



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Kari Korhonen

XRF-menetelmän kehitys ja validointi rauta- ja natriumpitoisuuden määrittä- miseksi katalyytistä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

30.11.2018

Tekijä Otsikko	Kari Korhonen XRF-menetelmän kehitys ja validointi rauta- ja natriumpitoisuuden määrittämiseksi katalyytistä
Sivumäärä Aika	38 sivua + 2 liitettä 30.11.2018
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	Tutkija Terhi Asumaa Lehtori Mia Ruismäki
<p>Työn tavoitteena oli kehittää ja validoida kvantitatiivinen röntgenfluoresenssi-menetelmä (XRF) natrium- ja rautapitoisuuksien määrittämiseksi käytetystä katalyytistä. Uudella XRF-menetelmällä pyritään korvaamaan käytössä oleva liekkiatomiabsorptiospektrofotometrinen (FAAS) -menetelmä. Koska samoista näytteistä analysoidaan XRF-tekniikalla joka tapauksessa muita metalleja, nähtiin menetelmän siirto FAAS-tekniikalta XRF-tekniikalle hyödyllisenä työnä. Työ tehtiin Neste Oyj:lle Kilpilahden Teknologiakeskuksessa, tutkimus- ja kehitysyksikön XR-laboratoriossa.</p> <p>Työn tavoitteena oli lisäksi uuden puriste- ja sulatelaitteen käyttöönotto XRF-näytteiden valmistukseen sekä optimoida puristelaitteen käyttöä näytteenvalmistuksessa. Puristelaitteen parametrien optimoinnin lisäksi näytteenkäsittelyssä verrattiin näytteen hehkutusta eri lämpötiloissa ja selvitettiin, haihtuuko näytteestä natriumia tai rautaa.</p> <p>Menetelmänkehityksessä päädyttiin käyttämään sulatemenetelmää, jonka mittausepävarmuutta arvioitiin MUKit-ohjelmalla ja oikeellisuutta vertaamalla FAAS- ja XRF-menetelmiä parittaisella kahden otoksen t-testillä 95 %:n luottamustasolla. Lisäksi XRF-menetelmälle laskettiin toistettavuus.</p> <p>Uuden XRF-menetelmän laajennetuksi epävarmuudeksi 95 %:n luottamustasolla natriumille saatiin 13 % pitoisuusalueella 0,7–1,4 paino-% ja raudalle 13 % pitoisuusalueella 0,08–0,24 paino-%.</p> <p>FAAS- ja XRF-menetelmiä verrattaessa todettiin, että mitattujen natriumpitoisuuksien keskiarvot eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla. Mitattujen rautapitoisuuksien keskiarvot sen sijaan erosivat tilastollisesti merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla. Kaikki XRF-menetelmällä saadut rautapitoisuudet olivat hieman FAAS-tuloksia korkeampia.</p> <p>Menetelmän toistettavuudeksi 95 %:n luottamustasolla natriumille laskettiin $\pm 0,014$ paino-% pitoisuusalueella 0,7–1,4 paino-% ja raudalle $\pm 0,003$ paino-% pitoisuusalueella 0,08–0,24 paino-%.</p>	
Avainsanat	XRF, menetelmänkehitys, katalyytti, validointi

Author Title	Kari Korhonen Development and Validation of XRF Method for Determination of Sodium and Iron Contents in Catalyst
Number of Pages Date	38 pages + 2 appendices 30 November 2018
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Terhi Asumaa, Research Scientist Mia Ruismäki, Senior Lecturer
<p>The aim of this study was to develop and validate a quantitative X-ray fluorescence (XRF) method for sodium and iron analysis for used catalyst. This new XRF method aims to replace the existing flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) method. Because other metals from the same catalyst samples are analyzed in X-ray laboratory it was perceived as beneficial to shift this method from FAAS to XRF technique. This study was carried out at Neste Research and Development unit in Kilpilahti Technology Centre.</p> <p>The second aim of this study was to study new automatic press and fusion machine for sample preparation and to optimize pressing parameters for the automatic press. It was also essential to compare different calcination temperatures for samples and examine if sodium or iron is evaporated during sample preparation.</p> <p>Fused bead was selected as the sample preparation technique. Method measuring uncertainty was calculated using MUKIT program and correctness comparing FAAS and XRF methods with paired sample t-test. Also repeatability for XRF method was calculated.</p> <p>Measuring uncertainty with 95 % confidence interval for new XRF method was 13 % (concentration range 0.7–1.4 wt. %) for sodium and 13 % (concentration range 0.08–0.24 wt. %) for iron.</p> <p>When comparing FAAS and XRF methods it was noted that analyzed means of sodium did not differ between methods with 95 % confidence interval. With iron results means did differ with 95 % confidence interval. All iron results were slightly higher with XRF method compared to results obtained with FAAS method.</p> <p>Repeatability with 95 % confidence interval for new XRF method was ± 0.014 wt. % for sodium (concentration range 0.7–1.4 wt. %) and ± 0.003 wt. % for iron (concentration range 0.08–0.24 wt. %).</p>	
Keywords	XRF, method development, catalyst, validation

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Röntgenfluoresenssispektrometria	2
2.1	Karakteristinen fluoresenssisäteily	2
2.2	Comptonin ja Rayleigh'n sironta	4
2.3	WDXRF-laitteisto	5
3	XRF-näytteet	9
3.1	Puristenäytteet	10
3.2	Sulatenäytteet (tetraboraattisulatteet)	10
4	Laitteet, reagenssit ja välineet	11
5	Vaihtoehdot näytteenkäsittelylle natriumin ja raudan analysointiin XRF:llä	11
6	Näytteen esikäsittely	12
6.1	Puristusparametrien optimointi	12
6.2	Jauhatusajan optimointi	16
6.3	Näytteen lämpökäsittelyn vertailu	18
6.3.1	Hehkutushäviöt	20
6.3.2	Jäännöshiili ja -rikki	21
6.4	Röntgenkristallografia (XRD)	22
6.5	Näytteen esikäsittelyn tulokset	23
7	Kvantitatiivinen metodi sulatenapeille	24
7.1	Kalibrointi	25
7.2	<i>Drift</i> -korjaus	30
8	Validointi	30
8.1	Mittausepävarmuuden arviointi (MUKit)	31
8.2	XRF- ja FAAS-menetelmän vertailu	32
8.3	Toistettavuus	34

9 Johtopäätökset	34
Lähteet	37
Liitteet	
Liite 1. Natriumin Nordtest-raportti	
Liite 2. Raudan Nordtest-raportti	

Lyhenteet

XRF	<i>X-ray fluorescence</i> , röntgenfluoresenssi.
FAAS	<i>Flame atomic absorption spectroscopy</i> , liekkiatomiabsorptiospektrometria.
WDXRF	<i>Wavelength dispersive X-ray fluorescence</i> , aallonpituusdispersiivinen röntgenfluoresenssi.
EDXRF	<i>Energy dispersive X-ray fluorescence</i> , energiadiispersiivinen röntgenfluoresenssi.
XRD	<i>X-ray diffraction</i> , röntgenkristallografia.
MUkit	<i>Measurement Uncertainty Kit</i> , laboratorioille suunnattu ohjelma mitausepävarmuuden arviointiin.

1 Johdanto

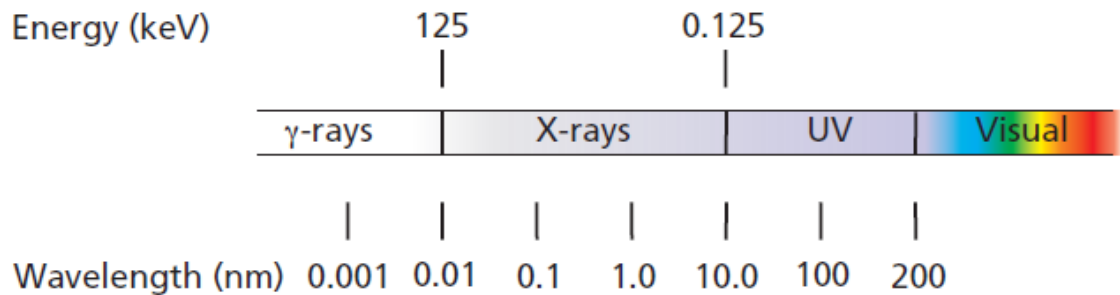
Työn tavoitteena oli kehittää menetelmä natriumin ja raudan määrittämiselle käytetystä katalyytistä röntgenfluoresenssitekniikalla (XRF). Lisäksi työn tavoitteisiin kuului menetelmän suppea validointi käyttäen MUKit-ohjelmaa laajennetun mittausepävarmuuden määrittämiseksi, menetelmien välistä vertailua oikeellisuuden määrittämiseksi ja lisäksi tarkasteltiin menetelmän toistettavuutta. Työ tehtiin Neste Oyj:lle Porvoossa Kilpilahden Teknologikeskuksessa, tutkimus- ja kehitysyksikön alaisuudessa, tutkimusanalytiikan röntgenlaboratoriossa. Työn alkaessa natrium- ja rautapitoisuuden määrittämiseen katalyyteistä käytettiin tutkimus- ja kehitysyksikössä validoitua FAAS-menetelmää (liek-kiatomiabsorptiospektrofotometria). Ennen FAAS-ajoa näyte jauhetaan, hehkutetaan 525 °C:ssa ja keitetään hapolla [1]. FAAS-analyysi on suhteellisen aikaa vievä, ja toisaalta röntgenlaboratoriossa samoista katalyyttinäytteistä määritetään joka tapauksessa muiden metallien pitoisuuksia. Menetelmän onnistuneella siirrolla olisi näin ollen resursseja säästävä vaikutus yrityksen toiminnassa. Työssä oli lisäksi tarkoituksena testata näytteenkäsittelyssä uutta puriste- ja sulatelaitetta ja saada toinen niistä mukaan validoituun menetelmään.

Menetelmä kehitetään ensisijaisesti Kilpilahden pohjaöljykrakeri-yksikössä käytettävän katalyytin analysointia varten. Yksikössä jalostetaan pohjaöljyä, jota vetykrakataan (pilkotaan pitkiä hiilivety-yhdisteitä) ja josta poistetaan metalleja, typpeä ja rikkiä. Ajan myötä katalyytin aktiivisuus laskee siihen kertyneiden yhdisteiden takia. Prosessin kannalta on tärkeää seurata katalyyttien toimintakykyä esimerkiksi metallipitoisuuksien osalta.

Neste Oyj on perustettu vuonna 1948 tarkoituksena taata Suomen öljyhuolto. Naantalin jalostamo aloitti toimintansa vuonna 1957 ja öljytuotteiden kulutuksen nousun myötä perustetun Kilpilahden jalostamon toiminta käynnistyi vuonna 1965. Nykyisin tuotantoa on myös Rotterdamissa ja Singaporessa, joissa valmistetaan uusiutuvia tuotteita [2]. Raakaöljyn jalostuskapasiteetti Kilpilahden jalostamolla on noin 10,5 miljoonaa tonnia vuodessa. Kilpilahden öljysatamassa käy laivoja noin 1 100–1 400 vuodessa, ja tonnimäärältään se on Suomen suurin satama [3].

2 Röntgenfluoresenssispektrometria

Röntgensäteet löysi Wilhelm Conrad Röntgen vuonna 1895 [4, s. 80]. Röntgensäteily on suurienergistä (0,125–125 keV), lyhytaaltoista (0,01–10 nm) elektromagneettista säteilyä. Röntgensäteily sijoittuu gamma- ja UV-säteilyn väliin (kuva 1). [5, s. 10.]



Kuva 1. Röntgensäteilyn sijoittuminen elektromagneettisen säteilyn spektrissä [5].

Röntgensäteen energia on kääntäen verrannollinen sen aallonpituuteen. Sen energia voidaan laskea yhtälöllä

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,24}{\lambda}, \quad (1)$$

jossa E on energia (keV), λ on säteen aallonpituus (nm), h on Planckin vakio (keV·s) ja c on valonnopeus (nm/s). [5, s. 10.]

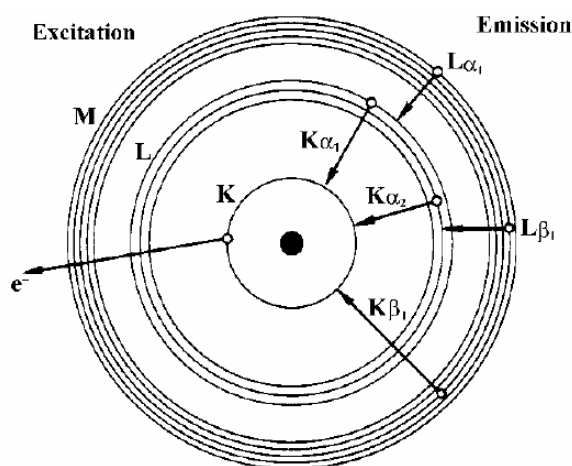
Kuten muilla säteilyn lajeilla, röntgensäteilyllä on aaltohiukkasdualistinen luonne. Sillä aaltomaisten ominaisuuksien lisäksi myös hiukkasmaisia ominaisuuksia, minkä johdosta se voi törmätä elektroneihin ja irrottaa niitä atomeista. [6, s. 73.]

2.1 Karakteristinen fluoresenssisäteily

Röntgenfluoresenssisäteily perustuu atomien ionisointiin röntgensäteilyllä, jolloin atomin sisemmiltä elektronikuorilta poistetaan elektroni. Kun atomin elektroniin osuu fotoni, jonka energia on suurempi kuin elektronin sidosenergia, osa sen energiasta absorboituu ja elektroni irtoaa sen orbitaalilta. Atomi pyrkii tasapainotilaan ja joltain ulommista

elektronikuorista siirtyy elektroni korvaamaan tätä tyhjää paikkaa. Ulomman kuoren elektronin energiataso on suurempi kuin poistuneen elektronin, jolloin näiden energioiden erotuksena jäänyt ylimäärä emittoituu fluoresenssisäteilynä. Jokaisella alkuaineella on omat energiatasot, joten emittoitunut säteily on karakteristista juuri kyseiselle atomille. Koska tyhjiä elektronipaikkoja voi muodostua eri kuorille ja vastaavasti korvaavia elektroneja voi tulla eri kuorilta, saman alkuaineen atomit emittoivat montaa eri aallonpituutta eli viivaa. Kun karakteristista fluoresenssisäteilyä syntyy suoraan röntgenputkesta tulevan säteilyn tuottamana, sitä kutsutaan primaarisiksi fluoresenssiksi. Joskus fluoresenssiröntgensäteet eivät poistu suoraan näytteestä vaan ionisoivat muita atomeja näytteessä. Tästä syntyvää säteilyä kutsutaan sekundaarisiksi säteilyksi. Spektrometri mittaa primäärisen ja sekundaarisen säteilyn summan kykenemättä erottamaan niitä toisistaan. [7, s. 1; 5, s. 11–12.]

