

Niina Nyman

Orgaanisen hiilen määrittämenetelmän validointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Insinööri (AMK)
Kemiantekniikka
Insinöörityö
10.5.2011

Tekijä	Niina Nyman
Otsikko	Orgaanisen hiilen määritysmenetelmän validointi
Sivumäärä	28 sivua + 1 liite
Aika	10.5.11
Tutkinto	insinööri
Koulutusohjelma	kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	ympäristötekniikka
Ohjaajat	tutkimusinsinööri Minna Rantanen yliopettaja Jukka Toivonen
<p>Työn tarkoituksena oli validoida orgaanista hiiltä määrittävä menetelmä.</p> <p>Orgaanista hiiltä mitattiin erilaisista näytteistä, joita tulee energiatuotannon sivutuotteina. Näytteinä käytettiin lento- ja pohjatuhkaa, lietettä sekä betonimurskettä. TOC-analyysiä käytetään mm. kaatopaikkakelpoisuuden selvitykseen. Hiilimääritys tehtiin Leco SC-144 DR –analyssaattorilla standardin SFS-EN 13137 mukaisesti.</p> <p>Menetelmällä pystyy määrittämään yli 0,1 % pitoisuuksia. Mittausepävarmuuden huomattiin kasvavan, kun pitoisuus oli lähellä määritysrajaa. Havaittiin, että menetelmä sopii TOC-pitoisuuden määrittämiseen kiinteistä näytteistä ja menetelmällä saatiin luotettavia tuloksia.</p>	
Avainsanat	orgaaninen hiili, validointi, kaatopaikkakelpoisuus

Author	Niina Nyman
Title	Validation of an organic carbon determination method
Number of Pages	28 pages + 1 appendice
Date	10 May 2011
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical engineering
Instructors	Minna Rantanen, Research Engineer Jukka Toivonen, Principal Lecturer
<p>The goal of this Bachelor´s thesis Project was to validate a method to analyse organic carbon.</p> <p>The organic carbon was measured from different samples of by-products from energy production. The samples were fly and bottom ash, sludge and crushed concrete. TOC analysis is used to determine for example the acceptance of waste at landfills. Carbon determination was done with a Leco SC-144 DR analysator according to the standard SFS-EN 13137.</p> <p>Concentrations over 0,1 % can be determined by this method. The uncertainty of measurements increased when the concentration was close to limit of quantification. It was observed that the method is suitable for analysing TOC from the solid samples. The results were reliable.</p>	
Keywords	organic carbon, validation, the acceptance of waste at landfills

Sisällys

1 JOHDANTO	1
2 HIILI	2
2.1 Kokonaishiili	2
2.2 Epäorgaaninen hiili	2
2.3 Orgaaninen hiili	2
3 HIILEN MÄÄRITTÄMINEN	3
3.1 Näytteen keräys ja käsittely	3
3.2 Kokonaishiilen määrittäminen	4
3.3 Epäorgaanisen hiilen määrittäminen	5
3.4 Orgaanisen hiilen määrittäminen	5
3.4.1 Yleistä	5
3.4.2 Hehkutusmenetelmä	5
3.4.3 Vetyperoksidilisäys-menetelmä	6
3.4.4 Polttomenetelmä	6
3.4.5 Epäsuora määrittäminen	7
3.4.6 Suora määrittäminen	7
3.5 Vaaratekijöitä	8
4 KAAATOPAIIKAKELPOISUUS	8
5 HIILIANALYSAATTORI	10

5.1 Toimintaperiaate	10
5.2 Häiriöt	11
5.3 Kalibrointi	11
5.4 Hiilianalysointilaitteen huolto	12
5.5 Tulosten laskeminen	12
6 VALIDOINTI	12
6.1 Laatu järjestelmät	13
6.2. Akkreditointi	13
6.3 Validoinnin toteuttaminen	13
6.4 Validoinnin dokumentointi ja seuranta	14
6.5 Lineaarisuus	15
6.6 Selektiivisyys ja spesifisyys	15
6.7 Toistettavuus	15
6.8 Tarkkuus	16
6.9 Sisäinen uusittavuus	17
6.10 Mittausepävarmuus	17
6.11 Toteamisraja	18
6.12 Määrittämisraja	19
6.13 Stabiilisuus	19
7 KOKEELLINEN OSUUS	20
7.1 Reagenssit	21
7.2 Mittaukset	21

8 TULOKSET	22
8.1 Määritysrajan laskeminen	22
8.2. Toteamisrajan laskeminen	22
8.3. Sisäinen uusittavuus	23
8.4 Tarkkuus	24
8.5 Toistettavuus	25
8.6 Systemaattinen virhe	25
8.7 Mittausepävarmuus	25
9 YHTEENVETO	26
LÄHTEET	27

Liitteet

Liite 1. Mittaustulokset

1 Johdanto

Insinööriyössä analysoitiin hiilipitoisuutta erilaisista matriiseista. Työn tarkoituksena oli orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta määrittävän menetelmän validointi. Validoinnilla varmistetaan kyseisen analyysimenetelmän luotettavuus ja sopivuus. Työssä keskityttiin vain orgaanisen hiilen määrittämiseen kiinteistä aineista. Mittaus suoritettiin neljästä erilaisesta matriisista: lento- ja pohjatuhkasta sekä betoni- ja lietenäytteestä. Analysointi suoritettiin Leco SC-144 DR -riikkihiilianalysointilaitteella.

TOC-analyysin avulla selvitetään energiatuotannon sivutuotteiden kaatopaikkakelpoisuutta Vna 202/2006:n mukaisesti. Se sisältää soveltamisalan ja määritelmät, kaatopaikkaluokat ja eri kaatopaikoille sijoitettavat jätteet, jätteiden sijoittamista kaatopaikalle koskevat yleiset rajoitukset, jätteestä annettavat tiedot, valvonnan ja tarkkailun sekä täytäntöönpanon seurannan.

Jätteiden laadun selvittäminen on taloudellisesti merkittävää loppusijoituksen kannalta. Kaatopaikkakelpoisuuden testaus koskee jätettä, joka halutaan sijoittaa pysyvän tavalisen tai ongelmajätteiden kaatopaikalle. Testausta ei vaadita yhdyskuntajätteiltä eikä kaikilta pysyvästi sijoitettavilta jätteiltä, ellei erikseen ole syytä epäillä pilaantumista. Tyypillisimpiä selvitystä vaativia jättejakeita ovat teollisuuden sekä yhdyskuntien erityisjätteet, elintarvike-, maali-, metalli- ja prosessiteollisuuden jätteet, voimalaitosten tuhkat ja erotuskaivojen lietteet.

Validointi tulee tehdä aina ennen akkreditoinnin hakemista. Validointi tulisi tehdä ennen menetelmän käyttöönottoa, vaikka sille haettaisiin akkreditointia. Validoinnin näytteinä käytettiin yleisimpiä energiatuotannon sivutuotteita sekä lietenäytettä ja betonimursketta. Mittauksien avulla laskettiin menetelmän määrittämis- ja toteutamisraja, toistettavuus, uusittavuus, tarkkuus, systemaattinen virhe ja epävarmuus. Näiden parametrin avulla saadaan selville, kuinka soveltuva kyseinen menetelmä on orgaanisen hiilen määrittämiseen.

Ramboll Analytics kuuluu Ramboll Finland Oy:n vesi- ja ympäristötoimialaan. Vantaan toimipiste on voimalaitos- ja teollisuuskemiaan erikoistunut FINASin akkreditoima laboratorio.

2 Hiili

Hiili on yksi yleisimmistä alkuaineista maapallolla. Maaperässä ja sedimentissä hiili esiintyy kolmessa eri muodossa: vapaana alkuaineena sekä epäorgaanisena ja orgaanisena hiilenä.

2.1 Kokonaishiili

Hiili esiintyy luonnossa erilaisista muodoista kuten ruskohiilenä, kivihiilenä, timanttina, puuhiilenä ja grafiittina. Hiiltä löytyy maankuoresta 0,018 %. Tärkeimmät hiilimineraalit ovat kalkkikivi CaCO_3 , dolomiitti $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sideriitti FeCO_3 ja magnesiitti MgCO_3 . Lyhenne TC (total carbon) tarkoittaa kokonaishiililtä. Orgaanisen aineksen epätäydellinen palaminen sekä geologiset lähteet tai hiilen eri muotojen hajoaminen ovat pääasialliset lähteet maaperän ja sedimentin hiilelle. /1/

2.2 Epäorgaaninen hiili

Epäorgaaninen hiili lyhennetään kirjaimilla TIC (total inorganic carbon). Hiiltä esiintyy luonnossa erilaisina epäorgaanisina yhdisteinä. Hiilen epäorgaanisia yhdisteitä ovat esimerkiksi hiilyhdisteiden palamisessa syntyvät oksidit eli häkä CO ja hiilidioksidi CO_2 sekä karbonaatit kuten kalkkikivi CaCO_3 . Hiili esiintyy myös dolomiittina $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Kalkkikivi ja dolomiitti ovat yleisimmät hiilen epäorgaaniset muodot maaperässä ja sedimentissä. Osa näistä on saattanut joutua maaperään maanviljelystä, johtuen peltojen kalkitsemisesta. /1/

