattorilla saadut sinkin pitoisuudet vastaavat melko hyvin semikvantitatiivisen ICP-MS-menetelmän tuloksia tuhkanäytteellä ja karkealla Turun laitoksen hienoainesrejektillä. Muilla näytteillä sinkin FPXRF-tulosten arvo on kuitenkin merkittävästi ICP-MS-tuloksia suurempi. Kalsiumin ja mangaanin arvot ovat semikvantitatiivisessa ICP-MS-analyysissä huomattavasti korkeampia kuin FPXRF-analyysissä. Puolestaan tarkkaan kvantitatiiviseen ICP-MS-analyysiin verrattuna FPXRF-analysaattorilla saadut mittausravot kalsiumille ja mangaanille ovat huomattavasti ICP-MS-analyysia suurempia.

FPXRF-analysaattorin käyttö kadmium- ja arseenipitoisuuksien mittaauksessa voi olla ongelmallista. Jätteen kadmiumpitoisuudelle on määritetty raja-arvoja, jotka vaihtelevat jätteen käyttötarkoituksen ja sijoituksen mukaan. Raja-arvot voivat olla hyvin pieniä. Esimerkiksi lannoitevalmisteissa kadmiumia saa olla enintään 1,5 mg/kg kuiva-aineessa ja arseenia 25 mg/kg kuiva-aineessa. Kannettavan XRF-laitteen mittausalarajat kyseisille alkuaineille ovat kuitenkin tätä suurempia, jolloin kadmium- tai arseenipitoisuuksia ei pystytä mittaamaan. Esimerkiksi tuhkanäytteestä FPXRF-analysaattori ei kyennyt mittaamaan kadmiumia ollenkaan, vaikka ICP-MS-mittauksen mukaan tuhka sisältää kadmiumia 1,6 mg/kg. Haluttaessa varmistua näytteen kadmiumpitoisuudesta etenkin raja-arvojen ollessa pieniä, ei FPXRF-menetelmää voida pitää täysin luotettavana vaan pitoisuudet tulisi tarkistaa laboratoriomenetelmin.

SRF:n hienoainesrejektin alkuainepitoisuuksia voidaan verrata Burlakovsin et al. (2015) tutkimukseen, jossa Burlakovs et al. (2015) tutki FPXRF-menetelmän soveltuvuutta kaatopaikalta kaivetun hienoainesrejektin alkuaineanalyysiin. SRF:n hienoainesrejektin ja kaatopaikalta kerätyn rejektin alkuainepitoisuudet ovat hyvin samankaltaiset. Turun laitoksen hienoainesrejektistä mitatut kromin, mangaanin, kuparin, sinkin ja lyijyn pitoisuudet ovat samaa luokkaa kaatopaikan hienoainesrejektin kanssa. Kalsiumin ja raudan pitoisuudet sen sijaan ovat kaksinkertaiset kaatopaikan hienoainesrejektillä. Molemmissa tutkimuksissa FPXRF-mittausmenetelmä oli pääosin samanlainen. Näytteet mitattiin useasta pisteestä näyttepusin läpi.

Burlakovsin et al. (2015) tutkimuksessa todettiin, että kalsium ja rauta voidaan mitata FPXRF-analysaattorilla luotettavasti ja mittaukset vastaavat AAS-menetelmällä saatuja tuloksia. Myös sinkin, kuparin, lyijyn, mangaanin ja kromin mittaaminen on mahdollista kannettavalla XRF-analysaattorilla, mutta laboratoriomenetelmien käyttö tulosten tarkistamiseksi ja luotettavien tulosten saamiseksi voi olla tarpeen. FPXRF-analysaattorilla saaduilla mittaustuloksilla on suurempi keskihajonta kuin AAS-menetelmällä.

Burlakovsin et al. (2015) tutkimuksessa saadut tulokset tukevat pääasiassa tässä työssä saatuja tuloksia. Tässä työssä suhteellisen keskihajonnan perusteella FPXRF-menetelmän voidaan todeta soveltuvan hyvin SRF:n hienoainesrejektin osalta kalsiumin, raudan ja sinkin

mittaukseen. Lisäksi menetelmä sopii lyijyn, arseenin, kuparin, mangaanin ja kromin pitoisuuksien selvittämiseen, mutta tarkkoja tuloksia varten laboratoriomenetelmien käyttö on suositeltavaa. Myös tässä työssä FPXRF-analysaattorin tuloksien keskihajonta oli ICP-MS-menetelmää suurempi, mikä johtuu muun muassa näytteiden kosteuspitoisuuden ja partikkelikokojakauman vaikutuksesta mittaustulokseen.

Burlakovsin et al. (2015) artikkeliin verrattuna tämän työn mittauksissa havaittiin suurempaa vaihtelua FPXRF- ja ICP-MS-menetelmien välillä. Myös alkuaineiden pitoisuuksien vaihteluvälit olivat suurempia lukuun ottamatta mangaania, rautaa ja lyijyä. Esimerkiksi tässä työssä ero hienoainesrejektin kalsiumpitoisuudessa ICP-MS- ja FPXRF-menetelmien välillä oli 69 %. Burlakovsin et al. (2015) tutkimuksessa vastaava pitoisuusero AAS- ja FPXRF-menetelmien välillä oli 18 %. Huomattavaa on, että tässä työssä FPXRF-menetelmällä saatiin suurempia mittausrvoja kuin ICP-MS-menetelmällä. Burlakovskin työssä FPXRF-analysaattorilla saadut tulokset olivat AAS-menetelmää pienempiä kromia lukuun ottamatta.

Tutkimusten tulosten eroja selittää vertailumenetelminä käytettyjen laboratoriomenetelmien eroavuus, korjauskertoimien käyttö, erot näytteen esikäsittelyssä sekä mahdolliset mittavirheet tai poikkeamat mittapisteissä. ICP-MS-menetelmällä on mahdollista saada AAS-menetelmää tarkempia tuloksia. Burlakovsin et al. (2015) tutkimuksessa kalibroinnissa käytettiin referenssinäytettä. Mittausdataa myös korjattiin ottamalla huomioon näytteen kosteuspitoisuus. Tässä työssä käytettiin laitteessa valmiina olevaa asetusta eikä kalibrointia tehty jokaiselle näytteelle erikseen. Burlakovsin tutkimuksessa näytteet homogenisoitiin tarkemmin, millä on vaikutusta tulosten vaihteluun. Lisäksi tässä työssä mittapisteiden välillä on havaittavissa muutaman alkuaineen kohdalla selkeästi muista poikkeavia arvoja, jotka nostavat mitatun alkuaineen keskiarvopitoisuutta ja aiheuttavat suurempaa vaihtelua minimi- ja maksimipitoisuuksien välillä.

7.3 Regressioanalyysi

FPXRF- ja ICP-MS-analysaattoreiden tuloksia verrataan keskihajontojen lisäksi käyttäen lineaarista regressioanalyysia ja pienimmän neliösumman menetelmää. Laskenta suoritettiin Microsoft Excel 2013 -ohjelmalla. Regressioanalyysillä voidaan tutkia FPXRF- ja ICP-MS-

menetelmillä mitattujen alkuainepitoisuuksien suhdetta. Analyysia varten mittaustuloksille tehtiin logaritimuunnos lineaarisen regressioanalyysin oletusten täyttämiseksi (Kilbride et al. 2006, 18 & EPA 2007, 15). Analyysi suoritettiin kolmelle jätenäytteelle, jotka olivat tuhka, komposti sekä Turun laitoksen jauhettu hienoainesrejekti.

Regressiomallin tarkoituksena on selittää FPXRF-analysaattorin arvojen vaihtelua ICP-MS-analysaattorin arvojen vaihtelulla. Selitysaste (R^2) mittaa, kuinka hyvin malli onnistuu tässä. Toisin sanoen selitysaste mittaa regressiomallin hyvyttä. R^2 voi saada arvoja välillä 0–1. Mitä lähempänä R^2 -arvo on ykköistä sitä paremmin regressiosuora selittää FPXRF- ja ICP-MS-mittaustulosten välistä suhdetta. Selitysasteen ollessa hyvä voidaan regressioyhtälöä käyttää FPXRF-analysaattorilla mitattujen tulosten korjaamiseen lähemmäs oikeaa arvoa sekä analysaattorin kalibrointiin. Taulukossa 7.2 on esitetty kriteerit, joiden perusteella FPXRF-analysaattorin sopivuutta kunkin alkuaineen mittaukseen tarkastellaan.

Taulukko 7.2. Kriteerit mittaustulosten laadun luokittelua varten. R^2 tarkoittaa regressioanalyysin selityssastetta ja RSD suhteellista keskihajontaa. (EPA 2007,15 & Kilbride et al. 2006, 18.)

Luokittelu	Kriteerit	
	R^2	RSD
Eksakti	0,9–1	≤ 10 %
Kvantitatiivinen	0,7–0,9	< 20 %
Kvalitatiivinen	< 0,7	> 20 %

Eksaktiksi luokiteltu tulos tarjoaa tarkimman mahdollisen tuloksen. Mittauksen ilmoittama pitoisuus on luotettava ja vastaa laboratoriomenetelmin saatua tulosta. Kvantitatiivisessa tuloksessa analyytit ja niiden pitoisuudet on saatu tunnistettua, mutta pitoisuus voi määrällisesti olla suhteellisen epätarkka. Oikean tuloksen varmistamiseksi näyte voidaan joutua analysoimaan laboratoriomenetelmin. Kvalitatiiviseksi luokiteltu tulos ilmoittaa vain analyytin läsnäolon tai puuttumisen näytteestä, mutta ei pysty antamaan luotettavia tuloksia analyytin pitoisuudesta.

Regressioanalyysi suoritetaan kalsiumille, kromille, raudalle, kuparille, sinkille ja vanadiinille, koska vain näiden alkuaineiden pitoisuudet saatiin mitattua kaikilta kolmelta näytteeltä. Nikkelin, arseenin, molybdeenin, kadmiumin ja lyijyn pitoisuudet olivat niin pieniä,

että FPXRF-menetelmällä ei saatu kaikista näytteistä mitattua arvoja. Kaliumia, fosforia ja klooria ei puolestaan saatu määritettyä ICP-MS-menetelmällä.

Regressiomallien parametrit (kulmakerroin ja vakiotermi) sekä selitysaste on esitetty taulukossa 7.3 ja regressiomallien kuvaajat alkuaineittain kuvassa 7.4. Regressioanalyysin tuloksia tulkittaessa on hyvä huomioida pisteiden vähäinen määrä analyysissä, mikä voi vaikuttaa analyysistä saataviin tuloksiin. Tilanteesta riippuen pisteiden lisääminen voi parantaa tai huonontaa mallin ennustavuutta.

Taulukko 7.3. Regressioanalyysin selitysaste, kulmakerroin ja vakiotermi eri alkuaineille.

Aine	R ²	Kulmakerroin	Vakiotermi
Ca	0,92	1,25	(-0,62)
Cr	0,90	0,54	1,42
Fe	0,95	0,80	1,31
Cu	0,79	1,32	(-0,17)
Zn	0,84	1,22	0,02
V	0,88	0,64	1,11

