

**Raaka-aine-erien kerta­näyt­teiden epä­puhtauksien ja
koostumuksen analysointi XRF:llä standarditonta
menetelmää käyttäen**

Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän Yliopisto
Kemian laitos
Epäorgaanisen ja analyttisen
kemian osasto
11.9.2011
Paul Cooper

TIIVISTELMÄ

Työn kokeellisessa osassa luotiin kuusi XRF-analyysimenetelmää nikkelifraaka-aineiden koostumuksen ja epäpuhtauksien määrittämiseen. Menetelmät kattavat 13 eri nikkelifraaka-ainetta ja 18 alkuainetta. Oikean menetelmän valintaan luotiin automaattinen matriisin tunnistusmenetelmä. Kalibrointiaineisto tuotettiin liuottamalla raaka-ainenäytteitä kuningasvedellä ja mittaamalla liuokset ICP-OES:lla. Mikroaaltouunissa tehdyissä liuotuksissa saavutettiin selvästi pienempi hajonta hiekkahauteella tehtyihin liuotuksiin verrattuna. Kuningasvesiliuotuksissa jäi vaihteleva määrä liukenematonta ainesta, joka tunnistettiin pääasiassa magnesiumsilikaatiksi. Nikkelifraaka-aineiden totaaliliuotuksen todettiin edellyttävän happoseosta, missä raaka-aineiden silikaattimatriisi saadaan hajotettua. Täydellinen liukeneminen havaittiin HCl, HNO₃ ja HBF₄ -happoseoksella tehdyissä kokeissa.

Kalibroinneissa saavutettiin pääkomponenteille kahta poikkeusta (S ja Mg) lukuun ottamatta alle 5 %:n, ja valtaosalle sivu- ja hivenkomponenteista alle 10 %:n suhteelliset hajonnat. Vertailututkimuksessa vain noin puolet tuloksista oli vertailukelpoisia ulkopuolisessa laboratoriossa tehtyjen analyysien kanssa. Suurimmaksi virhelähteeksi havaittiin kalibrointiaineiston laatu ja kalibrointistandardien vähyys.

Kirjallisessa osassa käsitellään XRF-tekniikan teoriaa sekä kvantitatiivista XRF-analytiikkaa ja siinä usein eniten virheitä aiheuttavia näytteen valmistusvaiheita.

ESIPUHE

Työn kokeellinen osa tehtiin Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n laboratoriossa 2010 kesä-lokakuussa. Kokeellisen osan mikroaaltoliuotukset tehtiin Boliden Harjavalta Oy:n laboratoriossa. Kirjallinen osa kirjoitettiin marraskuun 2010 ja elokuun 2011 välisenä aikana Harjavallassa. Työn ohjaajina toimivat laboratoriopäällikkö Juha Parkkinen Norilsk Nickel Oy:stä ja yliassistentti Ari Väisänen Jyväskylän yliopistosta.

Kirjallisuustutkimuksessa hyödynnettiin metallinjalostukseen sekä aiheeseen soveltuvia, epäorgaanisten tai geologisten materiaalien analytiikkaan liittyviä artikkeleita sekä XRF-tekniikoista kirjoitettuja kirjoja. Tiedonhaussa käytettiin Analytical Chemistry ja Journal of Atomic Absorption Spectrometry -lehdissä julkaistuja katsausartikkeleita vuosilta 1970 - 2010.

Kiitokset Norilsk Nickel Harjavalta Oy:lle työnsuorittamiseen saamastani rahoituksesta ja resursseista. Erityisesti haluan kiittää työn ohjaajia Aria ja Juhaa sekä laboratoriokemisti Loic Malherbea korjausehdotuksista sekä opastuksesta ja palavereista työn eri vaiheissa. Kiitokset kuuluvat myös koko analyysi- ja tutkimuslaboratorion henkilökunnalle.

Esitän kiitokset myös Boliden Harjavalta Oy:lle laboratorioajasta ja vertailuaineistosta. Samalla haluan kiittää laboratoriopäällikkö Kai Wasenia, kemisti Miia Anttilaa ja laborantti Aulis Laihoa hyödyllisistä neuvoista ja keskustelutuokioista.

Kiitokset myös vanhemmilleni ja siskolleni kaikesta tuesta ja avusta.

Harjavallassa 8.8.2011

Paul Cooper

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä	i
Esipuhe.....	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet	x
 KIRJALLINEN OSA	
1 Johdanto	2
2 Röntgensäteily ja sen vuorovaikutusilmiöt	2
2.1 Sironta	3
2.2 Diffraktio	3
2.3 Röntgensäteilyn absorptio eli valosähköinen ilmiö.....	3
3 Röntgenfluoresenssispektrometria	5
3.1 Röntgenspektrit.....	5
3.2 Merkintätavat.....	7
3.3 Virittävä säteily	7
3.4 Fluoresenssituotto.....	8
4 Röntgenspektrometrin rakenne	9
4.1 Geometria	9
4.2 Säteilylähteet	11
4.2.1 Röntgenputket	11

4.2.2	Radioisotooppilähteet.....	14
4.3	Suodattimet.....	15
4.4	Analysaattorikiteet.....	16
4.4.1	Kidefluoresenssi.....	17
4.5	Detektorit.....	18
4.5.1	Pulssinkorkeusvalinta.....	20
4.5.2	Kuollut aika.....	20
5	Kvantitatiivinen analyysi	20
5.1	Analyysistrategia	20
5.1.1	Laitteasetusten valinta	20
5.1.2	Matriisikorjaus	21
5.1.3	Taustakorjaus	22
5.1.4	Spektraalihäiriön korjaus	24
5.2	Matriisivaikutukset.....	25
5.2.1	Alkuaineiden väliset vaikutukset	25
5.2.2	Fysikaaliset vaikutukset	26
5.2.3	Kemiallisen tilan vaikutus.....	27
5.3	Matemaattiset matriisikorjausmallit	27
5.3.1	Teoreettiset matriisikorjausmallit.....	28
5.3.2	Empiiriset matriisikorjausmallit.....	33

5.4	Semikvantitatiiviset menetelmät	34
5.5	Menetelmän suorituskyvyn määrittelyminen	35
5.5.1	Toteamisrajat.....	35
5.5.2	Määrittelyrajat	38
5.5.3	Mittaustarkkuus.....	39
6	Näytteen valmistus.....	41
6.1	Näytteen läpimitan merkitys.....	42
6.2	Kiinteät kappaleet.....	44
6.2.1	Kiillottaminen	45
6.2.2	Uudelleen sulattaminen.....	46
6.2.3	Erimuotoiset kappaleet.....	47
6.2.4	Metalliset standardit.....	47
6.3	Jauhemaaiset näytteet.....	47
6.3.1	Hiukkaskokovaikutukset.....	48
6.3.2	Mineralogiset vaikutukset.....	49
6.3.3	Puristusvoiman vaikutus	52
6.3.4	Sideaineet	54
6.3.5	Jauhatus	56
6.3.6	Puristenappistandardit.....	57
6.4	Sulatteet	58

6.4.1	Sulatteiden valmistaminen	58
6.4.2	Sulatereagenssit.....	60
6.4.3	Seossuhteen merkitys	63
6.4.4	Hapettimet.....	65
6.4.5	Pintajännityksen poistoon soveltuvat lisäaineet.....	66
6.4.6	Upokkaat ja muotit.....	67
6.4.7	Painon muutoksesta aiheutuvat virheet.....	70
6.4.8	Sulatteiden valmistaminen sulfidisista näytteistä	71
6.4.9	Lasinappistandardit	73
6.5	Nesteet	74
6.5.1	Näytepidikkeet ja kalvomateriaalit	75
6.5.2	Geelitekniikat ja jäädyttäminen	76
6.5.3	Liuosstandardit.....	77
6.6	Ohutkerrostekniikat	78
6.6.1	Kannatinmateriaalit ja näytepidikkeet.....	80
6.6.2	Haihdutus ja jäädytys	81
6.6.3	Ioninvaihto	82
6.6.4	Saostus ja keraosaostus	83
6.6.5	Ohutkerrosstandardit.....	84
7	Yhteenveto	85

KOKEELLINEN OSA

8	Työn tarkoitus	88
9	Työn suoritus.....	88
9.1	Työn kulku	88
9.2	Kalibrointinäytteiden valinta	88
9.3	Liuotukset.....	89
9.3.1	Liuotukset hiekkahauteessa.....	89
9.3.2	Mikroaaltouuniliuotukset	89
9.3.3	Totaaliliuotukset fluoriboorihapolla.....	90
9.4	ICP-OES-mittaukset.....	90
9.5	Rikin määrittäminen rikkihiilianalysaattorilla.....	91
9.6	Kalibroidun tilastollinen käsittely	91
9.6.1	Pääkomponenttianalyysi	91
9.7	XRF-nappien valmistus	91
9.8	XRF-kalibrointi	92
9.8.1	XRF-mittaukset.....	92
9.8.2	Kanava-asetukset.....	92
9.8.3	Mittausaika	93
9.8.4	Erillisten XRF-menetelmien luonti.....	93
9.9	APS-asetukset.....	94

9.10	Monitorinäytteiden valinta.....	94
9.11	Semikvantitatiiviset XRF-mittaukset.....	94
9.12	Validointi	94
9.12.1	Johdanto	94
9.12.2	Erilliset virhelähteet	95
9.12.3	Kokonaismittausepävarmuuden määrittäminen.....	95
9.12.4	Systemaattisen virheen määrittäminen.....	97
9.12.5	Määrittämissrajat ja lineaariset alueet.....	97
9.12.6	Toteamisrajat.....	97
10	Tulokset.....	98
10.1	Liuotustulokset	98
10.1.1	Liuotukset hiekkahauteessa.....	98
10.1.2	Mikroaaltouuniliuotukset	98
10.2	ICP-OES ja rikkianalyysien tulokset.....	98
10.3	Pääkomponenttianalyysin tulokset	99
10.4	Semikvantitatiivisten XRF-mittausten tulokset.....	101
10.5	XRF-kalibrointien tulokset	101
10.6	APS-menetelmä	101
11	Validointi	102
11.1	Menetelmän tavoitteet	102

11.2	Erilliset virhelähteet.....	102
11.3	Näytteenotosta aiheutuva satunnaisvirhe.....	103
11.4	Mittauksesta aiheutuva satunnaisvirhe	103
11.5	Näytteenkäsittelystä aiheutuva satunnaisvirhe	104
11.6	Systemaattinen virhe.....	104
12	Johtopäätökset.....	106
12.1	Kalibrointidatan tuottaminen	106
12.2	XRF-menetelmät.....	107
12.2.1	Näytteen valmistaminen.....	107
12.2.2	Kalibroinnit	108
12.2.3	APS-menetelmä	108
12.2.4	Toistettavuus	109
12.2.5	Menetelmän antamien tulosten oikeellisuus	110
13	Jatkotoimenpiteet	111
13.1	Kalibrointialueiden laajentaminen.....	111
13.2	Validointi	111
13.3	XRF-näytteen käsittely	112
13.4	Menetelmän käyttöönotto	112
14	Yhteenveto	113
15	Kirjallisuusviitteet.....	114

KÄYTETYT LYHENTEET

BFAC	<i>background correction factor</i> taustakorjauskerroin
CNC	<i>computerized numerical control</i> tietokoneistettu numeerinen ohjaus
EDXRF	energiadisersiivinen röntgenfluoresenssispektrometria
FC	<i>flow counter</i> virtausilmaisain
FOM	<i>figure of merit</i> hyvyysluku
ICP-OES	induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria
IFAC	<i>interference correction factor</i> spektraalihäiriön korjauskerroin
IUPAC	The International Union Of Pure and Applied Chemistry
LOD	<i>limit of detection</i> toteamisraja
LOQ	<i>limit of quantification</i> määrittämisraja
LSM	<i>layered synthetic microstructure</i> ohuista kerroksista valmistettu pseudokide
PET	pentaerytritolitetrakis(hydroksimetyyli)metaani
RSD	<i>relative standard deviation</i> suhteellinen keskihajonta
SC	<i>scintillation counter</i> tuikeilmaisain
SDD	<i>silicon drift detector</i> puolijohdedetektori
SGD	<i>sealed gas detector</i> kaasuilmaisin
TIAP	tallium(I)vetyftalaatti, $\text{Tl}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)$
Z	alkuaineen järjestysluku
XRF	röntgenfluoresenssispektrometria

KIRJALLINEN OSA

1 JOHDANTO

Röntgenfluoresenssispektrometria (XRF) on yksi käytetyimmistä analyysimenetelmistä teollisuudessa.^{1 s. F-1, 2} Kymmeniä tuhansia XRF-laitteita on käytössä erilaisissa prosessinohjaus-, laadunvalvonta-, materiaalianalyysi- ja tutkimussovelluksissa kaikkialla maailmassa. Metallinjalostusteollisuudessa XRF:ää hyödynnetään useimmissa eri tuotantovaiheissa.

Nykyaikaisella XRF-laitteella voidaan mitata kaikki alkuaineet fluorista uraaniin ($Z = 9 - 92$).^{1 s. F-1.} Näytteet voivat olla kiinteitä, pulvereita, nestemäisiä tai jopa kaasumaisia. Näytteet eivät vahingoitu mittauksessa ja niistä voidaan mitata pitoisuuksia laajalla alueella muutamasta mg kg^{-1} :sta 100 %:iin. Simultaanilaitteilla kymmenien alkuaineiden pitoisuudet saadaan mitattua muutamassa minuutissa. XRF on myös varsin tarkka (tyypillisesti 1 - 2 % RSD) ja yksittäisen analyysin kustannukset ovat samaa suuruusluokkaa induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometrian (ICP-OES) kanssa.

XRF:n heikkoutena ovat laitteiden korkea hinta ja monimutkaisuus sekä kvantitatiivista analyysia hankaloittavat matriisivaikutukset.^{1 s. F-1.} Vaikka rutiinikäyttö on hyvin yksinkertaista, laitteen käyttöönotto edellyttää hyvin koulutettua käyttäjää.

XRF-analyysissä suurimmat virheet aiheutuvat näytteen käsittelystä.^{3, 4} Huolellisella näytteen valmistelulla voidaan vähentää tai eliminoida kemiallisia ja fysikaalisia matriisivaikutuksista sekä vähentää analyysin kokonaisvirhettä. Sopivin näytteenvalmistusmenetelmä riippuu määritettävistä alkuaineista, näytteen koostumuksesta, laadusta ja näytteiden välisistä matriisivaihteluista.

2 RÖNTGENSÄTEILY JA SEN VUOROVAIKUTUSILMIÖT

Röntgensäteilyksi kutsutaan sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituus on välillä $\sim 10^{-8} - 10^{-15} \text{ m}$.^{1 s. 1-1.} Näkymätöntä röntgensäteilyä ei voida havaita ihmisaistein eikä sitä voida suunnata tavanomaisilla prismoilla tai linsseillä. Se on läpitukenveaa, ionisoivaa ja se voi vahingoittaa kudoksia.

Röntgensäteilyn osuessa aineeseen säteily voi joko läpäistä aineen muuttumattomana, sirota atomien elektroniverhoista, diffraktoitua tai absorboitua.^{1 s. 1-3.}

2.1 Sironta

Sironta voi olla, joko koherenttia (kuva 2.1a), jolloin röntgensäteilyn suunta muuttuu, mutta energia säilyy tai epäkoherenttia (kuva 2.1b), jolloin osa röntgensäteilyn energiasta siirtyy helposti-ionisoituvan elektronin liike-energiaksi.^{5 s. 6.} Koherentin ja epäkoherentin sironnan määrä riippuu monimutkaisella tavalla säteilyn aallonpituudesta ja tulokulmasta sekä sirontaa aiheuttavien atomien elektronirakenteista. Koska kevyillä atomeilla kevyesti sitoutuneiden ja täten helposti ionisoituvien ulkoelektronien määrä on suhteellisen suuri, epäkoherentti eli ns. Compton-sironta on verrattain suurta. Järjestysluvun kasvaessa tiukemmin sitoutuneiden elektronien määrä ja samalla koherentin eli ns. Rayleigh-sironnan osuus kasvaa. Järjestysluvun kasvaessa absorptioon osuus kasvaa ja kokonaissironta pienenee.

2.2 Diffraktio

Diffraktiolla tarkoitetaan koherenttia sirontaa, joka tapahtuu aineen kiderakenteen muodostamissa kidetasoissa (kuva 2.1e).⁶ Diffraktio on mahdollista vain, jos diffraktioehto (yhtälö 2.1) toteutuu eli säteilyn kulkema matka kidetasojen välillä on säteilyn aallonpituuden monikerta, jolloin eri kidetasoista siroava säteily interferoi konstruktiiivisesti. Diffraktiosta puhuttaessa kidetasojen välistä aallonpituuden monikertaa kutsutaan myös säteilyn kertaluvuksi.

