

MAANÄYTTEEN KOSTEUDEN VAIKUTUS XRF-KENTTÄLAITTEEN TULOKSIIN

Esimerkkitapauksena Hälvälän ampumarata

LAHDEN AMMATTIKORKEAKOULU
Ympäristötekniikan koulutusohjelma
Ympäristötekniikan suuntautumisvaihtoehto
Opinnäytetyö
31.5.2006
Inka Ruotsalainen

Lahden ammattikorkeakoulu
Tekniikan laitos
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

RUOTSALAINEN, INKA: Maanäytteen kosteuden vaikutus XRF-kenttälaitteen tuloksiin
Esimerkkitapauksena Hälvälän ampumarata

Ympäristötekniikan opinnäytetyö, 26 sivua, 1 liitesivu

Kevät 2006

TIIVISTELMÄ

Tämä opinnäytetyö käsittelee kosteuden vaikutusta XRF-kenttälaitteella maanäyteistä mitattuihin tuloksiin. Maanäytteet kerättiin Hollolassa Hälvälän ampumaradalta, jossa suoritettiin myös kenttämittaukset. Laboratoriokokeet tehtiin Lahden ammattikorkeakoulun Tekniikan laitoksen kemian laboratoriossa.

Maanäytteen kosteuden vaikutusta XRF-kenttälaitteen tuloksiin tutkittiin kenttä- ja laboratoriomittausten avulla. Laboratoriossa tehtiin testisarjat kuivatulla kukkamullalla kolmella eri lyijy- ja sinkkipitoisuudella ja 11 eri kosteusprosentilla. Maanäytteistä saatuja mittaustuloksia kentältä ja laboratoriosta ennen ja jälkeen kuivaamisen ja silmämääräisen homogoinnin jälkeen verrattiin testisarjojen perusteella saatuihin tuloksiin.

Tutkimuksen perusteella kosteudella ja homogoinnilla on merkitystä XRF-kenttälaitteen tuloksiin. Maanäytteiden analysoinnin mukaan näytteen lyijypitoisuus vaihteli huomattavasti tutkimuksen eri vaiheissa. Yleinen oletus oli, että kosteasta maasta saataisi pienempi pitoisuus kuin kuivatusta, mutta kuivaamisen jälkeen lyijypitoisuus laski riippumatta näytteen alkuperäisestä kosteudesta. Myös silmämääräisen homogoinnin jälkeen pitoisuustaso oli useimmiten pienempi kuin ennen kuivaamista. In-situ lyijypitoisuudet olivat pienempiä mitä laboratoriossa saatiin näytepussissa olevasta maasta. Maanäytteiden sinkkipitoisuuksissa ei ollut yhtä suuria eroja kuin lyijyllä. Kuivatussa näytteessä sinkkipitoisuus oli suurempi kuin in-situ-mittauksessa tai laboratoriossa. Kaikkein kosteimmista maanäytteistä saatiin kuivaamisen jälkeen selkeästi korkeampia pitoisuuksia kuin aiemmissa vaiheissa. Silmämääräisen homogoinnin vaikutus vaihteli näytteiden välillä. Testisarjojen osalta lyijypitoisuuksien mittaaminen ei onnistunut. Sinkki-analyysien perusteella voidaan todeta yli 40 % maan kosteuden laskevan sinkkipitoisuutta jopa 40 %. Muutoin XRF antaa usein sinkille alle 20 % todellista korkeamman pitoisuuden.

Avainsanat: XRF, kenttälaitte, lyijy, sinkki, kosteus, maanäyte, testisarja, homogointi

Lahti University of Applied Sciences
Faculty of Technology
Degree Program of Environmental Technology

RUOTSALAINEN, INKA: Effect of Soil Moisture Content on Portable XRF
Output
Example Hälvälä Shooting Range Area

Bachelor's Thesis in Environmental Technology, 26 Pages, 1 Appendix

Spring 2006

ABSTRACT

The objective of this study was to examine the effect of soil moisture content on the results measured by a portable XRF. The soil samples were collected and field analyses performed in the Hälvälä shooting range area of Hollola. The laboratory tests were carried out at the Lahti University of Applied Sciences, in the Faculty of Technology.

The effects of the soil moisture content of the soil samples on the results of the portable XRF were examined using field and laboratory measurements. In the laboratory a test series was prepared featuring dried potting soil with three different lead and zinc concentrations and 11 different moisture contents. The portable XRF was used to take soil sample measurements *in situ*, before and after drying, and after homogenization by eye. The measurements of the soil samples were compared with the measurements of the test series.

According to the research, moisture content and homogenization affect the results of a portable XRF. The analyses of the soil samples showed that the lead concentrations fluctuated considerably in the different phases of the research. The hypothesis was that damp soil would have a lower concentration than dried soil but drying decreased the lead concentration regardless of the original moisture content in the sample. Also after homogenizing the lead concentration was often lower than before drying. *In-situ*, the lead concentrations were lower than those measured from the sample in the laboratory. The zinc concentrations in the soil samples did not differ as much as with lead. In the dried soil sample the zinc concentration was higher than *in situ* and before drying. The soil samples with the highest moisture contents gave considerably higher zinc concentrations after drying than during the previous stages. The effects of homogenization by eye on the zinc concentration varied between the samples. In the test series the measurement of lead concentrations failed. According to the zinc analyses a moisture content over 40 % decreases the zinc concentration by up to 40 %. XRF results for zinc are normally almost 20 % higher than what the real concentration is.

Key words: XRF, portable analyser, lead, zinc, moisture, soil sample, test series, homogenizing

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	1
2	XRF ELI RÖNTGENFLUORESENSISPEKTROMETRIA	4
	2.1 Teoria	4
	2.2 Kenttälaitteet	5
	2.2.1 Yleistä	5
	2.2.2 Innov-X	6
	2.2.3 Käyttökohteita	7
3	MAANÄYTTEENOTTO	8
	3.1 Hälvälän ampumarata	8
	3.2 Maanäytteiden kerääminen	9
4	TUTKIMUSMENETELMÄT	10
	4.1 Maanäytteet	10
	4.2 Testisarjat	11
5	XRF-TULOKSET	13
	5.1 Maanäytteet	13
6	XRF-TULOSTEN TARKASTELU	20
	6.1 Maanäytteet	20
	6.2 Testisarjat	21
7	YHTEENVETO	22
	LÄHTEET	25
	LIITTEET	27

SANALUETTELO

atomiabsorptio (AAS)	Analyysitekniikka, jossa atomisoidut metallit virittyvät atomisoinnin seurauksena ja lähettävät säteilyä.
ICP-AES	Plasmaemissiotekniikka, jossa detektorina käytetään atomiemissiospektrometria.
laboratorio-XRF	Laboratorio-olosuhteissa käytettävä XRF-tekniikka.
liekki-AAS	Atomiabsorptiotekniikka, jossa metallien atomisointi tehdään kuumentamalla metallit liekin avulla.
metsäkuvio	Kasvupaikaltaan ja puustoltaan yhtenäinen metsän osa.
plasmaemissio	Analyysitekniikka, jossa kuumennetusta kaasusta syntyneeseen plasmaan suihkutetun näyteliuoksen sisältämät metalliatomit lähettävät viritystilan purkauduttua valonsäteilyä.
PXRF	Kannettava XRF.
XRF	Röntgenfluoresenssi.

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö käsittelee maanäytteen kosteuden vaikutusta XRF- kenttälaitteen tuloksiin. Esimerkkitapauksena on Hollolassa sijaitseva Hälvälän ampumara-ta. Kosteuden lisäksi tarkkailtiin silmämääräisen homogeenoinnin mahdollista vai-kutusta.