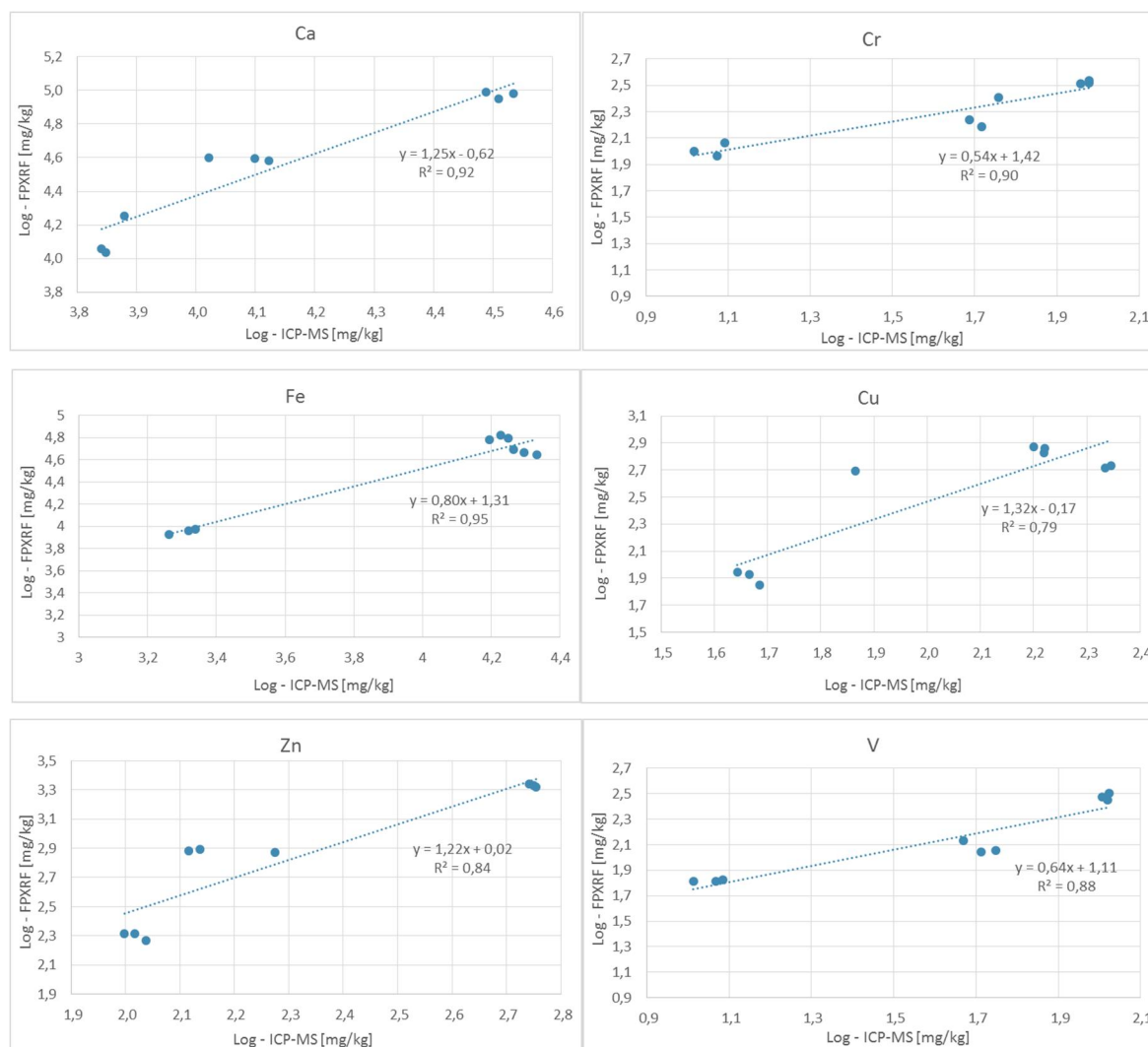
Pelkästään selitystasetta tarkastelemalla voidaan kalsium, kromi ja rauta luokitella eksakteiksi tuloksiksi. Kupari, sinkki ja vanadiini puolestaan ovat kvantitatiivisia. Kun tarkasteluun lisätään myös suhteellisen keskihajonnan kriteeri ainoastaan rauta toteuttaa eksaktiuden kriteerit kaikilla näytteillä. Raudan RSD-arvot vaihtelevat 9–15 % välillä. Kvantitatiivisuuden kriteerit toteutuvat yksiselitteisesti sinkillä ja vanadiinilla, joiden suhteelliset keskihajonnat ovat alle 20 % kaikilla näytteillä.

Kalsium toteuttaa eksaktin mittauksen määritelmän tuhkanäytteen ja hienoainesrejektin osalta. Kompostinäytteessä kalsiumin suhteellista keskihajontaa kasvattaa kaksi selkeästi muista poikkeavaa mittauspistettä. Kun nämä pisteet poistetaan tarkastelusta, saadaan suhteelliseksi keskihajonnaksi 7 %, joka täyttää eksaktiuden kriteerit myös kompostinäytteen osalta.

Kromin selitysaste on 0,9 ja RSD-arvot kompostilla 21 %, hienoainesrejektillä 66 % ja tuhalla 13 %. Tämän perusteella kompostin ja tuhkan osalta kromin tulokset ovat luokitelta-

vissa kvantitatiivisiksi. Hienoainesrejektin osalta tulokset eivät ole yksiselitteiset, sillä kaliumin tavoin RSD-arvoa nostaa yksi selkeästi muista mittapisteistä poikkeava arvo. Poistamalla tämä arvo tuloksista suhteelliseksi keskihajonnaksi saadaan 31 %, joka ei vielä kuitenkaan riitä täyttämään kvantitatiivisuuden ehtoa, joten hienoainesrejektin osalta kromi voidaan luokitella vain kvalitatiivisesti.

Kuparin tulokset voidaan suoraan luokitella kvantitatiiviseksi vain kompostinäytteen osalta. Sekä tuhalla ja hienoainesrejektillä kuparin suhteellinen keskihajonta on suurempi kuin 20 %. Tuhkan osalta ylitys on vain 3 prosenttiyksikköä. Poistamalla mittapisteistä kaksi eniten muista tuloksista poikkeavaa arvoa suhteellinen keskihajonta laskee 17 %:iin, jolloin tulos voidaan luokitella kvantitatiiviseksi. Hienoainesrejektin osalta FPXRF-mittapisteiden arvoissa on suuri vaihteluväli mutta selkeitä poikkeamia mittapisteiden välillä ei ole. Tästä johtuen hienoainesrejektin RSD-arvo kuparille on 41 %. Lisäksi regressiokuvassa (kuva 7.3) voidaan havaita yksi selkeästi muista erillään oleva piste, joka aiheutuu poikkeamasta ICP-MS-analyysin mittapisteissä. Tämä huonontaa kuparin selitysastetta. Kupari voidaan hienoainesrejektin osalta luokitella vain kvalitatiivisesti.



Kuva 7.4. Kalsiumin, kromin, raudan, kuparin, sinkin ja vanadiinin regressiosuorat. x-akselilla induktiivisesti kytketyn plasma-massaspektrometrin (ICP-MS) tulokset ja y-akselilla kannettavan röntgenfluoresenssianalyysaattorin (FPXRF) tulokset logaritimuunnettuina. Kuvassa on esitetty myös kullekin alkuaineelle suoran yhtälö sekä selitysaste (R^2).

Kompostinäytteiden osalta regressioanalyysin tulokset eroavat muista aiheesta tehdyistä tutkimuksista. Vertaamalla McWhirtin et al. (2012) tutkimuksessa saatuja tuloksia tässä työssä määritettyihin kriteereihin kalsium, kupari ja sinkki täyttäisivät kvantitatiivisen luokittelun kriteerit selitysasteen osalta. Sen sijaan rauta ja kromi voitaisiin määrittää vain kvalitatiivisesti. Näistä alkuaineista ainoastaan kupari ja sinkki vastaavat tässä työssä tehtyjä havaintoja. McWhirthin et al. (2012) tutkimuksessa kalsiumin, kromin ja raudan R^2 -arvot olivat huomattavasti alhaisemmat kuin tässä työssä mitatut. Tässä työssä kalsium, kromi ja rauta

voidaan määrittää R^2 -arvon perusteella eksakteiksi kun taas McWhirtin et al. (2012) tutkimuksessa nämä alkuaineet sopisivat vain kvalitatiiviseen arviointiin.

McWhirtin et al. (2012) tutkimuksessa näytteiden keskihajonta oli hyvin suurta kaikilla alkuaineilla. Erityisesti kalsiumin, raudan ja kaliumin arvojen vaihteluvälit olivat suuria. Sen sijaan arseenin, kadmiumin, nikkelin ja lyijyn arvot vaihtelivat vain vähän. Myös tässä työssä kalsiumin suhteellinen keskihajonta oli melko suuri, johtuen kahdesta selkeästi muista poikkeavasta mittapisteestä. Raudan ja kaliumin suhteelliset keskihajonnat sen sijaan olivat vain 10 % luokkaa.

Tutkimusten eroja voi selittää kompostinäytteen erilainen luonne ja näytteiden suurempi määrä. McWhirtin et al. (2012) tutkimuksessa kompostinäytteitä oli yli 30 ja näytteet koostuivat hyvin erilaisista raaka-aineista kuten biojätteestä, eläinten lannasta, puuhakkeesta ja teollisuuden lietteistä. Tässä työssä komposti sisälsi ihmisten toiminnasta syntyvää biojätettä, lietettä ja puutarhajätettä. Myös laboratorioanalyysimenetelmät eroavat tutkimusten välillä. McWhirt et al. (2012) tutkimuksessa XRF:llä saatuja tuloksia verrattiin ICP-AES-menetelmällä mitattuihin tuloksiin.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä diplomityössä käsiteltiin online-mittausmenetelmiä jätteiden ominaisuuksien selvittämiseksi. Tutkituilla menetelmillä voidaan selvittää muun muassa jätteiden alkuainepitoisuuksia. Röntgenfluoresenssianalysaattorilla voidaan selvittää jätteiden haitta-ainepitoisuuksia natriumista uraaniin. XRF-analysaattorilla ei kuitenkaan pystytä analysoimaan hyvin kevyitä alkuaineita kuten hiiltä tai vetyä. LIBS-analysaattorilla voidaan puolestaan analysoida myös kaikkein kevyimmät alkuaineet, mutta tämän mittausmenetelmän kehitys on vielä osin kesken. Myös NIR-spektrometrillä voidaan analysoida lähes kaikki alkuaineet, mutta menetelmän heikkouksiin kuuluu huono havaitsemisraja, jolloin hyvin pieninä pitoisuuksina esiintyviä alkuaineita ei välttämättä pystytä havaitsemaan. LIBS- ja NIRS-menetelmillä voidaan alkuaineanalyysin lisäksi selvittää esimerkiksi jätteiden kosteuspitoisuus ja lämpöarvo. Tämä vaatii kuitenkin matemaattisten mallien soveltamista mittauksen yhteyteen.

Online-mittauksessa tärkeää on saada tulokset reaaliaikaisesti, jolloin näytteen esikäsittelyn tulee olla hyvin vähäistä. Tässä työssä käsitellyt mittausmenetelmät eivät välttämättä vaadi ollenkaan esikäsittelyä. Tarvittavat mittaukset voidaan suorittaa suoraan näytteestä, mutta esikäsittelyllä voidaan kuitenkin parantaa merkittävästi mittauksen luotettavuutta. Mittauksen luotettavuuteen vaikuttaa eniten jätteen heterogeenisuus. Myös partikkelikoolle ja sen vaihtelulle sekä kosteuspitoisuudella on vaikutusta mittautuloksiin. Tarkkojen mittautulosten saamiseksi näytteen esikäsittely voi olla tarpeen. Esikäsittelyn sijaan mittauksen tarkkuutta voidaan kuitenkin parantaa myös mittalaitteen kalibroinnilla ja korjaamalla mittausdataa erilaisin matemaattisin korjauskertoimin.

Perinteisiin laboratoriomenetelmiin verrattuna työssä käsitellyillä spektrometrisillä menetelmillä on monia etuja. Spektrometriset menetelmät mahdollistavat suoran ja nopean päätöksenteon. Yksi tärkeimmistä eduista on menetelmien nopeus. ICP- ja AAS-analyysien suorittaminen kestää useita tunteja tai jopa päiviä. Röntgenfluoresenssianalysaattorilla mittaus voidaan suorittaa minuuteissa, LIBS menetelmällä jopa sekunneissa. Tärkein mittauksen nopeuteen vaikuttava tekijä on esikäsittely. Laboratorioanalyysit vaativat aina näytteiden esi-

käsittelyä, mikä on hidasta ja kuluttaa resursseja. Tässä työssä käsiteltyt spektrometriset menetelmät eivät välttämättä vaadi esikäsittelyä, jolloin mittauksen suorittaminen on huomattavasti nopeampaa. Lisäksi spektrometrinen menetelmien käyttöön ei tarvita vaarallisten aineiden, kuten happoliuottimien, käsittelyä, jolloin mittauksesta ei synny haitallista jätettä.

Spektrometrisia menetelmiä, erityisesti röntgenfluoresenssianalysaattoria, on helppo käyttää eikä niiden käyttö vaadi erityistä asiantuntemusta kuten laboratoriomenetelmien käyttö. Laitteiden kalibrointiin vaaditaan osaava henkilö, mutta itse laitteiden käyttö on suhteellisen helppoa. Työssä käsitellyillä menetelmillä on myös alhaisemmat käyttökustannukset kuin laboratoriomenetelmillä, koska menetelmät eivät vaadi happojen tai kaasujen käyttöä. Lisäksi kannettavat spektroskooppiset laitteet sisältävät vähemmän rikkoutuvia tai huoltoa vaativia osia.

Laboratoriomenetelmiin verrattuna spektrometrisillä menetelmillä saadaan epätarkempia tuloksia ja tulosten luotettavuus on huonompi. XRF-analysaattorilla ei myöskään voida analysoida kaikkia alkuaineita. Käytetyllä mittausten menetelmällä on suuri vaikutus spektrometrinen mittausten tuloksiin. Esimerkiksi XRF- ja LIBS-analysaattorit mittaavat vain näytteen pinnan, mikä voi olla ongelmallista jos näytettä on paksult ja sitä ei ole tasaisesti sekoitettu. Mittaus voi antaa väärän tuloksen, mikäli näytepatjan alapuolella olevan materiaalin ominaisuudet eroavat päällä olevasta materiaalista.