XRF-teknikassa käytetään hyväksi neljää sisintä elektronikuorta, jotka on nimetty atomiytimestä lähtien kirjaimin K, L, M ja N. Suurimmassa osassa tapauksista käytetään kuitenkin vain K ja L -kuorta [8]. Tässä työssä emissioviivojen nimeämiseen käytetään Siegbahn-merkintätapaa. Ensin merkitään alkuaineen kemiallinen merkki, seuraavaksi elektronikuori johon on muodostunut tyhjä paikka ja lopuksi kreikkalainen kirjain (α ja β) kuvaamaan paikkaa, jolta korvaava elektroni on tullut, jota voidaan tarkentaa alakuoren numerolla (kuva 2). Siegbahn-merkintätapa ei kuitenkaan ole täysin johdonmukainen korvaavan elektronin lähtöpaikan nimeämisessä, kuten kuvassa 2 voidaan nähdä. [9, s. 2; 5, s.12–15.]



Kuva 2. Tärkeimmät elektronisiirtymät XRF-analytiikassa [9].

XRF-menetelmässä tietoa saadaan näytteen pinnasta ja pinnan alta. Näytteen pintakerros kuitenkin absorboi jo osan tulevasta säteilystä. Tämän lisäksi myös karakteristisen säteilyn on läpäistävä pintakerros päästäkseen näytteestä, osan säteilystä absorboituessa näytteen pintaosaan. Pidempi matka, näytteen suurempi tiheys ja korkeampi alkuaineen järjestysluku lisäävät absorptiota. Maksimaalinen analyysisyvyys riippuu näytematriisista ja säteilyn energiasta. Taulukossa 1 on esitetty esimerkkejä hyvin eri energisten röntgenspektriviivojen analyysisyvyyksistä eri matriiseissa. Kuten taulukossa esitetystä luvuista nähdään, analyysisyvyydet eivät ole suuria kiinteillä näytteillä, etenkin kevyiden alkuaineiden osalta. [5, s. 16.]

Taulukko 1. Spektriviivojen analyysisyvyyksiä eri matriiseissa. Analyysisyvyydet μm :nä ellei toisin mainittu [5].

Matriisi	Mg Kα E=1,25 keV	Cr Kα E=5,41 keV	Sn Kα E=25,19 keV
Lyijy	0,7	4,5	55
Rauta	1	35	290
SiO ₂	8	110	0,9 cm
Li ₂ B ₄ O ₇	13	900	4,6 cm
H ₂ O	16	1000	5,3 cm

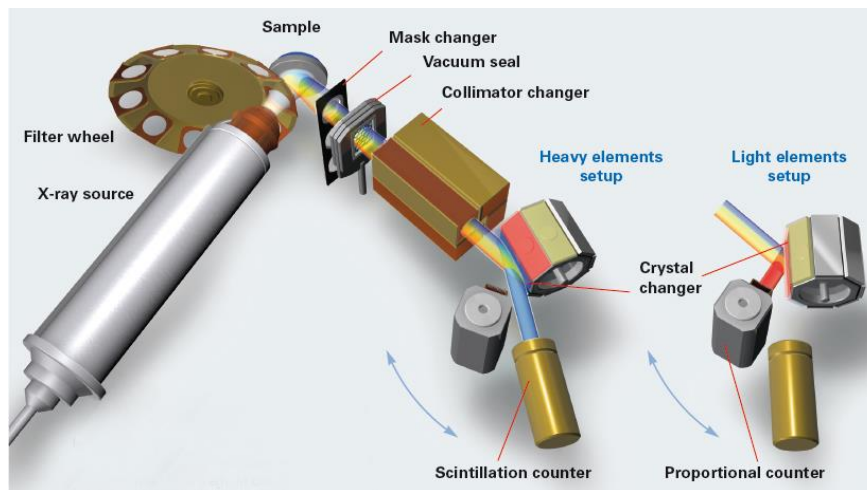
2.2 Comptonin ja Rayleigh'n sironta

Röntgensäteilyn osuessa materiaan, karakteristisen fluoresenssisäteilyn lisäksi syntyy myös Comptonin sirontaa ja Rayleigh'n sirontaa. Sirontaa ilmenee röntgenfotonin osuessa elektroniin kimmoten siitä pois. Comptonin sironnassa fotoni menettää osan energiastaan, joka siirtyy elektroniin irrottaen sen kuoreltaan. Rayleigh'n sirontaa tapahtuu, kun fotoni törmää elektroniin, joka on niin vahvasti sitoutunut, että fotonin energia ei pysty irrottamaan sitä. Elektroni alkaa värähdellä ja emittoi säteilyä tulevan röntgensäteilyn frekvenssillä, joka antaa vaikutelman sironnasta. Mitä enemmän näyte sisältää kevyitä alkuaineita, sitä enemmän syntyy Comptonin sirontaa suhteessa Rayleigh'n sirontaan heikommin sitoutuneiden elektronien takia. Mitä raskaampia alkuaineet ovat, sitä vähemmän sirontaa esiintyy ja lopulta Comptonin sironta häviää kokonaan ja ainoastaan Rayleigh'n sirontaa muodostuu. [5, s. 10, 17–18.]

2.3 WDXRF-laitteisto

XRF-spektrometrit jaetaan yleensä aallonpituusdispersiivisiin (WDXRF) ja energiadis-persiivisiin (EDXRF) laitteisiin. EDXRF-spektrometrin detektori mittaa kullekin alkua-ineille karakteristisen säteilyn energiaa suoraan näytteestä. WDXRF perustuu näytteestä emittoituneen säteilyn hajottamiseen analysikiteen avulla, jolloin detektorille saadaan ohjattua tietyn energistä, alkuaineelle ominaista säteilyä [5, s. 21]. Laitteissa on eroja myös röntgenputken sijoittelun suhteen. Putki voidaan sijoittaa joko näytteen ala- tai ylä-puolelle. Yläpuolelle sijoitetun röntgenputken kanssa ei ole riskiä, että sen päälle voisi pudota materiaa näytteestä. [10.]

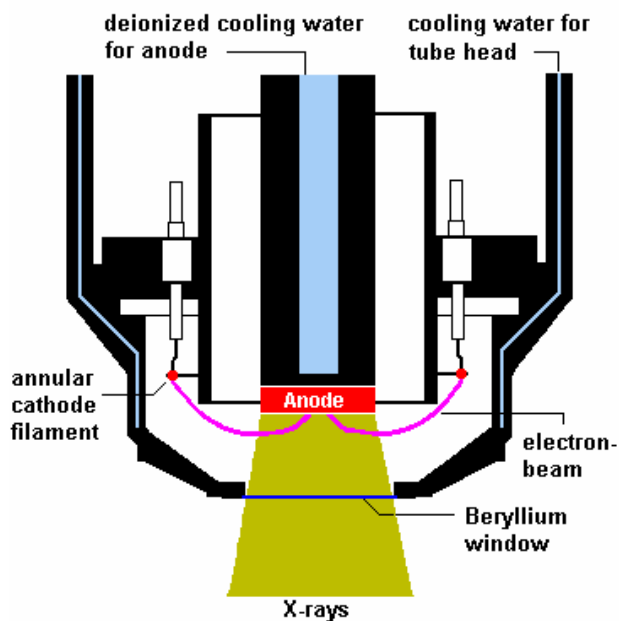
Tässä työssä käytettiin Rigakun ZSX Primus II WDXRF -spektrometria, jossa on näyt-teen yläpuolelle sijoitettu röntgenputki. Seuraavaksi tarkastellaan XRF-laitteiston tär-keimpiä komponentteja kyseisen laitteen rakenteen pohjalta. Kuvassa 3 on esitetty spektrometrin pääkomponentit.



Kuva 3. XRF-spektrometrin pääkomponentit [11].

Röntgenputken tarkoitus on tuottaa primaarista röntgensäteilyä, joka kohdistetaan näyt-teeseen. Putken tärkeimmät osat ovat anodi, joka on yleensä tehty molybdeenistä ro-diumista, palladiumista tai volframista (tässä työssä rodiumista) sekä volframi-katodifila-mentintti. Anodia ympäröivää katodifilamenttia lämmitettäessä katodista irtoaa elektro-neja, jotka kulkeutuvat kiihtyvällä vauhdilla anodille ja törmäävät siihen. Törmätessään elektronien vauhti hidastuu, mikä aiheuttaa röntgenfotonien emissioon. Tähän emissioon

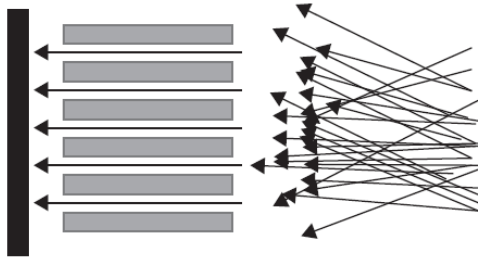
sisältyy tarvittava energiaspektri kokonaisuudessaan, josta käytetään usein termiä Bremsstrahlung (suom. ”hidastumissäteily”). Röntgensäteet ohjautuvat putken päässä sijaitsevan berylliumikkunan läpi. Osa säteilystä siroaa ja saavuttaa detektorin luoden mitattuun spektriin taustaa. Elektronien virta katodin ja anodin välillä riippuu asetetun sähkövirran (mA) suuruudesta ja elektronien nopeus jännitteen (kV) määrästä. Näitä parametreja säätämällä voidaan vaikuttaa putkesta tulevan säteilyn intensiteettiin. Kuvassa 4 on esitetty röntgenputken läpileikkaus. [7, s. 10–12; 9, s. 7.]



Kuva 4. Läpileikkauskuvat röntgenputkesta [9].

Filtterit sijaitsevat näytteen ja röntgenputken välissä. Niiden tarkoitus on vähentää röntgenputkesta tulevien, anodin ja katodin materiaaleille ominaisten häiritsevien piikkien määrää ja taustasäteilyä. [5, s. 28, 36.]

Kollimaattorit koostuvat päällekkäisistä, hyvin lähekkäin olevista metallilevyistä (kuva 5). Niiden tarkoitus on päästää vain samansuuntaista säteilyä lävitse, jolloin säteiden tulo kulma analyysikiteelle voidaan määrittää tarkasti. Näytteen ja kiteen välissä olevaa kollimaattoria kutsutaan primaarisiksi kollimaattoriksi ja kiteen jälkeen olevaa sekundaarisiksi kollimaattoriksi. [7, s. 29; 5, s. 37–38.]

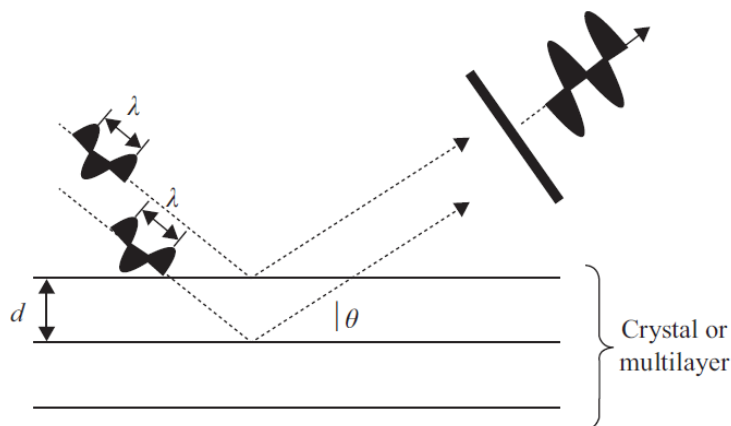


Kuva 5. Kollimaattorin toimintaperiaate. Samansuuntaisesti asennetut metallilevyt päästävät lävitse vain samansuuntaista säteilyä [7].

Analyysikiteet (eng. crystals) erottavat näytteestä tulevan fluoresenssisäteilyn aallonpituuksien perusteella hilarakenteensa avulla. Kiteen avulla haluttu aallonpituus ohjataan detektorille. Kun samansuuntaiset ja aallonpituudeltaan samanlaiset säteet osuvat kiteeseen, ne heijastuvat sen eri kerroksista Braggin lain mukaisesti (yhtälö 2). Braggin laki toteutuu, jos säteiden hilakerrosten välillä kulkemat matkat eroavat toisistaan aallonpituuden monikerralla (kuva 6). Tällöin heijastuneet säteet interferoivat konstruktivisesti keskenään ja vahvistuvat muodostaen diffraktiomaksimin. [9, s. 19; 12; 7, s. 28–29.]

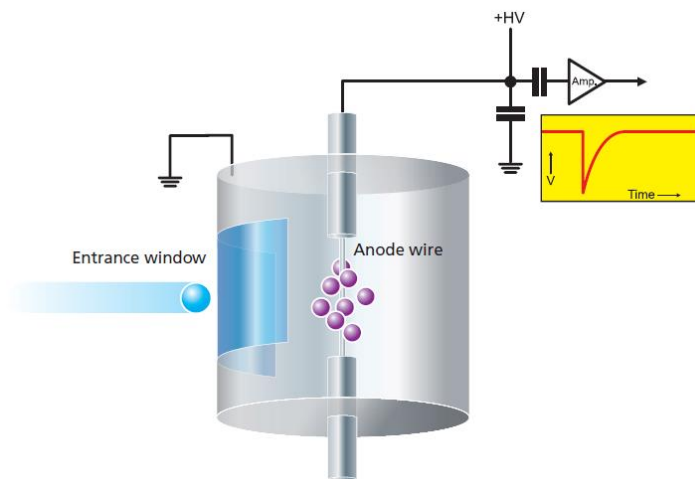
$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2)$$

n on heijastuksen kertaluku (1, 2, 3 jne.)
 λ on säteen aallonpituus (nm)
 d on kiteen hilakerrosten välimatka (nm)
 θ on diffraktiokulma.



Kuva 6. Braggin lain mukaisesti kidehilassa heijastuvat säteet [7].