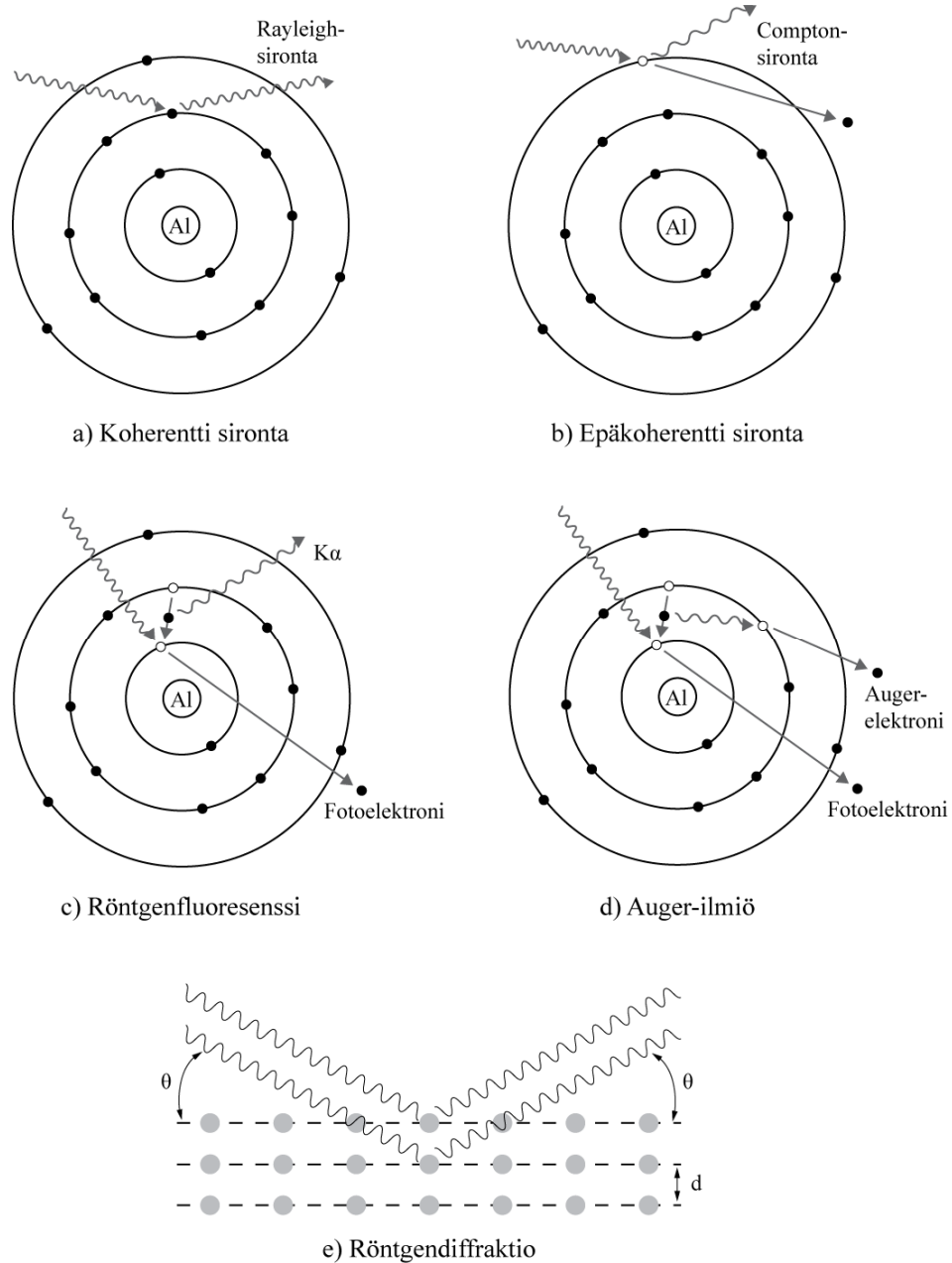
$$\begin{array}{l} \text{Braggin} \\ \text{diffrakioyhtälö} \end{array} \qquad n\lambda = 2d \sin \theta \qquad (2.1)$$

,missä $n =$ monikerta (1, 2, 3,...), $\lambda =$ aallonpituus, $d =$ kidetasojen välimatka ja $\theta =$ röntgensäteen tulo- ja lähtökulma.

2.3 Röntgensäteilyn absorptio eli valosähköinen ilmiö

Röntgensäteilyn absorptiossa fotoni törmää atomin elektroniverhoon ionisoiden atomin.^{5 s. 13.} Ionisaatio on mahdollista vain, jos aineeseen kohdistuvan säteilyn energia ylittää osuman saaneen elektronin sidosenergian. Ionisaation seurauksena

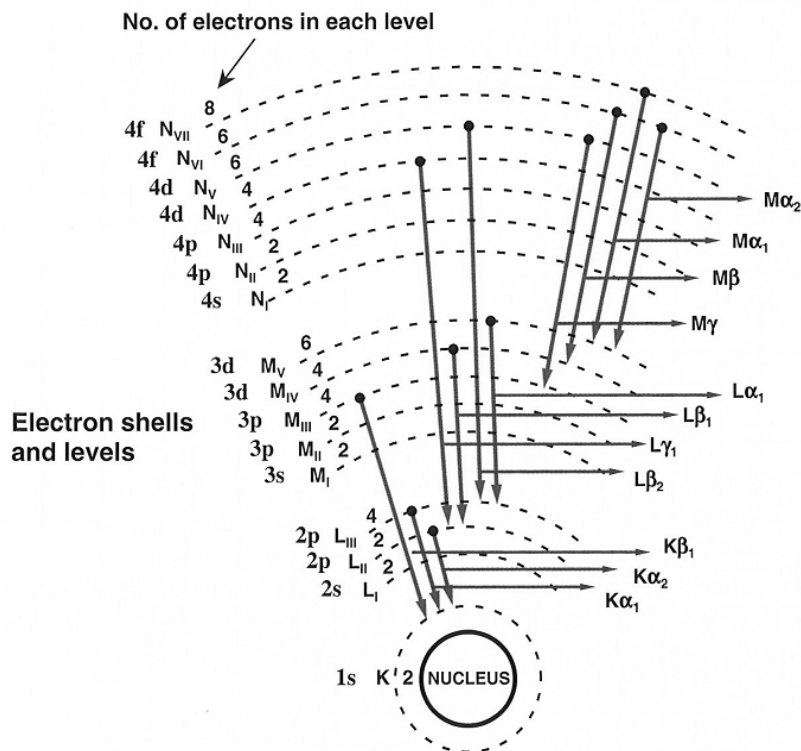
elektronikuorelle syntyneeseen aukkoon siirtyä ulommalta kuorelta toinen elektroni. Siirtyessään elektroni menettää potentiaalienergiansa ja emittoituu fotoni. Jos ionisaatio on tapahtunut atomin sisimmiltä kuorilta, emittoituu röntgenfotoni ja ilmiötä kutsutaan röntgenfluoresenssiksi (kuva 2.1c). Jos röntgenfotoni ei poistu atomista vaan törmää toiseen elektroniin ionisoiden atomin toisen kerran, kyseessä on nk. Auger-ilmiö (kuva 2.1d).



Kuva 2.1 Röntgensäteilyn ja aineen vuorovaikutusilmiöt.

3 RÖNTGENFLUORESENSISPEKTROMETRIA

XRF-analyysissä näytteeseen suunnataan korkeaenergistä röntgensäteilyä, joka ionisoi atomien sisäkuorilta elektroneja.^{7 s.2.} Syntyneeseen aukkoon putoaa hyvin lyhyessä ajassa ($\sim 10^{-15}$ s) elektroni ylemmältä kuorelta. Siirtymän yhteydessä syntyy röntgenemissio, jossa syntyneen fotonin energia on siirtyneen elektronin sidosenergioiden erotus lähtö- ja alkutilanteissa. Elektronien sidosenergiat ja sen seurauksena röntgenspektrin viivat ovat eri alkuaineille ominaisia eli karakteristisia. Kuvassa 3.1 on esitetty analyyttisesti tärkeimmät röntgenspektrissä esiintyvät siirtymät.



Kuva 3.1 XRF-analytiikassa esiintyviä elektronisiirtymiä.^{1 s. 3-5.}

3.1 Röntgenspektrit

Verrattuna optisen emission spektreihin röntgenspektrit ovat yksinkertaisempia. Viivoja havaitaan vähemmän, koska elektronisiirtymät tapahtuvat atomien sisäkuorilla, joilla on uloimpiin kuoriin verrattuna vähemmän elektroneja.^{1 s. 1-8, 8 s. 30.} K- ja L-kuorien ionisaatiot, ovat kaikkein todennäköisimpiä ja niistä seuraavat röntgenspektrin viivat intensiivisimpiä. Taulukossa 3.1 on esitetty yleisimpien viivojen ja viivasarjojen suhteelliset intensiteetit.

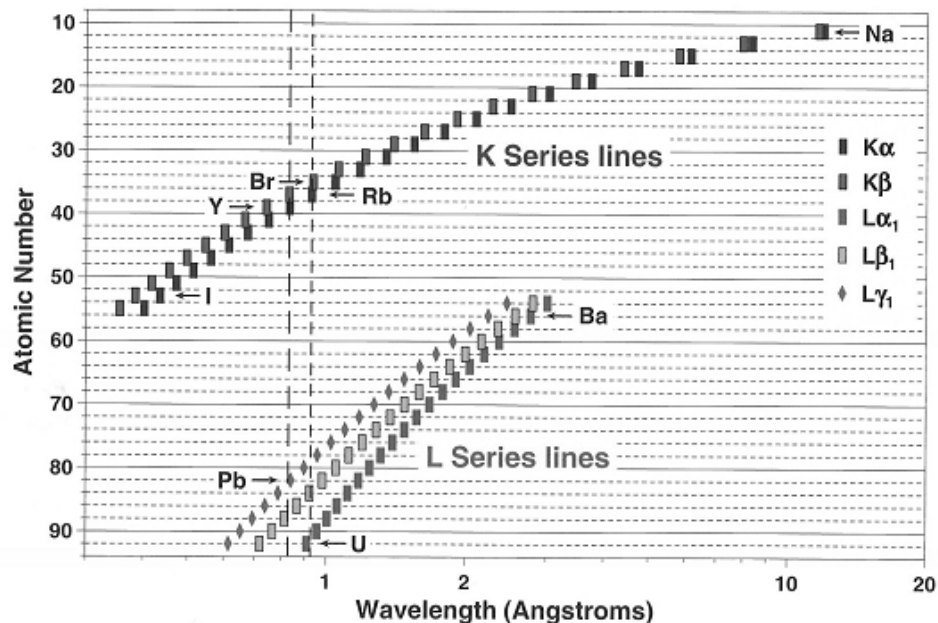
Taulukko 3.1 Viivojen suhteelliset intensiteetit K- ja L-sarjojen sisällä sekä sarjojen välillä (suurpiirteisesti)^{1 s. 1-6.}

Viiva	$K\alpha_{1,2}$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_{1,3}$	$K\beta_2$
Suhteellinen intensiteetti	150	: 100	: 50 - 52	: 0,8 - 30	: 0,1 - 5
Viiva	$L\alpha_1$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\gamma_1$	$L\iota_5$
Suhteellinen intensiteetti	100	: 50	: 12	: 6	: 5
Sarja	K		L	M	
Suhteellinen intensiteetti	100		5 - 10	1	

Spektriviivojen aallonpituudet noudattavat Moseleyn lakia (yhtälö 3.1), jonka mukaan röntgenemission energia kasvaa atomin järjestysluvun mukana.⁹ Kuvassa 3.2 on esitetty XRF-analytiikassa yleisimmin käytettyjen K- ja L-sarjan viivojen aallonpituudet järjestysluvun funktiona.

$$\text{Moseleyn laki} \quad \frac{1}{\lambda} = K(Z - \sigma)^2 \quad (3.1)$$

,missä K ja σ ovat vakioita.



Kuva 3.2 XRF-analytiikassa yleisimmin käytetyt viivat aallonpituuden funktiona (logaritminen asteikko). K-sarjan viivoista on esitetty järjestysluvultaan parilliset ja L-sarjan viivoista parittomat alkuaineet.^{1 s. 1-10.}

3.2 Merkintätavat

Elektronisiirtymiä ja niistä havaittavia spektriviivoja merkitään yleisimmin Siegbahn-merkinnöillä, joissa ensimmäisenä ilmoitetaan alkuaineen kemiallinen merkki.^{8 s. 24.} Toisena kirjaimella (K, L, N, ...) ilmoitetaan ionisoituneen kuoren pääkvanttiluku ($n = 1, 2, 3..$). Kolmantena kreikkalaisella aakkosella ja alaindeksillä erotetaan sarjan eri viivat. Lisäksi, jos kyseessä on diffraktoitunut säteily, voidaan lopussa ilmoittaa säteilyn kertaluku roomalaisella numerolla (I, II, III,...). Siegbahn-merkinnät eivät ole täysin johdonmukaisia, ja IUPAC suosittelee käytettäväksi merkintätapaa, mistä ilmenee siirtymän energiatasot (taulukko 3.2).

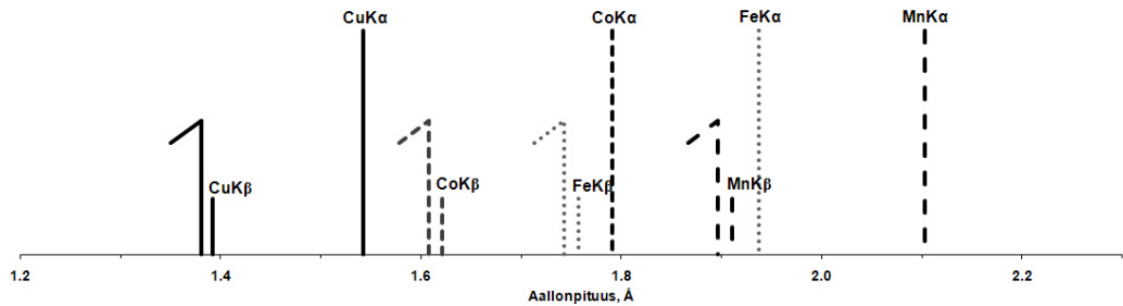
Taulukko 3.2 Yleisimpien röntgenspektriviivojen Siegbahn-merkinnät ja IUPAC:n suositukset¹⁰

K-sarja		L-sarja		M-sarja	
Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_{1,2}^*$	K-L _{2,3}	$L\alpha_1$	L ₃ -M ₅	$M\alpha_{1,2}$	M ₅ -N _{6,7}
$K\alpha_1$	K-L ₃	$L\alpha_2$	L ₃ -M ₄	$M\beta$	M ₄ -N ₆
$K\alpha_2$	K-L ₂	$L\beta_1$	L ₂ -M ₄		
$K\beta_1$	K-M ₃	$L\beta_2$	L ₃ -N ₅		
$K\beta_{1,3}$	K-M _{2,3}	$L\gamma_1$	L ₂ -N ₄		
$K\beta_2$	K-N _{2,3}	$L\eta$	L ₂ -M ₁		

* $K\alpha_{1,2}$ dupletti merkitään usein yksinkertaisesti $K\alpha$ -viivana.

3.3 Virittävä säteily

Ionisaatioon vaadittava energia on suurempi kuin sen seurauksena tapahtuvan elektronin siirtymän emission energia.^{5 s. 45.} Eri alkuaineiden ionisaatioon tarvittavia energioita kutsutaan absorptiorajoiksi (kuva 3.3). XRF-analyysin kannalta paras viritysteho saavutetaan virittävän energian ollessa juuri absorptiorajaa korkeampi. Jos virittävän säteilyn energiaa kasvatetaan, se tunkeutuu syvemmälle näytteeseen, ja todennäköisyys, millä karakteristinen säteily poistuu näytteestä absorboitumatta takaisin näytteeseen, pienenee.



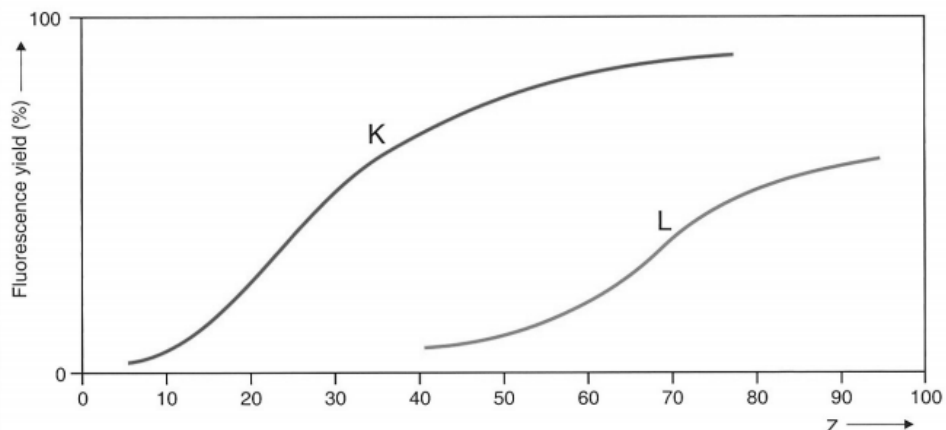
Kuva 3.3 Esimerkki diagrammista, johon on valittu muutaman alkuaineen tärkeimmät spektriviivat ja absorptiorajat (merkitty väkäsillä). Aallonpituusarvot ovat taulukkoarvoja.^{1 s. T-4.}

3.4 Fluoresenssituotto

Karakteristisen säteilyn intensiteetti riippuu alkuaineen pitoisuuden lisäksi fluoresenssituotosta.^{8 ss. 81 - 83.} Fluoresenssituotolla tarkoitetaan atomien sisäkuorilta tapahtuvien ionisaatioiden ja atomista poistuvan karakteristisen säteilyn suhdetta. Ilman Auger-ilmiötä fluoresenssituotto olisi yksi (yhtälö 3.2). Auger-ilmiö on todennäköisintä kevyiden atomien heikosti sitoutuneilla ulkoelektroneilla. Esimerkiksi Na, Mg ja Al fluoresenssituotto on alle 0,1, mistä osaltaan johtuu XRF:n huono herkkyys kevyille alkuaineille. Raskailla atomeilla fluoresenssituotto lähestyy yhtä (kuva 3.4).

$$\omega_K = \frac{\sum (n_K)_i}{N_K} \quad (3.2)$$

,missä ω_K = fluoresenssituotto K-sarjan säteilylle, N_K = K-kuoren ionisaatioiden lukumäärä ja $(n_K)_i$ = atomista poistuvien karakterististen fotonien lukumäärä.