2.3 Orgaaninen hiili

Orgaanista ainesta löytyy melkein kaikkialta maapallolta, maaperästä sekä vedestä. Maaperä varastoi kaksi kertaa niin paljon orgaanista hiiltä kuin kasvillisuus. Yli puolet EU:n alueella maahan varastoituneesta hiilestä on sitoutunut Suomen, Irlannin, Ruotsin

ja Yhdistyneen kuningaskunnan turvesoihin. Maaperä ja sedimentti sisältävät monia erilaisia orgaanisia aineksia yksinkertaisista sokereista ja hiilihydraateista aina monimutkaisiin proteiineihin, rasvoihin sekä orgaanisiin happoihin. Orgaaninen aines vaikuttaa yhdessä savimineraalien kanssa ja yhdistää partikkeleita. Se myös vapauttaa kasvien ravinteita ja pitää veden maaperässä. Näiden tyyppillisten asioiden takia orgaanisen hiilen määrittäminen on tärkeää, jotta nähdään, kuinka kemikaalit reagoivat maaperässä tai sedimentissä. Myös orgaanisten yhdisteiden hajoaminen on ongelma, koska hajotessaan ne tuottavat vielä suuremman määrän erilaisia yhdisteitä. TOC-määrittämisä tehdään tyyppillisesti yhtenä analyysinä ekologisen pilaantumisen arvioinnissa. /1, 11/

Orgaaninen hiili lyhennetään kirjaimilla TOC (total organic carbon). Orgaanista hiiltä esiintyy jätteissä, lietteissä ja maakerroksissa eri muodoissa. Luonnossa esiintyvä orgaaninen hiili syntyy kasvien ja eläinten maatumisen yhteydessä. Orgaanista hiiltä löydytään aina juuri maatumista lehdistä hyvin maatumiseen humukseen. /1, 2/

Maaperään on myös joutunut hiiltä ihmisen toiminnasta johtuen. Näin ollen orgaanisen hiilen pitoisuus nousee maaperässä, mikä saattaa johtaa taas maaperän pilaantumiseen. Tämä tulee ottaa huomioon TOC-pitoisuuden määrittämisessä, koska menetelmät eivät yleensä erittele, mistä orgaaninen hiili on peräisin. Orgaanisen hiilen monimuotoisuuden takia sitä ei voida määrittää erillisinä komponentteina, paitsi jos määrittävä aine sisältää runsaasti edellä mainittuja yhdisteitä. Tämän vuoksi määritetään kokonaihiili, josta saadaan laskemalla orgaaninen hiili, kun tiedetään myös epäorgaanisen hiilen osuus. /1, 2/

3 Hiilen määrittäminen

Hiiltä määritetään näytteessä eri menetelmillä, riippuen halutaanko kokonais-, epäorgaaninen vai orgaaninen hiili. Menetelmät vaihtelevat helpoista gravimetrisistä määrittämisistä vaikeampiin menetelmiin, joissa tarvitaan lisäksi sopivaa laitteistoa. /1, 2, 3/

3.1 Näytteen keräys ja käsittely

Maaperästä otettava näyte tulee kerätä huolellisesti ja käsitellä oikein. Näytteestä saatavaa hävitä orgaanista ainesta johtuen mikrobiologisesta toiminnasta, näytteen kuivauk-

sesta, hapettumisesta sekä haihtumisesta. Näyte säilytetään yleensä +4 °C:ssa, jossa näytteen mikrobiologinen toiminta vähenee huomattavasti. Näytteet tulisi analysoida 28 päivän kuluessa. Osa orgaanisen hiilen määrittämiseen kuuluvista metodeista vaatii tai suosittelee näytteen kuivausta. Hapettomissa kuivausolosuhteissa näytteistä saattaa hävitä haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Haihtumista voidaan estää laittamalla näyte tiiviiseen purkkiin. /1, 3/

Näytteen tulee jauhaa vähintään 2 mm:n raekokoon. Hiekka ja kivet voidaan poistaa, koska ne eivät sisällä juuri yhtään orgaanista hiiltä ja ovat inerttejä. Sen sijaan orgaanisen aineksen kuten oksien, juurien, puupalojen ja lehtien poisto näytteestä vaikuttaa TOC-pitoisuuteen. Näytteen tulisi olla mahdollisimman homogeeninen. Näyteastia sekoitetaan hyvin ja näyte otetaan eri puolilta astiaa. Kosteat näytteet kuivataan huoneenlämmössä tai enintään 40 °C:ssa. Esikäsitelyssä näytteestä poistetaan häiriötekijöitä, kuten näytteen sisältämä vesi tai epäorgaaniset karbonaatit. /1, 12/

Näyte voidaan testata karbonaattien varalta lisäämällä näytteeseen muutama pisara mineraalista happoa, esim. suolahappoa HCl (1-4 M) ja seuraamalla tapahtuuko kuohumista. Jos näyte sisältää karbonaatteja, lisätään näytteeseen happoa. Sopivia happoja ovat suola- ja fosforihappo H₃PO₄. Jompaakumpaa lisätään näytteeseen, kunnes kuohunta loppuu. Vaihtoehtoinen menetelmä on käyttää myös rikkihapon ja rautasulfaatin FeSO₄ seosta. Rautasulfaatin lisäys minimoi hapettumisen sekä hiilidioksidin vapautumisen näytteestä. /1/

3.2 Kokonaishiilen määrittäminen

Näytettä punnitaan upokkaaseen. Näyte poltetaan hapen avulla. Polttolämpötilan tulee olla riittävän korkea, jotta kaikki hiili muuttuu hiilidioksidiksi. Lämpötila vaihtelee 900 ja 1500 °C:n välillä. Erityisesti karbonaatit ovat vaikeita saada muuttumaan hiilidioksidiksi, joten lämpötilaa voidaan nostaa sekä käyttää apuna tinaa tai kuparia. Poltettaessa reagoivia näytteitä voidaan näyte peittää inertillä materiaalilla kuten kvartsihiekalla, jotta polton yhteydessä ei tapahdu räjähdystä. Hiilidioksidi määritetään esimerkiksi spektrometrisesti, gravimetrisesti, infrapunadetektorilla tai kulometrisesti ja tulos ilmoitetaan hiilenä. /2/

3.3 Epäorgaanisen hiilen määrittäminen

Näytettä punnitaan upokkaaseen. Tässä annetaan kantajakaasun virrata, kunnes näytteessä ei ole enää hiilidioksidia ilmasta. Sen jälkeen näytteeseen lisätään happoa, näin saadaan näytteen hiili muuttumaan hiilidioksidiksi sekoittamalla tai kuumentamalla. Näytteeseen voidaan lisätä esimerkiksi silikoniöljyä, jos kyseessä on runsaasti vaahtoa-va näyte. Vapautunut hiilidioksidi mitataan ja tulos lasketaan hiilleksi. /2/

3.4 Orgaanisen hiilen määrittäminen

3.4.1 Yleistä

TOC voidaan määrittää suoraan tai laskemalla kokonaishiilen ja epäorgaanisen hiilen erotus. TOC voidaan määrittää polttamalla näyte. TOC-pitoisuus lasketaan polton jälkeen vähentämällä ensin karbonaatit. Ne voidaan myös poistaa ennen mittauksia, jolloin saadaan suoraan näytteen TOC-pitoisuus. Hapon avulla saadaan karbonaatit vapautumaan näytteestä. /2, 3/

Näytteen hiili hapetetaan hiilidioksidiksi vähintään 900 °C:n lämpötilassa hapen avulla, jonka tulee olla vapaa hiilidioksidista. Vapautunut hiilidioksidi voidaan määrittää mm. titrimetrisesti, gravimetrisesti, infrapunadetektorilla, konduktometrisesti tai kaasukromatografisesti. Jotkin uudemmat laitteet pystyvät mittaamaan molemmat sekä orgaanisen että epäorgaanisen hiilen yhdellä ajolla. Tämä tapahtuu nostamalla lämpötilaa vaiheittain ja mittaamalla jatkuvasti hiilidioksidipitoisuutta. /2, 3/

3.4.2 Hehkutusmenetelmä

Punnittu määrä näytettä laitetaan upokkaaseen, jota poltetaan yön yli 350–400 °C:ssa. Sen jälkeen upokas jäädytetään eksikkaattorissa ja punnitaan. Näin saadaan laskettua TOC-pitoisuus, joka on korjattu kosteudella. Tässä menetelmässä on tärkeää, että lämpötila pysyy alle 440 °C:ssa, etteivät näytteen epäorgaaniset karbonaatit häviä. Tämän menetelmän huono puoli on se, että osasta savimineraaleja katoaa niiden kidevesi. Tämä kasvattaa näytteen painoa, mikä näin ollen antaa liian suuren TOC-

pitoisuuden. Tätä voidaan estää käsittelemällä näyte ensin suola- ja vetyfluoridihapolla, joka poistaa mineraalit näytteistä. Tämä menetelmä sallii turpeen, orgaanisten mineraalien, lietteen sekä lannan tuhkimisen 750 °C:ssa ennen TOC:n määrittämistä. Näin ollen karbonaatit ja mineraalit eivät vaikuta määrittäessä TOC-pitoisuutta. /1/

3.4.3 Vetyperoksidilisäys-menetelmä

Vetyperoksidilla H₂O₂ saadaan näytteen orgaaninen aines tuhottua hapettamalla. Näytettä punnitaan upokkaaseen ja vetyperoksidia lisätään jatkuvasti, kunnes vaahtoaminen loppuu. Näytettä voidaan samalla lämmittää 90 °C:seen, kun lisätään vetyperoksidia. Tämä nopeuttaa reaktiota. Sen jälkeen näyte kuivataan 105 °C:ssa ja jäädytetään eksikkaattorissa ja punnitaan. Orgaaninen hiili määritetään gravimetrisesti. /1/

