

Marina Markova

PASSIIVISEN NÄYTTEENOTTIMEN
KEHITTÄMINEN POHJAVEDEN
KLOORIFENOLEIDEN
HAVAITSEMISEEN

Opinnäytetyö
Materiaalitekniikka

2019



**Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu**

Tekijä/Tekijät	Tutkinto	Aika
Marina Markova	Insinööri (AMK)	Joulukuu 2019
Opinnäytetyön nimi Passiivisen näytteenottimen kehittäminen pohjaveden kloorifenoleiden havaitsemiseen		74 sivua 6 liitesivua
Toimeksiantaja Xamk/Metsä, ympäristö ja energia/Uumo-hanke, Riina Tuominen, Aki Mykkänen		
Ohjaaja Miia Vilve		
Tiivistelmä Opinnäytetyö tehtiin Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun Uumo-hankkeen toimeksiantona. Tutkimus käsittelee passiivisen näytteenottimen kehittämistä pohjaveden laatu-estausta varten uudella innovatiivisella menetelmällä otoksesta eli passiivisella menetelmällä. Tavoitteena opinnäytetyössäni oli kehittää uusi vesinäytteenottimen malli ENVI-kiekoille pohjaveden tutkimusta varten. Toisena tavoitteena oli tutkia passiivisia vesinäytteenottimia, joita on kaupallisesti saatavilla, niiden ominaisuuksia, mitä niistä voidaan käyttää kloorifenoleiden havainnointiin pohjavedestä. Opinnäytetyöhöni sisältyy kirjallisuuden tutkimus sekä käytännön osuus. Kirjallisuudessa tehtiin yleiskatsaus markkinoilla olevista vesinäytteenottimista. Selvitettiin fysikaaliskemiallisista prosesseista vesinäytteenotossa. Osoitettiin pääasiallisia eroja tasapainotilassa tai kiinteissä tilassa toimivat passiiviset näytteenottimet. Esitettiin näytteenottimien luokitus teknisten ominaisuuksien perustella sekä käyttökohteisiin orgaanisten ja epäorgaanisten yhdisteiden seurantaan. Vesinäytteenottimien käyttötarkoitus otettiin huomioon kloorifenolihdisteiden tutkimusta varten pohjavedestä, ja sen perustella tutkimuksessa selvitettiin, millaisesta materiaalista täytyy valmistaa näytteenottimen suojakotelo. Näytteenottimien toimivuus pohjavesiolosuhteen perusteella valittiin suojakotelon materiaaliksi ruostumaton haponkestävä teräs standardin EN 1.4404 (AISI 316L) mukaan. Toiseksi vaihtoehtoiseksi materiaaliksi valittiin PTFE-muovi eli teflon. Mielenkiintoinen osa työssäni oli mallien suunnitteluprosessi toimeksiantajan tavoitteiden pohjalta. Opinnäytetyössä käytännön toteutuksessa kuljetettiin monimutkaisista malleista yksinkertaiseen malliin, koska täytyy ottaa huomioon koneistuksen mahdollisuudet ja rajoitukset sekä kustannustehokkuus lopputuloksessa. Saatiin valmiit vesinäytteenottimien suojakotelot, joita käytetään Uumo-hankkeen tutkimuksessa. Lasertyöstöllä valmistettiin kappaleet yrityksessä Pelaser Oy. Kenttätestaukset käynnistyvät tammikuussa vuonna 2020.		
Asiasanat passiiviset vesinäytteenottimet, pohjavesi, diffuusio, adsorptio, sorbentti, kloorifenolit, ruostumaton happoteräs, teflon, NC/CAM, laserleikkaus, 3D-tulostus		

Author (authors)	Degree	Time
Marina Markova	Bachelor of Engineering	December 2019
Thesis title		74 pages
Development of a passive sampler for monitoring chlorophenols in groundwater		6 pages of appendices
Commissioned by		
South-Eastern Finland University of Applied Sciences, UUMO-project, Riina Tuominen, Aki Mykkänen		
Supervisor		
Miia Vilve		
Abstract		
<p>This thesis was conducted as the assignment of the UUMO-project of the South-Eastern Finland University of Applied Sciences. The research dealt with the development of a passive sampler for monitoring contaminants in groundwater with a new innovative method of the passive sampling technology.</p>		
<p>The objective of this bachelor's thesis was to develop a new model of passive sampler with the ENVI-disks for monitoring in groundwater. The goals for a potential commercial product would be cost-effectiveness and environmental. Another objective of this thesis was to study commercially available passive sampling devices and their properties for monitoring contaminants in groundwater.</p>		
<p>This thesis was consisted of theoretical research of passive sampling and an overview of passive samplers used to measure organic and inorganic contaminants in water. The physicochemical processes were studied in a passive sampling in groundwater by typical samplers. The main differences between equilibrium-passive samplers and kinetic passive samplers were described. It was demonstrated classification of passive samplers in terms technical characteristics and a variety of field applications of passive samplers for monitoring in water organic contaminants as well as inorganic contaminants.</p>		
<p>The purpose of the new passive samplers was taken into account for monitoring chlorophenol compounds in groundwater. The materials' properties were investigated as a possibility for application in groundwater, and on that basis was selected the alternative materials for making a passive sampler enclosure.</p>		
<p>The models' design was based on the requirements of the commissioner. The practical implementation was executed from complex models to a simple model, because of the need to pay attention to the possibilities and limitations of the manufacturing process. The main result was been manufacturing of a passive sampler enclosure by laser cutting at Pelaser Oy. The product testing will begin in January 2020.</p>		
Keywords		
<p>passive sampling, groundwater, diffusion, absorption, sorbent, chlorophenol, stainless steel, Teflon, NC/CAM, laser cutting, 3D-printer</p>		

SISÄLLYS

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

1	JOHDANTO	10
2	TOIMEKSIANTAJA.....	10
3	POHJAVEDEN SAASTUTTAJAT SUOMESSA.....	11
4	PASSIIVINEN VESINÄYTTEENOTON MENETELMÄ	13
4.1	Vesinäytteenoton menetelmän periaate	13
4.2	Diffuusioprosessin teoria	14
4.3	Vesinäytteenottimen vastaava faasi sorbentti.....	16
4.4	Kloorifenolit.....	19
5	PASSIIVISET VESINÄYTTEENOTTIMET MARKKINOILLA	22
5.1	Chemcatcher	23
5.2	IFlux cartridges	25
5.3	SorbiCell	28
5.4	Chromabond.....	30
5.5	Vesinäytteenottimien luokitus	31
6	PASSIIVISEN NÄYTTEENOTTIMEN SUUNNITTELU JA TYÖSTÖ	38
6.1	Materiaalin valinta.....	38
6.1.1	Ruostumattomat teräkset.....	39
6.1.2	Teflon.....	43
6.1.3	ENVI™-18 Disk.....	45
6.2	Vesinäytteenottimen muotoilu ja suunnittelu.....	46
6.3	Työstömenetelmät ja valmistussuunnittelu	51
6.3.1	3D-tulostusmenetelmä	52
6.3.2	NC/CAM-koneistus	56
6.3.3	Laserleikkausmenetelmä	57
6.3.4	Työstömenetelmien vertailu	60
7	LASERTYÖSTETYT KAPPALEET	61

8 JOHTOPÄÄTÖKSET	63
------------------------	----

LÄHTEET	67
---------------	----

KUVALUETTELO

TAULUKKOLUETTELO

LIITTEET

Liite 1. ENVI™- DISK tekniset tiedot

Liite 2. Tekninen piirustus, malli "Kolmio"

Liite 3. Tekninen piirustus, malli "Palkki"

Liite 4. Näytteenottimia yhdistettynä

Liite 5. Kappaleet ilman pinnan käsittelyä ja hionnan jälkeen

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

ABS	engl. <i>Acrylonitrile butadiene styrene</i> , suom. Akrylinitriilibutadieenistyreeni, tekninen muovi
AISI	engl. <i>American Iron and Steel Institute</i> , amerikkalaiset terässtandardit
APS	engl. <i>Active- Passive Sampler</i> , suom. aktiivipassiivinen vesinäytteenotin
ASTM	engl. <i>American Society for Testing and Materials</i> , Internationalin standardit eli amerikkalaiset metalli- ja terässtandardit
BTEX	engl. <i>Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene</i> , suom. Haihtuvat yhdisteet, kuten bentseeni, tolueeni, etyylibentseeni, ksyleeni
CA	engl. <i>Cellulose Acetate</i> , suomeksi selluloosa-asettaatti
CAD	engl. <i>Computer-Aided Design</i> , ohjelmointi teknisestä piirustuksesta varten
CAM	engl. <i>Computer-Aided Manufacturing</i> , ohjelmointi teknisestä piirustuksesta varten ja työstön suunnittelusta NC/CAM koneella
DET	engl. <i>Diffusive equilibration in thin films</i> , passiivinen vesinäytteenotin
DGT	engl. <i>Diffusion gradients in thin films</i> , passiivinen vesinäytteenotin
DIN	saksaksi <i>Deutsches Institut für Normung</i> , saksalainen standardointi-instituutti, jossa noin 30 000 standardia lähes tulkoon kaikilta teknologian alalta
EAKR	lyhenne Euroopan aluekehitysrahasto
ELY	lyhenne Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus
EN	engl. <i>Euronorm</i> , Euroopan yhtenäistetty järjestelmä metalli- ja terässtandardeille
HYBRAM	engl. <i>Hybrid and additive manufacturing, project</i>
LDPE	engl. <i>Low-density polyethylene</i>
LFS	engl. <i>Low Force Stereolithography</i> , 3D-tulostusmenetelmä
MESCO	engl. <i>Membrane enclosed sorptive coating</i> , passiivinen vesinäytteenotin
PAH	engl. <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> , suom. Polysykliset Aromaatit
PASSIIVI	lyhenne, hanke: Passiivinäytteenotto pilaantuneiden pohjavesialueiden tutkimisessa ja seurannassa

pH	latinaksi <i>pondus Hydrogenii</i> , tarkoittaa aineen happamuutta eli vetyionien aktiivisuutta liuoksessa, sen arvo on asteikolla 0...14
PC	engl. <i>Polycarbonate</i> , suom. Polykarbonaatti
PCB	engl. <i>Polychlorinated Biphenyl</i> , suom. Polyklooratut Bifebyylit
PDB	engl. <i>Passive Diffusion Bag</i> , passiivinen vesinäytteenotin
PDMS	engl. <i>Polydimethylsiloxane</i> , Polydimetyylisiloksaani eli piipohjainen orgaaninen polymeeri
PEH	eli PE-HD, engl. <i>Polyethylene High Density</i> , korkeatiheyksien polyeteeni
PEL	eli PE-LD, engl. <i>Polyethylene Low Density</i> , alhaisen tiheyden polyeteeni
PEM	eli PE-MD, engl. <i>Polyethylene Medium Density</i> , keskitiheyksien polyeteeni
PES	engl. <i>Polyethersulfone</i> , suom. Polysulfone
PET	engl. <i>Polyethylene terephthalate</i> , suom. Polyeteenitereftalaatti
PETG	engl. <i>Polyethylene terephthalate</i> , suom. Polyeteenitereftalaatti, G tarkoittaa glykolimodifioitua
PIMS	engl. <i>Passive Integrative Mercury Sampler</i> , passiivinen vesinäytteenotin
PLM	engl. <i>Permeation Liquid Membrane</i> , passiivinen vesinäytteenotin
POCIS	engl. <i>Polar organic chemical integrative sampler</i> , passiivinen vesinäytteenotin
PRC	engl. <i>Performance reference compound</i> , passiivinen vesinäytteenotin
PS	engl. <i>Polystyrene</i> , suom. Polystyreeni
PTFE	engl. <i>Polytetrafluoroethylene</i> eli Teflon, suom. Polytetrafluoretyleeni
SDB-RPS	engl. <i>Styrenedivinylbenzene-reverse phase sulfonated</i> , suom. styreenidivinylibentseeni-käänteisfaasi sulfonoidu polymeeri
SDB-XC	engl. <i>Styrenedivinylbenzene-exchange</i> , suom. styreenidivinylibentseeni-käänteisfaasi polymeeri
SLM	engl. <i>Supported liquid membrane</i> , passiivinen vesinäytteenotin
SPMD	engl. <i>Semi-permeable membrane device</i> , passiivinen vesinäytteenotin
SYKE	lyhenne Suomen Ympäristökeskus

TRIMPS	engl. <i>Trimethylpentane containing Passive Sampler</i> , passiivinen vesinäytteenotin
UUMO	hankeen nimi: Uudet innovatiiviset menetelmät pohjavesien laadun monitorointiin
VOC	engl. <i>Volatile Organic Compound</i> , suom. Haihtuvia Orgaanisia Yhdisteitä
VTT	lyhenne Valtion tietelinen tutkimuskeskus
$\mu\text{g/l}$	mikrogrammaa eli 10^{-6} gramma per litraa
μm	mikrometri eli 10^{-6} metriä
g/m^3	grammaa per kuutiometriä
kg/m^3	kilogrammaa per kuutiometriä
kg/s	kilogrammaa eli 10^3 grammaa sekunnissa
m^2/s	neliömetriä sekunnissa
m^3/s	kuutiometriä sekunnissa
mol/m^3	moolia per kuutiometriä
mol/s	moolia sekunnissa
nm	nanometriä eli 10^{-9} metriä
Å	Ångström eli 10^{-10} metriä tai 0,1 nanometriä

ALKUSANAT

Opinnäytetyössäni keskityttiin passiiviseen näytteenottoon pohjavedestä, erityisesti vesinäytteenottiminen kloorifenoleiden havainnointia varten. Projektiin sisältyy vesinäytteenottimien kotelon suunnittelu ja valmistus. Olen todella tyytyväinen, että minun onnistui edistää ympäristönsuojelun tilaa, vaikka tieteellinen panos ei ollut varsinaisesti kovin suuri.

Suuret kiitokset:

Aapo Nylén, johtaja Mikpolis. Aapon ansiosta päädyimme laserleikattuun tuotteeseen, joka oli erittäin kustannustehokas ja helppo valmistaa lasertekniikalla. Kiitos Aapolle avusta.

Aki Mykkänen, UUMO-hankeen tutkimusinsinöörille. Kiitos hyvistä alkutiedoista pohjaveden tutkimuksesta, se herätti kiinnostukseni käynnistää ko. opinnäytetyöni. Sain paljon apua Akilta, myös minun opinnäytetyön suorituksen aikana lisää tietoja ja selvityksiä moniin projektin kysymyksiin.

Mari Koivunen, opinnäytetyön kielenohjaajalle. Kiitos suomen kielen tarkastelusta ja vinkeistä.

Miia Vilve, opinnäytetyön ohjaavalle opettajalle. Kiitos ohjauksesta ja avusta opinnäytetyön suorituksessa.

Riina Tuominen, UUMO-hankeen projektipäällikölle. Kiitos hienosta ohjauksesta projektin suorituksessa ja hyvästä koordinaatiosta koko suoritusprosessissa.

Olen kiitollinen kovasti minun perheelleni, puolisolle Esa Turuselle ja tyttärelleni Natalia Markovalle, myös kaverille Jenni Piipariselle, jotka ovat auttaneet osaltaan työn suorituksessa ja tukivat sekä henkisesti että laaja-alaisesti erilaisissa teknisissä haasteissa.

Mikkelissä 20.12.2019

Marina Markova

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön kehittämis- ja tutkimustavoite oli tutkia kaupallisten vesinäytteenottimien ominaisuuksia ja kehittää uusi passiivinen näytteenotin kloorifenoleiden tutkimiseksi pohjavedestä. Keskeiset menetelmät olivat kaupallisten näytteenottimien vertailu sekä kloorifenoleiden havaitsemiseen soveltuvien passiivisten näytteenottimien ominaisuuksien selvittäminen ja näytteenottimen kehittäminen.

Opinnäytetyössäni teoreettisessa viitekehyksessä perehdyttiin markkinoilla oleviin passiivivesinäytteenottimiin nykyään, erityisesti kloorifenolihdistelmien tutkimuksessa. Lisäksi tutkittiin kaupallisesti saatavia passiivisia vesinäytteenottimia, niiden käyttökohteita ja ominaisuuksia.

Toisessa vaiheessa suunniteltiin näytteenottimen kotelo passiivisella ottomenetelmällä pohjavedestä, ja valittiin kotelon materiaaliksi kloorifenolin kestävä materiaalia.

Opinnäytetyön raportissa on myös teoreettisia tietoja passiivisen näytteenottimien menetelmistä, kuten menetelmän periaatteesta ja kemiallisfysikaalisien prosessien toiminnasta sekä matemaattisia kaavoja ja yhtälöitä toimivista prosesseista.

Olin työharjoittelussa ympäristötekniikan laboratoriossa Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulussa Mikkelissä. Minulla oli ympäristöturvallisuuden toimeksiantoihin liittyviä tehtäviä. Silloin alkoi kiinnostukseni päästä tekemään opinnäytetyötä pohjaveden tutkimuksesta innovatiivisella menetelmällä.

2 TOIMEKSIANTAJA

Opinnäytetyön toimeksiantajana on Xamk (Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu) Metsä, ympäristö ja energia-ala. Opinnäytetyöhöni sisältyy osaksi tutkimuskysymyksiä UUMO-hankkeessa (Euroopan aluekehitysrahaston (EAKR) rahoittaman hankkeen kuvaus 2014).

UUMO- eli Uudet innovatiiviset menetelmät pohjavesien laadun monitorointiin - hankkeessa tutkittiin vesinäytteenotto pohjaveden havaintoputkesta ottamalla

sekä perinteisellä menetelmällä, pumpulla, että uudella menetelmällä passiivisella ottimella. Passiivisella vesinäytteenottomenetelmällä onnistutaan saamaan paremmin tietoa ilman veden sekoittumista kuin perinteisesti pumpulla. Lisäksi voidaan saada tietoa pohjaveden laadusta, koostumuksesta, määrästä orgaanisista yhdisteistä pienissä pitoisuuksissa ja veden kerrostuneisuudesta. (UUMO 2018.)

Uusilla näytteenottimilla voidaan saada tarkemmin ja nopeammin tietoa pohjavesien kemiallisista yhdisteistä ja vedenlaadun muutoksista, vesihuolto tukee yritysten liiketoimintaedellytyksiä sekä ympäristöturvallisuutta Etelä-Savon alueella. Hankkeen tulokset luovat myös pohjaa uudelle liiketoiminnalle. (UUMO 2018.)

Tutkimus- ja kehittämistarpeiden pohjalta UUMO-hanketoiminnassa käsiteltiin tietoa uusien teknologisten ratkaisujen käyttöönotosta. Hankkeen tutkimusaika on voimassa 01.01.2018–31.08.2020. UUMO-hanketta rahoittavat Etelä-Savon ELY-keskus ja Euroopan aluekehitysrahasto, Mikkelin vesilaitos, Rantasalmen kunnan Vesi- ja viemärlaitos, Kaakkois-Suomen Ammattikorkeakoulu Oy. Kohdealueena ovat Etelä-Savon maakunnat Mikkelin ja Rantasalmi. (UUMO 2018.)

Työharjoitteluni aikana tehtiin kirjallisuustutkimus passiivisesta vesinäytteenoton menetelmästä UUMO-hankkeen takia. Osaksi tutkimustulokset julkaistaan Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun *Metsä, ympäristö ja energia soveltaa tutkimusta ja tuotekehitystä 2019*-vuosijulkaisussa artikkelissa *Passiivinen näytteenotto pohjaveden tutkimuksessa*.

3 POHJAVEDEN SAASTUTTAJAT SUOMESSA

Mahdollisia pohjaveden saastuttamia alueita on jopa yli kaksikymmentätuhatta Suomessa. Maa-alueita ovat pilanneet seuraava luettelossa esitettävät kaupan ja teollisuuden ala: huoltoasemat, puunkyllästämöt, sahojen pohjat, teollisuusalueet, kauppakasvihuoneet, kaatopaikat, jätteenkäsittelyalueet, korjaamot, maalaamot, varikot, romuttamot. (Pohjaveden laatu 2019.)

Erityisesti kloorifenoleita on maaperään laskenut saha- ja kyllästyslaitokset, esimerkiksi ratapölkkyt, sähkö- ja puhelinpylväät. Monet puunkyllästämöt ja sahalaitokset sijaitsivat hyvin useasti hiekkaharjuilla eli pohjavesialueilla. Kyllästysaineilla oli vapaapääsy pohjaveteen, koska alueita ei ollut suojattu valumavesiltä.

Mikkelissä on kuusi riskialuetta pohjaveden I- ja II- luokassa. Pohjavesialueen I-luokka on vedenhankintaa varten tärkeä pohjavesialue, ja II-luokka on vedenhankintakäyttöön soveltuva pohjavesialue. Niistä esimerkiksi Pursialassa on huono pohjavesialueen kemiallinen tila, koska aluetutkimuksessa oli löydetty korkeita kloorifenoliyhdisteiden pitoisuuksia. Se johtuu sahatoiminnasta ja valtion rautateiden kreosoottikyllästämöstä, joka toimi vuodesta 1954 vuoteen 1985 asti. Tällä hetkellä Pursialassa on aktiivinen saha Misawa Oy. Ensimmäiset vesinäytteenotot on siellä tehty vuonna 2001. (Pohjavesialueet Etelä-Savo 2019.)

Etelä-Savon ELY-keskus (ELY tarkoittaa Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus) hyväksyi vuonna 2017 pohjaveden puhdistamissuunnittelun. Yhteensä pumppauksella ja biohajoamisella on poistettu keskimäärin sata kilogrammaa kloorifenolia pohjavedestä. Kloorifenolipitoisuus pohjavedessä saha-alueella oli $50 \mu\text{g/l}$ ($\mu\text{g/l}$ tarkoittaa mikrogramma eli 10^{-6} grammaa per litra) keskiarvolla. (Ympäristönsuojelulain 527/2014 §136:n mukainen päätös... 2018.)

Pilaavan aineiden ympäristölaatu­normit eli sallitut maksimiraja-arvot aineiden pitoisuudet pohjavedessä ovat:

- 1) yhteensä tri-, tetra- ja penta-kloorifenolit – $5 \mu\text{g/l}$,
- 2) di-kloorifenolit – $2,7 \mu\text{g/l}$,
- 3) mono-kloorifenolit – $0,05 \mu\text{g/l}$. (Juvonen & Gustafsson 2015.)

Suomessa oli käytössä 1930–1980 luvuilla puutavarakäsittelyssä sinistymisenestoaine KY-5 sisältää kloorifenoleita, josta valtaosa on 2,3,4,6–tetrakloorifenolia. Kloorifenolit saastuttivat suuria maa-aloja ja valuivat pohjavesikerrokseen. Ei ole onnistuttu riittävästi puhdistaa pohjavesialueita vain luontaisten mikrobien toiminnalla tai laimenemisella. Mekaaninen puhdistus pumppaamalla vettä pohjavedestä ylös on liian hidas ja raskas käsittely. Tutkijat etsivät ratkaisuja pohjaveden puhdistamiseksi poistamalla kloorifenoliyhdisteet. Jyväskylän

yliopiston tutkimuksessa Pöyry Finland Oy:n, Helsingin ja Coloradon yliopistojen mukaan tutkimuksessa onnistuttiin puhdistamaan saastuneet pohjavesialueet uudella biomenetelmällä eli luontaisbakteeripohjaisella menetelmällä, kun bakteerit hajottavat kloorifenolit hiilidioksidiksi ja vedeksi. Tutkijatohtori Anu Mikkonen toteaa, että Kärkölän pohjavesialueella hajottajamikrobien toimintaa tutkittaessa penta-kloorifenolin määrä pohjavedessä on pienentynyt merkittävästi, alle yhteen mikrogrammaan litrassa, kun ensiksi oli neljäsataa mikrogrammaa litrassa. Tetrakloorifenolin määrä on laskenut neljästä tuhannesta mikrogrammasta litrassa alle kymmenen mikrogrammaan asti. Muut testaustulokset Mikkelin Pursialan pohjavesialueista varmistivat biomenetelmän tehokkaan toimivuuden. (Mikkonen 2018a; Mikkonen 2018b.)

Suomessa on noin viisikymmentä asemaa pohjaveden laatutarkastusta varten. Talousvedestä käytettiin yli 60 % pohjavettä, siis pohjaveden laatu on oikein tärkeä asia ihmisille ja ympäristölle.

4 PASSIIVINEN VESINÄYTTEENOTON MENETELMÄ

4.1 Vesinäytteenoton menetelmän periaate

Passiivinen vesinäytteenottomenetelmä perustuu haitta-aineiden kulkeutumiseen vedessä (pohjavedessä, pintavedessä, jätevedessä, sadevedessä, merivedessä, järvisedessä) tutkimuspisteessä näytteenottimien sorbentti-materiaaliin diffuusion avulla.

Diffuusio on prosessi, jossa aineen pitoisuuserosta syntyy molekyylien satunnainen liikkuminen ja pitoisuuden ero pyrkii tasoittumaan molekyylien liikkumisella. Passiivinäytteenottimet ovat passiivisia keräimiä, joilla pidemmän näytteenottojakson avulla voidaan tutkia ja mitata haitta-aineiden pitoisuuksia sekä arvioida massavirtaa. (Ahkola 2018a.)

Passiivinen näytteenotto voidaan määritellä siten, että se on näytteenottomenetelmä, joka perustuu molekyylien vapaaseen virtaukseen näyteaineesta näytteenottoon vastaanottavaan vaiheeseen kahden kemiallisen potentiaalisen eron seurauksena. Molekyylien virtaus yhdestä väliaineesta jatkuu, kunnes ta-

sapaino on muodostunut järjestelmään tai kunnes näytteenottojakso on loppettu. Näytteenotto jatkuu ilman muita energialähteitä kuin tämän kemiallinen potentiaaliero. (Vrana ym. 2005.)