XRF-kenttälaitetta pidetään yleisesti edullisena ja nopeana analysaattorina in-situ -mittauksissa. Shefskyn (1997a) mukaan sen avulla on mahdollista kartoittaa saas-tunutta maa-alaa hyvin, vaikkei se olekaan yhtä tarkka mittausmenetelmä, kuin mitä saadaan valmistelemalla näyte ex-situ.

Kosteuden vaikutus tuloksiin on tärkeä tietää, että voidaan olla varmoja tulosten luotettavuudesta. Yli 20 prosentin kosteus voi jo aiheuttaa ongelmia (U.S. Envi-ronmental Protection Agency, 2003). Eri alkuaineille vaikutus voi olla erilainen, joten olisikin hyvä tutkia jokaista XRF-laitteella analysoitavaa alkuainetta erik-seen. Tämä kuitenkin vaatii paljon aikaa ja resursseja.

Yleinen tapa tutkia kosteuden vaikutusta on käyttää ensin XRF-kenttälaitetta ja analysoida näytteet uudestaan laboratoriossa käyttäen jotakin muuta tekniikkaa, kuten laboratorio-XRF, atomiabsorptio tai plasmaemissio. XRF-kenttälaitetta ei juurikaan ole käytetty laboratorioanalyseissä. Shefsky (1997a) on tutkimukses-saan verrannut XRF:llä tehtyjä kenttämittauksia ja XRF:llä analysoituja kentällä valmisteltuja näytteitä (sekoitettu, ilma- ja aurinkokuivattu, jauhettu alle 0.250 mm) laboratoriossa ICP-AES-tekniikalla tehtyihin analyysiin. Tämän mukaan valmistellut näytteet antavat hyvin samankaltaisia verrattuina laboratoriotuloksiin.

Laiho (2004) esittelee eri tutkimuksista saatuja tuloksia, joiden mukaan XRF-kenttälaitteen mittaamat pitoisuudet ovat suurempia kuin mitä laboratoriossa ICP-AES antaisi kuivatulle ja homogenoitulle näytteelle. Tämä pätee sekä lyijylle että sinkille.

Clark, Menrath, Chen, Roda & Succop (1999) ovat määrittäneet lyijypitoisuuksia maanäytteistä vertaamalla PXRF:n kentällä antamia tuloksia laboratorio-XRF-mittauksiin, liekki-AAS-tekniikkaan ja PXRF:n analyysituloksiin esikäsitellyille (seulottu) näytteille. Kahden XRF-kenttälaitteella suoritettujen mittausten korrelaatioksi tuli 0,75, kun paras tulos saatiin laboratorio-XRF:llä ja liekki-AAS:llä ($R^2=0,95$). In-situ-mittauksesta saadut pitoisuudet ovat keskimäärin suuremmat kuin myöhemmin PXRF:llä tehdyissä analyyseissä.

Kaikissa edellä mainituissa tutkimuksissa on siis käytetty XRF-kenttälaitteen ohella jotakin laboratorioanalyysia. Näytteitä on myös esikäsitelty kuivaamalla ja homogenoimalla, ja tämän on sanottu parantavan analyysituloksia. Kuitenkaan tutkimuksissa ei ole esitetty pelkästään kuivatun maanäytteen antamia tuloksia tuoreeseen näytteeseen verrattuna. Tämä opinnäytetyö on tehty käyttäen analyyseihin vain XRF-kenttälaitetta, ja tuloksissa esitellään mittaustulokset tutkimuksen eri vaiheista.

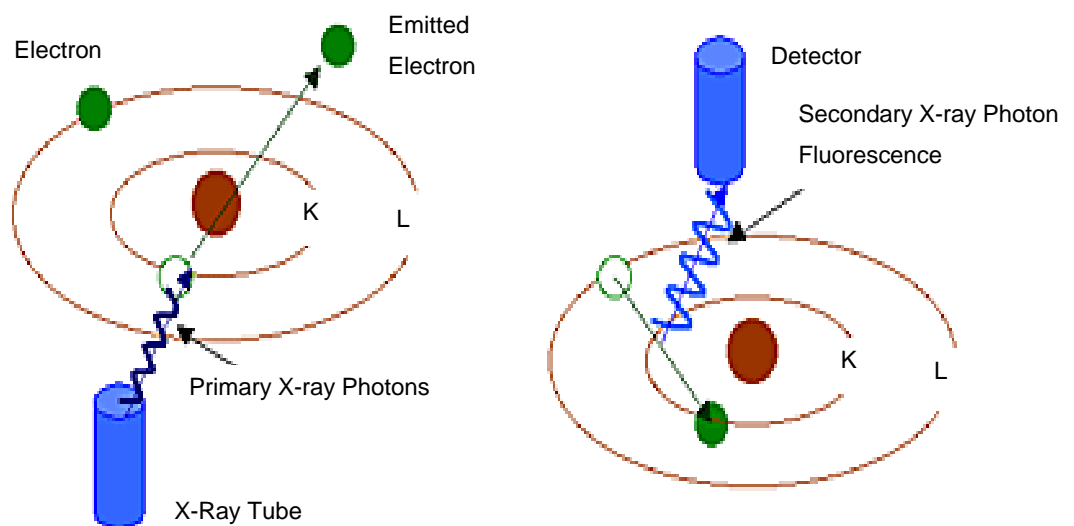
Kosteuden vaikutusta tutkittiin keräämällä 14 maanäytettä ampumaradalta, jotka analysoitiin kolmea rinnakkaismittausta käyttäen XRF-kenttälaitteella ensin suoraan maasta (in-situ) ja myöhemmin Lahden ammattikorkeakoulun Tekniikan laitoksen kemian laboratoriossa ennen kuivaamista, kuivaamisen jälkeen ja silmämääräisen homogoinnin jälkeen. Maanäytteiden kosteusprosentit määritettiin punnitsemalla näytteet ennen ja jälkeen kuivaamisen.

Jotta saataisi parempi kokonaiskuva kosteuden vaikutuksista, tehtiin kolme testisarjaa kuivattuun kukkamultaan, johon lisättiin tunnetut määrät puhdistettua vettä, lyijyä ja sinkkiä. Testisarjat tehtiin kolmelle eri suuntaa-antavalle pitoisuudelle (100 ppm, 2000 ppm ja 6000 ppm). Testisarjojen kosteusprosentti vaihteli 0-50 prosentin välillä niin, että eri kosteuksia oli yhteensä 11. Esikäsitellyt näytteet analysoitiin kolmella rinnakkaismittauksella XRF-kenttälaitteella Lahden ammattikorkeakoulun Tekniikan laitoksen kemian laboratoriossa.

2 XRF ELI RÖNTGENFLUORESENSISPEKTROMETRIA

2.1 Teoria

Röntgenfluoresenssin perusteorian mukaan röntgensäteily irrottaa elektroneja atomin sisäkuorilta. Vapautuneeseen paikkaan tulee uusi elektroni ylemmiltä orbitaali-kuorilta, jolloin syntyy röntgenfluoresenssisäteilyä, jossa ylimääräinen energia poistuu atomista (KUVIO 1). Jokaisella alkuaineella on sille itselle ominainen röntgensäteilyn energiaspektri. XRF-tekniikalla voidaan analysoida yhtäaikaaisesti useampaa eri alkuainetta. (Niton LLC.)



KUVIO 1. XRF:n perusteoria (Innov-X Systems 2004).