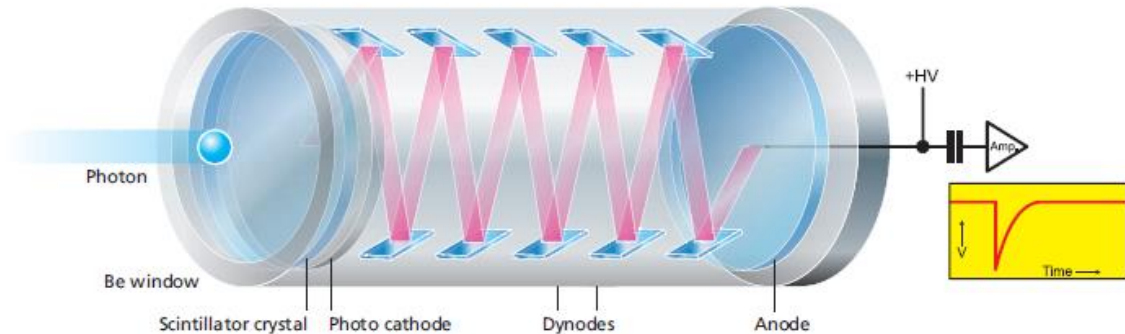
Detektorin tarkoitus on muuttaa näytteestä tulevat röntgenfotonit sähköpulsseiksi. Puls- sin korkeus on verrannollinen fotonin energiaan. Tietyn korkeisten pulssien määrä antaa mittaukselle intensiteetin cps-yksikkönä (counts per second) [5, s. 31; 7, s. 16]. WDXRF- detektorin tarvitsee ainoastaan laskea pulssien määrä, sillä haluttu mitattava energia on valittu jo analyysikiteellä [5, s. 32]. Tässä työssä käytetään kevyille alkuaineille (Be–Cu) kaasuvirtausdetektoria ja raskaille alkuaineille (Cu–U) tuikedetektoria. Kaasuvirtausde- tektori on sylinterin mallinen metalliputki, jonka keskellä kulkee metallilanka, joka toimii anodina. Putki on täytetty sopivalla laskentakaasulla, kuten esimerkiksi Ar + 10% CH₄ ja langassa on positiivinen jännite. Detektoriputken kyljessä on berylliumikkuna, jonka kautta röntgenfotonit pääsevät sisään. Röntgenfotoni ionisoi kaasun atomeja ja mole- kyylejä synnyttäen pienen elektronipilven putken sisällä, ja negatiivisesti varautuneet elektronit kulkeutuvat metallilangalle muodostaen aleneman jännitteeseen ja näin nega- tiivisen pulssin vahvistimessa. Kaasuvirtausdetektorin toimintaperiaate on esitetty ku- vassa 7. [5, s. 33; 9, s. 12–13.]



Kuva 7. Kaasuvirtausdetektorin toimintaperiaate [5].

Tuikedetektorissa (kuva 8) röntgensäde kulkee berylliumikkunan läpi natriumjodidi-tuikediteelle, jolloin muodostuu välähdys sinistä valoa. Valon määrä on verrannollinen tui- kekiteelle tulleen röntgensäteen energiaan. Nämä valofotonit kulkeutuvat fotokatodille josta irtoaa elektroneja. Nämä elektronit jatkavat matkaa valomonistinputkessa jossa elektronit törmäävät sarjaan dynodeja. Elektronin osuessa dynodiin siitä irtoaa uusia

elektroneja, jolloin pulssi vahvistuu. Lopulta elektronit kulkeutuvat anodille ja muodostavat jännitteen aleneman ja pulssin vahvistimessa kuten kaasuvirtausdetektorissa. [5, s. 34; 9, s. 14.]



Kuva 8. Tuikedetektorin toimintaperiaate [5].

3 XRF-näytteet

XRF-menetelmissä tarvitaan usein vain pieni määrä näytettä. Jopa alle yhden milligramman näytemääriä voidaan analysoida, mutta silloin analyysi on lähinnä kvalitatiivinen. Kvantitatiivisille analyyseille röntgenlaboratoriossa on pääsääntöisesti käytetty 5–10 gramman näytemääriä näytteiden halkaisijan ollessa 30–40 mm. Röntgenlaboratoriossa sulatenäytteiden valmistuksessa käytetty näytemäärä on 0,5 grammaa ja valmiin sulatteen paino tyypillisesti 10 grammaa ja halkaisija 40 mm. Nykyaikaisten XRF-spektrometrien herkkyys on kuitenkin niin korkea, että näytteen valmistuksessa tulee olla hyvin tarkka. Näytteen tulee olla edustava ja kontaminaatiota on vältettävä, sillä herkäät spektrometrit voivat tunnistaa jopa sormenjäljissä olevia kontaminaatioita. Koska mittaus tapahtuu sekä näytteen pintaosista että syvemältä, näytteen tulee olla kauttaaltaan homogeeninen, jotta tulokset edustavat koko näytettä. XRF-menetelmään soveltuvia näytteitä ovat jauheet, nesteet, sulatteen, kiinteät kappaleet kuten metallilevyt sekä ilma- ja nestesuodattimet. Tässä työssä keskitytään vain jauhepuriste- ja sulatenäytteisiin. [5, s. 40–41.]

3.1 Puristenäytteet

Puristenäytteiden valmistus on suoraviivaista ja nopeaa etenkin, jos puristettu näyte pysyy helposti koossa eikä näytteeseen tarvitse sekoittaa erillistä sideainetta. Niiden valmistuksessa olennaisia parametreja ovat näytejauheen partikkelikoko ja käytettävä puristusvoima. Yleisesti voidaan sanoa, että partikkelikoon ollessa alle 50 µm näyte saadaan puristeeksi 10–30 tonnin puristusvoimalla. Jos näytettä ei tällöinkään saada pysymään kasassa, voidaan lisätä puristusvoimaa tai ääritapauksissa lisätä näytteen sekaan sideainetta. Sideaineet voivat olla esimerkiksi selluloosapohjaisia tai muuta orgaanista ainetta, ja niiden tulee absorboida mahdollisimman vähän röntgenfotoneita. [9, s. 48.]

Puristenäytteissä ongelmia voivat aiheuttaa epähomogeenisuus ja epätasainen partikkelikojakauma. Partikkelikojakauma vaikuttaa etenkin näytteen pinnan tasaisuuteen, mikä on tärkeä ominaisuus näytteessä. Näitä voidaan vähentää jauhatuksella ja korkealla puristusvoimalla, mutta niiden vaikutusta on vaikea poistaa kokonaan, koska näyte sisältää usein kovuudeltaan erilaisia yhdisteitä. [9, s. 48.]

Mitattaessa kevyitä alkuaineita tulisi harkita jopa 40 tonnin puristusvoimaa ja kiinnittää erityistä huomiota jauhatukseen ja pyrkiä mahdollisimman hienojakoiseen näytteeseen, sillä näin voidaan parantaa pidempien aallonpituuksien mitattavuutta. [9, s. 49.]

3.2 Sulatenäytteet (tetraboraattisulatteet)

Sulatenäytteet ovat erinomaisia XRF-tekniikassa. Niissä ei esiinny partikkelikokoon ja -jakaumaan liittyviä ongelmia. Ne ovat myös erittäin homogeenisiä, tasapintaisia ja stabiileja näytteitä. Sulatenappi valmistetaan jauhamalla näyte ja sekoittamalla se esimerkiksi litiumtetraboraattiin ja hapettimeen kuten strontiumnitraattiin. Seos käsitellään vähintään 1000 °C:ssa, jolloin näyte liukenee sulaan boraattiin. Vain hapettuneet yhdisteet liukenevat sulaan boraattiin. Laskennassa analyyttejä käsitellään lähtökohtaisesti niiden korkeimmalla hapetusluvulla lukuun ottamatta erikoistapauksia.

Sulatenäytteiden valmistuksessa on huomioitava, että korkeissa lämpötiloissa näytteistä voi haihtua joitakin alkuaineita, kuten natriumia, rikkiä ja kaliumia. [13.]

4 Laitteet, reagenssit ja välineet

Tässä työssä käytetyt laitteet:

- röntgenfluoresenssispektrometri, Rigaku ZSX Primus II
- sentrifugimylly, Fritch, Pulverisette 7 Premium Line, tuote num.: 07.5000.00
- puristelaite, Fluxana Vaneox 40t automatic press
- sulatelaite, Fluxana Vitriox Electric, VI-0001
- XRD-diffraktometri, Bruker D8
- rikki-hiili-analysaattori, Leco SC832DR.

Tässä työssä käytetyt reagenssit:

- Boreox sideaine, Fluxana, BM-0008, erä: 1701192, binder for XRF
- strontiumnitraatti, Fluxana, FX-OXY7, CAS: 10042-76-9, EC: 233-131-9, erä: 1705102
- litiumtetraboraatti (66 %), Fluxana, FX-X65-2, CAS:12007-60-2, CAS: 13453-69-5, erä: 1704040B
- ammoniumjodidi, Fluxana, VI-0273, erä: 1703162.

Tässä työssä käytetyt välineet:

- alumiinikuppi, Fluxana AC-538-6
- agaattikuulamylly, Fritsch, 45 ml, tuote num.: 50.9720.004517.

5 Vaihtoehdot näytteenkäsittelylle natriumin ja raudan analysointiin XRF:llä

Tämän työn suunnittelu alkoi sopivimman näytteenkäsittelyn selvittämisellä. Vaihtoehtoina olivat sulatenappi ja puristenappi hehkuttamattomasta, 525, 560 tai 600 °C:ssa hehkutetusta näytteestä. Oletus oli, että osa natriumista voisi haihtua yli 525 °C:n lämpötiloissa. Käytännöllisin vaihtoehto olisi sulatenappi, koska se tehdään XR-laboratoriossa joka tapauksessa aina kyseisistä näytteistä. Koska sulatetta varten näyte hehkutetaan 600 °C:ssa, se voi olla natriumin kannalta ongelma. Natriumia voi haihtua myös

sulatenapin valmistuksen yhteydessä. Jos sulatemenetelmässä todettaisiin natriumin haihtuvan, näytteet olisi välttämätöntä valmistaa puristeiksi.

XR-laboratoriossa valmistetaan muista katalyyttinäytteistä puristenappeja vanhalla puristolaitteella. Tässä työssä oli luontevaa käyttää uutta puristolaitetta ja optimoida puristenappien valmistusta siltä varalta, että tämän työn osalta päädyttäisiin puristenäytteisiin ja myös muiden näytteiden osalta tulevaisuutta varten, kun vanhasta laitteesta luovutaan.

6 Näytteen esikäsittely

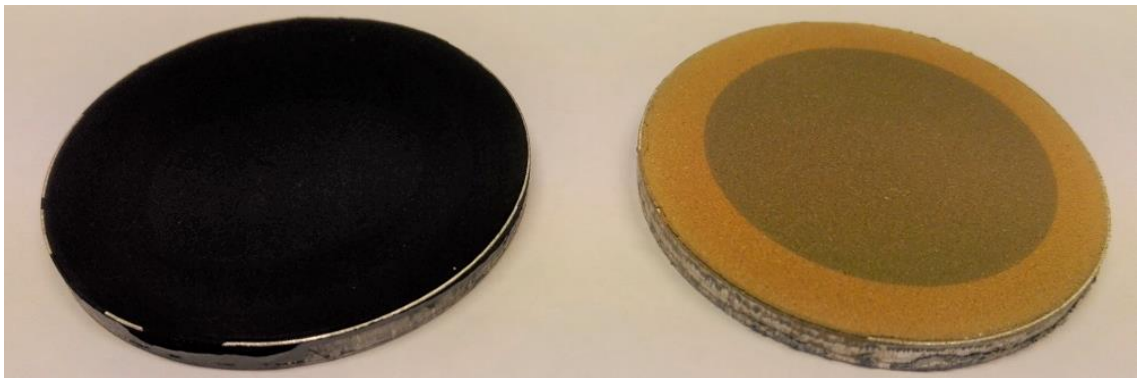
6.1 Puristusparametrien optimointi

Fluxana Vaneox 40t automatic press -puristolaitetta (kuva 9) testattiin eri näytemäärillä, puristusvoimilla ja jauhatuksen kestoilla tarkoituksena selvittää niiden mahdollista vaikutusta XRF-analyysin intensiteettien voimakkuuksiin puolikvantitatiivisella menetelmällä.



Kuva 9. Fluxana Vaneox 40t automatic press.

Kaikki puristenapit tehtiin Fluxanan suoraseinäisiin 40 mm:n alumiinisiin kuppeihin, joiden tarkoitus on tehdä puristenapista kestävämpiä ja samalla suojata puristelaitteen sylinteriä näytejauheilta. Jokaisen näytteen valmistuksessa alumiinikupin pohjalle punnittiin 1,5 g Boreox binder -jauhetta. Boreoxia käytetään edesauttamaan näytteen sitoutumista vahvaksi puristeeksi ja sillä mahdollistetaan myös pienten näytemäärien käyttö XRF-analytiikassa. Näytteet jauhettiin agaattikuulamyllyissä sentrifugimyllyllä 2 minuutin ajan 600 kierrosta minuutissa. Kuvassa 10 näkyy Fluxanan puristelaitteella tehtyjä nappeja.



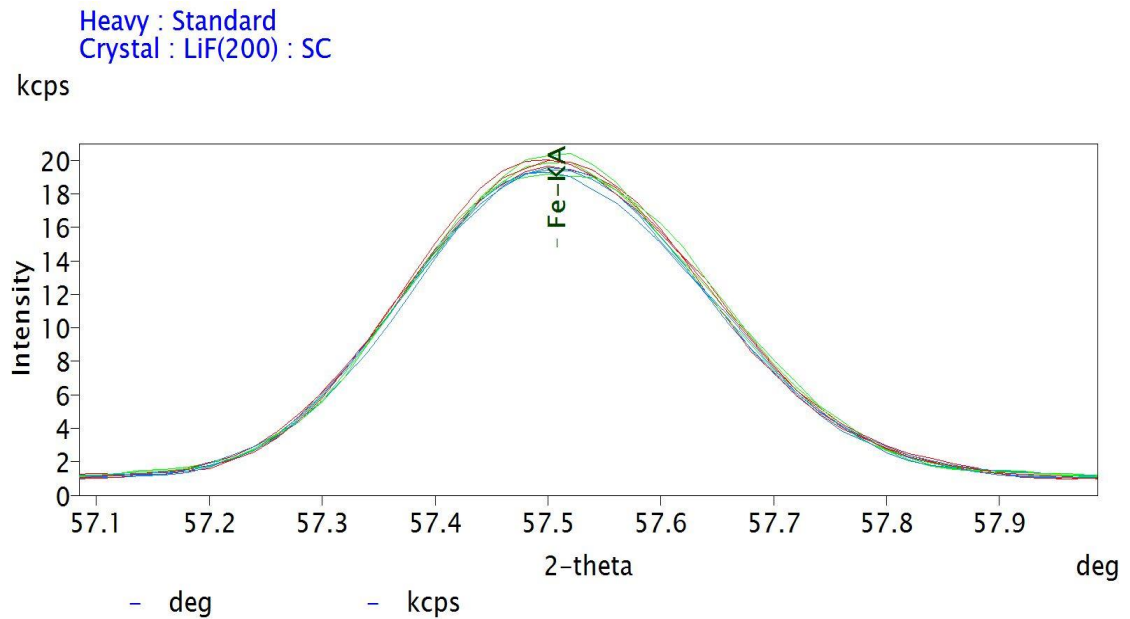
Kuva 10. Puristenappeja. Vasemmanpuoleinen on valmistettu hehkuttamattomasta näytteestä ja oikeanpuoleinen 600 °C:ssa hehkutetusta näytteestä. Puristeen tumma alue on muodostunut XRF-mittauksen aikana.

Testatut näytemäärän olivat 5 g, 6 g, ja 7 g, ja puristus suoritettiin taulukossa 2 esitetyllä ohjelmalla.

Taulukko 2. Näytemäärän vertailussa käytetty puristiohjelma.

Vaihe	1	2	3
Aika (s)	5	5	5
Puristusvoima (tn)	15	20	25

Jokaisesta näytemäärästä tehtiin vain yksi puriste, mutta näytteet ajettiin kolmeen kertaan XRF-laitteistolla. Kuten kuvasta 11 nähdään, näytemäärällä ei todettu vaikutusta intensiteettiin raudan K α -piikissä, sillä saman puristeen rinnakkaiset ajot antoivat suhteellisen suurta hajontaa. Kuvan spektrit on jaoteltu värien mukaan: punaiset 5 g, vihreät 6 g ja siniset 7 g.



