

**LABORATORION REFERENSSIMATERIAALIN VALMISTUS JA
KÄYTTÖNOTTO**



Ammattikorkeakoulututkinnon opinnäytetyö

Hämeenlinna, Bio- ja elintarviketekniikka

kevät 2017

Tuomo Mäkelä

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma
Hämeenlinna

Tekijä	Tuomo Mäkelä	Vuosi 2017
Työn nimi	Laboratorion referenssimateriaalin valmistus ja käyttöönotto	
Ohjaaja	Maritta Kymäläinen	

TIIVISTELMÄ

Tässä opinnäytetyössä valmistettiin ja otettiin käyttöön referenssimateriaali käytettäväksi akkreditoitujen liukoisuustestien laadunvalvonnassa. Opinnäytetyön toimeksiantaja on Teknologian tutkimuskeskus VTT:n Materiaalien prosessointi ja geoteknologia -tiimi, jonka laboratoriossa tehdään materiaalien liukoisuustutkimusta. Menetelmien akkreditointi vaatii, että niiden laatua tarkkaillaan säännöllisesti materiaalilla, jonka ominaisuudet tunnetaan.

Työ jakautuu kirjalliseen ja kokeelliseen osaan. Kirjallisessa osassa valoteetaan erilaisia liukoisuustestejä ja niiden käyttöalueita, liukoisuuteen vaikuttavia tekijöitä, referenssimateriaalilta vaadittuja ominaisuuksia sekä erilaisia kaupallisia referenssimateriaaleja. Kokeellisessa osassa referenssimateriaali valmistettiin lähtien raakamateriaalista ja sen jakamisesta haluttuun annoskokoon päätyen materiaalin homogeenisuustutkimuksiin sekä käyttöönottoon liittyviin tutkimuksiin. Referenssimateriaalille tehtiin sarja liukoisuustestejä, joiden perusteella arvioitiin, onko materiaali riittävän homogeenista ja soveltuuko se ominaisuuksiltaan käytettäväksi liukoisuustestien laadunvalvonnassa. Näiden ohella arvioitiin, onko testin suorittajalla vaikutusta tuloksiin.

Tulosten tilastollisen tarkastelun perusteella todettiin, että materiaali on riittävän homogeenista käytettäväksi referenssimateriaalina. Referenssimateriaalista liuenneiden aineiden pitoisuudet olivat pääosin alhaisia. Tämä vastaa monien todellisten näytteiden käyttäytymistä. Toisaalta pienet pitoisuudet ovat rasiteanalysoinnin tarkkuudelle ja toistettavuudelle.

Testien suorittajalla ei ollut merkittävää vaikutusta saatuihin tuloksiin.

Avainsanat referenssimateriaali, liukoisuustestit, laadunvalvonta, liukoisuus

Sivut 65 sivua, joista liitteitä 9 sivua

Degree Programme in Biotechnology and Food Engineering
Hämeenlinna

Author	Tuomo Mäkelä	Year 2017
Subject	Production and introduction of the laboratory reference material	
Supervisor	Maritta Kymäläinen	

ABSTRACT

The purpose of this Bachelor's thesis was to produce reference material for the quality control of accredited leaching tests. The thesis was commissioned by VTT Technical Research Centre of Finland Ltd and its Material processing and geotechnology team, which conducts leaching tests in its laboratory. The accreditation of the methods requires frequent quality control tests with material whose characteristics are known.

The thesis is divided into a theoretical part and an experimental part. In the theoretical part different leaching tests and their areas of use, factors influencing leaching, the required properties of reference materials and different kinds of commercial reference materials were introduced. In the experimental part, the reference material was prepared starting from raw material and dividing it to the desired portion size ending to homogeneity studies and tests relating to introduction. A series of leaching tests was conducted to make sure that the material is homogenous enough and suitable for the quality control of leaching tests in terms of its other characteristics. Additionally, it was studied if the performer of the test had an influence on the results.

Based on the statistical analysis of the results, it was found out that the chosen material is homogenous enough to be used as a reference material. Only a few elements leached off the material in notable concentrations being more corresponding with most of the real samples. On the other hand, the low concentrations are a burden to the accuracy of measurements and repeatability. The performer of the tests had no significant effect on the results.

Keywords reference material, leaching tests, quality control, leaching

Pages 65 pages including appendices 9 pages

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
	KIRJALLINEN OSA	2
2	LIUKOISUUSTUTKIMUKSET	2
2.1	Soveltamisalueet	2
2.1.1	Ympäristökelpoisuuden arviointi	2
2.1.2	Kaatopaikkakelpoisuuden arviointi	4
2.1.3	Muita soveltamisalueita	5
2.2	Liukoisuus ja siihen vaikuttavat tekijät	6
2.2.1	Fysikaaliset tekijät	7
2.2.2	Kemialliset tekijät	8
2.3	Liukoisuuden tutkiminen.....	10
2.3.1	Menetelmätyypit	11
2.3.2	Standardoidut liukoisuustestit	12
3	REFERENSSIMATERIAALIT	14
3.1	Liukoisuustestien referenssimateriaalien vaatimukset	14
3.2	Liukoisuustestihin soveltuvat referenssimateriaalit	15
3.3	Tarve ja käyttökohteet	17
3.4	Tyypillinen valmistusprosessi	18
	KOKEELLINEN OSA	21
4	TUTKIMUSMENETELMÄT.....	21
4.1	Esikäsittely- ja jakomenetelmät	22
4.1.1	Jako rännijakolaitteella.....	24
4.1.2	Jako pyörivällä jakajalla	26
4.1.3	Yhdistäminen	27
4.2	Materiaalin analysointi.....	29
4.3	Homogeenisuuden määrittäminen yksivaiheisella ravistelutestillä	30
4.4	Referenssimateriaalin käyttöönottotutkimukset.....	32
4.4.1	Kaksivaiheinen ravistelutesti	33
4.4.2	Läpivirtaustesti	34
4.5	Suodosten käsittely	38
4.6	Tulosten tilastollinen käsittely	39
5	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	40
5.1	Muut materiaalille tehdyt tutkimukset.....	40
5.2	Homogeenisuustutkimus	41
5.3	Referenssimateriaalin käyttöönottotutkimukset.....	45
5.3.1	Kaksivaiheinen ravistelutesti	45
5.3.2	Läpivirtaustesti	47
6	PÄÄTELMÄT JA POHDINTA	50

Liitteet

- Liite 1 Kaatopaikka-asetuksen 2013/331 mukaiset raja-arvot
- Liite 2 Jakokaavio
- Liite 3 Aineiden liukoisuus yksivaiheisessa ravistelutestissä (yksikössä mg/kg kuiva-ainetta L/S-suhteessa 10)
- Liite 4 Aineiden liukoisuus kaksivaiheisessa ravistelutestissä (yksikössä mg/kg kuiva-ainetta kumulatiivisessa L/S-suhteessa 10)
- Liite 5 Aineiden liukoisuudet läpivirtaustestissä (yksikössä mg/kg kuiva-ainetta kumulatiivisessa L/S-suhteessa 10)

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehtiin Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy:n Materiaalien prosessointi ja geoteknologia -tiimin toimeksiannosta. Tiimin laboratoriossa tehdään erilaisten materiaalien akkreditoituja liukoisuustestejä. Näiden testien laadunvalvonnassa käytettävän referenssimateriaalin loppuessa tilalle tarvittiin uusi referenssimateriaali. Työn tavoitteena oli valmistaa ja ottaa käyttöön referenssimateriaali sekä dokumentoida sen valmistusprosessi niin, että raporttia voidaan tulevaisuudessa käyttää viitekehysenä valmistettaessa uusia referenssimateriaaleja.

Referenssimateriaalilla tarkoitetaan sellaista ainetta tai materiaalia, joka on niin tasalaatuista ja jonka ominaisuudet tunnetaan niin hyvin, että sitä voidaan käyttää esimerkiksi laitteiden kalibrointiin tai menetelmien ja laitteiden arviointiin. Koska referenssimateriaalin ominaisuudet tunnetaan, voidaan verrata olemassa olevia tietoja saatuihin tuloksiin, jolloin pystytään arvioimaan, onko esimerkiksi menetelmän suorittamisessa tapahtunut muutoksia. Monet sertifiointit ja akkreditoinnit vaativat tutkimuslaitoksia ja laboratorioita jatkuvasti osoittamaan käyttämiensä menetelmien pätevyyden ja siten tulosten oikeellisuuden. Tästä syystä tarvitaan työkalu, jolla voidaan pätevästi osoittaa esimerkiksi menetelmän laatu ja suoritustavan muuttumattomuus.

Referenssimateriaali oli toimeksiantajan kannalta mielekkäintä valmistaa itse, koska referenssimateriaalin tarve on jatkuva, ja kerralla tarvittava materiaalmäärä varsin suuri. Yhtenä työn tavoitteista oli myös erilaisten kaupallisten ja ei-kaupallisten referenssimateriaalien kartoittaminen sekä niille asetetut kriteerit liukoisuustestien kannalta. Lisäksi työn kirjallisuusosassa tuodaan esiin erilaisia liukoisuuden tutkimisessa käytettäviä menetelmiä, niiden soveltamisalueita sekä liukoisuuteen vaikuttavia tekijöitä.

Valmistettavalle referenssimateriaalille tehtiin liukoisuustutkimus, jonka perusteella selvitettiin, liukeneeko siitä merkittäviä määriä sellaisia aineita, joita liukoisuustutkimuksilla tyypillisesti tutkitaan. Lisäksi liukoisuustutkimuksen avulla tutkittiin materiaalin homogeenisuutta. Tulosten tulokinnan tukena käytettiin tilastollista analyysiä.

Referenssimateriaalin käyttöönottoon liittyvistä liukoisuustesteistä tehtiin myös rinnakkaiset suoritukset siten, että toisen suoritti opinnäytetyön tekijä ja toisen laboratorion työntekijä. Tulosten tarkastelun yhteydessä näistä testeistä saatuja tuloksia verrattiin keskenään ja sen perusteella arvioitiin, onko testin suorittajalla vaikutusta saatuihin tuloksiin.

KIRJALLINEN OSA

2 LIUKOISUUSTUTKIMUKSET

Liukoisuustutkimusten tarkoituksena on selvittää, mitä aineita materiaalista liukenee sen ollessa kontaktissa tietyn nesteiden, esimerkiksi veden kanssa. Liukoisuutta tutkitaan erilaisilla testeillä, joissa tarkoituksena on simuloida tällaisia olosuhteita. Tuloksia tarkastelemalla voidaan arvioida materiaalin käyttäytymistä esimerkiksi haitta-aineiden vapautumisen osalta tällaisissa ympäristöissä. (van der Sloot, Heasman & Quevauviller 1997, 13.) Testeissä tuotettavia suodoksia analysoimalla voidaan määrittää tutkittavasta materiaalista vapautuvia aineita sekä niiden pitoisuuksia. Liukoisuustestit ovat yksi käytetyimmistä työkaluista arvioitaessa erilaisten materiaalien ympäristökelpoisuutta: tyypillistä käyttöaluetta onkin ollut jätteiden tutkiminen ja niiden ympäristökelpoisuuden määrittäminen. Kun kaatopaikkasijoitettavan jätteen määrä vähenee, liukoisuustutkimusta käytetään entistä enemmän arvioitaessa jätteiden ja muiden materiaalien uusiokäyttö- tai hyödyntämismahdollisuuksia.

2.1 Soveltamisalueet

Liukoisuustutkimusten tyypillistä soveltamisaluetta ovat erilaiset karakterisoinnit. Esimerkkeinä näistä ovat ympäristökelpoisuuden ja kaatopaikkakelpoisuuden arviointi, jotka on esitetty tarkemmin seuraavissa luvuissa. Näiden kohdalla viitataan tiettyihin standardoituihin liukoisuustesteihin, jotka on esitelty tarkemmin luvussa 2.3.2.

Lisäksi liukoisuustutkimusta voidaan soveltaa tutkittaessa materiaalin potentiaalia esimerkiksi suodatin- tai sitoja-aineena tai arvoaineiden talteenoton näkökulmasta. Näitä käsitellään laajemmin luvussa 2.1.3.

2.1.1 Ympäristökelpoisuuden arviointi

Ympäristökelpoisuuden arviointiin liittyy vahvasti erilaisten jätteeksi luokiteltavien aineiden hyötykäyttö. Suomessa laki sallii tiettyjen jätteiden hyödyntämisen maarakentamisessa ilmoitusmenettelyllä ilman ympäristölupaa. Myös MARA-asetuksen (Valtioneuvoston asetuksen eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 2006/591) piiriin kuulumattomia jätteitä voidaan hyödyntää, mutta tämä vaatii erillisen ympäristölupamenettelyn.

MARA-asetuksen mukaisia tyypillisiä hyödynnettäviä jätemateriaaleja ovat esimerkiksi rakennusten purkujäte (mm. betonimurska), polttolaitosten tuhkat ja petihiekat sekä erilaiset sivutuotteena syntyvät kiviainesjakeet.

Maarakentamisessa niitä voidaan käyttää yleisten teiden, parkkipaikkojen, ratapihojen, urheilukenttien, virkistys- ja urheilu-alueiden sekä teollisuus- ja jätteenkäsittelyalueiden sekä lentokenttien varastoalueiden ja teiden rakenteissa. Jättemateriaalit on aina peitettävä muulla materiaalilla, joko maa-aineksella tai esimerkiksi asfaltilla tai vastaavalla päällysteellä, eikä niitä saa sijoittaa pohjavesialueille eikä kaivojen tai lähteiden välittömään läheisyyteen. (MARA-asetus 2006/591.)

Jotta materiaalia voidaan hyödyntää maarakentamisessa, on sille tehtävä perustutkimus, jolla jätteen varmistetaan täyttävän MARA-asetuksen mukaiset kriteerit. Jätteestä on tutkittava perusominaisuudet kuten koostumus, kuiva-ainepitoisuus, pH sekä haitallisten aineiden liukoisuus. Haitallisten aineiden liukoisuuden määrittämisessä käytetään standardin SFS-EN 14405 mukaista läpivirtaustestiä. Lisäksi voidaan käyttää standardin SFS-EN 12457-3 mukaista kaksivaiheista ravistelutestiä, jolloin sitä voidaan käyttää myös laadunvalvontatestejä suoritettaessa (MARA-asetus 2006/591.)

Perustutkimus toistetaan vähintään viiden vuoden välein tai silloin, kun jätteen syntyprosessissa tapahtuu sellaisia muutoksia, jotka voivat vaikuttaa jätteen laatuun tai koostumukseen (MARA-asetus 2006/591).

Jätteen laatua on seurattava riittävän pitkän aikaa, jotta varmistutaan perustutkimuksessa saatujen tulosten paikkansapitävyydestä. Riittävänä laadunvalvontatoimenpiteenä pidetään vähintään viittä perättäistä näytteenottoa. Laadunvalvonnassa voidaan käyttää standardin SFS-EN 12457-3 mukaista kaksivaiheista ravistelutestiä. Laadunvalvonnassa sallitaan enintään 30 % raja-arvon ylitys, jos viimeisen kahden vuoden laadunvalvonnan tulosten keskiarvo ei ylitä raja-arvoa. Muussa tapauksessa jätteelle on tehtävä uusi perustutkimus ja arvioitava uudelleen sen soveltuvuutta hyötykäyttöön. (MARA-asetus 2006/591.)

Tulevaisuudessa ainakin ulkokäyttöön tarkoitettujen rakennusmateriaalien CE-merkinnän käyttämiseksi tulee huomioida myös tuotteen ympäristökelpoisuus esimerkiksi liukenevien aineiden osalta. Rakennusmateriaalien kohdalla testaus keskittyy pinta-alayksikköä kohti tapahtuvaan liukenemiseen eli käytännössä ns. diffuusiotesteihin. Testausmenetelmät vastaavatkin jättemateriaalien tutkimuksessa käytössä olevia menetelmiä; esimerkiksi läpivirtaus- ja diffuusiotesteistä on jo olemassa omat vahvistetut tekniset spesifikaatiot jättemateriaalien lisäksi myös rakennusmateriaaleille. (Pajukallio, Wahlström & Alasaarela 2011, 41; CEN/TS 16637-1/2014, 5.)

Tällä hetkellä EU:n tasolla ei ole asetettu kansainvälisiä raja-arvoja rakennusmateriaaleista liukenevien aineiden osalta, vaan kriteeristön laadinta on työn alla. Joissakin EU:n jäsenmaissa sen sijaan on jo käytössä raja-arvot osana kansallista lainsäädäntöä. (Pajukallio, Wahlström & Alasaarela 2011, 57.)

2.1.2 Kaatopaikkakelpoisuuden arviointi

Ympäristökelpoisuuden arvioinnin ohella liukoisuustutkimusta on tyypillisesti käytetty arvioitaessa materiaalin kaatopaikka- ja loppusijoituskelpoisuutta. Kaatopaikkakelpoisuutta määritettäessä tarkoituksena on arvioida, soveltuuko jäte sen luokituksen mukaisella kaatopaikalle (Kaatopaikka-asetus 2013/331). Kaatopaikkakelpoisuuden arvioinnissa käytetään kolmivaiheista arviointimenettelyä, joka sisältää jätteen perusmäärittelyn, vastaavuustestauksen sekä vastaanottajan tekemän tarkastuksen (Wahlström, Laine-Ylijoki, Vestola, Vaajasaari & Joutti 2006, 13; Riikonen 2014, 17).

Jo ennen perusmäärittelyä jätteelle on annettu jäteluokitus olemassa olevien tietojen (syntyperä, raaka-aineet, vastaavat tuotteet ja prosessit) perusteella, ja perusmäärittelyä varten tehtävän liukoisuustutkimuksen menetelmä valitaan luokituksen mukaan (Wahlström ym. 2006, 25).

Perusmäärittelyssä määritellään jätteen kaikki ominaisuudet, jolloin varmistetaan loppusijoituksen turvallisuudesta ja luokituksen oikeellisuudesta (Wahlström ym. 2006, 18). Perusmäärittelyssä selvitetään mm. jätteen syntyperä, syntyperä, syntyperä, käytetyt raaka-aineet ja jätteen perustiedot (koostumus, kuiva-ainepitoisuus, pH, liukoisuusominaisuudet, ajan ja olosuhteiden vaikutus liukoisuusominaisuuksiin sekä materiaalin muuttuminen loppusijoitusolosuhteissa) (Kaatopaikka-asetus 2013/331; Wahlström ym. 2006, 19). Liukoisuustutkimusten avulla jätteestä määritetään mm. alkuaineita, raskasmetalleja, orgaanista ainetta jne. Erilaisille kaatopaikoille on asetettu raja-arvot näiden aineiden ja yhdisteiden osalta (liite 1) ja liukoisuustutkimusten tulosten perusteella voidaan siten arvioida, soveltuuko jäte sijoitettavaksi luokituksensa mukaiselle kaatopaikalle. (Wahlström ym. 2006, 25.)

Perusmäärittelyn liukoisuustutkimuksessa käytetään aina teknisen spesifikaation SFS-EN 14405 mukaista läpivirtaustestiä, kun kyseessä on pysyväksi luokiteltu jäte. Muiden jätteiden osalta käytetään läpivirtaustestiä tai tarvittaessa kaksivaiheista ravistelutestiä EN 12457-3 ja yksivaiheista ravistelutestiä EN 12457-2. (Kaatopaikka-asetus 2013/331.) Testausmenetelmä valitaan kunkin testattavan materiaalin mukaan ja siitä saatavilla olevia tietoja hyödyntäen. Toistuvasti syntyvälle jätteelle tehdään perusmäärittelyvaiheessa testaus myös sillä menetelmällä, jota käytetään myöhemmin vastaavuustestauksen yhteydessä. (Wahlström ym. 2006, 25.)

Näytteen ominaisuuksista riippuen ja valmistustavasta sekä raaka-aineista tehtävien oletusten perusteella tutkitaan myös pH-olosuhteiden vaikutusta liukenemiseen. pH:n vaikutusta on syytä tutkia esimerkiksi silloin, kun materiaali sisältää runsaasti raskasmetalleja, jotka voivat vapautua materiaalista pH-olosuhteiden muuttuessa. pH:n vaikutusta liukoisuuteen voidaan tutkia standardin SFS-EN 14997 mukaisilla testeillä. (Wahlström ym. 2006, 25.)

Säännöllisesti syntyvälle jätteelle tehdään perusmäärittelyn lisäksi vastavuustestausta, eli sen ominaisuuksia testataan vähintään vuosittain, jotta tiedetään, vastaako jäte edelleen perusmäärittelyssä asetettuja kriteereitä. Säännöllisesti syntyvälle jätteelle tulee myös määrittää ominaisuuksien vaihtelun osalta rajat, jotka perustuvat tehtyihin tutkimuksiin sekä koostumuksen mahdollisiin vaihteluihin. (Kaatopaikka-asetus 2013/331; Riikonen 2013, 36–37.)

2.1.3 Muita soveltamisalueita

Edellä kuvatun tavanomaisen testauksen lisäksi liukoisuustutkimusta voidaan soveltaa myös talteenottoon tai materiaalin käsittelyyn liittyvissä sovelluksissa. Voidaan esimerkiksi tutkia, onko materiaalin haitallisuutta mahdollisuutta vähentää vesihuuhtelulla tai toisaalta, liukeneeko materiaalista huomattavia määriä sellaisia arvoaineita, jotka voisi ottaa talteen.

Erilaisilla esikäsittelyillä pyritään esimerkiksi vähentämään materiaalin ympäristöön kohdistamaa rasitetta, alittamaan kaatopaikkasijoittamiselle tai maarakentamiskäytölle asetetut raja-arvot tai saattamaan muutoin sellaiseen muotoon, että muu jatkokäyttö on mahdollista. Helppo ja yksinkertainen esikäsittelykeino on pesu, jossa haitallisen aineen pitoisuutta pyritään vähentämään huuhtomalla materiaalia vedellä. (Koivunen 2007, 25–26.)

Liukoisuustutkimuksessa käytettäviä menetelmiä hyödyntäen voidaan kohtuullisen helposti todeta, soveltuuko pesu materiaalin esikäsittelyksi tai sen osaksi ja millaisia tuloksia sillä voidaan saavuttaa. Pesu soveltuu erityisesti materiaaleille, joista halutaan poistaa erilaisia suoloja (Koivunen 2007, 47). Myös raskasmetalleja voidaan poistaa materiaalista pesemällä, mutta tällöin pelkkä vesi ei yleensä yksinään toimi riittävän hyvin, vaan pesuolosuhteet tulee säätää kemikaalilisäyksellä sellaisiksi, että haluttu aine tai yhdiste saadaan liukenemaan tehokkaasti. Pesukäsittely on varsin kustannustehokas tapa materiaalien käsittelyyn, mutta siinä syntyy paljon liuenneet aineet sisältävää vettä, mikä taas vaatii omat jälkikäsittelynsä. (Koivunen 2007, 48.)