Mittaustulosten ja kirjallisuustutkimuksen mukaan kannettava XRF-analysaattori soveltuu parhaiten näytteille, jotka ovat homogeenisia, mahdollisimman kuivia ja partikkelikooltaan pieniä. Tässä työssä tutkituista näytteistä FPXRF-menetelmä soveltuu parhaiten tuhkalta ja kompostille. Tämä voidaan nähdä taulukosta 8.1, johon on koottu FPXRF-menetelmän mittaustulosten suhteelliset keskihajonnat. Sen sijaan biojätteelle menetelmä ei sovellu, koska biojäte sisältää yleensä vain vähän laitteella mitattavissa olevia alkuaineita ja biojätteen suuri kosteuspitoisuus laimentaa tuloksia. Lisäksi biojäte on myös hyvin heterogeenista ja partikkelikooltaan vaihtelevaa. Myös karkealle SRF:n hienoainesrejektille XRF-menetelmä soveltuu huonosti, vaihtelevan palakoon ja näytteen heterogeenisen luonteen vuoksi.

Taulukko 8.1. Kannettavan röntgenfluoresenssianalysaattorin (FPXRF) mittaustuloksista lasketut suhteelliset keskihajonnat alkuaineittain kullekin jätenäytteelle. Vihreä merkintä tarkoittaa, että mittaustulos on kvantitatiivinen.

Näyte	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Cr	Ca	K	Cd	P	Cl	Mo	V
Rejekti Turku, jauhettu	47 %	32 %	15 %	41 %	15 %	66 %	7 %	9 %	13 %	-	45 %	42 %	18 %
Rejekti Turku, karkea	84 %	25 %	50 %	132 %	30 %	62 %	31 %	22 %	17 %	-	19 %	64 %	45 %
Rejekti Lahti, karkea	55 %	-	43 %	42 %	14 %	19 %	7 %	17 %	6 %	22 %	16 %	23 %	39 %
Tuhka	9 %	14 %	12 %	23 %	9 %	13 %	9 %	4 %	-	14 %	10 %	22 %	21 %
Komposti, kuiva	-	-	10 %	16 %	10 %	23 %	9 %	6 %	-	11 %	13 %	13 %	16 %
Komposti, märkä	-	-	10 %	14 %	11 %	21 %	66 %	7 %	-	12 %	6 %	-	12 %
Biojäte, kuiva	-	-	21 %	31 %	21 %	23 %	21 %	11 %	21 %	21 %	11 %	-	-
Biojäte, märkä	-	-	29 %	-	20 %	-	15 %	10 %	15 %	37 %	18 %	-	-

FPXRF-analysaattorin mittaustuloksista laskettujen suhteellisten keskihajontojen mukaan XRF-analysaattori sopii parhaiten kaliumin, kalsiumin, kloorin, kromin ja raudan pitoisuuksien määrittämiseen. Lisäksi menetelmällä saadaan mitattua myös lyijy, sinkki, arseeni, kupari, kadmium, fosfori, molybdeeni ja vanadiini. Tarkan pitoisuuden saamiseksi voi tulosten vahvistaminen laboratoriomenetelmin olla tarpeen etenkin jos mitatut pitoisuudet ovat alle 10 000 mg/kg ja mittaustuloksissa on suurta hajontaa.

Regressioanalyysissä FPXRF- ja ICP-MS-menetelmien välille muodostettiin yhtälö, jonka avulla FPXRF-mittauksen tuloksia voidaan korjata. Lisäksi kolmen jätenäytteen käsitellyt alkuaineet luokiteltiin eksaktiin, kvantitatiiviseen tai kvalitatiiviseen luokkaan regressioanalyysistä saadun selitysasteen ja suhteellisen keskihajonnan perusteella (taulukko 8.2). Luokat kuvaavat mittaustuloksen luotettavuutta ja tarkkuutta. Tarkemmat perustelut luokille löytyvät luvusta 7.3. Luokittelu on tehty vain regressioanalyysissä käsitellyille alkuaineille. Tarkimmin FPXRF-menetelmällä saadaan mitattua rauta ja kalsium. Sinkki ja vanadiini saadaan mitattua kvantitatiivisesti, jolloin mittaustuloksiin voidaan vielä luottaa, mutta tuloksissa voi olla pientä eroa laboratoriotuloksiin verrattuna. Kromi ja kupari voidaan mitata kvantitatiivisesti tuhka ja kompostinäytteillä. Hienoainesrejektin osalta mittauksen tarkkuus on kuitenkin vain kvalitatiivista.

Taulukko 8.2. Kannettavan röntgenfluoresenssianalysaattorin (FPXRF) mittaustulosten luokittelu eksaktiin (E), kvantitatiiviseen (KV) tai kvalitatiiviseen (KL) luokkaan regressioanalyysin mukaan.

Näyte	Ca	Cr	Fe	Cu	Zn	V
Hienoaines-rejekti	E	KV/KL	E	KL	KV	KV
Tuhka	E	KV	E	KV	KV	KV
Komposti	KV/E	KV	E	KV	KV	KV

Huomattava on, että myös AAS- ja ICP-menetelmissä esiintyy erilaisia spektri- ja matriisihäiriöitä, jotka aiheuttavat tulosten vaihtelua ja huonontavat mittausten luotettavuutta. Spektrihäiriöt aiheutuvat esimerkiksi moniatomisista molekyyleistä sekä kaksoisvarautuneista ioneista ja isotoopeista, joiden massa on sama kuin analyytillä. Matriisihäiriöitä puolestaan syntyy esimerkiksi sumutuksessa ja plasman muodostuksessa sekä laitteen likaantumisessa. Kalibroinnilla on merkittävä vaikutus analyysin onnistumiseen myös laboratoriomenetelmissä. (Virtanen 2011, 49.)

Luotettavaa FPXRF-mittausta varten jätenäytettä voidaan joutua esikäsittämään esimerkiksi jauhamalla näyte pienempään partikkelikokoon tai sekoittamalla tai kuivattamalla näytettä. Esikäsittely pidentää mittaukseen käytettävää aikaa, jolloin täysin reaaliaikainen online-mittaus ei ole mahdollinen. Esikäsittelyn vaihtoehtona on mittaustulosten luotettavuuden lisääminen matemaattisesti. Kosteuden ja partikkelikoon aiheuttamia virheitä mittaustuloksissa voidaan vähentää optimoimalla kalibrointia tai korjaamalla mittaustuloksia korjauskertoimien avulla.

Myös mittaustavalla on vaikutusta FPXRF-analysaattorilla saataviin tuloksiin. Yhteen mittaukseen käytetty aika, mittaaminen pussin läpi ja mittapisteen määrä yhdestä näytteestä vaikuttavat analyysin tuloksiin. Näytteen mittaaminen pussin läpi vaimentaa FPXRF-analysaattorin mittaustuloksia erityisesti kevyillä alkuaineilla. Pussin läpi mittaaminen vaikuttaa muun muassa kalsiumin, kaliumin, raudan, nikkelin ja fosforin pitoisuuksiin (Ridanpää 2011, 48). Mittausajalla vaikutetaan mittauksen tarkkuuteen. Pidentämällä mittausaikaa saadaan mittausten keskihajontaa pienennettyä. FPXRF-menetelmällä voidaan näyte saada mitattua laajemmalla alueella kuin ICP-menetelmällä. Lisäksi FPXRF-analysaattorilla voidaan

näytettä mitata nopeasti useasta eri mittapisteestä. Myös ICP-menetelmässä useamman mittapisteen mittaaminen on mahdollista, mutta tämä vaatii rinnakkaisnäytteiden tekemistä ja on paljon hitaampaa.

Röntgenfluoresenssianalysaattorin ja muiden spektrometrinen menetelmien soveltuvuutta jätteiden ominaisuuksien mittaukseen tulee tutkia lisää. FPXRF-analysaattorilla ei nykymentelmin voida täysin korvata laboratorioanalyysia. Tällä hetkellä kannettavan XRF-analysaattorin ensisijaisena käyttötarkoituksena online-mittauksessa voisi olla näytteiden nopea analysointi, jolloin laboratorioanalyysien määrää voidaan vähentää. Laboratorioanalyysien määrän vähentäminen pienentää kustannuksia ja lyhentää näytteiden analysointiin käytettyä aikaa.

Vaikka FPXRF-menetelmän käyttöön liittyy rajoituksia, on menetelmän käyttö mahdollista tilanteissa, jossa näytteen kvalitatiivinen tai semikvantitatiivinen tulos on ensisijainen tavoite. FPXRF-menetelmää voidaan käyttää esimerkiksi jätemateriaalin laadunvalvontaan jätteenkäsittelylaitoksissa ja kaatopaikoilla. Menetelmällä voidaan mitata kvalitatiivisesti haitallisia alkuaineita, kuten kromia, kuparia, klooria, lyijyä ja sinkkiä. Näytteiden tarkempi analysointi voidaan suorittaa tarvittaessa laboratoriossa. Kenttäkäyttöistä XRF-analysaattoreita voidaan käyttää esimerkiksi pilaantuneen maa-aineksen tunnistamiseen.

Tässä työssä FPXRF-menetelmän todettiin soveltuvan erityisesti kompostin ja tuhkan mittaukseen. Esimerkiksi biojätteiden ja lietteiden mädätysprosessin jäännöksestä voidaan tuottaa kompostituotetta jälleenmyyntiin muun muassa kasvualustojen raaka-aineeksi. Ennen kuin kompostia voidaan jatkokäyttää tällä tavalla, tulee sen turvallisuus ja soveltuvuus suunniteltuun käyttöön tarkistaa. FPXRF-menetelmällä voidaan nopeasti selvittää kompostituotteen raskasmetallipitoisuuksia sekä sen sisältämiä ravinteita. Laboratoriomenetelmistä poiketen FPXRF-menetelmän käyttö ei tuhoa näytettä, joten mittauksia voidaan suorittaa niin paljon kuin on tarve vähentämättä hyötykäyttöön menevän tuotteen määrää. Mikäli kasvualustaksi tarkoitettu kompostituote ylittää raskasmetalleille asetetut pitoisuudet tai se ei sisällä riittävästi ravinteita, voidaan se hylätä. Hylätty kompostituote voidaan mahdollisuuksien mukaan käyttää johonkin toiseen tarkoitukseen kuten kaatopaikkojen tai muiden suljetujen alueiden maisemointiin.

Vastaavasti voidaan myös selvittää tuhkan alkuainepitoisuuksia ja siten tuhkan soveltuvuutta hyötykäyttöön. Polttolaitoksissa syntyy vuosittain suuri määrä tuhkaa, joka tulisi jätelaissa määritetyn etusijajärjestyksen mukaisesti hyödyntää. Tuhka sisältää kuitenkin usein haitallisia raskasmetalleja, jotka rajoittavat tuhkan hyötykäyttöä, jolloin tuhka päätyy hyötykäytön sijaan kaatopaikalle. Tuhkan alkuainekoostumus voi myös vaihdella merkittävästi laitoksessa käytettävän polttoaineen laadusta ja koostumuksesta riippuen. Mittaamalla tuhkan alkuainepitoisuuksia reaaliaikaisesti FPXRF-laitteella voidaan hyötykäyttöön kelpaamaton tuhkaerä erottaa hyötykäyttöön kelpaavasta erästä jo polttolaitoksella, mikä vähentää kaatopaikalle sijoitettavan tuhkan määrää ja lisää tuhkan hyötykäyttöä.

FPXRF-menetelmää voidaan myös hyödyntää laadunvalvontaan jätteenkäsittelylaitoksissa. Esimerkiksi kierrätyspolttoainetta valmistavassa laitoksessa FPXRF-menetelmällä voitaisiin mitata poltolle haitallisten alkuaineiden, kuten kloorin, sinkin, kaliumin, lyijyn ja kadmiumin, pitoisuuksia kvalitatiivisesti. Tällöin polttoaineen valmistusvaiheessa pystyttäisiin poistamaan polttoaineesta haitalliset aineet, mikä parantaisi kierrätyspolttoaineen laatua. Kvalitatiivisella mittauksella voidaan kuitenkin todeta vain alkuaineiden esiintyminen mitattavassa näytteessä. Jos halutaan tutkia ylittääkö jonkin alkuaine sille asetetun raja-arvon, tarvitaan kvantitatiivista mittausta. Kierrätyspolttoaineen kvantitatiivista mittausta varten voi erillisen näytteenotto- ja mittauslinjaston rakentaminen olla tarpeellista, koska jätteen heterogeeninen luonne vaatii näytteen esikäsittelyä tarkemman mittaustuloksen saamiseksi. Tästä huolimatta FPXRF-mittaus olisi laboratoriomenetelmiä nopeampi. Tällaisen järjestelmän toimivuus vaatii kuitenkin lisätutkimuksia.