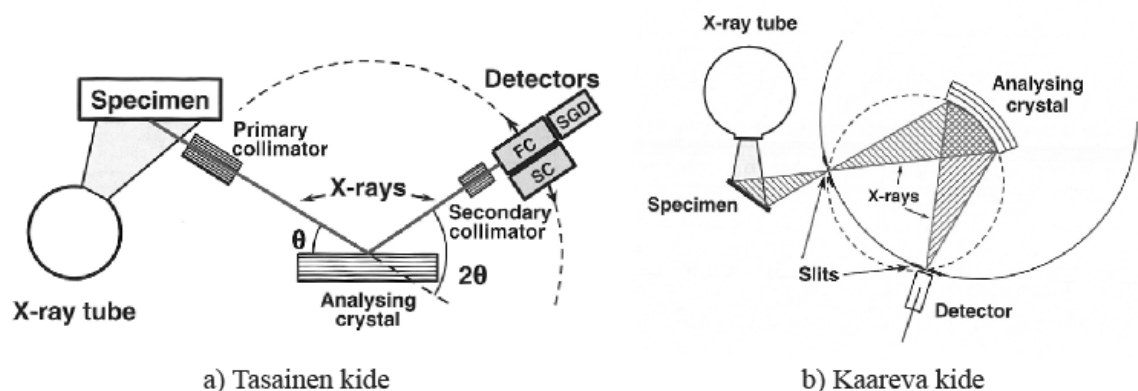
Kuva 3.4 Fluoresenssituotto järjestysluvun funktiona.¹¹

4 RÖNTGENSPEKTROMETRIN RAKENNE

Spektrometrejä, joissa näytteestä tulevan säteilyn eri aallonpituudet erotellaan ja suunnataan detektorille analysaattorikiteen avulla, kutsutaan aallonpituusdispersiivisiksi (WDXRF).^{5 s. 4, 7 s. 19.} Energiadisersiivisissä (EDXRF) laitteissa näytteestä tuleva säteily osuu suoraan puolijohdedetektorille, joka lajittelee röntgenkvantit niiden energian perusteella. EDXRF-laitteet ovat simultaanilaitteita ja WDXRF-laitteet voivat olla sekventiaalisia tai kiinteäkanavaisia simultaanilaitteita.

4.1 Geometria

XRF-spektrometri koostuu säteilylähteestä, näytepöydästä ja detektorista.^{1 s. 2-5, 7 s. 19, 12 s. 31.} WDXRF-spektrometreissä on lisäksi näytteen ja detektorin välissä analysaattorikide ja yksi tai kaksi kollimaattoria (kuva 4.1a). Analysaattorikiteestä diffraktoitunut aallonpituus on huomattavasti voimakkaampi kuin muu kiteestä sironnut säteily, mikä mahdollistaa halutun aallonpituuden suuntaamisen detektorille kiteen kulmaa muuttamalla. Kollimaattorit koostuvat tiheistä pakoista yhdensuuntaisia levyjä, joiden läpi näytteelle tai detektorille pääsee ainoastaan yhdensuuntaisia röntgensäteitä. Kollimaattoreiden haittana on merkittävä intensiteetin menetys.



Kuva 4.1 WDXRF-spektrometrin rakenne.^{1 ss. 2-5 - 2-6.}

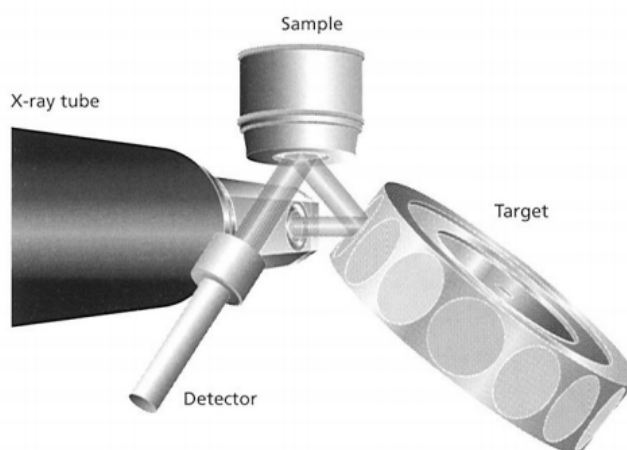
Sekventiaalilaitteissa analysaattorikiteet ovat yleensä tasaisia ja detektori on kiinnitetty goniometriin, jonka avulla kiteen kulmaa muutetaan ja eri aallonpituudet suunnataan vuorotellen detektorille.^{1 s. 2-5, 13} Kide voi myös olla kaareva, jolloin kollimaattoreiden

sijaan käytetään rakoja. Haluttu aallonpituus tarkentuu kohteeseen ja saavutetaan huomattavasti korkeampi intensiteetti ja resoluutio kuin tasaisilla kiteillä (kuva 4.1b). Koska kaarevalla kiteellä varustettu sekventiaalilaite on mekaanisesti monimutkainen ja kallis, kaarevia kiteitä käytetään yleisimmin simultaanilaitteissa, joissa on useita kiinteitä kanavia ja diffraktoituneet säteet osuvat kaarelle asennetuille detektoreille.

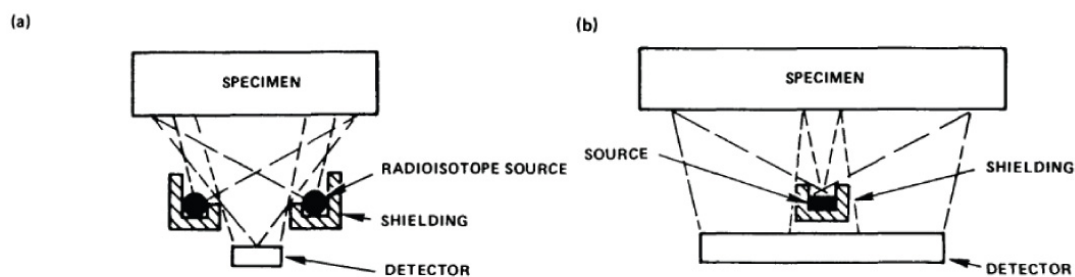
Suoran virityksen sijaan voidaan myös käyttää sekundäärikohteetta, jonka karakteristisen emission avulla näyte viritetään.^{5 s. 61.} Sekundäärikohteen etuna on lähes monokromaattinen säteily, jota käytettäessä tausta pienenee merkittävästi. Vaihtamalla sekundäärikohteen materiaalia viritysendergia saadaan optimoitua kullekin alkuaineelle. Sekundääristä kohdetta käytettäessä tarvitaan kuitenkin noin 100 kertaa tehokkaampi säteilylähde suoraan viritykseen verrattuna.

Tavanomaisesti röntgensäteiden kulkema reitti säteilylähteeltä detektorille on tasomainen, mutta sekundaarikohteella varustetuissa EDXRF-laitteissa hyödynnetään myös triaksiaalista eli 3D-optiikkaa.¹⁴ Säteilylähteeltä tuleva röntgensäde osuu sekundaariseen kohteeseen, josta se etenee 90° kulmassa näytteelle ja edelleen 90° kulmassa detektorille (kuva 4.2). Kaksi kertaa erisuuntiin kohtisuoraan diffraktoitu säteily ei pääse etenemään polarisaatiovaikutuksen takia detektorille asti ja taustasignaali pienenee merkittävästi.

Pienissä radioisotooppilähteillä varustetuissa spektrometreissa säteilylähde voidaan myös sijoittaa rengasmaisesti näytteen ympärille (kuva 4.3a) tai keskelle näytteen ja detektorin väliin (kuva 4.3b).^{5 s. 76.}



Kuva 4.2 XRF-spektrometri vaihdettavalla sekundäärikohteella ja 3D-geometrialla.¹¹



Kuva 4.3 Radioisotooppilähteillä varustetuissa XRF-laitteissa käytettyjä geometrioita.^{5 s. 77.}

4.2 Säteilylähteet

XRF-analytiikkaa varten tarvitaan stabiili primäärisäteilyn lähde, joka tuottaa riittävän korkean energian ja intensiteetin kaikkien analysoitavien alkuaineiden tehokkaaseen virittämiseen ja jolla saavutetaan korkea signaali-taustasuhte.^{5 s. 42, 15-17} WDXRF-laitteissa säteilylähteinä käytetään korkeatehoisia 3 - 4 kW röntgenputkia. Koska EDXRF-laitteissa kaikki näytteestä saapuvat aallonpituudet osuvat samanaikaisesti detektorille, on detektorin kapasiteetin ylittäminen vältettävä ja säteilylähteinä käytetään pienempitehoisia röntgenputkia ja radioisotooppilähteitä. EDXRF-laitteissa putkien teho vaihtelee 1 - 400 W, ja suorassa virityksessä käytetty teho ei yleensä ylitä 50 W.

4.2.1 Röntgenputket

Röntgenputkessa katodina toimivasta hehkulangasta emittoituvat elektronit kiihdytetään potentiaalientässä anodille.¹⁸ Elektronien iskeytyessä anodiin syntyy kahden tyyppistä röntgensäteilyä: anodimateriaalille karakteristista säteilyä ja nk. jarrutussäteilyä. Karakteristinen säteily syntyy, kun elektronit ionisoivat anodimateriaalin atomeja. Jarrutussäteilyä syntyy, kun elektronit osuvat atomiytimiin ja menettävät liike-energiansa. Koska liike-energian menetys voi olla täydellisestä tai osittaista, jarrutussäteily muodostaa jatkuvan röntgenspektrin. Suurin osa elektronien liike-energiasta muuttuu kuitenkin lämmöksi, joten sekä anodi että katodi tarvitsevat tehokkaan jäähdytyksen.

Röntgenputken tuottaman säteilyn intensiteetti on verrannollinen putken läpi kulkevaan sähkövirtaan.¹⁸ Kun jännitettä nostetaan elektronit tunkeutuvat syvemmällä anodiin,

anodimateriaalin itseabsorptio kasvaa ja anodi kuumenee nopeammin. Käytännössä putken maksimiteho määräytyy anodin jäähdytysmahdollisuuksien mukaan.

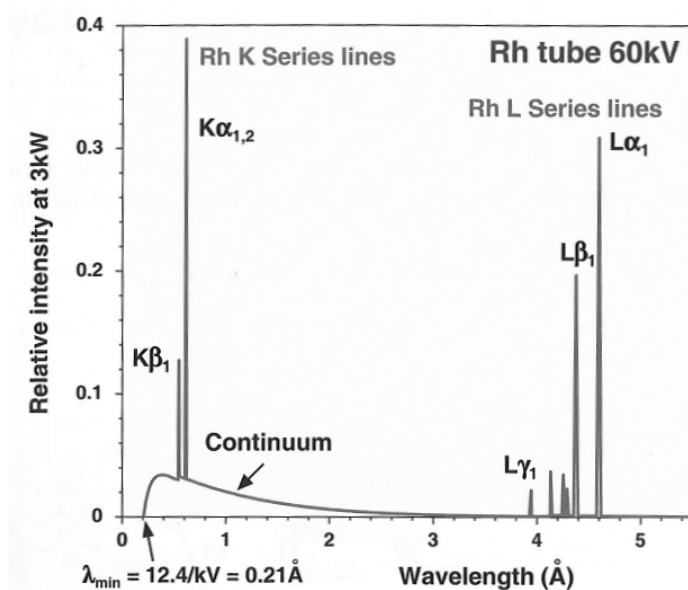
Röntgenputken tuottaman säteilyn spektri koostuu jatkuvasta säteilystä ja sen päällä terävinä piikkeinä näkyvistä anodimateriaalin karakterisista viivoista.^{1 s. 3-1.} Jatkuva säteily alkaa lyhytaaltorajasta, nousee jyrkästi maksimiinsa ja pienenee vähitellen energian mukana. Lyhytaaltoraja eli säteilyn maksimienergia riippuu putken jännitteestä ja voidaan ratkaista yhtälön 4.1 avulla. Jatkuvan säteilyn jakauma voidaan ratkaista Kramersin yhtälön (yhtälö 4.2) avulla, mistä nähdään että intensiteetti on suoraan verrannollinen sähkövirtaan ja jännitteen neliöön. Intensiteettimaksimi saavutetaan aallonpituudella $2 \times \lambda_{\min}$. Karakteristiset viivasarjat tulevat esille lyhytaaltorajan ylittäessä anodimateriaalin absorptiorajan (kuva 4.4).

$$\lambda_{\min} = 1,24 / V \quad (4.1)$$

,missä λ_{\min} = lyhytaaltoraja ja V = putken jännite (kV).

$$I_c(\lambda) = KiZ \left(\frac{V_0 \cdot \lambda}{12,4} - 1 \right) \left(\frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (4.2)$$

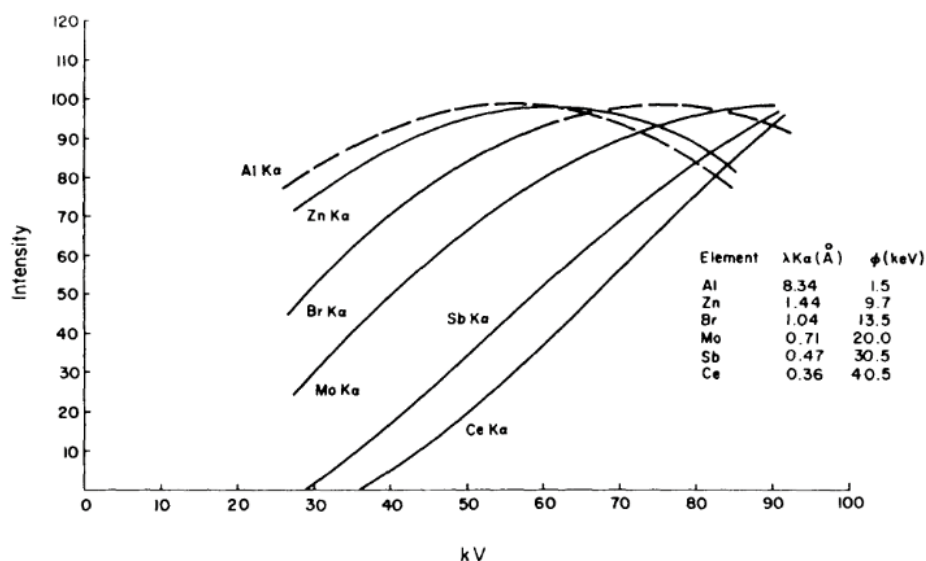
,missä I_c = intensiteetti, K = vakio, i = röntgenputken virta, Z = anodimateriaalin järjestysluku ja V_0 = röntgenputken jännite.



Kuva 4.4 Spektraalijakauma Rh-anodilla varustetusta röntgenputkesta.^{1 s. 1-4.}

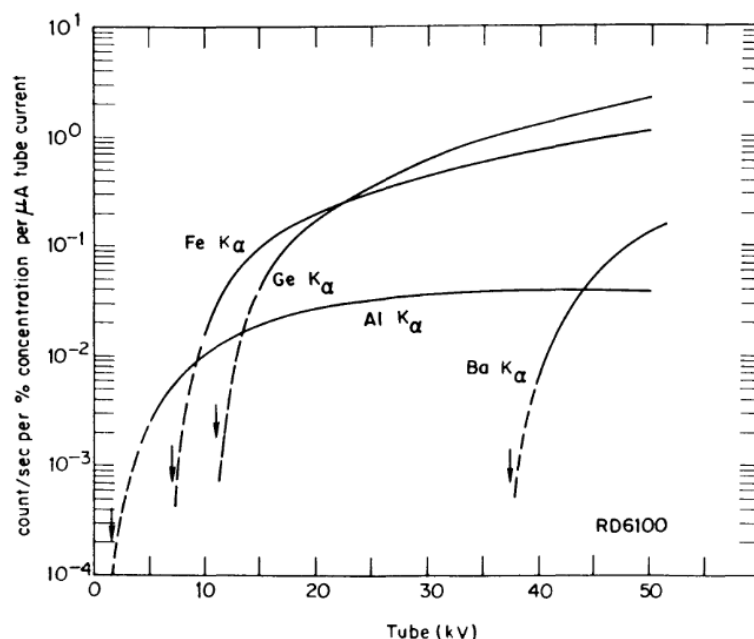
Yleisimmin käytettyjä anodimateriaaleja ovat Cr, Rh, W ja Mo.^{5 s. 47.} Analysoitaessa sekä kevyitä että raskaita alkuaineita järjestysluvultaan suuri anodimateriaali on suositeltava, sillä se tuottaa korkean jatkuvan säteilyn spektrin, joka virittää laajasti eri alkuaineita. Kevyitä alkuaineita mitattaessa röntgenputken ikkunamateriaalin absorptiolla on merkitystä. Tästä syystä röntgenputkissa käytetään hyvin ohuita Be-ikkunoita.

WDXRF-analyysissä paras herkkyys saavutetaan hyödyntämällä putken maksimiteho.^{5 s. 47.} Optimaaliset putken virta- ja jänniteasetukset eri alkuaineille voidaan arvioida isowattikuvaajilta (kuva 4.5). Käyrien ei-lineaarinen muoto johtuu putken tuottaman jarrutussäteilyn ja karakteristisen säteilyn osuuden muuttumisesta jännitteen funktiona sekä toisaalta, matalilla energioilla, absorptiosta putken ikkunamateriaaliin.



Kuva 4.5 Isowattikuvaajia eri alkuaineille käytettäessä Cr-anodilla varustettua röntgenputkea.^{5 s. 50.}

EDXRF:ssä säteilylähteen tehoa rajoittaa detektorille saapuvan säteilyn intensiteetti ja jo alle 15 W teho voi riittää ylittämään detektorin kapasiteetin.^{5 s. 50.} Käytännössä viritysenergia halutulle alkuaineelle optimoidaan anodimateriaalin valinnan ja putken jännitteen avulla, minkä jälkeen intensiteettiä rajoitetaan säätämällä putken virtaa. Koska maksimitehoa ei yleensä voida käyttää, EDXRF-analyysissä on hyödyllisempää käyttää herkkyyskuvaajia (kuva 4.6).



Kuva 4.6 Herkkyyskuvaajia eri alkuaineille EDXRF-mittauksessa Mo-anodilla varustetulla röntgenputkella. Alkuaineiden absorptiorajat on merkitty nuolilla.^{5 s. 51.}

4.2.2 Radioisotooppilähteet

Radioisotooppien tuottama säteily on monokromaattista ja XRF:ssä useimmat sovellukset perustuvat γ -säteilyyn.¹⁷ Taulukossa 4.1 on esitetty usein käytetyt radioisotoopit ja niiden tuottama säteily. Radioisotooppilähteiden tuottama säteily on intensiteetiltään noin kuusi kertaluokkaa pienempi korkeatehoisiin röntgenputkiin verrattuna.