Kahdesta XRF-tekniikasta, energianhajotus-XRF (EDXRF) ja aallonpituus-XRF (WDXRF), on nykyään yleisemmin käytössä ensin mainittu yksinkertaisemman toimintaperiaatteen ansiosta. EDXRF:ssä on yleensä kolme peruskomponenttia: säteilylähde, detektori ja tiedonkeräys- tai prosessointiyksikkö. EDXRF-tekniikka on mahdollistanut myös kannettavien XRF-laitteiden kehittelyn. (Innov-X Systems 2003, 1-5.)

Röntgenfluoresenssilla voidaan tutkia kiinteitä ja laboratoriossa myös nestemäisiä näytteitä. Tekniikan etuna on, ettei analysoitavana oleva näyte tuhoudu. Näytettä ei usein tarvitse myöskään juuri esikäsitellä. Analysoitaviksi alkuaineiksi sopivat booria painavimmat alkuaineet. (Jaarinen & Niiranen 2000, 127.)

2.2 Kenttälaitteet

2.2.1 Yleistä

Kenttäkäyttöinen XRF-laite on alun perin kehitetty mittaamaan lyijypitoisuuksia maaleissa ja huonepölyssä. Nykyään se on yleinen analysaattori ympäristöalan sovelluksissa. (U.S. Environmental Protection Agency 2003.)

XRF-kenttälaitteen säteilylähteenä ovat radioisotoopit tai röntgenputki. Yleisesti käytetyt isotoopit ovat Fe(rauta)-55, Cd(kadmium)-209 ja Am(amerikium)-241. Jokaisella isotoopilla on tietyt analysoitavat alkuaineet. Jotta laitetta voitaisiin käyttää laajemmalle alkuainejoukolle, on kehitetty laitteita, joissa on useampi isotooppi. Minikokoiset röntgenputket sisältävät yleensä matalatehoisen hehkukatodin. Anodi toimii noin 35 keV:n teholla ja voi samanaikaisesti kiihdyttää useita alkuaineita. Käytössä on yleensä kaasutäytteisiä ja kiinteätilaisia detektoreja. Jälkimmäisistä yleisiä ovat Si(Li), HgI₂ ja Si-PIN-diodi. (U.S. Environmental Protection Agency 2003.)

2.2.2 Innov-X

Tämän opinnäytetyön analyyseissä käytetty XRF-kenttälaitte oli Innov-X Systemsin EDXRF-spektrometri (KUVIO 2). Laitteen säteilylähteenä on röntgenputki, jossa on hopea-anodi, jonka toimintatehona on 10-35 keV. Detektorina on Si-PIN diodi. (Innov-X Systems 2003, 1-7.) Kenttälaitteessa käytetään litium-ioni akkua, joka toimii lataamisen jälkeen käytöstä riippuen ainakin 3-6 tuntia (Innov-X Systems 2003, 2-1). Mittaustulokset tallentuvat irrotettavaan kämmentietokoneeseen, josta tulokset voidaan siirtää MS Excel –ohjelmaan.



KUVIO 2. Tutkimuksissa käytettiin Innov-X Systemsin XRF-kenttälaitetta.

2.2.3 Käyttökohteita

XRF-tekniikkaa voidaan käyttää useissa eri kohteissa, ja PXRF-laitteiden kehitys on jatkuvaa. PXRF:llä voidaan varmentaa metalliseosten koostumus ja lyijyn olemassa olo mm. polttoaineessa ja kaivauksissa. Metalliseoksia tutkitaan esimerkiksi teollisuudessa ja jonkin verran myös tullissa. Yleisesti XRF-kenttälaite on käytössä tutkittaessa maaperäkemiaa tai ympäristöä. Pilaantuneen maan tutkiminen on hyvin tyypillinen tutkimuskohde PXRF:llä, ja etenkin lyijyyn liittyvät sovellukset. Lyijyä analysoidaan paitsi maasta myös maaleista ja ilman hiukkasista mm. asunnoissa ja työpaikalla. Riskinarviointiin liittyviä tutkimuksia tehdään paljon, jolloin PXRF:n avulla selvitetään pilaantuneen alueen mahdolliset terveysriskit. Nykyisin PXRF-tekniikkaa hyödynnetään myös analysoitaessa arkeologisia näytteitä tai museoesineitä. Sen avulla pystytään selvittämään esim. patsaiden ja freskojen saastuneisuutta. Uusia haasteita tarjoaa myös avaruus, jossa PXRF:llä on tutkittu planeettojen maaperän rakennetta. (Potts, Ellis, Holmes, Kregsamer, Strel, Weste & Wobrauschekd 2000, 1427-1428.) Uusimpiin sovelluksiin kuuluu myös rikostutkinta, jossa PXRF:n avulla voidaan jäljittää mm. luoteja (Innov-X Systems 2005). VTT:n tutkimuksessa Laine-Ylijoki, Syrjä & Wahlström (2003) ovat selvittäneet PXRF:n soveltuvuutta kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvontaan.

3 MAANÄYTTEENOTTO

3.1 Hälvälän ampumarata

Hollolassa sijaitseva Hälvälän ampumarata (LIITE 1) kuuluu puolustusvoimille mutta on myös harrasteampujien käytössä. Ns. vanha pilaantunut alue on vanhalla ampumaradalla, jota on käytetty vuosina 1964-1987. Lievemmin pilaantunut alue on lähellä edellä mainittua. Se sijaitsee kauempana itse ampumispaikasta, minkä vuoksi alueella ei ole yhtä paljon lyijyhauleja. Uusi pilaantunut alue on edelleen käytettävän ampumaradan takana. Kontrollialue taustamittauksia varten on näiden alueiden läheisyydessä. Kaikki alueet ovat samalla metsäkuviolla, jonka puusto on noin 20-40-vuotiasta. Metsänhoidosta vastaa Metsähallitus. (Selonen 2006.)



KUVIO 3. Hälvälän ampumaradan yleiskuvaa.

3.2 Maanäytteiden kerääminen

Näytteet kerättiin 19. lokakuuta 2005 Hälvälän ampumaradalta (KUVIO 3). Keräysalueita oli kolme, joista tässä työssä käytetään nimityksiä tausta, lievä ja vanha. Alueilla on Helsingin yliopiston Ympäristöekologian laitoksen tutkimusruutuja, joiden läheisyydestä näytteet otettiin.

Ennen maanäytteen kaivamista kohdasta poistettiin mahdollisesti häiritsevää kasvillisuutta, kuten puiden lehtiä ja sammalta. Tämän jälkeen suoritettiin XRF-kenttälaitteella kolme rinnakkaismittausta suoraan maasta muovikalvon läpi (KUVIO 4). Tätä seurasi itse näytteenotto. Näytteitä kerättiin yhteensä 14, joista kaksi alueelta tausta, kaksi alueelta lievä ja kymmenen alueelta vanha. Kuviossa 5 näkyy selkeästi näytekuopassa olevia hauleja.



KUVIO 4. XRF-kenttälaitte mittaamassa näytekohtaa suoraan maasta.



KUVIO 5. Näytteenotosta tullut kuoppa, jossa näkyy selvästi useita lyijyhauleja.

4 TUTKIMUSMENETELMÄT

4.1 Maanäytteet

Hälvälän ampumaradalta kerättyjä maanäytteitä analysoitiin muovikalvon läpi XRF-kenttälaitteella neljässä eri tilanteessa. Ensimmäisen kerran tämä tehtiin näytteidenoton yhteydessä. Laboratoriossa näytteiden pitoisuudet mitattiin XRF:llä ja näytteet punnittiin vielä ennen kuivaamista. Kuivaus tapahtui pitämällä näytteitä 105 °C uunissa kaksi tuntia (KUVIO 6) ja tämän jälkeen eksikaattorissa vähintään kaksi tuntia (KUVIO 7).