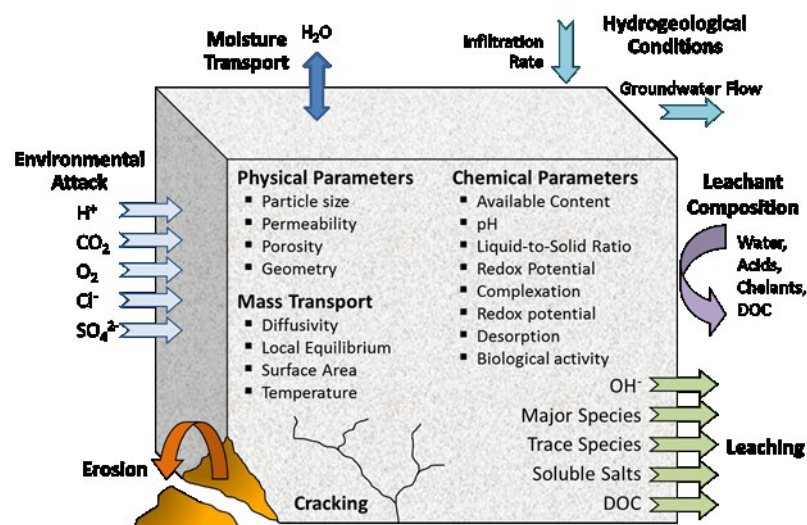
Erilaisilla kemikaalilisäyksillä pesuolosuhteet voidaan luoda sellaisiksi, että materiaalista saadaan irti melkein mikä tahansa sen sisältämä yhdiste tai aine. Tähän perustuvia kemiallisia sekä biologisia liuotusmenetelmiä onkin muiden käsittelyiden rinnalla laajasti käytössä kaivosteollisuudessa niiden energiatehokkuuden ja joustavuuden takia (Chaurasia, Singh & Mankhand 2013). Vastaavia menetelmiä on mahdollista käyttää myös sivuvirtojen ja jätteiden käsittelyyn; liuottamalla näistä materiaaleista voidaan saada irti ja talteen esimerkiksi kultaa, hopeaa, platinaa ja muita arvometalleja (Chaurasia 2013; Kaya 2016). Erityisesti elektroniikkajäte on ollut lukuisten tutkimusten kohteena niiden verrattain korkean metallipitoisuuden takia (Kaya 2016).

Liutukseen perustuvissa menetelmissä etuina moniin muihin menetelmiin verrattuna ovat selektiivisyys ja helpompi kontrolloitavuus, pienempi ympäristövaikutus ja energiatehokkuus. Toisaalta metallien liutus vaatii yleensä varsin vahvojen kemikaalien käyttöä, mikä asettaa omat erityisvaatimuksensa niin työturvallisuudelle, käytetyille laitteille ja materiaaleille kuin syntyvän jätteen käsittelylle. Lisäksi ongelmana on syntyvien jätevesien käsittely: niitä syntyy huomattavan paljon ja ne ovat usein myrkyllisiä. (Kaya 2016.)

Liutusmenetelmien käyttökelpoisuuteen kaupallisissa talteenottoprosesseissa vaikuttavat lähtömateriaalin ominaisuudet, sille tehtävät muut käsittelyt ja niiden vaikutus aineiden liukoisuuteen sekä erilaisten talteenottomenetelmien kehitys. Halutun tuotteen liuttaminen irti materiaalista saattaa olla hyvinkin yksinkertaista, mutta lopputuotteen talteenotto ja puhdistaminen voivat olla huomattavan vaativia ja kalliita prosesseja. Puhdistusti liutuskäsittelyihin nojaavia kaupallisia jätteenkäsittelysovelluksia ei ole vielä käytössä. (Lu & Xu 2016.) Liutusmenetelmät sopivatkin paremmin osaksi prosessia, jossa jäte käsitellään hyödyntäen myös muita menetelmiä arvojakeiden talteen ottamiseksi.

2.2 Liukoisuus ja siihen vaikuttavat tekijät

Luonnollinen liukeneminen tapahtuu tilanteissa, joissa kiintoaine on kontaktissa nesteen kanssa. Materiaalin liukoisuuteen vaikuttaa lukuisia erilaisia tekijöitä (kuva 1). Nämä tekijät jaetaan tavallisesti fysikaalisiin, kemiallisiin sekä biologisiin tekijöihin. Näistä biologiset tekijät ovat tyypillisesti sellaisia, jotka vaikuttavat välillisesti muuttaen kemiallisia olosuhteita (esimerkiksi muuttamalla pH:ta). (van der Sloot 1997, 13.) Tässä käydään läpi keskeisimmät fysikaaliset ja kemialliset tekijät.



Kuva 1. Liukenemiseen vaikuttavia tekijöitä. (Vanderbilt n.d.)

2.2.1 Fysikaaliset tekijät

Fysikaaliset tekijät ovat lähinnä erilaisia nesteen ja kiinteän aineen ominaisuuksia ja vuorovaikutuksia. Nämä tekijät paitsi mahdollistavat liukenemistä, myös asettavat sille rajoituksia.

Partikkelin ominaisuudet

Partikkelien koko, huokoisuus ja pinta-alan suhde tilavuuteen vaikuttavat ratkaisevasti materiaalin liukoisuusominaisuuksiin. Huokoisuus ja epä-säännöllinen muoto lisäävät kontaktipinta-alaa nesteen kanssa, mikä yleensä tarkoittaa varsinkin liukenemisen alkuvaiheessa nopeampaa liukenemistä verrattuna säännöllisen muotoisiin, sileäpintaisiin partikkeleihin. Tavallisesti liukoisuustesteillä tutkittavat materiaalit ovat koostumukseltaan sellaisia, että partikkelien keskinäinen koko ja kemiallinen koostumus vaihtelevat suurestikin. (van der Sloot 1997, 15.)

Nesteen virtaus partikkelien lomitse

Esimerkiksi jätemateriaalien loppusijoituskohteissa nesteen virtaus materiaalin lomitse tapahtuu pääasiassa painovoiman vaikutuksesta. Materiaalin huokoisuus sekä nestefaasin paino materiaalin yläpuolella määräävät nesteen virtausnopeuden partikkelien läpi ja lomitse. Materiaali, jonka partikkelit ovat pieniä ja vähähuokosia, sallii vain hyvin hitaan läpivirtauksen; ääritapauksessa materiaali sedimentoituu monoliittiseksi, ja nesteen virtaus tapahtuu materiaalin ympäri, ei lävitse. (van der Sloot 1997, 15.) Sen sijaan karkeammilla materiaaleilla nesteen virtaus tapahtuu vapaammin, jolloin neste kuljettaa materiaalista liuenneet aineet mukanaan. Tällaisissa tapauksissa materiaalin ja nesteen välille ei synny tasapainotilaa, jossa liukeneminen merkittävästi hidastuisi. (Kaartinen 2004, 27.)

Saturaatio

Saturaatio eli materiaalin vesipitoisuus vaikuttaa liukoisuuteen estämällä tai mahdollistamalla materiaalin ja ilman kontaktin. Luonnollisessa tilanteessa esimerkiksi jätteen loppusijoituksessa veden ja kuiva-aineen suhde maaperässä on huomattavasti matalampi kuin erilaisissa liukoisuustesteissä. Tällöin ilman kaasut pääsevät kontaktiin materiaalin kanssa ja aiheuttavat esimerkiksi neutraloitumista ja hapettumista. Näin ollen olosuhteissa, joissa materiaali ei ole täysin kyllästynyt, esimerkiksi liukoisuuteen voimakkaasti vaikuttavat pH ja redox-potentiaali saattavat poiketa huomattavastikin verrattuna kyllästyneisiin olosuhteisiin. (van der Sloot 1997, 16.)

Materiaalin muuttuminen sen ikääntyessä

Materiaali tavallisesti stabiloituu ajan kuluessa sen muuttuessa ympäröivien olosuhteiden vaikutuksesta. Materiaali saavuttaa tällöin tasapainon ympäröivien aineiden kanssa jolloin liukeneminen hidastuu. (van der Sloot 1997, 17.) Materiaaliin kohdistuva ympäristörasite aiheuttaa kuitenkin suurille partikkeleille myös eroosiota, jolloin taas muodostuu enemmän pinta-alaa massan suhteen, mikä voi hetkellisesti lisätä liukenemistä. Muodostuneet pienemmät partikkelit kuitenkin stabiloituvat ajan suhteen. (Scheibmeir 2009, 39.)

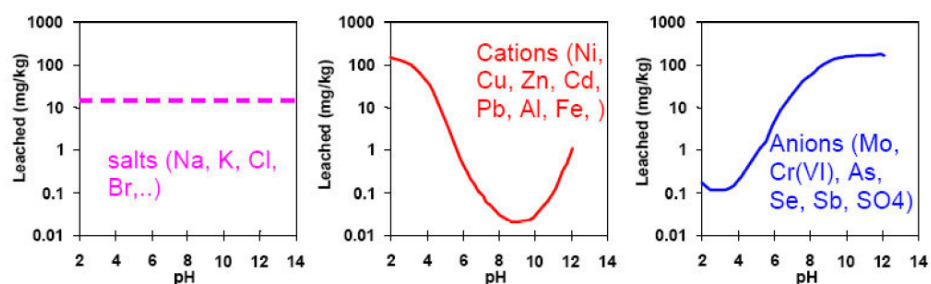
Tyypillinen ikääntymisen myötä tapahtuva fysikaalinen muutos on mineraalien muodostuminen partikkelien pinnalle, mikä vähentää esimerkiksi raskasmetallien liukenemistä partikkelien sisäosista. Mineralisoituminen johtuu tyypillisesti ympäröivistä olosuhteista, kuten ilman ja pohjaveden laadusta ja vaikutuksista. (van der Sloot 1997, 17; Kaartinen 2004, 28.)

2.2.2 Kemialliset tekijät

Monet kemialliset tekijät ovat riippuvaisia toisistaan, esimerkiksi pH vaikuttaa niin kompleksien muodostumiseen kuin redox-potentiaaliinkin. Alla on lueteltu erilaisia tyypillisiä kemiallisia tekijöitä ja niiden vaikutusta liukoisuuteen.

pH

pH vaikuttaa voimakkaasti erityisesti erilaisten metallien liukenemiseen. Esimerkiksi kupari ja lyijy liukenevat huomattavasti paremmin nesteeseen, jonka pH poikkeaa voimakkaasti neutraalista suuntaan tai toiseen. Toisilla aineilla liukoisuus taas ei muutu pH:n mukaan, ja joillakin liukeneminen on suurinta neutraaleissa olosuhteissa. (van der Sloot 1997, 18.) pH:n vaikutus eräiden aineiden liukoisuuteen on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Eräiden suolojen, kationien ja anionien tyypillisiä liukoisuuskäyriä pH:n suhteen. (Scheibmeir 2009, 35)

Liuoksen pH riippuu paitsi nesteen omasta pH:sta, materiaalin pH:sta sekä materiaalista liukenevista aineista ja yhdisteistä sekä niiden pitoisuuksista.

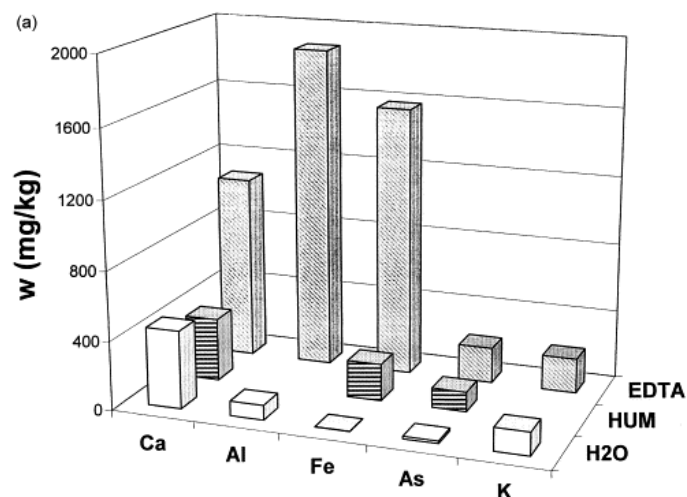
Materiaali voi luonnostaan olla myös sellaista, että se tuo liuokseen puskurikapasiteettia, jolloin esimerkiksi ilman hiilidioksidi ei vaikuta herkästi nesteen pH-arvoon. (Scheibmeir 2009, 35.) Hiilidioksidi voi liueta nesteseen tämän ollessa kontaktissa ilman kanssa happamoittaen liuosta ja vaikuttaen siten nesteen liuotusominaisuuksiin esimerkiksi edellä mainittujen metallien osalta (van der Sloot 1997, 18).

Myös biologiset tekijät voivat vaikuttaa pH-arvoon. Tyypillisessä tapauksessa mikrobit hajottavat materiaalin sisältämää orgaanista ainesta ja tuottavat samalla hiilidioksidia, joka hapattaa liuosta. Myös sulfidia ja sulfaatteja hapettavien mikrobin toiminta johtaa liuoksen happamoitumiseen. (van der Sloot 1997, 20.)

Kompleksinmuodostus

Mikäli materiaalin seassa virtaava neste sisältää yhdisteen tai aineen, joka kykenee muodostamaan jonkin materiaalin sisältämän aineen kanssa helpoliukoisen kompleksin, voidaan saavuttaa merkittävä nousu aineen liukoisuudessa (van der Sloot 1997, 20).

Esimerkiksi Janoš, Wildnerová ja Loučka (2002) tutkivat kompleksinmuodostajien vaikutusta metallien liukoisuuteen. Tutkimuksessa havaittiin, että käyttämällä kompleksinmuodostajia voidaan saavuttaa lähes maksimaalinen liukeneminen joidenkin metallien kohdalla. Kuvassa 3 on verrattu eräiden aineiden liukenemistä samasta materiaalista, kun uuttonesteinä on käytetty vettä ja vaihtoehtoisesti kompleksoivia uuttonesteitä.



Kuva 3. Eräiden aineiden liukoisuuksia samasta materiaalista, kun uuttonesteinä on käytetty vettä, humiinihappoja (HUM) sekä etyleenidiamiinitetraetikkahappoa (EDTA). (Janoš ym. 2002)

Hyvin tunnettu esimerkki on metallien voimistunut liukeneminen liuoksen orgaanisen hiilen läsnä ollessa: erityisesti tätä on todettu materiaa-

leilla, jotka sisältävät sekä metalleja että orgaanista hiiltä. Kompleksinmuodostus on kuitenkin voimakkaasti pH:sta riippuvaista, esimerkiksi kuparin ja orgaanisen hiilen on todettu muodostavan komplekseja emäksisissä ympäristöissä. (van der Sloot 1997, 21.)

Redox-potentiaali

Redox-potentiaali on liukoisuuden kannalta oleellinen tekijä, sillä hapettomissa oloissa kylläiseen materiaaliin muodostuu faaseja, joissa liukoisuus verrattuna hapellisiin olosuhteisiin on hyvinkin erilainen. Tällaisissa tapauksissa muodostuu esimerkiksi erittäin niukkaliukoisia metallien sulfideja. Pelkistävät olosuhteet voivat syntyä materiaalien luontaisten ominaisuuksien johdosta tai sen joutuessa esimerkiksi kosketuksiin hajoavan orgaanisen aineen kanssa. (van der Sloot 1997, 23.)

Esimerkiksi Ducing, Bishop ja Keener (1992) tutkivat redox-ominaisuuksien muuttumisen vaikutuksia eri aineiden liukoisuuteen. Kromin osoitettiin liukenevan merkittävästi suurempina pitoisuuksina hapettavissa olosuhteissa, kun taas esimerkiksi arsenikki, vanadiini ja rauta liukenivat paremmin pelkistävissä olosuhteissa.

Sorptio

Monet kiinteät, niin orgaaniset kuin epäorgaanisetkin materiaalit omaavat sorptio-ominaisuuksia, jolloin niillä on taipumus sitoa liuenneita aineita pintaansa erilaisten reaktioiden kautta. Sorptioon vaikuttavat materiaalin pH, redox-ominaisuudet, kosteus, koostumus sekä sen elektrokemialliset ominaisuudet. (Heikkinen 1999, 21.) Partikkelien pintavaraus määrää, sitooko se anioneja vai kationeja. Sorptio voi tapahtua monenlaisten reaktioiden kautta, ja muodostuvat sidokset ja niiden vahvuus riippuvat paitsi olosuhteista myös reagoivista aineista. Jos jokin systeemin ominaisuus muuttuu voimakkaasti, partikkeliin kerran kiinnittynyt aine voi liueta uudelleen. Sorptioreaktiot sekä pintavaraus ovat molemmat vahvasti riippuvaisia pH:n muutoksista. (van der Sloot 1997, 24.)

Yllä lueteltujen tekijöiden lisäksi myös materiaalin ikääntyminen vaikuttaa kemiallisiin tekijöihin materiaalin muuttuessa/hajotessa/stabiloituaessa. Näin syntyvät reaktiiviset yhdisteet kuitenkin vaikuttavat lähinnä jo mainittujen tekijöiden kautta. (van der Sloot 1997, 26.)

2.3 Liukoisuuden tutkiminen

Kuten edellä on esitetty, aineiden liukeneminen on huomattavan monimutkainen prosessi, johon vaikuttavat lukuisat erilaiset tekijät materiaalin ominaisuuksista ympäröiviin olosuhteisiin. Tästä johtuen käytössä olevien liukoisuustestien parametrien osalta on jouduttu tekemään huomattavia yksinkertaistuksia, jotta pystyttäisiin tuottamaan vertailukelpoista tietoa erityyppisistä materiaaleista (SFS-12457-3/2002, 4).

Kaikissa liukoisuuskokeissa periaatteena on altistaa tutkittava materiaali nestefaasille, yleensä määrättyssä neste/kiintoaine- eli L/S-suhteessa. Altistusta jatketaan tavallisesti niin kauan, että kiintoaine- ja nestefaasin välille voidaan olettaa syntyneen tasapainotilan, jossa esimerkiksi pH on asettunut tietylle tasolle. (van der Sloot 1997, 13.) Tämän jälkeen kiintoaines erotetaan suodattamalla, ja suodoksesta voidaan analysoida liuenneet aineet ja yhdisteet. Tulokset kunkin tutkittavan aineen tai yhdisteen osalta esitetään tavallisesti joko tuotetun suodoksen konsentraationa (mg/l) tai aineen liukoisuutena kuiva-ainetta kohti (mg/kg kuiva-ainetta). (van der Sloot 1997, 30.)

2.3.1 Menetelmätyypit

Liukoisuustestit voidaan jakaa dynaamisiin tai jatkuvatoimisiin sekä panostesteihin.

Panostyyppisissä testeissä näytemateriaali laitetaan halutussa suhteessa nesteen kanssa joko kannelliseen tai kannettomaan astiaan, jossa sitä voidaan sekoittaa tai ravistella, jolloin liukeneminen tehostuu. Panostetit ovat tavallisesti suhteellisen lyhytkestoisia; joistakin tunneista muutamaan päivään. (van der Sloot 1997, 143.) Lyhytkestoisuudessaan ne soveltuvatkin erityisesti vastaavuus- ja laadunvalvontatarkastukseen tapauksissa, joissa tutkittava materiaali tunnetaan entuudestaan.

Panostetit voidaan myös suorittaa monivaiheisina, jolloin samalle näytteelle tehdään useita perättäisiä testejä. Välissä kiinteä näyte erotetaan nesteestä ja se laitetaan uuteen astiaan tuoreen uuttonesteen kanssa. Tällöin pystytään tutkimaan tarkemmin materiaalin liukoisuusominaisuuksia verrattuna yksivaiheiseen testiin. (van der Sloot 1997, 144.)

Tutkittaessa pH:n vaikutusta liukoisuuteen voidaan käyttää yksinkertaista panostestiä, jossa näytteen pH:ta pidetään halutulla tasolla jatkuvalla pH:n seurannalla ja automatisoidulla happo/emäsannostelulla. Vaihtoehtoisesti pH säädetään haluttuun arvoon testin alussa ilman jatkuvaa pH:n säätöä, jolloin voidaan paremmin tutkia esimerkiksi materiaalin vaikutusta liukoksen pH-arvoon. (van der Sloot 1997, 144.)

Panostestejä ei yleensä ole käytännöllistä suorittaa pienemmällä L/S-suhteella kuin 2, koska tällöin ei välttämättä saavuteta tasapainotilaa materiaalin ja uuttonesteen välille, sekä sekoittamisen osalta voi ilmetä käytännön ongelmia. Tavallinen L/S-suhde onkin väliltä 2–20. Tutkittaessa materiaalin maksimiliukoisuutta tietyn aineen osalta, käytetään yleensä korkeita, 50–200 L/S-suhteita maksimaalisen liukenemisen varmistamiseksi. Tällaisissa testeissä myös pH:n säätö tulee yleensä kyseeseen. (van der Sloot 1997, 144.)

Dynaamiset eli jatkuvatoimiset testit eroavat panoskokeista siinä, että kun panoskokeissa materiaali altistetaan samalle nestefaasille koko testin ajaksi, jatkuvatoimisissa neste virtaa materiaalin läpi vieden mukanaan liukenevat aineet ja tilalle virtaa puhdasta nestettä. Esimerkiksi jätemateriaalien kohdalla tämä simuloi huomattavasti panoskokeita paremmin luonnollista tilannetta, jossa sadevesi tai pohjavesi virtaa loppusijoitetun materiaalin läpi. Dynaamiset testit soveltuvatkin panostestejä paremmin käytettäväksi silloin, kun halutaan yksityiskohtaisempaa tietoa liukenemiskäyttäytymisestä ja siihen vaikuttavista tekijöistä. (van der Sloot 1997, 27; Kaartinen 2004, 24.)

Dynaamisista testeistä lysimetrikokeet ovat lähimpänä luonnollisia olosuhteita: ne suoritetaan ulkoilmassa oikeassa ympäristössä, ja niiden kesto voi olla jopa useita vuosia. Lysimetrikokeita voidaan käyttää esimerkiksi tarkistettaessa laboratoriotestien tulosten paikkansapitävyyttä. (van der Sloot 1997, 143.)

Lysimetrikokeita vastaavat laboratoriomittakaavassa läpivirtaustestit. Niissä tutkittava materiaali pakataan kolonniin, jonka läpi pumpataan nestettä joko ylä- tai alakautta. Kolonnin läpi virrannut neste kerätään tavallisesti fraktioittain, joiden tilavuus on ennalta määritetty vastaamaan haluttua L/S-suhdetta. Läpivirtaustestillä voidaan jäljitellä panoskokeita paremmin luonnollista liukenemistä, vaikka virtausnopeus materiaalin läpi onkin yleensä nopeampaa. Läpivirtaustestit kestävät tavallisesti viikoista kuu-kausiin. Läpivirtaustesteillä saadaan erityisesti tietoa liukoisuudesta pienillä, 0–2 L/S-suhteilla. (van der Sloot 1997, 142.)

Käytännössä liukoisuustutkimus koostuu yleensä erilaisten menetelmien käyttämisestä rinnakkain.

Liukoisuuden ohella edellä selostetuilla menetelmillä voidaan tutkia myös materiaalin kykyä sitoa aineita: tällöin testeissä käytetään uuttonesteenä liuosta, joka sisältää ainetta tai yhdistettä, jonka sitoutumista halutaan tutkia. Tämän aineen tai yhdisteen pitoisuus tutkitaan tuotetusta suodoksesta, jolloin vertaamalla saatuja tuloksia lähtöarvoon voidaan arvioida materiaalin sidontakapasiteetti aineen osalta. (Kaartinen 2004, 24.)