Taulukko 4.1 XRF-analytiikassa usein käytetyt radioisotooppilähteet¹⁷

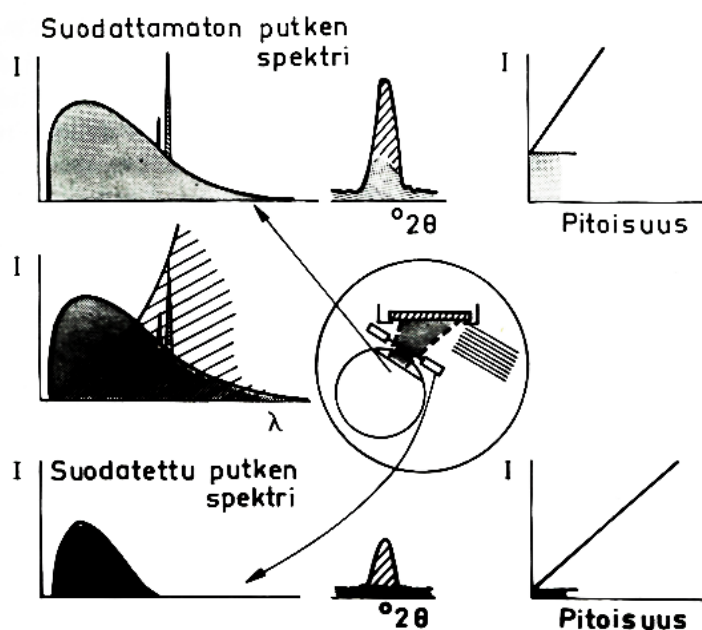
Radioisotooppi	Puoliintumisaika (y)	Säteily (keV)	Fotoneja/hajoaminen
⁵⁵ Fe	2,7	MnK (5,9; 6,5)	0,28
²³⁸ Pu	88	UL (13-20)	0,13
²⁴⁴ Cm	17,8	PuL (14-21)	0,08
¹⁰⁹ Cd	1,3	AgK (22, 25)	1,02
		γ -säteily (88)	0,04
¹²⁵ I	0,16	γ -säteily (35)	0,07
		TeK (27-32)	1,38
²⁴¹ Am	433	γ -säteily (59,5)	0,36
⁵⁷ Co	0,74	γ -säteily (122)	0,86
		γ -säteily (136)	0,11

Radioisotooppilähteiden etuina ovat hyvä stabiilisuus, edullisuus ja riippumattomuus mittaolosuhteista kuten lämpötila, paine tai kontaminaatio.^{17,19} Ne ovat myös pienikokoisia eivätkä ne tarvitse virtalähdettä. Radioisotooppilähteitä käytetään pääasiassa kannettavissa ja online-laitteissa. Laitteet on usein suunniteltu tiettyyn sovellukseen ja ilmoittavat suoraan analyysin pitoisuuden.

4.3 Suodattimet

Jos röntgenputken tuottama karakteristinen tai jatkuva säteily häiritsee analysoitavien alkuaineiden määrittämistä, voidaan putken ja näytteen välille asettaa ohut metallilevy, joka absorboi osan putkelta tulevasta säteilystä.^{8 s. 156.} Suodatinta voidaan tilanteesta riippuen käyttää putken karakteristisen säteilyn aiheuttamien spektraalihäiriöiden poistamiseen, signaali-taustasuhteen parantamiseen tai viritystehon pienentämiseen detektorin kyllästymisen estämiseksi.

Tyypillinen esimerkki suodattimen käytöstä on kromin määrittäminen kromianodilla varustetulla röntgenputkella.^{12 s. 40.} Putken ja näytteen väliin asetetaan ohut alumiinilevy, joka absorboi osan putken spektristä (kuva 4.7). Koska suodatus heikentää näytteelle saapuvan virittävän säteilyn intensiteettiä, samalla analyysierkkyys (cps/%) huononee.



Kuva 4.7 Al-suodattimen käytön vaikutus primäärisäteilyn spektriin sekä analyysin intensiteettiin ja herkkyyteen määritettäessä kromia kromianodilla varustetulla röntgenputkella.^{12 s. 41.}

4.4 Analysaattorikiteet

Röntgensäteilyn dispersioon soveltuvat analysaattorikiteet, joilla on sopiva aallonpituusalue määritettäville alkuaineille, korkea diffraktiointensiteetti ja korkea resoluutio.^{1 s. 2-8, 8 s. 172, 20} Kiteet eivät saa sisältää häiritseviä epäpuhtauksia ja niiden on oltava stabiileja, kestäviä ja edullisia. Eri aallonpituuksien (0,4 - 20 Å) tehokkaaseen dispersioon tarvitaan useita eri kiteitä eri 2d-arvoilla. Yleisimmin käytetään eri suuntiin leikattuja LiF-kiteitä, Ge-, grafiitti-, ja InSb-kiteitä sekä isoimpia kidasovälejä varten valmistettuja synteettisiä pseudohiloja. Taulukossa 4.2 on esitetty yleisimpiä analysaattorikiteitä, niiden 2d-arvot ja niillä mitattavat alkuaineet.

WDXRF-spektrometrin kulmadispersio voidaan johtaa Braggin yhtälöstä differentioimalla:²⁰

$$\frac{d\lambda}{d\theta} = \frac{2d \cos \theta}{n} \quad (4.3)$$

,mistä nähdään, että suuremmilla dispersiokulmilla θ ja kertaluvuilla n saavutetaan suurempi dispersio. Braggin yhtälön ja edellisen yhtälön avulla voidaan johtaa kulmaresoluution ja suhteellisen aallonpituusresoluution riippuvuus (yhtälö 4.4), ja havaitaan, että kiteillä, joilla on pieni 2d-arvo, saavutetaan korkein aallonpituusresoluutio.

$$\frac{d\lambda}{d} = \frac{d\theta}{\tan \theta} \quad (4.4)$$

Tasaisilla kiteillä dispersio kasvaa 2θ -kulman mukana, mutta toisaalta piikit levenevät ja intensiteetit heikkenevät.^{1 s. 2-8, 8 s. 176, 15} Matalilla 2θ -kulmilla huonomman resoluution lisäksi sironnan osuus on suuri. Maksimiaallonpituus, joka kiteellä voidaan mitata, on $0,95 \times 2d$. Kaupallisten WDXRF-spektrometrien mittausalue on $10 - 147^\circ 2\theta$. Ylärajalla detektori osuu primäärikollimaattorin rakenteisiin. Alle 10° kulmilla säteilyä pääsee kiteen ylitse suoraan detektoriin. Käytännössä kidedispersiolla saavutetaan parhaimmillaan muutaman Ångströmin resoluutio. Viivojen luonnollinen leveys on luokkaa $10^{-3} - 10^{-4}$ Å.

Kiteiden heijastamilla ylemmän kertaluvun ($n = 2, 3, 4..$) spektreillä ei ole suurta analyttistä merkitystä, koska kertaluvun kasvaessa yhdellä karakterististen viivojen intensiteetit pienenevät aina noin kolmannekseen ja ylemmän kertaluvun viivojen aiheuttamat spektraalihäiriöt voidaan poistaa käyttämällä pulssinkorkeusvalintaa.^{1 s. 2-12.}

Kiteen valinnan lisäksi resoluutiota voidaan parantaa myös sekundaarikollimaattorin valinnalla.^{1 s. 2-7.} Tiheämpi kollimaattori parantaa resoluutiota, mutta heikentää intensiteettiä. Harvoja kollimaattoreita käytetään yleensä kevyille alkuaineille, joille herkkyys on huono, mutta spektrin viivat ovat riittävän etäällä toisistaan, jolloin huono resoluutio ei johda häiriöihin.

Taulukko 4.2 XRF-analytiikassa käytettyjä analysaattorikiteitä¹⁵

Kide	2d (nm)	Alkuainealue	Huomioita
LiF(420)	0,180	Ni - U	Korkea resoluutio, erityisesti raskaiden alkuaineiden K-viivoille
LiF(220) ^a	0,2848	V - U	Korkea resoluutio ja intensiteetti
LiF(200) ^a	0,4027	K - U	Yleiskäyttöinen, laaja alkuainealue ja paras intensiteetti
Si(111)	0,6271	P, S, Cl	Poistaa parilliset kertaluvut
Ge(111) ^{a,b}	0,6532	P, S, Cl	Poistaa parilliset kertaluvut, hyvä keskialueelle ja matalille Z
PG(002) ^a	0,6708	P, S, Cl	Hyvä intensiteetti, huono resoluutio
InSb(111) ^{a,b}	0,784	Si	
PET(002) ^b	0,8742	Al - Cl	Hyvä intensiteetti, vähäinen kontaminaatio, pehmeä
EDDT(020) ^{a,b}	0,8802	Al - Cl	PET(002):a pienempi intensiteetti, stabiilisuusongelmia
ADP(101)	1,064	Mg	Vielä alhaisempi intensiteetti
TIAP(100) ^{a,b}	2,575	O - Mg	Eryityisesti F, Na ja Mg määrittelyyn, myrkyllinen
PbSt(100) ^{a,b}	10,0	F, C	Hyvä resoluutio, huono intensiteetti
LTC(100) ^{a,b}	15,6	Be saakka	Pisin tunnettu aallonpituus semikiderakenteille
PX-1	4,93	O - Mg	Matala resoluutio, korkea intensiteetti
PX-3	19,5	B	Matala resoluutio, korkea intensiteetti
PX-4	12,	C	Matala resoluutio, korkea intensiteetti
OVO 55	5,5	Mg, Na, F	Matala resoluutio, korkea intensiteetti
OVO 100	10,0	C, O	Matala resoluutio, korkea intensiteetti
OVO 160	16,0	B, C	Matala resoluutio, korkea intensiteetti
OVO H300	30,0	Be, B	Yksi tähän saakka suurimmista 2d-arvoista

^aSaatavilla myös kaarevana simultaanilaitteille

^bSaatavilla myös kaarevana sekventiaalilaitteille

4.4.1 Kidefluoresenssi

Kiteiden sisältämien alkuaineiden emittoimaa karakteristista säteilyä kutsutaan kidefluoresenssiksi.^{1 s. 2-15.} Kidefluoresenssi näkyy detektorille kiteen kulmasta riippumatta yhtä voimakkaana ja havaitaan mitatun spektrin taustan nousuna.

Kidefluoresenssi on suurinta, jos mitattava näyte sisältää alkuaineita, joiden karakteristinen säteily virittää tehokkaasti kiteen sisältämiä alkuaineita.

4.5 Detektorit

WDXRF-laitteissa käytetään kolmen tyyppisiä detektoreja: kaasu-, tuike-, ja virtausilmaisimia.¹⁵ Lisäksi virtaus- ja tuikeilmaisinta voidaan käyttää peräkkäin nk. tandemilmaisimena, jolloin virtausilmaisimen läpäisseet säteet etenevät tuikeilmaisimelle ja intensiteetti saadaan ilmaisimien yhteen laskettuna vasteena.

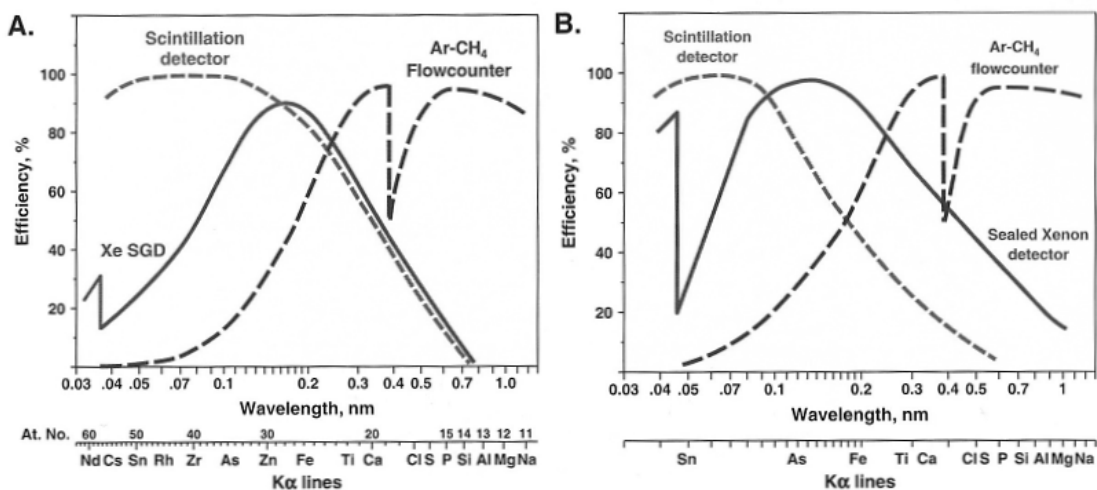
Eri detektoreilla saavutetaan mitattavasta aallonpituudesta riippuen eri hyötysuhde (kuva 4.8).^{1 s. 4-12.} Virtausilmaisimien soveltuu parhaiten kevyiden alkuaineiden K-viivojen mittaamiseen. Spektrometrin vakuumiin sijoitettu tuikeilmaisimien soveltuu hyvin kaikkien titaania raskaampien alkuaineiden määrittämiseen. Jos ilmaisimien on sijoitettu spektrometrin vakuumin ulkopuolelle, tausta kasvaa ja hyötysuhde pitkällä aallonpituuksille huononee. Kaasu- ja tandem-ilmaisimet ovat parhaimmillaan välialueella, missä virtaus- ja tuikeilmaisimien hyötysuhde putoaa (kuva 4.9).

EDXRF-laitteissa käytetään pääsääntöisesti Si(Li)-puolijohdedetektoreita, mutta myös puhtaita Si-detektoreita, Si-PIN- ja SDD-detektoreita (taulukko 4.3).^{1 s. 6-4, 7 s. 29.} Puolijohdedetektorit edellyttävät toimiakseen tehokkaan jäähtymisen ja niiden energioresoluutio on tyypillisesti mitattavien fotonien energiasta riippuen 150 - 200 eV.

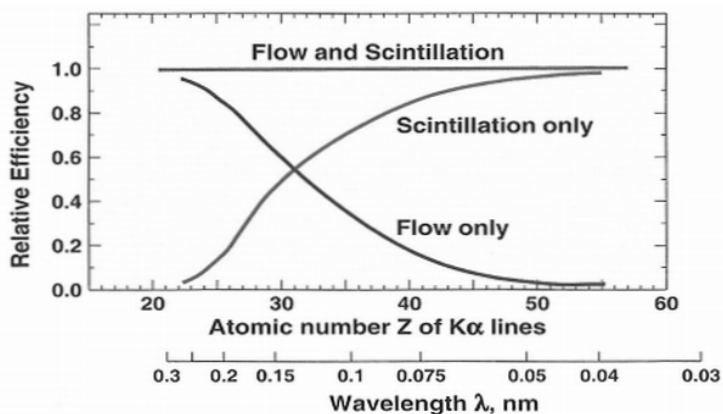
Tavallisilla Si(Li)-detektoreilla detektoriin tallentuneiden energioiden luettavuus heikkenee huomattavasti alle 2 keV fotoneilla, mikä haittaa kevyiden alkuaineiden määrittämistä.⁷ Lisäksi detektorin ohut Be-ikkuna absorboi pitkiä aallonpituuksia. Käytännössä kevyin alkuaine, joka voidaan mitata, on Na tai F. Kuvassa 4.10 on esitetty Si(Li)-detektorin hyötysuhde eri fotonin energioilla.

Taulukko 4.3 Yleisimpien puolijohdedetektorien resoluutiot^{1 s. 6-4.}

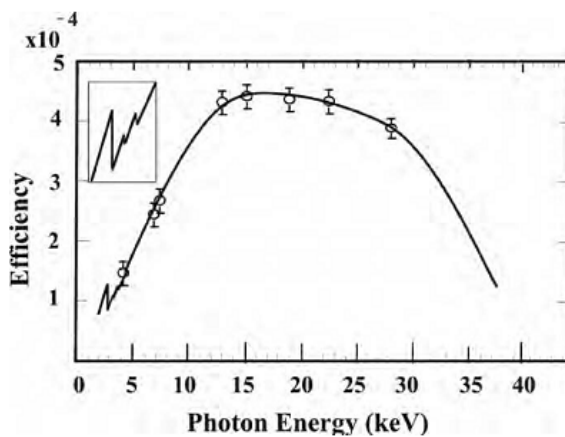
Detektori	Jäähtytys	Resoluutio
Si(Li)	Nestetyyppi	150 - 155 eV
Si(Li)	Peltier-elementti	165 - 195 eV
Puhdas Si	Peltier-elementti	200 - 250 eV
SDD (Silicon Drift Detector)	Peltier-elementti	150 - 210 eV



Kuva 4.8 Eri detektorien hyötysuhteet aallonpituuden funktiona. Kuvassa A tuikeilmaisim on spektrometrin vakuumissa ja kuvassa B vakuumin ulkopuolella. ¹ s. 4-16.



Kuva 4.9 Kaasu- ja tuikeilmaisimen hyötysuhteet erikseen ja tandemilmaisimena. ¹ s. 4-16.



Kuva 4.10 Eri radioisotooppilähteillä kokeellisesti määritetty Si(Li)-puolijohdedetektorin hyötysuhde fotonin energian funktiona. 3.3 keV kohdalla Si-absorptioraja häiritsee detektorin kalibrointia. ⁷

4.5.1 Pulssinkorkeusvalinta

Nykyaikaiset detektorit ovat nk. verrannollisuusilmaisimia eli niissä syntyvät sähköpulssit ovat verrannollisia ilmaisimeen saapuvan röntgenfotonin energiaan.^{5 ss. 123 - 128, 8 s. 337, 12 s. 50.} Verrannollisuus mahdollistaa pulssinkorkeusvalinnan, jolla voidaan rajata laskentaan pääsevä aallonpituusalue. WDXRF-spektrometriassa pulssinkorkeusvalintaa tarvitaan matalan amplitudin taustakohinan ja ylemmän kertaluvun piikkien aiheuttamien häiriöiden poistamiseen. EDXRF-spektrometriassa spektri on monikanava-analysaattorin avulla luotu keskimääräisistä pulssinkorkeusarvoista koostuva histogrammi.