Kuivaamisen jälkeen näytteet analysoitiin XRF:llä ja punnittiin uudestaan. Seuraavana vaiheena oli silmämääräinen homogenointi, jossa poistettiin näytteessä mahdollisesti olevat suurimmat kivet, kävyt ja muuta heterogeenistä materiaalia. Homogenoinnissa näytemaa sekoitettiin mahdollisimman tasaiseksi. Homogenoitu näyte punnittiin ja analysoitiin XRF:llä. Maanäytteistä suositellaan poistamaan 2 mm suuremmat partikkelit ja pienentämään raekokoa vielä alle 1,25 millimetrin

(Shefsky 1997b), mutta tässä tapauksessa se olisi tarkoittanut lyijyhaulien poistumista näytteistä, koska niiden murskaaminen olisi ollut vaikeaa. Niinpä homogenointi suoritettiin käsin.

4.2 Testisarjat

Testisarjoja tehtiin yhteensä kolme, joihin käytettiin kuivattua kukkamultaa. Testisarjoihin lisättiin tunnetut määrät puhdistettua vettä, lyijyä ja sinkkiä. Sinkille ja lyijylle käytettiin kolmea eri suuntaa antavaa pitoisuutta (100 ppm, 2000 ppm ja 6000 ppm) ja 11 eri kosteusprosenttia. Kosteusprosentit vaihtelivat tasaisesti välillä 0-50. Taulukossa 1 on kukkamullan ja veden massat eri kosteusprosentteilla. Taulukossa 2 esitetään kukkamultaan lisättyjen lyijyn ja sinkin massat eri pitoisuuksille ja kosteusprosentteille. Mullan ja veden yhteismassana ennen lyijyn ja sinkin lisäämistä oli 99 grammaa. Testisarjat tehtiin kukkamultaan, jota kuivattiin 105 °C uunissa kaksi tuntia (KUVIO 6) ja tämän jälkeen eksikaattorissa vähintään kaksi tuntia (KUVIO 7).



KUVIO 6. Maanäytteet ja kukkamulta kuivattiin 105 °C uunissa kaksi tuntia.



KUVIO 7. Maanäytteet ja multa kuivattiin uunin lisäksi eksikaattorissa.

TAULUKKO 1. Testisarjoihin käytettyjen veden ja mullan massat eri kosteuspro-senteilla.

Kosteus (%)	Multa (g)	Vesi (g)
0	99,00	0,00
5	94,05	4,95
10	89,10	9,90
15	84,15	14,85
20	79,20	19,80
25	74,25	24,75
30	69,30	29,70
35	64,35	34,65
40	59,40	39,60
45	54,45	44,55
50	49,50	49,50

TAULUKKO 2. Testisarjassa käytettyyn kukkamultaan lisätyt lyijy- ja sinkki-määrät eri kosteusprosentteilla.

Kosteus (%)	Lyijy			Sinkki		
	Pieni (g)	Medium (g)	Suuri (g)	Pieni (g)	Medium (g)	Suuri (g)
0	0,0103	0,1919	0,5855	0,0099	0,1979	0,5927
5	0,0108	0,1940	0,5871	0,0107	0,1927	0,5887
10	0,0095	0,1975	0,5983	0,0105	0,1982	0,5928
15	0,0088	0,1998	0,5951	0,0101	0,1968	0,5931
20	0,0099	0,1986	0,5951	0,0099	0,1981	0,5915
25	0,0110	0,2004	0,5977	0,0098	0,1925	0,5882
30	0,0100	0,1963	0,5929	0,0094	0,1964	0,5917
35	0,0112	0,2008	0,5976	0,0094	0,1980	0,5934
40	0,0107	0,1980	0,5947	0,0098	0,1982	0,5951
45	0,0103	0,1998	0,5970	0,0100	0,1962	0,5926
50	0,0099	0,1992	0,5943	0,0103	0,1980	0,5942

5 XRF-TULOKSET

5.1 Maanäytteet

Hälvälän ampumaradalta kerätyt maanäytteet analysoitiin tekemällä XRF- kenttä-laitteella kolme rinnakkaismittausta laboratoriossa ennen kuivaamista, kuivaami-sen jälkeen sekä silmämääräisen homogoinnin jälkeen. Ennen näytteenottoa tehtiin mittaus suoraan maasta muovikalvon läpi. Näin jokainen maanäyte analy-soitiin 12 kertaa. Myös jokaisen maanäytteen kosteusprosentti määritettiin kaavan 1 avulla (TAULUKKO 3). Näytteiden keskimääräinen kosteus on 30 %. XRF-kenttälaitteella saaduista eri alkuainepitoisuuksista kiinnitetään huomiota vain lyijyyn ja sinkkiin. Kuvioissa 8 ja 9 sekä taulukossa 4 on esitetty lyijypitoisuudet sekä kuvioissa 10 ja 11 sekä taulukossa 5 sinkkipitoisuudet.

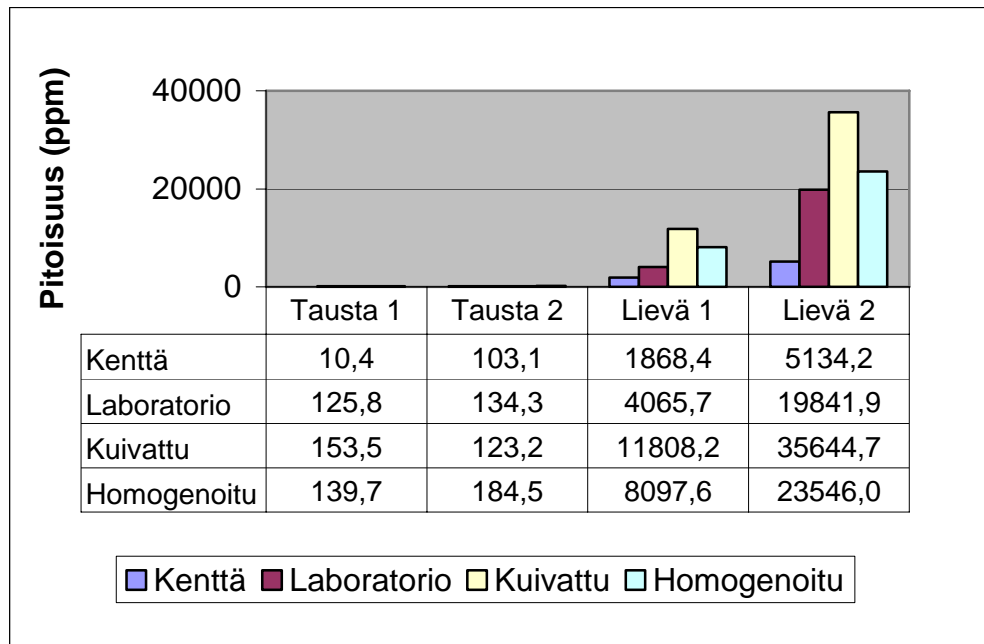
$$\text{Kosteus} - \% = \left(1 - \frac{m_1}{m_2} \right) * 100\% \quad (1),$$