LIBS-menetelmä soveltuu FPXRF-menetelmän kanssa samoihin käyttökohteisiin. Tämän lisäksi LIBS-menetelmää on mahdollista käyttää erilaisten materiaalien, kuten lasin tai muovin, tunnistukseen. NIRS-menetelmää käytetään jo jätehuollossa muun muassa kierrätettävien jättemateriaalien erottelussa. Lisäksi NIRS-menetelmää voitaisiin soveltaa jätteenpolttolaitoksissa kosteuspitoisuuden ja energiasisällön mittauksessa. Työssä käsitellyt menetelmiä on siis mahdollista käyttää jätteiden ominaisuuksien online-mittaukseen. Mittausten toteuttaminen käytännössä vaatii kuitenkin lisää tutkimusta.

9 YHTEENVETO

Tämän diplomityön tavoitteena oli selvittää kaupallisten online-mittausmenetelmien soveltuvuus jätteiden kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien määrittämiseen reaaliaikaisesti. Lisäksi työn tavoitteena oli selvittää, mitä ominaisuuksia menetelmillä voidaan mitata ja kuinka luotettavia tuloksia mittauksilla saadaan. Työssä pohdittiin myös mittauksen vaatimaa esikäsittelyä ja sen tarvetta. Kemiallisista ominaisuuksista käsiteltiin alkuainekoostumuksen ja energiasisällön selvittämistä. Fysikaalisista ominaisuuksista käsiteltiin kosteuspiitoisuuden määrittämistä.

Diplomityö jaettiin teoriaosaan ja empiiriseen osaan. Työn teoriaosassa suoritettiin kirjallisuuskatsaus, jossa käsiteltiin kolme erilaista spektroskooppista mittausmenetelmää. Käsiteltävät menetelmät olivat kannettava röntgenfluoresenssianalyysiaattori (FPXRF), laserindusointianalyysiaattori (LIBS) ja lähi-infrapunaspektrometri (NIRS). Työn empiirisessä osassa mitattiin FPXRF-analyysiaattorilla neljän eri jätteenäytteen alkuainepitoisuuksia. Mittauksen tarkoituksena oli selvittää FPXRF-analyysiaattorin soveltuvuus erilaisten jätteenäytteiden haitta-ainepitoisuuksien määrittämiseen.

Jätteiden ominaisuuksien selvittäminen on tärkeää jätehuollon etusijajärjestyksen ja jätteiden mahdollisimman tehokkaan hyötykäytön mahdollistamiseksi. Nykyisin käytössä olevat mittausmenetelmät perustuvat laboratoriomittauksiin. Laboratoriomenetelmillä saadaan luotettavia ja täsmällisiä tuloksia, mutta ne ovat usein kalliita ja aikaa vieviä. Laboratorioissa jätteiden alkuaineanalyysiin käytetään induktiivisia plasma spektrometrejä (ICP) sekä atomiabsorptiospektrometrejä (AAS).

Laboratoriossa tehtäviä analyysieja varten näytettä on esikäsiteltävä merkittävästi mittauksen mahdollistamiseksi. Esikäsittelyssä näytettä pienennetään ja homogenisoidaan edustavan testinäytteen saamiseksi. Näytteiden esikäsittely on yksi aikaa vievimmistä laboratorioanalyysin vaiheista. Lisäksi esikäsittelyssä on oltava hyvin huolellinen, sillä esikäsittely voi vaikuttaa analyysin tulokseen. Näytteiden kontaminoituminen esikäsittelyn aikana voi johtaa virheelliseen analyysiin.

Toisin kuin laboratoriomenetelmillä online-mittausmenetelmillä pystytään jätteen ominaisuuksista saamaan reaaliaikaista tietoa. Online-mittausten käyttö vähentää analyysiin tarvittavaa aikaa, koska näytteiden esikäsittelyä ei tarvita tai se on hyvin vähäistä. Myös itse analyysi suoritetaan nopeasti, usein minuuteissa. Lisäksi online-mittausten käyttö vähentää vaarallisten liuottimien käyttöä ja mahdollistaa paikan päällä tehtävät analyysit ja siten nopean päätöksenteon.

XRF-analysaattori on analyttinen menetelmä, jota voidaan käyttää näytteen kemiallisen koostumuksen tutkimiseen. XRF-analysaattorin toiminta perustuu kunkin alkuaineen ominaisen röntgensäteilyn tunnistamiseen ja mittaamiseen. Analysaattorilla voidaan tunnistaa alkuaineet natriumista uraaniin. Menetelmän heikkouksiin kuuluu kuitenkin sen kykenemättömyys mitata keveimpiä alkuaineita, kuten hiiltä ja happea. XRF-analysaattorin havaitsemisraja vaihtelee 5–100 mg/kg välillä.

Kannettavan XRF-analysaattorin käyttö ei varsinaisesti vaadi näytteen esikäsittelyä, mutta esikäsittelyllä voidaan kuitenkin parantaa merkittävästä laitteella saatavien tulosten luotettavuutta. Mittaustulokseen vaikuttavat erityisesti näytteen heterogeenisuus, partikkelikoko ja kosteuspitoisuus. Mittauksen luotettavuutta voidaan esikäsittelyn lisäksi parantaa kalibroinnilla ja muodostamalla matemaattisia korjauskertoimia esimerkiksi kosteuspitoisuudelle.

LIBS-analysaattori perustuu atomispektrometriaan ja sitä voidaan käyttää XRF-menetelmän tavoin alkuaineanalyysiin. LIBS-menetelmässä lasersäde muodostaa plasmaa, jonka lähettämä säteily tunnistetaan spektrisesti. LIBS-analysaattori pystyy tunnistamaan kaikki alkuaineet hyvällä herkkyysasteella. LIBS-menetelmän tyypillinen havaitsemisraja on 1 mg/kg-suuruusluokkaa. Toisin kuin XRF-menetelmä LIBS soveltuu keveiden alkuaineiden, kuten hapen, typen ja hiilen tunnistamiseen.

LIBS-menetelmä ei vaadi esikäsittelyä, mutta XRF-menetelmän tavoin tulosten luotettavuuden lisäämiseksi hyvin heterogeenisten ja partikkelikooltaan vaihtelevien näytteiden jauhaus ja seulonta voi olla tarpeen. Vaikka kaupallisia kannettavia LIBS-analysaattoreita on jo

saatavilla, on menetelmän kehitys kuitenkin vielä kesken. Erityisesti fyysisten ja kemiallisten matriisi vaikutusten vähentäminen kvantitatiivisessa analyysissä vaatii vielä lisää tutkimusta.

Kolmantena menetelmänä tässä työssä tutkittiin NIR-spektrometria, jolla voidaan selvittää molekyylien rakenteita sekä tunnistaa ennestään tunnettuja orgaanisia yhdisteitä ja yksittäisiä alkuaineita. NIRS-menetelmää käytetään jo nykyisin yleisesti jätehuollossa, jossa sitä käytetään esimerkiksi kierrätettävien jättemateriaalien erotteluun. NIRS-menetelmän toiminta perustuu kullekin yhdisteelle ominaisen infrapunaspektrin tunnistamiseen. Menetelmä on FPXRF-menetelmää monimutkaisempi, sillä NIRS-analyysi vaatii mitatun spektrin esikäsittelyä matemaattisin menetelmin. Spektrin esikäsittelyllä muokataan mittausdataa niin, että datasta saadaan erotettua tarpeellinen tieto. Esikäsittelyllä voidaan korjata myös häiriöitä, jotka voivat johtua esimerkiksi valon sironnasta, näytteen tiheyden ja partikkelikoon vaihtelusta sekä lämpötilavaihteluista.

Alkuaineiden tunnistuksen lisäksi NIR-spektrometria voidaan käyttää näytteen kosteuspitoisuuden ja energiasisällön mittaukseen. Menetelmä soveltuu hyvin kosteusmittauksiin, koska vesi absorboi voimakkaasti NIR-säteilyä. Kosteuspitoisuuden ja energiasisällön määrittäminen vaatii kemometristen menetelmien käyttöä, missä NIR-menetelmään yhdistetään tilastollisia ja matemaattisia menetelmiä. Esimerkiksi lämpöarvon määrittämistä varten NIR-spektrometrillä mitataan hiilen, typen ja vedyn pitoisuudet näytteessä, jonka jälkeen nämä arvot voidaan lisätä kehitettyyn empiiriseen yhtälöön, joka laskee lämpöarvon.

NIR-spektrometri on FPXRF-menetelmää monimutkaisempi, mutta NIRS-menetelmässä esikäsittelyllä ei ole yhtä suurta merkitystä, koska fyysisten ominaisuuksien haitallisia vaikutuksia voidaan vähentää esikäsittelyn sijaan mittausdatan käsittelyllä. NIRS-menetelmä ei kuitenkaan ole erityisen herkkä, mistä syystä menetelmää voidaan käyttää vain suhteellisen suurien pitoisuuksien omaavien alkuaineiden määrittämiseen. Mikäli halutaan mitata näytteitä, jotka sisältävät pieniä määriä tutkittavaa alkuainetta, voidaan näytteen esikäsittelyllä parantaa NIR-spektrometrin havaitsemistarkkuutta, jolloin myös pienet pitoisuudet saadaan paremmin mitattua.

Diplomityössä suoritettiin alkuaineanalyysi viidelle erilaiselle näytteelle käyttäen kannettavaa XRF-analysointilaitetta. Näytteinä käytettiin kaupan ja teollisuuden jätteistä valmistettavan kierrätyspolttoaineen (SRF) valmistuksessa syntyvää hienoainesrejektia, rakennusjätteistä valmistettavan SRF:n valmistuksessa syntyvää hienoainesrejektia, lentotuhkaa, kompostia sekä biojätettä. Mittauksissa käytettiin Thermo Scientificin valmistamaa Niton XL3t 900s XRF-analysointilaitetta, jonka asetuksista valittiin kaivosnäytteille soveltuva asetus. Mittauksia varten näytteet pakattiin pieniin minigrip-pusseihin ja mittaus suoritettiin pussin läpi. Jokaisesta näytteestä suoritettiin 24 mittaus. Mittausajaksi valittiin 80 sekuntia yhtä mittauskertaa kohden. Mittausajan valinnalla voidaan vaikuttaa mittauksen herkkyyteen.

Diplomityössä tutkituista näytteistä FPXRF-menetelmä soveltui parhaiten tuhkalle ja kompostille, koska ne ovat suhteellisen homogeenisia, kuivia ja partikkelikooltaan pieniä. Biojätteelle kyseinen menetelmä soveltui huonosti, koska biojäte sisältää yleensä vain vähän laitteella mitattavissa olevia alkuaineita ja biojätteen suuri kosteuspitoisuus laimentaa tuloksia. Lisäksi biojäte on hyvin heterogeenista ja partikkelikooltaan vaihtelevaa.

Mittauksista laskettujen suhteellisten keskihajontojen perusteella kannettava XRF-analysointilaitteisto sopii parhaiten kaliumin, kalsiumin, kloorin, kromin ja raudan pitoisuuksien määrittämiseen. Lisäksi lyijyn, sinkin, kromin, kuparin, arseenin, kadmiumin, fosforin, molybdeenin ja vanadiinin määrittäminen on mahdollista, mutta tarkan pitoisuuden saamiseksi laboratoriomenetelmien käyttö voi olla tarpeen.

Mittauksien tulokset viittaavat, että FPXRF-mittauksen luotettavuuteen vaikuttaa kirjallisuuskatsauksessa mainitut asiat, kuten näytteen heterogeenisuus, kosteus ja mittalaitteen oikea kalibrointi. Biojätteen ja kompostinäytteen suuri kosteuspitoisuus laimensi mittauksia. Samoin pienemmällä partikkelikoolalla saatiin tarkempia tuloksia. Huomioimalla nämä vaikutukset kalibroinnissa tai korjaamalla alkuperäistä mittausdataa korjauskertoimilla, voidaan pienentää näiden ominaisuuksien vaikutusta tuloksiin ja siten parantaa mittauksen tarkkuutta.

Kannettavan XRF-analysaattorin tulosten luotettavuuden tarkastelemiseksi suoritettiin jätenäytteille alkuaineanalyysi laboratoriossa ICP-MS-menetelmää käyttäen. ICP-MS-menetelmää varten näytteet saatettiin nestemäiseen muotoon käyttäen mikroaaltomärkäpolttoa. ICP-MS-analyysi suoritettiin kahdesti. Ensimmäisellä kerralla suoritettiin semikvantitatiivinen analyysi kaikille jätenäytteille. Toisella mittauksella valittiin kolme jätenäytettä tarkempaan kvantitatiiviseen analyysiin. Jätenäytteiksi valittiin Turun laitoksen jauhettu hienoainesrejekti, tuhka ja komposti.