4.5.2 Kuollut aika

Eri detektorien kyky mitata nopeasti peräkkäisiä fotoneja vaihtelee.^{1 s. 4-16.} Aikaa, joka kuluu fotonin aikaansaaman sähköpulssin muodostuksesta pulssin purkautumiseen niin, että detektori kykenee havaitsemaan seuraavan fotonin, kutsutaan kuolleeksi ajaksi. Kuollut aika riippuu sekä detektorityypistä että spektrometrin elektroniikasta. Nykyaikaisissa spektrometreissä kuolleen ajan aiheuttaman pulssivajeen korjaus on automatisoitu.

5 KVANTITATIIVINEN ANALYYSI

5.1 Analyysistrategia

5.1.1 Laiteasetusten valinta

Eri laiteasetuksien vertailussa käytetään hyvyyslukua (engl. *figure of merit*).^{1 s. 10-10.} Hyvyysluku ratkaistaan piikin ja taustan intensiteettien avulla pää- ja sivukomponenteille yhtälöstä 5.1 ja hivenaineille yhtälöstä 5.2. Korkein hyvyysluku saadaan laiteasetuksilla, joilla saavutetaan paras laskentastatistiikka ja alhaisimmat toteamisrajat. Kuvassa 5.1 on esitetty laitevalmistajan suosittelemia laiteasetuksia eri alkuaineiden mittaamiseen WDRXF:llä.

$$\text{FOM} = \sqrt{I_p} - \sqrt{I_b} \quad (5.1)$$

$$\text{FOM} = \frac{I_p - I_b}{\sqrt{I_b}} \quad (5.2)$$

,missä FOM = hyvyysluku, I_p = piikin intensiteetti ja I_b = taustan intensiteetti

Wavelength (Å)	0.4 0.6 0.8 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 15 20																				
Kα-series	Sn	Ag	Mo	Sr	As	Zn	Ni	Fe	Cr	Ti	Ca	K	Cl	S	P	Si	Al	Mg	Na	F	
Lα-series					U	Pb	W				Ba	Sn									
Collimator	FINE										COARSE										
Detector	SC				Xe SGD, Tandem or FC				FC												
Crystal	LiF200 or LiF220										Ge	PET	LSM / TIAP								
PHS-window	95%		WIDER mind escape peak						no escape peak check other peaks												
kV-mA for Rh-tube (3kW)	100-30		75-40		60-50		50-60		24-125												
Medium (liquid anal.)	NITROGEN										HELIUM										
Flow detector window	1, 2 or 6 μm										1-2 μm										
Filter (for Rh-tube)	YES	YES / NO use FOM to decide										NO									

Kuva 5.1 Laiteasetussuosituksia eri alkuaineiden XRF-analyysiä varten.^{1 s. 12-22.}

5.1.2 Matriisikorjaus

XRF-analyytikassa voidaan erotella neljä matriisikorjausstrategiaa, joita voidaan soveltaa yhdessä tai erikseen.^{5 s. 347.}

A. Matriisivaikutuksia ei korjata

Matriisivaikutukset voidaan jättää korjaamatta, jos kalibrintialueella absorptio- ja lisäviritysilmiöt ovat hyvin vakaat. Käytännössä ehto toteutuu vain lyhyellä kalibrintialueella. Toisaalta, jos näyte on hyvin ohut, matriisivaikutukset pienenevät merkittävästi eikä korjausta tarvita (ks. luku 6.6).

B. Matriisivaikutukset minimoidaan laimentamalla

Matriisin koostumusvaihteluista aiheutuva absorptio- ja lisäviritysilmiöiden muutos voidaan minimoida laimentamalla näyte. Laimennettaessa karakteristiset intensiteetit pienenevät suhteessa näytteen väkevyyteen. Laimennus voidaan toteuttaa valmistamalla sulate (ks. luku 6.4), tai liuottamalla näyte ja mittaamalla näyte liuoksesta (ks. luku 6.5)

C. Matriisivaikutukset korjataan sisäisen standardin avulla

Jos näytteiden matriisikoostumuksessa ei ole suurta vaihtelua, siroavan säteilyn käyttö sisäisenä standardina mahdollistaa hivenaineanalyysin ilman, että näytteen pääkomponentteja tunnetaan.²¹ Menetelmä toimii, koska näytteestä siroava säteily on verrannollinen koko näytteen massa-absorptiokertoimeen, jonka avulla voidaan korjata absorptioilmiötä. Korjaukseen voidaan myös käyttää laskennallisesti määritettyä massa-absorptiokerrointa.

Näytteisiin voidaan myös lisätä erikseen sisäinen standardi, jonka karakteristisen viivan intensiteetin avulla on mahdollista korjata sekä absorptio että lisäviritysilmiöistä aiheutuvia vaikutuksia.²² Standardin valinnassa on huomioitava, että standardin intensiteetti reagoi mahdollisimman samalla tavalla matriisin vaihteluihin kuin analyytin intensiteetti. Jotta näin olisi, standardin viivan tulisi sijaita suhteellisen lähellä analyytin viivaa eikä viivojen välissä saisi olla minkään pääkomponentin absorptiorajaa. Alkuaineille, joiden järjestysluku on suurempi kuin 23 sisäiseksi standardiksi soveltuu yleensä hyvin järjestysluvultaan edellinen tai seuraava alkuaine. Sisäiset standardit soveltuvat parhaiten matalien pitoisuuksien korjaamiseen (<10 %).

D. Matriisivaikutukset korjataan matemaattisesti korjausalgoritmin avulla

Alkuaineiden väliset absorptio- ja lisäviritysilmiöt voidaan korjata empiirisen tai teoreettisen matriisikorjausalgoritmin avulla (ks. luku 5.3).

5.1.3 Taustakorjaus

XRF-spektrin jatkuva tausta on pääsääntöisesti peräisin röntgenputken näytteestä sironneesta säteilystä.^{5 s. 408, 8 s. 303.} Lisäksi näytteestä sironneet röntgenputken karakteristiset emissioviivat näkyvät spektrissä resoluutiosta riippuen kahdentuneina tai leventyneinä piikkeinä. Myös kidefluoresenssi, ylemmän kertaluokan karakteristinen säteily, laitteen elektroniikan kohina, ympäristön radioaktiivisuus ja kosminen säteily

vaikuttavat osaltaan taustaan. Näytteen kiteisyysasteesta riippuen näytteestä diffraktoitunut säteily voi näkyä piikkeinä tai matalina leveinä kyhmyinä taustassa. Jos mittausta ei tehdä vakuuissa, ilmasta tai käytetystä kaasuatmosfääristä siroava säteily nostaa taustaa.

XRF-analyysissä taustakorjausta käytetään vain, jos se parantaa analyysin luotettavuutta.^{8 ss. 313 - 314.} Taustakorjausta ei tarvita, jos analyytin intensiteetti on suhteessa niin suuri, että taustan intensiteetti on merkityksetön. Tausta voi myös olla hyvin vakaa, jolloin taustakorjauksesta ei ole hyötyä. Muiden alkuaineiden piikit voivat häiritä taustan mittausta, joten taustan mittauspaiikat on valittava huolellisesti.

Erilaisia taustakorjausmenetelmiä on lukuisia.^{1 s. 13-12.} Parhaisiin tuloksiin päästään, jos käytössä on yksi tai useampi analyyttivapaa näyte, joiden perusteella lasketaan taustakorjaustekijä (BFAC_p). Korjaustekijän avulla korjataan sekä standardien että näytteiden taustaintensiteetit. Esimerkiksi yhtälö 5.3 on yksi tapa määrittää taustankorjaustekijä, minkä jälkeen taustan intensiteetti lasketaan yhtälöstä 5.5. Jos taustaa ei ole mahdollista mitata piikin molemmin puolin, korjauskerroin voidaan laskea yhtälön 5.4 avulla. Tausta voidaan mitata myös suoraan piikin vierestä tai piikin molemmin puolin, mutta määrittäessä hivenaineita menetelmä antaa erittäin huonoja tuloksia. Piikin nettointensiteetti ratkaistaan piikin ja taustan intensiteettien erotuksena (yhtälö 5.6). Esimerkkilaskut perustuvat kuvan 5.2 tilanteeseen.

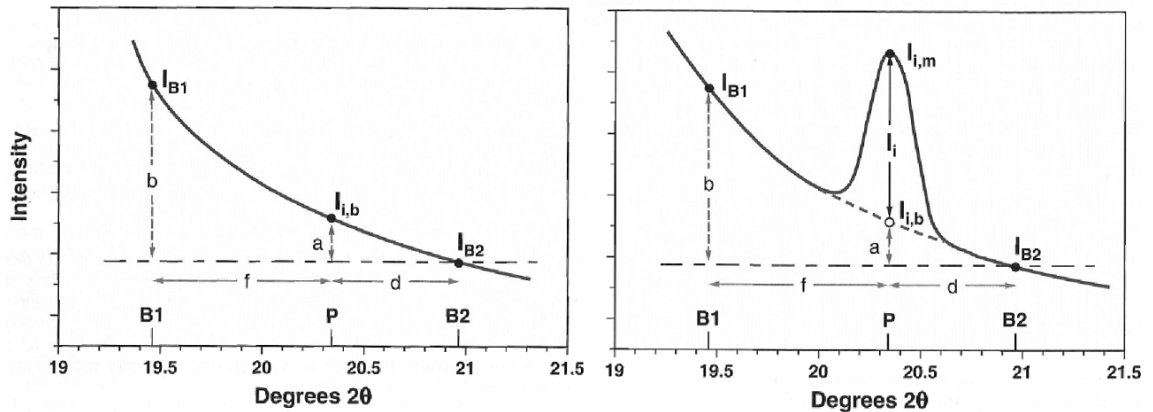
$$\text{BFAC}_p = a / b = (I_{i,b} - I_{B2}) / (I_{B1} - I_{B2}) \quad (5.3)$$

$$I_{i,b} = [(I_{B1} - I_{B2}) \cdot \text{BFAC}_p] + I_{B2}$$

$$I_{i,b} = I_{B1} \cdot \text{BFAC}_p \quad (5.5)$$

,missä $\text{BFAC}_p = I_{i,p}/I_{B1}$ tai $I_{i,p}/I_{B2}$ laskettuna analyyttivapaasta näytteestä.

$$I_i = I_{i,m} - I_{i,b} \quad (5.6)$$



Kuva 5.2 Analyyttivapaan (vasemmalla) ja analyyttiä sisältävän näytteen spektri (oikealla).^{23 s.13-10.}

5.1.4 Spektraalihäiriön korjaus

WDXRF-mittauksissa spektraalihäiriöitä ilmenee, kun mitattavan viivan 2θ -arvolla detektoriin saapuu analyytin karakteristisen säteilyn lisäksi toisen alkuaineen karakteristista säteilyä ja/tai silloin, kun muun kuin analyytin aiheuttamia pulsseja osuu pulssinkorkeusvalinnan pulssirajojen sisään.^{8 s. 552, 23 s. 14-12.} Spektraalihäiriö voi olla myös peräisin putken anodimateriaalin karakteristisesta säteilystä, jolloin paras tapa poistaa häiriö on käyttää röntgenputken edessä suodatinta, joka poistaa osan virittävän säteilyn spektristä.

Spektraalihäiriö voidaan korjata laskemalla etukäteen korjauskerroin IFAC (yhtälö 5.7) häiriövapaan analyytin ja analyyttivapaan häiritsevää alkuainetta sisältävän standardin avulla (yhtälö 5.8).^{1 s. 14-2.} Korjauskertoimella korjataan sekä standardien, että tuntemattomien näytteiden intensiteetit.

$$\text{IFAC} = \frac{I_{\text{net}}(\text{analyytti})}{I_{\text{net}}(\text{häiritsevä alkuaine})} \quad (5.7)$$

$$\text{Korjattu pitoisuus} = I_{\text{net}}(\text{analyytti}) - I_{\text{net}}(\text{häiritsevä alkuaine}) \times \text{IFAC} \quad (5.8)$$

EDXRF-analyysissä intensiteetit määritetään piikkien pinta-aloina ja yksinkertainen matemaattinen korjaus, joka ei ota huomioon päällekkäisten piikkien muotoja voi johtaa suurin virheisiin.^{5 s. 345.}

5.2 Matriisivaikutukset

XRF-mittauksessa näytteestä poistuvan karakteristisen säteilyn intensiteetti riippuu virittävän säteilyn energian, intensiteetin sekä viritettävän alkuaineen järjestysluvun ja pitoisuuden lisäksi näytteen matriisin sisältämistä muista alkuaineista ja näytteen fysikaalisista ominaisuuksista: heterogeenisuudesta, hiukkaskokojakaumasta ja pinnan epätasaisuudesta.^{5 s. 423, 8 s. 524.} Intensiteetin ja pitoisuuden välinen lineaarinen riippuvuus on voimassa vain hyvin lyhyellä pitoisuusalueella, ellei matriisivaikutuksia korjata matemaattisilla korjauksilla ja/tai vähennetä sopivilla näytteenkäsittelymenetelmillä.

5.2.1 Alkuaineiden väliset vaikutukset

Ideaalitapauksessa viritetystä näytteestä saatavan fluoresenssin intensiteetti olisi laskettavissa virittävän primäärisäteilyn ja analyytin pitoisuuden funktiona.^{8 s. 501.} Näin ei yleensä kuitenkaan ole, koska a) matriisi absorboi primääristä virittävää säteilyä (primääriabsorptio), b) matriisi absorboi analyytin emittoimaa karakteristista säteilyä (sekundaariabsorptio) ja c) matriisi virittyy ja emittoi karakteristista säteilyä, joka ollessaan riittävän lyhytaaltoista voi lisävirittää analyytin atomeja (lisäviritysilmiö).

Primääriabsorptio vaikuttaa kokonaisvaltaisesti virittävän säteilyn spektriin, kun taas sekundäärinen absorptio vaikuttaa ainoastaan karakteristisen säteilyn intensiteettiin. Tästä syystä sekundääriset absorptiovaikutukset ovat helpommin ennustettavissa ja jos matriisin alkuainekoostumus tunnetaan, ne voidaan laskennallisesti korjata.

Lisävirittyminen voi olla suoraa, jolloin jokin matriisin alkuaineista, jonka karakteristinen säteily on analyytin absorptiorajaa lyhytaaltoisempaa virittää analyyttiä tai lisävirittyminen voi olla seurausta kolmannen alkuaineen vaikutuksesta, jolloin matriisin alkuaine A virittää alkuaineen B, joka edelleen virittää analyyttiä. Lisäviritysilmiöiden osuus alkuaineiden välisistä vuorovaikutuksista on vain ~10 %, mutta ne ovat absorptioilmiöitä vaikeammin ennustettavissa.

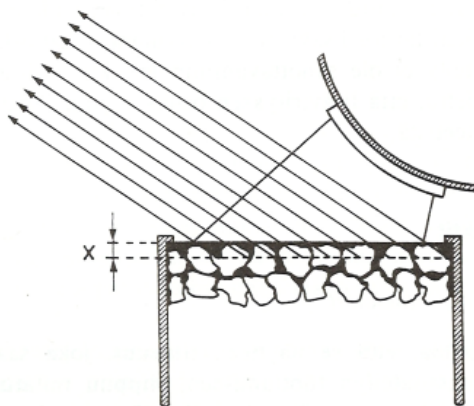
Alkuaineen B absorptiovaikutus kasvaa, mitä lähempänä analyytin A viiva on B:n absorptiorajaa ja vastaavasti alkuaine A lisävirittää B:tä tehokkaammin. Tästä seuraa, että merkittävimmät alkuaineiden väliset absorptio- ja lisäviritysilmiöt esiintyvät

jaksollisen järjestelmän keskialueella ja erityisesti alkuaineilla, joiden järjestysluvut eroavat toisistaan kahdella.

Tarvittavan virittävän säteilyn aallonpituus ja eri alkuaineiden karakterististen viivojen keskinäiset energiaerot sekä mahdolliset absorptio- tai lisäviritysilmiöt ovat tarkistettavissa taulukoista tai niiden pohjalta piirretyistä diagrammeista (kuva 3.3).

5.2.2 Fysikaaliset vaikutukset

Kvantitatiivisessa analyysissä intensiteetin ja pitoisuuden riippuvuuden määrittelevät yhtälöt perustuvat oletukseen, että näytteen pintakerros on täysin tasainen, homogeeninen ja sisältää edustavasti kaikki näytteen sisältämät alkuaineet niin, että näytteestä mitattava karakteristinen säteily edustaa täydellisesti näytteen alkuainekoostumusta.^{5 s. 74, 8 s. 524.} Todellisuudessa näin ei kuitenkaan ole vaan epähomogeenisuus, hiukkaskoon vaihtelu ja analysoitavan näytteen pinnan epätasaisuus aiheuttavat virheitä kiinteiden näytteiden XRF-analyysissä. Erityisesti kevyille alkuaineille, joille näytteen tehollinen syvyys on hyvin pieni ($<50 \mu\text{m}$), näytteen pinnan epätasaisuuden ja hiukkaskokojakauman vaikutus on suuri. Kuvasta 5.3 nähdään miten suuret hiukkaset varjostavat pienempiä ja näin ollen suurten hiukkasten koostumus korostuu analyysituloksissa. Asiaa monimutkaistaa vielä ns. mineralogiset vaikutukset eli eri alkuaineiden esiintyminen erisuuruisilla massa-absorptiokertoimilla eri hiukkasfaaseissa.