3.4.4 Polttomenetelmä

Yli 1350 °C:n lämpötila saa epäorgaaniset karbonaatit hajoamaan kokonaan. Tämän takia on tärkeää, että karbonaatit on poistettu näytteestä ennen TOC-määrittystä. Karbonaatteja sisältävät näytteet voivat aiheuttaa voimakkaan räjähdyspalamisen aikana. Näytettä punnitaan muutamia sata milligrammaa inerttiin polttolaivaan. Puhdasta happivirtaa käytetään, jotta saadaan täydellinen palaminen aikaiseksi. Myös katalyyttiä käytetään yleisesti, koska se nopeuttaa näytteen kemiallista reaktiota. Katalyytteinä käytetään tavallisesti vanadiinipentoksidia, kuparia, kuparioksidia sekä alumiinioksidia. Katalyytin avulla näytteen lämpötila voi nousta hetkellisesti jopa 1650 °C:seen. /1/

Katalyytti laitetaan joko näytteen pinnalle tai se sekoitetaan näytteen joukkoon. Sen jälkeen näyte laitetaan uuniin. Näyte on muutamien minuuttien ajan puhtaassa happivirtauksessa ja syntyneet kaasut menevät detektorille. Tämän menetelmän hyviä puolia ovat korkea lämpötila ja vähäinen näytteen esikäsittely. Korkea lämpötila varmistaa kaikkien hiilimuotojen palamisen. Näytteen esikäsittelyssä on huomioitava, että esimerkiksi huoneilman hiilidioksidi imeytyy alkaliin materiaaleihin muodostaen karbonaatteja, mm. NaCO₃, CaCO₃, jotka voivat aiheuttaa hiilipitoisuuden lisääntymistä. /1, 12/

Näytteen polton jälkeen lasketaan TOC-pitoisuus. Se voidaan laskea erilaisilla tekniikoilla kuten titraamalla, gravimetrialla, spektrofotometrialla, infrapunadetektorilla tai kaasukromatografialla. /1/

3.4.5 Epäsuora määrittäminen

Standardista SFS-EN 13137 löytyy orgaanisen hiilen määrittämiseen metodi A, joka on epäsuora määrittäminen. Ensin määritetään TC- ja TIC-pitoisuudet. TOC-pitoisuus saadaan vähentämällä TIC-pitoisuus TC-pitoisuudesta. TC muuttuu näytteessä vapaaksi hiilidioksidiksi polttamalla näyte happivirtauksessa. Täydellinen palaminen saavutetaan käyttämällä katalyyttiä. /2/

Vapautunut hiilidioksidi voidaan laskea mm. UV-spektrometrisesti, gravimetrisesti, kulometrisesti, konduktometrisesti, infrapunadetektorilla tai lämmönjohtavuuden avulla. TIC määritetään erikseen hapettamalla näyte. /2/

3.4.6 Suora määrittäminen

Metodi B on suora määrittäminen, joka löytyy standardista SFS-EN 13137. Epäorgaaninen hiili saadaan poistettua näytteestä käsittelemällä sitä pienellä määrällä ei hapettavaa mineraalihappoa. Happo tulee lisätä varovasti, välttämällä kuohumista ja roiskumista. Happoa tulee laittaa mahdollisimman vähän, mutta kuitenkin niin, että koko näyte kasuu. Näin saadaan epäorgaaninen hiili vapautumaan kokonaan. Jos näytteen kostuttaminen hapolla on vaikeaa, voidaan näytteeseen ensin lisätä hieman vettä. /2/

Osa kosteudesta saattaa osittain poistua ennen näytteen polttamista. Lämpötila ei saa esikäsittelyssä nousta yli 40 °C:n. Näyte laitetaan polttoyksikköön ja lämmitetään varovasti kosteuden poistamiseksi. Sen jälkeen näyte poltetaan hapen toimiessa kantaja-kaasuna. Lämpötilan tulee olla riittävä, jotta orgaaninen hiili palaa hiilidioksidiksi. Polttolämpötilan tulee olla 900 ja 1500 °C:n välillä. Hiilidioksidi vapautuu poltossa ja näyttää suoraan näytteen TOC-pitoisuuden. Hiilidioksidi voidaan laskea samoilla menetelmillä kuin metodissa A. /2/

Metodi B voi antaa vääriä tuloksia, jos

- näyte sisältää haihtuvia yhdisteitä, jotka kiehuvat hapettumisen aikana
- näytteessä tai hapossa tapahtuu sivureaktioita.

Jos nämä ottaa huomioon, voidaan molempien menetelmien tuloksia verrata keskenään. /2/

Haihtuvat orgaaniset aineet voivat hävitä näytteen esikäsittelyssä. Tarvittaessa hiilimäärä haihtuvista aineista tulee määrittää erikseen. Menetelmissä voidaan saada liian suuria TOC-pitoisuuksia, jos TIC:n ja TOC:n ero on todella suuri (≥ 10 m-%). Tämä voi johtua syanidin läsnäolosta näytteessä tai näytteen sisältämistä suurista halogeenipitoisuuksista. /2/

3.5 Vaaratekijöitä

Näytteet saattavat olla infektiovaarallisia. Kaasuja voi esiintyä näytteissä olevien mikro-organismien takia ja ne voivat olla palavia. Haitallisia yhdisteitä voi muodostua polttoprosessin ja happokäsittelyn yhteydessä. Käyttäjän tulee ottaa nämä seikat huomioon käyttämällä esim. aktiivihillisuodattimia välttääkseen näiden yhdisteiden pääsyn laboratorioon. Lisättäessä happoja näytteeseen tulee käyttää sopivaa suojaruustusta ja työskennellä hyvin ilmastoidussa tilassa. Näytteet, joilla on korkea TOC-pitoisuus, voivat räjähtää. Riskiä voidaan pienentää vähentämällä näytemäärää tai peittämällä näyte inertillä materiaalilla. /1, 2/

4 Kaatopaikkakelpoisuus

Jätteiden kaatopaikkakelpoisuuden määritykset löytyvät Valtioneuvoston asetuksesta Vna 202/2006. Jätteen kaatopaikkakelpoisuutta arvioitaessa tulee tietojen jätteen alkuperästä ja ominaisuuksista olla luotettavia. Asetuksesta löytyvät noudatettavat periaatteet ja menettelyt jätteiden kaatopaikkakelpoisuuden arvioimiseksi sekä raja-arvot ja muut perusteet jätteiden hyväksymiseksi tietyn luokituksen mukaiselle kaatopaikalle. Lisäksi määritellään arvioinnissa käytettävät näytteenotto- ja analyysimenetelmät. /4/

Jätteen koostumusta ja ominaisuuksia arvioidaan seuraavilla tavoilla: orgaanisen aineksen määrä ja hajoavuus, haitallisten aineiden määrä ja liukoisuusominaisuudet sekä jätteestä muodostuvan kaatopaikkaveden ekotoksikologiset ominaisuudet. Myös kaatopaikkaa tulee arvioida ominaisuuksien, laatutason sekä ympäristön suojelun ja ihmisen terveyttä uhkaavien vaarojen torjunnan perusteella.

Perusmäärittelyssä jätteestä tulee standardoiduin menetelmin selvittää riittävän tarkasti jätteen ominaisuudet, jotta nähdään jätteen täyttävän tietyn kaatopaikan luokituksen. Tämä tehdään jäte-erittäin. Perusmäärittelyssä hankitaan ja kootaan tärkeimmät tiedot jätteestä sekä sen käyttäytymisestä kaatopaikalla ja selvitetään jätteen esikäsittelymahdollisuudet ja -vaihtoehdot. Jäte arvioidaan ja selvitetään siitä tyypilliset ominaisuudet. Perusmäärittelyyn tarvitaan seuraavia tietoja: jätteen lähde ja alkuperä, kuvaus prosessista, jossa jäte on syntynyt, jätteen koostumus, liukoisuusominaisuudet, haju, väri, fysikaalinen muoto sekä kierrätys- ja hyödyntämismahdollisuudet.