2.3.2 Standardoidut liukoisuustestit

Suomessa Standardoimisliitto SFS on vahvistanut eurooppalaisia standardeja käytettäväksi liukoisuustutkimuksissa. Erilaisia liukoisuuteen ja sen tutkimiseen liittyviä standardeja tai teknisiä spesifikaatioita on noin 20, joista valtaosa koskee jätemateriaaleja. Muut liittyvät maaperän sekä rakennusmateriaalien tutkimukseen, mutta tässä keskitytään lähinnä jätteen liukoisuuden tutkimiseen liittyviin standardeihin. Suurin osa näistä standardeista on erilaisia kolonni- ja ravistelutestejä sekä niiden variaatioita.

Ravistelutestissä tutkittava materiaali laitetaan yhdessä veden kanssa suljettavaan ravisteluastiaan halutussa L/S-suhteessa. Tämän jälkeen astiaa ravistellaan standardinmukainen aika, jonka jälkeen neste erotetaan kiintoaineesta suodattamalla. Ravistelutestit voivat olla yksi- tai kaksivaiheisia, kaksivaiheisessa suodatuksen jälkeen sama näyte laitetaan uuden veden kanssa ravistumaan. Jättemateriaalien tutkimuksessa tavallisimmin käytettävät ravistelutestit ovat standardisarjan SFS-EN 12457-1–4 mukaisia testejä. Nämä standardit sisältävät suoritusohjeet jauhemaisten ja rakeisten jättemateriaalien ravistelutesteille yksi- ja kaksivaiheisina, erilaisilla L/S-suhteilla sekä raeko'oilla.

Läpivirtaustestejä taas käytetään erityisesti erilaisten materiaalien perustutkimuksessa ja -määrittelyssä. Niissä periaate on, että tutkittava materiaali pakataan kolonniin, jonka läpi pumpataan nestettä määrättyllä nopeudella. Materiaalin läpi suotautunut neste kerätään fraktioittain, joiden koko määräytyy L/S-suhteen perusteella. Standardi SFS-EN 14405 kuvaa tyypillisen, jauhemaisten ja rakeisten jättemateriaalien karakterisoinnissa käytettävän läpivirtaustestin suorituksen.

Ravistelutestit soveltuvat monenlaisten materiaalien tutkimiseen sekä niiden laadunvarmistus- ja vastaavuustestaukseen. Suomessa kaksivaiheinen ravistelutesti on ensisijainen laadunvalvontatesti. Läpivirtaus- ja ravistelutestien tulokset ovat useimmiten keskenään vertailukelpoisia siten, että laadunvalvonnassa voidaan käyttää nopeampaa ja yksinkertaisempaa ravistelutestiä, jonka tuloksen perusteella voidaan arvioida materiaalin liukoisuudessa mahdollisesti tapahtuneita muutoksia.

pH:n vaikutusta materiaalin liukoisuuteen voidaan tutkia standardien SFS-EN 14997 ja SFS-EN 14429 mukaisilla testeillä. Niissä näytteen pH säädetään valittuihin pH-arvoihin lisäämällä happoa tai emästä. Standardit poikkeavat toisistaan siinä, että SFS-EN 14997:n kohdalla pH:n säätämiseksi tarvittava happo- tai emäslisäys tehdään erikseen, kun taas SFS-EN 14429:ssä sitä seurataan jatkuvasti pH-anturilla. Happo- tai emäslisäys tapahtuu automaattisesti, jolloin pH pysyy halutulla tasolla. Erillisellä lisäyksellä tehtävä testi suoritetaan muuten kuten ravistelutesti. Jatkuvasäätöisessä testissä sekoittaminen taas tapahtuu magneettisekoittajalla.

Jatkuvasäätöinen testi soveltuu erityisesti silloin, kun halutaan tutkia materiaalin liukoisuusominaisuuksia juuri tietyssä pH-arvossa tai kun pH:n pienelläkin muutoksella arvioidaan olevan voimakas vaikutus liukoisuuteen. Käytettäessä erillisellä happo- tai emäslisäyksellä tehtävää testiä taas pystytään paremmin arvioimaan tutkittavan materiaalin ja siitä liukenevien aineiden vaikutusta pH-arvoon sekä liukenemiseen mahdollisesti kuluvan hapon/emäksen määrää. (SFS-EN 14997/2015, 20.)

Näiden lisäksi monoliittisille jäte- ja rakennusmateriaaleille on standardoitu ns. diffuusiotestejä, joilla voidaan tutkia monoliittisista materiaa-

leista vapautuvien aineiden pitoisuuksia pinta-alayksikköä kohti niiden ollessa kosketuksissa nesteiden kanssa. Testeissä tutkittava kappalemäinen materiaali upotetaan nesteeseen, jonka määrä lasketaan kappaleen pinta-alan perusteella siten, että saavutetaan standardissa määritetty L/A-suhde (l/m^2). Testistä on dynaaminen sekä panostyyppinen versio, joista dynaamisessa nestettä vaihdetaan joko jatkuvatoimisesti tai määrätyn väliajoin, kun panostyyppisessä pidetään sama neste koko testin ajan. (CEN/TS 15862/2012, 10.)

3 REFERENSSIMATERIAALIT

Referenssimateriaali määritellään standardissa ISO 31:2015 ”materiaaliksi tai aineeksi, jonka yksi tai useampi luontainen ominaisarvo on riittävän homogeeninen ja vakaa ja tunnettu, jotta sitä voidaan käyttää mittauslaitteen kalibrointiin, mittausmenetelmän arviointiin tai materiaalin määrittämiseen”. Näin ollen referenssimateriaaleiksi voidaan lukea esimerkiksi laitteiden kalibrointiin käytettävät kemikaalien vesiliuokset, joilla on tunnettu pitoisuus.

Kiinteissä referenssimateriaaleissa nimenomaan rakenteellinen tasalaatuisuus takaa sen, että materiaalilla tehtävät mittaukset antavat samat tulokset suorituskerrasta riippumatta. Tämän takia valmistettaessa referenssimateriaalia raakamateriaali tulee yleensä homogenisoida mekaanisesti, koska epätasainen raekoko vaikuttaa ratkaisevasti tulosten vertailukelpoisuuteen. (National Research Council 2002, 78; Walker 1997, 12.)

3.1 Liukoisuustestien referenssimateriaalien vaatimukset

Jotta referenssimateriaalia voidaan käyttää liukoisuustestien laadunvalvonnan välineenä, sen tulee luonnollisesti soveltua käytettäväksi valvonnan alaisena olevan menetelmän kanssa. Liukoisuustesteissä raekoon on oltava mieluiten alle 4 mm, mutta enemmän kuin $0,45 \mu m$. Ideaalitilanteessa referenssimateriaali olisi mahdollisimman lähellä tai jopa samaa, kuin todelliset näytteet. (Wahlström, Laine-Ylijoki & Pihlajaniemi 2001, 8; Walker 1997, 12.) Aina tämä ei ole mahdollista, sillä esimerkiksi jäte- ja sivuvirtojen liukoisuutta tutkittaessa näytteet voivat vaihdella homogeenisesta kiviaineksestä elektroniikkaromuun (Wahlström ym. 2001, 6). Tällöin referenssimateriaalin valinnassa tulee ottaa huomioon tutkittavien yhdisteiden kirjo, ja valita liukoisuusominaisuuksiltaan sellainen materiaali, josta liukenee merkittäviä määriä (ts. yli määritysrajan/raja-arvojen) sellaisia aineita, joita menetelmän avulla tavallisesti tutkitaan (Wahlström ym. 2001, 8). Lisäksi materiaalin käsittelyn laboratorio-olosuhteissa tulisi olla vaivatonta. Vaivattomuudella tarkoitetaan tässä lähinnä varastoinnin ja käsiteltävyyden helppoutta; materiaalin tulisi olla sellainen, ettei se aseta käsittelylle erikoisvaatimuksia esimerkiksi suojarusteiden suhteen.

Valitun materiaalin tulisi olla pH-arvoltaan lähellä neutraalia ja koostumukseltaan varsin stabiilia, eikä se saa sisältää helposti reagoivia aineita tai esimerkiksi haihtuvia yhdisteitä. Näin minimoidaan riski, että materiaalin koostumus muuttuu ajan myötä. Mikäli materiaalissa tapahtuu ajan kuluessa merkittäviä muutoksia, ei laadunvarmistustesteissä saatavia tuloksia voida pitää vertailukelpoisina. (Walker 1997, 11.)

Yhteenvedona edellä esitetystä voidaan siis todeta, että referenssimateriaalin tulisi olla ominaisuuksiltaan seuraavanlainen, jotta se soveltuisi hyvin aiottuun käyttötarkoitukseen:

- vastaa koostumukseltaan aitoja näytteitä
- sisältää tutkittavia aineita
- neutraali pH
- homogeeninen ja stabiili.

Säilytyksessä referenssimateriaali on suojeltava ulkoisilta tekijöiltä, jolloin olosuhteiden vaikutus materiaalin muuttumiseen saadaan minimoitua. Referenssimateriaali tulee säilyttää tiiviissä, valoa läpäisemättömässä astiassa, eikä sitä saa altistaa voimakkaille lämpötilan vaihteluille. (Walker 1997, 11.) Pakkausmateriaalin tulee olla sellaista, ettei siitä irtoa referenssimateriaaliin aineita tai yhdisteitä, jotka voivat vaikuttaa liukoisuustestien tuloksiin materiaalia testattaessa. Pakkaukseen tulisi mieluiten olla sellainen, että yksi pakkaus riittää helposti yhdellä kertaa tehtäviin testeihin, eikä sitä jäisi huomattavasti yli. Mikäli yksittäiset pakkaukset ovat niin suuria, että niistä otetaan näytettä useaan otteeseen, vaarana on, että avaamisen jälkeen materiaali muuttuu esimerkiksi ilman vaikutuksesta niin, ettei se enää anna luotettavia ja vertailukelpoisia tuloksia. (National Research Council 2002, 80.)

3.2 Liukoisuustesteihin soveltuvat referenssimateriaalit

Tarjolla on laaja valikoima kaupallisia referenssimateriaaleja, joita voi käyttää määrätyn mittauksen tai menetelmän kalibrointiin tai laadunvarmistukseen. Merkittäviä referenssimateriaalien valmistajia ovat esimerkiksi Euroopan Unionin alainen JRC (Joint Research Centres), yhdysvaltalainen NIST (National Institute of Standards and Technology), NRC-Canada (National Research Council) sekä Sigma-Aldrich RTC. (Sigma-Aldrich 2016; EU Science Hub 2016.) Esimerkiksi yksin JRC valmistaa lähes 800 erilaista referenssimateriaalia useilla eri brändeillä ja kauppanimillä, kuten BRC[®], IRM ja ERM[®]. Referenssimateriaalien valmistajat valmistavat soveltuvia materiaaleja tyypillisesti hyvin laaja-alaisesti lääkeaineista maaperätutkimuksiin. (EU Science Hub 2016.)

Useat tarjolla olevat referenssimateriaalit sisältävät vain yhtä tai kahta ainetta, joiden pitoisuudet tunnetaan erittäin tarkasti (Sigma-Aldrich 2016).

Nämä materiaalit ovat usein synteettisiä, ja ne soveltuvat huonosti liukoisuustestien laadunvarmistukseen, sillä ne ovat tyypillisesti hyvin hienoja: ne liukenevat veteen täysin, mikä taas ei vastaa todellisia näytteitä. Lisäksi liukoisuustesteillä analysoitavien aineiden kirjo on varsin laaja, jolloin muutamaa eri aineita sisältävä tuote ei anna riittävän tarkkaa kuvaa menetelmän suorittamisen laadusta.

Liukoisuustesteihin parhaiten soveltuvat referenssimateriaalit ovat yleensä ns. matriksisia referenssimateriaaleja (matrix reference materials), eli ne sisältävät tunnettuja pitoisuuksia useita aineita, joiden lisäksi ne sisältävät kantaja-aineen ja määrittelemättömiä pitoisuuksia muita aineita. Verrattuna synteettisiin, yhden tai muutaman aineen referenssimateriaaleihin, voidaan matriksimateriaaleja pitää liukoisuustestien kannalta mielekkäämpänä vaihtoehtona, sillä ne ovat koostumukseltaan ja ominaisuuksiltaan lähempänä liukoisuustesteillä tutkittavia todellisia näytteitä. (AMIS, 2015.)

Matriksiset referenssimateriaalit ovat luonnollista alkuperää; ne voivat olla esimerkiksi maa-aineksia tai sedimenttejä, joissa on merkittäviä pitoisuuksia esimerkiksi raskasmetalleja ja muita sellaisia aineita, joita liukoisuustutkimuksissa tavallisesti tutkitaan. Tällainen materiaali kerätään usein joko saastuneilta maa- tai vesialueilta tai alueilta, joissa luonnostaan esiintyy näitä aineksia esimerkiksi vulkaanisen toiminnan seurauksena. Lisäksi joitakin prosessien sivutuotteena syntyviä materiaaleja, esimerkiksi polttolaitoksen lentotuhkaa on tuotteistettu tätä tarkoitusta varten. (Sigma-Aldrich 2017.)

Kaupallisten referenssimateriaalien tulee täyttää tiukat vaatimukset, koska myyntiluvan edellytyksenä on sertifiointi. Raaka-aine tulee dokumentoida asianmukaisesti jo ennen työskentelyn aloittamista, jotta tuotteen jäljittäminen on myöhemmin mahdollista. (National Research Council. 2002, 85.) Tästä syystä ne ovat yleensä myös varsin kalliita: esimerkiksi metalleja sisältävä, tuhkasta valmistettu referenssimateriaali voi maksaa jopa yli 5000 €/kg (Sigma-Aldrich 2017). Hintaan vaikuttavat niin tuotteen monimutkaisuus (ts. tunnetun pitoisuuden omaavien aineiden/yhdisteiden määrä), jäljitettävyyteen liittyvät tekijät (kuten dokumentointi) sekä sertifiointiprosessista koituvat kulut. Näiden lisäksi myös raakamateriaalin hankinta, esikäsittely, varastointi, jakelu sekä stabiiliustestaus vaikuttavat osaltaan lopputuotteen hintaan. (National Research Council. 2002, 85.)

Ennen myyntiin saattamista kaupalliselta referenssimateriaalilta vaaditaan sertifiointi, joka takaa tuotteesta annettujen tietojen oikeellisuuden. Sertifiointin hakemiseksi referenssimateriaalin määrityksissä voidaan käyttää joko

1. laajasti tunnustettua, luotettavaksi havaittua menetelmää, jonka on todettu tuottavan vain mitättömiä systemaattisia virheitä ja jonka mittatarkkuus on riittävä

2. laboratorioden välistä vertaismäärittystä. Useat laboratoriot suorittavat materiaalille samat määritykset, tuloksia analysoimalla määritellään raja-arvot
3. kahta toisistaan riippumatonta menetelmää, jotka tuottavat vertailukelpoiset tulokset.

Tavallisesti näitä käytetään prosessissa rinnakkain, jolloin esimerkiksi vertaismäärittysten ohella käytetään myös kahta toisistaan riippumatonta menetelmää (National Research Council 2002, 81).

Koska useat akkreditoinnit ja sertifiointit vaativat säännöllistä laadunhallintaa, on referenssimateriaalin tarve yleensä jatkuva (Wahlström ym. 2001, 3). Tällöin laboratorioden onkin mielekästä hankkia tai valmistaa sitä kerralla suurempi määrä. Laboratoriot voivat saada suuriakin määriä sopivaa materiaalia lähes ilmaiseksi, koska useat prosessien sivuvirrat, kuten lämpövoimalan tuhka tai rakennusteollisuuden kiviainespöly, sopivat referenssimateriaalin valmistukseen. (Wahlström ym. 2001, 10.) Näiden materiaalien etuna on myös, että ne vastaavat niitä todellisia näytteitä, joita liukoisuustesteillä tutkitaan. Sertifioidut kaupalliset materiaalit ovat mittavarmempia (Sigma-Aldrich 2016), mutta edellä todettujen seikkojen takia liukoisuustutkimuksia tekevän laboratorion on mahdollisuuksien puitteissa perusteltua valmistaa itse referenssimateriaalinsa.

3.3 Tarve ja käyttökohteet

Kuten aiemmin on jo todettu, referenssimateriaaleja käytetään yleisesti erilaisten analyysimenetelmien ja -laitteiden kalibrointiin, testaukseen ja laadunvalvontaan. Niiden käyttö perustuu siihen, että materiaalin ominaisuudet tunnetaan ja ne on dokumentoitu niin hyvin, että saatujen tulosten perusteella voidaan tehdä johtopäätöksiä mitattavan menetelmän tai laitteen mittaustarkkuudesta ja siinä mahdollisesti tapahtuneista muutoksista (ISO/Guide 31/2015, 2; National Research Council. 2002, 78).

Liukoisuustutkimuksissa referenssimateriaalien tarve perustuu tyypillisesti paitsi sisäiseen laadunvarmistukseen, myös ulkoisiin vaatimuksiin. Esimerkiksi laboratorion sertifiointit tai akkreditoinnit vaativat tavallisesti jatkuvaa laaduntarkkailua, jotta laboratorio pystyy todentamaan käyttämiensä menetelmien laadun ja jäljittämään mahdolliset muutokset omassa toiminnassaan. Tämän takia on tärkeää, että käytössä on materiaali, jonka ominaisuudet tunnetaan, ja josta on olemassa vertailukelpoista dataa. (Suominen 2015.)

Itse valmistettujen materiaalien kohdalla suora vertaaminen aiempiin tuloksiin ei kuitenkaan ole mielekästä, sillä referenssimateriaalissa tapahtuu säilytysolosuhteista huolimatta, tai niistä johtuen, aina pieniä muutoksia

ajan suhteen. Tästä syystä tärkeämpää on vertaaminen pidemmän aikavälin trendiin tuloksissa. Omavalmisteiselle referenssimateriaalille ei myöskään tulisi asettaa tulosten suhteen mitään tiukkoja raja-arvoja, sillä materiaalissa itsessään tapahtuvat muutokset voivat lopulta johtaa siihen, että tulosten perusteella laadun arvioidaan muuttuneen, vaikka todellisuudessa näin ei olisikaan tapahtunut.

Kaupallisilla materiaaleilla tuloksia taas voidaan verrata suoraan toimittajan antamiin raja-arvoihin, kun testaus ja säilytys suoritetaan valmistajan antamien ohjeiden mukaan. Niiden kohdalla valmistaja on ottanut huomioon ajan mittaan mahdollisesti tapahtuvat muutokset. (Sigma-Aldrich 2016.)

Kun valmistetaan tai hankitaan referenssimateriaalia käytettäväksi liukoisuustutkimusten laadunvalvonnassa, on otettava huomioon erilaisten tutkimusmenetelmien asettamat vaatimukset. Edellä on jo todettu, että materiaalin tulisi fyysisiltä ominaisuuksiltaan soveltua käytettäväksi menetelmän kanssa, sekä siitä tulisi liueta aineita, joita todellisistakin näytteistä liukenee. Näiden lisäksi on materiaalin hankinnan yhteydessä otettava huomioon tarvittava määrä: erityisesti läpivirtaustesteissä kerralla tarvittava materiaalmäärä on varsin suuri, jopa useita kiloja. Tyypillinen pakkauskoko kaupallisille materiaaleille on n. 100–500 g. Tämän ohella on syytä ottaa huomioon materiaalin säilyvyys suhteessa käyttötarpeeseen (jatkuva vai kertaluontoinen).

3.4 Tyypillinen valmistusprosessi

Kaupallisten ja ei-kaupallisten referenssimateriaalien valmistus noudattelee pääpiirteittäin samaa kaavaa. Seuraavassa valmistusprosessi on käyty läpi ei-kaupallisen materiaalin kannalta, mutta siinä on myös huomioitu kaupallisten materiaalien valmistuksen erityispiirteet.

Referenssimateriaalin valmistus alkaa sopivan materiaalin valinnalla. Materiaalin tulee täyttää aiemmin luvussa 3.1 mainitut vaatimukset. Valinta perustuu yleensä aiempaan käytännön kokemukseen, materiaalin syntytaapaan tai vastaavien materiaalien tuntemukseen. Mikäli valitaan materiaali, josta ei ole aiempaa käytännön kokemusta, sille suoritetaan alustavat liukoisuustutkimukset, jotta varmistutaan materiaalin soveltuvuudesta. (Wahlström ym. 2001, 16.) Kaupallisten materiaalien kohdalla voi tulla myös kyseeseen materiaalin stabilointi, jotta vältytään ajan mittaan tapahtuvilta muutoksilta. Tämä ei yleensä ole aiheellista itsevalmistettujen referenssimateriaalien kanssa, kun kiinnitetään huomiota materiaalin valintaan sekä siihen, että säilytys ja pakkaaminen hoidetaan asianmukaisesti. (National Research Council. 2002, 85.)

Ennen varsinaista valmistusprosessia materiaali tarkastetaan silmämääräisesti, jotta havaitaan mahdolliset poikkeamat, jotka voivat vaikuttaa käyt-

töön referenssimateriaalina. Tarvittaessa suoritetaan partikkelikokoa pienentävä esikäsittely, sillä standardoidut liukoisuustestit asettavat vaatimuksia materiaalin partikkelikoolle. Lisäksi voidaan tehdä partikkelikokoanalyysi homogeenisuuden varmistamiseksi. (Wahlström ym. 2001, 16.)

Seuraavaksi päätetään haluttu annoskoko, suunnitellaan materiaalin jako ja päätetään, miten referenssimateriaali pakataan ja säilytetään (Wahlström ym. 2001, 16).