Kuva 11. Näytemäärien 5 g (punainen), 6 g (vihreä), ja 7 g (sininen) intensiteettien vertailua raudan K α -piikin intensiteetillä.

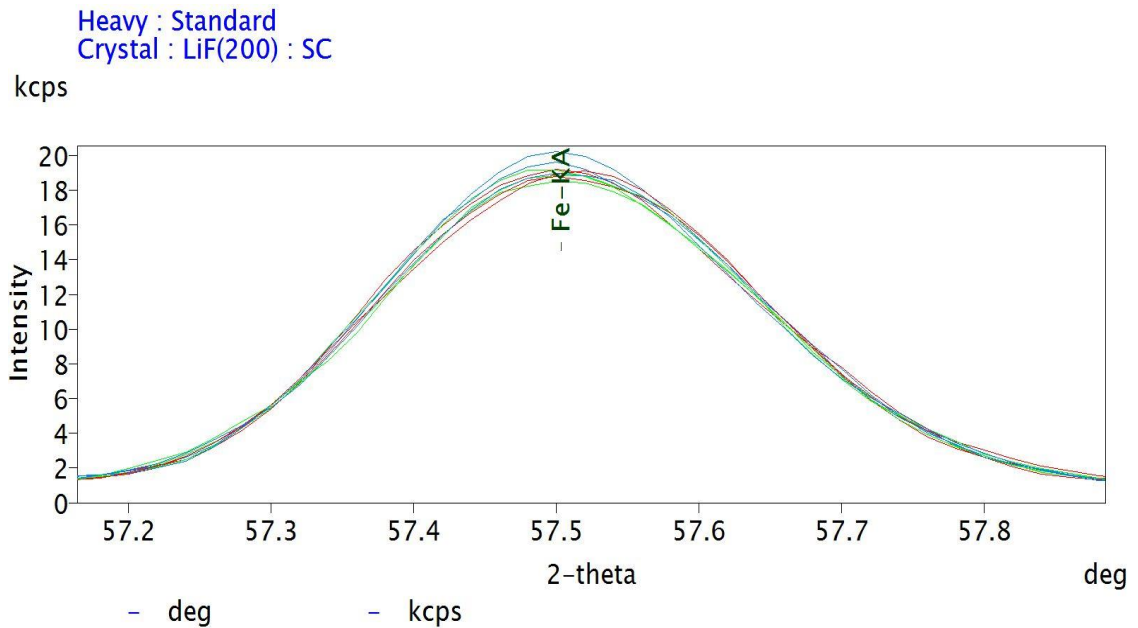
Natriumin K α -piikissä tilanne oli täysin vastaava. Käytettäväksi näytemääräksi valittiin 5 g käytännöllisyyden ja tulevaisuudessa näytteen säästämisen vuoksi.

Seuraavaksi testattiin puristusvoiman vaikutusta intensiteettiin kolmella eri puristusohjelmalla (taulukko 3).

Taulukko 3. Puristusohjelmat puristusvoiman vertailua varten.

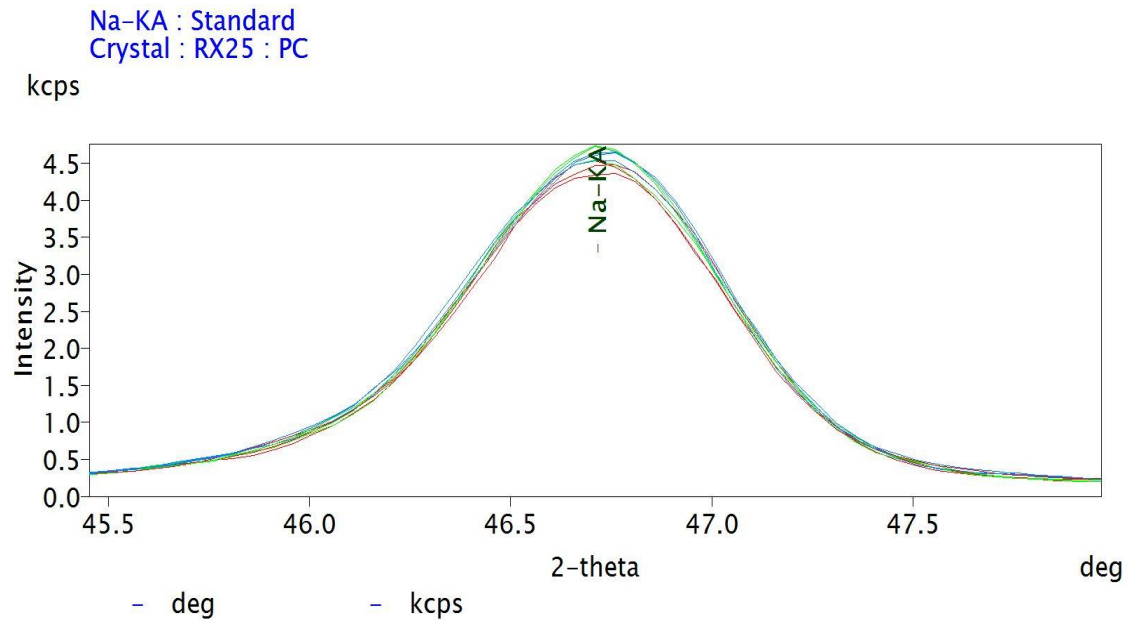
Vaihe	1	2	3
Aika (s)	5	5	10
Ohjelma 1 (tn)	–	5	10
Ohjelma 2 (tn)	10	15	20
Ohjelma 3 (tn)	15	25	30

Toisin kuin vanhemmassa käytössä olevassa puristolaitteessa, Fluxanan laitteessa on mahdollista lisätä painetta asteittain. Äkillinen portaaton puristus voi estää ilman täydellisen poistumisen näytteestä, mikä voi johtaa puristeen halkeiluun [13]. Yksittäiset näytteet ajettiin XRF-laitteistolla jälleen kolmeen kertaan. Kuvassa 12 (raudan K α -piikki) ja 13 (natriumin K α -piikki) näytteet on jaettu värein, punaiset: ohjelma 1, vihreät: ohjelma 2, siniset: ohjelma 3.



Kuva 12. Puristusvoiman vertailu raudan $K\alpha$ -piikin intensiteetillä. Ohjelma 1 (punainen), ohjelma 2 (vihreä) ja ohjelma 3 (sininen).

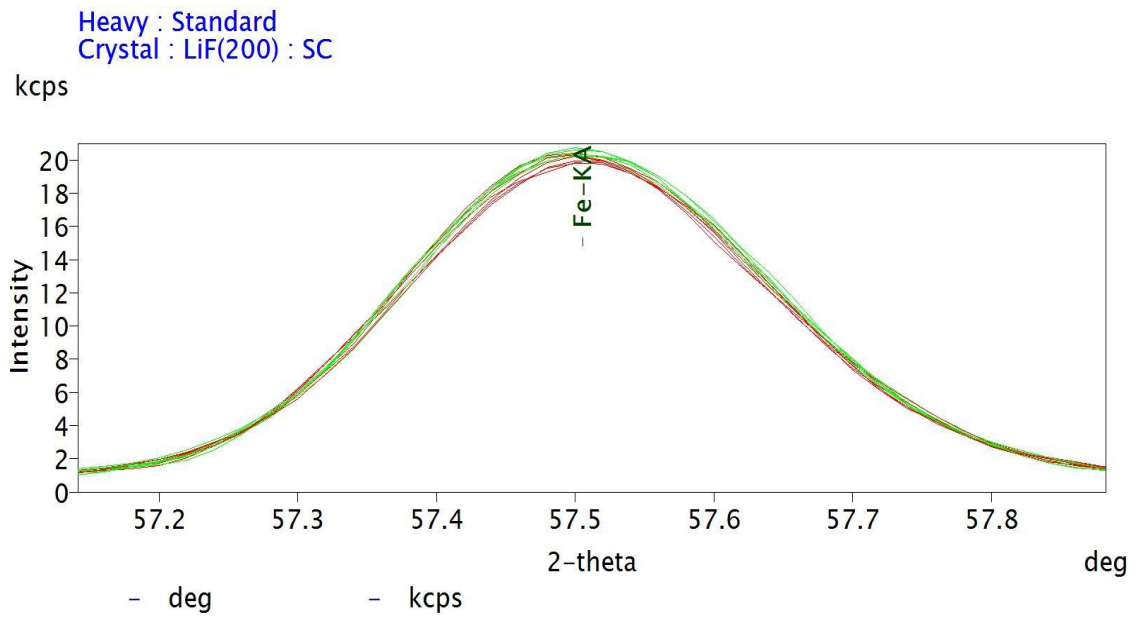
Kuvan 12 perusteella puristusohjelma 3 (30 tn) näytti johtavan korkeimpaan intensiteettiin raudan $K\alpha$ -piikissä. Natriumin $K\alpha$ -piikille (kuva 13) pienimmän intensiteetin antaa puristusohjelma 1 (10 tn) ohjelmien 2 (20 tn) ja 3 (30 tn) tuottaessa korkeammat, keskenään yhtä suuret intensiteetit. Vaikka tässä näytteenkäsittelyn optimoinnissa ei tehty rinnakkaisia näytteitä, tulokset ovat kirjallisuuden kanssa saman suuntaiset [15, s. 27–28]. Puristusohjelma 3 (30 tn) valittiin jatkossa käytettäväksi.



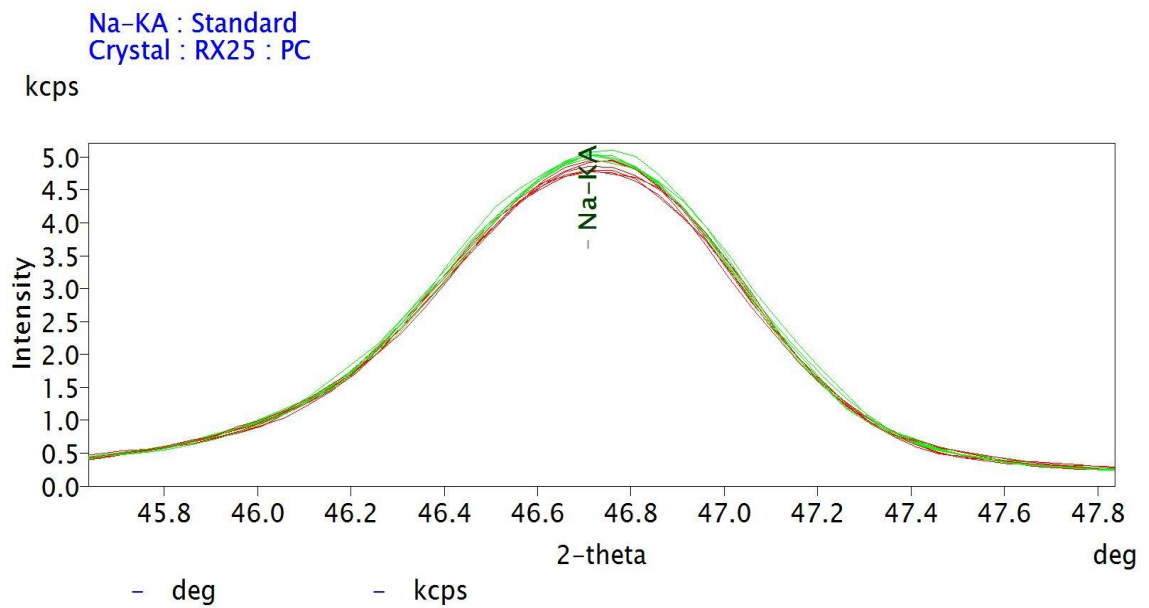
Kuva 13. Puristusvoiman vertailu natriumin α -piikin intensiteetillä. Ohjelma 1 (punainen), ohjelma 2 (vihreä) ja ohjelma 3 (sininen).

6.2 Jauhatusajan optimointi

Kolmantena puristeiden laatuun vaikuttavana tekijänä tutkittiin näytteen jauhatusaika. Partikkelikoko vaikuttaa näytteen homogeenisuuteen, ja joskus näyte sisältää hyvin erikovuisia komponentteja, joista kovimmat saattavat jauhautua huonommin [16]. 25 grammaa näytettä murskattiin ensin käsin huhmareessa ja sekoitettiin, jotta koko näytemäärä saataisiin mahdollisimman homogeeniseksi. Seuraavaksi näytettä punnittiin kahteen kuulamylyyn, molempiin noin 12 grammaa. Yhdellä myllyllä jauhettiin normaalisti 2 minuuttia 600 rpm ja toisella 15 minuuttia 600 rpm (3x5 min, kahden minuutin tauoilla). Molemmista jauhatuksista valmistettiin kaksi rinnakkaista puristenäytettä käyttäen 5,000 gramman näytemäärää 1,500 gramman Boreoxin päälle ja puristusohjelma 3:a. Jokainen puristenappi ajettiin kolmeen kertaan XRF-laitteistolla ja raudan sekä natriumin α -piikit näkyvät kuvissa 14 ja 15.



Kuva 14. Jauhatusajan vertailu raudan K α -piikin intensiteetillä. 2 minuuttia (punainen) ja 15 minuuttia (vihreä).



Kuva 15. Jauhatusajan vertailu natriumin K α -piikin intensiteetillä. 2 minuuttia (punainen) ja 15 minuuttia (vihreä).

15 minuutin jauhatusaika näytteenkäsittelyssä tuotti raudan sekä natriumin kohdalla hie-
man korkeamman intensiteetin. Koska ero on pieni, todettiin, että on järkevää pysyä 2
minuutin jauhatuksessa, sillä normaalissa rutiinityöskentelyssä se säästää huomatta-
vasti aikaa.

Puristelaitteen käytössä huomattiin, että etenkin 600 °C:ssa jauhettu näyte jäi tiukasti
kiinni männän sisäpintaan ja alkoi nopeasti keräämään jäämiä myös muista näytteistä.
Tämä aiheutti ajoittain männän kiilautumista ala-asentoon puristusohjelman lopussa, jol-
loin se piti vapauttaa käsin. Männän vapauttaminen aiheuttaa mahdollisen vaaratilan-
teen ponnahtaessaan äkillisesti ylös. Jäämien poistossa todettiin, että isopropanolilla
kastettu käsipaperi toimii parhaiten, koska järeämpiä, pintaa naarmuttavia puhdistusta-
poja ei voi käyttää.

6.3 Näytteen lämpökäsittelyn vertailu

Tutkimusanalytiikan katalyyttinäytteitä hehkutetaan muhveliuunissa analysointia varten
eri lämpötiloissa eri tarkoituksia varten. Raudan ja natriumin AAS-analyysiä varten näy-
tettä hehkutetaan 24 tuntia 525 °C:ssa, jolla poistetaan analyysia häiritsevä hiili. Omi-
naispinta-alan (BET) määrittystä varten näytettä hehkutetaan 560 °C:ssa 18 tuntia. Sula-
tenappien valmistusta varten näytettä hehkutetaan 24 tuntia 600 °C:ssa näytekompo-
nenttien hapetuksen varmistamiseksi.