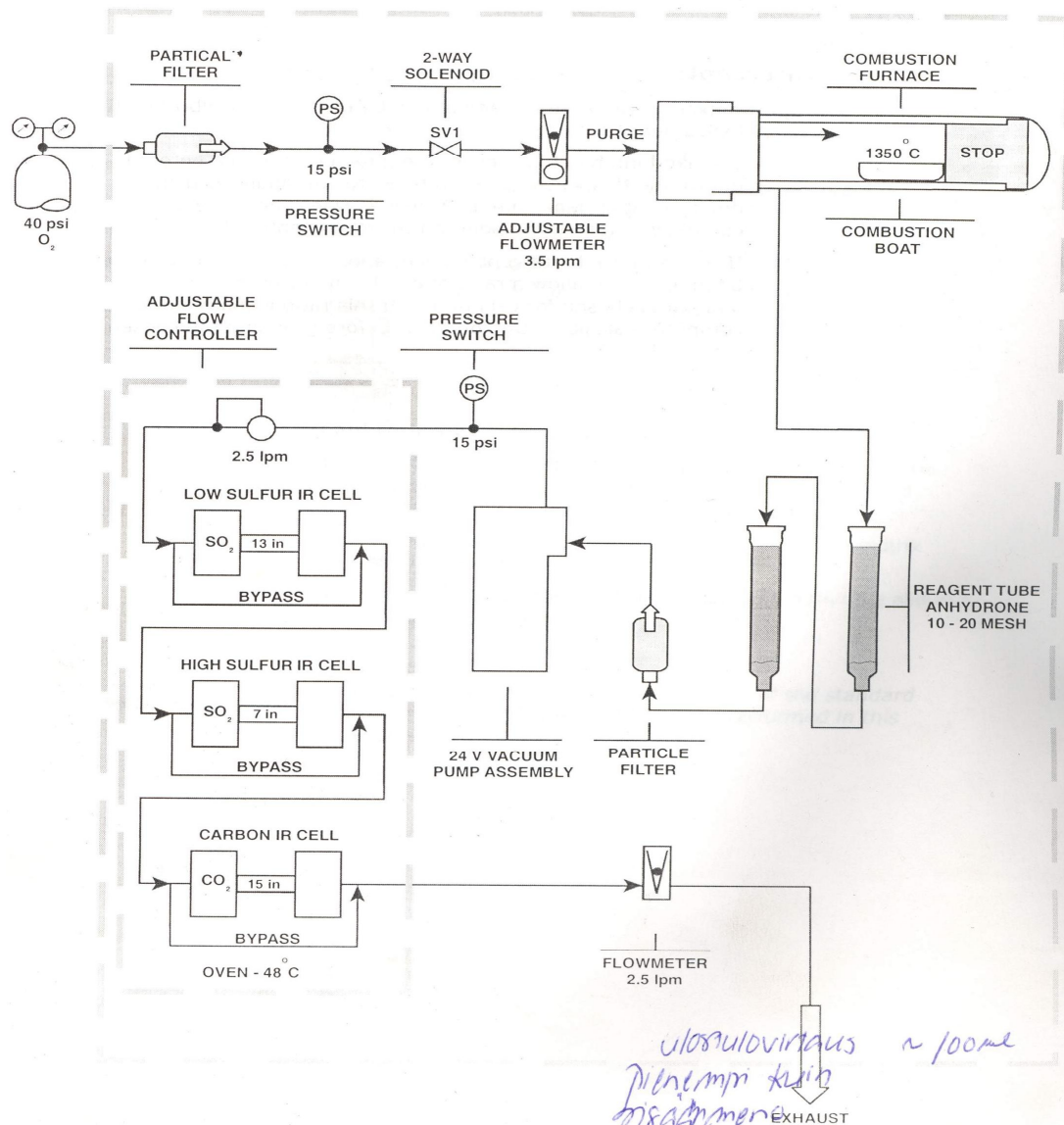
Jätteelle tehdään vastaavuustestaus, jossa standardoiduin menetelmien mitataan säännöllisesti perusmäärittelyssä tunnistetut jätteen tyypilliset ominaisuudet sen varmistamiseksi, että jäte täyttää lupamääräykset. Kaatopaikalla tehdään vielä jätteen tarkastus, jotta nähdään jätteen vastaavan sen asiakirjoja. /4/

Pysyvän jätteen kaatopaikalle raja-arvo on 3 %, kun sinne sijoitetaan orgaanista hiiltä sisältävää jätettä. Tavanomaisen jätteen kaatopaikalle raja-arvo on 5 %. Jos liuennut DOC-pitoisuus ylittää raja-arvon jätteen omassa pH:ssa, voidaan se testata L/S=10-uuttosuhteessa pH:ssa 7,5–8,0. L/S-suhteessa L on neste ja S on kiinteä aine. L/S-suhde kertoo nesteen suhteen kiinteään aineeseen. Ravistelutesti voi olla joko yksi- tai kaksivaiheinen, joka soveltuu jätteissä olevien epäorgaanisten aineiden liukoisuuden testaamiseen. Yksivaiheisessa ravistelutestissä käytettävät L/S-suhteet ovat 2 tai 10 ja kaksivaiheisessa L/S-suhteet ovat 2 ja 8. 1-vaiheisessa ravistelutestissä pyöritetään vettä ja jätettä suhteessa 1:10 24 h ajan. Ravistelutestiä voidaan käyttää laadunvalvonta/vastaavuustestinä jätteille, jotka sijoitetaan esim. kaatopaikoille tai joita hyödynnetään maanrakentamisessa. Pitoisuuden jäädessä alle 800 mg/kg täyttää liuennut orgaaninen hiili kelpoisuusvaatimukset. Ongelmajätteen kaatopaikalla raja-arvo on 6 %. /4/

5 Hiilianalysointori

5.1 Toimintaperiaate

Leco SC-144 DR -analysointorilla tehdään kiinteiden näytteiden rikki- ja hiilipitoisuusmittaukset. Laitteella pystytään määrittämään rikkiä ja hiiltä monenlaisista näytteistä kuten kivihiilestä, koksista, sementistä ja maaperästä. Analysointoria ohjataan tietokoneessa olevan ohjelman avulla. Analysointivaaka on myös kytketty tietokoneeseen. Näytteiden polttamiseen käytetään happea. /5/



Kuva 1. Hiilianalysointorin toimintakaavio. /5/

Analysaattorin putkiuunissa näytteen orgaaninen ja/tai epäorgaaninen aines palaa korkeassa lämpötilassa (1400 °C) puhtaassa hapessa. Ennen analyysiä happi virtaa hetken aikaa laitteessa, jotta hapetusputki puhdistuu. Analyysin alettua hiilikkeno vähentää suhteellisesti hiilidioksidin määrää. Näyte menee läpi hapettavan prosessin, joka saa aikaan hiilen hapettumisen hiilidioksidiksi. Kaasuvirta menee läpi polttolaivan ja pysähtyy hapetusputken perälle. Kaasu pysyy näytteessä korkean lämpötilan alueella, jotta näytteen hapettuminen on riittävää. Kaasu virtaa tämän jälkeen kahden kuivausputken läpi, jotka keräävät itseensä kosteutta. Seuraavaksi kaasu menee virtausmittarin läpi IR-kennolle. Kaasun IR-absorptio mitataan ja saadaan IR-spektri. IR-kenno mittaa syntyneet kaasumäärät ja instrumentti laskee ne hiileksi massaprosentteina ja milligrammoina. Tulos korjataan kalibroinnilla. Yhden analyysin kesto on noin 60–90 sekuntia. Syntyvät kaasut johdetaan analysaattorista vetokaappiin. Analysaattorin toimintaperiaate näkyy kuvasta 1. /5/

Laitteella on erilaisia ajo-ohjelmia, jotka valitaan näytteen mukaan. Ohjelmia löytyy mm. tuhkalle, sementille, polttoaineille, koksille ja TOC:lle. /5/

5.2 Häiriöt

Hapen virtaus voi olla epävakaata, vaikka olisi rajojen sisäpuolella ja saattaa antaa silloin virheellisen hiilipitoisuuden. Epävakaata virtaus voi johtua esim. kuivausputkien tukkeutumisista, uunin sisäputkien karstaantumisesta tai virtaussäätimen membraanin kovettumisesta. Hiilikennon jännitelukeman tulee olla 8,3–8,7 V. /5/

5.3 Kalibrointi

Kalibrointi suoritetaan lineaarisena kalibrointina. Kalibrointiin punnitaan sopivia standardeja erilaisia määriä. Kalibrointistandardeina voidaan käyttää mm. kalsiumkarbonaattia CaCO_3 , kaliumvetyftalaattia $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ sekä asetaniilidia $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$. Standardien tulee olla analyysilaatua. Standardit kuivataan 105 °C:ssa ja säilytetään eksikkaattorissa. Vähäinenkin kosteusmäärä vaikuttaa C-analyysiin huomattavasti. /2, 3, 5/

Myös nollatason ajo käytetyistä upokkaista sisältyy kalibrointiin. Laite suorittaa kalibroinnin siten, että x-akselilla on punnitun C-standardin pinta-ala ja y-akselilla on punnitun C-standardin absoluuttinen pitoisuus. Analysoitavien näytteiden pitoisuus tulee olla aina kalibroinnissa käytettyjen arvojen (mg) sisällä. Mitattavan näytteen absoluuttista pitoisuutta (mg) voidaan kasvattaa punnitsemalla analyysiin enemmän näytettä tai pienentämällä punnitsemalla vähemmän näytettä. Jos analysoinnissa käytetään katalyyttiä, kalibrointiin ja nolla/blankkinäytteisiin tulee lisätä sama määrä apuainetta. Katalyytti auttaa palamista nopeuttamalla hiilen vapautumista näytteestä, ja siten saavutetaan täydellinen palamisreaktio. /2, 5/

Kalibroinnin jälkeen tulostetaan kalibroitikuvaaja, joista näkee kalibroitisuoran kulmakertoimen sekä leikkauspisteen. Kalibroinnin jälkeen ajetaan näytettä vastaava laadunvalvontanäyte, jonka valmistus on kerrottu standardissa SFS-EN 13137. /2/

5.4 Hiilianalysointin huolto

Päivittäin kuivausaine tarkistetaan kostumisen varalta ja vaihdetaan tarvittaessa. Kuivausaineena voidaan käyttää esim. magnesiumperkloraaattia $Mg(ClO_4)_2$. /5/

5.5 Tulosten laskeminen

Laite ilmoittaa hiilen absoluuttisena pitoisuutena mg:na hiiltä sekä m-%:na. Laite antaa tuloksen suoraan TOC-pitoisuutena. Tulokset lasketaan vedettömiksi. /5/

6 Validointi

Analyysimenetelmän validoinnin tavoitteena on varmistaa, että menetelmä soveltuu käyttötarkoitukseensa ja tulokset ovat luotettavia sekä tulosten epävarmuus tunnetaan. Validoinnilla on iso merkitys yrityksen laatujohtamisessa. Laatujohtamiset vaativat, että käytetyt analyysimenetelmät on testattu ja todettu luotettavaksi. Validointi tulee ulottaa kaikkiin tutkittavan menetelmän osa-alueisiin näytteen esikäsittelystä aina tulosten tulkintaan asti. Menetelmän validointi pätee vain testatuille matriiseille, pitoisuusalueelle ja laitteelle.