Kuva 5.3 Hiukkaskokoefekti.^{12 s. 217.}

Näytteen pinnan epätasaisuudella on samankaltainen vaikutus kuin näytteen sisäisillä epähomogeenisuuksilla. Pinnan rosoisuus ei saisi ylittää 10 % analyysisyvyydestä.^{5 s. 278, 24} Analyysisyvyys voidaan ratkaista yleisen absorptioyhtälön avulla. 10 % syvyys saadaan asettamalla transmissio 90 %:ksi (yhtälö 5.9). Taulukossa 5.1 on esimerkkiarvoja eri alkuaineiden määrittämisessä metallinäytteistä. Erityisesti kevyiden alkuaineiden määrittäminen raskaasta matriisista edellyttää erittäin tasaista mittauspintaa.

$$I_T = 0,90 = \exp(-\mu\rho x_{90\%}) \quad (5.9)$$

,missä μ = koko näytteen massa-absorptiokerroin, ρ = näytteen tiheys, $-\mu\rho x_{90\%} = \ln 0,90$ eli 90 % transmissio ja $x_{90\%} = 0,015/\mu\rho$ cm.

Taulukko 5.1 10 % analyysisyvyyksiä $x_{90\%}$ eri metallinäytteiden analyyseissä^{5 s. 279.}

Mitattu säteily	Matriisin keskimääräinen koostumus	μ (matriisi)* (cm ² /g)	ρ	$x_{90\%}$ (μ m)
MgK α	Zn	9500	7.13	0.012
SK α	Fe	1158	7.87	0.12
FeK α	Al	93	2.70	4.2
CrK α	Fe	113	7.87	1.2
ZrK α	U	65	18.7	0.86
FeK α	Cr	475	7.19	0.31

*Useista lähteistä koottujen arvojen keskiarvoja.

5.2.3 Kemiallisen tilan vaikutus

Tavanomaisella XRF-laitteella mitattaessa alkuaineiden kemiallisella tilalla ei ole merkittävää vaikutusta havaittuun karakteristiseen säteilyyn.^{1 s. 9-9.} Kevyillä alkuaineilla ($Z = 10 - 17$) voi kuitenkin hapetus- tai koordinaatiotilan vaikutuksesta erityisesti 3p-orbitaalilta tapahtuvan K β -siirtymän energia vaihdella. K α -säteilystä siirtyminen on vähäisempää, mutta esimerkiksi rikinmäärittämisessä sulfaatti- ja sulfidimatriiseista spektriviivan tarkka paikka on syytä määrittää tapauskohtaisesti.

5.3 Matemaattiset matriisikorjausmallit

XRF-analyysissä yksinkertainen lineaarinen riippuvuus mitatun intensiteetin ja analyytin pitoisuuden välillä ei ole voimassa ja kvantitatiivinen analyysi edellyttää näytematriisin absorptio- ja lisäviritysilmiöiden huomioimisen.²⁵ Olettaen, että näyte on täysin homogeeninen, pinnaltaan tasainen ja riittävän paksu eli kaikkien analyyttien

tehollinen syvyys on saavutettu, näytteen koostumuksen ja intensiteetin välinen riippuvuus voidaan kuvata yhtälöllä 5.10.

$$C_i = K_i \cdot I_i \cdot M_{is} \quad (5.10)$$

,missä C_i = analyytin pitoisuus, K_i = kalibrointivakio, I_i = mitattu nettointensiteetti ja M_{is} = korjaustermi, joka kompensoi näytteen s analyytillä i aiheuttamia alkuaineiden välisiä matriisivaikutuksia.

Matriisikorjaustermin määrittämiseen on käytössä useita teoreettisia, semiempiirisiä ja puhtaasti empiirisiä algoritmeja, missä korjauskertoimet (engl. *influence coefficients*) voivat olla ennalta määritettyjä vakioita tai matriisiriippuvaisia muuttujia.²⁵ Algoritmit voivat perustua joko intensiteetteihin tai pitoisuuksiin. Seuraavana esiteltävien matriisikorjausmallien algoritmit on esitetty taulukossa 5.4.

5.3.1 Teoreettiset matriisikorjausmallit

Vuonna 1955 Sherman esitti matemaattisen mallin alkuaineiden emittoiman karakteristisen säteilyn ennustamiseksi koostumukseltaan tunnetulle näytteelle.^{23 s. 18-2, 26, 27} Malli perustuu mm. primäärisäteilyn spektraalijakaumaan, mittausgeometriaan sekä alkuaineiden absorptiorajoihin, massa-absorptiokertoimiin ja fluoresenssituottoihin. Alkuperäinen malli huomioi vain absorptiovaikutukset. Lisäviritysilmiöt ja kolmannen alkuaineen vaikutukset lisättiin yhtälöön myöhemmin. Yhtälön ratkaisussa virittävän säteilyn polykromaattisuus voidaan huomioida integroimalla primäärisäteilyn aallonpituusjakauman yli (kuva 5.4) tai summaamalla tasaisin aallonpituus välein (kuva 5.5). Kuvissa esitettyjen merkkien selitykset on esitetty taulukossa 5.2.

Shermanin monimutkainen malli tuotti hankaluuksia, ja sitä alettiin soveltaa erilaisilla korjauskertoimiin perustuvilla approksimaatiolla (taulukko 5.3).²⁵ Korjauskertoimien avulla ilmaistaan alkuaineen j vaikutus analytyttiin i , ja koska korjaus kasvaa analyytin pitoisuuden kasvaessa, korjauskerroin kerrotaan aina analyytin pitoisuudella C_i ja korjausmalli on muotoa:

$$\left(\dots + X_{ij} C_j + x_{ik} C_k + \dots \right) \quad (5.11)$$

,missä X_{ij} ja x_{ik} = korjauskertoimia ja C_i ja C_k = pitoisuuksia.

$$I_{iA} = \frac{1}{\sin \Psi'} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{i,\text{abs. raja}}} \left(\frac{I_{\lambda} C_i \mu_{i\lambda} J_i f_{\lambda_i}}{\mu_{s\lambda} \cdot \text{cosec} \Psi' + \lambda_{s\lambda_i} \cdot \text{cosec} \psi''} \right) d\lambda$$

$$I_{iE} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sin \Psi'} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{i,\text{abs. raja}}} \left(\frac{I_{\lambda} C_j \mu_{ij\lambda} J_j \omega_j f_{\lambda_j} C_i \mu_{i\lambda} J_i f_{\lambda_i}}{\mu_{s\lambda} \cdot \text{cosec} \Psi' + \lambda_{s\lambda_i} \cdot \text{cosec} \psi''} \right. \\ \cdot \left. \left\{ \frac{\sin \Psi'}{\mu_{s\lambda}} \log_e \left[\frac{1 + \mu_{s\lambda} \text{cosec} \Psi'}{\mu_{s\lambda_j}} \right] \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\sin \psi''}{\mu_{s\lambda_j}} \log_e \left[\frac{1 + \mu_{s\lambda_i} \text{cosec} \psi''}{\mu_{s\lambda_j}} \right] \right\} \right) d\lambda$$

Kuva 5.4 Shiraiwan ja Fujinon²⁷ laatima Shermanin yhtälö, joka ottaa huomioon absorptio- ja lisäviritysilmiöt sekä virittävän säteilyn polykromaattisuuden.

$$I_{iA} + I_{iE} = G_i C_i \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{abs. raja}}} \left(\left[\frac{D_{i\lambda} \mu_{i\lambda} I_{\lambda}}{\mu_{s\lambda} \cdot \text{cosec} \Psi' + \lambda_{s\lambda_i} \cdot \text{cosec} \psi''} \Delta \lambda \right] \right. \\ \cdot \left\{ 1 + \frac{1}{2\mu_{i\lambda}} \sum_{\lambda_j} [D_{j\lambda} C_j J_j \omega_j f_{\lambda_j} \mu_{i\lambda_j} \mu_{j\lambda}] \right. \\ \cdot \left[\frac{\sin \Psi'}{\mu_{s\lambda}} \log_e \left(1 + \frac{\mu_{s\lambda} \text{cosec} \Psi'}{\mu_{s\lambda_j}} \right) \right. \\ \left. \left. + \frac{\sin \psi''}{\mu_{s\lambda_i}} \log_e \left(1 + \frac{\mu_{s\lambda_i} \text{cosec} \psi''}{\mu_{s\lambda_j}} \right) \right] \right\} \right)$$

Kuva 5.5 Crissin ja Birksin²⁴ summaamiseen perustuva Shermanin yhtälö.

Taulukko 5.2. Kuvissa 5.4 ja 5.5 käytettyjen merkkien selitykset

symboli	merkitys
i	analyytti
j	matriisin alkuaine
λ_i	analyytin i spektriviivan aallonpituus
λ_j	matriisielementin j, joka voi virittää analyyttiä i, viivan aallonpituus.
λ	primäärisäteilyn aallonpituus
$\Delta\lambda$	summauksessa käytettävä aallonpituusväli
I_{iA}	Analyytin i primäärinen intensiteetti
I_{iE}	Analyytin i sekundäärinen intensiteetti (lisäviritysilmion seurauksena)
I_λ	Primäärisäteilyn intensiteetti aallonpituusvälin keskipisteessä
$D_{i\lambda}$	= 1 jos λ on riittävän lyhyt virittämään λ_i ;n; 0 = pidemmille aallonpituuksille
$D_{j\lambda}$	= 1 jos λ on riittävän lyhyt virittämään λ_j ;n; 0 = pidemmille aallonpituuksille
G_i	= $J_i \cdot \omega_i \cdot f_{\lambda_i} \cdot \Omega / 4\pi \cdot \text{cosec } \psi'$
J_i	$(r_i - 1) / r_i$; r_i on ns. absorptiorajan hyppysuhde
ω	fluoresenssituotto
f_{λ_i}	viivan emission todennäköisyys verrattuna muihin saman sarjan viivoihin.
μ_i, μ_j, μ_s	Analyytin i, matriisin alkuaineen j ja näytteen s massa-absorptiokerroimet
$\mu_{s\lambda_i}, \mu_{s\lambda_j}, \mu_{s\lambda}$	näytteen massa-absorptiokerroin aallonpituuksilla $\lambda_i, \lambda_j, \lambda$
ψ', ψ''	säteilyn tulo- ja lähtökulmat spektrometrissä

Suuri määrä erilaisia korjauskertoimiin perustuvia algoritmeja, joissa samoilla symboleilla merkittiin eri asioita, aiheutti sekaannusta ja asetti koko XRF-menetelmän huonoon valoon.²⁵ Approksimaatioiden määrää saatiin kuitenkin vähitellen vähennettyä.

Lachance ja Traill²⁸ ehdottivat 1960-luvulla ensimmäisinä nk. α -korjausmallia, missä korjauskertoimet lasketaan empiirisesti binääristandardien avulla ja approksimaatiota tarvitaan vähemmän. Vakiolliset korjauskertoimet rajoittivat kuitenkin kalibrointialueen noin 10 %:iin. Myöhemmin Claisse ja Quintin²⁹ laajensivat yhtälöä kahdella korjauskertoimella, jotka huomioivat binäärikertoimien muuttumisen pitoisuuden mukana.

Vuonna 1968 Criss ja Birks³⁰ esittivät ns. FP-menetelmän (yhtälö 5.12), missä korjaustermien sijaan tuntemattoman näytteen koostumus ratkaistaan iteratiivisesti Shermanin yhtälön avulla. Koska Shermanin yhtälön ratkaisu tuotti intensiteettejä, koostumus jouduttiin normalisoimaan 100 %:iin pitoisuuksien ratkaisemiseksi. Lisäksi iteratiivisen menetelmän ongelmana on, että konvergoituakseen se edellyttää hyvän approksimaation näytteen koostumukselle.

$$C_i = \frac{R_{i,u}^{\text{mitattu}}}{R_{i,u}^{\text{teor}}} \cdot C_{i,u}^{\text{viim.arvio}} \quad \left(\text{iteroidaan, kunnes } C_i \approx C_{i,u}^{\text{viim.arvio}} \right) \quad (5.12)$$

Taulukko 5.3 Matriisikorjausmalleissa alun perin käytettyjä approksimaatioita²⁵

-
1. Yhtälöryhmä, joka käsittää N ratkaisua näytteen koostumukselle, jossa on N alkuainetta.
 2. Näytteen alkuaineiden kokonaispitoisuus normalisoidaan 100 %:iin.
 3. Absorptiokorjausermien oletetaan olevan vakioita tietyllä pitoisuusalueella.
 4. Yksittäisen aallonpituuden oletetaan vastaavan virittävän säteilyn spektriä.
 5. Lisäviritys vastaa negatiivista absorptiota.
 6. Absorptiokorjausermit ovat binääritermejä ja riippuvat ainoastaan analyytistä i ja matriisin alkuaineesta j . Muita matriisin alkuaineita ei huomioida.
 7. Absorptiokorjauskertoimet voidaan laskea empiirisesti tunnettujen binääriseosnäytteiden avulla.
 8. Matriisin kokonaisvaikutus analytyttiin i on yhtä kuin kaikkien alkuaineiden matriisivaikutusten summa, kun kaikki vaikutukset lasketaan erikseen toisistaan riippumatta.
-

70-luvulla de Jongh³¹ osoitti, että Shermanin yhtälön avulla voidaan ratkaista teoreettiset kokonaiskoostumukseen perustuvat α -korjauskertoimet ilman normalisointia. De Jonghin algoritmin ainoa approksimaatio, on kalibrointialueen laajuutta rajoittavat, vakiolliset, analyytin keskimääräiseen pitoisuuteen perustuva α -korjauskertoimet.

80-luvun alussa Rosseau³² ja Broll ja Tertian³³ kehittivät FP-menetelmiä. Molempien menetelmät hyödyntävät Shermanin yhtälöstä johdettuja monialkuainekorjauskertoimia absorptio- ja lisäviritysilmiöille. Kertoimet sekä Shermanin yhtälön huonosti konvergoituva osa lasketaan ennen viimeistä iteraatiovaihetta eikä normalisointia tarvita. Rousseau'n algoritmissa hyvä approksimaatio iteratiiviselle menetelmälle saadaan laskemalla koostumus ensin Claisse-Quintin-algoritmin avulla.

Teoreettisista lähtökohdistaan huolimatta kaikki Shermanin yhtälöön suoraan tai korjauskertoimien kautta perustuvat mallit ovat käytännössä semiempiirisiä menetelmiä, joissa kalibroinnilla kompensoidaan Shermanin yhtälössä huomioimatta jätettyjä vuorovaikutuksia, laitteistosta aiheutuvia tekijöitä ja massa-absorptiokertoimien arvojen epätarkkuuksia.³⁴ FP-mallien etuina on, että kalibrointistandardeja tarvitaan vähemmän eikä korjauskertoimien määrittelyssä tehdyt approksimaatiot rajoita kalibrointialueiden laajuutta. Kalibrointistandardien kokonaiskoostumus on kuitenkin tunnettava tarkasti.

Taulukko 5.4 Yleisimpiä matriisikorjausalgoritmeja

	Algoritmi*	Huomioita ^{25, 35}
Lachance-Traill ²⁸	$C_i = R_i \left(1 + \sum_j \alpha_{ij} C_j \right)$	Empiirisesti binääristandardien avulla määritetyt, vakiolliset korjauskertoimet. Lyhyt kalibrointialue (0 - 10 %).
Lucas-Tooth and Price ⁶¹	$C_i = r_0 + I_i \left(r_i + \sum_n r_n I_n \right)$	Empiirinen, perustuu multilineaariseen regressioon
Claisse-Quintin ²⁹	$C_i = R_i \left[1 + \sum_j \left(\alpha_{ij} + \alpha_{ij} C_M \right) C_j + \sum_j \sum_{k>j} \alpha_{ijk} C_j C_k \right]$	Kertoimet muuttujia. Hyvä tarkkuus laajalla pitoisuusalueella.
de Jongh ³¹	$C_i = R_i \left(1 + \alpha_{ie} \right) \left[1 + \sum_{\substack{j=i,j,k,\dots \\ j \neq e}} \alpha_{ije} C_j \right]$	Keskimääräisiin pitoisuuksiin perustuvat vakiokorjaustermit rajoittavat pitoisuusalueen laajuutta. Korjauskertoimet ratkaistaan FP-mallin avulla.
Rousseau ³²	$C_i = R_i \frac{\sum_j \alpha_{ij} C_j}{\sum_j \varepsilon_{ij} C_j}$	Perustuu FP-malliin, edellyttää ensin Claisse-Quintin-mallin käyttöä
Broll-Tertian ³³	$C_i = R_i \left[1 + \sum_j \left(\alpha_{ij} - \varepsilon_{ij} \frac{C_i}{R_i} \right) C_j \right]$	Perustuu FP-malliin

* $R_i = I_i/I_0$, missä I_i on analyysin i intensiteetti näytteessä ja I_0 on puhtaan analyysin i intensiteetti.

Rousseau³⁴ ja Lachance³⁶ ovat osoittaneet, että kaikki yleisimmät teoreettisiin laskuihin perustuvat matriisikorjausalgoritmit voidaan johtaa toisistaan ja Shermanin yhtälöstä. Näin ollen kaikki mallit antavat oikein käytettyinä yhtäpitäviä ja tarkkoja tuloksia. Rousseau³⁴ huomauttaa kuitenkin, että eri algoritmien vertailu edellyttää tuntemattomien näytteiden mittaamista ja pelkkä kalibrointisuorasovituksien vertailu voi johtaa virheellisiin päätelmiin menetelmän toimivuudesta.