Vertailemalla kvantitatiivisen ICP-MS- ja FPXRF-analyysien keskiarvoja keskenään huomattiin, että kannettavalla XRF-analysaattorilla mitatut pitoisuudet olivat suurempia kuin ICP-MS-menetelmällä mitatut. Sen sijaan ICP-MS-menetelmällä mittapisteiden arvojen vaihtelu oli pienempää. Raudan, sinkin ja arseenin arvot vaihtelivat vain vähän eri menetelmien ja näytteiden välillä. Kalsiumin arvot vaihtelivat suuresti näytteestä ja käytetystä mittaustmenetelmästä riippuen.

FPXRF- ja ICP-MS-menetelmien tuloksia verrattiin myös regressioanalyysin mukaan. Regressiomallin selityssasteen avulla voidaan kuvata, kuinka hyvin FPXRF-analysaattorin arvojen vaihtelu vastaa ICP-MS-spektrometrin arvojen vaihtelua. Regressioanalyysi suoritettiin kalsiumille, kromille, raudalle, kuparille, sinkille ja vanadiinille. Selityssasteen ja suhteellisen keskihajonnan mukaan määritettiin kriteerit alkuaineiden pitoisuuksien tarkkuuden luokitte-
lua varten. Alkuaineet luokiteltiin kolmeen ryhmään; eksaktiin, kvantitatiivisen ja kvalitatiiviseen ryhmään.

Analyysin mukaan eksaktisti FPXRF-menetelmällä saadaan mitattua rauta ja kalsium. Sinkki ja vanadiini voidaan mitata kvantitatiivisesti, mikä tarkoittaa, että mittaustulokset ovat luotettavia, mutta mittaustuloksissa voi olla eroa laboratoriotuloksiin verrattuna. Myös kromi ja kupari voidaan mitata kvantitatiivisesti tuhka- ja kompostinäytteillä, mutta hienoa-
nesrejektin osalta mittauksen tarkkuus on vain kvalitatiivista, eli tuloksista voidaan todeta näytteen sisältävän mitattavaa alkuainetta, mutta pitoisuutta ei saada määritettyä tarkasti.

Työssä tarkastelluilla menetelmillä ei voida tällä hetkellä täysin korvata laboratorioanalyysia. Menetelmien käyttö on kuitenkin mahdollista tilanteissa, jossa näytteen kvalitatiivinen

tai semikvantitatiivinen tulos on ensisijainen tavoite. FPXRF-menetelmää voidaan käyttää esimerkiksi jätemateriaalin laadunvalvontaan jätteenkäsittelylaitoksissa ja kaatopaikoilla sekä pilaantuneen maa-aineksen tunnistamiseen.

LIBS-menetelmä soveltuu XRF-menetelmän kanssa samoihin käyttökohteisiin. Tämän lisäksi LIBS-menetelmää on mahdollista käyttää erilaisten materiaalien, kuten lasin tai muovin, tunnistukseen. NIRS-menetelmää voidaan soveltaa jätteenpolttolaitoksissa kosteuspi-toisuuden ja energiasisällön mittauksessa. Tutkittujen menetelmien soveltaminen jätteiden ominaisuuksien online-mittaukseen on mahdollista, mutta mittausten toteuttaminen käytän-nössä vaatii lisää tutkimusta.

LÄHTEET

Aguirre, Miguel Angel; Hidalgo, Montserrat; Canals, Antonio & Nóbrega, Joaquim A. 2013. Analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE) using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and multivariate analysis. *Talanta* (2013), Vol. 117, s. 419–424.

Alakangas, Eija. 2000. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT Tiedotteita 2045. [verkkodokumentti.] [viitattu 2.2.2016.] Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2000/t2045.pdf>

Anzano, Jesús; Casanova, María-Esther; Bermúdez, María-Soledad & Lasheras, Roberto-Jesús. 2006. Rapid characterization of plastics using laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). *Polymer Testing* (2006), Vol. 25, s. 623–627.

Burlakovs, Juris; Kaczala, Fabio; Orupõld, Kaja; Bhatnagar, Amit; Vincevica-Gaile, Zane; Rudovica, Vita; Kriipsalu, Mait; Hogland, Marika; Stapkevica, Mara; Hogland, William & Klavins, Maris. 2015. Field-portable X-ray fluorescence spectrometry as rapid measurement tool for landfill mining operations: Comparison of field data vs. Laboratory analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (2015), s.1–9.

Capitelli, F.; Colao, F.; Provenzano, M.R.; Fantoni, R.; Brunetti, G. & Senesi, N. 2002. Determination of heavy metals in soils by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Geoderma* (2002), Vol. 106, s.45–62.

CLIC Innovation Oy. 2016. ARVI – Material Value Chains. [CLIC Innovation Oy:n verkkosivulla.] [viitattu 25.2.2016.] Saatavissa: <http://clicinnovation.fi/activity/arvi/#Structure>

Cremers, David A. & Radziemski, Leon J. 2013. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Second Edition. John Wiley & Sons, United Kingdom. ISBN: 9781119971122. 396 s.

Dunnivant, Frank M. & Ginsbach, Jake W. Flame atomic absorbance and emission spectroscopy and inductively coupled spectrometry. An internet e-textbook. Whitman College, USA. [verkkosivu.] [viitattu 26.11.2015.] Saatavissa: http://people.whitman.edu/~dunnivfm/FAASICPMS_Ebook/Prelim/index.html

EPA, United States Environmental Protection Agency. 2007. Method 6200, Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. [verkkodokumentti.] [viitattu 12.1.2016.] Saatavissa: <http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6200.pdf>

Fritz, James S. & Schenk, George H. 1987. Quantitative analytical chemistry. 5th edition. Julkaisija: Prentice Hall, USA. ISBN 0-205-10554-8. 654 s.

Fagan, Collette C.; Everard, Colm D. & McDonnell, Kevin. 2011. Prediction of moisture, calorific value, ash and carbon content of two dedicated bioenergy crops using near-infrared spectroscopy. *Bioresource Technology* (2011), Vol. 102, s. 5200–5206.

García, R. & Báez, A.P. 2013. Atomic Absorption Spectrometry. Muhammad Akhyar Farukh (Ed.). InTech. [verkkodokumentti.] [viitattu 30.10.2015.] ISBN: 978-953-307-817-5. Saatavissa: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/26275.pdf>

Gaudiuso, Rosalba; Dell’Aglia, Marcella; De Pascake, Olga; Senesi, Giorgio S. & De Giacomo, Alessandro. 2010. Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results. *Sensors* (2010), Vol. 10, s. 7434–7468. ISSN 1424–8220.

Gaiglitz, Günter & Vo-Dinh, Tuan (ed.). 2003. Handbook of spectroscopy. 1st edition. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Germany. ISBN 3-527-29782-0. 1156 s.

Gutiérrez-Ginés, María Jesús; Pastor, Jesús & Hernández, Ana Jesús. 2013. Assesment of field portable X-ray fluorescence spectrometry for the in situ determination of heavy metals

in soils and plants. *Environmental Science: Processes & Impacts* (2013), Vol. 15, s. 1545–1552.

Gondal, Mohammed A. & Siddiqui, Mohammad N. 2007. Identification of different kinds of plastics using laser-induced breakdown spectroscopy for waste management. *Journal of environmental science and health, Part A: Toxic/hazardous substances and environmental engineering* (2007), Vol. 42, s. 1989–1997. ISSN 1532-4117.

Harmon, Russell S.; Russo, Richard E. & Hark, Richard R. 2013. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. *Spectrochimica Acta Part B* 87 (2013), s. 11–26.

Horttanainen, Mika. 2015. Jätteen ominaisuudet -luentokalvot. Kiinteiden päästöjen hallinta -kurssi. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. [verkkodokumentti.] [viitattu 23.9.2015.]

Hou, Xiandeng; He, Yihua & Jones, Bradley T. 2004. Recent Advances in Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. *Applied Spectrometry Reviews* (2004) Vol. 39, s. 1–15.

Hou, Xiandeng & Jones, Bradley T. 2000. Field instrumentation in atomic spectroscopy. *Microchemical Journal* (2000), Vol. 66, s. 115–145.

Huber, N.; Eschlböck-Fuchs, S.; Scherndl, H.; Freimund, A.; Heitz, J. & Pedarnig, J.D. 2013. In-line measurements of chlorine containing polymers in an industrial waste sorting plant by laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Surface Science* (2014), Vol. 302, s. 280–285.

Jensen, Peter Daugbjerg; Hartmann, Hans; Böhm, Thorsten; Temmerman, Michael; Rabier, Fabienne & Morsing, Merete. 2006. Moisture content determination in solid biofuels by dielectric and NIR reflection methods. *Biomass and bioenergy* (2006), Vol. 30, s. 935–943.

Järvinen, Timo; Malinen, Jouko; Tiitta, Markku & Teppola, Pekka. 2007. State of art -selvitys puun kosteusmittauksesta. Tutkimusraportti. VTT-R-01325-07. [verkkodokumentti.]

[viitattu 5.11.2015.] Saatavissa: http://www.metsateho.fi/wp-content/uploads/2008/01/State_of_art_selvitys_puun_kosteusmittauksesta_2007_VTT.pdf

Kalnicky, Dennis J. & Singhvi, Raj. 2001. Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* (2001), Vol. 83, s. 93–122.

Kemper, Thomas & Sommer, Stefan. 2002. Estimate of heavy metal contamination in soils after a mining accident using reflectance spectroscopy. *Environmental Science & Technology* (2002), Vol. 36, No. 12, s. 2742–2747.

Kilbride, C.; Poole, J. & Hutchings, T.R. 2006. A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. *Environmental Pollution* (2006), Vol. 143, s. 16–23.

L 17.6.2011/646. Jätelaki.

L 27.3.1991/592. Säteilylaki.

Laine-Ylijoki, Jutta; Rustad, Ingegerd; Syrjä, Jari-Jussi & Wahlström, Margareta. 2003a. Suitability of XRF-methods on on-site testing of waste materials. Nordtest Report. Technical Report 545. Julkaisija: Nordtest, Espoo. ISSN 0283-7234. 44 s. [verkkodokumentti.] [viitattu 5.10.2015.] Saatavissa: <http://www.nordtest.org/register/techn/tlibrary/tec545.pdf>

Laine-Ylijoki, Jutta; Syrjä, Jari-Jussi & Wahlström, Margareta. 2003b. Röntgenfluoresenssimenetelmät kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvonnassa. VTT Tiedotteita 2215. Julkaisija: VTT, Espoo. ISSN 1455-0865. 39 s. [verkkodokumentti.] [viitattu 5.10.2015.] Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2003/T2215.pdf>

Malley, D.F.; McClure, C.; Martin, P.D.; Buckley, K. & McCaughey, W.P. 2005. Compositional Analysis of Cattle Manure During Composting Using a Field-Portable Near-Infrared Spectrometer. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* (2005), Vol. 26, s. 455–475.

McWhirt, Amanda; Weindorf, David C. & Zhu, Yuanda. 2012. Rapid Analysis of Elemental Concentrations in Compost via Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. *Compost Science & Utilization* (2012), Vol. 20, No. 3, s. 185–193.

Metrohm. 2013. A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes. Monograph. Metrohm AG, Switzerland. [verkkodokumentti.] [viitattu 18.2.2016.] Saatavissa:

http://www.mep.net.au/wpmp/wp-content/uploads/2013/05/MEP_Mono-graph_NIRS_81085026EN.pdf

Milestone. 2016. UltraWAVE – The game changer in microwave sample preparation. [Milestone verkkosivulla.] [viitattu 5.2.2016.] Saatavissa: <http://www.milestonesrl.com/en/microwavedigestion/ultrawave.html?view=featured>

MMM 01.09.2011/24. Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista.

Mouazen, Abdul Mounem; De Baerdemaeker, Josse & Ramon, Herman. 2005. Towards development of on-line soil moisture content sensor using a fibre-type NIR spectrometer. *Soil & Tillage Research* (2005), Vol. 80, s. 171–183.

Nasrullah, Muhammed; Vainikka, Pasi; Hannula, Janne; Hurme, Markku & Kärki, Janne. 2014. Mass, energy and material balances of SRF production process. Part 1: Solid recovered fuel produced from commercial and industrial waste. *Waste Management* (2014), Vol. 34, s. 1398–1407.