Validoidun menetelmän toimivuutta tulee seurata jatkuvasti erilaisten laadunvarmistustoimenpiteiden avulla. Validointi tulee tehdä aina kaikille akkreditoituille menetelmille. Kriteerit hyväksyttävyydelle tulevat joko laboratoriolta itseltään tai esimerkiksi viranomaisilta. Nämä tekijät määrittävät esimerkiksi, kuinka pieniä pitoisuuksia menetelmällä on pystyttävä määrittämään ja kuinka tarkkoja tulosten tulee olla. /6/

6.1 Laatu järjestelmät

Ramboll Analyticsin laatu järjestelmä perustuu standardeihin SFS-EN ISO/IEC 17025:2005 ja ISO 9001:2000. /7/

6.2. Akkreditointi

Ramboll Analytics on FINASin akkreditoima testauslaboratorio. Se on kansainvälisiin kriteereihin perustuva menettelytapa, jonka avulla pätevyys ja mittauksen uskottavuus voidaan luotettavasti todeta. Kansallisena akkreditointielimenä toimii Mittatekniikan keskuksen akkreditointiyksikkö eli FINAS-akkreditointipalvelu. Akkreditoituilla ja akkreditointia hakevilla laboratorioilla tulee olla menettelyt testaus- ja kalibroitulosten laadunvarmistukselle. Vertailumittauksen tulosten arviointi on keskeinen osa pätevyyden arviointia. Akkreditointia hakevien laboratorioiden odotetaan esittävän selvityksen osallistumisesta ja menestymisestä vertailumittauksissa omalla pätevyysalueellaan. /6, 8/

6.3 Validoinnin toteuttaminen

Menetelmää validoitaessa tehdään etukäteen hyvin suunniteltuja testejä, jotka antavat tietoa muun muassa menetelmän tarkkuudesta, täsmällisyydestä, spesifisyydestä, häiriöidensietokyvystä, herkkydestä ja mittausalueesta.

Tilastollisia menetelmiä voidaan käyttää, jotta saadaan validointituloksista selville ne menetelmän kohdat, jotka eniten vaikuttavat tuloksen epävarmuuteen. Tulosten perusteella voidaan arvioida menetelmän uudelleenvalidointitarve sekä sopia toimintatavat, joilla varmistetaan menetelmän luotettava toiminta rutiinikäytössä. Validointituloksia

arvioitaessa on otettava huomioon menetelmällä tavoiteltu laatutaso. Menetelmälle asetettavien vaatimusten tulee olla realistisia.

Validointisuunnitelmaa laadittaessa tulee pohtia, kuinka laajan validoinnin menetelmä vaatii. Vaatimukset vaihtelevat riippuen siitä, onko menetelmä laboratorion itsensä kehittämä, yleisesti tunnettu sovellus vai virallinen standardimenetelmä. Uuden analyysimenetelmän kehittämisessä validointi on tärkeä osa analyysimenetelmän kehitystyötä. Otettaessa käyttöön standardimenetelmiä tai muita yleisesti käytössä olevia ja testattuja menetelmiä, ei tarvita yhtä laajaa validointia.

Standardimenetelmissä esimerkiksi spesifisyyteen liittyvät ongelmat on useimmiten jo perusteellisesti tutkittu. Arviointi tehdään tällaisessa tapauksessa vertaamalla laboratorion omia validointituloksia menetelmän julkaisussa esitettyihin vaatimuksiin. Myös standardimenetelmille on määritettävä tietyt validointiparametrit, sillä tulosten laadukkuus on usein riippuvainen niistä olosuhteista, joissa määritykset tehdään.

Standardimenetelmien validoinnissa tulee määrittää seuraavat asiat: tarkkuus, toistettavuus, lineaarisuus, mittausalue, herkkyys, toteamis- ja määrittämiss raja sekä mittausepävarmuus. Näiden parametrien määrittämisellä varmistetaan, että vaadittava suorituskyky saavutetaan laboratorion käyttämällä laitteilla, reagensseilla, henkilökunnalla, välineillä ja vallitsevissa ympäristöolosuhteissa. /6/

6.4 Validoinnin dokumentointi ja seuranta

Työskentelyn asianmukainen ja riittävä dokumentointi on eräs laboratorion laatutöiden perusvaatimus, jolla osaltaan pyritään varmistamaan tulosten todistusvoima. Validoinnin yhteydessä dokumentointi edellyttää validointiraportin kirjoittamista. Validointiraportissa esitetään validoinnin tavoite, sen toteutus, määritetyt näytteet ja parametrit, validoinnin tulokset sekä validoinnista tehdyt johtopäätökset. Alkuperäinen tulosaineisto tulee arkistoida.

Validoidun menetelmän toimivuutta tulee seurata jatkuvasti erilaisin laadunvarmistustoimenpitein. Tärkeimpänä analyysituloksen kriteerinä voidaan pitää tuloksen tarkkuut-

ta. Tarkkuuden saavuttaminen edellyttää, että tuloksiin vaikuttavat erilaiset systemaattiset ja satunnaiset virheet ovat hallinnassa. /6/

6.5 Lineaarisuus

Lineaarisuudella tarkoitetaan analyttisen menetelmän kykyä antaa tietyllä alueella hyväksyttävä lineaarinen korrelaatio tulosten ja näytteiden tutkittavan aineen pitoisuuden välillä. Lineaarisuuden määrittäminen suositellaan tehtäväksi nollanäytteen lisäksi yleensä vähintään viidellä eripitoisella näytteellä, joiden mitattavan aineen pitoisuus kattaa koko vaadittavan mittausalueen. Mikäli mahdollista, jokaisella pitoisuudella suoritetaan useampia toistoja (esim. 10 kpl).

Tuloksien avulla laaditaan regressiosuora käyttämällä pienimmän neliösumman menetelmää. Graafisesta esityksestä voidaan silmä määräisesti arvioida menetelmän lineaarinen alue. Lineaarisuustutkimusten avulla määritetään samalla myös analyysimenetelmän luotettava mittausalue, jolla hyväksyttävä tarkkuus ja täsmällisyys voidaan saavuttaa. Se on yleensä laajempi kuin lineaarinen alue. /9/

6.6 Selektiivisyys ja spesifisyys

Mittausmenetelmän selektiivisyys tarkoittaa, missä määrin menetelmällä voidaan määrittää tietty analysoitava aine tai aineet monikomponenttisessa seoksessa siten, että muut komponentit eivät häiritse. Menetelmä on spesifinen, jos se on täysin selektiivinen analysoitavalle aineelle tai aineryhmälle. Spesifisyyden ja selektiivisyyden testaaminen on laite- ja yhdistekohtaista. /9/

6.7 Toistettavuus

Toistettavuus tarkoittaa täsmällisyyttä, joka saavutetaan, kun määrittäminen tehdään toistettavissa olosuhteissa eli samalla menetelmällä, samoilla laitteilla, samassa ympäristössä, samalla henkilökunnalla ja lyhyellä aikavälillä. Menetelmän toistettavuus määritetään tekemällä useita rinnakkaismäärittäyksiä erityyppisistä näytteistä eri pitoisuusalueilla.

Toistettavuus näyttää, kuinka paljon on hajontaa saman näytteen peräkkäisissä mittauksissa. Keskihajonta kertoo toistettavuuden lyhyellä aikavälillä.

Toistettavuuskokeet tulisi suorittaa useampana sarjana, sillä sarjan sisäinen hajonta on yleensä pienempi kuin sarjojen välinen hajonta. Muuten toistettavuuden määrittäminen vain yhden sarjan keskihajonnan perusteella voi antaa liian hyvän kuvan menetelmän toistettavuudesta. Sarjan sisällä tehtävien rinnakkaismääritysten lukumäärä ja toistettavien sarjojen lukumäärä voidaan valita vapaasti, kunhan määrityksiä kokonaisuudessaan tehdään riittävästi eikä määritysten välinen aika ole liian pitkä. Mikäli menetelmä on hyvin työläs ja monivaiheinen, voidaan tehdä esimerkiksi vain kaksi rinnakkaismäärittystä kerralla useamman päivän aikana. Keskihajonta voidaan tällöin laskea parittaisten määritysten erotusten avulla. /6/

6.8 Tarkkuus

Tarkkuus kertoo, kuinka lähellä toisiaan analyysitulokset ja oikea arvo ovat. Riittävän tarkkuuden saavuttaminen on yksi tärkeimmistä analyysimenetelmän tavoitteista. Tarkkuus ilmoitetaan yleensä suhteellisena poikkeamana todellisesta tai odotetusta arvosta. Tämä edellyttää, että pitää tietää näytteen tutkittavan suureen oikea arvo. Yksittäisten mittaustulosten tarkkuuteen vaikuttavat virheet jaetaan systemaattisiin virheisiin ja satunnaisvirheisiin. Kokonaisvirhe saadaan näiden virheiden summaksi, johon tulosten tarkkuus useimmiten rinnastetaan.