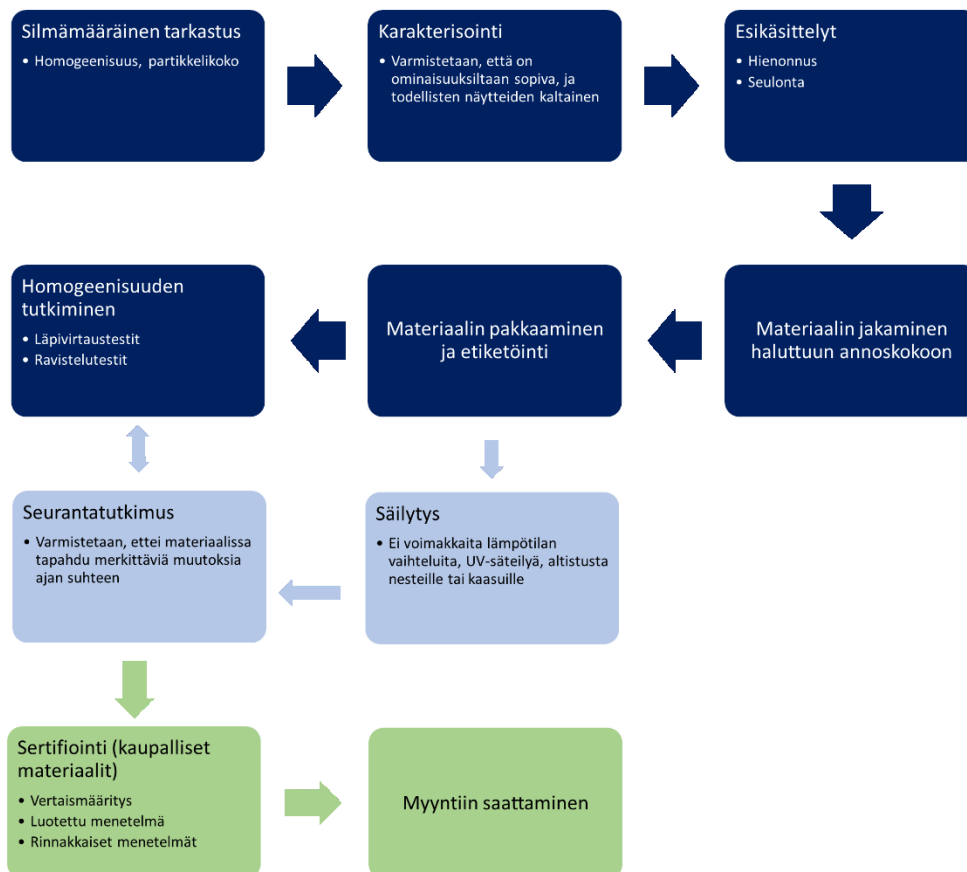
Tämän jälkeen voidaan aloittaa materiaalin jako pienempiin osiin ennalta määritellyn suunnitelman mukaan. On suositeltavaa, että pelkän jakamisen sijaan jossain vaiheessa prosessia näytteitä yhdistellään, jotta materiaalin sisäinen vaihtelu pystytään minimoimaan. Kun jakamisessa on saavutettu haluttu annoskoko, referenssimateriaali pakataan ja pakkaukset merkitään asianmukaisesti. Pakkausmerkinnöistä tulisi käydä ilmi ainakin valmistajan nimi, merkintä ”referenssimateriaali”, materiaalin tyyppi (esimerkiksi tuhka) sekä päiväys. (Wahlström ym. 2001, 16.)

Liukoisuusominaisuuksien selvittämiseksi ja jotta varmistutaan materiaalin homogeenisuudesta, sille tehdään suunnitellun käyttötarkoituksen mukaiset määritykset. Tekemällä riittävän monta rinnakkaista määritystä, voidaan tehdä johtopäätökset materiaalin tasalaatuisuudesta: mikäli rinnakkaisten näytteiden erot eivät ole merkittäviä, materiaali on riittävän homogeenista. (Walker 1997, 12.)

Tulokset analysoidaan tilastollisesti, jotta voidaan varmistua niiden kattavuudesta koko materiaalin suhteen. Jo näytteitä valikoitaessa liukoisuustutkimusta varten on tehtävä päätös halutun otantamenetelmän käytöstä. Yksinkertaisin ja tässä yhteydessä varsin toimiva menetelmä on satunnaisotanta, jossa joukosta valitaan satunnaislukujen avulla haluttu määrä näytteitä (Holopainen & Pulkkinen 2014, 31), joiden oletetaan edustavan kattavasti koko tutkittavaa aineistoa. Toinen mahdollinen otantamenetelmä on systemaattinen otanta, jossa aineisto listataan ja sieltä otetaan haluttu määrä näytteitä tietyin välein (Holopainen & Pulkkinen 2014, 32). Koska referenssimateriaalia valmistettaessa oletus on, että kaikki näytepullot antavat samat tulokset, ei ole juuri merkitystä, kumpaa menetelmää käytetään.

Liukoisuustutkimuksesta saaduista tuloksista lasketaan kunkin parametrin osalta keskiarvot, keskihajonta ja näiden avulla luottamusväli luottamustasolla 95 %, jota voidaan käyttää viitteellisenä ohjearvona tulevaisuuden määrityksissä. Minkäänlaisia raja-arvoja tuloksille ei yleensä ole järkevää asettaa, koska riippumatta säilytysolosuhteista, materiaali aina muuntuu hieman ajan kuluessa, ja näin ollen tulosten ei voida olettaa pysyvän tismalleen samoina nyt ja esimerkiksi viiden vuoden kuluttua. Sen sijaan tulosten tulkinnassa asianmukaisempaa on seurata pidempiaikaisia vaihte-luja, ja verrata, ovatko saadut tulokset linjassa niiden kanssa.

Aiemmin tuntemattomille materiaaleille on syytä tehdä myös seurantatutkimusta ainakin vuoden ajan, jotta voidaan varmistua materiaalin stabiiludesta säilytysolosuhteissa (Wahlström ym. 2001, 16). Referenssimateriaalin valmistamisen vaiheet on esitetty pääpiirteittäin kuvassa 4.



Kuva 4. Referenssimateriaalin valmistamisen vaiheet.

KOKEELLINEN OSA

4 TUTKIMUSMENETELMÄT

Kokeellisessa osassa tavoitteena oli valmistaa referenssimateriaali, joka soveltuu käytettäväksi akkreditoitujen liukoisuustestien laadunvalvonassa. Työ jakautui kolmeen päävaiheeseen, jotka ovat materiaalin esikäsitteily ja jakaminen haluttuun annoskokoan, materiaalin homogeenisuuden tutkiminen yksivaiheisella ravistelutestillä sekä referenssimateriaalin käyttöönottoon liittyvät referenssitutkimukset. Työn vaiheet on esitetty tarkemmin taulukossa 1.

Taulukko 1. Tutkimussuunnitelma

Päävaihe	Työvaihe	Tarkoitus	Täsmennys
Materiaalin esikäsitteilyt	Seulonta	Varmistua materiaalin partikkelikoon tasalaatuisuudesta	Seulonta < 1 mm
	Jako rännijakolaitteella	Saavuttaa osanäytekokon, jonka voi jakaa pyörivällä jakajalla	Neljä jakovaihetta, joista 16 osanäytettä
	Jako pyörivällä jakajalla	Jakaa kukin osanäyte kahdeksaan osaan	
	Yhdistäminen	Varmistaa materiaalin mahdollisimman hyvän homogeenisuuden	Yhdistetään kuusi osanäytettä yhdeksi, ravistellaan 24 h
	Jako lopullisiksi annoksiksi	Jakaa osanäytteet halutun kokoisiksi, lopullisiksi annoksiksi	
Homogeenisuustutkimus	Yksivaiheinen ravistelutesti	Tutkia materiaalin homogeenisuutta	Rinnakkaiset otokset, joiden tulosten vertailu tilastollisesti
Käyttöönotto-tutkimukset	Kaksivaiheinen ravistelutesti	Tuottaa vertailukelpoista tietoa materiaalin liukoisuusominaisuuksista jatkoa varten	Tulosten pohjalta myös vertailu testin suorittajan vaikutuksista tuloksiin
	Läpivirtaustesti		

Referenssimateriaalin valmistukseen oli valittu lähtömateriaaliksi melko hienojakoinen kiviaines. Materiaalin arvioitiin soveltuvan referenssimateriaaliksi, sillä se on peräisin samasta prosessista kuin laboratorion edellinen referenssimateriaali. Lisäksi se on riittävän kuivaa ja raekooltaan sopivaa. Ennen käsittelyä materiaali oli varastoituna huoneenlämmössä kymmenen litran suljetuissa muovikämpäreissä. Materiaalia oli yhteensä yhdeksän ämpärillistä.

Kaikki työssä käytetyt astiat ja työvälineet jakolaitteita lukuun ottamatta olivat happopestyä (joko 5 % HNO₃ (aiemmin käytetyt) tai 0,1 M HNO₃ (uudet välineet)) PE- tai PP-muovia, jotta työvälineistä ei irtoaisi materiaaliin

sellaisia aineita tai yhdisteitä, jotka saattaisivat vaikuttaa liukoisuustutkimusten tuloksiin. Muille kuin muovisille laitteille ja välineille, kuten jakajat, on tehty kontaminaatiotutkimus ja niiden on todettu olevan käyttökelpoisia näissä määrityksissä: niistä ei irtoa liukoisuustutkimuksissa tutkittavia aineita, tai niiden aiheuttama vaikutus tuloksiin tunnetaan ja osataan siten ottaa huomioon.

Työssä noudatettiin työturvallisuutta käyttämällä laboratoriotakkia, suojalaseja ja kumihanskoja, sekä pölyävissä työvaiheissa hengityssuojainta.

4.1 Esikäsittely- ja jakomenetelmät

Materiaalin esikäsittelyssä jakamisessa tarvittiin seuraavia välineitä ja materiaaleja:

- seula (Retsch Test Sieve, silmäkoko 1 mm)
- rännijakolaite (Fritsch Sample Splitter)
- pyörivä jakaja (Fritsch Rotary Sample Divider laborette 27 ja Fritsch Vibratory Feeder laborette 24)
- vaa’at 8,2 kg /0,01 g (Precisa ES8200C) ja 24 kg/1 g (Mettler PC24)
- muoviämpäreitä 10 l
- muovisia laatikoita 50 l
- uudelleen suljettavia muovipusseja 1 l
- muovisia kanistereita näytteiden sekoittamista varten (4 ja 5 l)
- ravistelija
- etikettejä ja tulostin
- kierrekorkillisia muovipulloja referenssimateriaalin säilömistä varten (0,5 l).

Materiaali seulottiin ennen sen jakamista halutun kokoisiksi annoksiksi, jotta sen varmistuttaisiin olevan raekooltaan sopivaa sekä tasalaatuista. Seulomiseen käytettiin 1 mm:n seulakokoa (Retsch Test Sieve). Silmä määräisen arvioinnin perusteella materiaalin havaittiin olevan varsin hienoa ja homogeenista, joten työn suorittamisen arvioitiin olevan nopeahkoa myös ilman konetta. Tästä syystä seulominen tapahtui käsin.

Seulonnan tuloksena saadut ylite ja alite punnittiin. Seulonnassa materiaalia poistui hyvin vähän, vain noin 0,2 promillea sen kokonaismäärästä. Kuvassa 5 (s. 23) on ylitettä, joka koostui pääasiassa liuskemaisesta kiviainekista sekä muista sekalaisista epäpuhtauksista.



Kuva 5. Seulonnan ylitettä. (Kuva: Mäkelä 2016)

Seulomisen aikana havaittiin, että ämpäreissä oli hieman laadullista vaihtelua, esimerkiksi kerrostuneisuutta. Kuvassa 6 näkyy selkeästi, että materiaali ei ollut täysin tasalaatuista. Myös tästä syystä seulonta oli aiheellista suorittaa, sillä se osaltaan tasasi materiaalin sisäisiä vaihteluja.



Kuva 6. Materiaalissa oli havaittavissa selvää epätasalaatuisuutta. (Kuva: Mäkelä 2016)

Ennen jakamista materiaalin tiheyttä arvioitiin yksinkertaisella testillä, jossa punnittiin tunnettu tilavuus materiaalia. Testin perusteella materiaalin tiheydeksi saatiin n. 1,25 kg/l.

Materiaalin jakoproseduuri suunniteltiin etukäteen laskemalla kussakin vaiheessa syntyvien osanäytteiden lukumäärä, massa sekä tilavuus. Kriittiseksi tekijöiksi tässä asetettiin pyörivän jakajan käyttötilavuus (4 l) ja se, että haluttu lopullinen näytekoko (0,45–0,5 kg) saavutettaisiin pyörivällä

jakajalla. Tämä paitsi helpottaa lopullisten näytteiden pakkaamista ja merkitsemistä, myös vähentää riskiä merkittäviin vaihteluihin näytemäärien välillä (verrattuna tilanteeseen, jossa lopullinen näytekokoa saavutettaisiin yhdistelemällä pienempiä osanäytteitä.)

Malli rakennettiin excel-taulukkolaskentaohjelmalla ja siinä käytettiin lähtöarvona arviota raakamateriaalin noin sadan kilon kokonaismäärästä. Seulonnan yhteydessä tehtyjen punnitusten perusteella materiaalin kokonaismääräksi saatiin n. 90 kg. Tämän perusteella laskettu jakosuunnitelma on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Materiaalin jakosuunnitelma

Toimenpide	Osanäytteiden lkm	Osanäytteen massa [kg]	Tilavuus [l]
	1	90,0	72,00
2-jako	2	45,0	36,00
2-jako	4	22,5	18,00
2-jako	8	11,25	9,00
2-jako	16	5,625	4,50
8-jako	128	0,703	0,56
Poistetaan 2 osanäytettä	126		
Yhdistetään 6	21	4,219	3,38
8-jako	168	0,527	0,42

4.1.1 Jako rännijakolaitteella

Materiaalin jako tehtiin aluksi rännijakolaitteella (kuva 7, s. 25) Materiaalin suuresta kokonaismäärästä johtuen kaikkea materiaalia ei kyetty sekoittamaan yhteen ennen jakamisen aloittamista. Sen sijaan yhdeksän ämpäriä jaettiin kukin kahteen osaan, A ja B, jotka punnittiin ja laitettiin eri astioihin. Koska myös näin syntyneet osanäytteet A ja B olivat kooltaan huomattavan suuria, osanäytteet jaettiin edelleen kahteen osaan (A1 ja A2, B1 ja B2), joita käsiteltiin yhtenä näytteenä. Jakoprosessi on esitetty kuvallisesti liitteessä 2.



Kuva 7. Rännijakolaite. Materiaali ladataan jakajan yläosassa olevaan ränniin, joka aukeaa kääntämällä kuvassa laitteen vasemmalla reunalla olevaa vipua. Jaettava materiaali valuu laitteen alaosassa olevaan kahteen lokeroon laitteen keskellä olevien lovien läpi. (Kuva: Mäkelä 2016)

Seuraavassa vaiheessa nämä kaksi näytettä jaettiin edelleen esitetyn suunnitelman mukaan. Näin saatiin neljä osanäytettä C, D, E ja F.

Tätä seurasi vielä kaksi jakovaihetta rännijakolaitteella, jolloin päästiin 16 osanäytteeseen. Niiden keskimääräinen laskennallinen tilavuus ylitti odotetusti pyörivän jakajan käyttötilavuuden (4 l), mutta koska jakajan pullojen tiedettiin olevan hieman suurempia kuin puoli litraa, arveltiin jaon pysyttävän tekemään normaalisti.

Kaksi osanäytettä, näytteet P ja Q (taulukko 3 (s. 26), korostettu), olivat huomattavan erikokoiset verrattuna muihin näytteisiin. Nämä yhdistettiin ja jaettiin uudelleen, jotta seuraavassa jakovaiheessa päästäisiin mahdollisimman tasakokoisiin tuloksiin.

Taulukko 3. Rännijakolaitteella saadut osanäytteet ja niiden massat ennen jakoa pyörivällä jakajalla

Osanäytteet	Näytteen massa [g]		
O	5515		
P	4704	Yhdistäminen & jakaminen	5126
Q	6141		5608
R	5139		
S	5231		
T	5338		
U	5740		
V	5219		
W	5975		
X	5418		
Y	5377		
Z	5155		
Å	5257		
Ä	5724		
Ö	5154		
AA	5420		

4.1.2 Jako pyörivällä jakajalla

Rännijakolaitteella tuotetut osanäytteet jaettiin edelleen pyörivällä jakajalla (kuva 8, s. 27). Osanäytteet olivat kooltaan hieman liian suuria jaettavaksi kerralla, joten osanäytteet päätettiin koe-erän jälkeen jakaa kahdessa osassa siten, että kun noin puolet oli jaettu, jakajan pullot tyhjennettiin pusseihin. Tämän jälkeen jaettiin loput osanäytteestä, ja pullot tyhjennettiin samoihin pusseihin toisen puolikkaan kanssa. Näin välttyttiin jakajan pullojen ylitäytymiseltä.



Kuva 8. Pyörivä jakaja. Materiaali valuu kuvassa oikealla olevan tärstimen yläosassa olevasta suppilosta kuljettimelle, jota pitkin se kulkeutuu pyöriviin pulloihin. (Kuva: Mäkelä 2016)

Materiaalin ominaisuuksista johtuen se ei jakautunut pulloihin täysin tasanaisesti: kuudestatoista jaetusta näytteestä peräti viiden kohdalla jaossa syntyneiden osanäytteiden massojen keskinäinen hajonta oli 10 % tai enemmän verrattuna keskiarvoon. Pienimmillään sama luku oli vain 1 %. Vaihtelun arvioitiin johtuvan siitä, että jaettaessa materiaali kasautui pyörivän jakajan keskiön päälle muodostaen epäsymmetrisen keon, joka ohjasi materiaalia enemmän tiettyihin pulloihin. Tätä ei kuitenkaan voitu välttää vaikuttamatta laitteen rakenteellisiin ominaisuuksiin.

4.1.3 Yhdistäminen

Pyörivällä jakajalla tuotetut osanäytteet yhdistettiin suuremmiksi kokonaisuiksi. Tämä vaihe tehtiin, jotta materiaali olisi mahdollisimman tasalaatuista. Yhdistettäessä tärkeää oli, ettei yhteen sekoitettu edellisen jakovaiheen rinnakkaisia näytteitä, vaan yhteen sekoitettavat osanäytteet ovat kaikki lähtöisin eri näytteestä (näytteet O-AA, ks. taulukko 3, s. 26).

Koko materiaalierä käsiteltiin samalla tavalla. Koska osanäytteitä oli tässä vaiheessa 128, niistä otettiin suunnitellusti kaksi sivuun, jotta kokonaislukumäärä saataisiin tasan jaolliseksi kuudella.

Satunnaisesti valitut kuusi näytettä kaadettiin muovisiin kanistereihin, joka laitettiin ravistelijaan 24 tunniksi materiaalin sekoittamiseksi. Ravistelijat olivat tätä tarkoitusta varten rakennettuja laitteita (kuva 9, s. 28). Ravistelijat ovat keskiakselinsa ympäri pyöriviä metallilaatikoita, joiden sisälle varsinaiset ravistelupullot asetetaan. Laitteiden pyörimisnopeus on noin 10 rpm.



Kuva 9. Ravistelija. Vasemmalla käyttökytkin, jonka vieressä (suojaverkon sisällä) moottori sekä pyörivä metallilaatikko, johon ravisteltava näyte asetetaan. (Kuva: Mäkelä 2017.)

Ravistelun jälkeen kukin näyte jaettiin pyörivällä jakajalla lopullisiksi osanäytteiksi, jotka pulloettiin ja etiketoitiin. Lopullinen annoskoko oli keskimäärin 495 g, mutta keskinäinen vaihtelu oli melko suurta johtuen syistä, jotka on kuvattu aiemmin luvussa 4.1.2.

Etiketteihin laitettiin merkintä ”Referenssimateriaali” ja kuvaus materiaalista, päivämäärä, tekijän nimikirjaimet, pullon numero sekä tyhjän pullon paino pullon sisältämän materiaalmäärän laskemiseksi. Referenssimateriaalipulloja on kuvassa 10 (s. 29).

Referenssimateriaali varastoitettiin tasalämpöiseen varastoon, jossa se ei joudu tekemisiin kosteuden tai voimakkaan valon kanssa.



Kuva 10. Valmis, pullotettu referenssimateriaali. (Kuva: Mäkelä 2017)

4.2 Materiaalin analysointi

Ennen varsinaista liukoisuustutkimusta selvitettiin materiaalin peruskoostumus, joka voi myös antaa viitteitä siitä, mitä aineita liukoisuustesteissä mahdollisesti liukenee. Materiaalille tehtiin seuraavat karakterisointitutkimukset:

- kuiva-ainepitoisuus ja hehkutusjännös
- puolikvantitatiivinen röntgenfluoresenssianalyysi (XRF)
- orgaaninen kokonaishiili (TOC)
- alkuainemääritys (kokonaispitoisuus).

Kuiva-ainepitoisuutta ja hehkutusjännöstä lukuun ottamatta yllä luetellut tutkimukset teetettiin alihankintana. Analyysien suoritusperiaatteet on kuvattu taulukossa 4 (s. 30).

Taulukko 4. Materiaalin karakterisointitutkimuksissa käytetyt menetelmät

Kuiva-ainepitoisuus ja hehkutusjäännös	Kuiva-ainepitoisuus määritettiin lämmittämällä rinnakkaisia näytteitä 105 °C uunissa noin yksi vuorokausi. Hehkutushäviö määritettiin hehkuttamalla 105 °C:ssa kuivattuja näytteitä 550 °C uunissa kaksi tuntia. Näytteet punnittiin ennen ja jälkeen kuumennuksen, ja kuiva-ainepitoisuus sekä hehkutushäviö määritettiin massahäviön perusteella.
Puolikvantitatiivinen röntgenfluoresenssianalyysi (XRF)	XRF- eli röntgenfluoresenssianalyysissä materiaalin alkuaikoinen koostumus määritettiin käyttäen Panalytical Axios mAX 3 kW röntgenspektrometria sekä puolikvantitatiivista Omnian-ohjelmaa. Menetelmä määrittää kaikki fluoria raskaammat alkuaineet jalokaasuja lukuun ottamatta. (VTT Expert Services Oy 2017.)
Orgaaninen kokonaishiili (TOC)	Orgaanisen hiilen pitoisuus määritettiin käyttäen akkreditoitua, standardin SFS-EN 13137:2001 mukaista menetelmää. Menetelmässä näyte poltetaan happivirrassa (1400 °C) ja poltossa muodostuneen hiilidioksidin pitoisuus määritetään infrapuna-detektorilla (IR.) Ennen polttoa näyte hapotetaan fosforihapolla mahdollisen epäorgaanisen hiilen poistamiseksi. Orgaaninen hiili määritetään käyttäen alkuaineanalyysiaattoria LECO-CNS 2000.
Alkuainemääritys (kokoainepitoisuus)	Alkuainemäärityksessä käytettiin standardin SFS-EN 13656 mukaista menetelmää. Siinä kiinteä näyte liuotetaan käyttäen suolahapon, typpihapon sekä fluorivetyhapon seosta, minkä jälkeen näyte mikroaaltolahotetaan. Alkuaineiden pitoisuudet määritetään ICP-MS -laitteella (inductively coupled plasma mass spectrometry.)

4.3 Homogeenisuuden määrittäminen yksivaiheisella ravistelutestillä

Referenssimateriaalin homogeenisuutta tutkittiin valitsemalla sattumanvaraisesti neljä referenssimateriaalipulloa, joille tehtiin kullekin yksivaiheinen ravistelutesti. Yhdestä pullosta tehtiin lisäksi viisi rinnakkaista yksivaiheista ravistelutestiä. Saatuja tuloksia vertailemalla ja analysoimalla voitiin tehdä päätelmät materiaalin homogeenisuudesta.

Ravistelutesti tehtiin noudattaen VTT:n työohjetta KET3600697 ”CEN’s compliance leaching test. Granular waste material”, joka on yhteneväinen standardin SFS-EN 12457 osien 1–3 kanssa. Yksivaiheisessa ravistelutestissä kiinteää näytemateriaalia ravistellaan 24 tuntia ionivaihdetun veden kanssa siten, että L/S-suhde on 10. Ravistelun jälkeen seos suodatetaan ja suodoksesta määritetään liuenneiden aineiden pitoisuudet.