Nielsen, S. Susanne (editor). 2014. *Food Analysis*. 4th edition. Springer, USA. 586 s. e-ISBN 978-1-4419-1478-1.

Opetushallitus. 2015. Atomiabsorptiospektrometria. Laboratorioanalyysit-verkkosivustolla. [Opetushallituksen verkkosivulla.] [viitattu 30.10.2015.] Saatavissa:

http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_5-3_atomiabsorptio-spektrometria.html

Opetushallitus. 2015b. Infrapunaspektrometria. Laboratorioanalyysit-verkkosivustolla.

[Opetushallituksen verkkosivuilla.] [viitattu 4.11.2015.] Saatavissa:

http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/analyysimenetelmat_5-4_infrapunaspektrometria.html

Pattle Delamore Partners LTD. 2013. Analysis of soil samples using a portable x-ray fluorescence spectrometry. Julkaisija: Pattle Delamore Partners LTD, New Zealand. [verkko-dokumentti.] [viitattu 15.10.2015.] Saatavissa: http://www.marlborough.govt.nz/Your-Council/Meetings/2014-Council-Meetings/~/_media/Files/MDC/Home/Your%20Council/Order%20Papers%20and%20Minutes/2014/Attachments/AnalysisofSoilSamplesUsingaPortable%20XRay%20FluorescenceSpectrometryXRFDPDLtd2013.ashx

PHJ Oy, Päijät-Hämeen Jätehuolto Oy. 2016. LABIO Oy:n biokaasu- ja kompostointilaitos. [PHJ Oy:n verkkosivuilla.] [viitattu 2.2.2016.] Saatavissa: <http://www.phj.fi/kujalan-jatekeskus/muut-alueella-toimijat/kompostilaitos>

Porep, Jan U.; Kammerer, Dietmar R. & Reinhold, Carle. On-line application of near infrared (NIR) spectroscopy in food production. Trends in food science & technology (2015), s. 1–20.

Radu, Tanja & Diamond, Dermont. 2009. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. Journal of Hazardous Materials (2009) 171, s. 1168–1171.

Rakovský, J.; Cermák, P.; Musset, O. & Veis, P. 2014. A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications. Spectrochimica Acta Part B (2014), Vol. 101, s. 269–287.

Reich, Gabriele. 2005. Near-infrared spectroscopy and imaging: Basic principles and pharmaceutical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* (2005), Vol. 57, s.1109–1143.

Ridanpää, Juho. 2011. Kannettavan XRF-analysaattorin soveltuminen lentotuhkanäytteiden analysointiin. *Opinnäytetyö*. Jyväskylän ammattikorkeakoulu, Jyväskylä. 62 s.

Saeyns, W.; Mouazen, A.M. & Ramon, H. 2005. Potential for Onsite and Online Analysis of Pig Manure Using Visible and Near Infrared Reflectance Spectroscopy. *Biosystems Engineering* (2005), Vol. 91, s. 393–402.

SFS CEN/TS 16171. 2012. Sludge, treated biowaste and soil. Determination of elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Suomen standardoimisliitto. 16 s.

SFS-EN 15002. 2015. Characterization of waste. Preparation of test portions from the laboratory sample. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. 52 s.

SFS-EN 15359. 2011. Kiinteät kierrätyspolttoaineet. Vaatimukset ja luokat. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. 41 s.

SFS-EN 15309. 2009. Jätteiden karakterisointi. Alkuainekoostumuksen määrittäminen röntgenfluoresenssiin (XRF) perustuvalla menetelmällä. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. 41 s.

SFS-EN 15442. 2011. Kiinteät kierrätyspolttoaineet. Näytteenottomenetelmät. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. 115 s.

SFS-EN 15443. 2011. Kiinteät kierrätyspolttoaineet. Laboratorionäytteen esikäsittelymenetelmät. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. 67 s.

SFS-EN ISO 16968. 2015. Solid Biofuels. Determination of minor elements. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto. 11 s.

Siebielec, Grzegorz; McCarty, Gregory W.; Stuczynski, Tomasz I. & Reeves III, James B. 2004. Near- and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for measuring soil metal content. *Journal of Environmental Quality* (2004), Vol. 33, s. 2056–2069.

Skvaril, Jan; Kyprianidis, Konstantinos; Avelin, Anders; Odlare, Monica & Dahlquist, Erik. 2015. Utilization of near infrared (NIR) spectrometry for detection of glass in the waste-based fuel. *Energy Procedia* (2015), Vol. 75, s. 734–741.

Smidt, Ena; Böhn, Katharina & Schwanninger, Manfred. 2011. Chapter 19: The Application of FT-IR Spectroscopy in Waste Management. Teoksessa *Fourier Transforms – New Analytical Approaches and FTIR Strategies*. InTech, Kroatia. s. 406–430. ISBN: 978-953-307-232-6.

STUK. 2008. Tarkastus- ja analyysiröntgenlaitteiden käyttö. Säteilyturvallisuusohje. Ohje ST 5.2/26.9.2008. Säteilyturvallisuuskeskus, Helsinki. ISBN 978-952-478-390-3 (pdf).

Sut, Magdalena; Fischer, Thomas; Repmann, Frank; Raab, Thomas & Dimitrova, Tsvetelina. 2012. Feasibility of field portable near infrared (NIR) spectroscopy to determine cyanide concentrations in soil. *Water Air Soil Pollution* (2012), Vol. 223, s. 5495–5504.

Thermo Scientific. 2015. Niton XL3t GOLDD+ XRF Analyser. [Thermo Fisher Scientific Inc:n verkkosivuilla.] [viitattu 4.12.2015.] Saatavissa: <http://www.thermoscientific.com/content/tfs/en/product/niton-xl3t-goldd-xrf-analyzer.html>

Vakkilainen, Esa. 2015. Höyrykattilatekniikka-kurssin luentomoniste. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. [verkkodokumentti.] [viitattu 23.9.2015.]

Vesanto, Petri; Hiltunen, Matti; Moilanen, Antero; Kaartinen, Tommi; Laine-Ylijoki, Jutta; Sipilä, Kai & Wilén, Carl. 2007. Kierrätyspolttoaineiden ominaisuudet ja käyttö – Selvitys kierrätyspolttoaineiden laatuominaisuuksista ja soveltuvuudesta leijupolttoon. VTT Tiedotteita 2416. [verkkodokumentti.] [viitattu 2.2.2016.] Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2007/T2416.pdf>

Virtanen, Sinikka. 2011. Luonnon radionuklidien fraktiointi vaiheittaisten uuttojen avulla maaperä- ja sedimenttinäytteistä. Työraportti 2011-55. Posiva Oy. [verkkodokumentti.] [viitattu 2.12.2015.] Saatavissa: http://www.posiva.fi/files/1755/TR_2011-55_web.pdf

VNa 591/2006. Valtioneuvoston asetus eräiden jätteisen hyödyntämisestä maarakentamisessa.

VNa 331/2013. Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista.

Wainner, R.T.; Harmon, R.S.; Miziolek, A.W.; McNesby, K.L. & French, P.D. 2001. Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments. *Spectrochimica Acta Part B* (2001), Vol. 56, s. 777–793.

Wretszak, R.; Hayes, D. J. M.; Jensen, L. S.; Leahy, J. J & Kwapinski, W. 2015. Determination of the Higher Heating Value of Pig Manure. *Waste Biomass Valor* (2015), Vol. 6, s. 327–333.

Ympäristöministeriö. 2015. Valtakunnallisen jätesuunnitelman laatiminen on käynnistynyt. [Ympäristöministeriön verkkosivuilla.] Päivitetty 12.6.2015. [viitattu 24.9.2015.] Saatavissa: [http://www.ym.fi/fi-FI/Ymparisto/Jatteet/Valtakunnallinen_jatesuunnitelma/Valtakunnallisen_jatesuunnitelman_laitim\(33754\)](http://www.ym.fi/fi-FI/Ymparisto/Jatteet/Valtakunnallinen_jatesuunnitelma/Valtakunnallisen_jatesuunnitelman_laitim(33754))

Liite I. Kannettavalla XRF-analysaattorilla mitatut alkuaineet jätenäytteittäin.

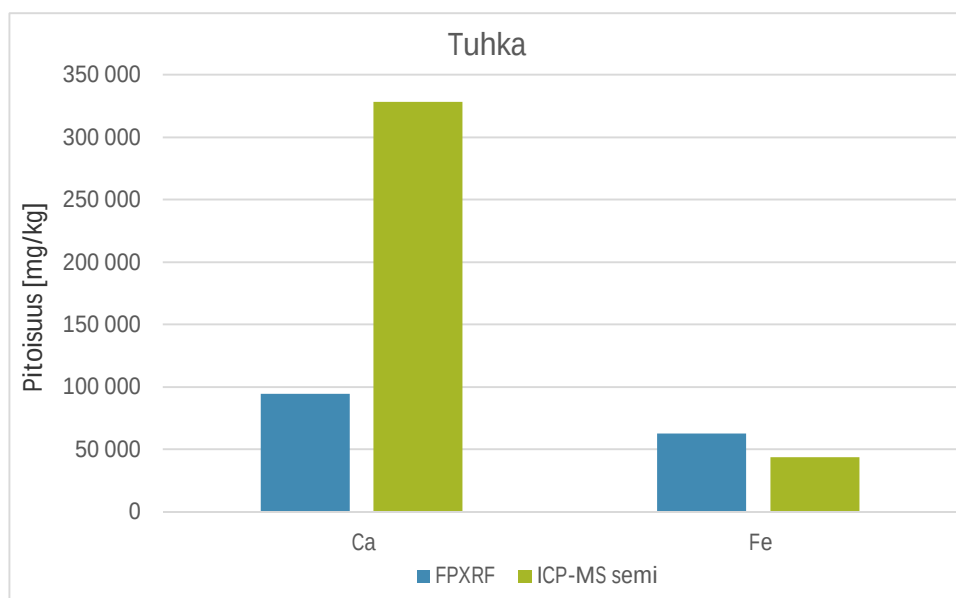
Taulukko 1. Kannettavalla XRF-analysaattorilla mitatut alkuaineet jätenäytteittäin. x tarkoittaa, että alkuaine pystyttiin määrittämään analysaattorilla.

Alku- aine	Rejekti Turku, jauhettu	Rejekti Turku, karkea	Rejekti Lahti	Tuhka	Kom- posti kuiva	Kom- posti märkä	Biojäte, kuiva	Biojäte, märkä
Mo	x	x	-	x	-	-	-	-
Zr	x	x	x	x	x	x	x	x
Sr	x	x	x	x	x	x	x	x
Rb	x	x	x	x	x	x	x	x
Pb	x	x	x	x	-	-	-	-
Se	-	-	-	-	-	-	-	-
As	x	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	x	x	x	x	x	x	x	x
W	-	-	x	-	-	-	-	-
Cu	x	x	x	x	x	x	x	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	x	x	x	x	x	x	x	x
Mn	-	-	x	x	x	-	-	-
Cr	x	x	x	x	x	x	-	-
V	x	x	x	x	x	x	-	-
Ti	x	x	x	x	x	x	x	x
Ca	x	x	x	x	x	x	x	x
K	x	x	x	x	x	x	x	x
S	x	x	x	x	x	x	x	x
Ba	-	-	-	x	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-
Sn	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	x	x	-	-	-	-	x	x
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-
Pd	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb	x	x	x	x	x	-	x	-
Bi	-	-	-	x	-	-	-	-
Al	-	-	-	-	-	-	-	-
P	-	-	-	x	x	x	x	x
Si	x	x	x	x	x	x	x	x
Cl	x	x	x	x	x	x	x	x
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-

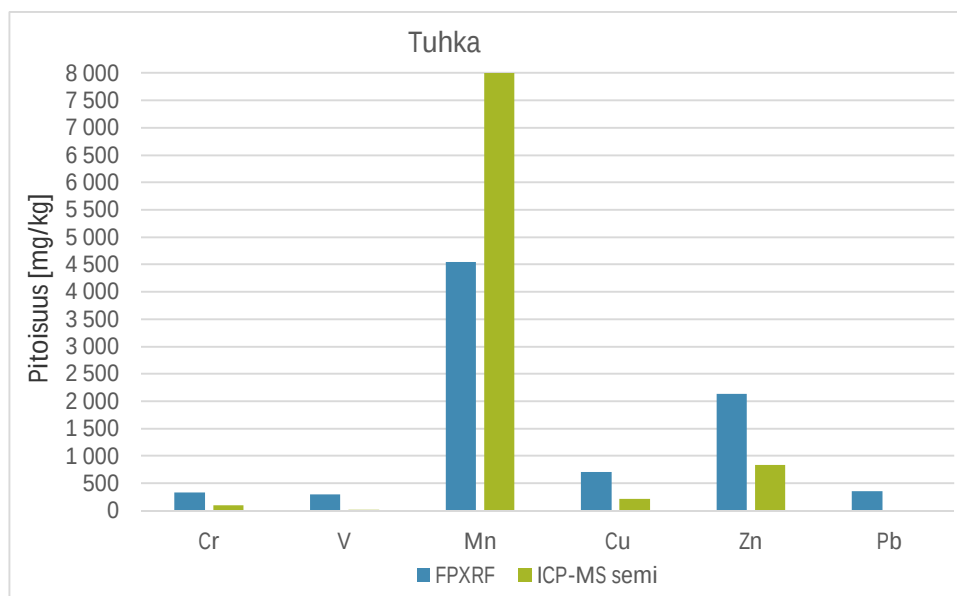
Liite II. Jätenäytteiden alkuainepitoisuudet FPXRF-menetelmällä ja semikvantitatiivisella ICP-MS-menetelmällä mitattuna.