Passiivinen näytteenottomenetelmä perustuu diffuusioon, eli aineet sekoittuvat toisiinsa molekyyliliikkeen avulla. Vesinäytteenottimien kotelo laitetaan narulla tietylle syvyydelle havaintoputkiin pohjavedessä tutkimuskentällä. Yleensä kotelo on kiinni molemmista päistä ja vesi menee sisään pienen reiän läpi. Vedestä partikkelit diffundoituvat sorbenttiin, eli vastaavan faasin materiaaliin, huokoisen pinnan läpi. Parin viikon tai kuukauden ajan kuluessa saavutetaan tasapainotilanne systeemissä. Sen jälkeen vesinäytteenotin nostetaan ja siirretään laboratorioon tutkimusta varten. (Kinnunen 2005.) Näytteenottimista absorboitunut (eli imeytynyt) vesi erotetaan sorbentti-materiaalista ja tutkitaan laboratoriossa esimerkiksi kaasukromatografilla.

4.2 Diffuusioprosessin teoria

Diffuusioprosessissa aineen pitoisuus vaihtelee ja se tarkoittaa aineen sekoittumisen toiseen molekyyliliikkeen takia, jossa aine pyrkii tasajakoistumaan. Diffuusio voidaan kuvata Fickin I lain mukaan (yhtälö 1):

$$Q_n = -DA \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (1)$$

jossa	Q_n	ainevirta	[g/s] *
	D	diffuusiokerroin	[m ² /s]
	A	tarkasteltava (diffuusion) pinta-ala	[m ²]
	Δc	pitoisuusmuutos	[g/m ³] **
	Δx	diffuusiokerroksen paksuus	[m]

*) Ainevirran yksikkö voi olla *hiukkasta/s*, *mol/s*, *kg/s* tai *g/s*.

***) Aineen pitoisuus sekä pitoisuusmuutos voidaan näyttää sopivassa yksikössä, kuten *hiukkasta/m³*, *mol/m³*, *kg/m³* tai *g/m³*.

Miinusmerkki tarkoittaa, että diffuusion suunta on vastakkainen pitoisuuden kasvusuunnalle ja diffuusio pyrkii tasoittamaan aineiden pitoisuuksien eroja. (Hautala & Peltonen 2009, 204–205; Heitto 2018, 7.)

Ainevirta eli diffuusionopeus tarkoittaa siirtyneen aineen määrä aikavälillä. Ainevirta määritetään yhtälöstä 2:

$$Q_n = c \frac{\Delta V}{\Delta t} = c Q_V \quad (2)$$

jossa	Q_n	ainevirta	[g/s] *
	c	aineen pitoisuus	[g/m ³] *
	ΔV	tilavuusmuutos	[m ³]
	Δt	diffuusioaika	[s]
	Q_V	ainetilavuusvirta	[m ³ /s]

*) Aineen pitoisuus voidaan näyttää sopivassa yksikössä, kuten *hiukkasta/m³*, *mol/m³*, *kg/m³* tai *g/m*. (Hautala & Peltonen 2009, 204–205.)

Ainevirran tiheys on ainevirta virtausta vastaan kohtisuoraa pinta-alayksikköä kohden. Diffuusion ainevirran tiheys voidaan määrittää yhtälöstä 3:

$$J_{diff} = \frac{Q_n}{A} = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (3)$$

jossa	J_{diff}	diffuusion ainevirran tiheys	[g/m ² /s] *
	Q_n	diffuusionopeus eli ainevirta	[m ³ /s] **
	A	diffuusion pinta-ala	[m ²]
	D	diffuusiokerroin	[m ² /s]
	Δc	pitoisuusmuutos	[g/m ³] ***
	Δx	diffuusiokerroksen paksuus	[m]

*) Diffuusion ainevirran tiheyksien yksikkö on *hiukkasta/(m²s)*, *mol/(m²s)*, *kg/(m²s)* tai *g/(m²s)*.

***) Ainevirran yksikkö voi olla *hiukkasta/s*, *mol/s*, *m³/s*, *kg/s* tai *g/s*.

****) Aineiden pitoisuusmuutos tarkoittaa $\Delta c = c' - c$ ja sen yksikkö on sama kuin aineen pitoisuuden yksikkö eli *hiukkasta/m³*, *mol/m³*, *kg/m³* tai *g/m*. (Amato ym. 2018; Hautala & Peltonen 2009, 206.)

Ainevirran tiheys voidaan kuvata myös yhtälön 4 mukaan funktiona analyttisten aineiden massan liikkuminen siirtymäpinta-alan kautta ajan kuluessa:

$$J_{diff} = \frac{M}{A \cdot t} \quad (4)$$

jossa	M	aineiden massa	[g]
	A	tarkastettava (diffuusion) pinta-ala	[m ²]
	t	diffuusioaika	[s]

Yhdistetään yhtälöt (3) ja (4) ja saadaan yhtälö (5), joista voidaan arvioida pitoisuuden muutos:

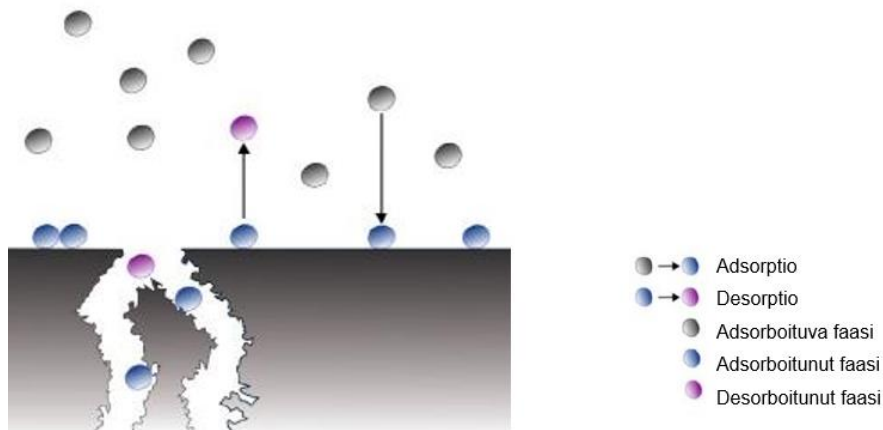
$$\Delta c = \frac{M \Delta x}{D A t} \quad (5)$$

Yhtälöitä käytetään, kun veden analyttisen aineen diffuusiokerroin D on tiedettävä ja olemassa termodynaaminen tasapaino. (Amato ym. 2018.)

4.3 Vesinäytteenottimen vastaava faasi sorbentti

Sorbentti on materiaali, jossa on suuri ominaispinta-ala eli adsorboiva pinta. Sorbentin pinnalla tapahtuu adsorptio/absorptio- ja desorptioprosessi.

Adsorptio tarkoittaa ulkofaasien eli kaasun tai nesteiden atomien ja molekyylien kiinnittymistä sorbentin pintaan. Desorptiossa tapahtuu atomien ja molekyylien irtoaminen sorbentin pinnasta. Absorptio on imeytyminen, mutta ilman kemiallista reaktioita. Adsorptio voi tapahtua kemiallisilla tai fysikaalisilla voimalla, mutta sorbenttien ja ulkofaasien välillä ei tapahdu sekoittumista. Adsorptio ja desorptio prosessi esimerkkinä on esitetty kuvassa 1.



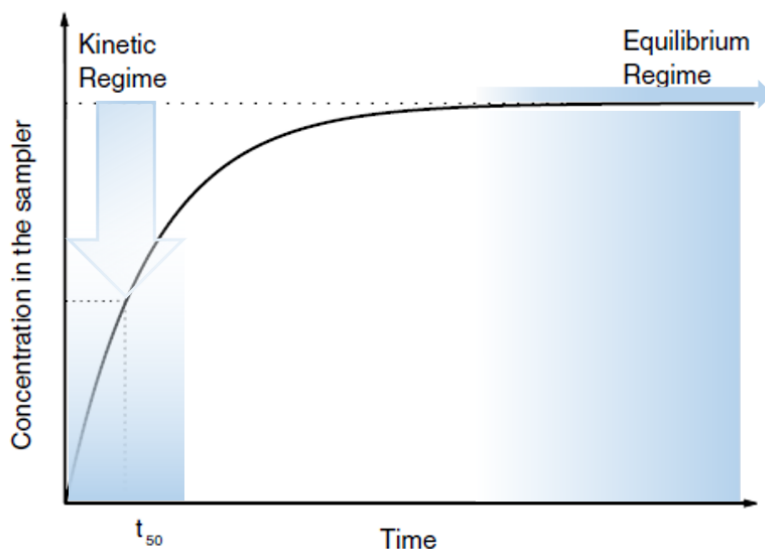
Kuva 1. Adsorptio- ja desorptioprosessien kuvaus (Sippola 2015)

Poolinen sorbentti adsorboi poolisia molekyyliä, kun taas poolittomat sorbentit adsorboivat poolittomia molekyyliä. Esimerkiksi vesi H₂O on poolinen molekyyli. Poolisessa sorbentissa pinta on hydrofiilinen ja poolittoman sorbentin pinta on hydrofobinen. Hydrofiilisessä materiaalissa pinnalla oleva vesi kostuttaa pinnan ja hydrofobisen materiaalin pinta hylkii vettä tai voi muodosta heikkoja sidoksia adsorboituvan faasien kanssa. (Sippola 2015.)

Passiivinäytteenottimessa veden ja sorbentin välille voi muodostua termodynaaminen tasapaino, jos altistumisaika on riittävän pitkä. Passiiviset näytteenottimet toimivat kahdella eri tavalla, jotka ovat kineettinen ja tasapainoinen.

Kuvassa 2 esiteltiin passiiviset näytteenottimet, jotka toimivat kahdella tavalla: 1) Tasapainotilassa (merkitty englanniksi *Equilibrium Regime*), kun altistumisaika on riittävän pitkä ja vesi-sorbentti-systeemi saavuttaa termodynaamisen tasapainon. Tyypillisesti tällaiset näytteenottimet ovat diffuusion perustuvat otimet.

2) Kineettisessä tilassa (merkitty englanniksi *Kinetic Regime*) massavirta siirtyy nopeasti vastaanottavan faasin vaiheeseen eli sorbentti-materiaalin vaiheeseen. Aineiden pitoisuus näytteenottimessa eli sorbentissa lineaarisesti kasvaa ajan funktiona. Tyypillisesti tällaiset näytteenottimet ovat integroivat näytteenottimet. (CityChlor 2013.)



Kuva 2. Passiiviset näytteenottimet toimivat kineettisessä tai tasapainotilassa (Vrana ym. 2005)

Kuvassa 2 nähtävissä tyypilliset tapahtumat passiivisella vesinäytteenottimella. Näytteenotin voi toimia erilaisella tavalla kineettisellä alueella, tasapainoalueella ja molemmissa yhtä aikaa. Termodynaaminen tasapaino on systeemissä, kun kemialliset potentiaalit vedessä ja sorbentissa ovat yhtä suuret. Keskialueella kuvassa 2 havainnoidaan molemmat ja kineettinen ja tasapainoinen tilanne, kun tutkittavien aineiden pitoisuus vedessä ja sorbentissa on vielä erilainen, mutta systeemi pyrkii tasapainoon ja pitoisuuden ero pienentyy ajan mukaan. (CityChlor 2013.)

Passiivisessa näytteenottimessa vastaanottovaiheena on huokoinen adsorbentti, jota altistetaan vesifaasille. Aineiden adsorptio tai absorptio vedestä useimpiin passiivisiin näytteenottimiin yleisesti tapahtuu kahdella tavalla. Kenttäkäytön aikana näytteenottimien toiminnassa voidaan erottaa kineettinen tai tasapainoinen näytteenottomenetelmiä. (Vrana ym. 2005.)

Passiivisen näytteenottimen ja veden välillä vaihtokinetiikan prosessi voidaan kuvata matemaattisella kaavalla, jota esitettiin yhtälössä 6:

$$C_s(t) = C_\omega \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-tk_2}) \quad (6)$$

jossa $C_s(t)$ aineiden pitoisuus vastaanottavassa faasissa altistumisajan t funktiona [g/m³]

t	altistumisaika	[s]
C_ω	analyysifaasien pitoisuus vedessä	[g/m ³]
k_1, k_2	imeyttämisen ja luovuttamisen nopeuden vakio vastaavasti. (Vrana ym. 2005.)	

Tästä voidaan erottaa kaksi tapaa, kun passiiviset näytteenottimet toimivat joko kineettisessä tai tasapainoisessa tilassa altistumisajan pituuden mukaan.

Kun altistumisaika t pyrkii äärettömyyteen ($t \rightarrow \infty$), silloin $e^{-\infty} = 0$ ja $(1 - e^{-\infty}) = 1$, sitten yhtälöstä (6) saadaan yhtälö 7:

$$C_s = C_\omega \frac{k_1}{k_2} = C_\omega K \quad (7)$$

jossa	C_s	aineiden pitoisuus vastaanottavassa faasissa	[g/m ³]
	C_ω	analyysifaasien pitoisuus vedessä	[g/m ³]
	k_1, k_2	imeyttämisen ja luovuttamisen nopeuden vakio vastaavasti	-
	K	jakaantumiskerroin. (Vrana ym. 2005.)	

Tässä tapauksessa on tasapainotilanne passiivinäytteenoton menetelmässä, kun on mahdollista arvioida liuenneen analyysifaasien pitoisuutta. Pohjavesi liikkuu yleensä laminaarisesti ja horisontaalisesti. Tasapainotilassa näytteenotomenetelmän perusvaatimukset ovat:

Konsentraation tasapainotila saavutetaan tunnetulla altistumisajalla.

Näytteenottolaite pidetään selvästi näytteenottotason alapuolella.

Laitteen vasteajan on oltava lyhyempi kuin pohjavedessä tapahtuvan merkittävän pitoisuuksien vaihtelun. (Vrana ym. 2005.)

4.4 Kloorifenolit

UUMO-hankkeessa tutkittiin kloorifenoliyhdisteitä pohjavedessä passiivisella näytteenottimella.

Kloorifenoli eli kloorihydroksibentseeni (engl. Chlorophenol), kun fenolin kloorauksesta syntyy erilaisia kloorifenoliyhdisteitä, kuten 2,4-di-, 2,4,6-trikloorifenolia. Pääasiassa kloorifenoleja voidaan jakaa kahteen ryhmään: *o*-kloorifenolit ja *p*-kloorifenolit. Se johtuu kemiallisista reaktioista *o*- tai *p*- sisältävän seoksesta, ja reaktio sujuu hydrolysoimalla *o*- ja *p*- diklooribentseeniä. Kloorifenolien yhdisteiden kemialliset kaavat ja niiden ominaisuudet näkyvät taulukossa 1. (Alen 2009, 199–204.)

Kloorifenoliyhdisteitä käytetään yleensä synteettisenä välituotteena, joista *o*-kloorifenoliyhdiste liukenee veteen niukasti, *o*-kloorifenolit ovat kirkkaat tai ruskeat nesteet, *p*-kloorifenolit muodostavat valkoisia neulamaisia kiteitä tai ruskeaa kidemassaa. Kloorifenolien pölyt ja höyryt vahingoittavat ihoa ja imeytyvät ihon läpi, jos ne ovat nestemäisiä. (Alen 2009, 199–204.)

Kloorifenoliyhdisteitä yleensä käytetään:

2,4-Dikloorifenoli – valmistettaessa rikkaruohojen tuhoamiseen käytettävänä tuotteina.

2,4,6-Trikloorifenoli – välituotteena paperitehtaissa, antibakteerisena tuotteena, fungisidina sekä liimanestoaineena.

2,4,5-Trikloorifenoli – farmaseuttiteollisuudessa, desinfioimisaineena, homeenestoaineena.

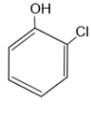
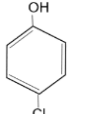
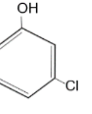
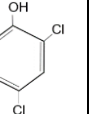
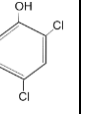
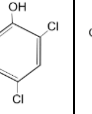
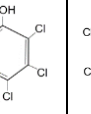
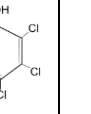
2,3,4,6-Tetrakloorifenoli – puun kyllästysaineena eli fungisidina.

Pentakloorifenoli – puun kyllästysaineena eli fungisidina, estävänä puun lahoamisen ja sinistymisen. (Alen 2009, 199–204.)

Kloorifenolien yhdisteiden nimitykset taulukossa 1 merkittiin numeroina:

- 1) 2-Kloorifenoli, eli 2-kloorihydroksibentseeni, *o*-kloorifenoli
- 2) 4-Kloorifenoli, eli 4-kloorihydroksibentseeni, *p*-kloorifenoli
- 3) 3-Kloorifenoli, eli 3-kloorihydroksibentseeni, *m*-kloorifenoli
- 4) 2,4-Dikloorifenoli, eli 2,4-dikloorihydroksibentseeni
- 5) 2,4,6-Trikloorifenoli, eli 2,4,6-trikloorihydroksibentseeni
- 6) 2,4,5-Trikloorifenoli, eli 2,4,5-trikloorihydroksibentseeni
- 7) 2,3,4,6-Tetrakloorifenoli, eli 2,3,4,6-tetrakloorihydroksibentseeni
- 8) Pentakloorifenoli eli pentakloorihydroksibentseeni.

Taulukko 1. Kloorifenoliyhdisteet ja niiden ominaisuudet (Alen 2009, 199–204)

Ominaisuudet	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)
Kaava	C ₆ H ₅ OCl 	C ₆ H ₅ OCl 	C ₆ H ₅ OCl 	C ₆ H ₄ OCl ₂ 	C ₆ H ₃ OCl ₃ 	C ₆ H ₃ OCl ₃ 	C ₆ H ₂ OCl ₄ 	C ₆ HOCl ₅ 
Molekyyli- paino, **) g/mol	128,56	128,56	128,56	163,00	197,45	197,45	231,89	266,34
Sulamis- piste, °C	9,0	43,2 - 43,7	32,5	45	69,5	68,0 - 70,5	70	191 tai 174
Kiehumis- piste, °C	174,9	219,7	214	210	246	244	288	309
Tiheys, kg/dm ³	1,263 (20°C)	1,265 (40°C)	1,268 (25°C)	1,383 (60°C)	1,490 (75°C)	1,678 (25°C)	1,839 (25°C)	1,978 (22°C)
Taiteker- roin n _D ***)	1,552 (20°C)	1,558 (40°C)	1,556 (40°C)	-	-	-	-	-
pH-arvo *)	8,5 (25°C)	9,2 (25°C)	8,8 (25°C)	7,8	6,0 (25°C)	-	-	-
Leimah- duspiste, °C ****)	64	121	-	114	-	-	-	-
Itsesyty- misläm- pötila, °C *****)	550 *****)	-	-	-	-	-	-	-

*) **pH** = latinaksi *pondus Hydrogenii*, tarkoittaa liuoksen happamuutta, joka riippuu vetyionien määrästä ja aktiivisuutta liuoksessa. Sen arvo on asteikolla 0...14 negatiivislogaritminen eli $pH = \log[H^+]$. Neutraalissa liuoksessa pH-arvo on 7, happamammassa liuoksessa pH-arvo on 1...6, emäksisemmässä liuoksessa pH-arvo on 8...14. Kun veteen liuotetaan happoa, siitä irtoaa vetyioneja H⁺.

) Molekyyli-paino on moolimassa eli aineiden molekyylikaavan osoittamien atomipainojen summa. Molekyyli-painon **M yksikkö on gramma per mooli eli *g/mol*.

***) Taitekerroin **n_D** kuvaa aineiden optista tiheyttä eli $n_D = c / v$, jossa *c* on valon nopeus ja *v* on sähkömagneettisen säteilyn nopeus väliaineessa.

****) Leimahduspiste on lämpötila, kun nesteestä haihtuu höyryä normaalipainetilassa ja muodostaa palavan kaasuseoksen.

*****) Itsesyttymislämpötila on lämpötila, missä aine leimahtaa tietyssä lämpötilassa. (Solubio-logia 2019.)

Veden laadun tutkimus vesikemiallisella menetelmällä standardisoidu SFS-käsikirjan standardin mukaisesti, jossa standardit edustavat orgaanisen kemian yhdisteitä, laitetekniikoita ja määritysmenetelmiä. SFS-käsikirjassa 147-2 on käsitelty standardeja erilaisista orgaanisista yhdisteistä ja niistä fenoleista ja kloorifenoleista. Kokonaan SFS-käsikirja 147 nimellä Vesikemialliset menetelmät sisältyy viisi osaa: 1) näytteenottomenetelmät; 2) orgaaninen kemia, ja lisäksi kolme osaa, jossa epäorgaaninen kemia ja määritykset vedestä. (SFS-käsikirja 147-2, 2011.) Meitä kiinnostaa enemmän toinen osa, jossa on tietoja kloorifenolien kaasukromatografisen määrityksessä vedessä eurooppalaisen standardin SFS-EN 12673:1998 mukaan (SFS-käsikirja 147-2 2011, 17–35).

5 PASSIIVISET VESINÄYTTEENOTTIMET MARKKINOILLA

Passiivisten vesinäytteenottimien kehittämishistoria on tutkittu, ja sen tutkimusteos on julkaistu vuonna 2005 tiedelehdessä *Trends in Analytical Chemistry (Vol.24, No.10.)*. Artikkelissa *Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water* (Vrana ym. 2005) on käsitelty tietoa passiivisten näytteiden kehittamisestä ja soveltamisesta vedessä olevista orgaanisista ja epäorgaanisista epäpuhtauksista. Ensimmäinen julkaisu passiivinäytteenottimesta oli vuonna 1987, ja seuraavaksi tulivat ensimmäiset julkaisut muista näytteenottimista, esimerkiksi:

1990 – SPMD (Semi-permeable membrane device)

1991 – DET (Diffusive equilibration in thin films)

1992 – SLM (Supported liquid membrane)

1994 – DGT (Diffusion gradients in thin films)

1997 – passive diffusion bag for sampling VOC

1998 – PRC (Performance reference compound)

1999 – POCIS (Polar organic chemical integrative sampler)

2000 – Chemcatcher (organic / inorganic version, universal passive sampler using Emprore disk)

2001 – MESCO (Membrane enclosed sorptive coating). (Vrana ym. 2005.)

Nykyaikana vesinäytteenottimet esitellään markkinoilla useilla malleilla, kuten esimerkiksi:

Chemcatcher (chemcatcher.ie)

iFlux (ifluxsampling.com)

SorbiCell (Eurofins, sorbisense.com)

Chromabond (<https://www.sorbtech.com>).

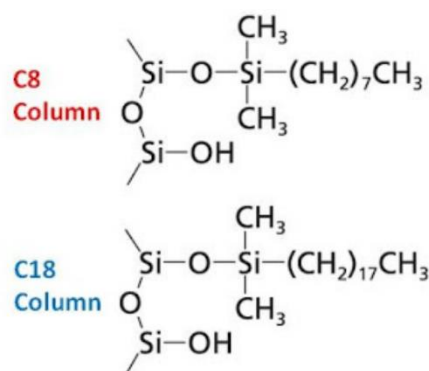
Yleensä tarvitaan tehdä passiivinäytteenottimien kalibrointi laboratoriossa tunnetuilla altistuspitoisuuksilla sekä laajamittaisia kalibrointitutkimuksia kemikaalien altistumisajan selvittämiseksi näyteoton erilaisissa olosuhteissa. Vesinäytteenottokinetiikka riippuu diffuusion fysikaaliskemiallisista ominaisuuksista, ympäristön lämpötilasta, veden turbulenssista, näytteenottimien materiaalien tukkeutumistaipuvuuden kyvystä ja laitteen muotoilusta. (Vrana ym. 2005.)

5.1 Chemcatcher

Chemcatcher on erittäin monipuolinen ja kustannustehokas passiivinen näytteenotin monenlaisten epäpuhtauksien tarkkailemiseksi juoma-, pinta-, rannikko-, meri- tai pohjavedessä. Chemcatcher on yleinen passiivinen vesinäytteenotin, jossa käytetään Emprore-kiekkoa. Chemcatcherin kotelo on valmistettu inertistä muovista PTFE:sta eli teflonista (ks. 6.1.2) ja sisältää kiinteän vastaanottovaiheen kiekon, joka on sitoutunut huokoiseen polymeeriin ja kiekon diffuusiomoduloivasta membraanista. (CHEMCATCHER® components s.a.)

Emprore-kiekkoina C18- tai C8-sidotulla piidioksidilla eli SiO_2 on huokoinen rakenne lasikuitumatriisista, joka sisältää pintamodifioidun piidioksidin SiO_2 (kuva 3a).

Emprore-kiekkoina on matala tukkeutumistaipumus, ja niitä voidaan käyttää vedessä, jossa on suuri virtausnopeus. Yleensä Emprore-kiekkoa käytetään veden tutkimisessa, esim. määritetään PAH-yhdisteitä (PAH = Polysykliset Aromattiset Hiilivedyt), PCB-yhdisteitä (PCB = Polyklooratut Bifenyyli), ftalaatteja, orgaanisia aineita, parakvaateja, dikvaateja ja torjunta-aineita vedessä. (CHEMCATCHER® components s.a.)



a)

b)

Sorbent Phase	Category	Bonded Functional Group/ Base Material	Endcapped	Format	Typical Carbon Loading (%)	Surface Area (m ² /g)	Particle Size (µm) and Shape	Mean Pore Size (Å)
C8	Non-polar	Octyl/silica based	Yes	Packed bed	12.2	500	40 and 120, irregular	60
C18	Non-polar	Trifunctional octadecyl/silica based	Yes	Packed bed	17.4	500	40 and 120, irregular	60
C18 EWP	Non-polar	Trifunctional octadecyl/silica based	Yes	Packed bed	6.0	80	40, irregular	500
C18 OH	Non-polar	Monofunctional octadecyl/silica based	No	Packed bed	14.9	300	40 and 120, irregular	150

Kuva 3. Sorbentin faasit C18- tai C8- sidotuilla piidioksidilla SiO₂ a) ja niiden ominaisuudet b) (CHEMCATCHER® components s.a)

Kuvasta 3b näkyy, että C8- ja C18-materiaalilla on lähes samanlaiset ominaisuudet: tyypillinen hiilipitoisuus on toisella 12,2 prosenttia ja toisella 17,4 prosenttia, adsorption pinta-ala on 500 neliometriä per gramma adsorbointia, sorbentti-materiaalin hiukkaskoko on 40–120 mikrometriä (mikrometriä tarkoittaa 10⁻⁶ metriä), sorbentin keskimääräinen huokoskoko on 60Å (Å eli Ångström on 0,1 nanometriä tai 10⁻¹⁰ metriä). Molemmat, C8 ja C18, ovat poolittomat ja piidioksidipohjaiset sorbentti-materiaalit.