Välineet ja materiaalit:

- näyte, ionivaihdettu vesi
- vaaka 8,2 kg /0,01 g (Precisa ES8200C), kertakäyttölusikka
- muovinen, kierrekorkillinen ravistelupullo (1 000 ml)
- ravistelija

- suodatuslaitteisto (imupullo, suodatin ja suppilo (muovia), kumiset tiivisterenkaat, membraanisuoitin 0,45 µm, vesi-imu)
- pH-mittari (MeterLab PHM240), redox-mittari (Schott CG 840) ja sähkönjohtavuusmittari (MeterLab CDM210)

Yksivaiheinen ravistelutesti suoritettiin siten, että ensin 1 000 ml:n ravistelupullon mitattiin kertakäyttölusikalla näytettä kuiva-ainemäärältään 90 g. Tarvittavan veden määrä laskettiin punnitun näytemäärän perusteella siten, että L/S-suhteeksi tulee 10. Laskennassa otetaan huomioon näytteen sisältämä kosteus.

Tämän jälkeen pullot asetettiin ravistelijaan, jonka pyörimisnopeus oli noin 10 rpm. Ravistelu kesti $24 \pm 0,5$ tuntia. Ravistelun aikana varmistettiin, että ravistelija toimii normaalisti, ja ettei mitään poikkeuksellista, kuten pullojen vuotoja, tapahdu.

Ravistelun jälkeen pullot asetettiin pöydälle seisomaan 15 ± 5 minuutiksi, jotta kiintoaines laskeutuisi pullon pohjalle. Kuvasta 11 ilmenee, että seisotuksen aikana referenssimateriaali laskeutui varsin täydellisesti ravistelupullon pohjalle. Seisotuksen aikana valmisteltiin suodatuslaitteisto, joka kytkettiin vesi-imuun alipaineen saavuttamiseksi ja suodatuksen nopeuttamiseksi (kuva 12, s. 32). Suodattimena käytettiin 0,45 µm:n nylonmembraanisuoitinta.



Kuva 11. Ravistelupullot ravistelun jälkeen ennen (vasemmalla) ja jälkeen seisotuksen. (Kuva: Mäkelä 2017)



Kuva 12. Suodatuslaitteisto. (Kuva: Mäkelä 2017)

Suodatusaika kirjattiin muistiin. Mikäli se on yli 60 min, merkitään tämä standardin mukaisesti poikkeamaksi työtä raportoitaessa. Samoin mikäli ravistelu- tai seisotusajat poikkeavat standardinmukaisista aikarajoista, on sekin merkittävä raporttiin. Referenssimateriaalin kiintoaines laskeutui kuitenkin varsin täydellisesti, ja suodatus kesti keskimäärin 14 minuuttia. Aivan kaikkea näytettä ei suodatettu, vaan vesi dekantoi suodattimelle siten, ettei pohjalle laskeutunutta kiintoainesta kaadettu suodattimelle. Kiintoaines suodattimella hidastaisi merkittävästi suodattumista.

Suodatuksen jälkeen suodoksesta mitattiin pH, sähkönjohtokyky, lämpötila ja redox-potentiaali. Tämän jälkeen suodokset pulloettiin ja käsiteltiin analyysejä varten siten kuin on selostettu luvussa 4.5.

4.4 Referenssimateriaalin käyttöönottotutkimukset

Referenssimateriaalin käyttöönottoon liittyen referenssimateriaalille suoritettiin liukoisuustutkimus, jossa sille tehtiin kaksivaiheinen ravistelutesti sekä läpivirtaustesti. Molemmista testeistä tehtiin kaksi rinnakkaista suoritusta. Näiden lisäksi menetelmiin todetun pätevyyden omaavan henkilön tuli tehdä vastaavat testit, jotta tulokset ovat päteviä laboratorion auditoinneissa. Näin oli mahdollista vertailla, millainen vaikutus tekijällä on saatuihin tuloksiin.

4.4.1 Kaksivaiheinen ravistelutesti

Referenssimateriaalin käyttöönottoon liittyvä kaksivaiheinen ravistelutesti tehtiin noudattaen VTT:n työohjetta KET3600697 "CEN's compliance leaching test. Granular waste material", joka on yhteneväinen standardin SFS-EN 12457 osien 1–3 kanssa. Testissä kiinteää näytemateriaalia ravistellaan kuusi tuntia ionivaihdetun veden kanssa siten, että L/S-suhde on 2. Ravistelun jälkeen näyte suodatetaan, minkä jälkeen kuivaamatonta materiaalia ravistellaan vielä 18 tuntia L/S-suhteessa 8. Kumulatiivinen L/S-suhde on 10. Ravistelun jälkeen seos suodatetaan ja suodoksesta määritetään liuenneiden aineiden pitoisuudet.

Välineet ja materiaalit:

- näyte, ionivaihdettu vesi
- vaaka 8,2 kg /0,01 g (Precisa ES8200C), kertakäyttölusikoita
- muoviset, kierrekorkilliset ravistelupullot 500 ja 2 000 ml
- ravistelijä
- suodatuslaitteisto (imupullo, suodatin ja suppilo (muovia), tiivisterenkaat, nylonmemraanisuoodin 0,45 µm, vesi-imu)
- suppilo (muovia)
- pH-mittari (MeterLab PHM240), redox-mittari (Schott CG 840) ja sähkönjohtavuusmittari (MeterLab CDM210)

Näytettä punnittiin 500 ml:n ravistelupulloihin kuiva-ainemäärältään 175 g. Tämän jälkeen lisättiin ionivaihdettua vettä L/S-suhteessa 2. Veden määrää laskettaessa otettiin huomioon näytteen sisältämä kosteus.

Tämän jälkeen pullot asetettiin ravistelijaan, jossa niitä pidettiin seuraavat $6 \pm 0,5$ h. Ravistelijan pyörimisnopeus oli noin 10 rpm. Ravistelun jälkeen pullojen annettiin seisoa 15 ± 5 min. ennen suodatusta, jolloin kiintoaines laskeutui pullojen pohjalle nopeuttaen suodatusta.

Suodatuksessa käytettiin 0,45 µm:n membraanisuoদিনta sekä vesi-imua. Ravistelupullon koko sisältö kaadettiin vaiheittain suodattimelle siten, että aluksi dekantoiitiin ensin vesi ja sen suodatuttua myös pohjalle painunut kiintoaines, jotta saataisiin talteen mahdollisimman suuri osa uuttones-teestä. Kiintoaineksen annettiin olla suodattimella, kunnes siitä oli silmämääräisesti suodatunutta enin neste imupulloon.

Suodatuksen jälkeen näyte sekä membraanisuoদিনin siirrettiin 2 000 ml ravistelupulloon käyttäen apuna kertakäyttölusikkaa ja suppiloa. Kaikki välineet ja astiat (suodatin, ensimmäisen vaiheen ravistelupullo korkkeineen ja käytetty lusikka) huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä siten, että huuhteluvesi kaadettiin aina toisen vaiheen ravistelupulloon. Näin varmistettiin, että mahdollisimman suuri osa alkuperäisestä näytemateriaalista saataisiin siirretyksi toisen vaiheen ravistelupulloon. Tarvittava vesimäärä punnittiin etukäteen oikean L/S-suhteen saavuttamiseksi.

Toisessa vaiheessa tarvittu vesimäärä laskettiin L/S-suhteella 8 sillä oletuksella, että koko ensimmäisessä vaiheessa punnittu näytemäärä saataisiin talteen ja mukaan toiseen vaiheeseen. Ensimmäisestä ravisteluvaiheesta näytemateriaalin mukana toiseen vaiheeseen siirtynyttä ylimääräistä vesimäärää ei otettu laskennassa huomioon, koska se ei vaikuta kumulatiiviseen L/S-suhteeseen.

Veden lisäämisen jälkeen pullo asetettiin ravistelijaan $18 \pm 0,5$ tunniksi. Ravistelijan pyörimisnopeus pidettiin samana. Tämän jälkeen pullojen annettiin jälleen seistä 15 ± 5 min ennen suodatusta. Suodatuksessa käytettiin $0,45 \mu\text{m}$:n membraanisuodinta sekä vesi-imua. Suodatuksen jälkeen suodoksesta mitattiin pH, sähkönjohtavuus ja redox-potentiaali, ja siitä valmisteltiin näytteet analyysejä varten, kuten on kuvattu luvussa 4.5.

4.4.2 Läpivirtaustesti

Läpivirtaustestin suoritettiin noudattaen VTT:n menetelmäohjetta KET3600197 (*CEN's up-flow percolation test. Granular waste materials*), joka on tekniseen spesifikaatioon CEN/TS 14405 mukainen. Testissä kiinteää näytemateriaalia ($< 4 \text{ mm}$) pakataan sylinterin muotoiseen kolonniin, jonka jälkeen materiaalin läpi johdetaan ionivaihdettua vettä alhaalta ylöspäin tietyllä virtausnopeudella. Materiaalin läpi johdetusta vedestä kerätään yhteensä seitsemän fraktiota L/S-suhteen funktiona siten, että kumulatiivinen L/S-suhde on 10. Kerätyt vesifraktiot suodatetaan ja suodoksista määritetään liuenneiden aineiden pitoisuudet.

Välineet ja materiaalit:

- näyte, ionivaihdettu vesi
- vaaka $8,2 \text{ kg} / 0,01 \text{ g}$ (Precisa ES8200C)
- kolonni (d: 5 cm , h: 30 cm (kolonni, kannet sekä reikälevyt (muovia), kumiset tiivisterenkaat, kiinnitystangot) (kuva 13, s. 35)
- nylonmembraanisuodin $0,45 \mu\text{m}$ ja suodinpaperi $4\text{--}7 \mu\text{m}$
- tiivistyssylinteri, suppilo
- statiivi, kaksoispuristin, koura
- peristaattinen pumppu (Watson Marlow 2058), pumppausletkut $0,76$ & $2,79 \text{ mm}$ (TYGON LMT-55)
- silikoniletku $1,0 \times 4,0 \text{ mm}$, liittimiä, takaiskuventtiili, letkupuristimia
- suodatuslaitteisto
- pH-mittari (MeterLab PHM240), redox-mittari (Schott CG 840) ja sähkönjohtavuusmittari (MeterLab CDM210)

Työn aluksi koottiin läpivirtauskolonni, joka punnittiin suodattimiseen. Suodattimina käytettiin pohjassa hienoa $0,45 \mu\text{m}$:n nylonmembraanisuodinta, ja yläosassa karkeampaa, noin $4\text{--}7 \mu\text{m}$:n suodatinpaperia. Suodatinpaperit asetettiin kumpikin kahden reikälevyn väliin. Suodatinpaperien tarkoituksena on paitsi estää näytemateriaalin pakeneminen kolonnista, myös poistaa tulevasta vedestä mahdolliset kiinteät epäpuhtaudet.



Kuva 13. Läpivirtauskolonnin osat. Kuvassa keskellä kolonni, sen päissä kahdet reikälevyt, kansien tiivisterenkaat ja uloimpana kannet. Etualalla metallitangot, joilla kolonni kasataan. (Kuva: Mäkelä 2017)

Punnituksen jälkeen kolonni täytettiin näyttemateriaalilla siten, että näytettä kaadettiin kolonniin suppilon avulla noin 2–3 cm:n kerros, joka tiivistettiin tiivistyssylinterillä niin, ettei kolonniin jää ilmataskuja. Näin jatkettiin, kunnes kolonni oli täynnä.

Tämän jälkeen yläsuodatin ja kansi tiivisteineen asetettiin takaisin paikoilleen ja kolonni suljettiin tiiviisti. Kolonni punnittiin uudelleen, ja tämän perusteella laskettiin kolonnissa olevan näyttemateriaalin määrä, sekä laskettiin kuiva-aineen määrä. Tämä jälkeen kolonni kiinnitettiin statiiviin kouralla ja pumppu liitettiin kiinni sen alaosaan. Pumpun ja kolonnin väliin asennettiin lisäksi takaiskuventtiili, joka estää veden takaisinvirtauksen vesisäiliöön pumpun pysähtyessä. Koejärjestely on esitetty kuvassa 14 (s. 36).



Kuva 14. Läpivirtaustestin koejärjestely. Vasemmalla ionivaihdetun veden astia, josta pumppu (keskellä) ottaa veden ja pumppaa sen alakautta oikealla olevan kolonnin läpi. Läpi virrannut vesi kerätään fraktioittain (pullo kolonnin edessä). (Kuva: Mäkelä 2017)

Kolonne valmisteltiin läpivirtaustestiä vasten kostuttamalla materiaali, jotta se saavuttaa tasapainotilan. Materiaali kostutettiin pumppaamalla kolonniin vettä niin kauan, että materiaali on täysin kostunut. Kostutuksessa käytettiin suurempaa pumppausletkua (2,79 mm), jotta kostutus tapahtuisi nopeammin. Materiaalin luonteesta johtuen pumppu jouduttiin pysäyttämään muutamia kertoja kostutuksen aikana ennen kuin materiaali oli kokonaan kastunut, sillä vesi nousi kapillaarisesti toiselta puolelta kolonnin läpi ennen kuin toinen puoli oli edes kastunut. Kosteuden annettiin tasaantua kolonnissa ennen kuin pumppaamista jatkettiin.

Kun materiaali oli täysin kastunut ja ensimmäiset tipat nousivat ulos kolonnista, pumppu pysäytettiin ja letkuihin laitettiin letkupuristimet, jottei vesi päässyt valumaan/haihtumaan kolonnista. Tämän jälkeen materiaalin annettiin asettua vähintään 72 h, jotta olosuhteet kolonnin sisällä ehtisivät tasoittua ennen testin aloittamista.

Fraktioiden keräyksen aikataulu suunniteltiin laskentapohjan avulla sellaiseksi, että keräyspullon vaihto osuu työpäivän ajalle. Tästä syystä standardinmukaisesta pumppausnopeudesta $12,3 \pm 1,6$ ml/h (mikä vastaa nopeutta 15 cm/d) jouduttiin poikkeamaan joidenkin fraktioiden osalta (ks.

taulukko 6). Suodoksia kerättiin fraktioittain standardin määrittämissä L/S-suhteissa (taulukko 5).

Taulukko 5. Läpivirtaustestin suodosfraktioiden tilavuudet (mukailtu lähteestä CEN/TS 14405/2004, 13)

Fraktion nro	Suodoksen tilavuus (m_0 : näyttemateriaalin kuiva-massa)	Kumulatiivinen L/S-suhde
1	0,1 * m_0	0,1 ± 0,02
2	0,1 * m_0	0,2 ± 0,04
3	0,3 * m_0	0,5 ± 0,08
4	0,5 * m_0	1,0 ± 0,15
5	1,0 * m_0	2,0 ± 0,3
6	3,0 * m_0	5,0 ± 0,4
7	5,0 * m_0	10,0 ± 0,1

Läpivirtaustestissä käytettiin pumpun kohdalla halkaisijaltaan 0,76 mm:n letkua, ja aloituksessa käytettiin kokemuspohjaisesti 8 rpm kierrosnopeutta. Kolonnin läpi virrannutta suodosta punnittiin aika ajoin, ja sen massan perusteella pystyttiin laskemaan toteutunut virtausnopeus yksikössä ml/h. Suodoksen tiheyden oletettiin vastaavan veden tiheyttä. Käyttäen suhdelaskentaa laskettiin haluttua virtausnopeutta vastaava pyörimisnopeus.

Aloituksen yhteydessä kerättiin ensin 10–20 ml suodosta pH-mittausta varten. Mittauksen tarkoituksena oli varmistaa, että materiaali on saavuttanut tasapainotilan (ks. seuraava kappale) ja ettei fraktioiden käsittelyssä ole syytä ottaa käyttöön erikoismenettelyä. Kun suodoksen pH on yli 9, fraktion keräyspulloon luodaan reagoimaton ympäristö tyypeä tai argonia käyttäen, jotta vältetään mahdollinen karbonoituminen ja saostuminen. Referenssimateriaalin kohdalla tämä ei kuitenkaan ollut tarpeen.

Ensimmäisen varsinaisen fraktion pH mitattiin ennen suodatusta ja tulosta verrattiin ensimmäiseen mittaukseen; mikäli nämä lukemat poikkeavat toisistaan enemmän kuin 0,5, merkitään se standardin mukaisesti poikkeamaksi. Tämä tarkoittaa, että materiaali ei ole saavuttanut pH:n suhteen kolonnissa tasapainotilaa. Tämän jälkeen 10–20 ml otos yhdistettiin ensimmäiseen fraktioon ja se suodatettiin käyttäen 0,45 μ m:n membraanisuodatinta. Suodatuksen jälkeen mitattiin pH, redox-potentiaali sekä sähkönjohtavuus, jonka jälkeen suodos pulloitettiin ja kestävästi, kuten luvussa 4.5 on kuvattu.

Seuraavien fraktioiden kohdalla toimittiin samalla tavalla: virtausnopeutta seurattiin säännöllisesti, pumppua säädettiin tarvittaessa ja fraktio suodatettiin ennen pH:n, sähkönjohtavuuden sekä redox-potentiaalin mittaamista.

Joidenkin fraktioiden kohdalla aikataulu poikkesi huomattavasti suunnitellusta. Tämä johtui tyypillisesti käytännön järjestelyistä: esimerkiksi fraktion keräys alkoi myöhään iltapäivällä, ja loppui seuraavana aamuna, jolloin ei ollut mahdollista seurata ja säätää virtausnopeutta työpäivän puitteissa. Tästä syystä esimerkiksi toisen kolonnin fraktion kolme kohdalla virtausnopeus ylitti sallitun rajan, mutta koska L/S-suhteen sallittu vaihteluväli ei ylittynyt, koetta voitiin jatkaa.

Molempien läpivirtaustestien suunniteltu ja toteutunut aikataulu käy ilmi taulukosta 6.

Taulukko 6. Läpivirtaustestien suunnitellut ja toteutuneet virtausnopeudet (punaisella merkityt arvot poikkeavat standardinmukaisesta virtausnopeudesta 10,6 – 13,9 ml/h)

Kolonne 1	Suunniteltu		Toteutunut	
Fraktion nro	keräyksen aloitus-aika	virtausnopeus	keräyksen aloitus-aika	virtausnopeus
1	13.2.2017 10:00	13,9	13.2.2017 9:23	11,3
2	13.2.2017 16:02	1,8	13.2.2017 16:47	2,1
3	15.2.2017 14:45	13,5	15.2.2017 8:30	11,0
4	16.2.2017 9:26	13,9	16.2.2017 8:06	13,1
5	17.2.2017 15:41	12,3	17.2.2017 15:41	12,5
6	20.2.2017 12:02	13,0	20.2.2017 11:02	13,2
7	28.2.2017 14:03	12,5	28.2.2017 13:20	12,4
Lopetus	14.3.2017 14:22		14.3.2017 14:30	
Kolonne 2				
1	20.2.2017 9:30	13,4	20.2.2017 9:40	13,8
2	20.2.2017 15:58	1,9	20.2.2017 15:55	1,9
3	22.2.2017 13:35	13,6	22.2.2017 14:07	15,9
4	23.2.2017 8:42	13,9	23.2.2017 8:29	13,0
5	24.2.2017 15:52	12,3	24.2.2017 15:07	12,3
6	27.2.2017 14:20	12,0	27.2.2017 13:16	12,0
7	8.3.2017 15:01	12,2	8.3.2017 15:10	12,2
Lopetus	23.3.2017 10:14		23.3.2017 11:10	

4.5 Suodosten käsittely

Suodoksille tehdyt analyysit teetettiin alihankintana. Suodoksista tutkittiin alkuaineet (13 kpl) ja erikseen elohopea, anionit kloridi, sulfaatti ja fluoridi sekä liuenneen orgaaninen hiili DOC. Liuenneen orgaanisen hiilen määrittämistä varten näytettä tarvittiin 100 ml, muihin analyyseihin kuhunkin 50 ml.

Laboratorioanalyyseihin lähetettävät näytteet tuli käsitellä ja säilyttää ennen lähettämistä asianmukaisesti. Kunkin vaatimat kestäväinnit säilytysolosuhteineen sekä aineiden määrittämisessä käytetyt menetelmät on lueteltu taulukossa 7 (s. 39).

Taulukko 7. Näytteistä analysoitujen aineiden määrittämissä käytetyt menetelmät sekä näytteiden vaatimat kestävöinnit

	Kestävöinti	Määrittämenetelmä
Anionit	ei kestävöintiä (säilytys jääkaapissa)	Anionit määritettiin akkreditoidulla IC-menetelmällä (ion chromatography), perustuu standardiin SFS-EN ISO 10304-1.
DOC (liuenut orgaaninen hiili)	0,25 ml H ₃ PO ₄ (4 M)/50 ml (säilytys jääkaapissa)	Liuenneen hiilen kokonaismäärä määritettiin standardiin SFS-EN 1484:1997 perustuvalla, akkreditoidulla menetelmällä.
Alkuaineet	kestävöinti HNO ₃ (67-69 %) 0,25 ml /50 ml	Monialkuainemääritys ICP-MS-laitteella (inductively coupled plasma mass spectrometry), joka on akkreditoitu, standardiin SFS-EN ISO 17294-2 perustuva menetelmä.
Elohopea	kestävöinti HNO ₃ (67-69 %) 0,25 ml/50 ml sekä K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,25 ml/50 ml	Elohopean määrittäminen vedestä AFS-tekniikalla (atomic fluorescence spectrometry), perustuu standardiin SFS-EN ISO 17852.

4.6 Tulosten tilastollinen käsittely

Homogeenisuustutkimuksen tulosten tilastollisessa tarkastelussa käytettiin kaksisuuntaista kahden riippumattoman otoksen t-testiä 95 % merkitsevyydellä, ja perusjoukon voitiin olettaa noudattavan normaalijakaumaa.

Hypoteesi:

$H_0 = \bar{x}_1 = \bar{x}_2$ (otosten keskiarvot eivät poikkea toisistaan)

$H_1 = \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$ (otosten keskiarvot poikkeavat toisistaan)

Testimuuttuja t laskettiin kaavalla 1,

$$\frac{\bar{x}_2 - \bar{x}_1}{\sqrt{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)}}$$

(1)

jossa

\bar{x} otoksen keskiarvo

n otoksen koko

s otoksen keskihajonta.

Materiaalin käyttöönottoon liittyvien tutkimustulosten osalta verrattiin eri tekijöiden vaikutusta tuloksiin. Tarkastelu tehtiin kaikille aineille lukuun ottamatta antimonia, jota ei ollut liuennut havaittavia määriä yhdestäkään näytteestä. Tilastollinen tarkastelu tehtiin käyttäen hypoteesin testausta t-

testillä (95 % merkitsevyystaso, kaksisuuntainen testi.) Aineiston voitiin olettaa noudattavan normaalijakaumaa.

Hypoteesi:

$H_0 = \bar{x} = \mu$ (testin suorittajalla ei ole vaikutusta saatuihin tuloksiin)

$H_1 = \bar{x} \neq \mu$ (testin suorittajalla on vaikutusta saatuihin tuloksiin)

Testimuuttuja t laskettiin kaavalla 2,

$$\frac{\bar{x} - \mu}{s\sqrt{n}} \quad (2)$$

jossa

\bar{x}	otoksen keskiarvo
μ	vertailuarvo
s	otoksen keskihajonta
n	otoskoko.