Taulukko 1. Jätenäytteiden semikvantitatiivinen alkuaineanalyysi induktiivisesti kytketyllä plasma-massaspektrometrilla (ICP-MS). Pitoisuudet ovat keskiarvoja.

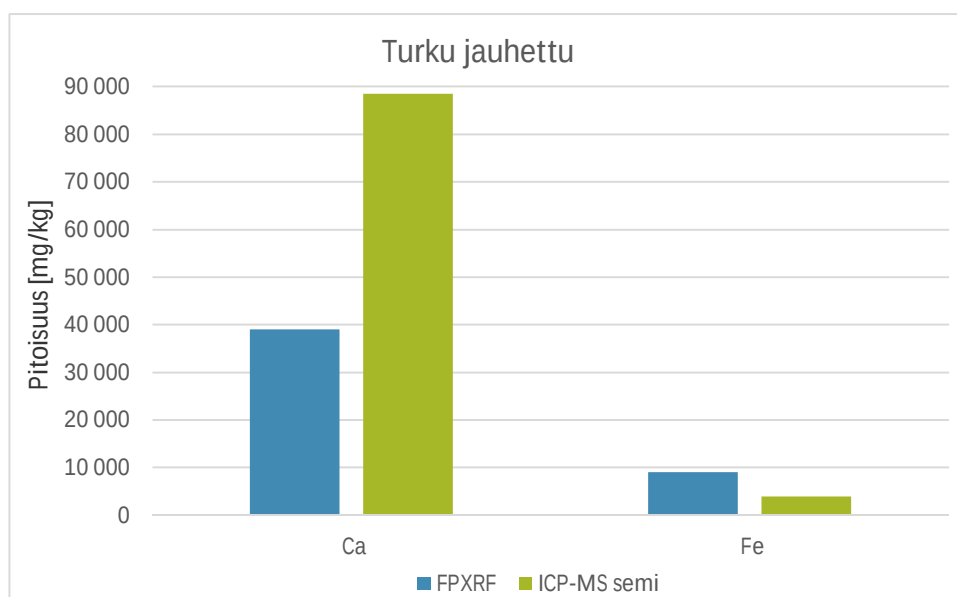
ICP Semi [mg/kg]	Na	Mg	Ca	Cr	V	Mn	Fe	Co
Turku jauhettu	2 639	3 820	88 595	41	4,9	629	4 048	5,5
Turku karkea	2 423	4 100	62 124	74	8,8	1 516	7 093	7,7
Lahti rejekti	6 978	22 386	417 978	36	19	783	13 077	4,7
Tuhka	13 061	21 166	328 382	101	21	8 145	44 128	8,6
Komposti	8 436	24 682	62 979	4,0	12	630	48 659	2,8
Biojäte	4 921	22 948	46 358	0,0	5,8	223	6 352	0,7
	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb	
Turku jauhettu	48	330	132	0,6	0,5	0,0	7,9	
Turku karkea	78	65	179	0,0	0,3	0,0	0,3	
Lahti rejekti	12	0,0	104	0,2	0,1	0,0	0,3	
Tuhka	46	219	846	7,4	0,1	0,3	5,6	
Komposti	6,0	3,3	75	0,0	0,0	0,0	0,0	
Biojäte	1,5	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	



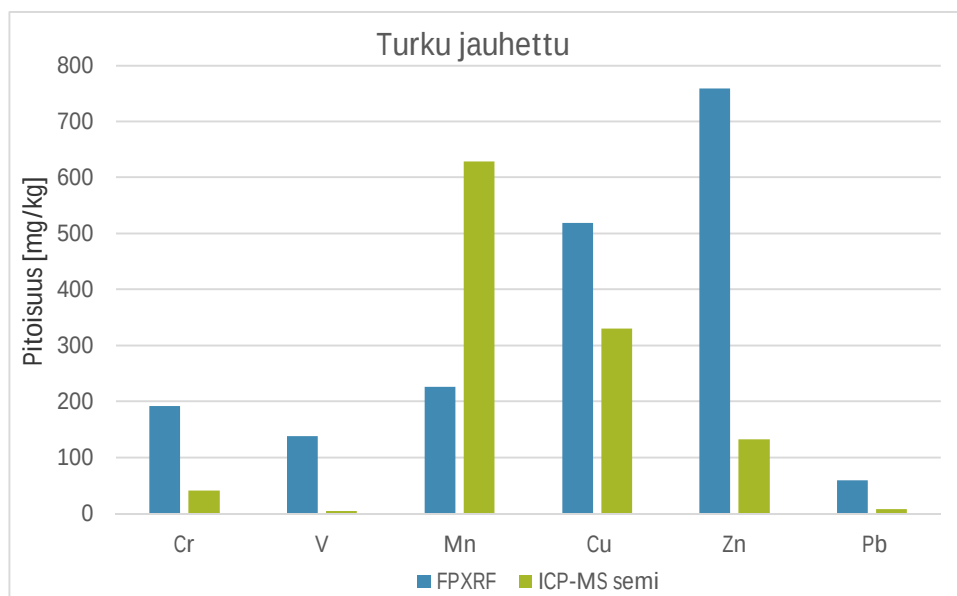
Kuva 1. Tuhkan kalsium- ja rautapitoisuudet FPXRF-analyysaattorilla ja semikvantitatiivisella ICP-MS-menetelmällä mitattuna.



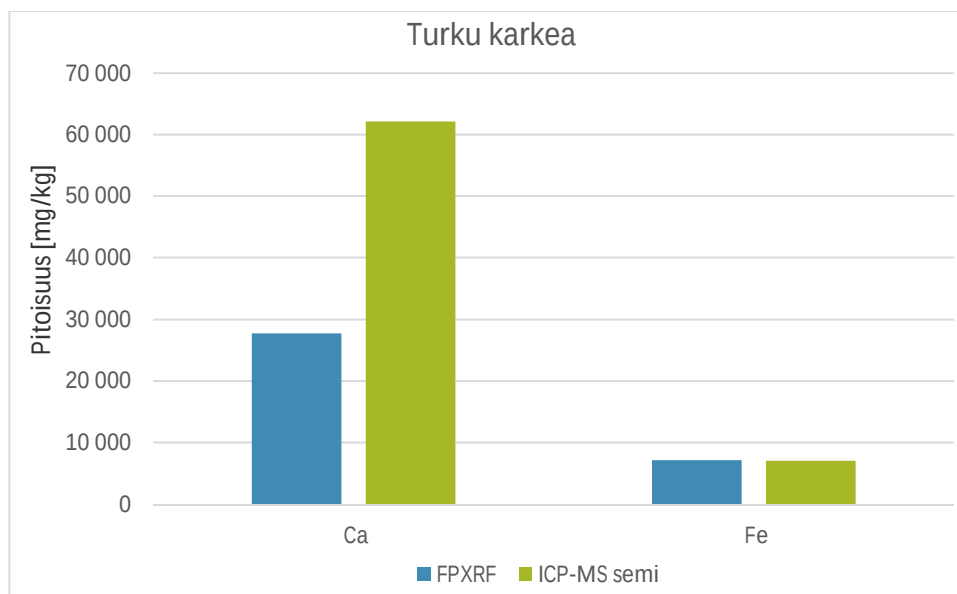
Kuva 2. Tuhkan tärkeimmät alkuainepitoisuudet FPXRF-analysaattorilla ja semikvantitatiivisella ICP-MS-menetelmällä mitattuna.



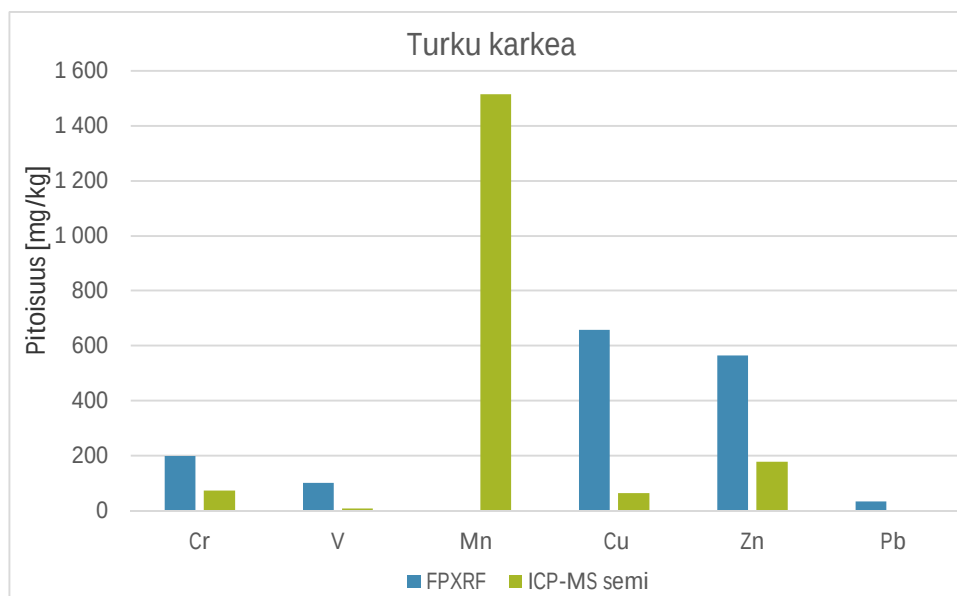
Kuva 3. Jauhetun Turun laitoksen SRF:n hienoainesrejektin kalsium- ja rautapitoisuudet FPXRF-analysaattorilla ja semikvantitatiivisella ICP-MS-menetelmällä mitattuna.



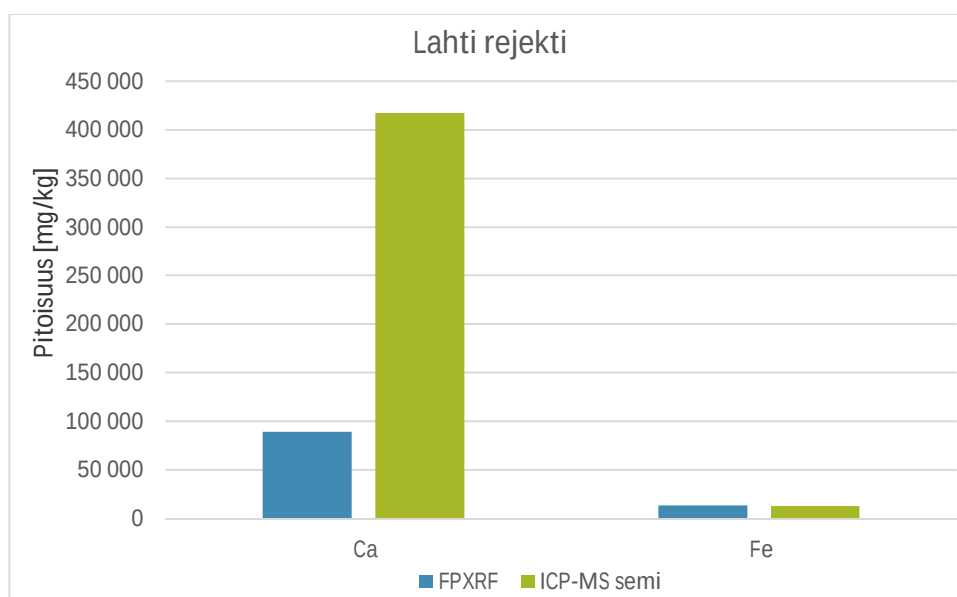
Kuva 4. Jauhetun Turun laitoksen SRF:n hienoainesrejektin tärkeimmät alkuainepitoisuudet FPXRF-analysaattorilla ja semikvantitatiivisella ICP-MS-menetelmällä mitattuna.