Vertailu tehtiin kyseisillä 525 °C:n, 560 °C:n ja 600 °C:n hehkutuksilla, hehkuttamatto-
malla näytteellä sekä sulatenapilla (kuva 16) tarkoituksena selvittää sopivin esikäsittely
menetelmää varten. Samalla haluttiin selvittää, haihtuuko natriumia korkeammassa läm-
pötiloissa, etenkin sulatenappien valmistuksessa.



Kuva 16. Fluxana Vitriox Electric -sulatelaitteella valmistettuja sulatenappeja.

Vertailuun valittiin kolme eri näytettä (näytteet 1, 2 ja 3) ja hehkutusaikana käytettiin 24 tuntia. Jokaisesta näytteestä valmistettiin kaikissa lämpötiloissa käsittelemällä kaksi rinnakkaista puristenäytettä ja 600 °C:ssa hehkutetuista näytteistä valmistettiin lisäksi kaksi rinnakkaista sulatenäytettä. Ennen muhveliuniin laittoa platinamaljoja näytteineen kuumennettiin bunsenpolttimen päällä varmistaen, että näytteiden pesu prosessista poiston jälkeen on ollut riittävä eivätkä näytteet syty palamaan uunissa. Uunissa näytteet hehkutettiin platinamaljoissa niin, että samaa näytettä punnittiin kahteen maljaan noin 12 g/malja. 12 g valittiin, koska aikaisemmin XR-laboratoriossa on testattu, että tällä määrällä saavutetaan hyvä toistettavuus hehkutushäviölle. Liian suuri näytemäärä estää näytteen tasaisen hehkutuksen. Hehkutuksen jälkeen näytteet molemmista maljoista siirrettiin samaan agaattikuulamylyyn ja jauhettiin (2 min, 600 rpm). Tästä näytejauheesta punnittiin 2 kertaa noin 5,000 grammaa rinnakkaisiksi puristenäytteiksi (puriste-ohjelma 3).

Sulateresepti on Fluxanan suosittelu ja Fluxana on käyttänyt samaa reseptiä XR-laboratoriolle valmistamissa kalibrointinäytteissä. Sulatenapit valmistettiin punnitsemalla 0,5000 grammaa 600 °C:ssa hehkutettua ja jauhettua näytettä punnituslaivaan. Näyte kuivattiin 105 °C:ssa vähintään 2 tunnin ajan ennen punnitusta. Samaa punnituslaivaan punnittiin 1,0000 g strontiumnitraattia hapettimeksi ja 2,0000 g 66-prosenttista litiumtetrafluoroboraattia johon näyte liukenee sulatenapin valmistuksen aikana korkeassa lämpötilassa. Nämä sekoitettiin huolella keskenään ja siirrettiin platinaupokkaaseen. Upokas

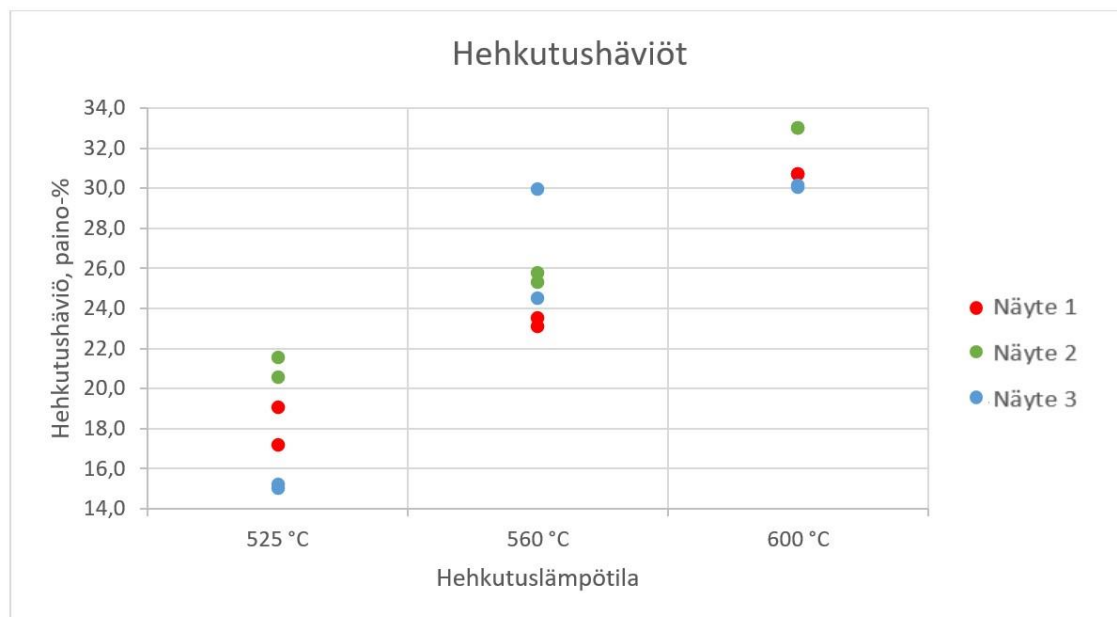
laitettiin muhveliuuniin 800 °C:seen 12 minuutiksi. Upokkaan jäädyttyä näytemassan päälle punnittiin 7,0000 g litiumtetraboraattia, jonka päälle laitettiin 5 pisaraa ammoniumjodidia estämään sulatteen tarttumista upokkaaseen. Seuraavaksi upokas asetettiin Fluxanan Vitriox Electric-sulatelaitteeseen (kuva 17). Laitteen ohjelmaksi asetettiin 1250 °C ja 12 minuuttia. Sulatenäytteen muotti oli halkaisijaltaan 40 mm.



Kuva 17. Vasemmalla Fluxana Vitriox Electric -sulatelaite. Oikealla platinaupokkaat ja -muotit.

6.3.1 Hehkutushäviöt

Tässä työssä selvitettiin näytteiden hehkutushäviöt eri lämpötiloissa punnitsemalla platinamalja ja näyte ennen ja jälkeen hehkutuksen. Tarkoituksena oli lähinnä selvittää rinnakkaishehkutusten välisiä eroja ja samalla lämpötilan vaikutusta hehkutushäviöön. Kuitenkaan raudan ja natriumin FAAS-analyysin yhteydessä häviötä ei mitata. Kuvassa 18 on esitetty näytteiden hehkutushäviöt rinnakkaishehkutuksineen.



Kuva 18. Näytteiden 1, 2 ja 3 hehkutushäviöt eri lämpötiloissa.

Lämpötilan kasvaessa rinnakkaishehcutusten painoprosenttihäviöiden erot pienenevät huomattavasti. Näytteiden väliset hehcutushäviöt pysyivät samassa järjestyksessä lukuun ottamatta näyte 3:a. Kyseisen näytteen rinnakkaiset hehcutushäviöt 560 °C:ssa erosivat toisistaan huomattavan paljon. Punnitusten välissä ei havaittu näytteiden roiskumista tai kaatumista. Selvästi paras toistettavuus hehcutushäviöille saatiin 600 °C:ssa.

6.3.2 Jäännöshiili ja -rikki

Näytteen rikki- ja hiilipitoisuus ovat tärkeitä tekijöitä sekä puriste- että sulatenäytteitä analysoitaessa. Puristenäytteitä analysoitaessa XRF-tekniikalla, rikki- ja hiilipitoisuudet mitataan usein erikseen rikki-hiili -analysointorilla ja tulokset syötetään XRF-laskentaan, jolloin tuloksista saadaan luotettavampia. Sulatenäytteitä valmistettaessa hiiltä ei saisi näytteissä olla lainkaan. Hiili saattaa edesauttaa kuplien muodostumista sulatenäytteen sisään [13, s. 26]. Taulukkoon 4 on koottu näytteiden 1, 2 ja 3 rikki- ja hiilipitoisuudet hehcuttamattomina ja eri lämpökäsittelyillä. Hiili on haihtunut näytteistä käytännössä lähes kokonaan jo 525 °C:ssa ja rikkiä on 600 °C hehcutuksen jälkeen enää hyvin vähän.

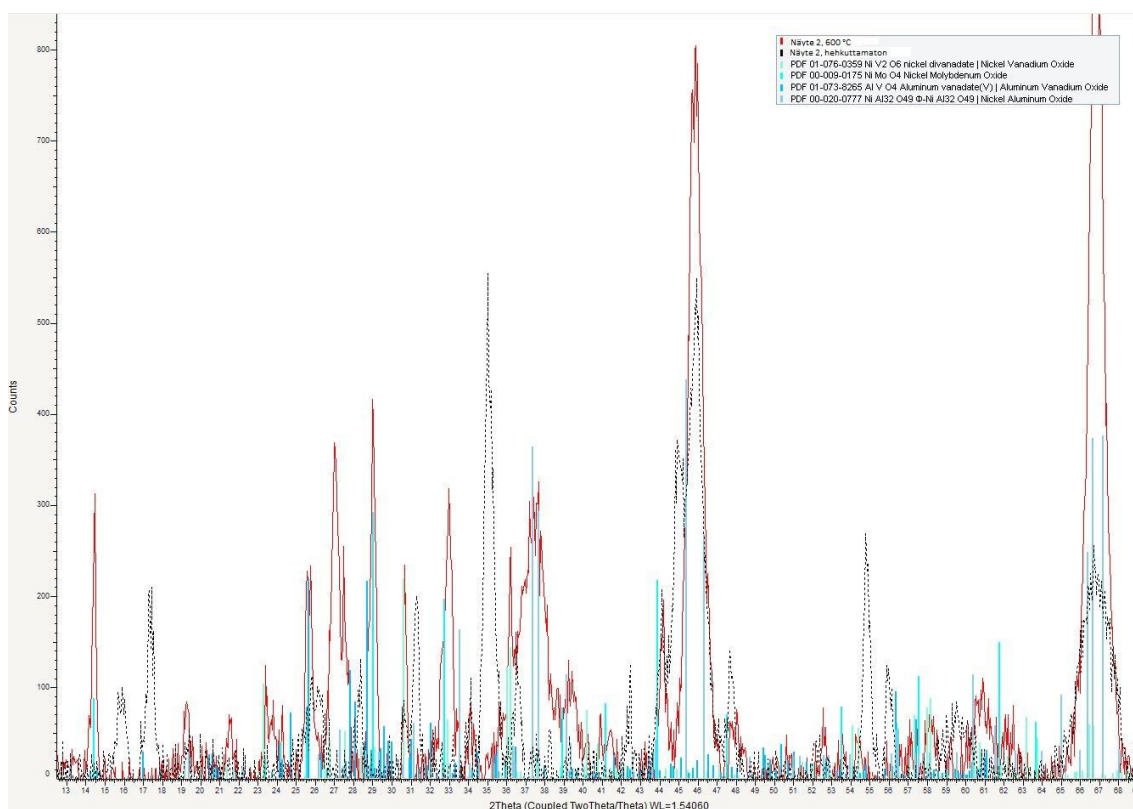
Taulukko 4. Näytteiden 1, 2 ja 3 rikki- ja hiilipitoisuudet (paino-%) lämpökäsittelyillä ja ilman lämpökäsittelyä. Mittausepävarmuudet: Rikki 5 % välillä 0,002–45 paino-%, hiili 40% välillä 0,007–2 paino-%, hiili 3 % välillä 2–75 paino-%.

	Näyte 1		Näyte 2		Näyte 3	
	S	C	S	C	S	C
Hehkuttamaton	10,0	21,4	9,4	25,3	11,6	18,1
525 °C	7,3	0,0	7,1	0,0	8,1	0,1
560 °C	3,9	0,0	4,5	0,0	3,6	0,0
600 °C	0,1	0,0	0,4	0,0	0,1	0,0

6.4 Röntgenkristallografia (XRD)

XRF-analytiikassa on hyödyllistä tietää, minkälaisina yhdisteinä alkuaineet esiintyvät näytteissä. Mineraloginen efekti liittyy saman alkueineen erilaisiin mineralogisiin koostumuksiin näytteessä, kuten hapetuslukuun ja kiderakenteisiin. Tämä voi olla ongelma puristenäytteiden kohdalla, koska niissä alkuainetta voi esiintyä eri mineralogisina koostumuksina vaikuttaen saatuihin mittaustuloksiin etenkin kevyiden alkuaineiden osalta [16]. Sulatenäytteiden valmistusta varten alkuaineiden tulee olla oksideina [13, s. 24], joten asia varmistettiin röntgenkristallografiamittauksilla (XRD). Toisin kuin XRF:llä, XRD:llä voidaan tutkia näytteen molekyylien kolmiulotteista rakennetta ja kiderakenteen faaseja. Näin saadaan tietoa näytteessä olevista yhdisteistä vertaamalla saatua spektriä tunnettujen spektrien tietokantaan. [17; 18.]

Kuvassa 19 on havainnollistamisen vuoksi verrattu hehkuttamattoman ja 600 °C:ssa hehkutetun näytteen XRD-spektrejä. Kuvasta voidaan nähdä, kuinka 600 °C:ssa hehkutetussa näytteessä (punainen spektri) katalyytin pääkomponentit nikkeli, vanadiini, molybdeeni ja alumiini ovat hapettuneissa muodoissa (pylväät sinisen sävyissä). Mustalla katkoviivalla esitetty hehkuttamattoman näytteen spektristä nämä oksidipiikit puuttuvat. Hehkuttamattomissa näytteissä osa metalleista on sulfideina. Sulfidit eivät liukene bo-raattiin sulattaessa ja ne tuhoavat platinaupokkaita [13, s. 11 ja 32]. XRD-analyyseissä todettiin, että jo 525 °C:ssa hehkutetuissa näytteissä rikki oli hapettunut sulfaattiksi. Tässä mielessä 525 °C:ssa hehkutus riittäisi esikäsittelyksi sulatteita valmistettaessa, mutta kuten aiemmin todettiin 600 °C:tta tuottaa parhaan toistettavuuden hehkutushäviölle.



Kuva 19. Hehkuttamattoman ja 600 °C:ssa hehkutetun näytteen XRD-spektrit ja katalyytin pääkomponenttien oksidipiikit.

6.5 Näytteen esikäsittelyn tulokset

Puolikvantitatiivisten XRF-tulosten perusteella pyrittiin laskemaan, haihtuuko näytteestä natriumia tai rautaa eri hehkutuslämpötiloissa tai sulatenapin valmistuksessa. Rikki-hiili-analysointorilla mitatut rikin ja hiilen pitoisuudet syötettiin laskentaan tarkempien tuloksien saamiseksi. Laskennassa natrium- ja rautapitoisuuksia verrattiin suhteessa kokonaismetallipitoisuuksiin. Vaikka tulokset olivatkin puolikvantitatiivisia, niiden perusteella päädyttiin tulkintaan, että natriumia ja rautaa ei ole haihtunut millään testatuilla näytteenvalmistustavoilla. Näin ollen menetelmänkehityksessä päädyttiin käyttämään sulatetekniikkaa.