m_1 kuivatun näytteen massa

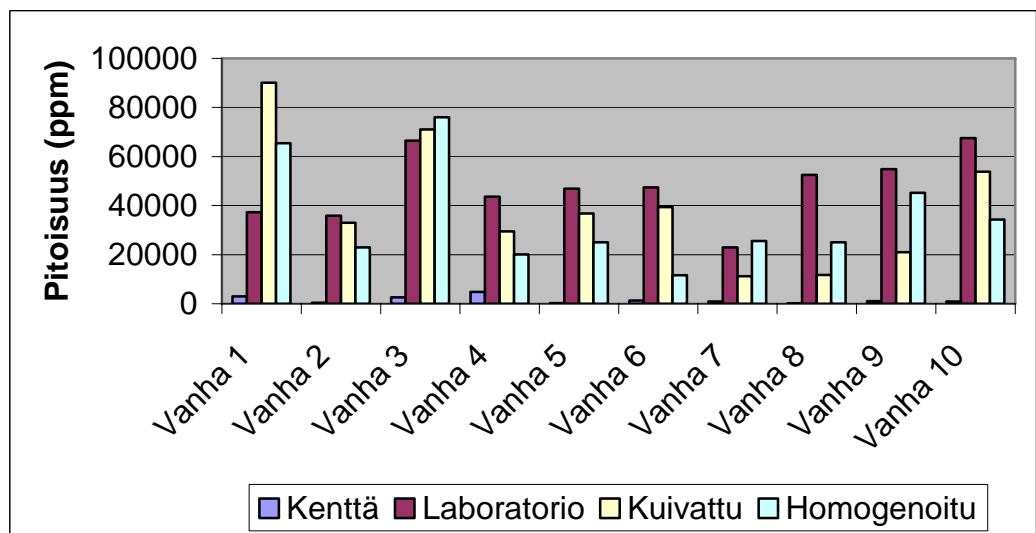
m_2 kostean näytteen massa

TAULUKKO 3. Maanäytteiden kosteus- ja kuiva-aineprosentit

Näyte	Kosteus (%)	Kuiva-aine (%)
Tausta 1	43,7	56,3
Tausta 2	29,1	70,9
Lievä 1	21,8	78,2
Lievä 2	29,4	70,6
Vanha 1	30,1	69,9
Vanha 2	22,5	77,5
Vanha 3	29,1	70,9
Vanha 4	20,4	79,6
Vanha 5	23,5	76,5
Vanha 6	23,9	76,1
Vanha 7	54,2	45,8
Vanha 8	34,3	65,7
Vanha 9	33,2	66,8
Vanha 10	25,5	74,5



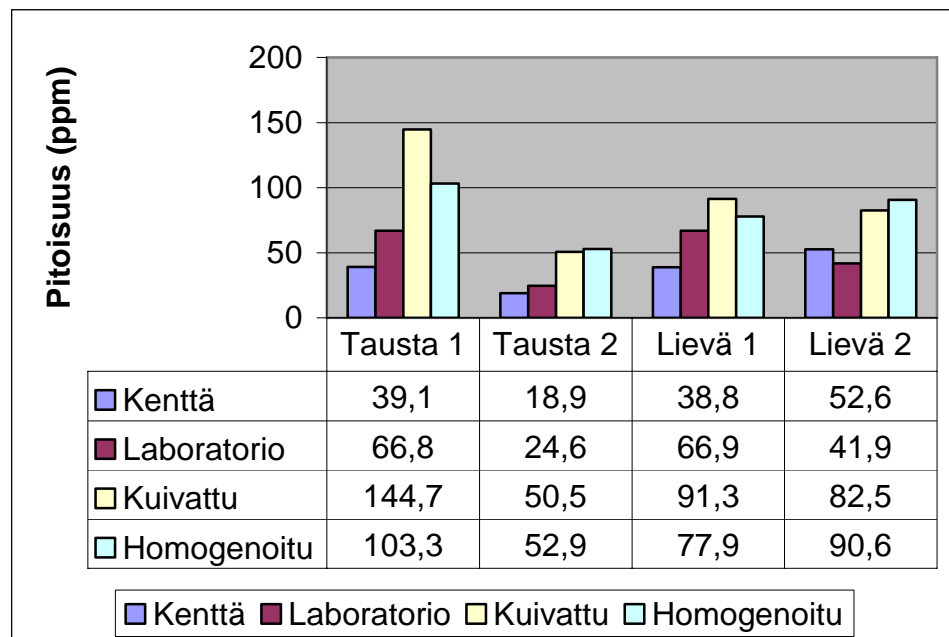
KUVIO 8. XRF-mittausten lyijypitoisuudet maanäytteissä kontrollialueelta ja lievästi saastuneelta alueelta.



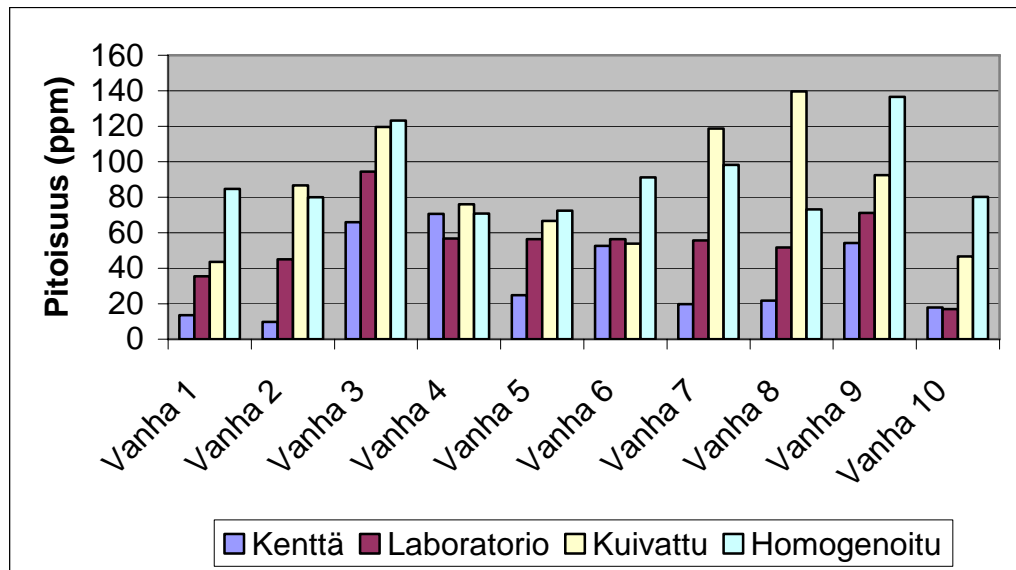
KUVIO 9. XRF-mittausten lyijypitoisuudet maanäytteissä vanhalta ampumaradalta.

TAULUKKO 4. XRF-mittausten lyijypitoisuudet (ppm) maanäytteissä vanhalta ampumaradalta.

	Kenttä	Laboratorio	Kuivattu	Homogenoitu
Vanha 1	2989,4	37272,0	90076,0	65417,3
Vanha 2	429,5	35912,6	33023,8	22940,3
Vanha 3	2569,3	66549,6	71090,0	76053,0
Vanha 4	4821,3	43671,1	29502,8	20013,7
Vanha 5	252,1	46885,2	36729,9	25084,3
Vanha 6	1264,8	47461,2	39324,1	11668,7
Vanha 7	956,3	22993,3	11272,0	25508,0
Vanha 8	105,1	52528,9	11700,5	25002,3
Vanha 9	1015,0	54926,2	21055,5	45183,4
Vanha 10	854,0	67508,4	53907,6	34225,4



KUVIO 10. XRF-mittausten sinkkipitoisuudet maanäytteissä kontrollialueelta ja lievästi saastuneelta alueelta.