Toistamalla määrittäminen riittävän monta kertaa saadaan satunnaisvirheiden vaikutusta tuloksen tarkkuuteen vähennettyä. Sen sijaan systemaattinen virhe saa aina nollasta poikkeavan arvon. Systemaattisia virheitä voi aiheutua esimerkiksi menetelmän epäspesifisyydestä, väärin kalibroituista laitteista ja kontaminaatiosta. Erilaisten systemaattisten virheiden paljastaminen ja poistaminen onkin keskeinen osa menetelmän validointia.

Analyysituloksissa ei saisi olla systemaattisia virheitä ja satunnaisvirheen tulisi olla mahdollisimman pieni. Koska tarkkuus on usein pitoisuudesta riippuvainen suure, tulee se tuntea riittävän laajalla pitoisuusalueella. Toistoja tulee tehdä riittävästi, kun arvioi-

daan tarkkuutta, ja toistot tulee tehdä riittävän pitkällä aikavälillä, jotta selviää ympäristötekijöiden mahdollinen vaikutus.

Varmennettuja vertailumateriaaleja kannattaa käyttää menetelmää validoitaessa, jos sellaisia löytyy. Vertailumateriaali analysoidaan tällöin samalla tavalla kuin tutkittava näyte. Mittausepävarmuuden puitteissa määritetyn ja vertailumateriaalille ilmoitetun pitoisuuden tulisi olla yhtäsuuret. Vertailumateriaali tulee valita siten, että sen matriisi ja pitoisuus vastaavat mahdollisimman hyvin validoitavan menetelmän käyttötarkoitusta.

Jos kaupallista vertailumateriaalia ei ole käytettävissä, tarkkuus voidaan määrittää lisäskokeiden avulla. Lisäys tehdään yleensä näytteeseen, joka ei itsessään sisällä tutkittavaa yhdistettä. Jos sellaista ei ole, valitaan näyte, joka sisältää pienen pitoisuuden tutkittavaa näytettä. Lisäyksiä tehdään yleensä erilaisina pitoisuuksina, jotta voidaan varmistaa menetelmän toimivuusalue. Käytännössä tarkkuuden arviointi suoritetaan lisäämällä näytematriisiin ennen näytteen esikäsittelyä tutkittavaa yhdistettä. Tutkittavan aineen lisäys tehdään siten, että toimitaan menetelmän lineaarisella alueella. Tämän jälkeen näyte analysoidaan normaalisti ja tuloksista lasketaan lisätyn aineen saanto. Mikäli menetelmä on tarkka, lähestyy suhteellinen saanto sadan prosentin arvoa.

/6/

6.9 Sisäinen uusittavuus

Menetelmän laboratorion sisäinen uusittavuus saadaan tekemällä analyysi samasta, hyvin säilyvästä näytteestä pitkällä aikavälillä. Jos mahdollista, uusittavuus tulisi testata tekemällä sama analyysi eri työntekijöillä tai eri laitteistolla. /6/

6.10 Mittausepävarmuus

Tuloksen epävarmuus kertoo tuloksen laadukkuuden kvantitatiivisesti. Se kertoo mitaustulosalueen, jonka sisältä oikea arvo tietyllä todennäköisyydellä löytyy. Jokainen mittaus sisältää joukon epävarmuuslähteitä, jotka liittyvät näytteenottoon, näytteen esikäsittelyyn ja itse mitaustapahtumaan. Ne voivat olla sekä satunnaisia että syste-

maattisia. Kokonaisepävarmuutta arvioitaessa tulee pyrkiä huomiomaan kaikki mahdolliset epävarmuuden lähteet.

Analyysimenetelmää validoitaessa pyritään minimoimaan erilaisten systemaattisten virheiden vaikutus siten, että ne eivät merkittävästi lisää määrittäisiin liittyvää kokonaisepävarmuutta. Systemaattista virhettä aiheuttavat tekijät pyritään tällöin joko poistamaan tai ottamaan esimerkiksi laskennallisesti huomioon. Yleensä jälkimmäiseen tapaan liittyy aina tietty epävarmuus, joka itse asiassa kasvattaa tuloksen epävarmuutta. Mikäli tekijä on merkittävä, tulee se ottaa huomioon kokonaisepävarmuutta arvioitaessa. Määrittäksen tarkkuus kuitenkin paranee, jos systemaattinen virhe voidaan edes kohtalaisella tarkkuudella korjata.

Mikäli menetelmään ei vaikuta tulosten epävarmuutta merkittävästi kasvattavia systemaattisia virheitä, voidaan kokonaisepävarmuus laskea mittaustuloksiin vaikuttavien yksittäisten epävarmuuskomponenttien perusteella. Epävarmuuskomponenttien identifiointi ja tarkastelu edellyttävät laitteiston ja menetelmän hyvää tuntemusta. Yksinkertaisin tapa kokonaisepävarmuuden arviointiin on laskea yhteen neliöidyt epävarmuuskomponentit ja ottaa summasta neliöjuuri. Kertomalla laskettu kokonaisepävarmuus kertoimella 2 saadaan noin 95 %:n luotettavuusväli (kaava 1). /6/

$$U = 2 \cdot \sqrt{\text{systemaattinen virhe}^2 + \text{sisäinen uusiaittavuus}^2 + \text{liuoksen epäv}^2} \quad (1)$$

6.11 Toteamisraja

Toteamisraja on pienin pitoisuus, josta voidaan luotettavasti todeta, sisältääkö näyte tutkittavaa yhdistettävä vai ei. Toteamisrajan yleinen yhtälö on nollanäytteen keskiarvo + kolme kertaa nollanäytteen hajonta (2). Nollanäytteelle suoritettujen rinnakkaismäärittysten perusteella lasketaan keskiarvo ja keskihajonta. /6/

Toteamisraja

$$LOD = \bar{x} + 3 \cdot sd \quad (2)$$

Keskiarvo ja keskihajonta lasketaan riittävän monesta riippumattomasta nollanäyttemäärityksestä. Mitä useampi rinnakkaismääritys suoritetaan, sitä luotettavampi arvio toteamisrajalle saadaan. Määritykset tulisi suorittaa useammassa sarjassa, jotta esimerkiksi kalibrointiin liittyvä epävarmuus tulisi huomioitua. /6/

6.12 Määritysraja

Määritysraja on pienin analysoitavan aineen pitoisuus, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella. Paljon käytetty tapa on valita kertoimelle k arvo määritysrajan yhtälölle (kaava 3). Määritysraja voidaan määrittää samoista nollanäytteelle mitatuista keskiarvon ja keskihajonnan arvoista kuin toteamisraja. Yleensä k :n arvona käytetään arvoa, joka on välillä 6 - 14. Käytettävä arvo on riippuvainen menetelmälle asetettavista tarkkuusvaatimuksista. /6/

Määritysraja

$$LOQ = \bar{x} + k \cdot sd \quad (3)$$

6.13 Stabiilisuus

Menetelmän validoinnin yhteydessä stabiilisuus liitetään lähinnä näytteiden ja käytettävien reagenssien säilyvyyteen ja analyysilaitteiden stabiilisuuteen. Usein erilaisten standardien ja liuosten valmistuksessa käytetään yleensä standardimenetelmien mukaisia ohjeita, joissa annetaan ohjeita liuosten säilyvyydestä ja säilytyksestä. Tällöin tulee varmistaa, että liuokset myös laboratoriossa vallitsevissa olosuhteissa säilyvät vähintään ohjeessa mainitun ajan. Mikäli käytetään reagensseja, joiden säilyvyydestä ei ole saatavilla tarkasti tutkittua tietoa, tarkistetaan, että liuokset säilyvät vähintään aiotun käyttöajan ajan. Usein liuoksen pitoisuus vaikuttaa merkittävästi sen säilyvyyteen. Mikäli säilyvyyttä ei tunneta tai erikseen tutkita myös erilaisilla laimennoksilla, tulisi periaatteessa jokaisella käyttökerralla tehdä uudet laimennokset varastoliuoksesta asti.

Myös näytteiden säilyvyys on monissa tapauksissa rajallinen. Jos näytettä ei voida välittömästi analysoida, on sen säilyvyys selvitettävä. Tarvittaessa määritellään aika, jonka

sisällä määrittäminen on tehtävä, tai sovitaan toimenpiteistä, joilla riittävä säilyvyys varmistetaan (esim. kestäväointi tai pakastus).

Moniin mitta- ja analyysilaitteisiin liittyy erilaisia stabiilisuusongelmia. Laboratorion kaikille mittalaitteille tulee olla kalibrointisuunnitelma, josta selviää laitteen kalibrointitarve ja -väli. Analyysilaitteiden teknisten spesifikaatioiden ja asteikkojen tarkistus ja säätö kuuluvat tavallisesti laitteiston huollon ja peruskalibroinnin piiriin. Useimmissa instrumentaalisissa analyysimenetelmissä tehdään kuitenkin jokaisen analyysisarjan yhteydessä kalibrointi, joka liittyy suoraan määrittämissä tapahtumaan ja sen varmistamiseen. Tämän kalibroinnin on pysyttävä riittävän vakaana suoritettavien mittausten aikana ja siitä on varmistettava menetelmää validoitaessa.