Natrium- ja rautapitoisuuksien tulokset tulevat muuttumaan verrattuna FAAS-menetelmään, koska pitoisuudet ovat konsentroituneempia korkeamman hehkutuslämpötilan

vuoksi. Näytteitä tullaan analysoimaan jonkin aikaa sekä FAAS- että XRF-menetelmällä ennen kuin siirrytään kokonaan XRF-menetelmään.

7 Kvantitatiivinen metodi sulatenapeille

Kvantitatiivisen ajo-ohjelman luontia varten edustaville näytteille tehtiin XRF-mittauksia optimaalisten mittaussparametrien löytymiseksi. Näin selvitettiin kullekin alkuaineelle so- piva putken sähkövirta ja jännite, kide, kollimaattori, filteri sekä mahdollisia piikkien pääl- lekkäisyyksiä. Taulukkoon 5 on koottu menetelmän mittaussparametreja.

Taulukko 5. Kvantitatiivisen menetelmän mittaussparametrit.

Alkuaine	Viiva	kV-mA	Filtteri	Aukko	Kide	Detektori	Pulssi-ikkuna (%)	Kulma (aste)	Aika (s)
Na	Na-KA	30-133	Ei	S4	RX35	PC	120–280	25,450	40
Mg	Mg-KA	30-133	Ei	S4	RX25	PC	120–260	38,440	60
Al	Al-KA	30-133	Ei	S4	PET	PC	100–300	144,770	10
Si	Si-KA	30-133	Ei	S4	PET	PC	110–280	109,030	40
P	P-KA	30-133	Ei	S4	Ge	PC	140–270	141,060	40
S	S-KA	30-133	Ei	S4	Ge	PC	150–300	110,720	40
K	K-KA	40-100	Ei	S4	LiF(200)	PC	130–270	136,680	40
Ca	Ca-KA	40-100	Ei	S4	LiF(200)	PC	130–270	113,120	40
V	V-KA	50-80	Ei	S2	LiF(200)	SC	100–300	76,910	20
Fe	Fe-KA	50-80	Ei	S2	LiF(200)	SC	100–300	57,500	20
Co	Co-KA	50-80	Ei	S2	LiF(200)	SC	100–300	52,770	40
Ni	Ni-KA	50-80	Ei	S2	LiF(200)	SC	100–330	48,650	20
As	As-KA	50-80	Ei	S2	LiF(200)	SC	100–300	33,980	40
Mo	Mo-KB1	50-80	Ni400	S2	LiF(200)	SC	100–300	18,060	20
Pb	Pb-LB1	50-60	Ei	S2	LiF(200)	SC	100–300	28,240	60

Tämän jälkeen taulukossa 5 luetelluilla parametreilla mitattiin näytteitä taustapisteiden määrittämistä varten. Taustapisteiden tarkka tunnistaminen parantaa piikkien sijainnin määrittämistä. Taustapisteet ja mittausajat kullekin alkuaineelle on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Taustapisteiden sijainnit ja mittausajat.

	Taustapiste 1		Taustapiste 2		Taustapiste 3	
	Kulma (aste)	Aika (s)	Kulma (aste)	Aika (s)	Kulma (aste)	Aika (s)
Na-KA	24,000	10	27,000	10	-	-
Mg-KA	41,400	15	39,600	15	35,950	15
Al-KA	147,900	5	-	-	-	-
Si-KA	111,000	10	107,350	10	-	-
P-KA	142,950	10	-	-	-	-
S-KA	108,220	20	113,220	20	-	-
K-KA	135,150	10	138,800	10	-	-
Ca-KA	112,150	10	114,600	10	-	-
V-KA	75,920	10	-	-	-	-
Fe-KA	56,820	10	58,260	10	-	-
Co-KA	52,300	10	53,480	10	-	-
Ni-KA	47,840	10	49,420	10	-	-
As-KA	33,380	10	34,580	10	-	-
Mo-KB1	17,200	10	18,660	10	-	-
Pb-KA	27,880	15	28,620	15	-	-

Menetelmässä päädyttiin käyttämään Fundamental Parameter -matriisikorjausmallia. Malli perustuu Shermanin yhtälöön, joka kuvaa näytteen koostumuksen ja analysoitavan alkuaineen intensiteetin välistä suhdetta teoreettisesti fysikaalisten vakioiden ja parametrien avulla. Malli toimii tarkasti vain, jos näytteen koko matriisi on tiedossa. Koska malli selittää kaikki matriisivaikutukset, sitä voidaan käyttää käytännössä täydellä konsentraatioalueella ja kaiken tyyppisille näytteille. [5.]

7.1 Kalibrointi

Menetelmän kalibrointia varten tilattiin tähän tarkoitukseen räätälöity kalibrointipaketti Fluxanalta. Kuvassa 20 näkyy kalibrointinäytteitä asetettuna valmiina ajoon Rigakun ZSX Primus II:lla.



Kuva 20. Kalbrintinäytteitä valmiina ajoon Rigakun ZSX Primus II -laitteessa.

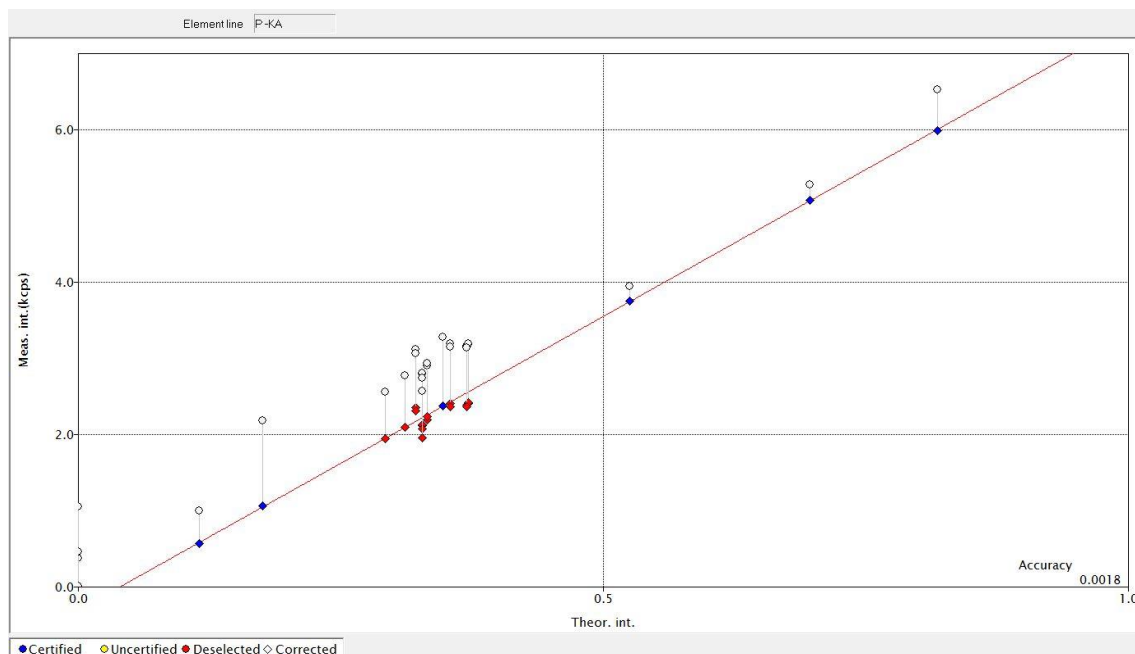
Paketin sisältämien 21 sulatenapin alkuaineet ja pitoisuudet on koottu taulukkoon 7. Nappien pitoisuudet on määritetty punnitsemalla alkuaineet oksideina ja taulukon 7 konsentraatiot ovat niiden laskennallisia arvoja.

Taulukko 7. Fluxanan valmistamien sulatestandardien alkuainepitoisuudet painoprosenteina.

Näyte	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	V	Fe	Co	Ni	As	Mo	Pb
Std1			23,8001						19,5945					13,3128	
Std2	2,9696		45,4894									7,8596			
Std3			43,9289		0,1317					0,2097	0,2391		0,0191	10,6853	
Std4			42,7347			0,7949	0,1243	4,4118	5,5984	0,6304					
Std5		0,0181	44,0553		0,2599						0,0786	3,1596		7,9906	
Std6	1,4804		41,0882	0,0932			0,0666		11,1968						0,0555
Std7			28,7185			0,6108			16,7953	0,8373		3,9298		5,3625	
Std8	0,7405		38,9562	0,1168			0,0252	0,0358	13,9961						
Std9		0,0604	52,0753		0,5215		0,0083	0,1071							0,0746
Std10			41,7426						8,3865			4,7158	0,0380		0,0369
Std11		0,0481	46,2915					0,2131	2,7992			5,5018			0,1023
Std12	2,2250		51,1782	0,0701									0,0759		0,0186
Std13	0,3695		48,2969		0,0863	1,0082				1,0483				2,6679	
Std14		0,0060	52,4447	0,0233					0,0279	0,4193			0,1136		
Std15			47,7691		0,3933	0,2010		0,0716				6,2877	0,1511		
Std16			30,0272					0,0072	22,4161	0,0070	2,3372				0,0093
Std17			46,9037	0,0047		0,4012		0,1773	0,0561					6,6431	
Std18	0,0742		47,4525			0,0400					0,7862	7,0894	0,0076		
Std19	2,6059		44,9933		0,6114				0,5622			2,3579		3,9885	
Std20			33,9957	0,0467			0,0830		19,6168		0,3945				
Std21		0,0906	49,2678					0,1416			3,3220			1,3340	

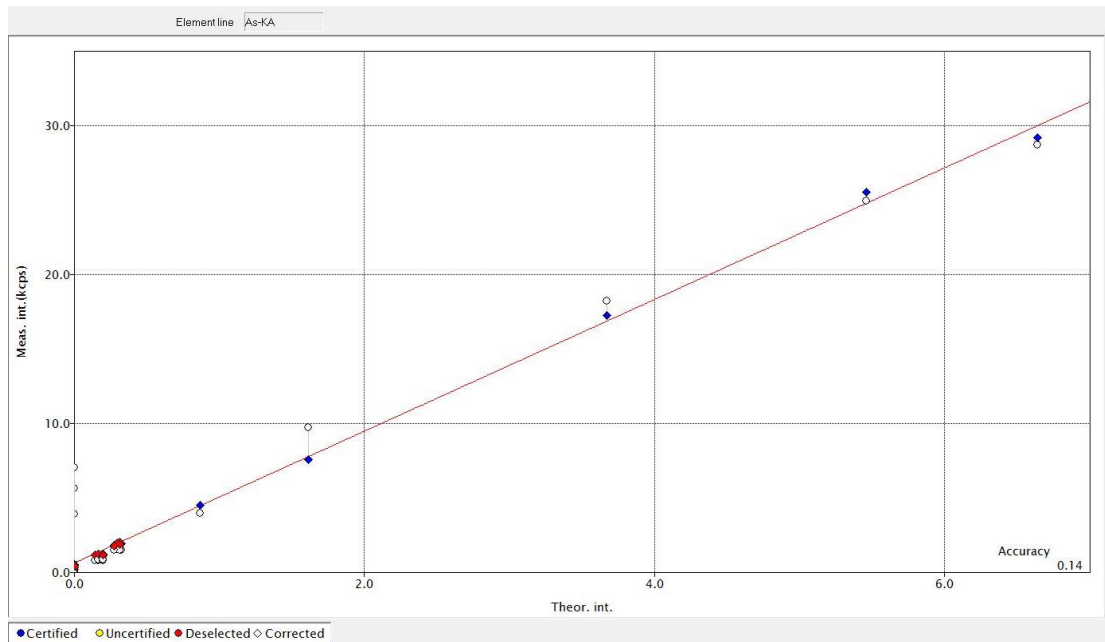
Osalla alkuaineista esiintyy piikkien päällekkäisyyttä toistensa kanssa. Tätä voidaan korjata kalibroinnin yhteydessä lisäämällä menetelmään valitut päällekkäisyydet, jolloin ohjelma laskee automaattisesti korjaukset. Tässä työssä päädyttiin tekemään korjauksia

fosforille, arseenille ja rikille. Vaikka kyseiset alkuaineet eivät olekaan tämän menetelmänkehityksen pääkomponentteja, muutokset niiden konsentraatioissa vaikuttavat muihin pitoisuuksiin, sillä tulokset lasketaan massaosuuksina. Kuvassa 21 näkyy fosforin kalibrintisuora, jolle on tehty molybdeeni-K β 1- ja alumiini-K α -korjaukset.



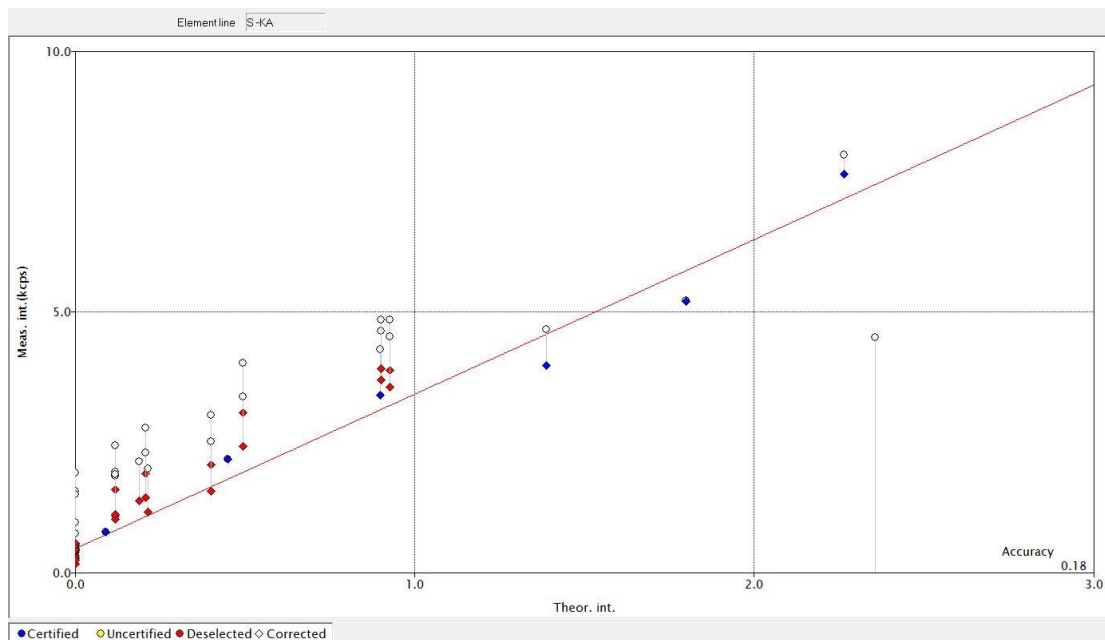
Kuva 21. P-K α kalibrintisuora. Suoralle on tehty Mo-K β 1- ja Al-K α -korjaukset. Valkoiset merkit ovat kalibrintipisteitä ennen korjausta, siniset ovat korjattuja pisteitä ja punaiset kalibroinnista poistettujen näytteiden pisteitä.