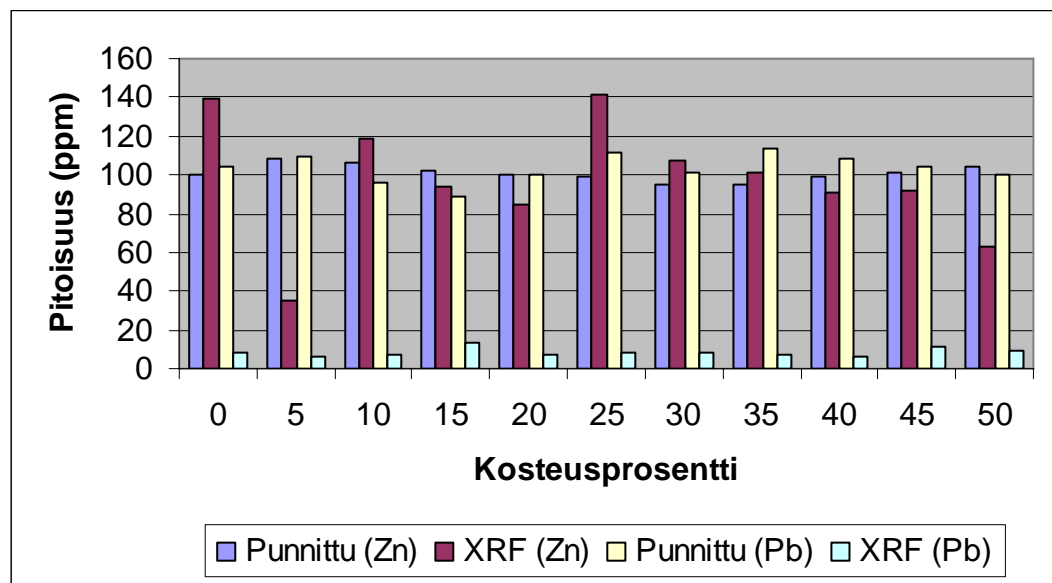
KUVIO 11. XRF-mittausten sinkkipitoisuudet maanäytteissä vanhalta ampumaradalta.

TAULUKKO 5. XRF-mittausten sinkkipitoisuudet (ppm) maanäytteissä vanhalta ampumaradalta.

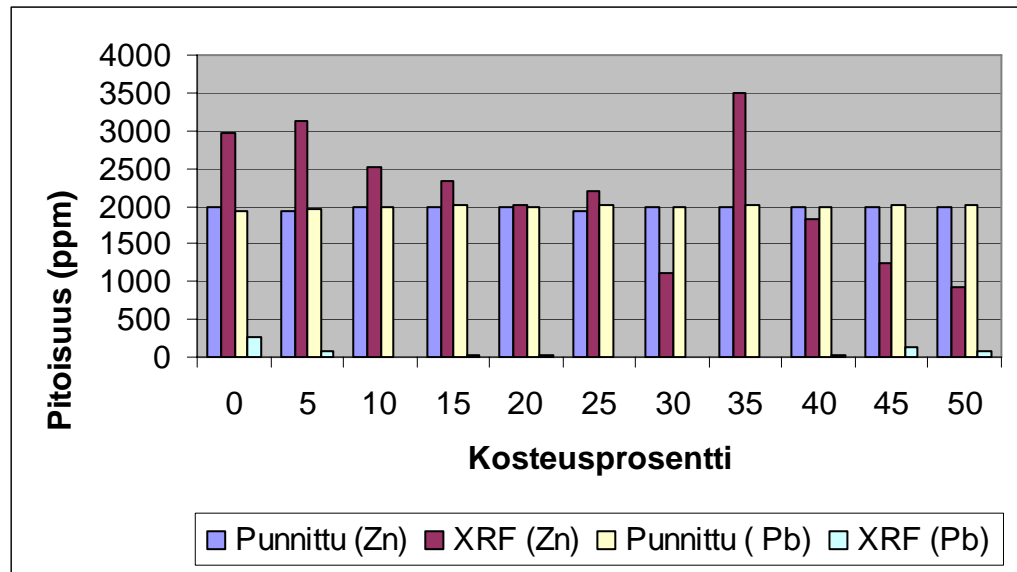
	Kenttä	Laboratorio	Kuivattu	Homogenoitu
Vanha 1	13,5	35,4	43,5	84,6
Vanha 2	9,7	45,0	86,6	80,1
Vanha 3	65,9	94,4	119,6	123,3
Vanha 4	70,7	56,8	76,0	70,8
Vanha 5	24,9	56,4	66,8	72,4
Vanha 6	52,6	56,5	53,8	91,2
Vanha 7	19,9	55,7	118,7	98,2
Vanha 8	21,7	51,7	139,6	73,1
Vanha 9	54,1	71,1	92,5	136,6
Vanha 10	17,9	16,9	46,6	80,3

5.2 Testisarjat

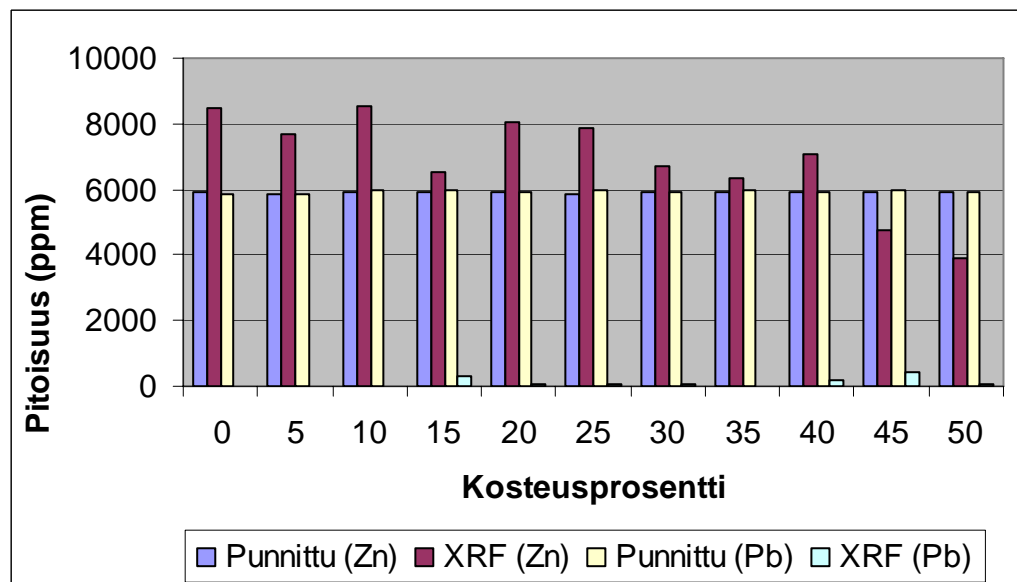
Kolmea testisarjaa varten kuivattuun kukkamultaan lisättiin tunnettu määrä vettä, jotta saatiin haluttu kosteusprosentti. Tähän lisättiin vielä lyijyä ja sinkkiä. Kosteusprosentteja oli 11 välillä 0-50 %. Lyijyn ja sinkin pitoisuus oli testisarjasta riippuen noin 100 ppm, 2000 ppm ja 6000 ppm. Lyijyn ja sinkin lisäämisen jälkeen jokaisesta näytteestä tehtiin kolme rinnakkaismittausta XRF-kentälaitteella. Kuvioissa 12-14 on esitetty saadut tulokset. Näistä voidaan huomata, että XRF-laitteen antama lyijypitoisuus ei vastaa punnittua pitoisuutta. XRF:llä ja punnituk- sella saadut sinkkipitoisuudet sen sijaan vastaavat melko hyvin toisiaan.



KUVIO 12. XRF-mittausten antamat lyijy- ja sinkkipitoisuudet eri kosteusprosentteilla kukkamultaan punnittuun pitoisuuteen nähden pienen pitoisuuden (noin 100 ppm) testisarjassa.



KUVIO 13. XRF-mittausten antamat lyijy- ja sinkkipitoisuudet eri kosteusprosentteilla kukkamultaan punnittuun pitoisuuteen nähden keskkokoisen (noin 2000 ppm) pitoisuuden testisarjassa.