5 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Tulokset on esitetty ja tarkasteltu tässä samassa järjestyksessä kuin menetelmät luvussa 4.

5.1 Muut materiaalille tehdyt tutkimukset

Materiaalille tehtiin luvun 4.2 mukaiset määrittelyt liukoisuustutkimusten ohella. Tulokset on esitetty taulukossa 8 (s. 41).

Taulukko 8. Karakterisointitutkimusten tulokset

	XRF [% kuiva-aineesta]	Kokonaispitoisuus ¹ [% kuiva-aineesta]
Pii	16,00	11,50
Rauta	6,50	5,84
Kalsium	11,00	3,94
Alumiini	10,00	0,75
Magnesium	5,90	0,64
Natrium	1,00	0,48
Kalium	0,35	0,29
Mangaani	0,09	0,07
Strontium	0,11	0,06
Fosfori	0,06	0,04
Kromi	0,04	0,03
Nikkeli	0,03	0,02
Sinkki	0,02	0,02
Vanadiini	-	0,01
Barium	-	0,01
Koboltti	-	0,01
Zirkonium	0,01	-
Rikki	0,25	-
Kloori	0,16	-
¹ : lisäksi 17 muuta alkuainetta, joita < 0,01 %		
TOC	< 5 g/kg (alle määrittämissä)	
Kuiva-ainepitoisuus	99,63 %	
Hehkutushäviö	1,84 % (kuiva-aineesta)	

Eröt kokonaispitoisuuden ja XRF-analyysin tulosten välillä selittyvät merkittävästi erilaisilla mittausmenetelmillä. Erot tuloksissa ovat huomattavat joidenkin aineiden osalta, mutta toisaalta aineiden järjestys pitoisuuden suhteen on lähes sama, joten tulokset ovat siten yhtenevät. Kummallakaan menetelmällä ei määritetä keveitä alkuaineita, ja tästä syystä ne kattavat vain noin puolet materiaalin koostumuksesta. Lisäksi näytemäärä analyysissä on pieniä.

Määrittämissä orgaanisen hiilen pitoisuus jäi alle määrittämissä. Vastavasti myös hehkutushäviö on alhainen, jonka perusteella voidaan suuntaavasti arvioida orgaanisen hiilen määrää.

5.2 Homogeenisuustutkimus

Homogeenisuustutkimuksessa tehtiin yhdelle näytepullolle viisi rinnakkaista sekä neljälle pullolle erilliset yksivaiheiset ravistelutestit. Sekä yhden pullon että rinnakkaisten pullojen tulosten keskiarvot sekä hajonnat on esitetty taulukoissa 9 ja 10 (s. 42).

Taulukko 9. Yhdestä referenssimateriaalipullosta tehtyjen määritysten tulosten keskiarvot ja -hajonnat (* merkityt alle määritysrajan)

Yhden pullon sisäiset tulokset (liukoisuus mg/kg kuivaa ainetta L/S-suhteessa 10) (n₁, n = 5)		
Aine	Keskiarvo	Hajonta
Arseeni	0,1943	0,0302
Barium	0,8605	0,0629
Kadmium	0,0380	0,0035
Koboltti	0,0290	0,0028
Kromi	0,0077	0,0054
Kupari	0,0288	0,0085
Molybdeeni	0,2488	0,2242
Nikkeli	0,2376	0,0175
Lyijy	0,0081	0,0075
Antimoni*		
Seleeni	0,1047	0,1479
Vanadiini	0,0071	0,0065
Sinkki	0,1113	0,0184
Elohopea*		
Kloridi	972,3018	14,9201
Fluoridi	296,0918	4,9529
Sulfaatti SO ₄ ⁻	3821,1729	74,8433
DOC	26,2087	1,9489

Taulukko 10. Neljästä rinnakkaisesta referenssimateriaalipullosta tehtyjen määritysten tulosten keskiarvot ja -hajonnat (* merkityt alle määritysrajan)

Neljän rinnakkaisen pullon tulokset (liukoisuus mg/kg kuiva-ainetta L/S-suhteessa 10) (n₂, n = 4)		
Aine	Keskiarvo	Hajonta
Arseeni	0,1598	0,0076
Barium	0,7997	0,0148
Kadmium	0,0316	0,0015
Koboltti	0,0239	0,0024
Kromi	0,0059	0,0065
Kupari	0,0322	0,0049
Molybdeeni	0,0850	0,0164
Nikkeli	0,2133	0,0119
Lyijy	0,0031	0,0018
Antimoni*		
Seleeni*		
Vanadiini	0,0026	0,0028
Sinkki	0,0898	0,0112
Elohopea	0,0003	0,0000
Kloridi	965,0483	15,5186
Fluoridi	295,0150	5,1583
Sulfaatti SO ₄ ⁻	3800,1979	72,8035
DOC	25,7509	0,4213

Osassa aineista tulosten keskinäinen hajonta on hyvinkin suurta (esimerkiksi kromi, lyijy, seleeni.) Mitatut pitoisuudet ovat kuitenkin todella pieniä, mikä vaikuttaa myös mittauksen tarkkuuteen ja siten luotettavuuteen. Lisäksi tarkasteltaessa ravistelutestin yksittäisiä tuloksia (liite 3), voidaan havaita, että selkeä poikkeus lähes jokaisen aineen osalta on rinnakkaisnäytteen 1/5 kohdalla. Toinen johdonmukaisesti muista poikkeavia tuloksia antanut oli näyte 2/5. Näille osanäytteille tehdyt testit olivat ensimmäiset, jotka tässä opinnäytetyössä tehtiin ja samalla kirjoittajan ensimmäiset suorittamat ravistelutestit. Näin ollen on syytä olettaa, että näiden osanäytteiden kohdalla suoritus on poikennut hieman muista testeistä, mikä on aiheuttanut sen, että tulokset eivät välttämättä ole täysin vertailukelpoisia. Yhtään osanäytettä tai ainetta ei kuitenkaan jätetty tarkastelun ulkopuolelle, jotta materiaalin homogeenisuudesta saataisiin mahdollisimman kattava kuva.

Materiaalin homogeenisuutta arvioitiin tarkastelemalla tuloksia tilastollisesti. Analysoiduista liukenevista aineista valittiin tilastollisen tarkastelun kohteiksi kaikki sellaiset aineet, joita oli liuennut analyyseissä havaittavia määriä. Näin ollen tarkastelusta jätettiin pois antimoni, seleeni ja elohopea. Näistä antimonia ei havaittu yhdessäkään näytteessä, seleenin ja elohopean kohdalla niitä ei havaittu 1–2 verrattavassa näytteessä, jolloin keskiarvoa ei voitu laskea ja tarkastelua suorittaa. Aineille kaavalla 1 lasketut testimuuttujan arvot kunkin aineen osalta on esitetty taulukossa 11 (s. 44).

Taulukko 11. Testimuuttujan t arvot kunkin aineen osalta, kriittinen arvo $T_{0,025}$ (vapausastein $n-1$.) Hylkäysalueella olevat arvot korostettu punaisella. (* merkityt jätettiin analysoinnin ulkopuolelle; ks. taulukot 9 ja 10)

	Kriittinen arvo: $\pm 2,7765$
<i>Aine</i>	<i>Testimuuttuja</i>
Arseeni	-2,4586
Barium	-2,0883
Kadmium	-3,6682
Koboltti	-2,9349
Kromi	-0,4502
Kupari	0,7579
Molybdeeni	-1,6274
Nikkeli	-2,4719
Lyijy	-1,4270
Antimoni *	
Seleenii *	
Vanadiini	-1,3867
Sinkki	-2,1629
Elohopea *	
Kloridi	-0,7087
Fluoridi	-0,3167
Sulfaatti SO_4^-	-0,4241
DOC	-0,5105

Lukuun ottamatta kadmiumia ja kobolttia, testimuuttujan arvot ovat hyväksymisalueella, jolloin H_0 jää näiden osalta voimaan. Sen sijaan kadmiumin ja koboltin osalta H_0 hylätään ja H_1 astuu voimaan (H_0 ja H_1 : ks. sivu 39).

13 aineen kohdalla voidaan tulkita, ettei otosten keskiarvoilla ole eroa. Tulos on tilastollisesti melkein merkitsevä. Vain kahden aineen kohdalla otosten keskiarvojen todettiin poikkeavan toisistaan tilastollisesti melkein merkitsevästi. Näin ollen materiaalin voidaan arvioida olevan riittävän homogeenista käytettäväksi referenssimateriaalina.

Aineiden liukoisuuksien ohella myös pH:n, redox-potentiaalin ja sähköjohtavuuden perusteella arvioitiin alustavasti materiaalin homogeenisuutta. Taulukossa 12 (s. 45) on esitetty yhdestä referenssimateriaalipullostasta tehdyn viiden rinnakkaisen määrittelyn ("sisäinen") ja neljästä eri pullostasta tehdyn määrittelyn ("välinen") keskiarvot näiden parametrien osalta. Tulokset osoittivat materiaalin olevan varsin homogeenista ja keskinäisten erojen pieniä.

Taulukko 12. pH:n, redox-potentiaalin ja sähkönjohtavuuden keskiarvojen vertailu

	Sisäinen		Välinen	
	<i>Keskiarvo</i>	<i>Keskihajonta</i>	<i>Keskiarvo</i>	<i>Keskihajonta</i>
pH	7,78	0,04	7,75	0,01
Redox-potentiaali [mV]	450,00	14,87	431,25	5,63
Sähkönjohtavuus [mS/m]	115,76	2,83	118,58	2,18

Suurin ero oli redox-potentiaalissa, mutta lukema ei ole tällä parametrillä merkitsevä. Merkitystä olisi vasta noin 200–300 mV erotuksella. Muilla parametreilla erot ovat niin pieniä, että niillä ei ole käytännön kannalta merkitystä.

Materiaalin homogeenisuustutkimuksen kannalta oleellisempaa olivat kuitenkin suodoksista analysoitujen aineiden pitoisuudet ja niiden tilastollinen tarkastelu. Tämän pohjalta voitiin tehdä johtopäätös siitä, onko materiaali riittävän homogeenista käytettäväksi referenssimateriaalina.

5.3 Referenssimateriaalin käyttöönottotutkimukset

Käyttöönottoon liittyvissä tutkimuksissa tulosten tarkastelun osalta kiinnitettiin erityisesti huomiota rinnakkaisten tulosten hajontaan, lisäksi tarkasteltiin tilastollisesti tekijän vaikutusta tuloksiin vertaamalla rinnakkaisten määritysten tulosten keskiarvoja toisen tekijän vastaaviin tuloksiin.

5.3.1 Kaksivaiheinen ravistelutesti

Taulukossa 13 (s. 46) on esitetty kaksivaiheisen ravistelutestin rinnakkaisien tulosten keskiarvot sekä hajonta kunkin määritetyn aineen osalta. Antimonia ei liuennut yhdessäkään testissä, joten se jätettiin tarkastelun ulkopuolelle. Rinnakkaisten määritysten yksittäiset tulokset on esitetty liitteestä 4.

Taulukko 13. Kaksivaiheisen ravistelutestin tulosten keskiarvot, hajonta ja vertailuarvo (mg/kg kuiva-ainetta kumulatiivisessa L/S-suhteessa 10) sekä laskettu testimuuttuja t ja kriittinen arvo $T_{0,025}$ ($n = 2$) (punaisella korostetut ovat hylkäysalueella)

Kaksivaiheinen ravistelutesti	Kriittinen arvo $T_{0,025}$ (vapausastein $n-1$): $\pm 12,7062$			
	Rinnakkais- testien tulosten kes- kiarvo	Hajonta (rinnakkai- set testit)	Vertailuarvo (toisen tekijän saama tulos)	testimuut- tuja
Arseeni	0,1679	0,0077	0,1849	-1,5619
Barium	0,7177	0,0326	0,7091	0,1863
Kadmium	0,0325	0,0018	0,032	0,2113
Koboltti	0,0999	0,0101	0,1005	-0,0463
Kromi	0,0044	0,0002	0,0053	-3,2112
Kupari	0,0198	0,0017	0,0216	-0,8046
Elohopea	0,0002	0	0,0001	24,0072
Molybdeeni	0,0675	0,0335	0,2216	-3,2522
Nikkeli	0,6858	0,0664	0,6939	-0,0871
Lyijy	0,0015	0,0001	0,0023	-4,6206
Antimoni *				
Seleeni	0,0643	0,0025	0,1194	-15,7156
Vanadiini	0,0016	0	0,0034	-29,0654
Sinkki	0,3257	0,2051	0,4726	-0,5068
Kloridi, Cl^-	1073,585	1,3282	1011,299	33,1606
Fluoridi, F^-	345,6609	9,9661	333,1554	0,8873
Sulfaatti, SO_4^{2-}	4209,697	72,8449	3788,022	4,0932
DOC	39,9915	0,883	37,1592	2,2682

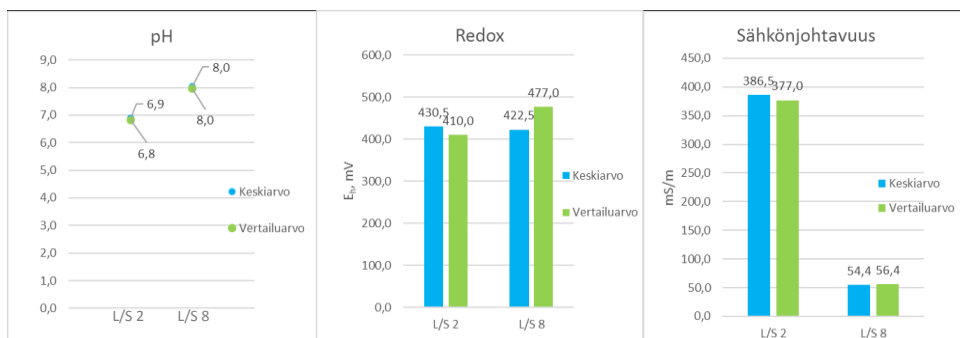
Vertaamalla rinnakkaisten määritysten keskiarvoja hajontoihin voitiin todeta erojen olevan melkein kaikkien aineiden osalta varsin pieniä, mutta esimerkiksi sinkin ja molybdeenin kohdalla rinnakkaisten välinen ero on varsin suuri. Absoluuttiset määrät ovat toki varsin pieniä, mutta prosentuaalisesti ne ovat merkittäviä. Tästä huolimatta valtaosassa tutkituista aineista tulokset ovat linjassa mikä osaltaan vahvistaa käsitystä materiaalin homogeenisuudesta ja täten materiaalin soveltuvuudesta käytettäväksi referenssimateriaalina.

Myös kullekin aineelle kaavalla 2 lasketut testimuuttujan arvot on esitetty taulukossa 13. Taulukossa on myös esitetty toisen tekijän samoissa testeissä saamat tulokset eli vertailuarvot.

Neljän analysoidun aineen (seleeni, vanadiini, elohopea, kloridi) kohdalla testimuuttujan arvo on selkeästi hylkäysalueella, ja niiden osalta H_0 hylätään ja H_1 astuu voimaan. Muiden osalta H_0 jää voimaan (H_0 ja H_1 : ks. sivu 40).

13 aineen kohdalla voidaan tulkita, ettei testin suorittajalla ole merkitystä saatuihin tuloksiin. Tulos on tilastollisesti melkein merkitsevä. Sen sijaan neljän aineen kohdalla suorittajalla voidaan tulkita olevan merkitystä tuloksiin. Näistä kuitenkin esimerkiksi elohopean mitatut tulokset ovat vain juuri ja juuri määrittysrajan yläpuolella, jolloin tulos ei ole täysin luotettava.

Ravistelutestien yhteydessä verrattiin myös pH:ta, redox-potentiaalia sekä sähkönjohtavuutta (kuva 15).



Kuva 15. Kaksivaiheisen ravistelutestin pH:n, redox-potentiaalin sekä sähkönjohtavuuden vertailu.

Havaittiin, että suurin poikkeama oli redox-potentiaalin kohdalla. Multa osin tulokset olivat hyvin toisiaan vastaavia. Myös analysoidun aineiden liukoisuuksia arvioitiin alustavasti kuvaajien avulla (liite 4) niiden aineiden osalta, joita liukeni materiaalista $> 0,1$ mg/kg. Kuvaajien perusteella arvioitiin, ettei tekijällä olisi suurta vaikutusta, vaikkakin joidenkin aineiden osalta erot olivat suurehkoja.

5.3.2 Läpivirtaustesti

Läpivirtaustestien tulosten tilastollinen analyysi suoritettiin samoin kuin kaksivaiheisen ravistelutestin tulosten kohdalla. Taulukossa 14 (s. 48) on koottuna kunkin analysoidun aineen liukoisuuden keskiarvot rinnakkaisissa määrittelyissä, niiden hajonnat, kaavalla 2 laskettu testimuuttuja sekä toisen tekijän samoissa testeissä saamat tulokset eli vertailuarvot.

Taulukko 14. Läpivirtaustestin tulosten keskiarvot, hajonta ja vertailuarvo (mg/kg kuiva-ainetta kumulatiivisessa L/S-suhteessa 10) sekä laskettu testimuuttuja t ja kriittinen arvo $T_{0,025}$ ($n = 2$). Punaisella korostetut ovat hylkäysalueella. (* merkityt alle määrittäysrajan)

Läpivirtaustesti	Kriittinen arvo $T_{0,025}$ (vapausastein $n-1$): $\pm 12,7062$			
	Rinnakkais- ten testien tulosten keskiarvo	Hajonta (rin- nakkaiset tes- tit)	Vertailuarvo (toisen tekijän saama tulos)	testimuut- tuja
Arseeni	0,2173	0,0119	0,2692	-3,0958
Barium	0,3890	0,0147	0,4511	-2,9921
Kadmium	0,0343	0,0182	0,0041	1,1754
Koboltti	0,0453	0,0025	0,0238	6,1751
Kromi	0,0055	0,0005	0,0077	-2,8210
Kupari	0,0174	0,0040	0,0198	-0,4102
Elohopea	0,0002	0,0000	0,0002	1,3122
Molybdeeni	0,1930	0,0015	0,7186	-245,5371
Nikkeli	0,1829	0,0048	0,1023	11,8983
Lyijy	0,0039	0,0003	0,0185	-30,4302
Antimoni *				
Seleeni	0,1702	0,0006	0,3223	-166,7804
Vanadiini	0,0040	0,0001	0,0162	-78,3423
Sinkki	0,4033	0,1707	0,1182	1,1810
Kloridi, Cl^-	1037,0507	8,1629	1043,5826	-0,5658
Fluoridi, F^-	218,4118	2,5154	189,1926	8,2139
Sulfaatti, SO_4^{2-}	4082,4226	30,8948	3947,3692	3,0910
DOC	37,1277	0,8004	33,3350	3,3505

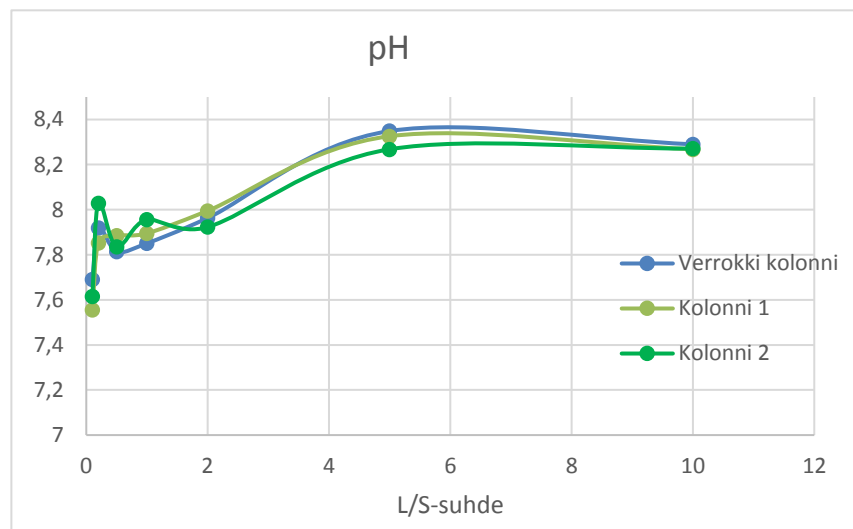
Lukuun ottamatta molybdeeniä, lyijyä, seleeniä ja vanadiinia, testimuuttujan arvo oli hyväksymisalueella, jolloin H_0 jää näiden osalta voimaan. Sen sijaan mainittujen neljän aineen osalta H_0 hylätään ja H_1 astuu voimaan (H_0 ja H_1 : ks. sivu 40).

Näin ollen 13 aineen kohdalla 17:sta voidaan tulkita, ettei testin suorittajalla ole vaikutusta tuloksiin. Vain neljän kohdalla ero oli merkittävä, mutta toisaalta esimerkiksi vanadiinin kohdalla pitoisuudet olivat hyvin pieniä, mikä osaltaan vaikuttaa jo mittaustarkkuuteenkin. Lisäksi kaikki näistä neljästä aineesta oli sellaisia, joiden kohdalla liukeneminen tapahtui pääosin kahden viimeisen mittauspisteen välillä (ks. liite 5), jolloin oletuksena on, ettei maksimiliukoisuutta oltu vielä saavutettu (vertaa esimerkiksi kloridi, sulfaatti (liite 5, kuvaajat)). Liukenemiseen on näin ollen todennäköisesti vaikuttanut myös kolonnin sisäiset virtausolosuhteet, sillä kolonneissa oli eri määrät näytettä, mikä vaikuttaa aineen tiiveyteen ja siten veden virtaukseen partikkelien lomitse. Todennäköinen syy liukoisuuden eroihin olisi ero pH:ssa, mutta tällaista ei ollut havaittavissa (ks. kuva 16, s. 49).

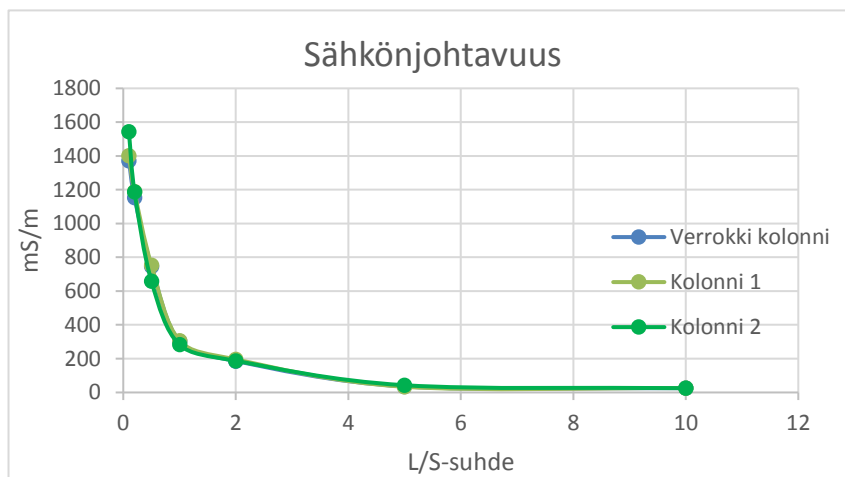
pH:n, redox-potentiaalin sekä sähkönjohtavuuden osalta vertailu suoritettiin kuvaajien avulla (kuvat 16–18, s. 49–50). Kuvaajissa ”kolonni 1” ja ”kolonni 2” ovat opinnäytetyön tekijän suorittamat rinnakkaiset testit, ja ”verrokki” todetun pätevyyden omaavan henkilön tekemä testi. Tuloksissa ei havaittu suuria poikkeamia, erityisesti sähkönjohtavuuden osalta kuvaajat asettuivat lähes päällekkäin (kuva 17, s. 50). Myös pH:n kohdalla verrannolliset tulokset asettuivat toisistaan korkeintaan 0,2 yksikön päähän, ja tällöinkin verrokkimittaus osui näiden ääripäiden väliin.