5.3.2 Empiiriset matriisikorjausmallit

Puhtaasti empiiriset korjausalgoritmit perustuvat kokeellisesti määritettyyn mitattujen intensiteettien ja pitoisuuksien väliseen riippuvuuteen.²⁵ Suorasovituksessa käytetään tyypillisesti multilineaarista regressiota, jonka avulla lasketaan paras suorasovitus saatavilla olevien referenssimateriaalien avulla. Empiiristen mallien etuina on, että korjauskertoimet tarvitsee laskea vain kerran, referenssimateriaalien kokonaiskoostumusta ei tarvitse tuntea eivätkä ne periaatteessa edellytä yhtä huolellista fysikaalisten matriisitekijöiden minimoimista kuin teoreettiset algoritmit.³⁷

Empiiristen mallien toimivuus riippuu saatavilla olevien referenssimateriaalien määrästä ja laadusta.²⁵ Kalibrointiin käytettävien näytteiden on oltava matriisiltaan mahdollisimman näytteen kaltaisia ja niiden on katettava hyvin koko kalibrointialue. Jotta suorasovitus ei johda väärin ratkaisuihin, kalibrointinäytteitä tarvitaan $2N + 1$ kpl, missä N on määritettävien alkuaineiden lukumäärä.

Empiirisillä korjauskertoimilla ei välttämättä ole mitään fysikaalista perustaa ja ne voivat peittää mm. huonosta kalibrointidatasta, näytteen valmistuksesta tai näytteen mineralogian tai partikkelikokojakauman muutoksesta aiheutuvia virheitä.³⁷ Empiiriset korjauskertoimet voivat olla hyvin erisuuruisia ja myös negatiivisia eikä niiden oikeellisuutta voida tarkistaa. Tietokoneiden laskentatehon paranemisen ja teoreettisten menetelmien kehityksen seurauksena puhtaasti empiiristen korjaustekijöiden käyttöä ei enää suositella.

5.4 Semikvantitatiiviset menetelmät

Useilla laitevalmistajilla on spektrometrin ohjelmistossa semikvantitatiivisia menetelmiä, jotka ovat hyödyllisiä tilanteissa, missä näyte ei sovi valmiina oleviin kalibrointeihin, mutta siitä halutaan saada enemmän kuin pelkästään kvalitatiivista tietoa.³⁸ Semikvantitatiivisia menetelmiä kutsutaan myös standardittomiksi menetelmiksi, koska mittaukset eivät yleensä edellytä lainkaan kalibrointistandardien mittaamista.

Toimiakseen standarditon menetelmä tarvitsee yleispätevän matriisikorjausalgoritmin, joka toimii laajalla pitoisuusalueella erilaisissa mittausolosuhteissa kaikenlaisille näytematriiseille ja näytetyypeille. Käytännössä ainoa mahdollisuus on käyttää FP-menetelmiin perustuvaa algoritmia, missä näytteen koostumus ratkaistaan iteratiivisesti Shermanin yhtälön avulla.

Usein erikseen kalibroidut XRF-menetelmät kattavat vain kaksi dekadia, vaikka laiteasetukset (kiteet detektori, pulssinkorkeusvalinta, kollimaattorit jne..) on huolella optimoitu kullekin analyyttille. Myös standardittomat menetelmät toimivat parhaiten, jos menetelmä voidaan rajata tietyn tyyppisille näytteille, joiden koostumusvaihtelut ovat rajallisia.

Tavallisissa kvantitatiivisissa menetelmissä näytteet ja standardit pyritään aina valmistamaan samalla tavalla ja mittaamaan samoissa olosuhteissa, minkä seurauksena kalibrointi kompensoi ideaalitalanteesta poikkeavia tekijöitä. Standarditonta menetelmää käytettäessä vastaavaa kompensatiota ei ole, ja jotta ohjelmisto voi laskea pitoisuudet oikein on pystyttävä määrittelemään riittävällä tarkkuudella näytteen olomuoto, mittausolosuhteet ja mahdollisesti käytetyt sideaineet tai laimentimet. Ohjelmiston on myös kyettävä käsittelemään mittaamatta jätettyjä alkuaineita, esimerkiksi kun B, C, N, O ja F karakteristinen säteily absorboituu ohueen mylar-kalvoon, jonka läpi neste- tai jauhemainen näyte mitataan.

Yleispätevien algoritmien kanssa ongelmia tuottaa myös luotettavien ja yleispätevien taustan mittaus- ja spektraalihäiriöiden korjausalgoritmien puuttuminen. Tausta voidaan määrittää mittaamalla koko spektri, jolloin tausta mallinnetaan laajan mittauksen perusteella tai mittaamalla tietyt erikseen valitut pisteet, joiden perusteella tausta

mallinnetaan matemaattisesti. Koko spektrin mittaavan menetelmän heikkoutena on pitkä kokonaismittausaika ja huono laskentastatistiikka, koska yksittäisiä aallonpituuksia mitataan lyhyempi aika. Toisaalta, jos mittaus tehdään erikseen valituista pisteistä, spektrin silmämääräinen tarkastelu ei ole mahdollista ja automaattisen laskennan tekemiä virheitä ei voida havaita. Lisäksi häiriövapaiden taustamittauspisteiden valinta varmuudella täysin tuntemattomasta näytteestä on käytännössä mahdotonta.

Spektraalihäiriöiden korjaus perustuu yleensä karakterististen piikkien suhteisiin. Esimerkiksi fosforin $K\alpha$ -viivaa häiritsevä MoL1-viiva korjataan vähentämällä $PK\alpha$ -viivan intensiteetistä empiirisesti määritetyllä kertoimella kerrottu $MoK\alpha$ -viivan intensiteetti. Korjaus toimii kuitenkin vain hyvin lyhyellä pitoisuusalueella, koska karakterististen viivojen suhde on vakio vain, kun viivojen välissä ei ole muuttuvia absorptiorajoja. Empiiristen kiinteiden kertoimien sijaan voidaan myös käyttää laajemmalla pitoisuusalueella toimivia FP-menetelmällä näytekohtaisesti laskettuja intensiteettejä. Kutakin spektraalihäiriötä kohden on kuitenkin aina yksi empiirinen laitekohtainen tekijä ratkaistavana, mitkä laitevalmistaja on määrittänyt mittaamalla suuren määrän huolellisesti valittuja standardeja.

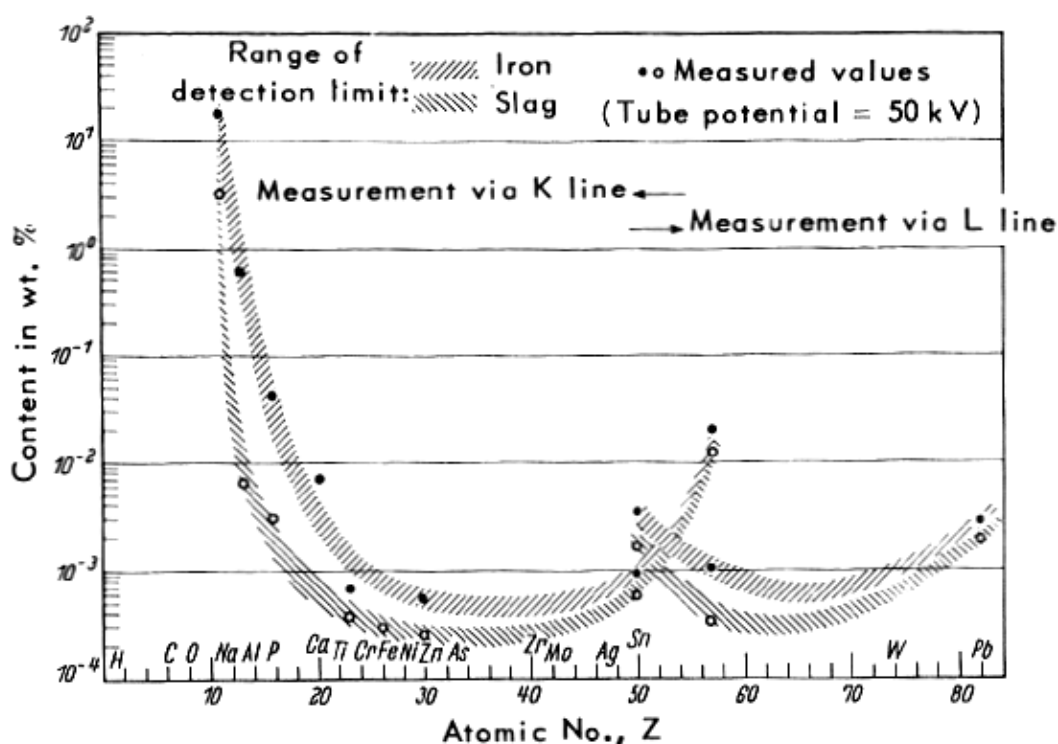
5.5 Menetelmän suorituskyvyn määrittäminen

5.5.1 Toteamisrajat

Toteamisrajalla (LOD) tarkoitetaan alinta analyyttipitoisuutta, joka voidaan havaita näytteessä.³⁹ XRF-menetelmän toteamisrajaan vaikuttaa sekä analyytin järjestysluku että matriisin keskimääräinen järjestysluku. Yleisesti toteamisrajat ovat alhaisempia kevyissä matriiseissa, koska kevyet matriisit absorboivat raskaita vähemmän.⁴⁰

Kuvassa 5.6 on esitetty toteamisrajan ja alkuaineen järjestysluvun riippuvuus rautapitoisten näytteiden WDXRF-määrytyksissä.^{8 s. 544.} Järjestysluvuilla 20 – 40 (Ca - Zr) saavutetaan hyvän virityspotentiaalın seurauksena paras herkkyys ja alhaisimmat toteamisrajat. Kevyemmillä alkuaineilla herkkyys huononee fluoresenssin tuoton laskiessa sekä putken Be-ikkunan absorptioin ja matriisin absorptioin seurauksena. Järjestysluvun kasvaessa 40:stä noin 55:een (Zr - Cs) herkkyys ja toteamisrajat huononevat virityspotentiaalın laskiessa, analyysattorikiteen hyötysuhteen laskiessa

lyhyemmillä aallonpituuksilla sekä resoluution huononemisen seurauksena diffraktiokulman kasvaessa. Raskaimpien alkuaineiden ($Z > \sim 55$) määrittämiseen käytetään L-sarjan viivoja. Kuten järjestyslukuilla, $Z = 20 - 40$, virityspotentiaali on hyvä, mutta L-viivojen alhaisemman intensiteetin vuoksi herkkyys on huonompi. EDXRF-analyysissä huonompi resoluutio heikentää piikki-taustasuhteita ja toteamisrajat ovat WDXRF:ään verrattuna korkeammat.²⁰



Kuva 5.6 Järjestyslunun ja toteamisrajan riippuvuus rautapitoisissa matriiseissa.⁴¹

XRF-menetelmän toteamisrajan ratkaisemiseksi on tunnettava analyytin nettointensiteetin laskentastatistinen virhe ja menetelmän herkkyys eli nettointensiteetti analyytin pitoisuusyksikköä kohti.⁴⁰ Intensiteeteille ei saa tehdä matriisikorjausta vaan intensiteetin ja pitoisuuden riippuvuus tulee olettaa lineaariseksi, jolloin herkkyys saadaan ratkaistua kalibrointisuoran yhtälöstä kulmakertoimenä:

$$I_p = m_i C_i + I_b \Rightarrow m_i = \frac{I_p - I_b}{C_i} = \frac{I_{\text{net}}}{C_i} \quad (5.13)$$

,missä I_p = piikin intensiteetti, I_b = taustan intensiteetti, I_{net} = nettointensiteetti (cps), m_i = kalibrointisuoran kulmakerroin eli menetelmän herkkyys, ja C_i = analyytin i pitoisuus (% tai mg kg^{-1}).

Piikin nettointensiteetti saadaan ratkaistua piikin ja taustan intensiteettien erotuksena ja nettointensiteetin keskihajonta virheen etenemislain avulla:

$$\sigma_{\text{net}}^2 = \sigma_{\text{p}}^2 + \sigma_{\text{b}}^2 \Rightarrow \sigma_{\text{net}} = \sqrt{\sigma_{\text{p}}^2 + \sigma_{\text{b}}^2} \quad (5.14)$$

,missä σ_{net} = nettointensiteetin keskihajonta, σ_{p} = piikin intensiteetin keskihajonta ja σ_{b} = taustan intensiteetin keskihajonta.

Koska lähestyttäessä toteamisrajaa piikin ja taustan intensiteetit lähestyvät toisiaan, voidaan tehdä oletus, että toteamisrajalla piikin ja taustan mittausten keskihajonnat ovat yhtä suuret ($\sigma_{\text{p}} = \sigma_{\text{b}}$), ja saadaan:

$$\sigma_{\text{net}} = \sqrt{2\sigma_{\text{b}}^2} \quad (5.15)$$

Röntgenfotonien synty on Poissonin jakaumaa noudattava satunnaisprosessi. Koska Poissonin jakauma lähestyy suurella otoskoolla Gaussin jakaumaa, mitatun fluoresenssin intensiteetin (cps) satunnaisvaihtelu on approksimaattisesti normaalisti jakautunut.^{12 s. 98.} Toteamisrajan laskennassa IUPAC suosittelee 99,95 %:n luottamustason käyttöä.³⁹ Jotta todennäköisyys, että mitattu intensiteetti johtuu vain taustan ja piikin statistisesta hajonnasta on vain 0,05 %, on keskihajonta kerrottava luvulla 3,29. Näin ollen nettointensiteetin epävarmuus u_{net} on:

$$u_{\text{net}} = 3,29\sigma_{\text{net}} \quad (5.16)$$

Olettaen, että mittausaika ei sisällä virhettä voidaan taustan intensiteetin keskihajonta ratkaista:⁴⁰

$$\sigma_{\text{b}} = \sqrt{\frac{I_{\text{b}}}{T_{\text{b}}}} \quad (5.17)$$

,missä T_{b} = taustan mittausaika.

Yhdistämällä edelliset kolme yhtälöä voidaan nettointensiteetin epävarmuus 99,95 %:n luottamustasolla ratkaista:

$$u_{\text{net}} = 4,56 \cdot \sqrt{\frac{I_b}{T_b}} \quad (5.18)$$

jolloin toteamisraja on pitoisuutena ilmaistuna:

$$\text{LOD} = \frac{4,56}{m_i} \cdot \sqrt{\frac{I_b}{T_b}} \quad (5.19)$$

Jos tausta mitataan kahdesta pisteestä, lisätään yhtälöön tekijä $\sqrt{2}$:

$$\text{LOD} = \frac{\sqrt{2} \cdot 4,56}{m_i} \cdot \sqrt{\frac{I_b}{T_b}} \quad (5.20)$$

Laitevalmistajat ilmoittavat usein alhaisempia, 100 s mittausaikaan ja ainoastaan taustan mittauksen keskihajontaan perustuvia arvoja ~95 %:n-luottamustasolla.⁴⁰

5.5.2 Määrittämissrajat

Määrittämissrajalla tarkoitetaan pienintä pitoisuutta, joka voidaan luotettavasti määrittää näytteestä. Jotta arvio olisi realistinen ja siihen sisältyisi koko analyysin eri vaiheiden virhetekijät, määrittämissraja tulisi ilmoittaa pitoisuutena missä suhteellisen kokonaisvirheen suuruus ei ylitä 100 %:a eli pitoisuutta, joka on yhtä kuin mittaukseen sisältyvä kokonaisvirhe.⁴⁰

Menetelmän keskihajonta eri analyyttipitoisuuksilla voidaan approksimoida kalibroitamisuoran pienimmän neliösumman sovituksen hyvyden perusteella yhtälön 5.21 avulla.⁴²

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \quad (5.21)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [R_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n-2}} \quad S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2$$

,missä $u(c_0)$ = keskihajonta pitoisuudella c_0 , c_j = kalibrointistandardin j pitoisuus, \bar{c} = kalibrointistandardien pitoisuuksien keskiarvo, S = jäännöshajonta, B_1 = kalibrointisuoran kulmakerroin, n = kalibrointistandardien lukumäärä, p = mittausten lukumäärä ja R_j = kalibrointistandardin j korjattu intensiteetti.

Edellä lasketun keskihajonnan avulla voidaan ilmoittaa mittauksen kokonaisepävarmuus halutulla luottamustasolla kertomalla luku luottamustason kattavalla kertoimella k (yhtälö 5.22).⁴²

$$U = k \cdot u \quad (5.22)$$

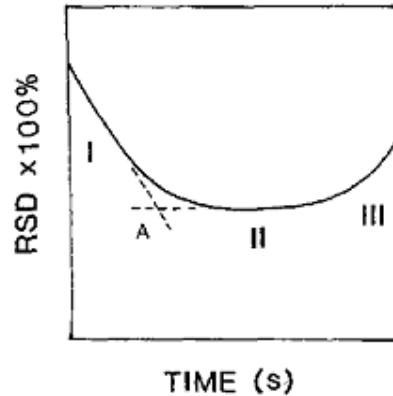
,missä eri luottamustasoilla k arvot ovat: 68,3 % $k = 1$; 95,4 %, $k = 2$ ja 99,7 %, $k = 3$.^{8 s. 465.}

5.5.3 Mittaustarkkuus

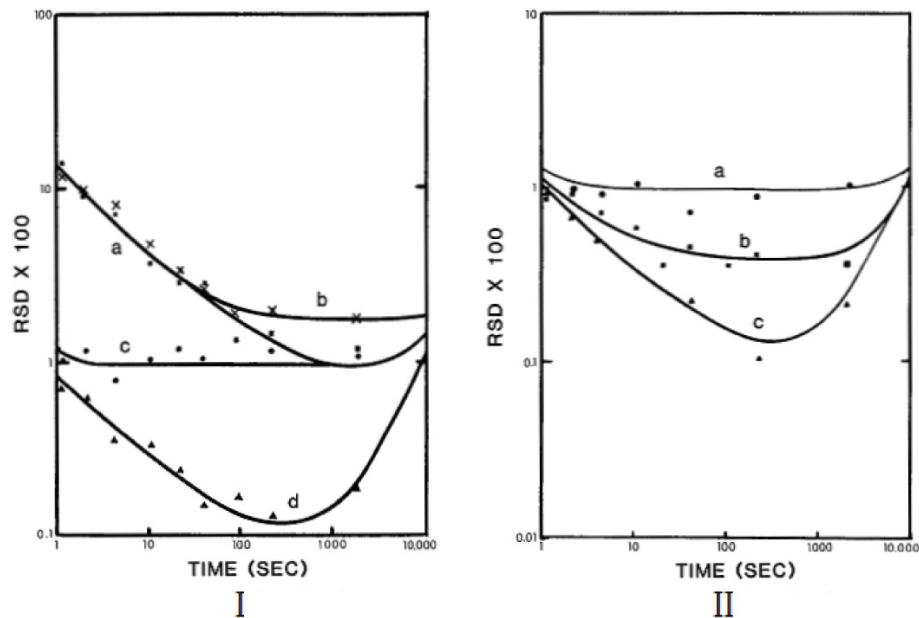
Bower^{43, 44} on laatinut matemaattisen mallin XRF-analyysin optimiajan määrittämiseen (kuva 5.7). Lyhyillä mittausaajoilla laskentastatistiset virheet ovat suurimpia (alue I), pitemmillä mittausaajoilla näytteenvalmistuksesta aiheutuvat virheet hallitsevat (alue II) ja erittäin pitkillä mittausaajoilla mittaolosuhteiden ja laitteen osien kulumisesta aiheutuvat virheet alkavat näkyä (alue III). Koska analyysin suhteellinen keskihajonta saavuttaa alueella II minimin, käy ilmi, ettei analyysitarkkuutta voi parantaa äärettömästi kasvattamalla mittausaikaa. Näin ollen mittausaika kannattaa optimoida määrittämällä aika pisteessä A (yhtälö 5.23), missä laskentastatistinen hajonta ei enää merkittävästi paranna analyysin tarkkuutta. Kokeissa on osoitettu, että alle minuutin mittausaika on riittävä useimpien alkuaineiden määrittämisessä (RSD <1 %) geokemiallisista referenssimateriaaleista. Kuvassa 5.8 on esitetty mittausajan vaikutus Na, Si ja Fe määrittämisessä.

$$t = 2 / \left[r_p (\varepsilon_T)^2 \right] \quad (5.23)$$

,missä t = mittausaika pisteessä A, r_p = piikin mittausaika ja ε_T = näytteen käsittelystä, laiteasetuksista, kalibroinnista ja spektraalihäiriöistä aiheutuva suhteellinen virhe.