Kalibrintisuorakuivissa olevat valkoiset merkit edustavat kalibrintipisteiden sijaintia ennen korjauksia. Siniset merkit ovat kalibroinnissa mukana olevia pisteitä ja punaiset ovat natriumin ja raudan kalibrintia varten itse tehtyjen sulatenappien arvoja, jotka eivät ole mukana kalibroinnista. Niiden käytöstä päätettiin luopua, koska ne eivät asetu suorille yhtä hyvin kuin Fluxanan tekemät näytteet. Kyseisiä itsetehtyjä näytteitä päädyttiin kuitenkin käyttämään menetelmän validoinnissa rutiininäytteinä. Kuvassa 22 on esitetty arseenin kalibrintisuora. Arseenia on korjattu Pb-L β 1 piikillä.



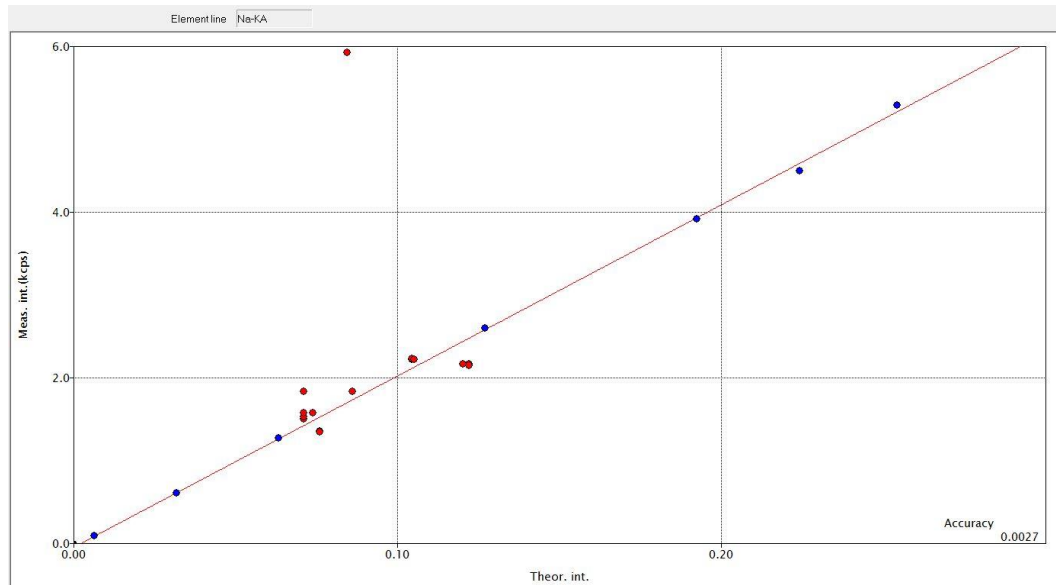
Kuva 22. As-K α kalibrintisuora. Suoralle on tehty Pb-L β 1-korjaus. Valkoiset merkit ovat kalibrointipisteitä ennen korjausta, siniset ovat korjattuja pisteitä ja punaiset kalibroinnista poistettujen näytteiden pisteitä.

Viimeisenä, rikin K α -piikille tehtiin Mo-K β 1-korjaus (kuva 23).



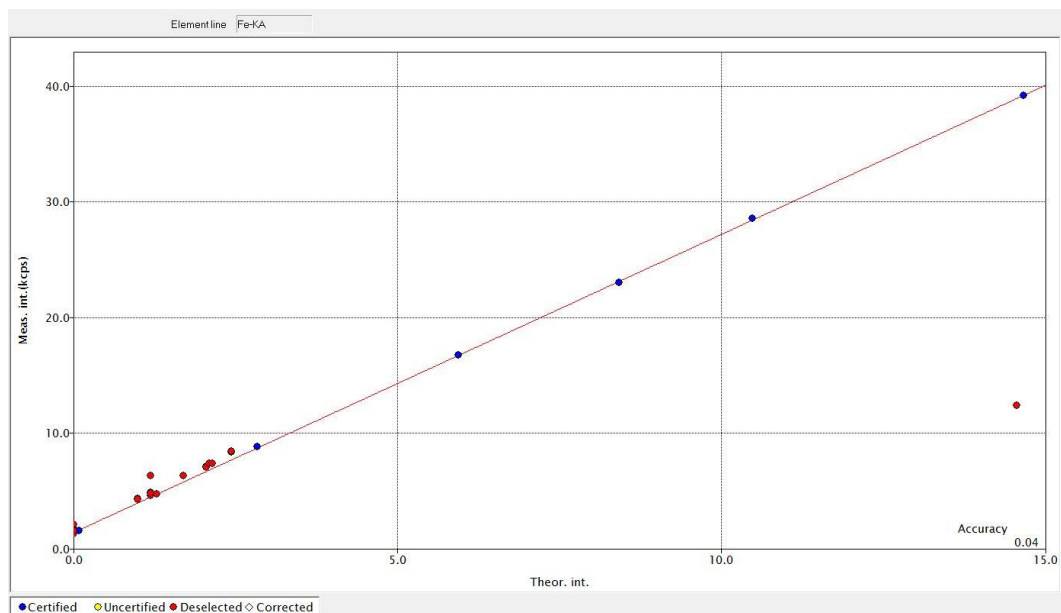
Kuva 23. S-K α kalibrintisuora. Suoralle on tehty Mo-K β 1-korjaus. Valkoiset merkit ovat kalibrointipisteitä ennen korjausta, siniset ovat korjattuja pisteitä ja punaiset kalibroinnista poistettujen näytteiden pisteitä.

Kuvassa 24 on natriumin kalibrintisuora. Standardinäytteet osuvat hyvin suoralle eikä korjauksille ollut tarvetta.



Kuva 24. Na-K α kalibrintisuora. Siniset pisteet ovat kalibroinnissa mukana olevia näytteitä ja punaiset kalibroinnista poistettuja näytteitä.

Myös raudan kalibrintisuora (kuva 25) näyttää hyvin onnistuneelta eikä korjauksia tehty.



Kuva 25. Fe-K α kalibrintisuora. Siniset pisteet ovat kalibroinnissa mukana olevia näytteitä ja punaiset kalibroinnista poistettuja näytteitä.

7.2 Drift-korjaus

Drift-korjauksen tarkoitus on pitää kalibrointi validina. Ajan myötä röntgenputken intensiteetti alenee ja detektori menettää herkkyyttä. Myös erilaiset huoltotoimenpiteet saattavat vaikuttaa laitteen herkkyyteen. Muutokset eivät ole samoja kaikille alkuaineille, joten kullekin tulee määrittää oma vertailuintensiteetti, johon vertaamalla korjaus tehdään. *Drift*-näytteen matriisilla ei ole merkitystä, vaan ainoastaan mahdollisimman pysyvä rakenne on tärkeää. Parhaiten tähän tarkoitukseen sopivat lasinapit, jotka ovat sulanapöytä stabiilimpia. [19.]

Drift-korjauksia varten valittiin neljä Fluxanan valmistamaa näytettä (taulukko 8), jotka mitattiin samana päivänä kalibrointinäytteiden kanssa, jotta myöhemmin voidaan verrata näiden välisiä intensiteettisuhteita.

Taulukko 8. Eri alkuaineille valitut *drift*-korjaus-näytteet.

Alkuainepiikki	Drift-näyte
Na-KA	FLX-L2
Mg-KA	FLX-Z1
Al-KA	FLX-L2
Si-KA	FLX-O10
P-KA	FLX-Z1
S-KA	FLX-Z1
K-KA	FLX-Z1
Ca-KA	FLX-L2
V-KA	FLX-L2
Fe-KA	FLX-L2
Co-KA	FLX-L2
Ni-KA	FLX-L2
As-KA	FLX-L2
Mo-KB1	FLX-L2
Pb-LB1	FLX-L2

8 Validointi

Menetelmän validoinnissa käytettiin MUKit-ohjelmaa (*Measurement Uncertainty Kit*). Ohjelma on erityisesti laboratorioille suunnattu työkalu mittausepävarmuuden arviointiin.

MUkit-ohjelman laskenta perustuu Nordtest TR 537 -raporttiin [20]. Lisäksi verrattiin FAAS-menetelmällä ja uudella XRF-menetelmällä saatuja natrium- ja rautapitoisuustuloksia kahdeksasta eri katalyyttinäytteestä parittaisella kahden otoksen t-testillä. Lopuksi XRF-menetelmälle laskettiin toistettavuus r natriumille ja raudalle. Tässä vaiheessa tulee huomioida, että validoinnissa käytettyjen näytteiden pitoisuusalue oli natriumille noin 0,7–1,4 paino-% ja raudalle noin 0,08–0,24 paino-%.

8.1 Mittausepävarmuuden arviointi (MUkit)

Mittausepävarmuuden arviointia varten valmistettiin 20:stä näytteestä, kustakin kaksi rinnakkaista sulatenappia rutiininäytteiksi ja kolmesta näytteestä sulatenapit kontrollinäytteiksi. Sulatteet valmistettiin samalla Fluxanan reseptillä kuten edellä. Kontrollinäytteet valmistettiin katalyyttijauheista, jotka oli 600 °C:n hehkutuksen jälkeen seulottu 75 µm:n seulalla mahdollisten epäpuhtauksien poistamiseksi. Rutiininäytteet mitattiin kerran ja kontrollinäytteet 1, 2 ja 3 mitattiin 24, 25 ja 22 kertaa uudella XRF-ajo-ohjelmalla. MUkit-ohjelmassa mittausepävarmuuden arviointi alkoi rutiininäytteiden ja kontrollinäytteiden tulosten syötöllä laboratorion sisäisen uusittavuuden, $u(R_w)$, määrittämiseksi. Tässä vaiheessa kontrollinäytteiden osalta MUkit-ohjelmaan voitiin syöttää vain yhden kontrollinäytteen tulokset (kontrollinäyte 1).

Menetelmän ja laboratorion harhan, $u(bias)$, arviointia varten MUkit-ohjelmassa valittiin käytettäväksi sertifioituja vertailumateriaaleja. Koska käytössä ei ollut virallisia sertifioituja vertailunäytteitä, kaikki kolme kontrollinäytettä (<75 µm:n jauheena) lähetettiin kolmeen ulkopuoliseen laboratorioon analysoitavaksi. Kontrollinäytteille laskettiin natrium- ja rautapitoisuudet kolmen laboratorion keskiarvoilla. Standardiepävarmuudeksi natriumille ja raudalle annettiin 5 % ulkopuolisten laboratorioiden ilmoittamien mittausepävarmuuksien perusteella. Tällä tavoin kontrollinäytteitä voitiin käyttää sertifioitujen vertailunäytteiden sijasta.

Edellisten tietojen perusteella MUkit-ohjelma laski yhdistetyn standardiepävarmuuden, u_c , yhtälöllä

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \quad (3)$$

ja laajennetun epävarmuuden (95 %:n luottamustasolla), U , yhtälöllä

$$U = 2 \times u_c. \quad (4)$$

MUkit-ohjelmalla lasketut natriumin mittausepävarmuus tulokset on esitetty taulukossa 9. Laboratorion sisäiseksi uusittavuudeksi, $u(R_w)$, natriumille saatiin 0,88 % ja laajennetuksi mittausepävarmuudeksi 13 % (95 %:n luottamustasolla). Natriumin Nordtest-raportti on esitetty liitteessä 1.

Taulukko 9. MUkit-ohjelmalla lasketut natriumin mittausepävarmuustulokset.

Concentration range (wt-%)	Reproducibility method	u (Rw)	Bias method	u (bias)	Combined uncertainty	Expanded uncertainty
0,75-1,35	Control sample and routine sample replicates	0,88 %	Certified reference material / Control Sample	6,08 %	6,15 %	13 %

Taulukossa 10 näkyy vastaavasti raudan mittausepävarmuustulokset. Raudalle laboratorion sisäiseksi uusittavuudeksi saatiin 1,18 % ja laajennetuksi mittausepävarmuudeksi 13 % (95 %:n luottamustasolla). Raudan Nordtest-raportti on esitetty liitteessä 2.

Taulukko 10. MUkit-ohjelmalla lasketut raudan mittausepävarmuustulokset

Concentration range (wt-%)	Reproducibility method	u (Rw)	Bias method	u (bias)	Combined uncertainty	Expanded uncertainty
0,08-0,24	Control sample and routine sample replicates	1,18 %	Certified reference material / Control Sample	6,29 %	6,40 %	13 %

8.2 XRF- ja FAAS-menetelmän vertailu

XRF- ja FAAS-menetelmää verrattiin keskenään natriumin ja raudan osalta kahdeksalla näytteellä, jotka olivat MUkit-laskennassa mukana rutiininäytteinä. FAAS-analyysien

suorittajalle annettiin näytejauheet samoista hehkutus- ja jauhatuseristä, joista XRF-rutiininäytteet valmistettiin. Koska XRF-rutiininäytteistä oli tehty rinnakkaiset näytteet, käytettiin vertailussa näiden tulosten keskiarvoa. Menetelmiä verrattiin Microsoft Excelin analyysityökalulla tehden parittainen kahden otoksen t-testi. Taulukossa 11 on esitetty molempien menetelmien natriumpitoisuuksien tulokset. T-testillä saatu kaksisuuntainen P-arvo oli 0,579431. Tämä tarkoittaa sitä, että koska P-arvo oli suurempi kuin 0,05 (0,05 tulee 95 %:n luottamustasosta), voitiin todeta, että keskiarvot eivät eroa tilastollisesti merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla natriumin osalta. Mittaustuloksien erojen keskiarvo oli 0,022 paino-% ja tuloserojen suunnat vaihtelivat näytteiden välillä. Suurin pitoisuusero oli 0,178 paino-%.

Taulukko 11. Natriumpitoisuuksien vertailua FAAS- ja XRF-menetelmillä.

Näyte	Na (paino-%)		
	FAAS	XRF	Ero
1	1,239	1,282	-0,043
2	0,840	0,897	-0,056
3	1,436	1,258	0,178
4	1,020	1,076	-0,056
5	0,897	0,789	0,108
6	1,233	1,296	-0,063
7	1,414	1,259	0,155
8	0,874	0,924	-0,049
Keskiarvo			0,022

Raudalle mitatut pitoisuudet on koottu taulukkoon 12. T-testillä saatu P-arvo raudan osalta oli 0,000426. Koska P-arvo oli pienempi kuin 0,05, todettiin, että menetelmien keskiarvot eroavat tilastollisesti merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla raudan osalta. Jokaisen näytteen kohdalla XRF-menetelmällä saadut tulokset olivat suurempia kuin FAAS-tulokset. Erojen keskiarvo oli -0,012 paino-% suurimman eron ollessa 0,019 paino-%.

Taulukko 12. Rautapitoisuuksien vertailua FAAS- ja XRF-menetelmillä.