Chemcatcher-näytteenottimen komponentit ovat nähtävissä kuvassa 4:

Empore-kiekko

Tukirengas

Kannet

Näytteenottimen kotelo. (CHEMCATCHER® components s.a.)



Kuva 4. Chemcatcher näytteenottimen komponentit (CHEMCATCHER® components s.a)

Näytteenottojakso on tyypillisesti 7–14 päivää. Kalibroitiedot ovat saatavilla monista kemikaaleista. Chemcatcherä käytettäessä voidaan testata poolisia ja poolittomia yhdisteitä vedessä, siis tämän näytteenottimien käyttöalue on laajempi. Chemcatcherissa käytetään vastaavana faasina sorbentti-kiekkoa, niillä on suuri imeytymiskyky sekä suuri adsorboituva pinta-ala, minkä perusteella näytteenottimella on enemmän mahdollisuuksia testata torjunta-aineita ja lääkettäjämiä vedestä. Chemcatcher imee epäpuhtauksia vedestä ajan kuluessa, ja se antaa mahdollisuuksia havainnoida epäpuhtauksien pitoisuuden vaihteluja pohjavedessä ja syvyyden vaihtelun mukaan, sen jälkeen voidaan laskea yhdisteiden pitoisuuksien keskiarvoja jokaiselle ottojaksolle. (CHEMCATCHER® components s.a.)

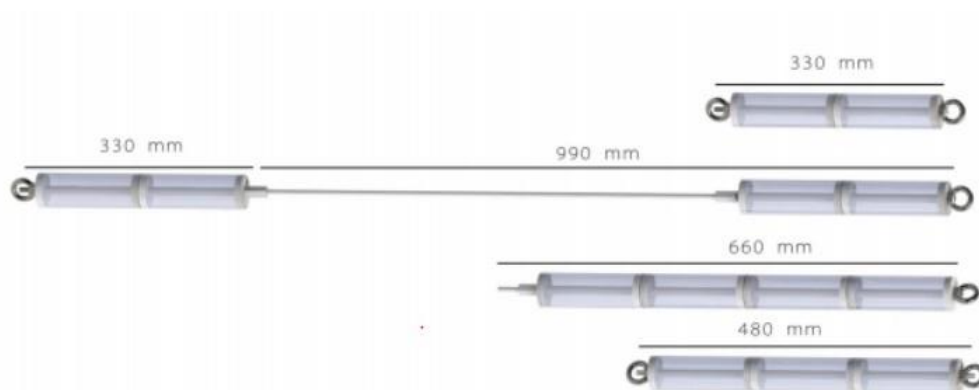
5.2 IFlux cartridges

IFlux-näytteenottimien avulla voidaan tutkia samanaikaisesti veden virtausnopeus ja epäpuhtauksien leviämistä pohjavedessä. IFlux-vesinäytteenottimet sisältävät erilaisia sorbentteja (kuva 5), joita voidaan käyttää tutkittaessa erilaisia kiinnostavia aineita pohjavedestä. Nykyaikana on saatavilla muutamia yhdistenäytteenottimia määrittämässä orgaanisia yhdisteitä VOC (engl. *Volatile Organic Compound*; suom. Haihtuvia Orgaanisia Yhdisteitä), PAH (engl. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; suom. Polysykliset Aromaattiset Hiilivedyt), BTEX (engl. *Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene*; suom. Haihtuvat yhdisteet, kuten bentseeni, tolueni, etyylibentseeni, ksyleeni), ravinteita (nitraatti, fosfaatti, ammonium jne.), raskasmetalleja (nikkeli, sinkki, kupari jne.) ja kaikkiaan noin 90 % erilaisista haitta-aineista pohjavedessä. (The iFLUX technology s.a.)



Kuva 5. iFlux näytteenottimet (The iFLUX technology s.a)

Erilaisia näytteenottimien moduuleja voidaan yhdistää tutkimuskohteen määrittelyn mukaan. iFlux-näytteenottimet sopivat kenttätesteihin, ja samanaikaisesti voidaan ottaa useita erilaisia näytteitä saasteista (kuva 6). Altistumisaika voi olla yksi viikko tai kuusi kuukautta. (The iFLUX technology s.a.)



Kuva 6. iFlux-näytteenottimien moduuliyhdisteet (The iFLUX technology s.a)

iFlux-näytteenottimien yhdistelmät arvioivat välittömästi pohjaveden saastumisen nopeuden ja suunnan sekä mittaavat pohjaveden virtausta ja pilaantumisen leviämistä sekä haitta-aineiden pitoisuuksia vedestä. Tämän näytteenottomenetelmän avulla voidaan määrittää tarkemmin maaperän pilaantumisen riskit. (The iFLUX technology s.a.)

iFlux:n julkaisussa *Investigating & managing over 25,000 contaminated sites in Finland* on mainittu, että Suomessa on yli 25 000 saastuneen veden aluetta, joita tarvitsee tutkia ja hallita. Niistä 20 prosenttia on pohjavesialueita I-luokan eli erittäin tärkeitä pohjavesialueita vedenhankintaa varten. Noin 15 000 pohja-

vesialutta on vielä tutkittava pilaantumisen suhteen, ja noin 35 prosenttia kaikista saastuneista vesialueista ovat vaarallisessa tilassa. Suomen hallitus haluaa analysoida ja puhdistaa saastuneita alueita käyttämällä kustannustehokkaita ja innovatiivisia menetelmiä, kuten esimerkiksi iFlux-näytteenottimia. Ensin täytyy suorittaa saastuneiden vesialueiden kartoitus paremmalla uudella menetelmällä. Suomen ympäristöministeriö käynnisti PASSIIVI- hankkeen tutkimustyön, jossa käytetään 12 kappaletta iFlux-näytteenottimia kuudessa erilaisessa kenttäpaikassa mittaamassa pohjaveden saastumisen leviämistä. (The iFlux sampling 2019.)

PASSIIVI (Passiivinäytteenotto pilaantuneiden pohjavesialueiden tutkimisessa ja seurannassa) -hankkeessa tutkittiin ja kehitettiin passiivinäytteenoton edellytyksiä pilaantuneen maaperän ja pohjaveden kestävässä riskienhallissa. Hankkeessa tutkittiin haitta-aineiden keskimääräisiä pitoisuuksia pohjavedessä. Tutkimusraportissa käsiteltiin iFlux-näytteenottimien mahdollisuuksia testauksessa ja iFlux:n ominaisuuksia erilaisten tutkimusmenetelmien avulla. PASSIIVI-hankkeessa sovellettiin kahta kaupallisesti saatavilla olevaa passiivinäytteenotinta (SorbiCell ja iFlux) sekä SYKE:n (Suomen ympäristökeskus) kehittämää passiivikeräinmenetelmää. (Ahkola 2018a.)

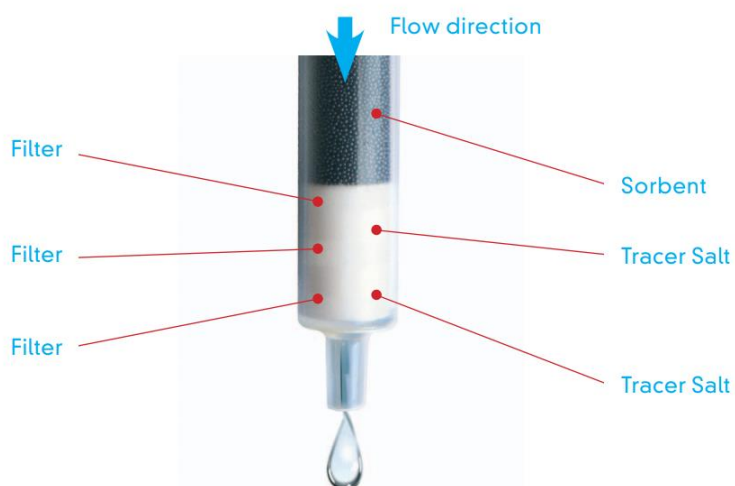
Kuuden kuukauden tutkimuksen jälkeen tehtiin tutkimusraportti, jossa tarkkailtiin iFlux:n tuloksia verrattuna muihin teknikoihin, esiteltiin erilaisten tutkimus- ja puhdistusmenetelmien katsaus sekä vesinäytteenottomenetelmien käyttöohjeet ja tuloksien arviointikriteerit (The iFlux sampling 2019).

PASSIIVI-hankkeen raportissa vuonna 2018 Heidi Ahkola esitteli tutkimustuloksia VOC-yhdisteiden testauksesta käyttäen SorbiCell- ja iFlux- passiivisia näytteenottimia. SorbiCell- näytteenottimia on saatavilla Eurofins Scientific yrityksestä. SorbiCell- näytteenottimet olivat laitettu kuuteen havaintopisteeseen ja kahteen syvyyteen pohjavedessä, eli yhteensä 12 laitetta Kouvolassa. Ylöjärvellä oli asennettu iFlux-näytteenottimia kuuteen havaintoputkeen ja kahteen pohjaveden syvyyteen, eli yhteensä 12 näytteenotinta kemiallisten yhdisteiden tutkimusta varten ja niistä kuusi virtaamanäytteenotinta. Altistumisaikoja oli erilaisia, yhdestä viikosta kuuteen kuukauteen saakka. Altistumisaika riippuu yhdisteiden pitoisuudesta ja veden virtausnopeudesta. Tutkimuksessa selvittiin,

että iFlux-näytteenottimien altistumisaika pidempi kuin SorbiCell-näytteenottimien. Hinnaltaan iFlux-laitteet ovat kalliimmat kuin SorbiCell:n, eli iFlux:n kustannukset (sisältyvät näytteenottimien hinta ja analyysin kustannukset) ovat noin 500 euroa per kappale, SorbiCell:n VOC-näytteenotin ja analyysikustannukset ovat yhteensä noin 170 euroa per kappale. Tuloksissa on myös tietoja, että tetrakloorieteenin arvoja on pohjavedessä ylemmässä kerrostumassa korkeampi pitoisuus ja suurempi vedenvirtaus kuin alempana pohjavedessä (Ahkola 2018b.)

5.3 SorbiCell

SorbiCell CAN on polypropeenikasetin sorbentti, joka absorboi sekä positiivisesti että negatiivisesti varautuneita ioneja kulkevasta vedestä. Lisäksi SorbiCell-kasetissa on indikaattorisuola ja inerttisuodattimet sorbenttien ja indikaattorisuolan välillä. Mittausalue on 0,1–0,5 litraa vettä. Näytteenottojakson jälkeen SorbiCell-kasetteja lähetetään laboratorioon uuttamista ja analysointia varten. (Kuva 7.) SorbiCell-kasetteja voidaan käyttää tutkimustehtävissä, joita tehdään muun muassa pohjavedestä, pintavedestä ja juomavedestä. (SORBICELL CAN 2011.)



Kuva 7. SorbiCell-näytteenotin (SORBICELL CAN 2011)

Kuvassa 7 SorbiCell-patruuna sisältää sorbentti-styreenin (engl. *Sorbent*), indikaattorisuolan (engl. *Tracer salt*) ja lasikuitusuodattimet (engl. *Filter*).

SorbiCell-patruunan mittoja: halkaisija 11 millimetriä; pituus 75 millimetriä; paino 3 grammaa; tilavuus 3 millilitraa. Erilaisilla SorbiCell-näytteenottimilla on erilaisia ominaisuuksia ottoajan pituuden ja asennuksien syvyyksien mukaan, esimerkiksi seuraavat ottimet:

SorbiCell 072-101

- 0,5 – 1 metriä syvyydellä ottoaika on 8 – 40 päivää,
- 1 – 2 metriä syvyydellä ottoaika on 1 – 4 päivää,
- 2 – 5 metriä syvyydellä ottoaika on 1 – 2 päivää,
- 5 – 10 metriä syvyydellä laitetta ei suositella käytettäväksi.

SorbiCell 072-102

- 0,5 – 1 metriä syvyydellä ottoaika on 30 – 90 päivää,
- 1 – 2 metriä syvyydellä ottoaika on 5 – 18 päivää,
- 2 – 5 metriä syvyydellä ottoaika on 3 – 14 päivää,
- 5 – 10 metriä syvyydellä ottoaika on 2 – 7 päivää.

SorbiCell 072-103

- 0,5 – 1 metriä syvyydellä ottojakso ei suositeltu,
- 1 – 2 metriä syvyydellä ottoaika on 1 – 4 päivää,
- 2 – 5 metriä syvyydellä ottoaika on 1 – 2 päivää,
- 5 – 10 metriä syvyydellä ottoaika on 8 – 25 päivää. (SORBICELL CAN 2011.)

SorbiCell-näytteenottimia on neljä erilaista tyyppiä, ja niihin sisältyy neljää erilaista sorbenttia, jotka soveltuvat erilaisille kemiallisille aineryhmille:

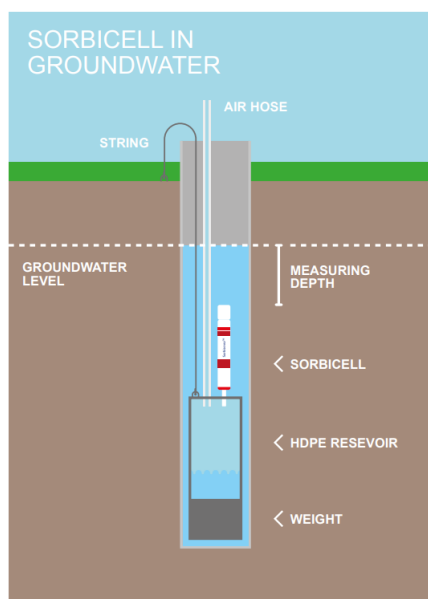
SorbiCell PFAS (per- ja poly- fluorialkyyliaineet)

SorbiCell NiP (ravinteet: NO₃N, PO₄, SO₄)

SorbiCell VOC (klooratut liuottimet, polttoaineet ja öljy, PAH-yhdisteet, PCB-yhdisteet, fenolit, torjunta-aineet, lääkkeet)

SorbiCell CAN (metallit, esim. Cd, Cr, P, Hg, Ni; ja NH₄). (Sorbi-sense™ s.a.)

Kuvassa 8 esiteltiin SorbiCell-näytteenottimien asennus havainnointikaivoon, joka on 50 millimetriä halkaisijaltaan.



Kuva 8. SorbiCell- näytteenottimen asennus halkaisijaltaan 50 millimetriä kaivoon (Sorbisens™ Groundwater monitoring 2018)

Pohjaveden seurannassa SorbiCell-näytteenotin asennetaan tiettyyn syvyyteen kaivoon narun ja painon avulla.

5.4 Chromabond

Chromabond® on vesinäytteenotin, jossa on piidioksidifaasi C18-poolisien analyttisten aineiden tutkimusta varten, esimerkiksi markkinoilla on saatavissa CHROMABOND® C18 (kuva 9) seuraavien ominaisuuksien mukaan:

Sorbentti-materiaali on piidioksidi eli SiO_2

Sorbentin huokoiskoko 60\AA (\AA eli Ångström on 10^{-10} metriä)

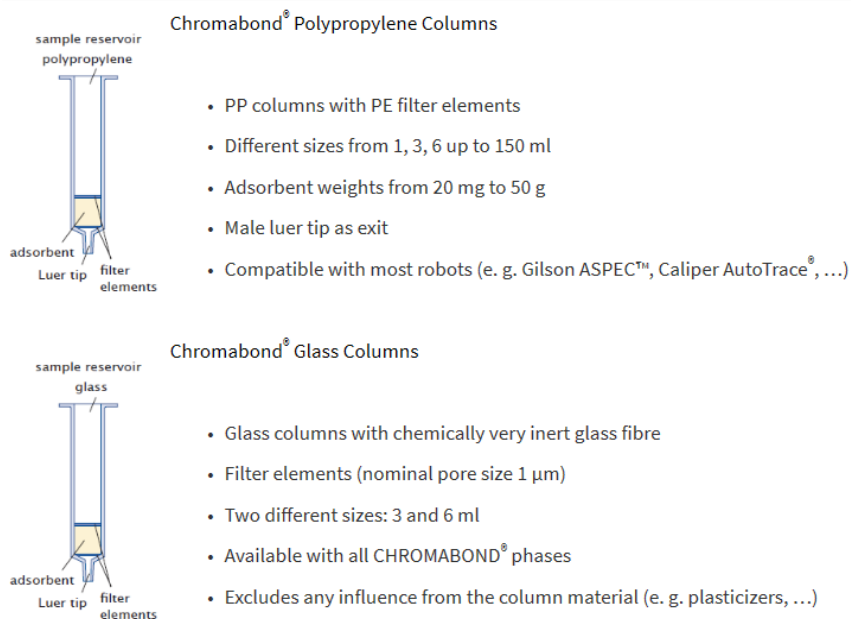
Analyttisten aineiden hiukkaskoko $45\ \mu\text{m}$ (μm = mikrometriä)

Ominaispinta $500\ \text{m}^2/\text{g}$ eli 500 neliometriä per gramma

pH – stabiilisuus 2–8 *)

Hiilipitoisuus 15%. (SPE Cartridges, CHROMABOND® C18EC 2019.)

*) pH = latinaksi pondus Hydrogenii tarkoittaa liuoksen happamuutta, joka riippuu vetyionien määrästä ja aktiivisuutta liuoksessa. Sen arvo on asteikolla 0...14 negatiivislogaritminen eli $pH = \log[H^+]$. Neutraalissa liuoksessa pH-arvo on 7, happamammassa liuoksessa pH-arvo on 1–6, emäksisemmässä liuoksessa pH-arvo on 8–14. Kun veteen liuotetaan happoa, siitä irtoaa vetyioneja H^+ . (Solubiologia 2019.)



Kuva 9. Vesinäytteenotin Chromabond piidioksidin sorbentti sisältäen (SPE Cartridges, CHROMABOND® C18EC 2019)

Suosittelavat sovellukset ovat pooliset yhdisteet, kuten torjunta-aineet ja niiden hajoamistuotteet, fenolit, fenolikarboxyylihapot, nitroaromaattiset aineet, lääkettäjämiä (CHROMABOND® C18 s.a).

5.5 Vesinäytteenottimien luokitus

Markkinoilla on nyt paljon erilaisia passiivinäytteenottimia, ja ne voidaan määrittää kahteen pääluokkaan:

1. luokittelu toimintaperiaatteen mukaan.

Kuten todetaan raportissa *”Groundwater quality measurement with passive samplers”*, passiivinäytteenottimia voidaan luokitella niiden toimintaperiaatteessa mukaan:

- 1) integroivat näytteenottimet, jotka adsorboivat itseensä vedestä ainetta,
- 2) diffuusion perustuvat näytteenottimet, jotka muodostavat tasapainotilan veden kanssa
- 3) noutimet, joilla tietystä syvyydestä tiettyyn aikaan saadaan kerättyä vesinäyte.

2. luokittelu tutkittavien aineiden ja yhdisteiden mukaan, eli millaisia yhdisteitä orgaanisia tai epäorgaanisia aineita halutaan tutkia. (CityChlor 2013.)

Vesinäytteenottimien luokitus riippuu seuraavista tekijöistä:

Millaisia analyttisiä aineita, orgaanisia tai epäorgaanisia yhdisteitä.

Millainen sorbentti-materiaali.

Mistä otetaan vesinäytteitä: pohjavedestä, merivedestä, avovedestä (järven- tai jokivedestä), pintavedestä, jätevedestä tai kaupunkien hulevedestä.

Millainen näytteenottimen muotoilu ja materiaali.

Millaisia tyypillisiä altistumisaikoja.

Integroiva tai tasapainotilan näytteenotin.

Millaisia yhdisteitä voidaan analysoida, poolisia tai poolittomia yhdisteitä.

Tällä hetkellä markkinoilla on useita malleja passiivisista näytteenottimista, joissa on erilaisia vesioton menetelmiä orgaanisten tai epäorgaanisten epäpuhauksien tutkimusta varten vedestä. Passiivisia näytteenottimia voidaan luokitella seuraavien tekijöiden mukaan:

1) Passiiviset näytteenottimet orgaanisten yhdisteiden tutkimusta varten

SPMD (engl. *Semi-Permeable Membrane Devices*) näytteenotin koostuu puoliläpäisevästä kalvosta LDPE (engl. LDPE = *Low Density Polyethylene*, eli alhaisten tiheyksien polyeteeni), jossa on onteloita yhden nanometrin kokoisia.

Ceramic dosimeter on integroiva näytteenotin pohjavedestä. Se on keraaminen sylinteri viisi senttimetriä pituudella ja halkaisijana yhden senttimetrin. Ceramic dosimeter koostuu sorbentti-materiaalista ja PTFE-kansista (engl. *Polytetrafluorieteeni*). Voidaan analysoida PAH-yhdisteitä (engl. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, eli polysykliset aromaattiset hiilivedyt), BTEX (engl. *Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene*) eli bentseeni, tolueeni, etyylibentseeni, ksyleeni sekä kloorattuja hiilivetyjä.

Chemcatcher on passiivinen näytteenotin, jossa on Emprore-levyjä. Kotelo on valmistettu inertistä muovista PTFE:sta. Sillä voidaan analysoida poolisia ja poolittomia orgaanisia yhdisteitä.

MESCOon (engl. *Membrane Enclosed Sorptive Coating*) sisältyy PDMS-tanko (engl. PDMS = *Polydimethylsiloxane* eli suom. Polydimetyylisiloksaani, piipoh-

jainen orgaaninen polymeeri), joka on suljettu regeneroidusta selluloosasta tehtyyn koteloon tai alhaisen tiheyden polyeteeni koteloon. Alhaisen tiheyden polyeteeni on PEL eli PE-LD = LDPE (engl. *Polyethylene Low Density*), ja sen tiheysalue on 910–930 kilogramma kuutiometrissä. Muut polyeteenit ovat PEM eli PE-MD (engl. *Polyethylene, medium density*) keskitiheyden polyeteeni ja sen tiheysalue on 930–940 kilogramma kuutiometrissä; PEH eli PE-HD (engl. *Polyethylene, high density*) korkeatiheyden polyeteeni ja sen tiheysalue on 940–970 kilogramma kuutiometrissä. Materiaali on sitä jäykempää, mitä korkeampi polyeteenin tiheys. (Polyeteeni-PE s.a.) Polyeteenissä on korkea kemikaalien kestävyys. Analysoitavat aineet ovat PAH-yhdisteet, PCB-yhdisteet kloorivetyjen torjunta-aineet.

PDB (engl. *Passive Diffusion Bag*) on tasapainotilassa toimiva näytteenotin pohjavedessä, näytteenottopussi on valmistettu alhaisen tiheyden polyeteenistä. Analysoitavat aineet ovat pooliset orgaaniset yhdisteet, VOC-yhdisteet, metallit ja hivenaineet.

POCIS (engl. *Polar Organic Chemical integrative sampler*) on integroiva näytteenotin, johon sisältyy kiinteä sorbentti, joka on suljettu polyeteenisulfonikoteloon. Analysoitavat aineet ovat herbisidit ja lääkkeitä.

SPMD (engl. *Semi-Permeable Membrane Devices*) on LDPE:n tasapainotilassa toimiva laite (sylinterin muotoinen laite valmistettu alhaisen tiheyden polyeteenistä), joka on täynnä trioleinia (engl. *Triolein*). Analysoitavat aineet ovat hydrofobiset ja haihtuvat orgaaniset yhdisteet.

TRIMPS (engl. *TRIMethylpentane containing Passive Sampler*) on 2,2,3-trimeetylipentaani ja kotelo valmistettu alhaisen tiheyden polyeteenistä. Analysoitavat aineet ovat torjunta-aineet.

- 2) Passiiviset näytteenottimet epäorgaanisten yhdisteiden tutkimusta varten

Chemcatcher käytetään silloin, kun analysointikohteena on Cd (kadmium), Cu (kupari), Ni (nikkeli), Pb (lyijy) tai Zn (sinkki). Altistumisaika on 14 päivää–yksi kuukausi. Chemcatcher on tasapainotilan passiivinen vesinäytteenotin.

DGT (engl. *Diffusion Gradients in Thin films*) on valmistettu kahdesta kerroksesta akryyliamidia, jotka on asennettu pitolaitteeseen, toinen niistä toimii akseptorina ja toinen toimii diffuusiokerroksena. Kemiassa "akseptori" tarkoittaa kemiallinen reaktiossa atomia, joka ottaa vastaan elektroniparin, esimerkiksi yhdisteiden syntyessä reaktiossa metalli-ioni ottaa elektroniparin, ja toinen donori, joka luovuttaa elektroniparin. Altistumisaika on yksi viikko. Analytyttiset aineet ovat 55 erilaista metallielementtiä mukaan lukien tavalliset raskasmetallit, fosfori, sulfidi ja ^{99}Tc eli Technetium-99.

PIMS (engl. *Passive Integrative Mercury Sampler*) on LDPE-sylinterikotelo. Altistumisaika on muutamia viikkoja tai kuukausia. Analysoitavana on Hg (elohopea).

PLM (engl. *Permeation Liquid Membrane*) sisältää hydrofobisen tukiaineen. Altistumisaika on muutamia tunteja. Analysoitavat aineet ovat Cu (kupari) ja Pb (lyijy).

SLM (engl. *Supported Liquid Membrane*) on integroiva näytteenotin. Altistumisaika on muutamia päiviä. Analysoitavat aineet ovat hivennaisaineet.

SLMD (engl. *Stabilized Liquid Membrane Device*) on LDPE-sylinterikotelo, joka sisältää happaman liuoksen. Altistumisaika on muutamia päiviä tai viikkoja. Analysoitavana on divalentitset metalli-ionit. SLMD on tasapainotilan passiivinen vesinäytteenotin. (Vrana ym. 2005.)