Redox-potentiaalin kohdalla erot sen sijaan olivat suuremmat; yhden mittauksen kohdalla ero verrokin ja toisen kolonnin välillä oli noin 120. Muutenkin verrokkikolonnin kohdalla mittaustulokset olivat järjestelmällisesti suurempia kuin muissa kolonneissa. Tällainen ero ei kuitenkaan ole tällä parametrilla kovinkaan suuri luku, vaan merkitystä olisi vasta noin 200–300 erotuksella. Mittauksissa käytetty redox-mittari on toimintaperiaatteeltaan jatkuvatoiminen, ja mittausajalla on siten merkitystä tulokseen. Tuloksista keskusteltaessa havaittiin tiettyjä eroavaisuuksia mittaustavoissa, joten eron voi olettaa johtuvan siitä.

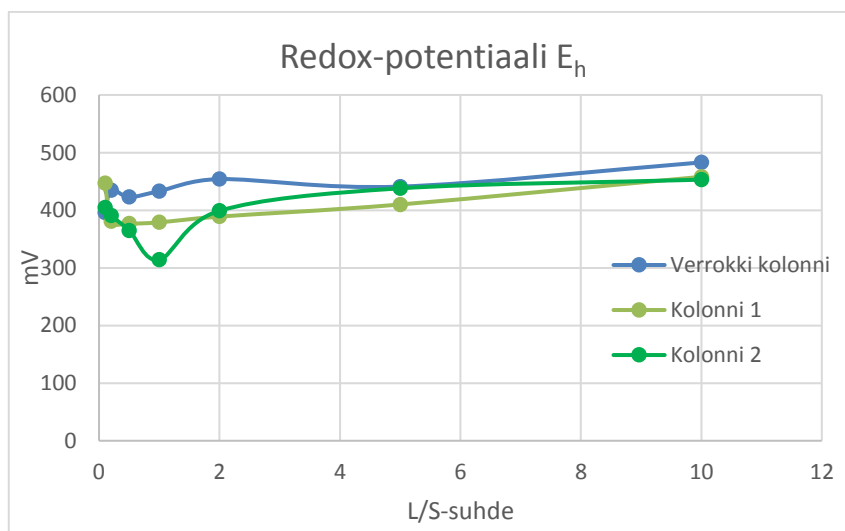
Muiden parametrien kohdalla erot eivät olleet niin selkeitä; sähkönjohtavuudessa saadut tulokset ovat lähes samat, pH:n kohdalla erot olivat suurimmillaan vain kymmenyksen verran.



Kuva 16. Läpivirtaustestien pH-arvojen vertailu fraktioittain.



Kuva 17. Läpivirtaustestien sähkönjohtavuuksien vertailu fraktioittain



Kuva 18. Läpivirtaustestien redox-potentiaalien vertailu fraktioittain

6 PÄÄTELMÄT JA POHDINTA

Työn tavoitteena oli tutkia, onko valittu materiaali riittävän homogeenista, jotta sitä voidaan käyttää referenssimateriaalina. Homogeenisuustutkimustulosten alustava vertailu sekä pH:n, redox-potentiaalin ja sähkönjohtavuuden että analysoitujen aineiden osalta antoi jo olettaa, että materiaali on riittävän homogeenista. Tuloksissa oli pääasiassa vain hyvin pientä keskinäistä vaihtelua, ja niiden voitiin olettaa johtuvan ainoastaan suoritusten välisestä luonnollisesta vaihtelusta eikä materiaalista. Tiettyjen analysoitujen aineiden pitoisuudet vaihtelivat kuitenkin jonkin verran, ja erityisesti eräiden osalta tulosten hajonta oli varsin suurta. Vaihtelut ovat kuitenkin määrällisesti pieniä, sillä myös mitatut pitoisuudet olivat hyvin

pieniä ($\approx \mu\text{g}/\text{kg ka.}$) Näissä pitoisuuksissa pienikin muutos esimerkiksi testin olosuhteissa (lämpötila, ravistelu-, seisotus- ja suodatusajat) vaikuttaa jo merkittävästi. Lisäksi eniten poikkeavat tulokset saatiin rinnakkaisnäytteestä, joka tehtiin ensimmäisenä, jolloin toteutus ei välttämättä ole ollut vielä täysin hioutunut. Tulevaisuudessa referenssimateriaalia valmistettaessa tämä olisin syytä ottaa huomioon. Jos referenssimateriaalia valmistava henkilö ei ole ennen käyttänyt menetelmää, hän tekisi muutamia testisuorituksia ennen varsinaisten, analysoitavien tulosten tuottamista.

Tulosten tilastollinen tarkastelu vahvisti oletuksen, että vaihtelut tuloksissa eivät ole merkitseviä. Näin ollen voidaan todeta materiaalin olevan riittävän homogeenista käytettäväksi liukoisuustestien laadunvalvonassa.

Tutkitusta referenssimateriaalista liukeni vain niukasti haitta-aineita. Tämä vastaa hyvin laboratoriossa tavallisesti tutkittavia aineita, jolloin sitä voidaan pitää positiivisena asiana. Toisaalta pitoisuuksien ollessa pieniä, ensimmäisessä kappaleessa mainittu olosuhteiden vaikutus näkyy tuloksissa ja siten vaikuttaa testien toistettavuuteen. Tämä taas on ongelmallista tilanteessa, jossa referenssimateriaalia on tarkoitus käyttää laadunvarmistuksessa. Tältä osin materiaalin soveltuvuus suunniteltuun käyttötarkoitukseen jääkin toimeksiantajan harkittavaksi.

Käyttöönottotestien tulosten perusteella arvioitiin, onko testin suorittajalla merkitystä saatuihin tuloksiin. Tulosten tarkastelu osoitti, ettei tekijällä ole merkittävää vaikutusta. Erot olivat enimmäkseen pieniä, ja tilastollisesti tarkasteltuna niiden ei voitu katsoa olevan merkitseviä. Ainoastaan joidenkin aineiden osalta erot olivat tilastollisesti merkitseviä. Näistä aineista valtaosa oli sellaisia, joiden pitoisuus oli hyvin pieni, ja siten mitaustarkkuus ei ollut niiden kohdalla paras mahdollinen. Vaihtelun ei siis voida katsoa johtuvan ainoastaan testin suorittajasta. Lisäksi tuloksissa ei ole nähtävissä johdonmukaisuutta, esimerkiksi että vertailuarvo olisi aina saatuja tuloksia pienempi tai suurempi, vaan vaihtelua on molempiin suuntiin. Tämäkin vahvistaa käsitystä, että testien suorituksissa ei ole ratkaisevaa eroa.

Suurimmat eroavaisuudet tekijöiden välillä olivat pH:n, redox-potentiaalin sekä sähkönjohtavuuden tuloksissa, joissa havaittiin eroavaisuuksia erityisesti redox-potentiaalin kohdalla. Käytetty mittari ei anna yhtä eksaktia lukemaa vaan mittaus on jatkuvatoimista. Näyte on mittauksen aikana kosketuksissa ilman kanssa mikä vaikuttaa sen redox-lukuun. Näin ollen mittaukseen käytetty aika vaikuttaa saatuun tulokseen. Mittarilla mitattavien näytteiden monipuolisuudesta johtuen ei ole kuitenkaan mielekäästää asettaa esimerkiksi säännönmukaista mittausaikaa, sillä tietyillä näytteillä mittaus vaatii pidemmän ajan luotettavan tuloksen saamiseksi.

Työssä selvitettiin myös kirjallisuudesta ja muista lähteistä erilaisia referenssimateriaaleja ja niiden käyttökelpoisuutta liukoisuustestien laadunvalvonnassa. Käsitellyn aineiston pohjalta voidaan todeta, että parhaiten liukoisuustestaukseen soveltuvat referenssimateriaalit ovat ns. matriksisia referenssimateriaaleja, jotka sisältävät laajalla skaalalla erilaisia liukenevia aineita. Nämä soveltuvat käytettäväksi kaikissa tyyppillisissä jauhemaiden ja raemaisten materiaalien liukoisuustesteissä. Tyyppillisiä tällaisia materiaaleja ovat esimerkiksi erilaiset maa-ainekset ja tuhkat. Myös tässä valmistettu referenssimateriaali kuuluu tähän ryhmään.

Kaupalliset materiaalit ovat varsin kalliita, koska valmistusprosessi ja siihen liittyvät sertifiointit ja muut tutkimukset vievät paitsi aikaa myös rahaa. Sertifioitu, liukoisuustesteihin soveltuva materiaali voi maksaa jopa useita tuhansia euroja kilolta. Jos liukoisuustestien laadunvalvonnassa tehdään kaksivaiheinen ravistelutesti ja läpivirtaustesti rinnakkaisine suorituksineen, materiaalia tarvitaan kerralla noin 2 kg. Tällöin pelkkä laadunvalvontatestien materiaalikustannus voi olla jopa 10 000 euroa. Tästä syystä onkin perusteltua valmistaa referenssimateriaali itse. Toki valmistusprosessista syntyy kustannuksia, mutta kun referenssimateriaalia valmistetaan kerralla riittävän suuri määrä, joka riittää useiksi vuosiksi, kustannuksetkin jakaantuvat pitkälle aikavälille.

LÄHTEET

AMIS (2015.) Matrix Reference Materials. Viitattu 4.1.2017 osoitteesta <http://www.amis.co.za/technical-information/matrix-reference-materials>

CEN/TS 14405 (2004.) Jätteiden karakterisointi. Liukoisuustestit. Läpivirtaustesti ylöspäin (määritellyissä olosuhteissa.) Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS.

CEN/TS 15862 (2012.) Characterisation of waste. Compliance leaching test. One stage batch leaching test for monoliths at fixed liquid to surface area ratio (L/A) for test portions with fixed minimum dimensions. SFS Online. Viitattu 17.3.2017 osoitteesta <https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/1/369140.html.stx>

CEN/TS 16637-1 (2014.) Construction products. Assessment of release of dangerous substances. Part 1: Guidance for the determination of leaching tests and additional testing steps. SFS Online. Viitattu 20.3.2017 osoitteesta <https://online.sfs.fi/fi/index/hakutulos.html.stx>

Chaurasia, A., Singh, K. & Mankhand, T. (2013.) Extraction of Tin and Copper by Acid Leaching of PCBs. *International Journal of Metallurgical Engineering* 2(2), 243–248. Viitattu 12.1.2017 osoitteesta www.scribd.com/doc/105923717/Extraction-of-Tin-and-Copper-by-Acid-Leaching-of-PCBs

Dusing, D., Bishop, P. & Keener, T. (1992.) Effect of Redox Potential on Leaching from Stabilized/Solidified Waste Materials. *Journal of the Air & Waste Management Association* 42, 56–62. Viitattu 4.5.2017 osoitteesta <http://dx.doi.org/10.1080/10473289.1992.10466970>

EU Science Hub (2016.) Reference materials (RM.) Viitattu 7.11.2016 osoitteesta <https://ec.europa.eu/jrc/en/reference-materials>

Heikkinen, P. (1999.) *Haitta-aineiden sitoutuminen ja kulkeutuminen maaperässä*. Espoo: Geologian tutkimuskeskus.

ISO/Guide 31:2015 (2015.) Reference materials – Contents of certificates, labels and accompanying documentation. Viitattu 4.12.2016 osoitteesta <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:guide:31:ed-3:v1:en>

Janoš, P., Wildnerová, M. & Loučka, T. (2002.) *Leaching of metals from fly ashes in the presence of complexing agents*. *Waste Management*, 22(7), 783–789. ScienceDirect-tietokanta.

Kaartinen, T. (2004.) *Yhdyskuntajätteen käsittelyn jäännösjakeiden kestävä loppusijoitus tulevaisuuden kaatopaikoille*. Diplomityö. Rakennus- ja ympäristötekniikan osasto. Teknillinen korkeakoulu.

Kaya, M. (2016.) Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management*, 57, 64–90. Viitattu 12.1.2017. ScienceDirect-tietokanta.

Koivunen, K. (2007.) *Jätteenpolton tuhkien käsittelytekniikoiden ympäristövaikutukset*. Diplomityö. Energia- ja ympäristötekniikka. Lappeenranta teknillinen yliopisto.

Lu, Y. & Xu, Z. (2016.) Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, 113, 28–39. Viitattu 23.1.2017. ScienceDirect-tietokanta

National Research Council (U.S.) Committee on Reference Materials for Ocean Science. (2002.) *Chemical Reference Materials: Setting the Standards for Ocean Science*. 77–87. Viitattu 7.11.2016. Ebrary-tietokanta.

Pajukallio, A-M., Wahlström, M. & Alasaarela, E. (toim.) (2011.) *Maarakentamisen uusiomateriaalit. Ympäristökelpoisuuden osoittaminen ja tuotteistaminen*. Ympäristöministeriön raportteja 11/2011. Helsinki: Ympäristöministeriö.

Ritvanen, R. (2014.) *Toimintamalli kuormatarkastukseen ja kaatopaikkakelpoisuuden arviointiin*. Diplomityö. Ympäristötekniikan koulutusohjelma. Lappeenranta teknillinen yliopisto. Viitattu 5.1.2017 osoitteesta <http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/101091/Toimintamalli%20kuormantarkastukseen%20ja%20kaatopaikkakelpoisuuden%20arviointiin.pdf;jsessionid=2E2C71D3EB66BB24F02CC5F5EB2514DB?sequence=2>

Scheibmeir, E. (2009.) *Influence of Ageing in the Assessment of Leaching Behaviour of Electric Arc Furnace Slags*. Diplomityö. Fakultät für Bauingenieurwesen. Technischen Universität Wien. Viitattu 4.5.2017 osoitteesta https://publik.tuwien.ac.at/files/PubDat_173030.pdf

SFS-EN 12457-3 (2002.) Jätteiden karakterisointi. Jauhemaisten tai rakeisten jätemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 3: kaksivaiheinen ravistelutesti uuttoliuoksen ja kiinteän jätteen suhteessa 2 ja 8 L/kg jätteille, joiden kiinteä osuus on suuri ja raekoko alle 4 mm. Helsinki: Suomen standardisoiimisliitto SFS ry.

Sigma-Aldrich (2016.) Reference materials. Viitattu 5.12.2016 osoitteesta <https://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-standards/certified-reference/rtc-reference-materials.html#matrix>

Sigma-Aldrich (2017.) Reference Materials & Analytical Standards from RTC. Viitattu 4.1.2017 osoitteesta <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-standards/certified-reference/rtc-reference-materials.html#matrix>

Suomen ympäristökeskus SYKE (2013.) Jätteiden hyödyntäminen maarakentamisessa. Viitattu 24.1.2017 osoitteesta http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Asiointi_luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/Luvat_ilmoitukset_ja_rekisterointi/Ymparistonsuojelulain_mukaiset_ilmoitukset/Jatteiden_hyodyntaminen_maarakentamisessa

Suominen, R. (2015.) Mitä akkreditointi edellyttää kalibrointien jäljitettävyydeltä? FINAS. Viitattu 1.2.2017 osoitteesta https://www.finas.fi/Koulutukset/Documents/suominen_mita_akkreditointi_edellyttaa_kalibrointien_jaljitettavyydeltä_finas_paiva_2015.pdf

Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa (MARA-asetus) 591/2006 Viitattu 17.1.2017 <http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2006/20060591#P1>

Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista 331/2013. Viitattu 10.1.2017 osoitteesta <http://www.finlex.fi/fi/laki/smur/2013/20130331>

Vanderbilt University (n.d.) LEAF. Leaching Process. Viitattu 4.5.2017 osoitteesta <http://www.vanderbilt.edu/leaching/leaching-process/>

van der Sloot, H., Heasman, L. & Quevauviller, Ph. (1997.) *Harmonization of Leaching/Extraction tests*. Studies of Environmental Science 70. Elsevier.

VTT Expert Services Oy (2017.) Tutkimusselostus nro. VTT-S-00381-17. 24.1.2017, Espoo.

Wahlström, M., Laine-Ylijoki, J. & Pihlajaniemi, M. (2001.) *Tillverkning och användning av laboratoriereferensmaterial vid testning av fast avfall*. Espoo: Nordtest.

Wahlström, M., Laine-Ylijoki J., Vestola, E., Vaajasaari, K. & Joutti, A. (2006.) *Jätteiden kaatopaikkakelpoisuuden toteaminen*. Ympäristöhallinnon ohjeita 2/2006. Helsinki: Edita Prima Oy. Viitattu 3.1.2017 osoitteesta https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/41521/OH_2_2006_Kaatopaikkakelpoisuuden_toteaminen.pdf?sequence=1

Walker, R. F. (1997.) Quality system requirements for the production of reference materials. *Trends in Analytical Chemistry*, 16(1), 9–16. Viitattu 13.11.2016. ScienceDirect-tietokanta.

Ympäristöministeriö (2016.) Jätteiden hyödyntämismahdollisuuksia maarakentamisessa laajennetaan. Viitattu 24.1.2017 osoitteesta

<http://www.ymp.fi/fi->

[FI/Ymparisto/Lainsaadanto ja ohjeet/Ymparistonsuojelun valmisteilla oleva lainsaadanto/Jatteiden hyodyntaminen maarakentamisessa](#)

Kaatopaikka-asetuksen 2013/331 mukaiset raja-arvot

Valtioneuvoston asetuksen kaatopaikoista (VNa 331/2013) liitteen 3 kaatopaikkakelpoisuuskaatopaikka

Yhteenvedo valtioneuvoston asetuksen 331/2013 mukaisista kaatopaikkakelpoisuuskaatopaikka on esitetty taulukossa 1. Kansallisella tasolla ei ole voimassa olevia vaatimuksia sekalaiselle tavanomaiselle jätteelle, jossa on sekä orgaanista että epäorgaanista ainesta.

Taulukko 1. Yhteenvedo VNa:n (331/2013) liitteen 3 kaatopaikkakelpoisuuskaatopaikka.

Jäteluokka	Yksikkö	Pysyvän jätteen kaatopaikka	Tavanomaisen epäorgaanisen jätteen kaatopaikka, johon voidaan sijoittaa käsiteltyä ongelmajätettä	Ongelmajätteen kaatopaikka
Liukoisuusominaisuudet L/S-suhteessa 10				
<i>Testimenetelmänä: CEN/TS14405 ja SFS-EN12457</i>				
Arseni	mg/kg	0,5	2	25
Barium	mg/kg	20	100	300
Kadmium	mg/kg	0,04	1	5
Kromi (kok.)	mg/kg	0,5	10	70
Kupari	mg/kg	2	50	100
Eiohopea	mg/kg	0,01	0,2	2
Molybdeeni	mg/kg	0,5	10	30
Nikkeli	mg/kg	0,4	10	40
Lvji	mg/kg	0,5	10	50
Antimoni	mg/kg	0,06	0,7	5
Seleeni	mg/kg	0,1	0,5	7
Sinkki	mg/kg	4	50	200
Kloridi, Cl ⁻	mg/kg	800	15000	25000
Fluoridi, F ⁻	mg/kg	10	150	500
Sulfaatti, SO ₄ ²⁻	mg/kg	1000 ²⁾	20000	50000
Fenoli-indeksi	mg/kg	1		
Liennut orgaaninen hiili, DOC ³⁾	mg/kg	500	800	1000
Liuenneiden aineiden kokonaismäärä, TDS ³⁾	mg/kg	4000	60000	100000
Kokonaispitoisuudet				
Hehkutushäviö 550°C	%			10 ³⁾
TOC	%	3 ⁵⁾	5 ^{6),7)}	6 ³⁾
BTEX	mg/kg	6		
PCB-yhdisteet (7 kongeneeria ⁸⁾)	mg/kg	1		
Mineraaliöljy (C10-C40)	mg/kg	500		
PAH-yhdisteet (EPA16)	mg/kg	40		
Muut ominaisuudet				
pH			>6	
Haponneutralointikapasiteetti (ANC)			Tutkittava ja arvioitava	Tutkittava ja arvioitava

1) mitattu säädetyssä (neutraalissa) pH-arvossa

2) vaihtoehtoisesti läpivirtaustestin ensimmäisen fraktion (L/S 0,1) sulfaattipitoisuus enintään 1500 mg/l ja sulfaatin liukoisuus L/S-suhteessa 10 on enintään 6000 mg/kg

3) liuenneiden aineiden kokonaismäärän arvoja voidaan käyttää sulfaatti- ja kloridiarvojen sijasta.

4) käytettävä joko hehkutushäviötä tai orgaanisen hiilen kokonaispitoisuutta (TOC)

5) maaperälle voidaan sallia korkeampi raja-arvo, jos liukoisuustestissä liuenneelle DOC:lle esitetty enimmäispitoisuus täyttyy

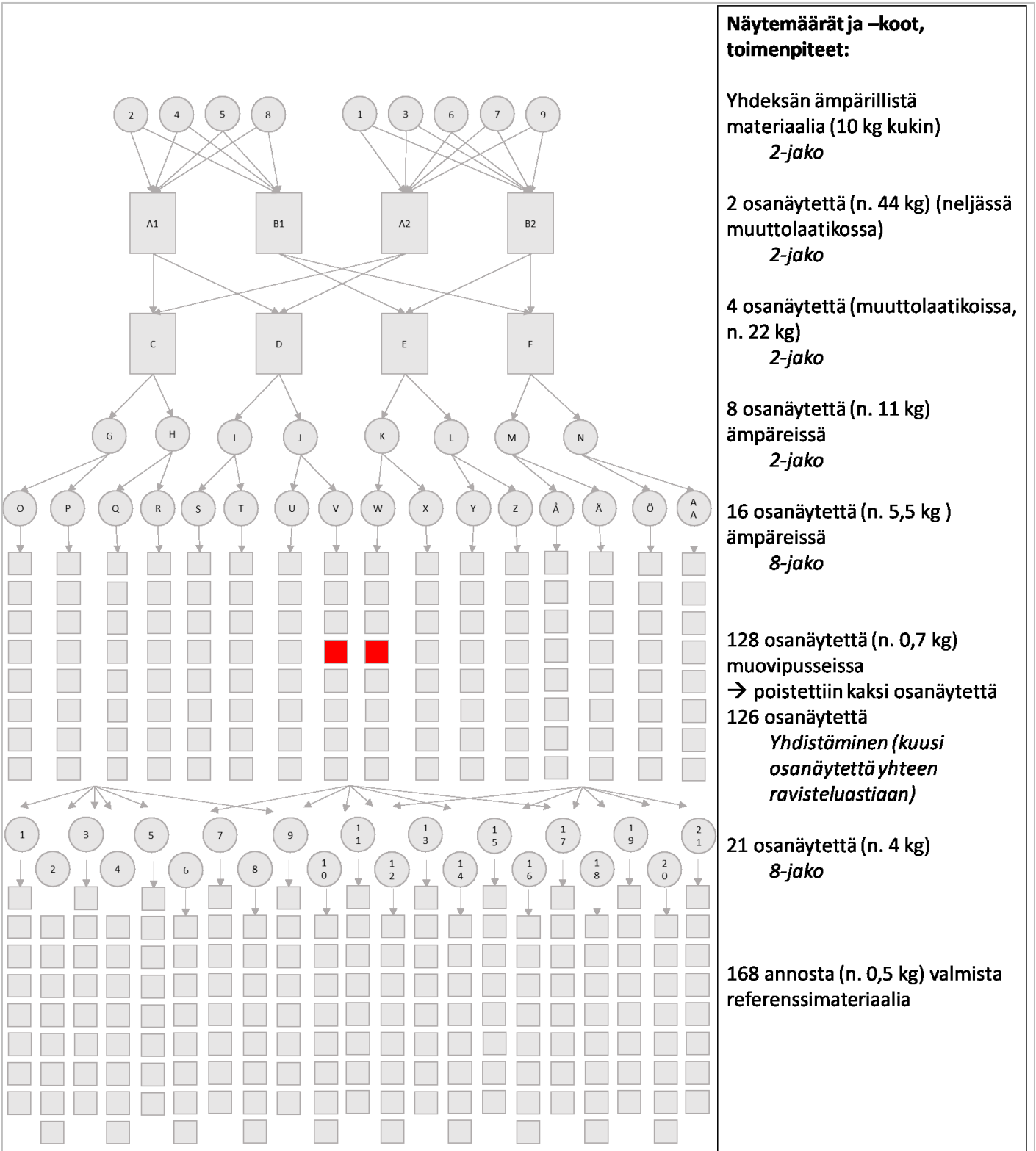
6) koskee myös jätettä, joka sijoitetaan kipsipohjaisten jätteiden yhteyteen

7) jätteelle voidaan sallia korkeampi raja-arvo, jos liukoisuustestissä liuenneelle DOC:lle esitetty enimmäispitoisuus täyttyy

8) PCB-kongeneerien 28, 52, 101, 118, 138, 153 ja 180 kokonaismäärä

Viite Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista (331/2013), 2.5.2013.