Näyte	Fe (paino-%)		
	FAAS	XRF	Ero
1	0,166	0,180	-0,014
2	0,094	0,102	-0,008
3	0,162	0,179	-0,017
4	0,136	0,154	-0,019
5	0,079	0,090	-0,011
6	0,192	0,209	-0,016
7	0,158	0,169	-0,011
8	0,102	0,104	-0,002
Keskiarvo			-0,012

8.3 Toistettavuus

Menetelmän toistettavuus laskettiin rinnakkaisnäytteiden avulla. Näytteinä käytettiin samoja rutiinirinnakkaisia kuin mittausepävarmuuden laskennassa. Toistettavuus laskettiin yhtälöllä

$$r = s_r \times t \times \sqrt{2}, \quad (5)$$

jossa s_r on testisarjan toistettavuuden keskihajonta ja t on kerroin 95 %:n luottamustasolla (tässä 2,04). Menetelmän toistettavuudeksi 95 %:n luottamustasolla natriumille saatiin $\pm 0,014$ paino-% pitoisuusalueella 0,7–1,4 paino-% ja raudalle $\pm 0,003$ paino-% pitoisuusalueella 0,08–0,24 paino-%.

9 Johtopäätökset

Työn tavoitteena oli kehittää ja validoida XRF-menetelmä natrium- ja rautapitoisuuksien määrittämiseen käytetystä katalyyttistä FAAS-menetelmän sijalle. Tavoitteena oli myös toteuttaa uusien sulate- ja puristelaitteiden käyttöönottoa ja optimoida uuden puristelaitteen käyttöä näytteiden valmistuksessa.

Puristolaitteen optimoinnissa todettiin, että näytemäärien 5 g, 6 g ja 7 g välillä ei ollut eroa natriumin tai raudan $K\alpha$ -piikin intensiteettiin. Vastaavien intensiteettipeakkien todettiin kasvavan hieman puristusvoimaa kasvatettaessa. Katalyytin jauhatuksessa todettiin, että 15 minuutin jauhatuksella näytteelle saadaan hieman korkeammat intensiteetit samoilla piikeillä verrattuna 2 minuutin jauhatusaikaan. Ajan säästämiseksi päädyttiin jatkamaan ennen käytetyllä 2 minuutin jauhatusajalla.

Menetelmänkehityksessä päädyttiin käyttämään sulatemenetelmää, koska puolikvantiitatiivisten mittausten perusteella todettiin, että rautaa ja natriumia ei haihdu näytteestä ainakaan merkittäviä määriä. XRD-mittauksilla pystyttiin todentamaan, että näytteen komponentit ovat hapettuneet 600 °C:ssa hehkutettaessa, mikä on välttämätöntä sulatnäytteiden valmistuksessa. Sulatemenetelmä on myös luotettavampi puristemenetelmään verrattuna.

Uuden menetelmän laajennettu mittausepävarmuus 95 %:n luottamustasolla natriumille ja raudalle laskettiin MUKit-ohjelmalla käyttäen rutiinirinnakkais-, kontrolli- ja vertailunäytteiden mittaustuloksia. Laajennetuksi mittausepävarmuudeksi 95 %:n luottamustasolla natriumille saatiin 13 % pitoisuusalueella 0,7–1,4 paino-% ja raudalle 13 % pitoisuusalueella 0,08–0,24 paino-%. Tuloksia voidaan pitää erittäin hyvinä. Kontrolli- ja vertailunäytteiden kohdalla tulee kuitenkin huomioida, että samaa sulatetta mitattiin moneen kertaan, jolloin epävarmuus niiden osalta kohdistuu lähinnä XRF-laitteen toimintaan. Tulevaisuudessa ajan salliessa yhdestä katalyyttinäyte-erästä voisi tehdä esimerkiksi kymmenen erillistä sulatnäytettä ja käyttää jokaisen sulatteen mittaustulosta epävarmuuslaskennassa. Näin kontrolli- ja vertailunäytteiden osalta epävarmuuteen tulisi enemmän muuttujia, kuten näytteen jauhatus, näytejauheen sekoitus, näytteen punnitus ja sulatnapin valmistus.

FAAS- ja XRF-menetelmien keskiarvoja verrattiin parittaisella kahden otoksen t-testillä. Natriumpitoisuuksien keskiarvot eivät eronneet tilastollisesti merkitsevästi 95 %:n luottamustasolla menetelmien kesken, kun taas rautapitoisuuksien keskiarvot erosivat. Kaikki XRF-menetelmällä saadut rautapitoisuudet olivat FAAS-tuloksia suurempia, keskimäärin 0,012 paino-%.

XRF-menetelmälle laskettiin toistettavuudeksi 95 %:n luottamustasolla natriumille $\pm 0,014$ paino-% pitoisuusalueella 0,7–1,4 paino-% ja raudalle $\pm 0,003$ paino-% pitoisuusalueella 0,08–0,24 paino-%.

Tulevaisuudessa myös FAAS-analyyseissä tullaan mittaamaan hehkutushäviöitä ja tarkoituksena on siirtyä raportointiin, jossa tulokset ilmoitetaan myös pitoisuutena alkupe-
räisessä, hehkuttamattomassa näytteessä. Tämä mahdollistaa tarkemman vertailun menetelmien välillä.

XRF-sulatemenetelmien validoinnissa voisi tulevaisuudessa tutustua sisäisten standardien käytön mahdollisuuteen, joka voisi edesauttaa analyyttien mahdollisen haihtumisen tutkimista. Olisi myös hyödyllistä selvittää, olisiko sertifioitujen vertailunäytteiden valmistus mahdollista yhteistyössä ulkopuolisten toimijoiden kanssa.

Lähteet

- 1 In house F-AAS -menetelmä. Yrityksen sisäinen dokumentti. Neste Oyj.
- 2 Tietoa meistä, juuremme. Verkkoaineisto. Neste Oyj.
<<https://www.neste.com/fi/konserni/tietoa-meist%C3%A4/juuremme>>. Luettu 24.10.2018.
- 3 Tietoa meistä, Porvoon laitokset. Verkkoaineisto. Neste Oyj.
<<https://www.neste.com/fi/konserni/tietoa-meist%C3%A4/tuotanto/jalostamot-suomessa/porvoo>>. Luettu 24.10.2018.
- 4 Luger, Peter. 2011. Modern X-ray Analysis on Single Crystals. E-kirja. De Gruyter.
- 5 Bouwer, Peter. 2010. Theory of XRF: Getting acquainted with the principles. Almelo: Panalytical B.V.
- 6 Yousif, Mahmoud. 2014. The electromagnetic radiation mechanism. International journal of fundamental physical sciences. Vol. 4, No 3, s. 72–79.
- 7 Marguâi, Eva; Grieken, Renâe & Van Grieken, Rene. 2013. X-ray fluorescence spectrometry and related technigues: An Introduction. E-kirja. Momentum Press.
- 8 X-ray Fluorescence (XRF). Verkkoaineisto. Amptek Inc.
<<https://www.tau.ac.il/~lab3/XRF/xrf.pdf>>. Luettu 17.10.2018.
- 9 Schlotz, Reinhold & Uhling, Stefan. 2006. Introduction to X-ray fluorescence (XRF). Karlsruhe: Bruker AXS.
- 10 Tube-above wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer. Verkkoaineisto. Rigaku. <<https://www.rigaku.com/en/products/xrf/primus2>>. Luettu 16.10.2018.
- 11 How does X-ray fluorescence (XRF) work? Verkkoaineisto. Bruker.
<<https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/what-is-xrf.html>>. Luettu 16.10.2018.

- 12 Crystals for X-ray spectrometry. Verkkoaineisto. Saint-Gobain. <<https://www.crystals.saint-gobain.com/sites/imdf.crystals.com/files/documents/crystals-for-xray-spectroscopy.pdf>>. Luettu 16.10.2018.
- 13 Willis, James. 2010. XRF sample preparation: Glass beads by borate fusion. Almelo: Panalytical B.V.
- 14 Schramm, Rainer. 2016. X-ray fluorescence analysis: Practical and easy. Bedburg-Hau: Fluxana.
- 15 Takahashi, Gakuto. 2015. Sample preparation for X-ray fluorescence analysis. Rigaku journal. Vol. 129, No. 1, s. 26–30.
- 16 H. Z. Shan; S. J. Zhuo; Shen R. X. & Sheng C. 2008. Mineralogical effect correction in wavelength dispersive X-ray fluorescence analysis of pressed powder pellets. Elsevier journal. Spectrochimica Acta part B 63, s. 612–616.
- 17 Yerly, Raphael. 2015. Better together: XRF and XRD. Verkkoaineisto. Thermo Fisher. <<https://www.thermofisher.com/blog/mining/better-together-xrf-and-xrd/>>. Luettu 29.10.2018.
- 18 X-ray diffraction. Verkkoaineisto. Rigaku. <<https://www.rigaku.com/en/techniques/xrd>>. Luettu 29.10.2018.
- 19 Drift monitors. Verkkoaineisto. Fluxana. <<https://www.fluxana.com/reference-material/drift-monitor>>. Luettu 18.10.2018.
- 20 Mittausepavarmuushjelmisto (MUKit). Verkkoaineisto. Suomen ympäristökeskus. <http://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut/Laatu_ja_laboratoriopalvelut/Kalibrointipalvelut_ja_sopimuslaboratorio/MUKit_mittausepavarmuushjelma>. Luettu 8.11.2018.

Natriumin Nordtest-raportti

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	XRF fused bead Na	28.11.2018																																								
1	Specify Measurand	Analyte measured: Na Concentration range: 0,75 - 1,35 wt-% Matrix: Catalyst Analysis method: WDXRF																																									
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Period of measurements: 4.10.2018 - 11.10.2018 Number of control samples: 24 Average concentration: 0,756375 wt-% Standard deviation, s_{Rw} : 0,68 % B: Routine replicate samples : Number of routine replicate samples: 20 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 0,789 - 1,328 wt-% Standard deviation estimate from range, s_r : 0,56 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 0,88 \%$																																									
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, $N : 3$ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref i}$</td> <td>0,78 wt-%</td> <td>0,86 wt-%</td> <td>1,18 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$</td> <td>5,00 %</td> <td>5,00 %</td> <td>5,00 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>0,756375 wt-%</td> <td>0,844120 wt-%</td> <td>1,122955 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td> <td>0,68 %</td> <td>0,65 %</td> <td>0,53 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>24</td> <td>25</td> <td>22</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$</td> <td>-3,03 %</td> <td>-1,85 %</td> <td>-4,83 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>4.10.2018 - 11.10.2018</td> <td>4.10.2018 - 11.10.2018</td> <td>4.10.2018 - 11.10.2018</td> </tr> <tr> <td>Matrix</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref i})}{N} = 5,00 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 3,46 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 6,08 \%$		i	1	2	3	Certified concentration, $c_{ref i}$	0,78 wt-%	0,86 wt-%	1,18 wt-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	5,00 %	5,00 %	5,00 %	Measured concentration, c_i	0,756375 wt-%	0,844120 wt-%	1,122955 wt-%	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,68 %	0,65 %	0,53 %	Number of Measurements, n_i	24	25	22	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-3,03 %	-1,85 %	-4,83 %	Period of measurements	4.10.2018 - 11.10.2018	4.10.2018 - 11.10.2018	4.10.2018 - 11.10.2018	Matrix				Additional information			
i	1	2	3																																								
Certified concentration, $c_{ref i}$	0,78 wt-%	0,86 wt-%	1,18 wt-%																																								
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	5,00 %	5,00 %	5,00 %																																								
Measured concentration, c_i	0,756375 wt-%	0,844120 wt-%	1,122955 wt-%																																								
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,68 %	0,65 %	0,53 %																																								
Number of Measurements, n_i	24	25	22																																								
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	-3,03 %	-1,85 %	-4,83 %																																								
Period of measurements	4.10.2018 - 11.10.2018	4.10.2018 - 11.10.2018	4.10.2018 - 11.10.2018																																								
Matrix																																											
Additional information																																											
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,88 \%$ $u(bias) = 6,08 \%$																																									
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 6,15 \%$																																									
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 13 \%$																																									

Raudan Nordtest-raportti

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	XRF fused bead Fe	28.11.2018																																								
1	Specify Measurand	Analyte measured: Fe Concentration range: 0,08 - 0,24 wt-% Matrix: Catalyst Analysis method: WDXRF																																									
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Period of measurements: 4.10.2018 - 11.10.2018 Number of control samples: 24 Average concentration: 0,095292 wt-% Standard deviation, S_{Rw} : 0,65 % B: Routine replicate samples : Period of measurements: 4.10.2018 - 11.10.2018 Number of routine replicate samples: 20 Number of parallel measurements: 2 Concentration range: 0,0895 - 0,2385 wt-% Standard deviation estimate from range, S_r : 0,98 % $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 1,18 \%$																																									
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 3 <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>i</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref i}$</td> <td>0,1 wt-%</td> <td>0,1 wt-%</td> <td>0,16 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$</td> <td>5,00 %</td> <td>5,00 %</td> <td>5,00 %</td> </tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td> <td>0,095292 wt-%</td> <td>0,104640 wt-%</td> <td>0,160045 wt-%</td> </tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td> <td>0,65 %</td> <td>0,61 %</td> <td>0,41 %</td> </tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td> <td>24</td> <td>25</td> <td>22</td> </tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}}, 100\%$</td> <td>-4,71 %</td> <td>4,64 %</td> <td>0,03 %</td> </tr> <tr> <td>Period of measurements</td> <td>4.10.2018 - 11.10.2018</td> <td>4.10.2018 - 11.10.2018</td> <td>4.10.2018 - 11.10.2018</td> </tr> <tr> <td>Matrix</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Additional information</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref i})}{N} = 5,00 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 3,82 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 6,29 \%$		i	1	2	3	Certified concentration, $c_{ref i}$	0,1 wt-%	0,1 wt-%	0,16 wt-%	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	5,00 %	5,00 %	5,00 %	Measured concentration, c_i	0,095292 wt-%	0,104640 wt-%	0,160045 wt-%	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,65 %	0,61 %	0,41 %	Number of Measurements, n_i	24	25	22	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}}, 100\%$	-4,71 %	4,64 %	0,03 %	Period of measurements	4.10.2018 - 11.10.2018	4.10.2018 - 11.10.2018	4.10.2018 - 11.10.2018	Matrix				Additional information			
i	1	2	3																																								
Certified concentration, $c_{ref i}$	0,1 wt-%	0,1 wt-%	0,16 wt-%																																								
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	5,00 %	5,00 %	5,00 %																																								
Measured concentration, c_i	0,095292 wt-%	0,104640 wt-%	0,160045 wt-%																																								
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,65 %	0,61 %	0,41 %																																								
Number of Measurements, n_i	24	25	22																																								
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}}, 100\%$	-4,71 %	4,64 %	0,03 %																																								
Period of measurements	4.10.2018 - 11.10.2018	4.10.2018 - 11.10.2018	4.10.2018 - 11.10.2018																																								
Matrix																																											
Additional information																																											
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 1,18 \%$ $u(bias) = 6,29 \%$																																									
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 6,40 \%$																																									
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 13 \%$																																									