Vesiliukoinen tai rasvaliukoinen yhdiste vedessä vaikuttaa siihen, miten yhdiste liukenee veteen ja miten yhdiste tulee kerätä vesinäytteenottimeen passiivisella otinmenetelmällä. Yhdisteiden liukoisuus veteen osoittaa jakautumiskertoimen. Se on suhdeluku aineen konsentraatiosta orgaanisessa rasvafaasissa ja veden faasissa. Kertoimilla ei ole yksikköä.

Jakautumiskerroin voidaan määrittää kaavasta 8. Polaarille orgaanisille yhdisteille $\log K_{ow} < 3$. Kerroin kuvaa yhdisteen rasvaliukoisuutta.

$$K_{ow} = \frac{C_{oktanoli}}{C_{vesi}} \quad (8)$$

jossa $C_{oktanoli}$ yhdisteen pitoisuus orgaanisessa faasissa
 C_{vesi} yhdisteen pitoisuus vesifaasissa. (Laine 2013.)

Yleensä orgaaninen faasi on oktanoli. Oktanoli on orgaaninen yhdiste, jonka molekyylikaava on $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$ eli $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$, se on rasva-alkoholi eli primäärinen alkoholi, normaaliolosuhteissa nestemäinen alkoholi. (Laine 2013.)

Mitä suurempi jakautumiskertoimen arvo K_{ow} , sitä enemmän yhdisteet hakeutuvat orgaaniseen faasiin vesifaasiin verrattuna:

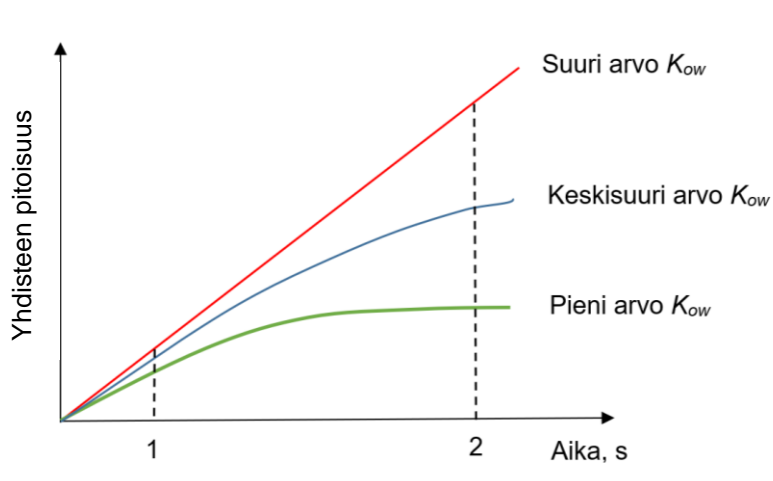
- kun $K_{ow} = 1$, yhdisteen pitoisuus molemmissa faaseissa sama,
- kun $K_{ow} < 1$, yhdisteet siirtyvät voimakkaammin vesifaasiin,
- kun $K_{ow} > 1$, yhdisteet hakeutuvat enemmän orgaaniseen faasiin. (Kettunen 2016; Laine 2013.)

Jakautumiskertoimen arvo ilmoitetaan yleensä logaritmisena arvona $\log K_{ow}$. Taulukossa 2 esitellään merkitys jakautumiskertoimien arvo logaritmisella asteikolla jakautumiseen kemialliset yhdisteet vesifaasiin tai orgaaniseen faasiin. (Laine 2013.)

Taulukko 2. Jakautumiskertoimet logaritmisella asteikolla ja yhdisteiden jakautumisen vesi- tai orgaaniseen faasiin (Laine 2013)

$\log K_{ow} = -2$	Jakautuu 100 kertaa (10^2) enemmän vesifaasiin
$\log K_{ow} = -1$	Jakautuu 10 kertaa (10^1) enemmän vesifaasiin
$\log K_{ow} = 0$	Jakautuu saman verran kumpaankin faasiin
$\log K_{ow} = 1$	Jakautuu 10 kertaa (10^1) enemmän orgaaniseen faasiin
$\log K_{ow} = 3$	Jakautuu 1 000 kertaa (10^3) enemmän orgaaniseen faasiin
$\log K_{ow} = 5$	Jakautuu 100 000 kertaa (10^5) enemmän orgaaniseen faasiin

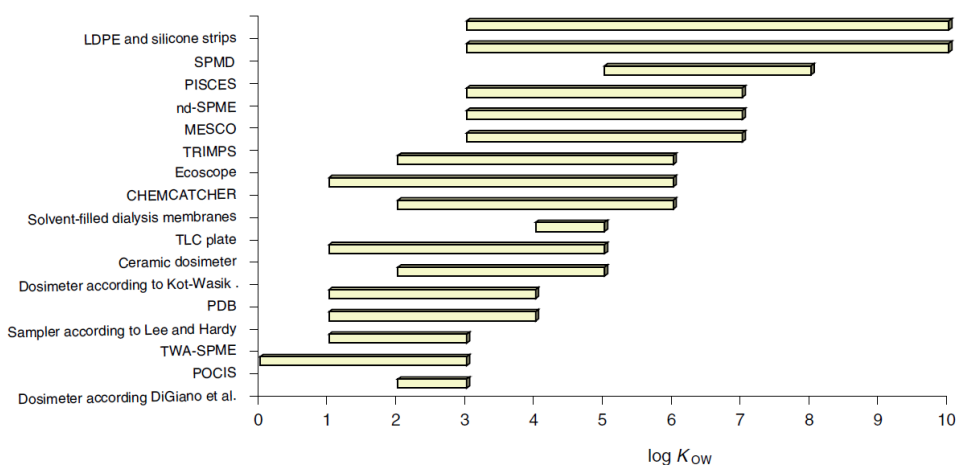
Jakautumiskertoimien arvo vaikuttaa yhdisteiden kertymiseen näytteenottimiseen. Kuvassa 10 on grafiikka, jossa esitetään kolme käyrää aineiden pitoisuuden kasvusta vedessä ajan funktiona samassa näytteenottimessa, mikä vastaa kolmea eriarvoista jakautumiskerrottua. (Kettunen 2016, 20.)



Kuva 10. Riippuvuus arvoista K_{ow} yhdisteiden pitoisuudesta ajan funktiona, vesiliukoisuussysteemissä (Kettunen 2016, 20)

Kuvan 10 kohdassa 1 kaikki aineet vedessä ovat kineettisessä tilassa, eli systeemi ei vielä saavuta tasapainotilaa, ja kohdassa 2 vihreä käyrä vastaa tilanteesta, kun systeemi saavuttaa tasapainotilan, mutta toinen (sininen käyrä) lähestyy sitä ja kolmas (punainen käyrä) jatkuu kineettisessä tilassa. (Kettunen 2016, 19–20.)

Kuvassa 11 esitellään vesinäytteenottimien eroja orgaanisten yhdisteiden tutkimusta varten ja hydrofobisuuden arvoista eli $\log K_{ow}$ arvoista.

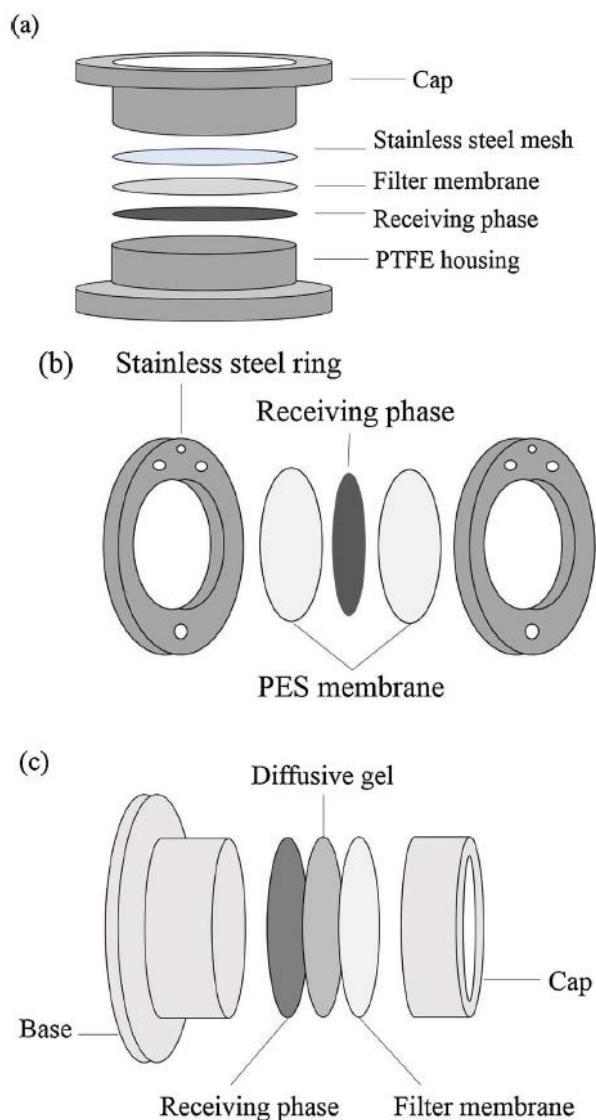


Kuva 11. Valittujen passiivisten näytteenottolaitteiden näytteistä otettujen orgaanisten yhdisteiden tyypillinen hydrofobisuusalue (Vrana ym. 2005)

Kuvasta 11 näkyy, millaisissa näytteenottimissa on $\log K_{ow} < 3$, siis ne ovat juuri sopivat poolisten orgaanisten yhdisteiden tutkimusta varten, ne ovat esimerkiksi POCIS, PDB, Ceramic Dosimeter, Chemcatcher. Hydrofobisuuden arvo on yli

kolme eli $\log K_{ow} > 3$, joten voidaan sanoa, että vesinäytteenottimia käytetään poolittomille orgaanisille yhdisteille, ne ovat esimerkiksi LDPE, SPMD, PISCES, MESCO, TRIMPS.

Kuvassa 12 esitettiin kolme erilaista näytteenotinta pohjavedestä poolisten orgaanisten yhdisteiden tutkimusta varten: Chemcatcher, POCIS ja DGT.



Kuva 12. Passiivisten näytteenottimien kokoonpanokuvat: a) Chemcatcher; b) POCIS; c) DGT (Xinying ym. 2018)

Chemcatcher koostuu vastaanottofaasin levystä, ruostumattomasta teräsverkosta ja diffuusiokalvovälystä, ne suljetaan PC:n (*Polykarbonaatti*) tai PTFE:n (*Polytetrafluorietteni*) koteloon (kuva 12a). Vastaanottofaasissa on C18-levy ja PS-levy (*Polysulfoni*). Kun tutkitaan poolisia orgaanisia yhdisteitä vedestä, Chemcatcherissa käytetään kolmentyyppisiä vastaanottofaaseja: SDB-RPS

(engl. *Styrenedivinyylbenzene-reverse phase sulfonated*), SDB-XC (engl. *Styrenedivinyylbenzene-exchange*) ja piidioksidi C18. (Xinying ym. 2018.)

Yhden Chemcatcherin vahvuuksista on mahdollisuus yhdistää erilaisia sorbentti-materiaaleja ja kalvoja. Esimerkiksi voidaan tutkia pohjavedessä hydrofobisia yhdisteitä, jos käytetään sorbenttina C18:aa ja kalvona LDPE:tä eli alhaisen tiheyden polyeteeniä. Jos käytetään kalvona CA:ta (CA = *Cellulose Acetate* eli suomeksi selluloosa-asetatti), voidaan havainnoida metalleja vedestä. (Xinying ym. 2018.)

Kuvan 12b yhteydessä POCIS-näytteenotin sisältää sorbentti-levyn ja kaksi kalvoa PES-materiaalista (engl. *Polyethersulfone*, suom. Polysulfone) sorbentin molemmilla puolilla, niiden yhdistelmä kiinnitetään kahden teräsrenkaan väliin (Xinying ym. 2018).

DGT-näytteenottimessa (kuvassa 12c) on suodatinkalvo, vastaavana faasina diffuusiopohjainen hydrofobinen geeli sekä sideaineet. DGT:n vahvuus muihin näytteenottiin verrattuna on se, että sitä voidaan käyttää ilman edellistä kalibrointia. (Xinying ym. 2018.)

6 PASSIIVISEN NÄYTTEENOTTIMEN SUUNNITTELU JA TYÖSTÖ

6.1 Materiaalin valinta

Pohjaveden tutkimuksessa on myös tärkeää materiaalin ominaisuus – korroosiokestävyys. Materiaalin valinta prosessissa täytyy määrittellä vaikuttavat ympäristötekijät ja käyttöolosuhteet vedessä.

Uputusolosuhteissa makeassa vedessä vaikuttavat tekijät materiaalin valinnassa ovat:

- Upotuksen kesto ja toistuvuus

- Veden lämpötila

- Virtausolosuhteet

- Veden kloridipitoisuus

- Ympäristön hapettavuus

- Mikrobiologinen toiminta

- Mahdolliset inhiboivat ionit, esimerkiksi sulfaatti. (Talja ym. 2006)

Ruostumattomalla teräksellä syntyy pistekorrosio, kun vedessä on matala virtausnopeus eli virtausnopeus alle 1,5 metriä sekunnissa. Vastakohtaolosuhteissa, kun veden virtausnopeus on yli 50 metriä sekunnissa, ruostumattoman teräksen passiivikalvo murtuu ja alkaa toimia eroosikorrosio tai kavitaatiokorrosio. (Talja ym. 2006, 25–28.)

Seuraavat tekijät, veden kloridipitoisuus ja ympäristön hapettavuus, vaikuttavat teräksen ja veden omaksumaan lepopotentiaaliarvoon. Teräksellä voi syntyä pistekorrosio, jos teräksen lepopotentiaali on suurempi kuin ympäristön kriittinen arvo ja suurempi kuin teräksen pistesyöpympotentiaali. (Talja ym. 2006, 25–28.)

Mikrobiologinen toiminta tarkoittaa tapahtumaa, jossa teräksen pintaan muodostuu biokalvo, kun teräksen lepopotentiaalinen arvo kohoaa. Silloin kasvaa paikallinen korrosio, jota nimitetään mikrobiologiseksi korrosioksi eli mikrobien aiheuttavaa sähkökemiallista korrosiota. Tästä korrosiosta aiheutuu esimerkiksi bakteerit ja sienet, hiivat ja homeet, liat, simpukat ja pohjakaasvillisuus eli teräsmateriaalien pintaan kiinnittyminen. (Talja ym. 2006, 25–28.) Tietoja ja käyttöä teräksistä voidaan löytää esimerkiksi Euro-Inox:in internet-sivulta euroinox.org julkaistussa ruostumattoman teräksen käsikirjasta.

Materiaalin valintasuunnittelussa yleensä käytetään CES-ohjelma, jossa analysoidaan vaatimukset materiaalille, käyttöympäristön ja valmistuksen vaatimukset sekä kustannukset. CES-ohjelmassa voidaan laatia vaatimusprofiili, materiaalien ominaisuusprofiili, käyttöseurantaprofiili, sitten suoritetaan vertailulukulaskenta ja arvioanalyysi. Minun opinnäytetyöni aiheessa ei ollut määriteltyä käyttää CES-ohjelmaa materiaalin valinta prosessissa.

6.1.1 Ruostumattomat teräkset

Yleensä käytetään tavallista ruostumatonta terästä 1.4301 ja 1.4318 upotusolosuhteissa, kun vaikuttavat tekijät ovat pienemmät, esim.:

- kloridipitoisuus on alle 200 mg/l,
- lämpötila matala
- vesi on lähes puhdas mikrobeista.

Haponkestävä ruostumaton 1.4401 ja 1.4404 teräs soveltuu käytettäväksi, kun vedessä kloridipitoisuus on 200–500 mg/l. (Talja ym. 2006, 25–28.)

Voidaan käyttää ruostumattomia teräksiä 1.4301 ja 1.4318 makeanveden ympäristössä, mutta teollisuus- ja kaupunkialueilla käytetään yleensä haponkestävää ruostumatonta terästä EN 1.4404. (Talja ym. 2006, 25–28.)

Ruostumattomien teräksien lajit merkitään lyhennystunnusjärjestelmässä eurooppalaisten EN-standardien (nimitykset SFS-EN 10088 standardi ja AISI/ASTM) mukaisesti, jossa jokainen tunnusmerkki koostuu viidestä numerosta:

Ensimmäinen merkki 1. tarkoittaa, että materiaalina on teräs.

Kaksi seuraavista numeroista merkitsee terästen lajia, esimerkiksi:

43 = nikkeliä vähintään 2,5%, ei ole molybdeenia, niobia ja titaania,

44 = nikkeliä yli 2,5% ja molybdeeniä, mutta ei ole niobia ja titaania.

Viimeiset kahdet numerot ilmaisevat tarkan seoksen, esim. lisää molybdeeni. (Terässtandardit 2018.)

Eurooppalaisessa EN ja amerikkalaisessa standardien järjestelmässä on erilaiset tunnusmerkit. Amerikkalaisessa ASTM-järjestelmässä eli AISI-järjestelmässä teräksille on määritetty kolme numeroa ja tarvittaessa kirjaimet, esimerkiksi haponkestävä teräs EN 1.4404 merkittiin 316L AISI-standardin mukaan.

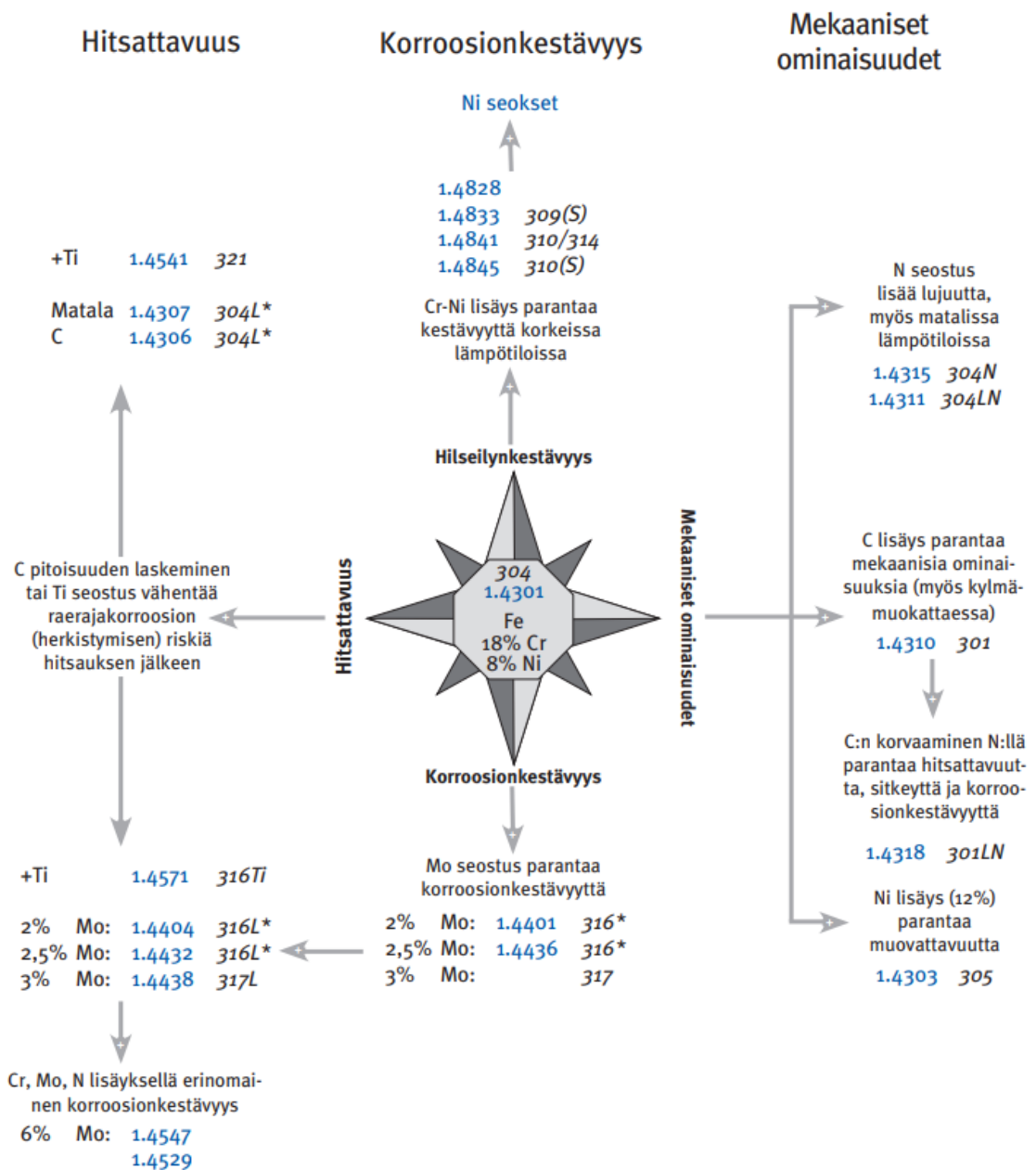
Taulukon 3 yhteydessä näkyy, millaisia tyypillisiä ruostumattoman teräksen lajeja on olemassa esimerkiksi kemiallinen koostumus haponkestävässä ruostumattomassa teräksessä 1.4404 sisältää hiiltä (C) enintään 0,02 %, kromia (Cr) 17,2 %, nikkeliä (Ni) 10,1 % ja molybdeenia (Mo) 2,1 %. (Ruostumaton teräs eri teollisuudenaloilla 2019.)

Taulukko 3. Ruostumattomia teräslajeja, luokitus ja kemiallinen koostumus (Ruostumaton teräs eri teollisuudenaloilla 2019)

Teräslajit	Luokat		Kemiallinen koostumus, %					
	EN	AISI	C	N	Cr	Ni	Mo	Muut
Ferriittinen	1.4003	S41050	0,02	-	11,5	0,4	-	-
	1.4016	430	0,04	-	16,5	-	-	-
Martensiittiset	1.4006	410	0,15	0,04	12	-	-	-

	1.4005	416	0,10	0,04	13	-	-	S
	1.4021	420	0,20	-	13	-	-	-
	1.4028	420	0,30	-	12,5	-	-	-
	1.4418		0,03	-	16	-	-	-
Austeniittis-ferrittiset (duplex)	1.4162	S32101	0,03	0,22	21,5	1,5	0,3	5Mn
	1.4362	S32304	0,02	0,10	23	4,8	0,3	-
	1.4462	S32205	0,02	0,17	22	5,7	3,1	-
	1.4410	S32750	0,02	0,27	25	7	4	-
Austeniittiset	1.4310	301	0,10	-	17	7	-	-
	1.4318	301LN	0,02	0,14	17,7	6,5	-	-
	1.4372	201	0,05	0,15	17	5	-	6,5Mn
	1.4301	304	0,04	-	18,1	8,3	-	-
	1.4307	304L	0,02	-	18,1	8,3	-	-
	1.4311	304LN	0,02	0,14	18,5	10,5	-	-
	1.4541	321	0,04	-	17,3	9,1	-	Ti
	1.4550	347	0,05	0,04	17,5	9,5	-	Nb
	1.4305	303	0,05	-	17,3	8,2	-	S
	1.4303	305	0,04	-	17,7	12,5	-	-
	1.4306	304L	0,02	-	18,2	10,1	-	-
	1.4567	S30430	0,01	-	17,7	9,7	-	3Cu
Austeniittiset, haponkestävät	1.4401	316	0,04	-	17,2	10,2	2,1	-
	1.4404	316L	0,02	-	17,2	10,1	2,1	-
	1.4436	316	0,04	-	16,9	10,7	2,6	-
	1.4432	316L	0,02	-	16,9	10,7	2,6	-
	1.4406	316LN	0,02	0,14	17,2	10,3	2,1	-
	1.4429	S316LN	0,02	0,14	17,3	12,5	2,6	-
	1.4571	316Ti	0,04	-	16,8	10,9	2,1	Ti
	1.4435	316L	0,02	-	17,3	12,6	2,6	-
Austeniittiset, runsasseosteiset	1.4438	317L	0,02	-	18,2	13,7	3,1	-
	1.4439	317LMN	0,02	0,14	17,8	12,7	4,1	-
	1.4539	904L	0,01	-	20	25	4,3	1,5Cu
	1.4547	S31254	0,01	0,20	20	18	6,1	Cu
	1.4565	S34565	0,02	0,45	24	17	4,5	5,5Mn

Yleisimmin käytetään ruostumatonta terästä 1.4301, ja muuttamalla sen seosaineiden pitoisuuksia voidaan vaihtaa materiaalin ominaisuuksia. Esimerkiksi, Mo-lisäseosaineella voi parantaa korroosionkestävyyttä. Haponkestävän teräksen 1.4404 lisäyksellä Cr, Mo, Ni voidaan saada erinomainen korroosionkestävyys (kuva 13).



Kuva 13. Ruostumattomat perusteräiset (austeniittiset) ja ominaisuuksien vaihtelu seosaineiden koostumuksen mukaan (Ruostumaton teräs eri teollisuudenaloilla 2019)

Ruostumattoman teräksen hintaan vaikuttaa Ni:n (nikkeli) ja Mo:n (molybdeeni) hinta. Tutkittavaan kohteeseen ei kannata hankkia liian kallista materiaalia, jos olosuhteet sallivat sen.

Päätettiin valmistaa näytteenottimien suojakotelo ruostumattomasta haponkestävästä A4-teräksestä EN 1.4404 eli AISI 316L.

6.1.2 Teflon

Vesinäytteenottimen käyttökohde on pohjaveden upotusolosuhteissa noin kaksi viikkoa tai kuukauden ajan, sen perusteella täytyy valita teknisistä muoveista materiaali, jossa on alhainen vesi-imeytyminen ja hyvä kemikaalien kestävyys.

Kuusi teknistä muovia valittiin tietokannasta, koska juuri niitä yleensä käytetään 3D-tulostusmenetelmällä. Suunniteltiin toisena vaihtoehtona näytteenottimien kotelon valmistus 3D-tulostimella, siitä syytä esitettiin fysikaalisista ominaisuuksista veden imeytyminen seuraavissa teknisissä muoveissa:

PTFE eli polytetrafluoretyleeni tunnetaan kansainvälisellä kielellä nimellä Teflon.