Jakokaavio



Näytemäärät ja -koot, toimenpiteet:

Yhdeksän ämpärillistä materiaalia (10 kg kukin)
2-jako

2 osanäytettä (n. 44 kg) (neljässä muuttolaatikossa)
2-jako

4 osanäytettä (muuttolaatikoissa, n. 22 kg)
2-jako

8 osanäytettä (n. 11 kg) ämpäreissä
2-jako

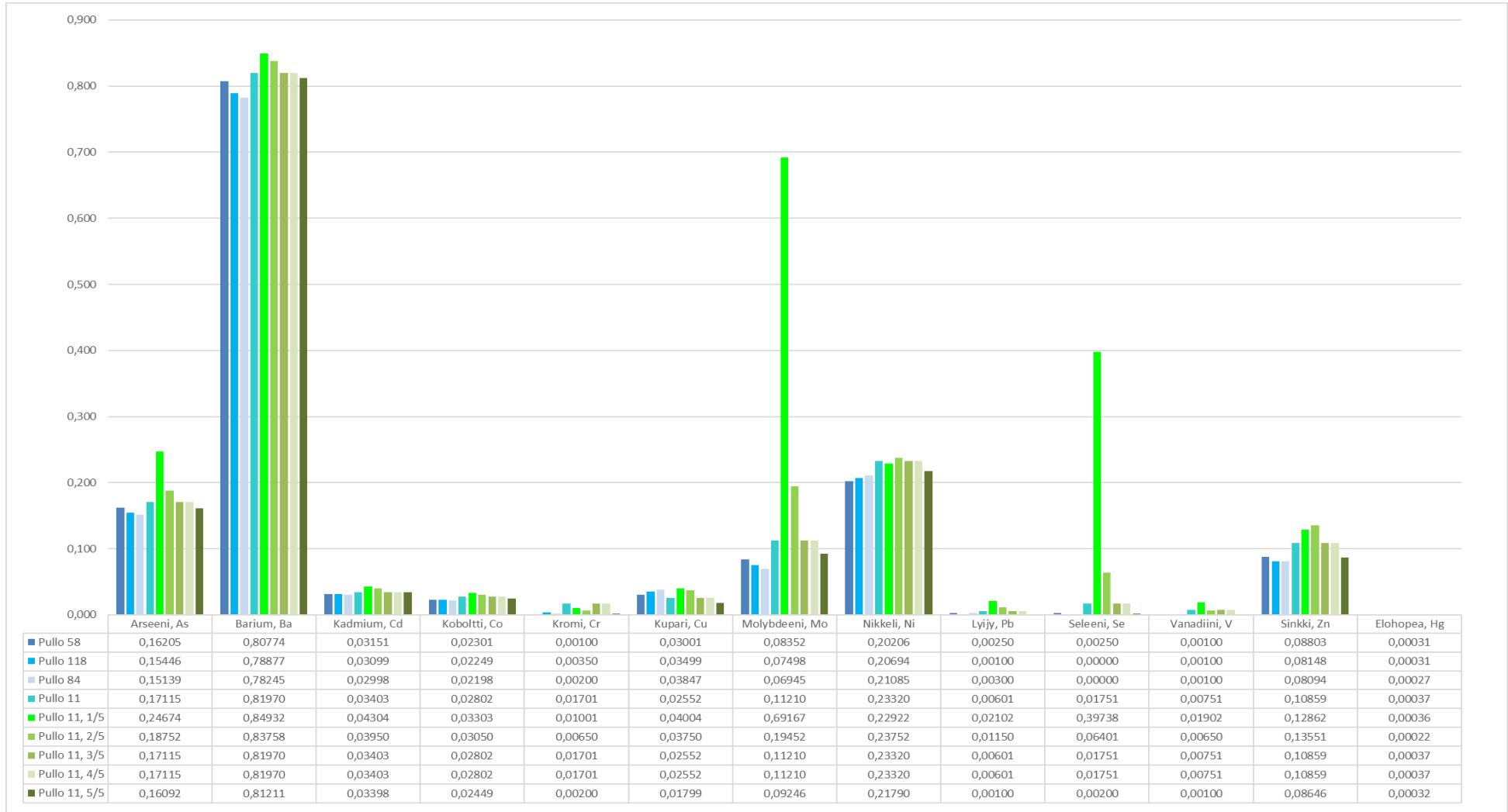
16 osanäytettä (n. 5,5 kg) ämpäreissä
8-jako

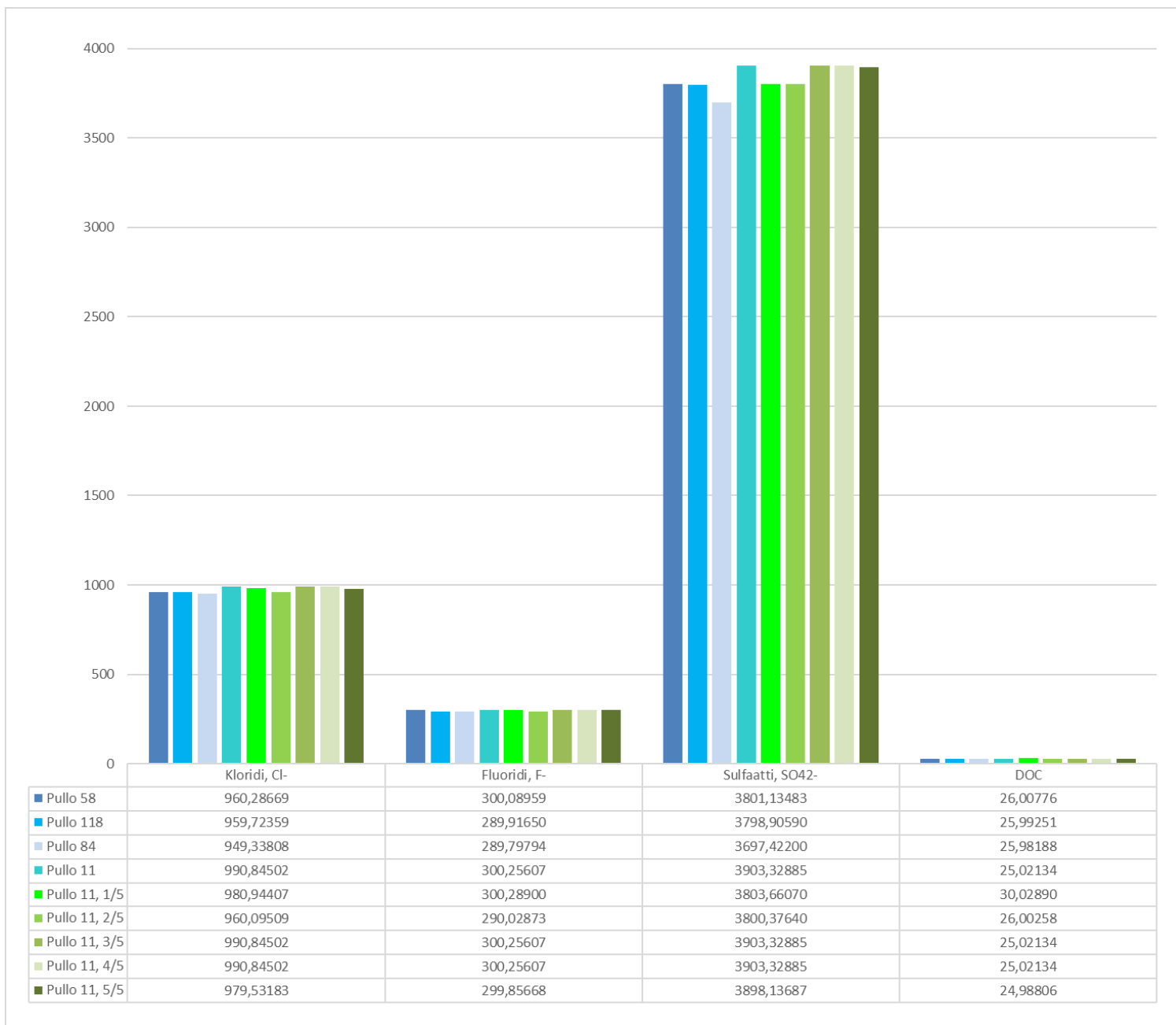
128 osanäytettä (n. 0,7 kg) muovipusseissa
→ poistettiin kaksi osanäytettä
126 osanäytettä
Yhdistäminen (kuusi osanäytettä yhteen ravisteluaastian)

21 osanäytettä (n. 4 kg)
8-jako

168 annosta (n. 0,5 kg) valmista referenssimateriaalia

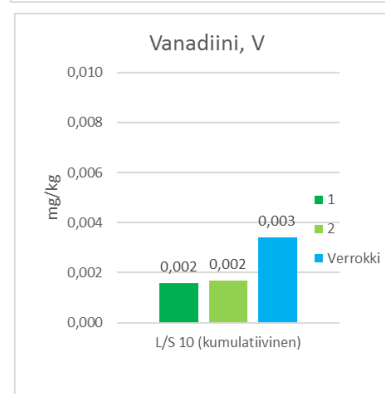
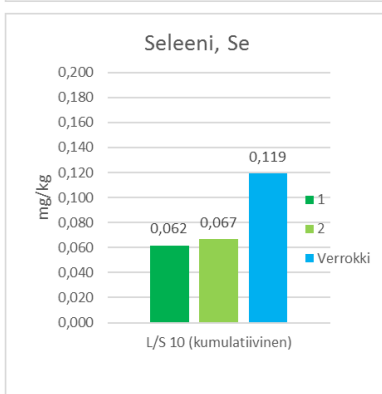
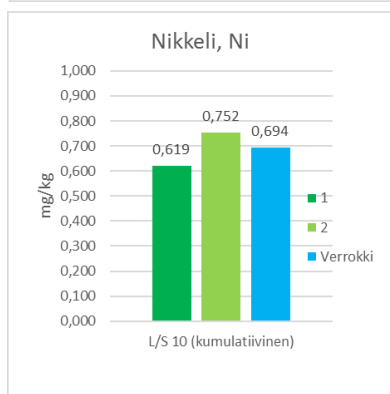
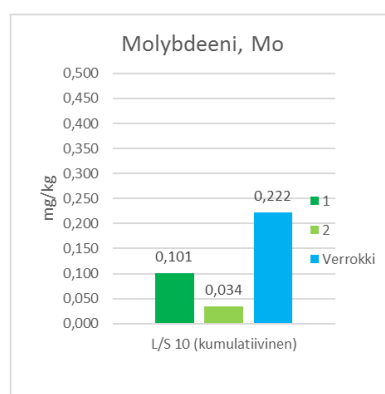
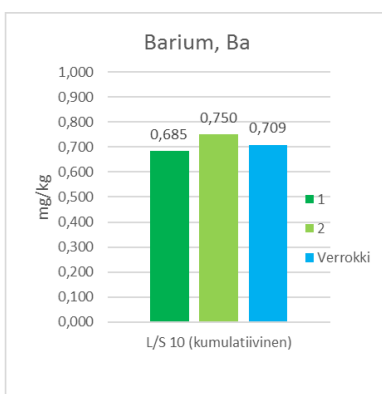
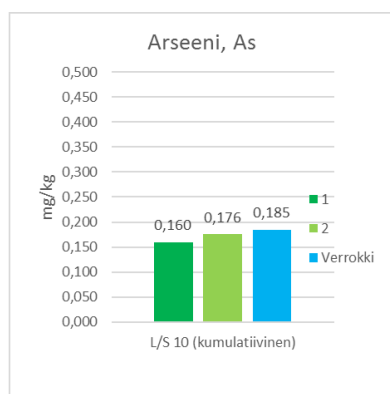
Aineiden liukoisuus yksivaiheisessa ravistelutestissä (yksikössä mg/kg kuiva-ainetta L/S-suhteessa 10)

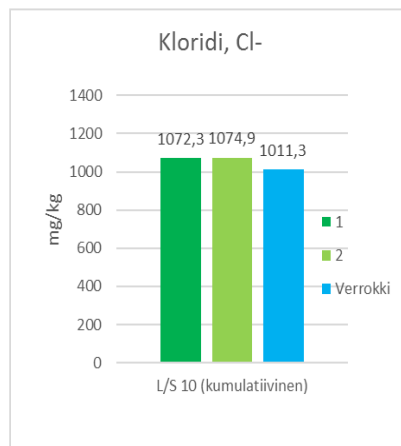
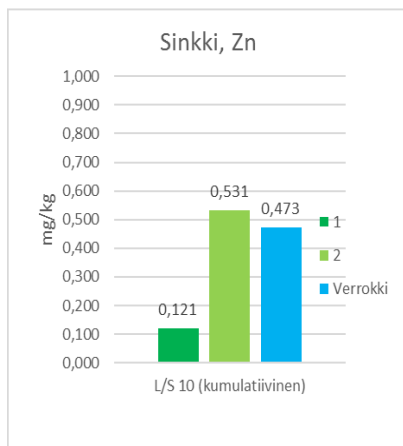
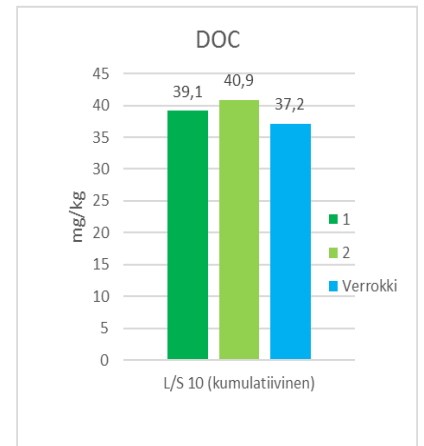
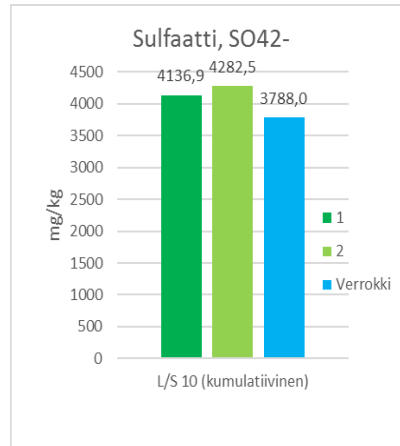
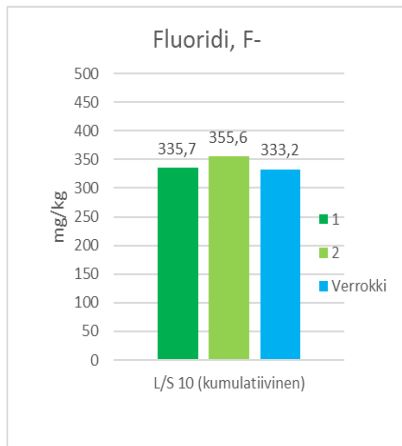




Aineiden liukoisuus kaksivaiheisessa ravistelutestissä (yksikössä mg/kg kuiva-ainetta kumulatiivisessa L/S-suhteessa 10)

Liuenneiden aineiden pitoisuudet kuivaa näytettä kohden, mg/kg (L/S 10)			
	1	2	Verrokki
Arseeni, As	0,1602	0,1756	0,1849
Barium, Ba	0,6851	0,7502	0,7091
Kadmium, Cd	0,0307	0,0342	0,0320
Koboltti, Co	0,0898	0,1099	0,1005
Kromi, Cr	0,0046	0,0042	0,0053
Kupari, Cu	0,0181	0,0214	0,0216
Molybdeeni, Mo	0,1010	0,0340	0,2216
Nikkeli, Ni	0,6194	0,7522	0,6939
Lyijy, Pb	0,0013	0,0016	0,0023
Antimoni, Sb			
Seleeni, Se	0,0618	0,0668	0,1194
Vanadiini, V	0,0016	0,0017	0,0034
Sinkki, Zn	0,1206	0,5307	0,4726
Elohopea, Hg	0,0002	0,0002	0,0001
Kloridi, Cl-	1072,2566	1074,9130	1011,2987
Fluoridi, F-	335,6949	355,6270	333,1554
Sulfaatti, SO ₄ 2-	4136,8521	4282,5420	3788,0215
DOC	39,1085	40,8744	37,1592





Aineiden liukoisuus läpivirtaustestissä (yksikössä mg/kg kuiva-ainetta kumulatiivisessa L/S-suhteessa 10)

KOL 1	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn	Cl-	F-	SO42-	DOC
Fraktio	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	0,00293	0,02995	0,01205	0,01303	0,00009	0,00360	0,00001	0,00687	0,05321	0,00009		0,00540	0,00007	0,05675	367,75231	3,18056	377,69156	5,96355
2	0,00580	0,05606	0,01337	0,02063	0,00015	0,00503	0,00001	0,01456	0,08242	0,00012		0,01056	0,00014	0,08222	671,17482	6,11364	741,79857	11,22287
3	0,01393	0,10853	0,01424	0,03199	0,00022	0,00603	0,00002	0,03946	0,12653	0,00023		0,01769	0,00029	0,12390	1009,67550	12,88366	1757,30061	20,14698
4	0,02347	0,15467	0,01461	0,03667	0,00052	0,00731	0,00003	0,05693	0,14756	0,00038		0,01772	0,00044	0,15121	1013,27389	19,78469	2743,16211	22,21729
5	0,04221	0,22790	0,01491	0,04012	0,00062	0,00781	0,00005	0,07478	0,16545	0,00048		0,01777	0,00064	0,16831	1017,07287	34,78063	3942,83704	24,41670
6	0,09446	0,30673	0,01536	0,04132	0,00152	0,00932	0,00010	0,12338	0,17147	0,00108		0,02544	0,00169	0,19825	1023,39179	100,97887	4015,05331	31,33742
7	0,22170	0,39406	0,01561	0,04207	0,00551	0,01181	0,00020	0,23615	0,17845	0,00283		0,16266	0,00394	0,21646	1028,88064	215,74584	4050,98036	36,32729
KOL 2	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn	Cl-	F-	SO42-	DOC
Fraktio	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	0,00256	0,01784	0,04054	0,02006	0,00007	0,00619	0,00000	0,00754	0,07020	0,00023		0,00625	0,00006	0,29722	429,21985	4,89111	429,21985	6,38839
2	0,00486	0,03145	0,04479	0,02704	0,00015	0,00962	0,00001	0,01580	0,09623	0,00039		0,01068	0,00012	0,36622	739,05083	8,98887	769,03448	10,78599
3	0,01209	0,06012	0,04648	0,03637	0,00034	0,01178	0,00002	0,04410	0,13276	0,00073		0,01723	0,00026	0,43618	1026,26343	18,11210	1850,30541	17,54393
4	0,01936	0,09661	0,04869	0,04065	0,00048	0,01311	0,00003	0,06261	0,15242	0,00091		0,01951	0,00042	0,47284	1029,02650	25,01979	2771,33131	20,03070
5	0,03411	0,17438	0,05173	0,04503	0,00123	0,01580	0,00004	0,08536	0,17323	0,00146		0,02205	0,00087	0,51292	1032,81023	42,94269	3866,61977	23,51571
6	0,07075	0,27739	0,05179	0,04624	0,00258	0,01730	0,00007	0,12035	0,18104	0,00176		0,02415	0,00147	0,53965	1039,71756	106,00962	4076,84284	31,92463
7	0,21283	0,38395	0,05304	0,04849	0,00558	0,02306	0,00017	0,14987	0,18730	0,00501		0,17774	0,00397	0,59018	1045,22081	221,07774	4113,86476	37,92819
Verrokki	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn	Cl-	F-	SO42-	DOC
Fraktio	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	0,00000	0,00003	0,00000	0,00001	0,00001	0,00005	0,00000	0,00000	0,00005	0,00001		0,00000	0,00000	0,00010	365,63214	2,76695	395,27799	5,03979
2	0,00001	0,00005	0,00000	0,00001	0,00002	0,00010	0,00000	0,00002	0,00010	0,00002		0,00001	0,00000	0,00020	687,84783	5,26152	769,46395	8,88559
3	0,00879	0,04539	0,00063	0,00994	0,00036	0,00308	0,00002	0,03596	0,03838	0,00069		0,01297	0,00045	0,01915	1024,04710	12,59678	1839,18890	16,22085
4	0,01882	0,09007	0,00085	0,01428	0,00070	0,00377	0,00003	0,05793	0,05849	0,00099		0,01523	0,00069	0,03867	1027,08810	18,97307	2820,15697	18,03564
5	0,03786	0,15950	0,00100	0,01761	0,00095	0,00804	0,00005	0,08050	0,07673	0,00119		0,01528	0,00104	0,04991	1031,06405	27,02436	3814,14303	20,02361
6	0,17391	0,36981	0,00130	0,02032	0,00215	0,01075	0,00011	0,15416	0,09582	0,00224		0,01543	0,00314	0,06945	1038,58053	84,14965	3910,35405	23,33087
7	0,26918	0,45109	0,00405	0,02382	0,00765	0,01975	0,00016	0,71864	0,10233	0,01849		0,32230	0,01615	0,11822	1043,58258	189,19258	3947,36918	33,33496