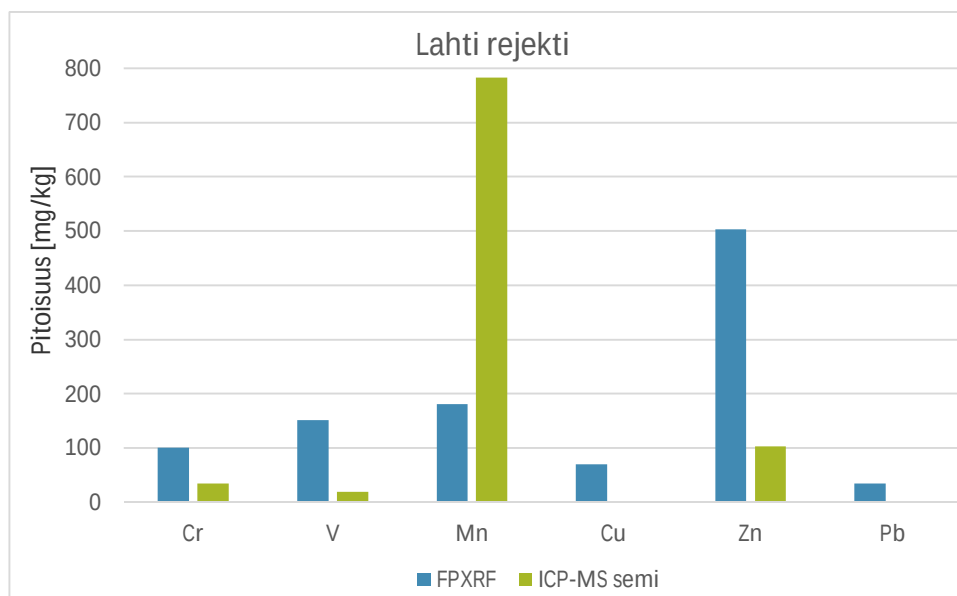
Kuva 5. Turun laitoksen SRF:n hienoainesrejektin kalsium- ja rautapitoisuudet FPXRF-analysaattorilla ja semikvantitatiivisella ICP-MS-menetelmällä mitattuna.



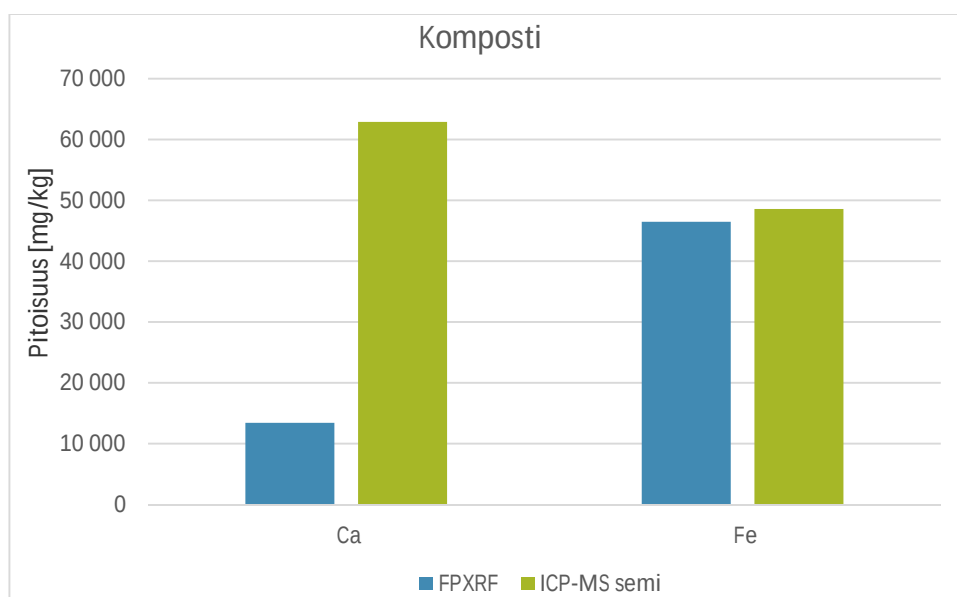
Kuva 6. Turun laitoksen SRF:n hienoainesrejektin tärkeimmät alkuainepitoisuudet FPXRF-analysaattorilla ja semikvantitatiivisella ICP-MS-menetelmällä mitattuna.



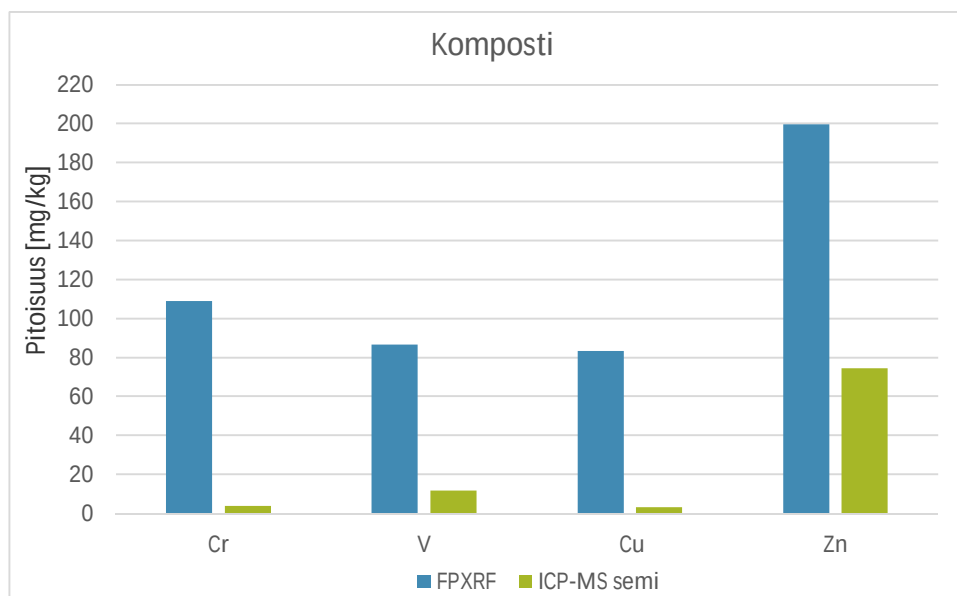
Kuva 7. Lahden laitoksen SRF:n hienoainesrejektin kalsium- ja rautapitoisuudet FPXRF-analysaattorilla ja semikvantitatiivisella ICP-MS-menetelmällä mitattuna.



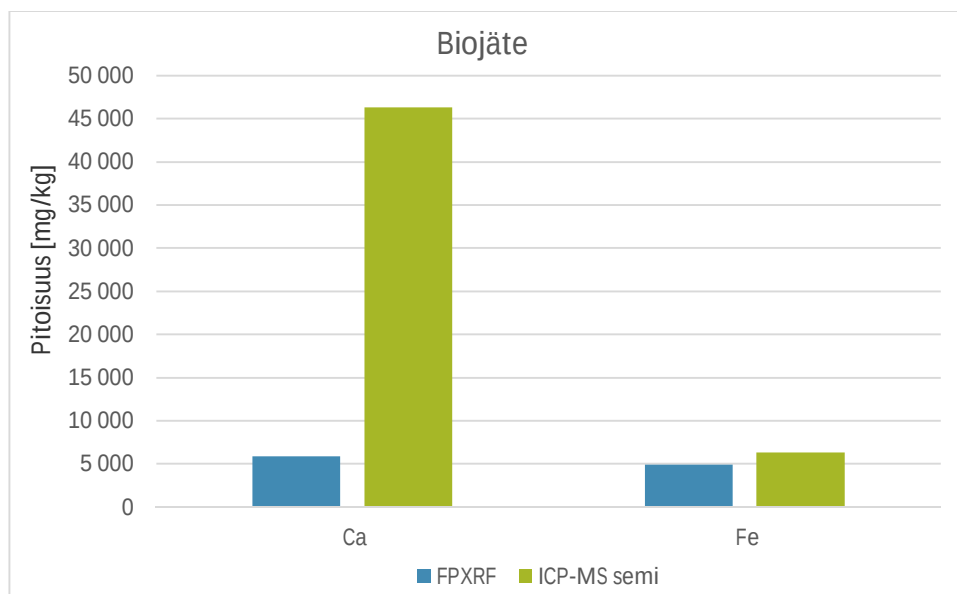
Kuva 8. Lahden laitoksen SRF:n hienoainesrejektin tärkeimmät alkuainepitoisuudet FPXRF-analysaattorilla ja semikvantitatiivisella ICP-MS-menetelmällä mitattuna.



Kuva 9. Kompostin kalsium- ja rautapitoisuudet FPXRF-analysaattorilla ja semikvantitatiivisella ICP-MS-menetelmällä mitattuna.



Kuva 10. Kompostin tärkeimmät alkuainepitoisuudet FPXRF-analysaattorilla ja semikvantitatiivisella ICP-MS-menetelmällä mitattuna.



Kuva 11. Biojätteen kalsium- ja rautapitoisuudet FPXRF-analysaattorilla ja semikvantitatiivisella ICP-MS-menetelmällä mitattuna.

Liite III. Tarkan kvantitatiivisen ICP-MS-menetelmän ja FPXRF-menetelmän vertailu.

Taulukko 1. ICP-MS ja FPXRF menetelmien vertailu. Näytteenä jauhettu Turun laitoksen SRF:n hienoaainesrejekti, jolle on laskettu keskiarvo, keskihajonta, suhteellinen keskihajonta sekä maksimi ja minimi arvot. Tulokset on esitetty yksikössä mg/kg.

Turku jauhettu	Ca	Cr	V	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb
ICP-MS											
Ka	12 106	53	51	155	2 031	170	152	2,1	6	0,4	18
SD	1 677	13	12	32	502	231	44	0,4	5,3	0,2	1,8
RSD	14 %	24 %	24 %	21 %	25 %	136 %	29 %	20 %	89 %	51 %	10 %
Min	9 675	33	32	98	1 481	56	96	1,8	2,7	0,2	15
Max	15 857	76	74	211	3 298	690	246	3,3	22	0,9	21
XRF											
Ka	39 143	192	138	226	9 064	519	759	17	9,1	19	60
SD	2 794	126	25	38	1 348	215	115	5,3	3,8	2,5	28
RSD	7 %	66 %	18 %	17 %	15 %	41 %	15 %	32 %	42 %	13 %	47 %
Min	34 055	105	108	175	6 890	326	598	11	5,6	14	36
Max	45 486	768	205	282	11 502	1 311	966	27	27	24	163

Taulukko 2. ICP-MS ja FPXRF menetelmien vertailu. Näytteenä komposti, jolle on laskettu keskiarvo, keskihajonta, suhteellinen keskihajonta sekä maksimi ja minimi arvot. Tulokset on esitetty yksikössä mg/kg.

Kom- posti	Ca	Cr	V	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb
ICP-MS											
Ka	7 182	12	11	125	19 855	46	104	1,1	2,3	0,2	4,9
SD	850	1,8	1,8	9	2 131	4,3	8,8	0,1	0,3	0	0,5
RSD	12 %	16 %	15 %	7 %	11 %	9 %	8 %	8 %	13 %	9 %	9 %
Min	5 964	10	10	115	15 923	37	86	1	1,9	0,2	4,3
Max	9 083	16	16	146	24 404	52	120	1,2	3	0,2	5,9
XRF											
Ka	13 443	109	87	231	46 516	83	200	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
SD	8 844	23	10	43	5 216	11	20				
RSD	66 %	21 %	12 %	19 %	11 %	14 %	10 %				
Min	10 148	76	61	140	33 482	67	146				
Max	52 155	180	103	327	60 983	110	228				

Taulukko 3. ICP-MS ja FPXRF menetelmien vertailu. Näytteenä tuhka, jolle on laskettu keskiarvo, keskihajonta, suhteellinen keskihajonta sekä maksimi ja minimi arvot. Tulokset on esitetty yksikössä mg/kg.

Tuhka	Ca	Cr	V	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb
ICP-MS											
Ka	32 432	94	104	1 341	16 746	164	561	8,8	2,6	1,6	115
SD	2 139	15	18	107	1 235	29	56	0,8	0,4	0,1	12
RSD	7 %	16 %	17 %	8 %	7 %	18 %	10 %	9 %	16 %	9 %	10 %
Maksimi	36 119	112	126	1 562	19 399	239	657	10	3,2	1,9	132
Minimi	29 266	57	61	1 214	15 279	115	459	7,3	2,1	1,4	98
XRF											
Ka	94 625	333	306	4 552	62 882	711	2 138	39	8,6	<LOD	357
SD	8 613	43	64	558	5 451	160	259	5,3	1,9		31
RSD	9 %	13 %	21 %	12 %	9 %	23 %	12 %	14 %	22 %		9 %
Min	72 001	277	144	3 651	54 529	533	1 703	33	5,7		294
Max	109 933	443	375	6 037	77 134	1 124	2 686	46	14		410