PET eli polyeteenitereftalaatti.

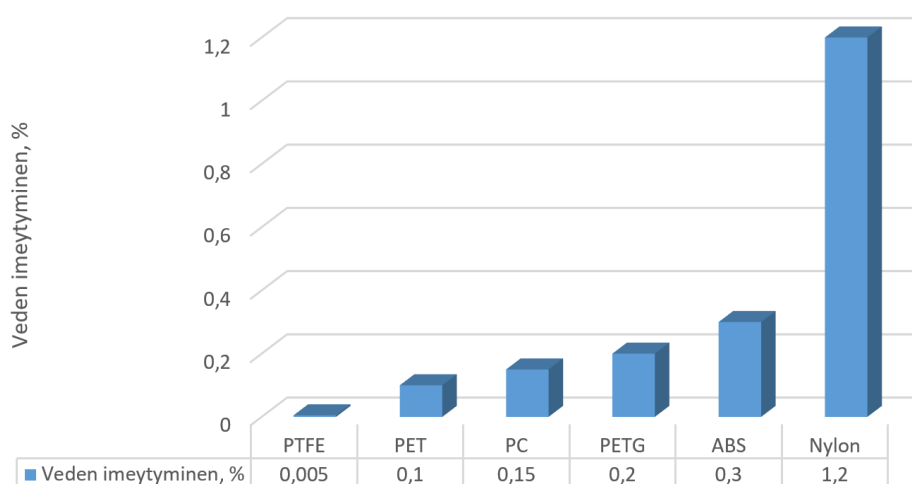
PC eli polykarbonaatti.

PETG eli polyeteenitereftalaatti, G tarkoittaa glykolimodifioitua. Se on lasikirkaskestomuovi ja sen työstöominaisuudet ovat erittäin hyvät sekä erinomaiset bioyhteensopivat ominaisuudet.

ABS eli akryliniitriilibutadieenistyreeni.

Nylon eli nailon, polyamidi.

Kuvassa 14 on nähtävissä upotustestitulokset standardien DIN 53472/8.2. (DIN EN ISO 62) mukaisesti. (Plastic Properties Table s.a.)



Kuva 14. Veden imeytyminen muoviin 24 tuntia upotuksen jälkeen (Plastic Properties Table s.a)

Kuvan 14 perustella tehtiin johtopäätös, että PTFE:lla on minimaalinen veden imeytyminen verrattuna muihin muoveihin, ja Nylon- ja ABS-muovit ovat herkimpiä kosteudelle.

Taulukon 4 yhteydessä näkyy, millaisia erityisominaisuuksia teflonilla on:

- täydellinen kemiallinen kestävyys
- laaja käyttölämpötila-alue -200°C ... $+260^{\circ}\text{C}$
- erittäin alhainen vedenimeytyminen
- hyvä säänkesto
- erinomaiset sähköiset ominaisuudet
- erittäin pieni kitkakerroin.

Taulukko 4. PTFE:n tekniset ominaisuudet (PTFE:n erityisominaisuudet ja valikoima s.a)

Ominaisuudet	Arvo	Yksikkö	Testausmenetelmä *)
Ominaispaino	2,16	g/cm^3	DIN EN ISO 1183
Vedenimeytyminen 24/96 h (23°C)	<0,01	%	DIN EN ISO 62, DIN 53472/8.2.
Palavuus	HB	UL 94	DIN EN ISO 527-2
Vetolujuus	22	MPa	DIN EN ISO 527-2
Murtolujuus	220	%	DIN EN ISO 527-2
Kovuus (Shore D)	55	Sh D	DIN EN ISO 868
Kitkakerroin μ (terästä vasten)	0,06	-	-
Lämpölaajenemisker- roin $23 - 100^{\circ}\text{C}$	13	10^{-5}K^{-1}	DIN EN ISO 11359-1;2
Lasitransitiolämpötila	-20	$^{\circ}\text{C}$	DIN 53765

*) DIN (saksaksi *Deutsches Institut für Normung*) on saksalainen standardointi-instituutti, jossa noin 30 000 standardia lähes tulkoon kaikilta teknologian alalta, esimerkiksi DIN EN ISO 1183 (International Standard ISO 1183-1. 2004; DIN EN ISO 1183-1:2019.)

Teflonia voidaan käyttää vesinäytteenottimen kotelon materiaalina, koska teflon-materiaalissa on erinomainen kemiallinen kestävyys ja alhainen vedenimeytyminen.

Teflonia voidaan käyttää 3D-tulostimella sekä muilla koneistoilla, kuten NC/CAM-, jyrsintä-, sorvaus-, poraus- ja sahauskoneilla. Markkinoilla on saatavilla erilaisia muotoiltuja PTFE-tuotteita, kuten levyjä, tankoja, putkia ja kalvoja.

PTFE itsessään on hauras materiaali, ja se vaati teräksestä tai lasikuidusta kuoren kestääkseen vaadittavia paineita. (Polytetrafluoretyleeni PTFE 2019.) Työstöarvot tuotteita valmistettaessa PTFE-materiaalista nähdään taulukossa 5.

Taulukko 5. Työstöarvot PTFE-materiaalista (Polytetrafluoretyleeni PTFE 2019)

Työstö	Päästökulma, α [°]	Rintakulma, λ [°]	Nopeus, [m/min]	Moduuli, [mm/kierros]
Jyrsintä	5-15	5-15	250-500	0,3-3
Sorvaus *)	10	5-8	150-500	0,1-0,3
Poraus **)	10-16	5-20	150-200	0,1-0,3
Vannesaha	20-30	5-8	-	2-5
Pyörösaha	5-10	0	1000	2,5

*) Säästökulma (χ) = 10°

***) Kärkikulma (φ) = 130°

Teflonin työstöarvot ja ominaisuudet täytyy ottaa huomioon, kun valitaan työstömenetelmää. Esimerkiksi PTFE:n lämpömuovaus on vaikeaa, koska sulamislämpötila on kapealla alueella 320°C – 326°C välillä. (Polytetrafluoretyleeni PTFE 2019.)

PTFE-materiaali kestää lähes kaikkia kemikaalia, koska sen rakenteessa on vahvat hiilifluoridokset ja fluoriatomit peittävät täysin hiiliketjuja. PTFE:n ominaisuudet pysyvät muuttumattomina vaativissa sääolosuhteissa pitkäaikaisessa käytössä. PTFE:lla on hyvä jännityskorroosion kestävyys ja huono tarttuvuus eli adheesio, mutta haittana sillä on matala mekaaninen kestävyys sekä korkea kuluminen. Lisäaineeton PTFE eli teflon on kemiallisesti passiivinen materiaali, mikä tarkoittaa, että teflon on neutraali muihin kosketuksissa oleviin materiaaleihin. (Polytetrafluoretyleeni PTFE 2019.)

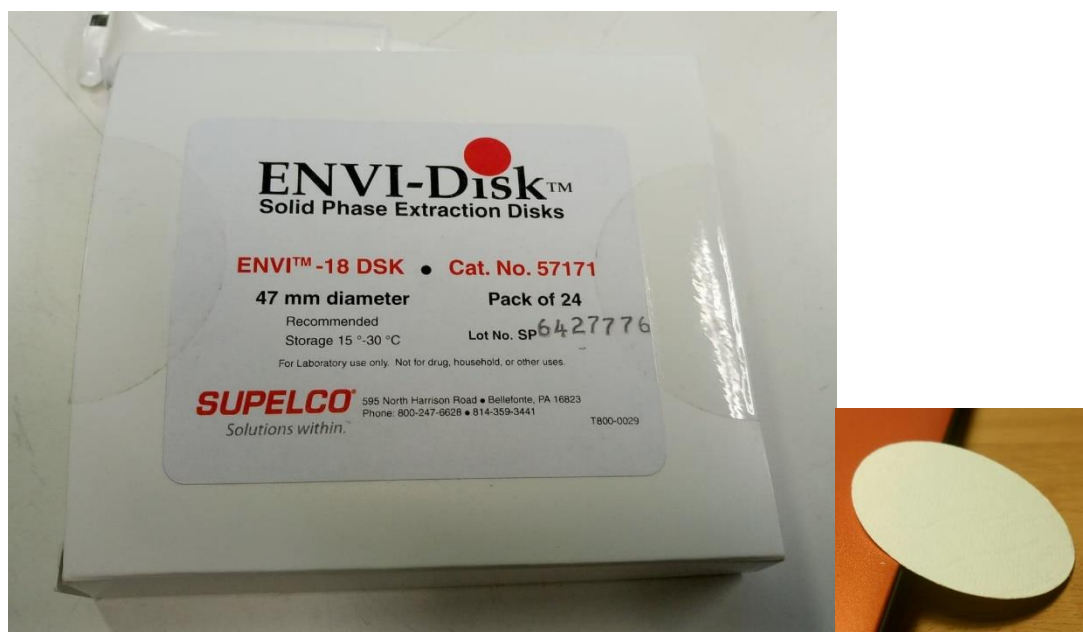
Sen perustella valittiin PTFE eli teflon valmistusmateriaalivaihtoehdoksi vesinäytteenottimien suojakotelotyöhön.

6.1.3 ENVI™-18 Disk

Passiivisella vesinäytteenottimella on yleensä tutkittava ulkofaasi eli vesi ja vastaanottavafaasi eli sorbentti. Kuvassa 15 on nähtävissä sorbenttina ENVI™-18 DSK (ks. liite 1) eli ENVI-kiekkoja on saatavissa SUPELCO-verkkokaupasta tai

Suomessa Sigma-Aldrich Finland/YA-Kemia Oy Helsingistä. (ENVI™-18 DSK SPE Disk 2019.)

Kuvassa 15 on Uumo-hankeen tutkimuksessa käytettäviä ENVI-kiekkoa C18-sidotulla piidioksidilla, paksuus yksi millimetriä ja halkaisija 47 millimetriä. Pakkauksessa on 24 kappaletta ENVI-kiekkoa. (ENVI™-18 DSK SPE Disk 2019.)



Kuva 15. ENVI™-18 DSK kaupallisesti saatavilla ENVI-kiekkoa, Markova M. 27.5.2019

ENVI-kiekkon materiaali on yhteensopiva vesiliuoksien nesteiden tutkimista varten, esimerkiksi juomaveden tai pohjaveden. C-18- ja C-8-piidioksidihiuksilla on paremmat ominaisuudet kuin PTFE-kiekkolla, esimerkiksi se tukkeutuu vähemmän ja toimii suuremmalla veden virtausnopeudella. ENVI-kiekkolla on matala tukkeutumistaipumus, ja niitä voidaan käyttää vedessä, jossa on suuri virtausnopeus. ENVI on Sigma-Aldrich Co. LLC:n tavaramerkki. (ENVI™-18 DSK SPE Disk 2019.)

6.2 Vesinäytteenottimen muotoilu ja suunnittelu

Opinnäytetyössäni toisessa vaiheessa suunniteltiin vesinäytteenottimien kotelo pohjaveden tutkimusta varten. Tämä laite on tarkoitus laskea vesinäyteputkeen, ja sen avulla otetaan pohjavedestä vesinäytteet. Halkaisijaltaan 60 millimetrin putkeen ja ottaa pohjavedestä vesinäytteet passiivisella menetelmällä, eli altistumisajalla kaksi viikkoa tai jopa kuukausi.

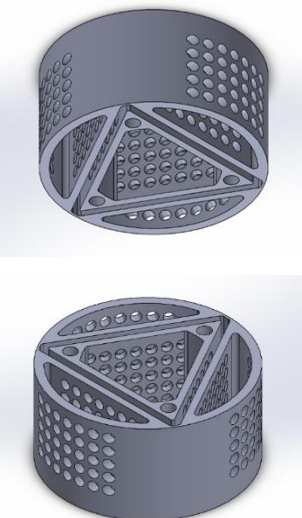

Tavoitteena on rakentaa näyttienottimen kotelo, joka on halkaisijaltaan maksimissaan 57 millimetriä, mihin laitetaan ENVI-kiekkoa halkaisijaltaan 47 millimetriä. Toisena tavoitteena on mahdollisesti valmistaa vesinäytteenotin, johon voidaan laittaa kolme kappaletta ENVI-kiekkoa samalla syvyydellä, eli voidaan saada kerättyä rinnakkaisnäytteet.

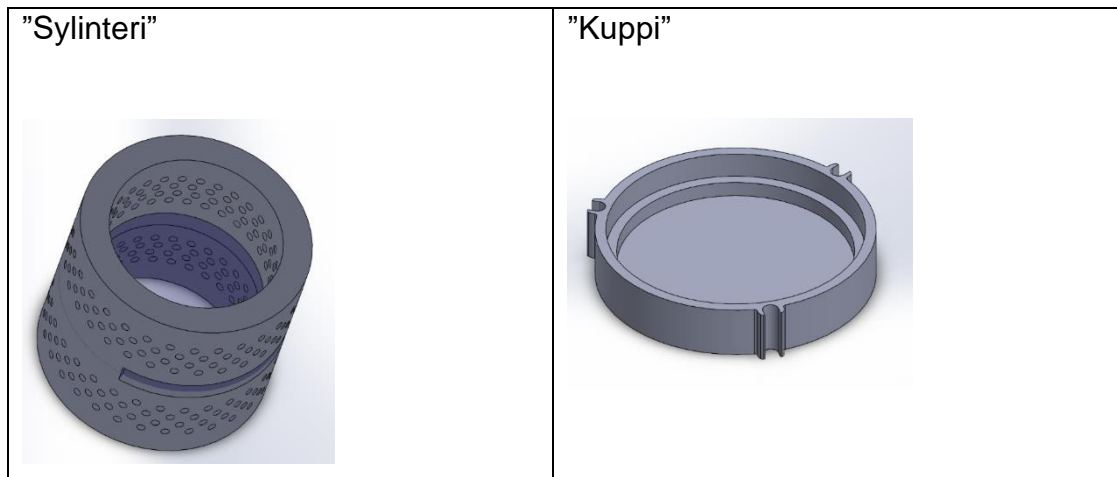
Tehtiin SolidWorks2018-ohjelmalla neljän erimuotoisen näyttienottimen kotelon tekniset piirustukset:

- "Trio"
- "Palkki"
- "Sylinteri"
- "Kuppi"

Taulukossa 6 on nähtävissä kuvat näyttienottimien kotelon muotoilusuunnitelmista. Suunniteltiin malleja, jossa näyttienottimeen saisi yhdelle syvyydelle kolme näyttienottolokeroja ENVI-kiekoille.

Taulukko 6. Näytteenottimien kotelon muotoilusuunnitelmia, Markova M.

<p>"Trio"</p> <p>Kolme kappaletta ENVI-kiekkoa</p> 	<p>"Palkki"</p> <p>Neljä kappaletta ENVI-kiekkoa</p>  <p>Kolme kappaletta ENVI-kiekkoa</p>
--	--



Valmistusmenetelmän osalta on vielä paljon kysymyksiä, koska NC/CAM-koneella voi olla rajoituksia. On pohdittava, millaisella koneella kotelo voidaan valmistaa ja millaiset koneen tekniset ominaisuudet ovat.

Kappale on hankala koneistettava, kun toleranssit ovat oikein pienet, pisteottimien putken halkaisija on 60 millimetriä ja näytteenottimien kotelon maksimihalkaisija on 57 millimetriä, ENVI-kiekon halkaisija on 47 millimetriä. Jyrsivän terän pienen halkaisijan vain kaksi millimetriä voi olla rajoitus urien syvyyden vuoksi.

"Trio" eli kaksiosainen kotelo, kun kaksi osaa laitetaan vastakkain ja kiinnitetään kolmeen kierretankoon ja mutterien avulla. Urat ovat vain kaksi millimetriä leveitä, johon pitää laittaa ENVI-kiekkoa. Kotelon seinäpaksuus on kaksi millimetriä, johon työstetään pieniä reikiä halkaisijaltaan kolme millimetriä veden liikku-
mista varten.

Näytteenottimen "Trio"-mallissa jää kriittisissä kohdissa vahvuus erittäin pieneksi, noin 0,2 millimetriä. Kappale on hankala koneistettava, kun toleranssit ovat oikein pienet, koneistuksessa on vaarana, että työstettävä kappale menee puhki.

Jyrsimen terän ollessa vain noin kaksi millimetriä, sillä ei voi koneistaa syviä uria (yli 50 millimetriä) rikkoutumisvaaran takia. Siksi suunnittelin kaksiosaisen kappaleen. On myös kysymys mahdollisuudesta koneistaa pienellä terällä noin 25 millimetrin syvyyteen.

"Palkki"-malli eli levymallinen näytteenotin on helpoin toteuttaa, mutta tässä on vain kaksi ENVI-kiekkoa samassa tasossa. Ainoastaan limittäin onnistutaan laittamaan kolme kappaletta ENVI-kiekkoa melkein samaan tasoon, mutta ne eivät ole ihan täsmälleen samassa tasossa, vaikka ovat osittain päällekkäin. Mallissa "Palkki" voi olla myös neljä kappaletta ENVI-kiekkoa melkein samalla syvyydellä ± 25 millimetriä.

Malleissa "Sylinteri" ja "Kuppi" voidaan laittaa kolme kappaletta ENVI-kiekkoa kerroksittain, ja niiden välillä oleva kerros on noin 15 millimetriä, jonne pohjavesi liukenee seinän reikien läpi koteloon.

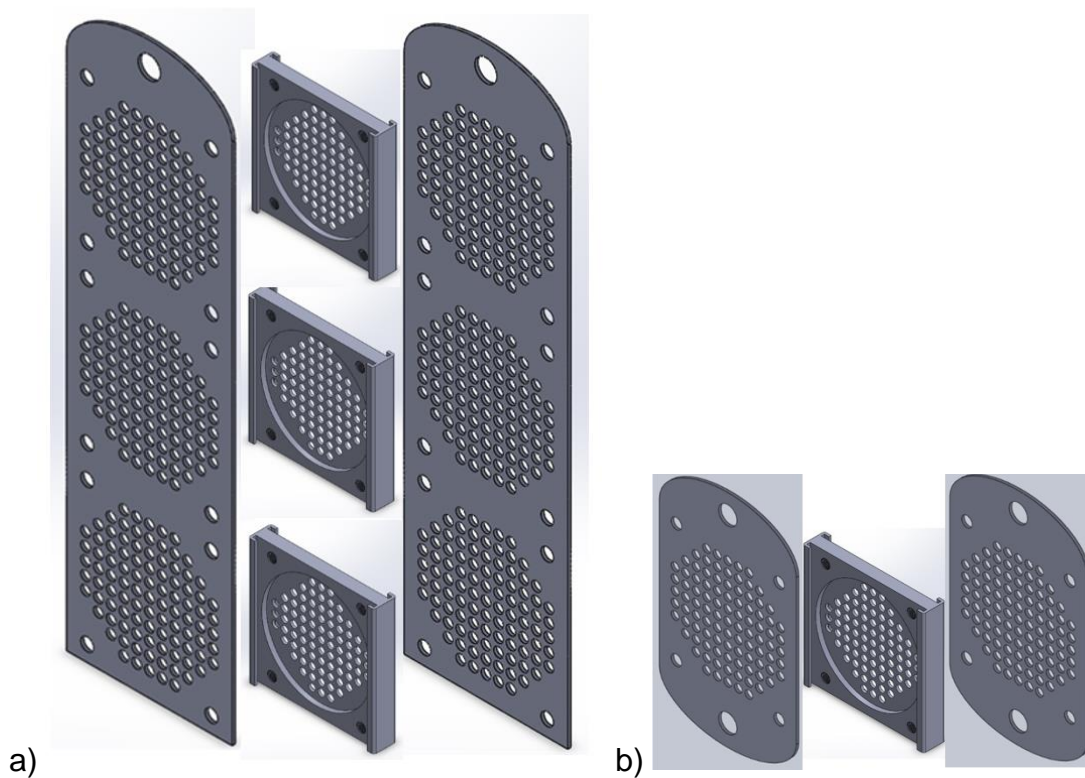
"Palkki"-mallisen kotelon mitat ovat L55 mm x P10 mm x S55 mm eli leveys 55 millimetriä, paksuus 10 millimetriä ja syvyys 55 millimetriä, kun disketissä keskellä on vastakkain kaksi ENVI-kiekkoa. "Kansi"-mittaukset voivat olla erilaiset riippuen tutkimuksen vaatimuksista, esimerkiksi:

L55 mm x P1mm x S180 mm, silloin voidaan laittaa kolme kappaletta "Palkki" eli kolme paria ENVI-kiekkoa.

L55 mm x P1 mm x S 70 mm, silloin voidaan laittaa vain yksi kappale "Palkki", eli vain yksi pari ENVI-kiekkoa.

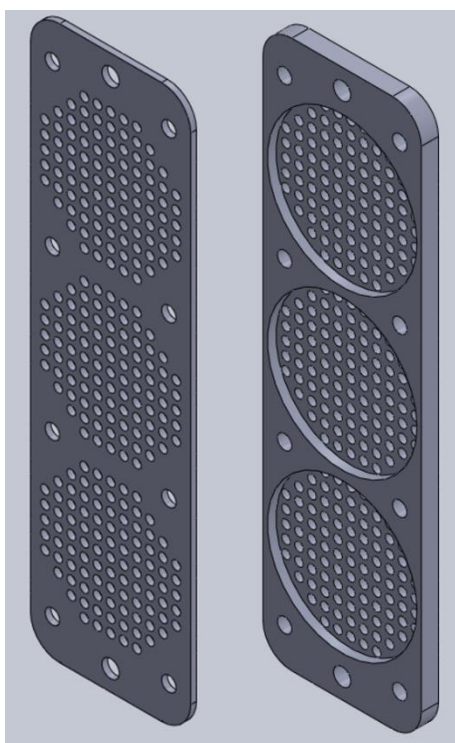
Sitten voidaan kiinnittää niitä toisiinsa kuin "vaunuja junassa" niin paljon, mitä tarvitaan, tutkimuksessa saadaan näytteenottimia erilaisiin syvyyksiin pohjavedessä.

Yhteenvedenä todetaan, millaiset mallit valittiin valmistusta varten. Ensimmäiseksi on "Palkki" eli kaksi-, neljä- tai kuusi- ENVI-kiekkosta kotelo, jossa keskiosassa on kaksi vastakaista ENVI-kiekkoa ja molemmilla puolella on kannet (kuva 16).



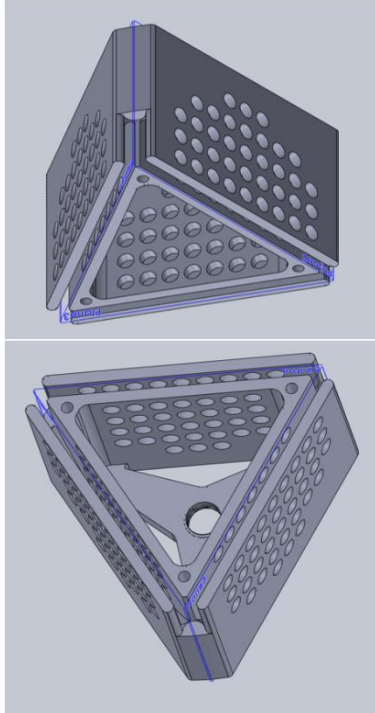
Kuva 16. "Palkki"-malli vesinäytteenottimien kotelon suunnittelusta ja erilaisia vaihtoehtoja: a) kolmelle ENVI-kiekoille, b) yhdelle ENVI-kiekolle. Markova M.

Tavoitteenamme on saada kolme kiekkoa kerralla koteloon, joten sen vuoksi ehdotettiin kotelon pidentämistä kolmelokeroiseksi (kuva 17).



Kuva 17. Näytteenottimien kolmelokeroinen suojakotelo, Markova M.

Toinen valittu malli on "Kolmio" eli kaksiosainen kotelo, kun kaksiosainen "Kolmio" laitetaan vastakkain ja kiinnitetään toisiinsa kierretangon ja mutterien avulla (kuva 18). Tässä mallissa onnistui suunnitella kolmelokeroinen kotelo-malli, jossa on mahdollisuus laittaa sisään kolme ENVI-kiekkoa samalla syvyydellä pohjavedessä ja saada vesinäytteet täsmälleen samasta tasosta.



Kuva 18. "Kolmio"-malli vesinäytteenottimen kotelon suunnittelussa, Markova M.

Valitettavasti "Kolmio"-mallia (ks. liite 2) ei pystytä koneistamaan, koska rako on tosi kapea, vain kaksi millimetriä, ja syvyys suhteellisesti suuri, jopa 25 millimetriä. Vaihtoehtona voidaan tämä malli suunnitella tehtäväksi laserleikatuista levyosista, siitä saadaan kokoonpano-osat, mutta se vaati sidosasia rakentamiseen.

6.3 Työstömenetelmät ja valmistussuunnittelu

Vesinäytteenottimien kotelo voidaan valmistaa ruostumattomasta teräksestä NC/CAM-koneistolla tai laserleikkauksella. Prototyypimalli kannattaa valmistaa 3D-tulostimella.

6.3.1 3D-tulostusmenetelmä

Prototyypimalli näytteenottimien suojakotelosta voidaan valmistaa teflonista tai ruostumattomasta teräksestä 3D-tulostimella. Tämän menetelmän heikompänä puolena on se, että valmistuvat osat voivat olla matalalaatuisia ja heikkoja kestävyydeltään, mutta viime aikoina on tehty paljon innovatiivisia tutkimuksia ja on löydetty ratkaisuja tämän menetelmän valmistukseen liittyviin ongelmiin. 3D-tulostusmenetelmän työstö tunnistettiin standardin ISO/ASTM 52900:2015 mukaan (Riipinen 2018).

Kappaleiden tulostuksen jälkeen tarvittaessa on mahdollisuus tehdä jälkikäsittelyä, kuten lämpökäsittelyä tai kuumapuristusta jäännöshuokoisuuden poistamista varten. Lisäksi on mahdollista tehdä kappaleiden pintojen viimeistelytyöstöä.