Laitteen herkkyys esimerkiksi saattaa muuttua ajon aikana tai pidemmällä aikavälillä. Satunnainen herkkyyden vaihtelu nähdään lisääntyvänä hajontana toistettavuuskokeissa. Jos taas herkkyys vaihtelee siten, että sillä on selvä nouseva tai laskeva suunta, aiheutuu tästä systemaattista virhettä tuloksiin. Tarvittaessa kalibroinnin pysyvyys mitaussarjan aikana tarkistetaan mittaamalla sopivin välein vasteet jollekin kalibroinnissa käytetyistä standardiliuoksista. /6/

7 Kokeellinen osuus

TOC:n validoinnissa käytettiin seuraavia matriiseja: lento- ja pohjatuhka, liete sekä betonimurske. Näytteet olivat asiakasnäytteitä, jotka oli jo aiemmin analysoitu. Nämä matriisit valittiin, koska kyseisistä sivutuotteista halutaan usein selvittää kaatopaikkakelpoisuus. Ensin näytteet esikäsiteltiin. Punnittiin näytteitä keraamiseen polttolaivaan. Punnittava määrä riippui analysoitavasta näytteestä, vähän hiiltä sisältäviä punnitaan enemmän kuin enemmän sisältäviä. Näytemäärän tulee olla kalibrointipitoisuuksien rajoissa. Näytteen päälle laitettiin suolahappoa (4 M) varovasti ja vähän kerrallaan, kunnes näyte kastuu kokonaan. Näin saatiin näyte reagoimaan suolahapon kanssa. Näytteet laitettiin kuivumaan vetokaappiin. Tehtiin myös nolla- ja laadunvalvontanäytteet. Laadunvalvontanäyte tehtiin standardin SFS-EN 13137 mukaan. /2/

Näytteiden kosteus määritettiin IR-kuivaimella, jotta tulokset saadaan laskettua vedetömiksi (kaava 4). Ennen mittauksia näyteupokkaaseen lisätään alpha cat-katalyyttiä,

joka nopeuttaa näytteen palamista, ja upokas työnnetään putkiuunin perälle. Näytteet tulisi säilyttää lasipurkissa, viileässä ja pimeässä. /2/

Vedettömäksi laskeminen

$$C_d = \left(\frac{100}{100 - M_{ad}} \right) \times C_{ad} \quad (4)$$

C_d = vedetön hiilitulos, m-%

M_{ad} = analyysikosteus, m-%

C_{ad} = ilmakeiva hiilitulos, m-%

7.1 Reagenssit

Reagenssien tulee olla vähintään analyysilaatua. Kosteutta imevät reagenssit tulee säilyttää eksikkaattorissa. Reagensseina käytetään mm. kalsiumkarbonaattia, natriumkarbonaattia, kaliumvetyftalaattia, natriumsalisylaattia, alumiinioksidia, ei-hapettuvaa mineraalihappoa kuten fosforihappoa, synteettistä ilmaa, typpeä, happea ja argonia, joiden tulee olla vapaita hiilidioksidista ja orgaanisista epäpuhtauksista. /2/

7.2 Mittaukset

Ensin ajettiin samana päivänä peräkkäin kymmenen rinnakkaista nollanäytettä, joiden avulla laskettiin määritys- ja toteamisrajat. Toistettavuus eri matriiseille saatiin, kun kymmenen rinnakkaista näytettä ajettiin kerralla peräkkäin saman päivän aikana. Uusittavuus saatiin ajamalla eri päivinä rinnakkaisia näytteitä. Mittauksia tehtiin yhteensä yhdeksänä eri päivänä, paitsi betonimurskeelle vain kahdeksana päivänä

8 Tulokset

8.1 Määrittysrajan laskeminen

Nollanäytteiden määrittysrajaksi saatiin 0,097 m-% (taulukko 1). Laskussa keskiarvona käytettiin nollaa, vaikka tulokset olivat negatiivisia. K:n arvona käytettiin lukua 10. Tällä menetelmällä voidaan määrittää luotettavasti TOC-pitoisuuksia, jotka ovat yli 0,097 m-%.

Taulukko 1. Nollanäytteiden määrittys- ja toteamisraja.

	nolla
1	-0,09
2	-0,07
3	-0,07
4	-0,09
5	-0,07
6	-0,08
7	-0,08
8	-0,07
9	-0,06
10	-0,06
keskiarvo	-0,075
keskihajonta	0,010
määrittysraja	0,097
toteamisraja	0,029

8.2. Toteamisrajan laskeminen

Nollanäytteiden toteamisrajaksi saatiin 0,029 m-% (taulukko 1). Tässä käytettiin myös keskiarvona nollaa. Tällä menetelmällä voidaan luotettavasti sanoa näytteen sisältävän orgaanista hiiltä, jos TOC-pitoisuus on yli 0,029 m-%.

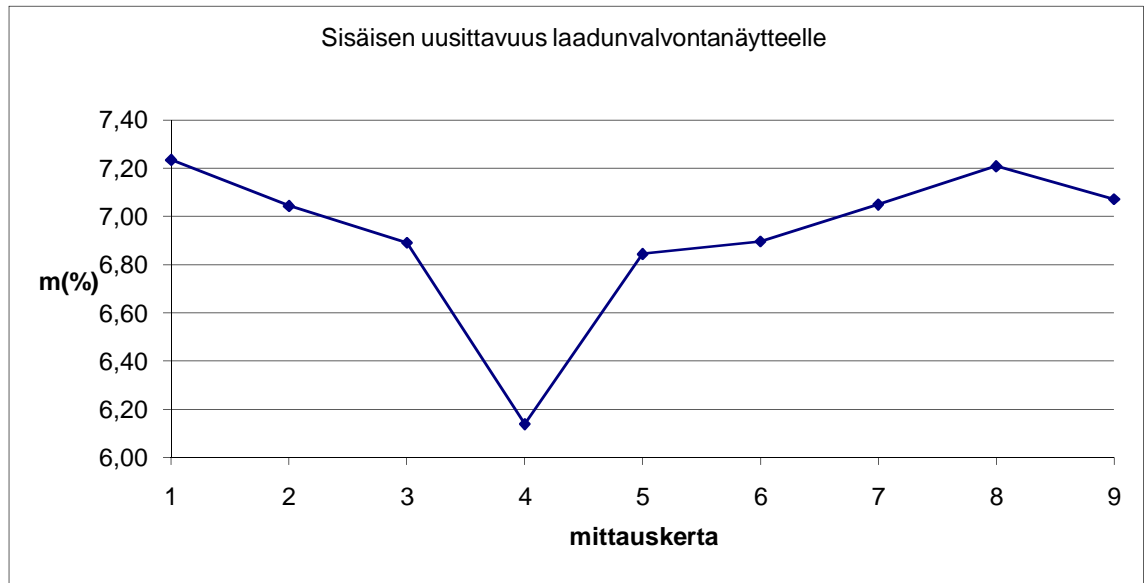
8.3. Sisäinen uusittavuus

Sisäinen uusittavuus saatiin mittaamalla jokainen matriisi yhdeksänä eri päivänä, poikkeuksena betonimurske mitattiin kahdeksana eri päivänä. Sisäinen uusittavuus vaihteli välillä 3,32–35,92 % eri matriiseilla. Sisäinen uusittavuuden tulokset (taulukko 2) eri matriiseille olivat hyväksyttäviä. Betonimurskeen suuri lukema selittyy sillä, että kyseessä on pienet pitoisuudet ja pitoisuus on lähellä määritysrajaa.

Taulukko 2. Sisäinen uusittavuus eri matriiseille.

	pohjatuhka	lentotuhka	liete	betoni- murske	laadun- valvonta
n (mittaukset)	9	9	9	8	9
keskiarvo (%)	16,18	3,78	21,85	0,18	6,93
keskihajonta (%)	0,54	0,41	0,65	0,07	0,33
sis.uusittavuus (%)	3,32	10,91	2,99	35,92	4,71

Laadunvalvontanäytteen mittauskerralla 4 (kuva 2) saatiin pienin pitoisuus, joka poikkeaa aika paljon aiemmista mittauksista. Analysointori saattoi olla tukossa, sillä varsinkin suolahappo saa aikaan laitteen tukkeutumisen. Ajettiin muitakin laadunvalvontanäytteitä, joiden tulos myös heitteli. Tämän jälkeen laite puhdistettiin ja huollettiin. Mittaukset 5-9 tehtiin huollon jälkeen, ja tulokset ovat suunnilleen samaa suuruusluokkaa kuin kolmessa ensimmäisessä mittauksessa. Laitteen kalibrointisuora ei ollut hyvä mittauksessa 4, ja tämän jälkeen kalibrointi uusittiin.



Kuva 2. Sisäinen uusittavuus laadunvalvontanäytteelle.