KUVIO 14. XRF-mittausten antamat lyijy- ja sinkkipitoisuudet eri kosteusprosentteilla kukkamultaan punnittuun pitoisuuteen nähden suuren pitoisuuden (noin 6000 ppm) testisarjassa.

6 XRF-TULOSTEN TARKASTELU

6.1 Maanäytteet

Maanäytteiden avulla oli tarkoitus selvittää, minkälainen vaikutus kosteudella on XRF-tuloksiin ja kuinka mittaustulokset eroavat in-situ ja laboratorioanalyysien välillä. Myös silmämääräisen homogoinnin vaikutusta haluttiin tarkkailla. Oletuksena oli, että kosteudella ja homogoinnilla on vaikutusta tuloksiin.

Ampumaradalta kerätyistä maanäytteistä XRF-kentälaitteella saadut tulokset osoittavat selvästi, että kentältä saatu mittaustulos on huomattavasti pienempi kuin mitä itse näytteestä saadaan toisin, kuin mitä joissain aiemmissä tutkimuksissa on todettu (esim. Clark ym. 1999). Tämä pätee etenkin lyijyn kohdalla. Kuivaaminen hieman yllättäen laskee näytteen lyijypitoisuutta kahdessa tapauksessa kolmesta. Suurin pitoisuuden pieneneminen tapahtuu näytteessä Vanha 8, jossa kuivaamisen jälkeen lyijypitoisuus on yli kolme kertaa pienempi kuin ennen kuivaamista. Silmämääräisen homogoinnin jälkeen tehdyt mittaukset osoittavat, että homogointi useimmiten pienentää pitoisuutta.

Lievästi pilaantuneelta alueelta otettu toinen näyte kertoo sen, miten vaikeaa on määrittää alueita pilaantuneisuuden mukaan. Näytteen Lievä 2 lyijypitoisuus on maasta mitattaessa suurempi kuin yhdessäkään vanhan ampumaradan alueelta otetussa näytteessä. Näytteenoton jälkeen tehdyissä laboratoriomittauksissa tilanne kuitenkin normalisoituu, ja alueen vanha näytteistä tehdyt analyysit antavat huomattavasti korkeampia mittaustuloksia. Myös kontrollialueen lyijypitoisuudet vaihtelevat. Tästä on esimerkkinä näyte Tausta 2, jonka lyijypitoisuus on yli 100 ppm eli lähes sama kuin matalin mitattu pitoisuus vanhan ampumaradan alueelta (näyte Vanha 8).

Sinkkipitoisuudet ovat kaikissa maanäytteissä samaa tasoa, mikä olikin odotettua, koska maa ei ole sinkillä pilaantunutta. Kentällä suoritettut mittaustulokset eivät eroa kovinkaan paljoa siitä, mitä tuloksia saadaan laboratoriossa ennen kuivaamista. Kuivaamisen seurauksena saadaan korkeampia pitoisuuksia kuin aiemmin.

Ainoastaan yhdessä näytteessä (Vanha 6) pitoisuus laskee hieman, ollen kuitenkin suurempi kuin kenttämittauksessa. Silmämääräisellä homogoinnilla on vaikutusta, mutta joka toinen kerta se nostaa pitoisuutta, joka toinen kerta laskee.

6.2 Testisarjat

Kuivattuun kukkamultaan tehtyjen testisarjojen toivottiin antavan parempaa kuvaa siitä, kuinka kosteus vaikuttaa XRF-kenttälaitteen sinkin ja lyijyn analyysituloksiin. Lyijyn kohdalla ei kuitenkaan saatu toivottuja tuloksia. XRF:n antamat lyijypitoisuudet eivät yllä lähellekään sitä, mikä pitoisuus todellisuudessa on, kuten kuviot 12-14 osoittavat. Näin ollen testisarjan antamia lyijypitoisuuksia ei ole järkevää käsitellä tarkemmin.

Sinkin osalta testisarjojen voidaan sanoa onnistuneen hyvin. Jokaisella kosteusprosentilla XRF-tulokset olivat lähellä näytteen todellista pitoisuutta. Kosteusprosentti vaikutti selvästi tuloksiin. Kosteusprosentteilla 0, 5, 10, 25 ja 35 XRF:llä analysoidut pitoisuudet ovat noin 30-40 % suurempia kuin mitä näytteeseen todellisuudessa lisättiin sinkkiä. Pitoisuudella ei näyttäisi olevan tässä kohtaa suurta merkitystä. Pienimmän pitoisuuden testisarjassa kosteusprosentilla 5 voidaan kuitenkin huomata mittaustuloksen eroavan selvästi muista. Tässä voidaan olettaa tapahtuneen mittausvirhe. Myös keskitasoisen pitoisuuden testisarjassa kosteusprosentilla 30 on selkeää epäjohdonmukaisuutta oletusarvoihin verrattuna.

Kosteusprosentteilla 25, 30 ja 35 pienimmän ja suurimman sinkkipitoisuuden testisarjoista saadaan hyvin samankaltaisia tuloksia. Kosteusprosentilla 25 pitoisuusero on noin 30 %, kosteusprosentilla 30 eroa on noin 10 % ja kosteusprosentilla 35 ero pienenee noin kuuteen prosenttiin punnitun pitoisuuden ja XRF-tuloksen välillä.

Kosteusprosentin ollessa 40-50 mittaustuloksissa ilmenee selvää eroa punnitun sinkkipitoisuuden ja XRF:llä saadun pitoisuuden välillä. XRF antaa huomattavasti pienemmän pitoisuuden etenkin kaikkein kosteimmissä näytteessä, jolloin pitoisuus on noin 40 % matalampi.

Yleisesti voidaan sanoa XRF-analyysin antavan todellista suuremman tuloksen etenkin suurilla sinkkipitoisuuksilla. Pienellä sinkkipitoisuudella pitoisuusvaihteluja ilmeni enemmän. Karkeasti arvioiden XRF:n sinkkitulos on alle 40 % kosteudessa ainakin noin 15-20 prosenttia suurempi, kuin mikä näytteen oikea sinkkipitoisuus on.

7 YHTEENVETO

Tämän työn tarkoituksena oli selvittää kosteuden vaikutusta XRF-kenttälaitteen tuloksiin maanäytteestä. Tätä tutkittiin keräämällä näytteitä Hälvälän ampumaradalta ja testisarjoilla. Maanäytteet analysoitiin ensin suoraan maasta, in-situ, ja myöhemmin laboratoriossa ennen kuivaamista, kuivaamisen jälkeen sekä silmämääräisen homogoinnin jälkeen. Testisarjoissa käytettiin kuivattua kukkamulmaa, puhdistettua vettä, lyijyä ja sinkkiä. Testisarjat tehtiin kolmelle eri suuntaa antavalle pitoisuudelle ja 11 eri kosteusprosentille. Testisarjojen avulla pyrittiin selvittämään kosteuden vaikutusta vertaamalla näytteen tunnettua sinkki- ja lyijypitoisuutta XRF-kenttälaitteen antamiin tuloksiin.

Maanäytteiden analysoinnin perusteella voidaan todeta, että lyijypitoisuuksissa oli huomattavia eroja saman näytteen sisällä tutkimuksen eri vaiheissa. Yleinen oletus oli, että kosteasta maasta saataisi pienempi pitoisuus kuin kuivatusta, mutta näin ei kuitenkaan tapahtunut. Kuivaamisen jälkeen lyijypitoisuus laski riippumatta näytteen alkuperäisestä kosteudesta. Myös silmämääräisen homogoinnin jälkeen pitoisuustaso oli useimmiten pienempi kuin ennen kuivaamista. Ennen näyt-

teenottoa tehdyissä XRF-mittauksissa ei päästy lähellekään niitä arvoja, mitä laboratoriossa saatiin näytepussissa olevasta maasta.