3D-tulostusmenetelmät voidaan jaotella seuraavalla tavalla:

Materiaaliruiskutus (engl. *Material Jetting*). Voidaan käyttää tulostuksella monia erilaisia materiaalia, mutta yleensä se on fotopolymeeri ja vaha. Periaatteessa tässä prosessissa tapahtuu ruiskutus sulamateriaalipisaroista.

Sideaineruiskutus (engl. *Binder Jetting*). Käytettävät materiaalit ovat polymeeri, metalli, keraami ja kipsi. Sideaine täytyy sulattaa ja ruiskuttaa liittämään materiaalikerros yhdestä toiseen kerrokseen.

Jauhepetisulatus (PBF engl. *Powder Bed Fusion*). Tätä yleensä käytetään, kun tarvitsee valmistaa kappale metallista tai polymeeristä. Prosessissa tapahtuu syötettävän materiaalijauheen sulatus ja sintraus kerroksittain laserin elektronisuihkun avulla.

Suorakerrostus (DED engl. *Directed Energy Deposition*). Suoriteaan yleensä metallituotteiden tulostamiseen metallilangasta tai metallijauheesta, mutta nykyään vielä tuotteiden mitat ovat epätarkkoja. Aktiivista DED-tekniikan kehitystä on havainnointu viime aikoina.

Materiaalin pursotus (engl. *Material Extrusion*). Tässä menetelmässä suuttimen läpi pursotetaan polymeeriä.

Laminointi (engl. *Sheet Lamination*) on prosessi, jossa liitetään kerroksittain materiaalilevyjä, eli liitetään levyjä toisiinsa liimaamalla.

Laminointivalmistusta käytetään erilaisissa materiaaleissa:

- muoveja, kun prosessi toimii lämpö- tai liima- liittämällä;
- metalleja, kun liittäminen hitsaamalla, ultraäänillä, juottamalla;
- selluloosapohjaisella materiaaleja, kun liitetään liimalla.

Fotopolymeerointi (engl. *Photopolymer Water*). Nestemäinen fotopolymeeri kovetetaan valolla.

Suoratulostus (engl. *Direct Write*). Tässä on kaksi vaihtoehtoa: suoratulostus ruiskuttamalla ja toinen suoratulostus pastalla. (Vihiinen 2015.)

Vuonna 2018 VTT (Valtion tieteellinen tutkimuskeskus eli *Technical Research Centre of Finland*) on tehnyt julkaisun HYBRAM-hankkeen raporttiin 3D-tulostusmenetelmien kehityksestä *Industrialization of hybrid and additive manufacturing – Implementation to Finnish industry (HYBRAM)*. Taulukossa 7 on nähtävissä metalli-3D-tulostusmenetelmien vertailua DED-menetelmän (DED engl. *Directed Energy Deposition eli Suorakerrostus*) ja L-PBF-menetelmän (PBF engl. *Powder Bed Fusion eli Jauhepetisulatus*) välillä. (Riipinen 2018.)

Tekniikalla L-PBF voidaan valmistaa korkeatiheyksiä kappaleita eli tiheyteen 99,5 prosenttiin asti, siis paremman laatuksia kappaleita. L-PBF-tulostusprosessissa kerroksien ainepaksuus on vain 20–50 mikrometriä verrattuna DED-tekniikalla saadaan 250 mikrometriä metallijauhetulostimella ja 3000 mikrometriä metallilankatulostimella. L-PBF-tekniikalla myös tulostusaineiden seinämän paksuus on suurempi tai yhtä suuri kuin 0,1 millimetriä eli paremmalla tarkkuudella, ja DED-tekniikalla seinämän paksuuden arvo on suurempi kuin L-PBF-tekniikalla, eli DED-metallijauhetulostimella seinämän paksuus on suurempi tai yhtä suuri kuin 1 millimetriä, DED-metallilankatulostimella seinämän paksuus on suurempi tai yhtä suuri kuin 1,5 millimetriä. (Taulukko 7.)

Taulukko 7. 3D-matellitulosmenetelmien vertailu (Riipinen 2018)

Ominaisuudet	DED (jauhe)	DED (lanka)	L-PBF
Lämmön lähde	Laser, plasma	Laser, plasma	Laser
Teho, kilovattia	5 kW	Laser 5 kW	1 kW
Raaka-aine	jauhe	lanka	jauhe
Kammion koko, mm ³	200x200x200 – 4000x1000x1000	1100x1400x1400	50x50x80x – 800x400x500
Seinämän paksuus, mm	≥ 1 mm	≥ 1,5 mm	≥ 0,1 mm
Nopeus, cm ³ /h -tyypillisesti	≤ 500, 100 – 200	≤ 500, 100 – 200	Yksi laser 10–25, Moni laser ≤ 100
Kerroksien paksuus, μm	250	3000	20 – 50
Kappaleiden tiheysrakenne	≥ 98 %	≥ 98 %	≥ 99,5 %
Ainekustannukset, euroa per kg	10 – 400	2 – 200	Teräs = 60 Titaniani (Ti64) = 500
Konekustannukset	200 – 500 tuhat euroa	200 – 500 tuhat euroa	164 tuhat euroa - 1,6 miljoona euroa

Nykyaikana lähes kaikilla 3D-tulostimilla on yhteensopiva CAD- ja CAM-ohjelmistojen kanssa ja laaja valikoima valmistusmateriaaleja, kuten metalleja, metalliseosmateriaaleja, jalometalleja, muoveja, komposiittimateriaaleja, keraameja, lasia, biomateriaaleja, puolijohdemateriaaleja sekä johde- ja eristämateriaaleja. 3D-tulostus alkaa ohjelmistojä käyttämällä, esimerkiksi SolidWorks ohjelmointi. Sen jälkeen tulostusvalmistusohjelmistolla 3D-mallipiirustukset muuttuvat konekoodiksi (G-koodi) ”leikkaamalla mallia viipaleiksi”. (Riipinen 2018.)

3D-tulostusprosessien voidaan tarkastella seuraavista näkökulmista:

Ensimmäiseksi tulostuskerroksien paksuuden avulla, eli nykyään sen arvo on minimi viisi mikrometriä eli 5 μm (μm = mikrometriä eli 10⁻⁶ metriä).

Toiseksi tulostusseinämien paksuuden avulla, eli nykyään askelväli on minimi esimerkiksi jauhepetisulatusmenetelmällä vain yksi mikrometriä eli $1 \mu\text{m}$.

Meidän ammattikorkeakoulumme materiaalitekniikan laboratoriossa on 3D- tulostin InVision XT (kuva 19).



Kuva 19. InVision XT Rapid Prototyping Machine eli 3D-tulostin XAMK:n materiaalitekniikan laboratoriossa Mikkelissä, Markova 27.09.2019

InVision XT Rapid Prototyping Machine on 3D-printer (InVision XT Machine... s.a.). Mikkelin materiaalitekniikan laboratoriossa laitetietokannassa nähtävissä 3D-tulostuslaite, sen valmistusvuosi on 2008 Mikpolisin laitetietokannan mukaan (Rapid Prototyping Machine. Model InVision XT 3D printer. 2019). Tämän mallin 3D-tulostimella kammion tila on $300 \text{ mm} \times 185 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$. Pikseleitä on $328 \times 328 \times 606 \text{ dpi}$ (engl. dpi = *dots per inch*, eli pikseliä per neliötuuma). Muut tekniset tiedot ovat: käyttöjännite 200–240 volttia, virta 15 A (A = ampeeri), taajuus 50/60 HZ (HZ = hertsi).

Valitettavasti InVision XT 3D-tulostin ei ole nyt kunnossa, joten minulla ei ollut mahdollisuuksia valmistaa suunniteltavaa näytteenottimien suojakoteloä 3D-tulostimella meidän laboratoriossamme. Tässä tapauksessa kappaleiden valmistuksessa 3D-tulostimella on mahdollista turvautua ulkopuoliseen firmaan, kuten

esimerkiksi Tampereella toimivaan Vossi Group Oy (Markforged 2019). Toisena vaihtoehtona on suunnitteluiden kappaleiden valmistus Grano Oy yrityksessä Mikkelissä (Maailmanluokan 3D-tulostusratkaisut 2019).

Sopivan laadun suojakotelo voidaan valmistaa 3D-metalli- tai komposiittimateriaalista, esimerkiksi Vossi Group Oy yrityksessä (Markforged 2019). Suomalainen yritys oli vuonna 2014 ensimmäinen yritys maailmassa, joka alkoi tehdä 3D-komposiittitulosteita, se tuottaa korkealaatuisia komposiittimateriaalikappaleita riittävällä nopeudella. Seuraavaksi siellä kehitettiin 3D-tulostusmenetelmä vuonna 2017, kun he alkoivat käyttää 3D-metallitulostusta. (Markforged 2019.)

Ruostumattomasta teräksestä AISI 316L (EN 1.4404) 3D-tulostus on nykyään mahdollista tehdä uudella LFS-menetelmällä ja tuottaa laadukkaampia kappaleita melkein ilman jälkikäsittelyä. LFS (engl. *Low Force Stereolithography*) on 3D-tulostusmenetelmä esimerkiksi Formlabs Form 3D -tulostimella. Se on kehitelty viime aikoina SLA eli stereolitografiamenetelmästä. (Formlabs Form-3 3D-tulostin 2019)

6.3.2 NC/CAM-koneistus

Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun materiaalitekniikan laboratoriossa on NC/CAM kolmeakselinen työstökeskus BRIDEPORT VMC 800-22 (kuva 20), jossa on Heidenhain TNC 410 ohjaus. Kara on $8\,000\text{ rpm}$ (engl. *rpm = revolutions per minute*), jossa *rpm* on kierrosnopeus, eli se tarkoittaa 8000 kierrosta minuutissa, myös voisi merkittä $8\,000\text{ r/min}$. Työstöala koordinaatissa $X = 800$ millimetriä, $Y = 500$ millimetriä, $Z = 500$ millimetriä.

Valmistusta varten tarvittiin ensiksi tekniset piirustukset SolidWorks2018 ohjelmalla ja sitten täytyy suunnitella työstöprosessi, käytetään ohjelmoinnissa MasterCam2018:aa. NC/CAM koneiston koodit voidaan löytää oppimateriaalista (NC ohjelman rakenne ja NC koodit s.a). MasterCam2018 ohjelmassa on mahdollista valita työkalut, työstön ja valmistuspinnan laatu. Lisäksi siellä on työkaluesittely ja valmistumisprosessin simulaattori.



Kuva 20. BRIDGEPORT VMC 800-22 -työstökeskus materiaalitekniikan laboratoriossa Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulussa Mikkelissä, Markova M. 27.09.2019

Suunnittelin vesinäytteenottimien suojakotelon valmistamista NC/CAM-koneella, mutta teknisistä syistä eli rajoituksista työkalun valinnassa valmistussuunnitelma on vaihtunut. Lisäksi ratkaisun päätöksessä huomioidaan kustannustehokkaamman menetelmän mahdollisuuksia, kuten esimerkiksi laserleikkausmenetelmä.

6.3.3 Laserleikkausmenetelmä

Laserleikkausmenetelmä on erittäin nopea ja korkealla mittatarkkuudella, eli sillä on jopa 0,1 millimetrin toleranssimittan tarkkuus. Erityisesti se soveltuu ruostumattomille teräksille, kuten haponkestävälle teräkselle, jos sen kappale on ohut eli paksuus on alle 20 millimetriä. Lisäksi on hyödyllistä, että näin valmistetussa kappaleessa ei ole tarvetta muulle koneistukselle.

Laserleikkausmenetelmässä tapahtuu materiaalin sulaminen, koska lasersäde kohdistetaan työstettävän materiaalin pintaan linssin avulla. Kun leikattava materiaali on sulatettu, siihen puhalletaan yleensä typpeä tai happea poistamaan sulatettu metalli.

Kustannukset riippuvat seuraavista tekijöistä: 1) millaista kaasua käytetään; 2) millainen muoto leikattavassa materiaalissa ja 3) kuinka paksu leikattava kappale on.

Laserleikkauksen hyödyt ovat:

Nopea työstö.

Tarkkuus jopa 0,1 millimetriä.

Sopii erinomaisesti ohutlevyille.

Ruostumattomalle ja haponkestävälle teräkselle sekä alumiinille.

Valmistettavalle kappaleelle ei useinkaan tarvita muuta koneistusta, koska työstön pinnanlaatu on usein riittävä.

Usein kustannustehokkain menetelmä.

Kaikkein kustannustehokkain tapa on valmistaa vesinäyteenottimien suojakotelo laserleikattuna kolmesta komponentista, jolloin siihen sisältyy kaksi identtistä kantta ja yksi runko-osa. Näin ollen kappale voidaan valmistaa yhdessä ja samassa paikassa, esimerkiksi Pelaser Oy yrityksessä (Monipuoliset metallintyöstöpalvelut 2019). Samassa paikassa, jossa laserleikkaus tapahtuu, on tiedon mukaan tarvittavat materiaalit hyllytavarana.

Laserleikkauksessa voidaan tehdä lävistettyjä reikiä. Tämän syyn takia tarvitaan kolme erillistä kappaletta, jotka laitetaan kokoonpanossa päällekkäin (kuva 21). Kotelon muoto suunniteltiin uudestaan, ja tässä tapauksessa mitat ovat seuraavat:

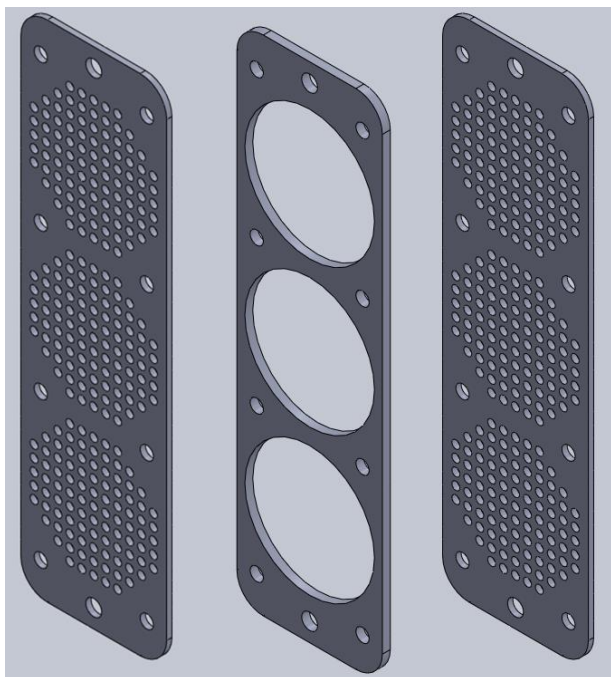
Paksuus keskiosan on kolme millimetriä.

Kansien paksuus on kaksi millimetriä.

Kotelon paksuus kokonaan on seitsemän millimetriä.

Pituus kokonaan on 190 millimetriä.

Tutkimuksen tarpeen mukaan voidaan käyttää joko kolmea, kahta tai yhtä kiekkoa täyttämällä kaikki lokerot tai jättämällä joitain tyhjäksi. UUMO-hankkeelle tarvitaan valmistaa noin viisi kappaletta suojakoteloita.



Kuva 21. "Palkki"-mallin keskiosa ja kaksi kappaletta kansia suunniteltiin laserleikkausta varten, Markova M.

Jälkikoneistusta ei tarvita, kappale on heti valmis käytettäväksi. Vain kiinnitystarpeet täytyy itse lisätä, eli ruuvit, mutterit ja D-sakkelit. Ruuville M4 (M4 tarkoittaa ruuvin halkaisija neljä millimetriä) täytyy työstää reikiä halkaisijaltaan viisi millimetriä. D-sakkelin varten täytyy työstää reikiä halkaisijaltaan kuusi millimetriä.

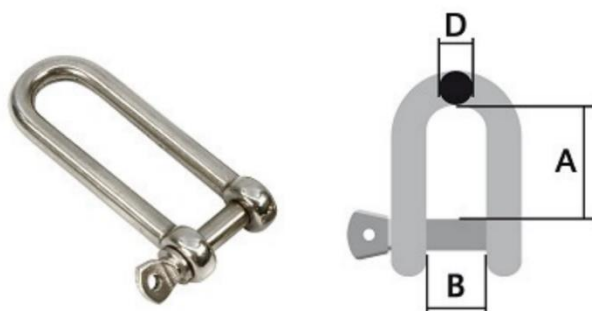
D-sakkeli on samasta materiaalista kuin kaikki muut valmistetut osat eli ruostumatonta haponkestävää terästä A4 eli EN 1.4404 (AISI 316L). D-sakkelit ovat rautakauppatavaraa esimerkiksi seuraavista liikkeistä: Isojoen Konehalli Oy (www.ikh.fi), Euro Motor Center Oy (www.emc24.fi), Motonet Oy (motonet.fi), K-Rauta kauppa (k-rauta.fi). D-sakkelin pitkän M5-mallin muoto on kuvassa 22, ja sen mitat IPS 575 -standardin mukaisesti ovat:

A on 39,5 millimetriä

B on 10 millimetriä

D on 4,5 millimetriä.

(Tuotokuvaus; Tuotekortti Sakkeli D-malli pitkä M5 A4 2019.)



Kuva 22. D-sakkeli M5-malli ruostumattomasta haponkestävästä teräksestä A4 (Tuotekortti Sakkeli D-malli pitkä M5 A4 2019)

Ruuvit ja mutterit ruostumattomasta haponkestävästä teräksestä (AISI 316) tarvitsevat kiinnitykseen kannet ja keskirunko. D-sakkelit tarvitaan liittämään ripustinvaijeri, joiden avulla lasketaan näytteenotin vesiottoputkiin tutkimuskentällä tai nostetaan sen pois tuolta. D-sakkelit käyvät myös näytteenottimien kotelon toisiinsa kiinnittämiseen, jos näytteenottimia täytyy kytkeä useampi peräkkäin. Sen perusteella voidaan saada monta kappaletta vesinäytteitä peräkkäin erilaisilta syvyyksiltä pohjavedestä eli voidaan saada enemmän tutkimusmateriaalia tarpeen mukaan.

6.3.4 Työstömenetelmien vertailu

Työstömenetelmissä on plussia ja miinuksia erilaisista näkökulmista, kuten materiaalin kustannukset, hukkamateriaalin määrä, työstön kustannukset, työstön nopeus, valmistettujen kappaleiden laatu, valmistettujen kappaleiden määrä, ja sen perustella on mahdollisuus tehdä johtopäätöksiä valituissa työstömenetelmissä. Taulukossa 8 esiteltiin suunnitteluista kolmesta menetelmästä heikot ja vahvat puolet.

Taulukko 8. Työstömenetelmän kannattavuus vertailu

3D-tulostus	NC/CAM koneistus	Laserleikkaus
<i>Periaate</i>		
Materiaalin lisäys – menetelmä	Materiaalin poisto – menetelmiä	
<i>Työstön aineet ja aihiot</i>		
Lanka- tai jauhe- materiaali, ruostumaton teräs ja teflon	Harkko ahio, happoteräs, teflon	Levy ahio, happoteräs
<i>Hukkamateriaali</i>		
Ei lainkaan, tai hyvin vähän	Osuus hyvin suuri.	Osuus riippuu reikien määrästä / koosta.

	Voi olla noin 80% kappaleen, esim. "Kolmio" mallissa	Ylimääräisiä hukkappaloja voidaan käyttää johonkin toiseen tuotteeseen.
<i>Nopeus</i>		
Hidas	Nopea, mutta riippuu työstettävän materiaalin määrästä ja laadusta	Erittäin nopea
<i>Kappaleiden määrä</i>		
Soveltuu pientuotantoon yksittäiset kappaleet	Soveltuu sarjatuotantoon	Sopii suurtuotantoon, mahdollista suuret määrät kappaleita
<i>Kustannukset (materiaali ja kappaleita per tunti)</i>		
Ei ole tarkkaa tietoa	Materiaalin / työstö ovat kalliita, kappaleen koosta ja monimutkaisuudesta johtuen	Työ- ja materiaalin kustannukset ovat halvat

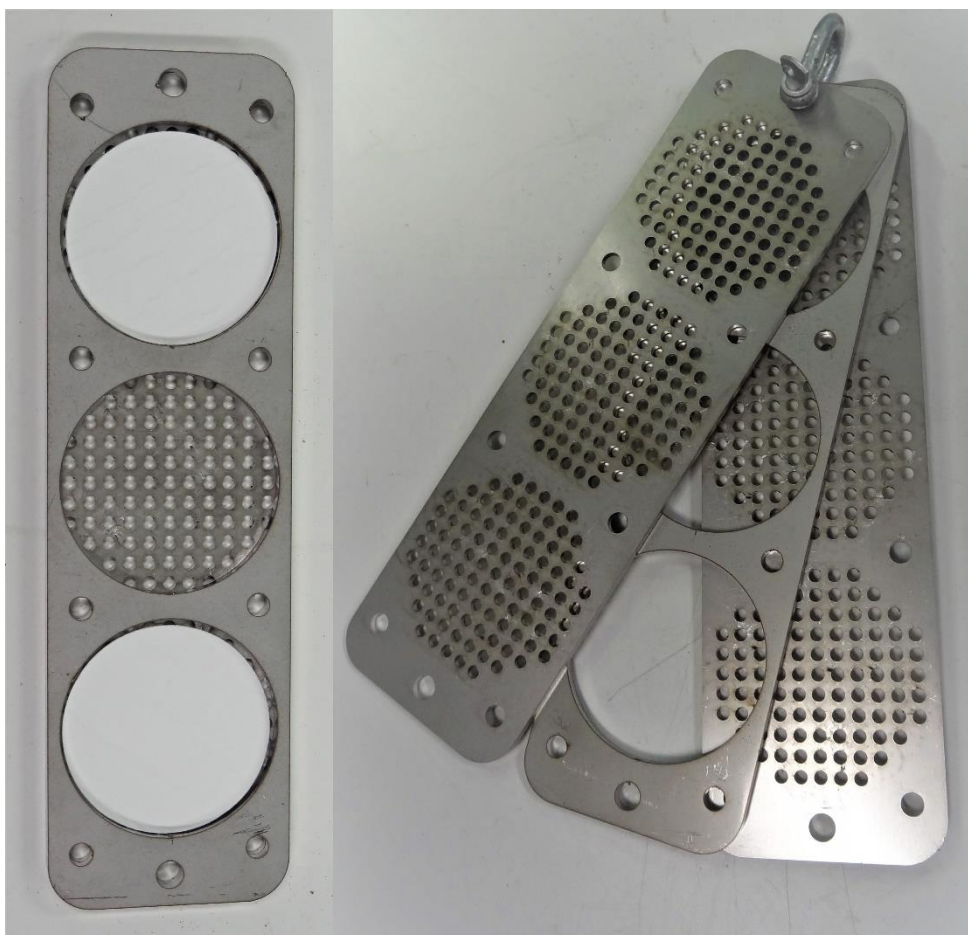
Yhdistämällä kaikki vahvat työstön ominaisuudet, esittelyt taulukossa 8, selvisi, että meidän suunnittelutyössämme lasertyöstö menetelmä on parhain, siis kustannustehokkain, nopea ja mahdollistaa tuotteiden korkean laadun.

7 LASERTYÖSTETYT KAPPALEET

Lasertyöstöllä valmistetut kappaleet on konkreettisesti valmistuneet, ja ne ovat valokuvattuna ja ovat nähtävissä kuvassa 23.

Kuvassa 23 vasemmalla näkyy kansi- ja keskiosa sekä ENVI-kiekkoa ylemmässä ja alemmassa lokerossa, keskellä ei ole kiekkoa. Kuvassa oikealla on lomittain kasattu kotelo, jossa nähtävissä kotelon koko rakenne eli kannet ja keskiosa sekä kiinnityssakkeli. Sakkelin tarkoituksena on kiinnitysruunun liittäminen laitteeseen, jolla laite lasketaan havainnointikaivoon. Laitteen kannet ja keskiosa kasataan M4 (ruuvin halkaisija on neljä millimetriä) haponkestävillä A4 teräksestä ruuvi-mutteri-yhdistelmällä.

Lasertyöstöön tehtiin teknisiä piirustuksia SolidWorks2018 ohjelmalla, ja ne ovat liitteenä: liite 3/1 keskiosan tekninen piirustus ja liite 3/2 kannen tekninen piirustus.



Kuva 23. Lasertyöstetyt vesinäytteenottimen suojakotelon kappaleet, Markova M. 1.11.2019

Näytteenottimia voidaan liittää toisiinsa päällekkäin niin monta kuin tarvitsee tutkimustarpeen mukaan (liite 4). Samasta näytteenottoputkesta voidaan ottaa pohjaveden eri kerroksista näytteitä yhtä aikaa.

Näytteenottimien suojakoteloä täytyy testata kentällä vesiotoksessa tutkimusta varten. Tarvittavaa kalibrointi tehdään yleensä laboratoriossa tunnetun pitoisuuden mukaan vedestä. Kenttä- ja laborioritestausten jälkeen tunnistetaan laitteen heikkoja ominaisuuksia ja etsitään mahdollisuuksia parantaa näytteenottimien muotoilua ja muita teknisiä ominaisuuksia.

Lasertyöstön jälkeen tarvitsee tehdä vielä jälkityöstön pintakäsittely ja täydentää laitteen muita komponentteja tutkimustyötä varten mittauskentällä. Uumo-hankkeen projektipäällikön suunnittelun mukaan valmiit näytteenottimet käynnistetään testausjaksoon kentällä tutkimuspisteessä tammikuussa vuonna 2020.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Kirjallisuustutkimuksessa passiivisesta näytteenottamisesta kerrottiin, että tämän menetelmän avulla voidaan saada tietoa yhdisteiden pitoisuudesta kerroksittain eri syvyyksistä. Ensimmäiseksi passiivisen ottomenetelmän hyötynä on mahdollisuus saada pohjavedestä näyteotot ilman veden sekoittumista ja sitten analysoida laboratoriotuloksia veden laadun kerrostuneisuudesta eli voidaan saada tietoa pohjaveden kerrosten välisistä laatueroista. Toisena hyötynä on mahdollisuus havainnoida pohjavesinäytteistä matalapitoisia yhdisteitä laboratoriossa, koska perinteisessä vesinäytteenottomenetelmässä pumppauksella ei voi määrittää pieniä pitoisuuksia. Kolmanneksi uudella passiivisellä näytteenottomenetelmällä voidaan mitata massavirtaa pohjavedessä kerroksittain.