8.4 Tarkkuus

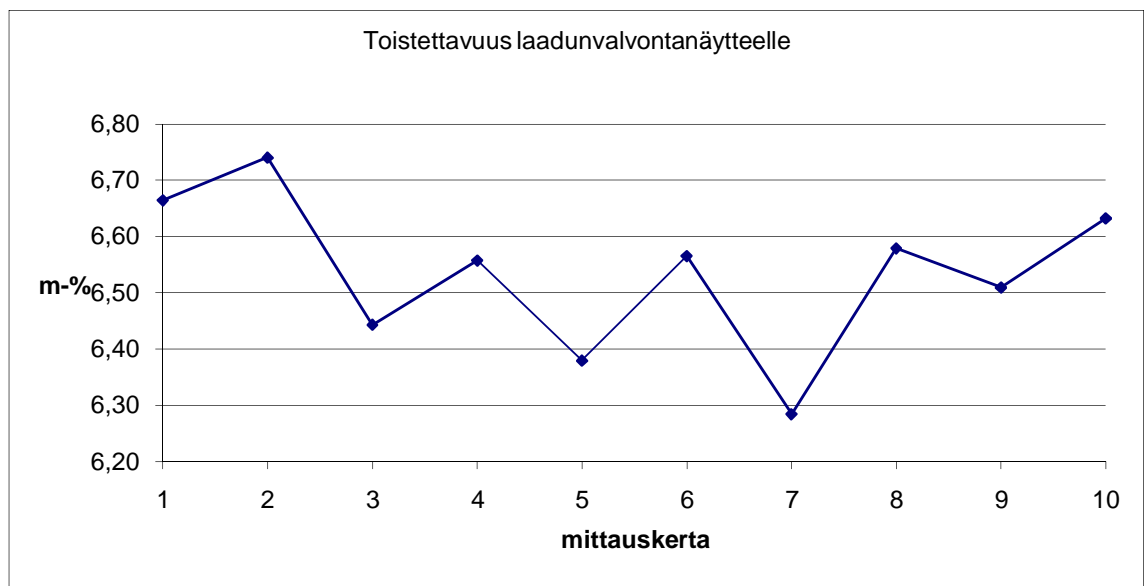
Tarkkuus saatiin mittaamalla eri matriisit kymmenen kertaa peräkkäin saman päivän aikana. Tarkkuus vaihteli 3,26 ja 30,27 % välillä. Tarkkuuden absoluuttinen arvo tulisi olla mahdollisimman lähellä nollaa. Tarkkuus kertoo, kuinka paljon mitatun arvon absoluuttinen ero on oikeasta arvosta. Hyväksyttävä tarkkuus saatiin lento- ja pohjatuhkalle, betonimurskeelle sekä lietteelle. Laadunvalvontanäytteelle ei saatu riittävän hyvää tarkkuutta.

Taulukko 3. Toistettavuus, tarkkuus, systemaattinen virhe ja mittausepävarmuus.

	pohjatuhka	lentotuhka	liete	betoni- murske	laadun- valvonta
n (mittaukset)	10	10	10	9	10
keskiarvo (%)	15,96	3,87	21,99	0,11	6,54
keskihajonta (%)	0,48	0,28	0,34	0,05	0,14
tarkkuus (%)	3,26	3,33	4,40	7,48	30,72
toistettavuus (%)	3,01	7,13	1,57	42,47	2,09
systemaattinen virhe (%)	-3,26	-3,33	-4,40	7,48	30,72
mittausepävarmuus (%)	13,65	24,91	14,60	74,06	62,95

8.5 Toistettavuus

Näytteiden epävarmuudeksi arvioitiin 5 %. Toistettavuuden tulokset eri matriiseille olivat hyväksyttäviä. Laadunvalvontanäytteen mittauksissa näkyy hajontaa (kuva 3). Hajonta on hyväksyttävissä rajoissa. Hajonta saattaa johtua laadunvalvontanäytteen epähomogeenisuudesta, koska tämä tehdään monessa osassa jauhaen kuulamylyssä sekä lajittumista on saattanut tapahtua säilytysastiassa.



Kuva 3. Toistettavuus laadunvalvontanäytteelle.

8.6 Systemaattinen virhe

Systemaattinen virhe saatiin ajamalla eri matriisit kymmenen kertaa peräkkäin. Systemaattinen virhe vaihteli välillä – 3,26–30,27. Systemaattinen virhe oli muilla matriiseille hyväksyttävä, paitsi laadunvalvontanäytteellä.

8.7 Mittausepävarmuus

Betonimurskeelle saatiin suuri mittausepävarmuus, koska näytteen TOC-pitoisuus oli alle määrittärajän. Jos tulos on lähellä määrittärajää, kasvaa mittausepävarmuus suureksi. Laadunvalvontanäytteelle saatiin myös suuri mittausepävarmuus. Tämä johtuu siitä, että näyte on itsevalmistettu kolmesta eri reagenssista punnitsemalla ja sekoitta-

malla kuulamylyssä, jonne pakostakin jää hieman näytettä. Näytteen valmistuksessa on sen verran monta vaihetta, että saattaa tulla virheitä, jotka vaikuttavat näytteen hiilipitoisuuteen.

Lietteen sekä lento- ja pohjatuhkan mittausepävarmuuksia voidaan pitää hyväksyttävänä. Pohjatuhkalla ja lietteellä epävarmuus saatiin jäämään alle 15 %:n, joka on TOC-pitoisuutta mittaavalle menetelmälle hyvä arvo. Lentotuhkan epävarmuus jäi alle 25 %:n, jota voidaan pitää tyydyttävänä.

9 Yhteenveto

Menetelmä saatiin validoitua ja sille voidaan hakea akkreditointia. Validoinnin onnistumisen tarkastelussa otettiin huomioon seuraavat mitatut suuret: sisäinen uusittavuus, toistettavuus, systemaattinen virhe, mittausepävarmuus sekä tarkkuus. Orgaanisen hiilen määrittäminen ei ole analyysimenetelmistä kaikista tarkin, joten validoinnin tuloksia voidaan pitää hyvinä. Osa näytteistä on epähomogeenisiä, joten rinnakkaiset näytteet saattavat erota aika paljon toisistaan. Orgaaninen hiili voi haihtua näytteistä joko punnitsemisen yhteydessä tai näytteen esikäsittelyn aikana. Näytteiden oikeanlainen säilytys on myös tärkeää, jotta saadaan luotettavia tuloksia. Näytteet tulee säilyttää lasipurkissa, pimeässä ja viileässä.

Mittauksia suorittaessa huomattiin laitteen helppo tukkeutuminen. Laite olisi hyvä puhdistaa suolahaposta johtuvista epäpuhtauksista melko useasti sekä seurata kalibrointikerrointa, joka myös kertoo laitteen tukkeutumisesta. Lähellä määritysrajaa olevien näytteiden analysointi ei ole tarkimmasta päästä. Näytteet tulisi saada mahdollisimman homogeenisiksi. Laadunvalvontanäytettä tulisi valmistaa kerralla vain pieniä määriä, jotta mahdollista lajittumista ei pääsisi tapahtumaan. Toisaalta kaupallisen laadunvalvontanäytteen hankkiminen voisi olla suositeltavaa, jos sellaista on tarjolla.

Lähteet

1 Schumacher, Brian A. 2002. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. Verkkodokumentti.

<www.epa.gov/esd/cmb/research/papers/bs116.pdf>. Luettu 2.4.2010.

2 SFS 13137. 2001. Jätteiden karakterisointi, jätteessä, lietteissä ja maakerroksissa olevan kokonaisorgaanisen hiilen (TOC) määrittäminen. Suomen Standardisoimisliitto SFS.

3 ISO 10694. 1995. Soil quality -Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis). The International Organization of Standardization.

4 Valtioneuvoston asetus kaatopaikkakelpoisuudesta. VNa 202/2006.

5 Instruction manual. LECO SC- 144DR dual range sulfur and carbon analyzer.

6 Kemiallisten analyysimenetelmien validointiohje. 1997. Verkkodokumentti. Elintarvikevirasto. www.palvelu.fi/evi/files/55_519_200.pdf. Luettu 7.9.2010.

7 Tietoa Rambollista. www.ramboll-analytics.fi. Luettu 30.8.2010.

8 Validointi. www.mikes.fi. Luettu 30.8.2010

9 Kemian metrologian opas. 2005. Verkkodokumentti. Mikes.

www.mikes.fi/documents/upload/j6_05_b5_nettiin.pdf. Luettu 6.10.2010.

10 Poole Colin, Townshend Alan, Worstold Paul. 2005. Encyclopedia of analytical science. 2. ed. Oxford. Elsevier Academic Press.

11 Maaperä – unohdettu voimavara. 2010. Verkkodokumentti. Euroopan ympäristökeskus. www.eea.europa.eu/fi/ymparisto-signaalit/artikkelit/maapera. Luettu 8.12.2010.

12 Laaksonen, Marja-Liisa. 2006. Kiinteän näytteen hiilipitoisuuden määrittäminen. Tutkintyo.publictions.theseus.fi/bitstream/handle/10024/8617/TMP.objres.786.pdf?sequence=2. Luettu 8.12.2010.

Mittaustulokset

Uusittavuus

pohjatuhka	lentotuhka	liete	betonimurske	laadunvalvonta
16,02	3,94	21,88	0,10	7,23
16,15	3,42	22,81	0,22	7,04
16,29	4,73	22,46	0,23	6,89
15,43	3,37	22,16	0,12	6,14
16,76	3,91	20,79	0,10	6,84
16,38	3,73	21,72	0,21	6,90
16,99	3,81	20,92	0,26	7,05
15,36	3,57	21,94	0,23	7,21
16,23	3,51	21,97		7,07

Toistettavuus

pohjatuhka	lentotuhka	liete	betonimurske	laadunvalvonta
15,21	3,67	22,13	0,12	6,66
16,09	3,61	22,45	0,14	6,74
15,38	3,63	22,46	0,16	6,44
16,27	4,16	22,19	0,05	6,56
15,78	4,32	22,08	0,06	6,38
16,83	3,65	22,08	0,09	6,57
16,45	4,01	21,55	0,18	6,28
15,77	4,13	21,76	0,06	6,58
15,93	3,91	21,59	0,10	6,51
15,92	3,57	21,60		6,63