Maanäytteiden sinkkipitoisuuksissa ei ollut yhtä suuria eroja kuin lyijyllä. Kuivaamisen tuloksena sinkkipitoisuus oli suurempi kuin tuoreessa näytteessä in-situ tai laboratoriossa. Alkuperäinen kosteus näyttäisi vaikuttavan melko paljon sinkkipitoisuuteen. Kaikkein kosteimmista näytteistä saatiin kuivaamisen jälkeen selkeästi korkeampia pitoisuuksia kuin aiemmissa vaiheissa. Silmämääräisen homogenoinnin vaikutuksesta on vaikea sanoa mitään yleistä totuutta. Selvää kuitenkin on, että sillä on merkitystä analysointituloksiin.

Lyijypitoisuuden suuriin vaihteluihin kenttä- ja laboratoriomittausten välillä vaikuttaa osaltaan se, että näytemaa on lyijyhauleilla pilaantunutta. Haulit eivät ole sekoittuneet tasaisesti, mikä lisää virheellisten mittausten mahdollisuutta. Näytettä otettaessa on mahdotonta saada näytettä juuri samasta kohtaa, mistä in-situ-mittaus on tehty. Laboratoriomittauksissa maanäyte lyijyhauleineen oli koko ajan sama, lukuun ottamatta homogenoinnin yhteydessä poistunutta heterogeenistä maata. Näin ollen laboratoriosta saatujen tulosten vaihtelu on yllättävän suurta.

Testisarjojen osalta lyijypitoisuuksien mittaaminen ei onnistunut XRF-kenttälaitteella. Riippumatta kosteudesta tai näytteeseen lisätystä lyijystä tuloksia ei saatu. Sinkkianalyysit sujuivat ongelmitta, ja testisarjojen perusteella voidaan todeta yli 40 % kosteuden laskevan sinkkipitoisuutta jopa 40 %. Muutoin XRF antaa usein sinkille noin 20 % todellista korkeamman pitoisuuden.

Syitä epäonnistuneeseen lyijyanalyysiin voi olla monia. Yhtenä tekijänä saattoi olla käytetty kukkamulta, jossa XRF-kenttälaitteen mukaan oli puhtaanakin matala lyijypitoisuus. Mullan mahdollisesti sisältämä analyysia häiritsevän matriisin todennäköisyys kuitenkin suljettiin pois analysoimalla testisarjasta erillinen puhdas maanäyte, johon lisättiin samat pitoisuudet lyijyä kuin aiemminkin, mutta tulos oli yhtä huono. Mahdollista on, että analyyseissa käytetty lyijy ei ollut tarkoitukseen sopivassa muodossa. Lyijy oli raemainen eikä pulverimainen, kuten sinkin tapauksessa. Lyijy oli näin ollen samankaltaista kuin maanäytteissä olevat

lyijyhautit, mutta siitäkin pienikokoisempaa. Se, että maanäytteitä analysoitaessa lyijy ei ollut ongelmallinen aikaansa kysymyksen, miksi näin kävi testisarjassa. Olisi myös luultavaa, että jos lyijyn olomuoto aiheutti ongelmat, se olisi ilmennyt testisarjojen aikana antaen toisinaan XRF-analyysissa huomattavasti suurempia pitoisuuksia kuin olisi pitänyt. Mahdollisena virhetekijänä on pidettävä myös XRF-kenttälaitetta. Tästä syystä lyijystä tulisi tehdä uusia testisarjoja erilaisista maista ja lyijyn eri olomuodoilla, jolloin voidaan varmistua laitteen todellisesta toimintavarmuudesta.

Tämän työn tutkimustulosten perusteella XRF-kenttälaitteella analysoitujen muiden metallien, kuin sinkin ja lyijyn mittaustuloksiin, tulisi suhtautua kriittisesti. XRF-kenttälaitte soveltuu hyvin suuntaa-antavaksi mittauslaitteeksi, mutta ennen kuin mittaustuloksia voidaan pitää täysin luotettavina, olisi hyvä tutkia esimerkiksi tässä työssä käytettyjen testisarjojen avulla jokaista metallia erikseen. Tämä auttaa selvittämään metallien käyttäytymistä maassa, jossa kosteus vaihtelee. Mittausten aikana täytyy huolehtia, ettei XRF-kenttälaitte pääse missään vaiheessa kontaminoitumaan. Tämä on vaarana etenkin kenttämittausten aikana, ellei mittauspäättä suojata esimerkiksi muovikalvolla.

LÄHTEET

Clark, S., Menrath, W., Chen, M., Roda, S. & Succop, P. 1999. Use of a field portable X-ray analyzer to determine the concentration of lead and other metals in soil samples. *Ann Agric Environ Med* 6/1999, 27-32.

Innov-X Systems, Inc. 2003. Innov-X järjestelmä röntgenfluoresenssi spektrometrit. Käyttöohjekirja. Versio 1.3.

Innov-X Systems, Inc. X-ray fluorescence (XRF) spectrometry [verkkodokumentti]. 2004 [viitattu 30.03.2006]. Saatavissa: <http://www.innov-x.com/technology/xrayflour.html>

Innov-X Systems, Inc. Alpha Series™ portable XRF technology for crime scene investigations [verkkodokumentti]. 2005 [viitattu 30.03.2006]. Saatavissa: <http://www.innov-x.com/literature/PDFs/Application/Forensic.pdf>

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2000. Laboratorion analyysitekniikka. Laatu, spektrometria, kromatografia. 3. painos. Oy Edita Ab, Helsinki.

Laiho, J. 2004. PXRF-mittarit pilaantuneiden alueiden tutkimuksissa. Geologian Tutkimuskeskus. AEL, Kenttämittaukset maaperänäytteenotossa 02.09.2004. MS PowerPoint -esitys.

Laine-Ylijoki, J., Syrjä J.-J. & Wahlström M. 2003. Röntgenfluoresenssimenetelmät kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvonnassa. VTT Tiedotteita 2215.

Niton LLC. Sample analysis via energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) [verkkodokumentti]. [viitattu 30.03.2006]. Saatavissa: http://www.niton.com/how_xrf_works.asp

- Potts, P., Ellis, A., Holmes, M., Kregsamer, P., Strel, C., Weste, M. & Wobrauschek, P. X-ray fluorescence spectrometry [verkkodokumentti]. The Royal Society of Chemistry. 19.09.2000 [viitattu 20.01.2006]. Saatavissa: <http://pubs.rsc.org/ej/JA/2000/B005284L.PDF>
- Selonen, S. 2006. Hälvälän ampumarata. Sähköpostiviesti 31.3.2006.
- Shefsky, S. a. Comparing field portable X-ray fluorescence (XRF) to laboratory analysis of heavy metals in soil [verkkodokumentti]. Niton LLC, 1997 [viitattu 20.01.2006]. Saatavissa: <http://www.niton.com/shef02.html>
- Shefsky, S. b. Sample handling strategies for accurate lead-in-soil measurements in the field and laboratory [verkkodokumentti]. Niton Corporation, 1997 [viitattu 20.01.2006]. Saatavissa: <http://www.niton.com/shef01.html>
- U.S. Environmental Protection Agency. Field analytic technologies encyclopedia. X-ray fluorescence [verkkodokumentti]. 2003 [viitattu 20.01.2006]. Saatavissa: <http://fate.clu-in.org/xrf.asp?techtypeid=49>

LIITTEET

LIITE 1