Perinteisellä menetelmällä tutkittavien vesiotot saadaan vain ottohetkellä ottopisteessä havaintoputkesta. Siihen verrattuna passiivisella menetelmällä voidaan kerätä vesiotot tutkimusta varten pidemmällä ajalla, jopa kuukausien ajan. Silloin on mahdollisuus tutkia suurempia vesimääriä riippuen ajanjaksosta ja havainnoida laboratoriotestauksessa aineiden keskiarvoisia pitoisuuksia, kun pohjavedessä yleensä yhdisteiden pitoisuudet vaihtelevat ajan mukaan.

Tutkittiin kirjallisuudesta, millaisia asioita fysiikalliskemiallisesta prosessista havainnoidaan vesinäytteenotossa. Löydettiin teoreettisten diffuusioprosesseihin ja adsorptioon/absorptioon liittyviä tietoja.

Tehtiin passiivisen näytteenottimien kirjallisuuskatsaus kotimaisista ja kansainvälisistä julkaisuista. Tutkittiin, millaisia passiivisia vesinäytteenottimia markkinoilla nykyään on ja millaisia niiden erot ovat teknisten ominaisuuksien sekä käyttökohteiden perusteella. Lisäksi saatiin tietoa tutkimushankkeita koskevista kysymyksistä. Millaisia vesinäytteenottimia on olemassa ja kuinka kestäviä ne ovat, kun niitä käytetään pohjavedessä.

Laitteen toimivuussäätöolosuhteen perustella valittiin ottimien kotelon materiaaliksi ruostumaton haponkestävä teräs EN 1.4404 (AISI 316L) ja toisena vaihtoehtona PTFE-muovi eli teflon. Materiaali on muuttumaton pitkän ajan pohjaveden otoksessa, kemiallisesti neutraalimateriaali ja kestää kloorifenolia. Kotelon

materiaali ei saa reagoida kloorifenolin kanssa ja siten vääristä testituloksia. Toisin sanoen materiaali ei pitäisi antaa "taustaa" pohjaveden testitulokseen.

Ensisijainneesti toimeksiantajan toiveissa oli näytteenottimien muoto, kun voidaan laittaa kolme ENVI-kiekkoa samalla syvyydellä pohjavesiputkessa. Suunnittelin vesinäytteenottimen kotelo mallinimellä "Kolmio" (ks. kuva18 sivu 51), mutta tästä tulee välttämättömyys ratkaista valmistusprosessi ja suunnitella sopiva valmistusmenetelmä. Ensiksi suunnitelmassani oli NC/CAM-työstö tästä mallista, mutta törmäsin muutamiin vaikeuksiin, kuten siihen, että rajoitus koneen terässä on niin pienet urat, joita ei voi toteuttaa kappaleisiin. "Kolmio"-mallissa tarvitaan erittäin mittatarkka valmistus pienin toleranssein, koska kotelon maksimissan halkaisijan mitta 57 millimetriä ja sinne pitää laittaa kolme ENVI-kiekkoa halkaisijaltaan 47 millimetriä. Toisin sanoen ympyrään halkaisijan 57 millimetriä pitää mahduttaa tasasivuiseen kolmioon, jonka sivut ovat 47 millimetriä. Mietittiin muita työstömenetelmiä tämän mallin valmistuksessa, kuten 3D-tulostusmenetelmää tai laserleikkausmenetelmää erilaisista osista. Loppujen lopuksi tässä mallissa oli liika haittapuolia, ja luovuttiin tästä mallista, se on kallis valmistaa ja sen näytteenoton luultavasti epävarmemmat tulokset.

"Kolmio"-mallin haittoina lienevät epävarmemmat tulokset, koska täsmälleen samalla tasolla olevat näytteenottimen kiekot häiritsevät horisontaalista pohjaveden virtausta. Toisin sanoen "Kolmio"-mallin kiekot asettuvat koteloon siten, että ne estävät veden kosketuksiin pääsyyn toisiinsa kiekkoissa kotelon sisäpuolella eli täydellisesti samalla syvyydellä olevat kolme kiekkoa estävät toisiaan. Siis näytteenotollisesti "Kolmio"-malli ei ole niin luotettava kuin "Palkki"-malli. "Palkki"-mallissa ENVI-kiekot ovat riittävän lähellä toisinaan, eivätkä ne vaikuta toisensa toimintaan ja "Palkki"-mallissa on mahdollistaa hyvin rinnakkaisnäytteet.

Toimeksiantajan toiveista johtuen valittiin muutamasta suunnitellusta mallista nimellä "Palkki" (ks. kuva 21, s. 59) valmistusta varten. Tämä malli on teknisesti helpompi valmistaa laserleikkauksella, ja mahdollista tehdä samasta levymateriaalista kaikki komponentit, lukuun ottamatta kiinnitys komponentteja. Lasertyöstö on hyvin nopea prosessi muihin edellä mainittuihin tekniikoihin verrattuna (ks. taulukko 8, s. 60), myös hukkamateriaalin määrä on pieni, niistä kaikista

syistä johtuu kustannustehokkuus. Tehtiin päätös valmistaa suunniteltuun kotelo lasertyöstöllä. Tarvittaessa siihen voi liittää useampia koteloja yhteen hyvin yksinkertaisesti (liite 4).

Laserleikattujen osien laatu on erinomaista, mutta joissain kohdin on jäänyt sulametallijäämiä, jotka vaativat kevyen hionnan (liite 5). Keskinäinen tarkkuus on hyvä, kappaleet ovat identtisiä, kokoonpanossa reiät asettuvat täsmällisesti, siten kappaleiden kokoonpaneminen on helppoa, koska reiät ovat täsmällisesti samalla kohdalla.

Optimaalinen valmistus viisi kappaletta näytteenottimia onnistui laserleikkausmenetelmällä parhaalla hinta-laatu-aika-suhteella. Laserleikattujen kappaleiden kustannukset yhteensä sisältyvät materiaalin hinta, koneen ja työstöpalvelun kustannukset. Laserleikkausta varten ei tarvinnut erikseen ostaa materiaalia eli haponkestävää teräslevyjä työstöä varten, koska se oli yrityksessä normaalina varastotavarana. Jos valmistetaan NC/CAM koneella materiaalitekniikan laboratoriossa, silloin täytyi itse hoitaa kaikki tarvikkeet työstöä varten, kuten esimerkiksi happoteräs harkkoaihiot mittana noin 200 millimetriä pituudella ja kuusi millimetriä paksuudella jokaiseen ja lisäksi kansiosat 200 millimetriä pituudella ja kaksi tai kolme millimetriä paksuudella (ks. kuva 17 s. 50), eli se täytyy kertoa viidellä kappaleella, siis saadaan viisi kappaletta näytteenottimia. Täytyy ottaa huomioon lisäksi koneen kustannukset, kuten sähkökäyttö, työvoimakäyttö, lisää tarvikkeet. Haittapuolena myös NC/CAM työstömenetelmällä laserleikkausmenetelmään verrattuna on suurempi määrä hukkamateriaalia sorvauksen ja jyrsinnän jälkeen.

Toinen mahdollisuus oli valmistaa ”Palkki”- malli (ks. kuva 21, s. 59) teräksestä tai teflon-materiaalista 3D-tulostusmenetelmällä ulkopuoleisella yrityksellä, mutta tässä tapauksessa kustannukset ovat huomattavasti korkeammat (ks. taulukko 8, s. 60), kuin laserleikkaustekniikalla haponterästä, ja kappaleiden laatu (mittatarkkuus, pintalaatu) on matalampi. Korkeammat kustannukset 3D-tulostusmenetelmällä tässä tapauksessa perustuu materiaalin ja palvelun hinnoista. Nykyään tämän menetelmän hinta-laatu-aika-suhde on merkittävästi huonompi laserleikkaus- tai NC/CAM- menetelmään verrattuna.

Prototyypimalli kannatta valmistaa vain monimutkaisille malleille, kuten esimerkiksi "Kolmio"-malli (ks. kuva 18, s. 51). Silloin voidaan edellisestä valmistuksesta tarkistaa sopivuus suunnitellun malliin, kuten oikeat mitat erilaisien osien yhdistelyissä ja sopivuus laittaa sisälle ENVI-kiekot, ja voidaan tarkistaa myös, miten kotelo toimii mittauskentällä. Mutta kun valitsimme ihan yksinkertainen malli "Palkki", mikä on ihan sopiva käyttää pohjaveden näytteenotossa, silloin ei tarvitse tehdä prototyypimallia 3D-tulostimella, ja kannata suoraan valmistaa laserleikkauksella. Prototyypimallin valmistus ennen oikea mallin koneistusta (jos valitettu malli on ihan yksinkertainen malli "Palkki") ei vaikuta tuotteiden lopputuloksen laatuun.

Prototyypimallin valmistus tarvitsee lisää aikaa projektiin, eli tarvitse huomioida projektin suunnitellussa noin kuukausi aikaa enemmän ennakkotyötä varten. Siinä ajassa voidaan testata prototyypimallin toimivuus. Prototyypimalli kannatta valmistaa, kun lopputuote on hyvin kallis ja monimutkainen. Silloin voidaan tehdä sopivia korjauksia projektin aikana.

LÄHTEET

Ahkola, H. 2018a. Passiivi-kehitetään passiivinäytteenottoa pilaantuneiden pohjavesialueiden tutkimisessa ja seurannassa. Suomen Ympäristökeskus (SYKE). WWW-dokumentti. Päivitetty 29.3.2019. Saatavissa: [https://www.maaperakuntoon.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Uutiset/PASSIIVI_hankkeessa_kehitaan_passiivin\(46430\)](https://www.maaperakuntoon.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Uutiset/PASSIIVI_hankkeessa_kehitaan_passiivin(46430)) [viitattu 2.10.2019].

Ahkola, H. 2018b. Passiivinäytteenotto pilaantuneiden pohjavesialueiden tutkimisessa ja seurannassa. Suomen ympäristökeskus (SYKE). Julkaisu 2.10.2018. PP-esitys. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.maaperakuntoon.fi/download/noname/%7B43A10276-CA55-48E9-A7CE-B674E0336212%7D/140549> [viitattu 30.10.2019].

Alen, R. 2009. Kokoelma orgaanisia yhdisteitä. Ominaisuudet ja käyttökohteet. Helsinki: Raimo Alen ja Consalen Consulting.

Amato, E.D., Covaci, A., Town, R.M., Hereijgers, J., Bellekens, B., Giacometti, V., Breugelmans, T., Weyn, M., Dardenne, F., Bervoets & L., Blust, R. 2018. A novel active-passive sampling approach for measuring time-averaged concentrations of pollutants in water. *Chemosphere* 209, 363–372. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351831155X?via%3Dihub> [viitattu 21.11.2019].

CHEMCATCHER® components s.a. Passive water sampling. T.E Laboratories LTD. Loughmartin Business Park. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://chemcatcher.ie/> [viitattu 22.02.2019].

CHROMABOND® C18. C18f (f = fast flow), Octadecyl modified silica phase for SPE. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.mn-net.com/SPEstart/SPEphases/SPERPphases/CHROMABOND C18C18f/tabid/4524/language/en-US/Default.aspx> [viitattu 18.10.2019].

CityChlor. 2013. Groundwater quality measurement with passive samplers – Code of best practices. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://rwsenvironment.eu/publish/pages/126583/groundwater_quality_measurement_with_passive_samplers.pdf [viitattu 25.10.2019].

DIN EN ISO 1183-1:2019. Techstreet™ Store. Corrected version 2019-05. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://www.techstreet.com/standards/din-en-iso-1183-1?product_id=2083410 [viitattu 28.10.2019].

ENVI™-18 DSK SPE Disk. 2019. Merck. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/57171?lang=fi®ion=FI> [viitattu 15.02.2019].

Euroopan aluekehitysrahaston (EAKR) rahoittaman hankkeen kuvaus. 2014. Vipuvoima EU:lta 2014 – 2020. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.eura2014.fi/rrtiepa/projekti.php?projektkoodi=A73396> [viitattu 4.09.2019].

Formlabs Form-3 3D-tulostin. 2019. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.3d-tulostus.fi/Formlabs-Form-3> [viitattu 19.10.2019].

Hautala, M., Peltonen, H. 2009. Insinöörin (AMK) fysiikka. Osa I. Lahden Teho-Opetus Oy. 9. painos. Saarijärven OFFSET OY. ISBN 978-952-5191-20-2. Saarijärven OFFSET Oy, 204–207.

Heitto, A. 2018. Hiukkasen sisäisen diffuusion mallintamisesta. Pro Gradu -tutkielma. Itä-Suomen yliopisto. Fysiikan koulutusohjelma. PDF-dokumentti. Saatavissa: http://epublications.uef.fi/pub/urn_nbn_fi_uef-20180188/urn_nbn_fi_uef-20180188.pdf [viitattu 17.10.2019].

International Standard ISO 1183-1. 2004. Plastics — Methods for determining the density of non-cellular plastics — Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.abhayat.com/Download/Standard/ISO1183-174.pdf> [viitattu 28.10.2019].

InVision XT Machine (3D Modeler made in USA) s.a. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.3dsystems.com/> [viitattu 14.10.2019].

Juvonen, J. & Gustafsson, J. 2015. Ohje pohjaveden määrällisen ja kemiallisen tilan luokitteluun – päivitetyt arviointiperusteet. Suomen ympäristökeskus ja Ympäristöministeriö. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.ymparisto.fi/fi-FI> [viitattu 20.10.2019].

Kettunen, H. 2016. Silikonikumisen passiivisen näytteenottimen käyttö PAH-yhdisteiden monitorointiin pohjavedestä: Veden ja ilman monitorointi ympäristön tilan turvaamiseksi Etelä-Savossa (VIM). Mikkelin ammattikorkeakoulu. Ympäristötekniikan ko. Opinnäytetyö. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.theseus.fi/handle/10024/111323> [viitattu 3.01.2019].

Kinnunen, T. (toim.). 2005. Pohjavesitutkimusopas. Käytännön ohjeita. Suomen Vesiyhdistys ry. ISBN 952-9606-73-7, ISSN 0782-9612. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.vesiyhdistys.fi/pdf/Pohjavesiopas.pdf> [viitattu 10.01.2019].

Laine K. 2013. Vesiliukoisuus ja jakautumiskerroin. Kirjassa: Farmaseuttisen kemian perusteet. 1. painos, Farmasian opiskelijayhdistys Fortis ry, Kuopio. WWW-dokumentti. Saatavissa: https://www.uef.fi/documents/415160/1873639/kirjankappale_lupasivu.pdf/08c4b759-4d7d-4e4b-b444-5700f7390871 [viitattu 25.3.2019].

Maailmanluokan 3D-tulostusratkaisut. 2019. GRANO. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.grano.fi/palvelut/painopalvelut/3d-tulostus> [viitattu 9.10.2019].

Markforged. 3D-metalli- ja komposiittitulostimet. 2019. © VOSSI Group Oy, Tampere, FINLAND. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.vossi.fi/valmistajat/markforged/> [viitattu 9.10.2019].

Mikkonen, A. 2018a. Luontaiset mikrobit syövät puunsuojakemikaalit pohjavedestä. Jyväskylän yliopisto. Päivitetty 5.2018. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.jyu.fi/ajankohtaista/arkisto/2018/05/tiedote-2018-05-02-08-51-14-889393> [viitattu 23.10.2019].

Mikkonen, A., Ylärinta, K., Tirola, M., Dutra, L., Salmi, P., Romantshuk, M., Ikkäheimo, J. & Sinkkonen, A. 2018b. Successful aerobic bioremediation of groundwater contaminated with higher chlorinated phenols by indigenous degrader bacteria. *Water Research*, Volume 138. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004313541830229X> [viitattu 23.10.2019].

Monipuoliset metallintyöstöpalvelut. 2019. Pelaser Oy. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://pelaser.fi/palvelut/#LASERLEIKKAUS> [viitattu 10.10.2019].

NC ohjelman rakenne ja NC koodit s.a. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/nctekniikka/NCkoodit.html> [viitattu 31.10.2019].

Plastic Properties Table s.a. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.curbellplastics.com/Research-Solutions/Plastic-Properties> [viitattu 25.05.2019].

Pohjaveden laatu. 2019. Suomen ympäristökeskus SYKE. WWW-dokumentti. Päivitetty 12.6.2019. Saatavissa: https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Pohjavesien_tila/Pohjaveden_laatu [viitattu 19.10.2019].

Pohjavesialueet – Etelä-Savo. Pohjavesialueiden uudelleen luokittelu ja rajausten tarkistaminen. 2019. Etelä-Savon ELY-keskus. WWW-dokumentti. Päivitetty 16.8.2019. Saatavissa: [https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesiensuojelu/Pohjaveden_suojelu/Pohjavesialueet/Pohjavesialueet_EtelaSavo\(11432\)](https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi/Vesiensuojelu/Pohjaveden_suojelu/Pohjavesialueet/Pohjavesialueet_EtelaSavo(11432)) [viitattu 19.10.2019].

Polyeteeni – PE s.a. PipeLife Finland Oy. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.pipelife.fi/fi/materiaalipankki/raaka-aineet/polyeteeni.php> [viitattu 28.10.2019].

Polytetrafluoretyleeni PTFE. Tuoteopas. 2019. Tekniset ominaisuudet, työstömenetelmät, työstöarvot. Vink Finland Oy. Muovitetopankki. WWW-dokumentti. Saatavissa: https://www.vink.fi/muovitetopankki/ptfe_muovi [viitattu 31.10.2019].

PTFE:n erityisominaisuudet ja valikoima s.a. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.aikolon.fi/tuotteet/erikoismuovit/ptfe> [viitattu 22.10.2019].

PTFE-esite. 2019. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://fluorotech.fi/files/mittakuvat/PTFE_esite.pdf [viitattu 22.10.2019].

Rapid Prototyping Machine. Model InVision XT 3D printer. 2019. Mikpolis Oy. Materiaalitekniikka, laitetietokanta. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://www.mikpolis.fi/vtk/capability.php?id=160&language=en> [viitattu 10.09.2019].

Riipinen, T., Kujanpää, V., Komi, E., Kilpeläinen, P., Savolainen, M., Puukko, P., Vihinen, J., Coatanea, E. & Mokhtarian, H. 2018. Industrialization of hybrid and additive manufacturing - Implementation to Finnish industry (HYBRAM). *VTT Research Report*, no. VTT-R-06411-18, VTT Technical Research Centre

of Finland. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/332158392_Industrialization_of_hybrid_and_additive_manufacturing_-_Implementation_to_Finnish_industry_HYBRAM [viitattu 12.10.2019].

Ruostumaton teräs eri teollisuudenaloilla. 2019. Outokumpu. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.outokumpu.com/fi-fi> [viitattu 19.09.2019].

Sippola, E. 2015. Adsorptiomoduulin kehitys ja valmistus energiatekniikan sovelluksia varten. Tampereen teknillinen yliopisto. Materiaalitekniikan koulutusohjelma. Diplomityö. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://dspace.cc.tut.fi/dpub/bitstream/handle/123456789/23647/Sippola.pdf?sequence=3&isAllowed=y> [viitattu 22.01.2019].

Solubiologia. Termejä. 2019. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/termeja/> [viitattu 1.11.2019].

SORBICELL CAN. 2011. A novel patented technology for passive sampling of metals and nutrients from water. Product sheet AP.12.72.03.E. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.eijkelkamp.com/files/media/downloads/ap-127203esorbicellcan.pdf> [viitattu 30.10.2019].

Sorbisense™ s.a. Eurofins. Patenteret metode til vanderprovetagning. Päivitetty 30.10.2019. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.eurofins.dk/miljoe/vores-ydelser/sorbisense/> [viitattu 11.11.2019].

Sorbisens™ Groundwater monitoring. 2018. Eurofins. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://cdnmedia.eurofins.com/european-east/media/2304382/sorbisense-groundwater-monitoring_2018_e-format.pdf [viitattu 10.09.2019]

SPE Cartridges, CHROMABOND® C18EC. 2019. Sorbtech, Sorbent Technologies, Inc. USA. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sorbtech.com/chromatography/columns-cartridges/spe-cartridges/macherey-nagel/c18ec-endcapped/> [viitattu 30.03.2019].

SPS-Käsikirja 147-2. 2011. Veden laatu. Osa 2: Vesikemialliset menetelmät. Orgaaninen kemia. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. SYKE Suomen ympäristö keskus. Helsinki. Saatavissa myös: <https://sales.sfs.fi/> [viitattu 20.10.2019].

Talja, A., Törnqvist, J., Kivikoski, H., Carpen, L., Nippala, E. & Manninen, M. (toim.). 2006. Ruostumaton teräs maa- ja vesirakentamisessa. VTT Working papers 65. Projektinnumero 1075. Espoo. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/inf/pdf/workingpapers/2006/W65.pdf> [viitattu 23.10.2019].

Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy. 2019. VTT 3DMetalprint. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.vtt.fi/palvelut/%C3%A4lyk%C3%A4s-teollisuus/tulevaisuuden-tehdas/valmistusmenetelm%C3%A4t/3d-tulostus> [viitattu 14.10.2019].

Terässtandardit. 2019. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry. METSTA SFS 2019/08. PDF-dokumentti. saatavissa: https://www.sfs.fi/files/1483/Teraskirjanen_A5_2019-08_web.pdf [viitattu 22.10.2019].

The iFlux sampling. Investigating & managing over 25,000 contaminated sites in Finland. 2019. Posted on Monday 08 April 2019. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.ifluxsampling.com/Default.aspx?ActiveID=32&Culture=en-GB&ListItemID=58> [viitattu 30.10.2019].

The iFLUX technology. How does flux sampling of groundwater contamination work? 2019. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.ifluxsampling.com/en-GB/iflux-technology-30/> [viitattu 12.02.2019].

Tuotekortti Sakkeli D-malli pitkä M5 A4. 2019. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://www.ikh.fi/PDFs/product8075_0496.pdf [viitattu 10.10.2019].

Tuotokuvaus Sakkeli D-malli pitkä M5 A4. 2019. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.ikh.fi/fi/sakkeli-d-malli-pitka-m5-a4-2kpl-ip575> [viitattu 10.10.2019].

Työstöarvot ja ominaisuudet PTFE materiaalista. 2019. Vink Finland Oy. WWW-dokumentti. Saatavissa: https://www.vink.fi/ptfe_muovi [viitattu 20.04.2019].

UUMO - Uudet innovatiiviset menetelmät pohjavesien laadun monitorointiin – hanke. 2018. Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.xamk.fi/tutkimus-ja-kehitys/uusia-menetelmia-pohjaveden-laadun-monitorointiin-uumo/> [viitattu 10.01.2019].

Vihinen, J. 3D-tulostustekniikat. 2015. Tampereen teknillinen yliopisto. PDF-dokumentti. Saatavissa: https://www.vtt.fi/files/services/mav/3D%20tulostustekniikat_Vihinen.pdf [viitattu 20.10.2019].

Vrana, B., Mills, G.A., Allan, I.J., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G. & Greenwood, R. 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, No. 10, 2005. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165993605001743> [viitattu 1.11.2019].

Xinying, G., Ke L., Chenlu, W., Lei, W. & Hongwen, S. 2018. Passive sampling for monitoring polar organic pollutants in water by three typical samplers. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 17 (2018) 23-33. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214158817300727> [viitattu 1.11.2019].

Ympäristönsuojelulain 527/2014 §136:n mukainen päätös pilaantuneen maaperän puhdistamiseksi tehdystä ilmoituksesta. 14.12.2018. Dnro ESAELY/189/2017. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B3A768458-B8DC-415D-B5E3-2EEB61FBB79A%7D/142268> [viitattu 20.10.2019].

KUVALUETTELO

Kuva 1. Adsorptio- ja desorptioprosessien kuvaus (Sippola 2015).....	17
Kuva 2. Passiiviset näytteenottimet toimivat kineettisessä tai tasapainotilassa (Vrana ym. 2005).....	18
Kuva 3. Sorbentin faasit C18- tai C8- sidotuilla piidioksidilla SiO ₂ a) ja niiden ominaisuudet b) (CHEMCATCHER® components s.a).....	24
Kuva 4. Chemcatcher näytteenottimen komponentit (CHEMCATCHER® components s.a).....	25
Kuva 5. IFlux näytteenottimet (The iFLUX technology s.a).....	26
Kuva 6. IFlux-näytteenottimien moduuliyhdisteet (The iFLUX technology s.a)	26
Kuva 7. SorbiCell-näytteenotin (SORBICELL CAN 2011)	28
Kuva 8. SorbiCell- näytteenottimen asennus halkaisijaltaan 50 millimetriä kaivoon (Sorbisens™ Groundwater monitoring 2018)	30
Kuva 9. Vesinäytteenotin Chromabond piidioksidin sorbentti sisältyen (SPE Cartridges, CHROMABOND® C18EC 2019)	31
Kuva 10. Riippuvuus arvoista K _{ow} yhdisteiden pitoisuudesta ajan funktiona, vesiliukoisuussysteemissä (Kettunen 2016, 20)	36
Kuva 11. Valittujen passiivisten näytteenottolaitteiden näytteistä otettujen orgaanisten yhdisteiden tyypillinen hydrofobisuusalue (Vrana ym. 2005)	36
Kuva 12. Passiivisten näytteenottimien kokoonpanokuvat: a) Chemcatcher; b) POCIS; c) DGT (Xinying ym. 2018).....	37
Kuva 13. Ruostumattomat perusteräkset (austeniittiset) ja ominaisuuksien vaihtelu seosaineiden koostumuksen mukaan (Ruostumaton teräs eri teollisuudenaloilla 2019)	42
Kuva 14. Veden imeytyminen muoviin 24 tuntia upotuksen jälkeen (Plastic Properties Table s.a)	43
Kuva 15. ENVI™-18 DSK kaupallisesti saatavilla ENVI-kiekkoa, Markova M. 27.5.2019	46
Kuva 16. "Palkki"-malli vesinäytteenottimien kotelon suunnittelusta ja erilaisia vaihtoehtoja: a) kolmelle ENVI-kiekoille, b) yhdelle ENVI-kiekolle. Markova M.	50
Kuva 17. Näytteenottimien kolmelokeroinen suojakotelo, Markova M.....	50
Kuva 18. "Kolmio"-malli vesinäytteenottimen kotelon suunnittelussa, Markova M.	51

Kuva 19. InVision XT Rapid Prototyping Machine eli 3D-tulostin XAMK:n materiaalitekniikan laboratoriossa Mikkelissä, Markova 27.09.2019	55
Kuva 20. BRIDGEPORT VMC 800-22 -työstökeskus materiaalitekniikan laboratoriossa Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulussa Mikkelissä, Markova M. 27.09.2019	57
Kuva 21. "Palkki"-mallin keskiosa ja kaksi kappaletta kansia suunniteltiin laserleikkausta varten, Markova M.	59
Kuva 22. D-sakkeli M5-malli ruostumattomasta haponkestävästä teräksestä A4 (Tuotekortti Sakkeli D-malli pitkä M5 A4 2019)	60
Kuva 23. Lasertyöstetyt vesinäytteenottimen suojakotelon kappaleet, Markova M. 1.11.2019	62
Kuva 24. ENVI™-Disk eli ENVI-kiekkko ja komponentit. Tuotteiden spesifikaatiot (ENVI™-18 DSK SPE Disk 2019)	75
Kuva 25. Tekninen piirustus "Kolmio"-mallista SolidWorks2018 ohjelmalla, Markova M.....	76
Kuva 26. Tekninen piirustus Keskiosa "Palkki"-mallista SolidWorks2018 ohjelmalla, Markova M.....	77
Kuva 27. Tekninen piirustus Kansi "Palkki"-mallista SolidWorks2018 ohjelmalla, Markova M.....	78
Kuva 28. Näytteenottimia yhdistettynä, Markova M. 15.11.2019.....	79
Kuva 29. Valmistetut kappaleet: a) ja b) ilman pintakäsittelyä, jossa nähdään sulametallijäämiä; c) hionnan jälkeen kiiltävä kappale päällimmäisenä. Markova M. 15.11.2019.....	80

TAULUKKOLUETTELO

Taulukko 1. Kloorifenoliyhdisteet ja niiden ominaisuudet (Alen 2009, 199–204)	21
Taulukko 2. Jakautumiskertoimet logaritmisella asteikolla ja yhdisteiden jakautumisen vesi- tai orgaaniseen faasiin (Laine 2013).....	35
Taulukko 3. Ruostumattomia teräslajeja, luokitus ja kemiallinen koostumus (Ruostumaton teräs eri teollisuudenaloilla 2019).....	40
Taulukko 4. PTFE:n tekniset ominaisuudet (PTFE:n erityisominaisuudet ja valikoima s.a)	44
Taulukko 5. Työstöarvot PTFE-materiaalista (Polytetrafluoretyleeni PTFE 2019)	45
Taulukko 6. Näytteenottimien kotelon muotoilusuunnitelmia, Markova M.	47
Taulukko 7. 3D-matellitulosmenetelmien vertailu (Riipinen 2018)	54
Taulukko 8. Työstömenetelmän kannattavuus vertailu.....	60

ENVI™- DISK tekniset tiedot

(<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/57171?lang=fi®ion=FI>)

ENVI-Disk™ Extraction Disks and Accessories for Solid Phase Extraction

Product Specification

ENVI-18 DSK and ENVI-8 DSK Disks

- Faster flow rates
- Less clogging
- Less expensive than Teflon® disks

ENVI™-18 DSK disks (with C18 bonded silica), and ENVI-8 DSK disks (with C8) both have a porous, glass fiber matrix containing the surface-modified silica. They can be used for extracting organic contaminants, including PAHs, PCBs, pesticides, herbicides, and phthalates, from large volumes of water (one liter or more). The glass fiber matrix provides a high flow rate with less chance of clogging from particles.

The ENVI-Disk™ matrix is thick and rigid, trapping particles at various levels throughout the filter. By comparison, disks with a Teflon membrane are thinner, less rigid, and wrinkle easily. They tend to plug more quickly if particles are present in the sample.

ENVI-18 DSK and ENVI-8 DSK disks meet specifications for the following US EPA methods:

- 506 Phthalates
- 525.1 Semivolatile organics
- 549.1 Paraquat and diquat
- 550.1 Polycyclic aromatic hydrocarbons

ENVI-8 DSK disks are available in a 47mm diameter size. ENVI-18 DSK disks are available in both 47mm and 90mm diameters.



994-0256

Ordering Information:

Description	Cat. No.
ENVI-18 DSK SPE Disks (C18 bonded phase)	
90mm, pk. of 12	57170-U
47mm, pk. of 24	57171
ENVI-8 DSK SPE Disks (C8 bonded phase)	
47mm, pk. of 24	57172

ENVI-Disk Clamp



996-0280

The ENVI-Disk Clamp is for use with standard glass filtration apparatus (47mm or 90mm) to create a better seal for eliminating leaks when using SPE extraction disks or filtering HPLC mobile phase solvents.

This easy-to-use clamping system should be used only with a filtration glassware funnel base that has a removable filtration stage, such as Supelco Mobile Phase Filtration Apparatus 1 or 2, or our funnel base. It cannot be used with a permanent fritted glass filtration stage or stainless steel holder screen.

Ordering Information:

Description	Cat. No.
47mm Filter Clamp Assembly	57260-U
Replacement Teflon Stage, pk. of 1	57261
90mm Filter Clamp Assembly	57262
Replacement Teflon Stage, pk. of 1	57263
Supelco™ Mobile Phase Filtration Apparatus	
Apparatus 1	58061
Apparatus 2	58062-U
Funnel Base and Stopper for Apparatus 1	58064
Tapered Funnel Base for Apparatus 2	58068



996-0059

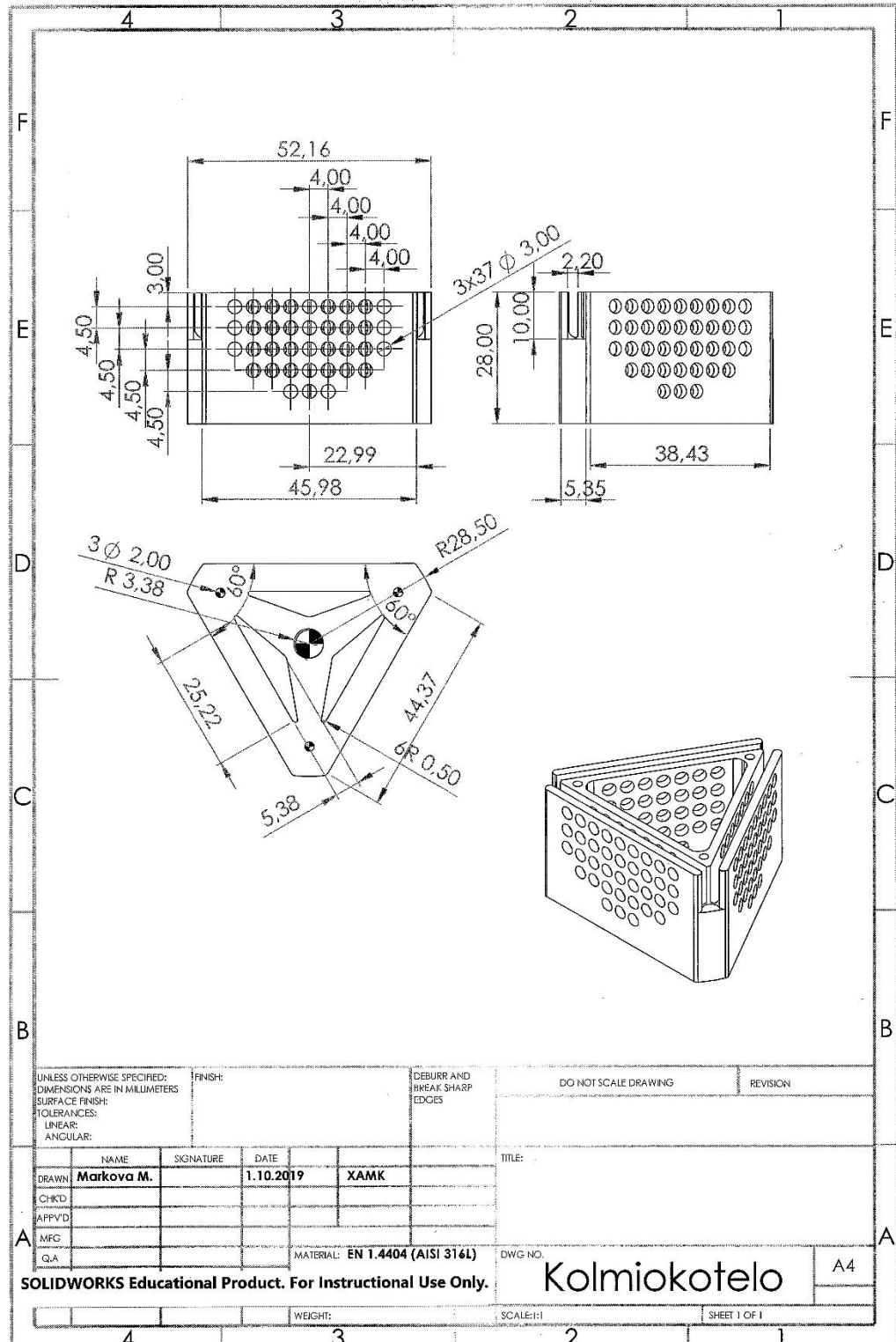
SUPELCO

T4941088

©1998 Sigma-Aldrich Co.

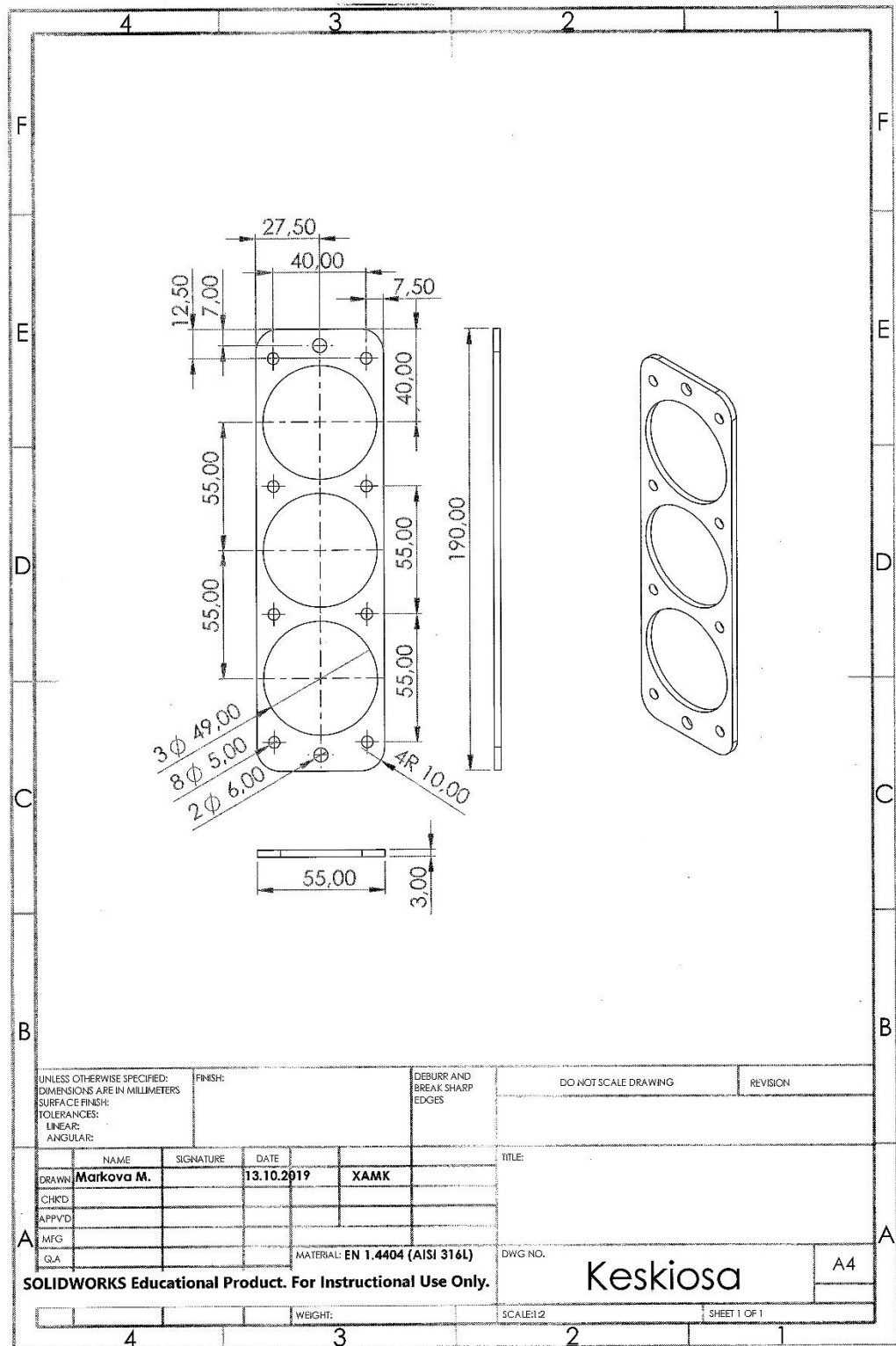
Kuva 24. ENVI™-Disk eli ENVI-kiekko ja komponentit. Tuotteiden spesifikaatiot (ENVI™-18 DSK SPE Disk 2019)

Tekninen piirustus, malli "Kolmio"



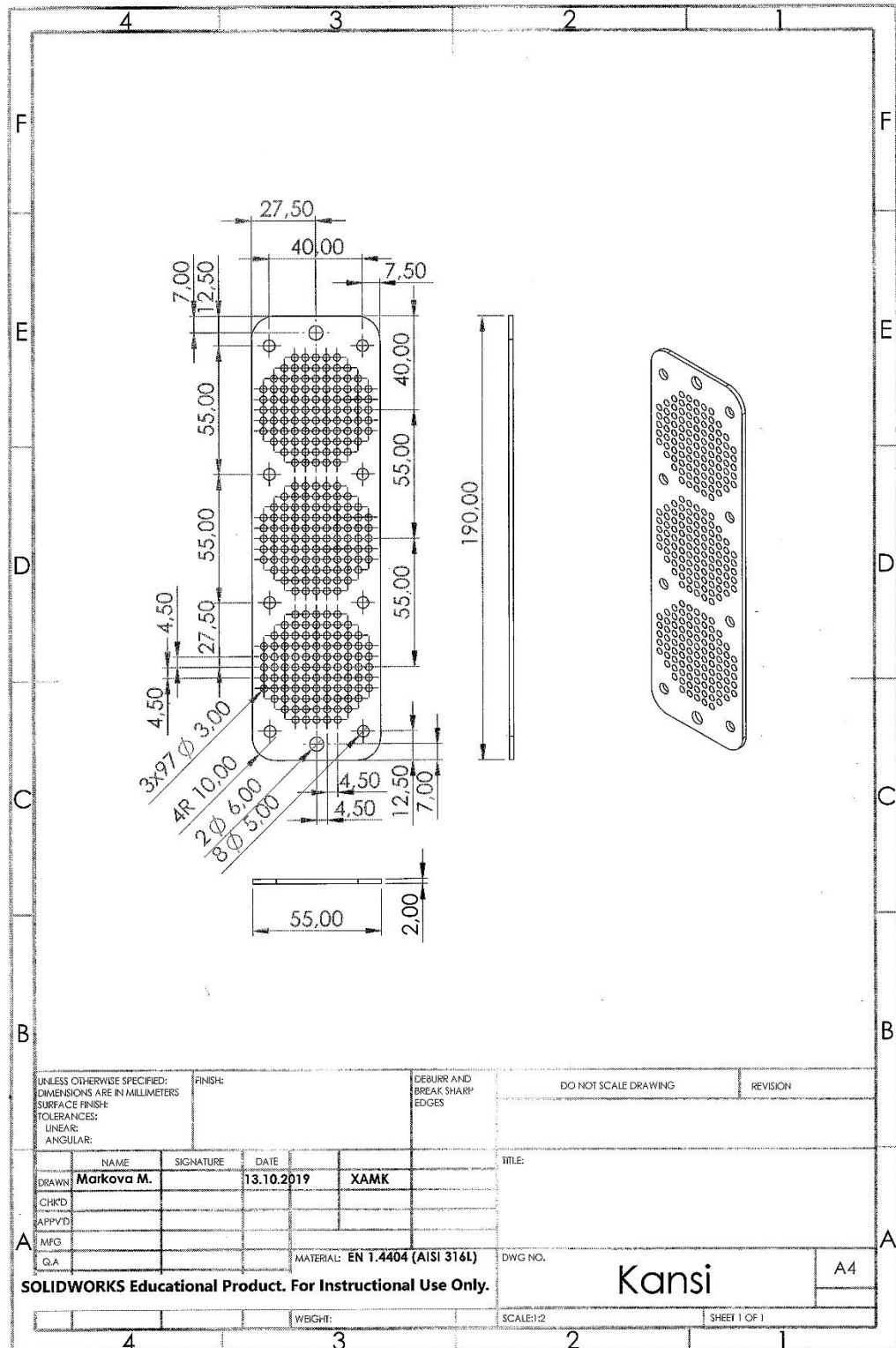
Kuva 25. Tekninen piirustus "Kolmio"-mallista SolidWorks2018 ohjelmalla, Markova M.

**Tekninen piirustus, malli "Palkki"
Keskiosa**



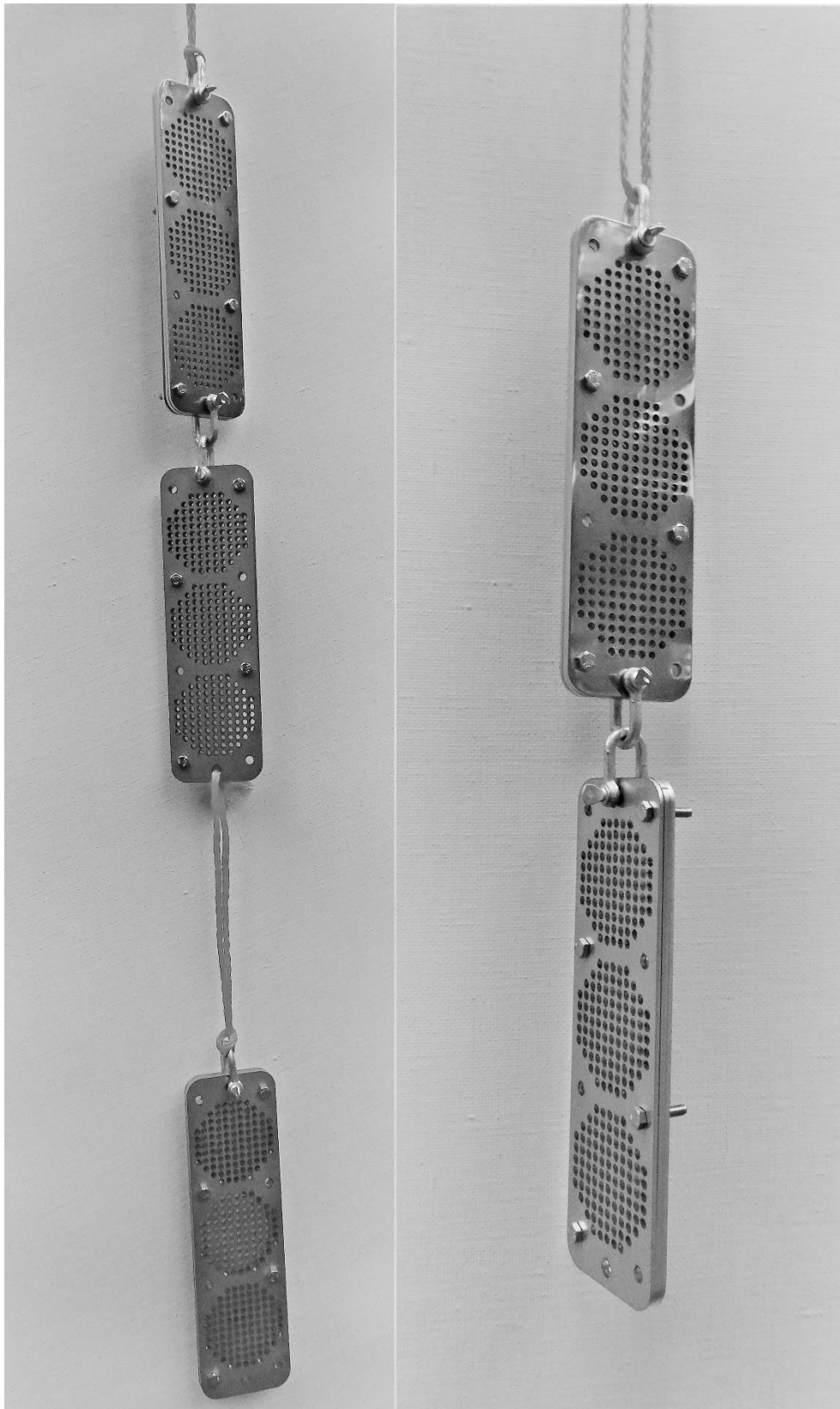
Kuva 26. Tekninen piirustus Keskiosa "Palkki"-mallista SolidWorks2018 ohjelmalla, Markova M.

**Tekninen piirustus, malli "Palkki"
Kansi**

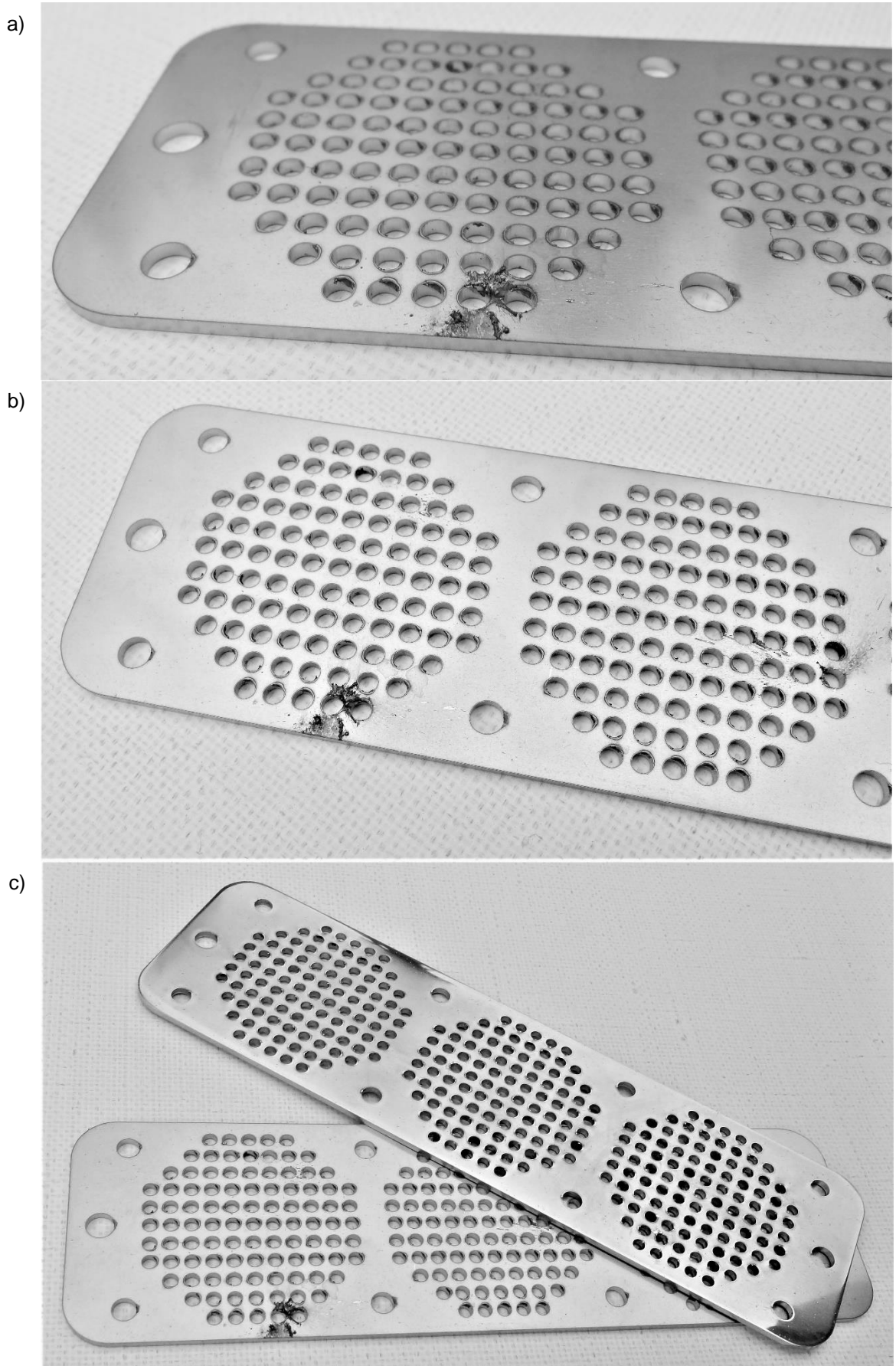


Kuva 27. Tekninen piirustus Kansi "Palkki"-mallista SolidWorks2018 ohjelmalla, Markova M.

Näytteenottimia yhdistettynä



Kuva 28. Näytteenottimia yhdistettynä, Markova M. 15.11.2019

Kappaleet ilman pinnan käsittelyä ja hionnan jälkeen

Kuva 29. Valmistetut kappaleet: a) ja b) ilman pintakäsittelyä, jossa nähdään sulametallijäämiä; c) hionnan jälkeen kiiltävä kappale päällimmäisenä. Markova M. 15.11.2019