Kuva 5.7 Teoreettinen kuvaaja mittausajan ja tarkkuuden riippuvuudesta XRF-analyysissä.⁴³



Kuva 5.8 Mittausajan ja mittaustarkkuuden riippuvuus.⁴⁴ I: (a) Na-määritys yhdestä näytteestä, (b) Na-määritys eri henkilöiden valmistamista rinnakkaisnäytteistä, (c) Si-määritys eri henkilöiden valmistamista rinnakkaisnäytteistä ja (d) Si-määritys yhdestä näytteestä. II: (a) Fe-määritys eri henkilöiden valmistamista rinnakkaisnäytteistä, (b) Fe-määritys saman henkilön valmistamista rinnakkaisnäytteistä ja (c) Fe-määritys yhdestä näytteestä. Pisteet ovat kokeellisia arvoja ja viivat matemaattisen mallin avulla laskettuja ennusteita. Kaikista näytteistä valmistettiin litiumtetraboraatin kanssa lasinapit 10:1 sulate-näytesuhteella.

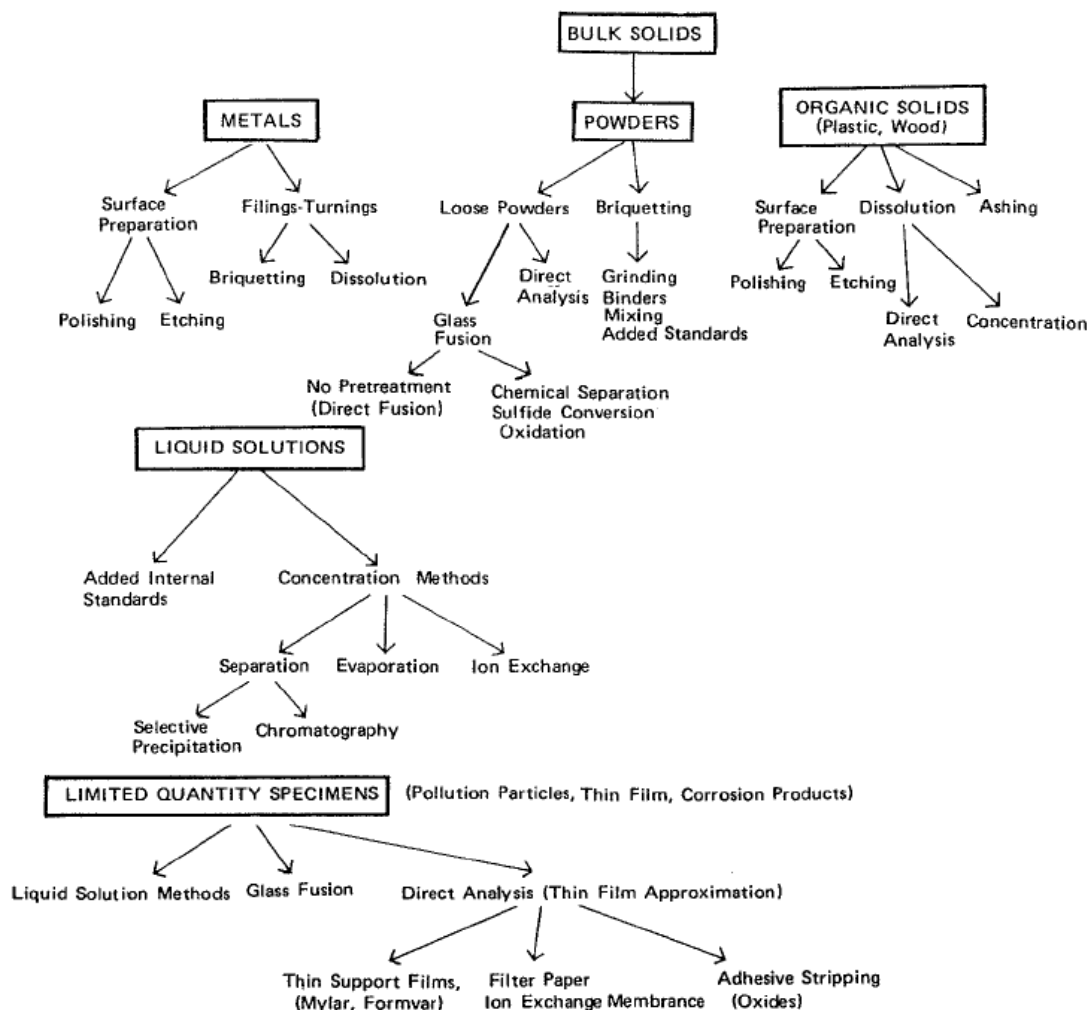
6 NÄYTTEEN VALMISTUS

XRF-analytiikassa näytteen valmistuksen tavoitteena on saattaa näyte muotoon, jossa rajallinen näytetilavuus, joka osallistuu näytteestä mitattavaan röntgenemissioon, edustaa koko näytteen koostumusta.⁴ Kaikissa tapauksissa pyritään valmistamaan näyte, jonka pinta on erittäin sileä ja sisältää edustavasti kaikki analysoitavat alkuaineet.

Yhtä yleispätevää näytteenvalmistusmenetelmää ei ole, vaan sopivin menetelmä riippuu määritettävän näytteen olomuodosta, määritettävien alkuaineiden pitoisuusalueista sekä menetelmältä vaaditusta tarkkuudesta.³ Koska analyysiin osallistuu näytteestä vain hyvin ohut pintakerros, näytteen käsittelyn kannalta vaativimpia ovat koostumukseltaan heterogeeniset näytteet sekä näytteet, joiden hiukkaskokojakauma ja huokoisuus vaihtelevat.

Koska näytteiden fysikaalisesta ja kemiallisesta koostumuksesta aiheutuva hajonta on tyypillisesti jopa kertaluokkaa mittalaitteistosta ja laskentastatistiikasta aiheutuvaa hajontaa suurempaa, huolellisella näytteen käsittelyllä voidaan merkittävästi vähentää XRF-analyysiin liittyviä satunnaisvirheitä.^{4, 5 s. 271, 45} Eri näytteenvalmistusmenetelmillä voidaan pyrkiä parantamaan analyysiherkyyttä sekä vähentämään tai poistamaan häiritseviä fysikaalisia ja kemiallisia matriisi-vaikutuksia. Erilaiset XRF:llä analysoitavat näytetyypit voidaan jakaa karkeasti viiteen pääkategoriaan: kiinteät näytteet, jauheet, sulatteen, nesteet ja ohuet kerrokset. Kuvassa 6.1 on esitetty eri materiaaleille sopivia näytteenvalmistusmahdollisuuksia. Mahdollisuuksia on paljon, ja tavallisesti menetelmää valittaessa tehdään kompromissi toistettavuuden ja tarkkuuden sekä edullisuuden ja nopeuden väliltä.

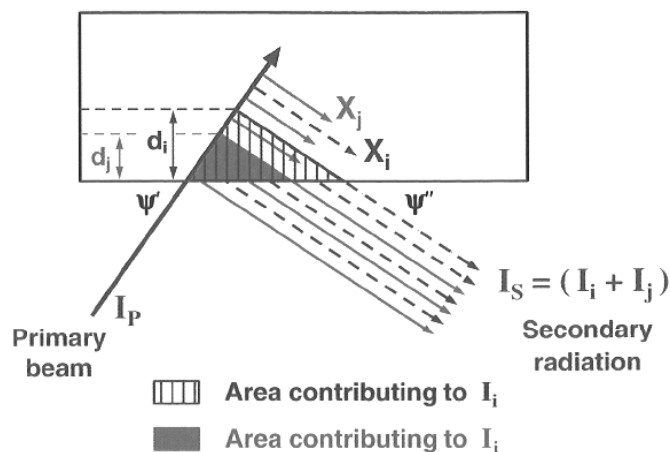
Jotta näytteen valmistuksen optimoinnista saadaan paras hyöty, kannattaa ensin varmistaa, että näytteenotosta aiheutuva virhe on suuruudeltaan enintään samaa kertaluokkaa näytteen valmistuksesta aiheutuvan virheen kanssa.⁴⁶ Näytteenotosta aiheutuva virhe riippuu voimakkaasti analysoitavan materiaalin heterogeenisuudesta. Esimerkiksi geologisissa materiaaleissa edustavan primäärinäytteen minimikoko voi vaihdella muutamasta grammasta satoihin kiloihin. Gy'n⁴⁷ esittämät teoriat mahdollistavat edustavan näytteenoton tilastomatemattisen validoinnin.



Kuva 6.1 Yhteenveto näytteenvalmistusmenetelmistä eri materiaaleille.^{5 s. 272.}

6.1 Näytteen läpimitan merkitys

Kvantitatiivisen XRF-analytiikan edellytyksenä on, että mitattava näytekerros on riittävän paksu tai ohut.^{1 s. 9-11.} Hyvin ohuissa näytteissä absorptio- ja lisäviritysilmiöt ovat merkityksettömiä ja atomit emittoivat karakteristista säteilyä toisistaan riippumatta (ks. kappale 6.6). Riittävän paksuissa näytteissä ns. tehollinen matka on saavutettu eli tietyn syvyyden jälkeen herätetty fluoresenssi ei enää poistu näytteestä vaan absorboituu takaisin näytteeseen (kuva 6.2). Tehollinen matka riippuu määritettävästä alkuaineesta ja matriisin massa-absorptiokertoimesta.⁴⁸ Tehollinen matka voidaan ratkaista yhtälön 6.1 avulla.



Kuva 6.2 Alkuaineiden i ja j säteilyn teholliset matkat d_i ja d_j .^{1 s. 9-11.}

$$t_{99,9\%} = 6,91 / (\mu_1 \sin^{-1} \phi_1 + \mu_2 \sin^{-1} \phi_2) \quad (6.1)$$

,missä $t_{99,9\%}$ = läpimitta (cm), mistä 99,9 % mitatun aallonpituuden intensiteettistä on peräisin, μ_1 ja μ_2 = massa-absorptiokertoimet primääriselle ja sekundääriselle säteilylle ja ϕ_1 ja ϕ_2 = röntgensäteilyn tulo- ja lähtökulmat.

Käytännössä tehollinen matka voidaan määrittää valmistamalla yhä paksumpia näytteitä kunnes analyytin intensiteetti ei enää kasva.^{1 s. 9-10.} Toinen tapa on asettaa näytteen päälle runsaasti analyyttiä sisältävä näyte ja mitata napit päällekkäin. Jos tulokset eroavat toisistaan, näyte on liian ohut. Jos näytteestä mitataan useita alkuaineita, riittävä läpimitta varmistetaan alkuaineella, jolla on lyhin analysoitava aallonpituus ja suurin tehollinen matka.

Näytteen läpimittaa arvioitaessa on tärkeää varmistaa myös, että mitattavien näytteiden massa-absorptiokertoimet eivät eroa toisistaan merkittävästi.^{1 s. 9-13.} Esimerkiksi raudan tehollinen matka on huomattavasti suurempi kevyessä sementtimatriisissa kuin teräsnäytteessä. Taulukossa 6.1 on esitetty tehollisia matkoja eri alkuaineille eri matriiseissa. Kevyissä ja tiheydeltään hyvin alhaisissa näytteissä raskaiden alkuaineiden $K\alpha$ -viivojen teholliset matkat voivat olla useita senttimetrejä.

Lasinapeissa riittävän paksun kerroksen kriteerit eivät välttämättä täyty.⁴⁹ Kvantitointi on kuitenkin mahdollista, kun lasinapit valmistetaan täysin saman paksuisiksi ja korkean laimennuksen seurauksena nappien keskimääräiset massa-absorptiokertoimet eivät eroa merkittävästi. Pieniä tiheyseroja voidaan korjata kertomalla intensiteetit laskennallisella massa-absorptiokertoimella. Putkelta siroavan säteilyn käyttö

laskennallisen massa-absorptiokertoimen sijaan on mahdollista, jos putken anodimateriaalin tehollinen matka on saavutettu.^{1 s. 9-14.} Markovicz ja Van Grieken⁵⁰ ovat raportoineet muita läpimitaltaan vaihteleville näytteille käytettyjä matemaattisia korjaustekniikoita.

Taulukko 6.1 Alkuaineiden tehollisia matkoja eri matriiseissa

Mitattava säteily	Matriisi	Tehollinen matka (µm)
CuK α	Ni ^a	50,6 ⁵¹
NiK α	Cu ^a	41,9 ⁵¹
SiK α	Cu ^a	2,0 ⁵¹
MgK α	Kuona 2,5 g/cm ⁻³	5 ^{1 s. 9-14}
FeK α	Kuona 2,5 g/cm ⁻³	87 ^{1 s. 9-14}
MoK α	Hiili 0,83 g/cm ⁻³	28 000 ^{1 s. 9-14}
MoK α	LiBO ₃ -lasinappi	8 000 ⁴⁹

^aKeskimääräinen koostumus.

Analyyttien tehollisia matkoja voidaan lyhentää lisäämällä sulatenappeihin raskasta alkuainetta sisältävää yhdistettä, joka kasvattaa näytteiden kokonaismassa-absorptiokerrointa.^{12 s. 218, 23 s. 19-5, 43, 52} Ns. voimakkaat absorboijat kuten lantaanioksidi (La₂O₃) kaventavat samalla huomattavasti massa-absorptiokertoimien vaihtelualueita, mutta tehollisen matkan lyhenemisen seurauksen kevyiden alkuaineiden herkkyys kärsii. Voimakkaat absorboijat ovat hyödyllisimpiä, jos vain osa näytteen alkuaineista mitataan eikä kaikkia alkuaineiden välisiä vuorovaikutuksia voida korjata matemaattisesti. Jos kaikki alkuaineet määritetään, voimakkaiden absorboijien käyttö on tarpeetonta eikä niitä matriisikorjausalgoritmien kehityksen myötä enää suositella.

6.2 Kiinteät kappaleet

Kiinteitä kappaleita voidaan analysoida XRF-tekniikoilla edellyttäen, että näytteen pinta on sileä ja edustaa koko näytteen alkuainekoostumusta.^{4 s. 419.} Kiinteiden näytteiden etuja ovat korkeat intensiteetit ja mahdollisuus saavuttaa hyvä tarkkuus, jos kalibrointiin on saatavilla koostumukseltaan näytteiden kanssa samankaltaisia standardeja.^{5 s. 273.} Mahdollisia haittoja ovat epähomogeenisuus ja herkkyys pinnan epätasaisuuksille.

Metallinäytteiden analysoiminen voi onnistua yksinkertaisesti leikkaamalla metallista sopivan muotoinen pala ja kiillottamalla kappaleen pinta.^{8 s. 731.} Usein kuitenkin esimerkiksi valetut ja valssatut metallipinnat ovat epätasaisia ja koostumukseltaan

rakeisia tai huokoisia, jolloin homogeenisuus ja mittauspinnan edustavuus voidaan varmistaa sulattamalla näyte uudestaan.

Kevyiden alkuaineiden pitkien aallonpituuksien mittaamiseen tarvitaan lähes peilimäinen pinta, jonka rosoisuus on vain 10 - 50 μm kun taas raskaampien alkuaineiden lyhyemmille aallonpituuksille 100 μm rosoisuus voi olla riittävä.^{3, 4, 53 s. 79.} Epätasaisuuksien suuntautumisella ei nykyaikaisilla spektrometreillä mitattaessa ole merkitystä, koska näytettä voidaan pyörittää mittauksen aikana. Jos pyörittäminen ei ole mahdollista, korkeimmat intensiteetit saavutetaan kohdistamalla röntgensäteily rosoiseen pintaan urien suuntaisesti.

Homogeenisten metallikappaleiden tapaan myös hienorakeisia (<0,5 mm) kivinäytteitä voidaan analysoida leikkaamalla 5 - 10 mm paksusta kivilevystä pyöreä nappi, jonka pinta hiotaan ja puhdistetaan lopuksi ultraäänihauteessa.^{23 s. 20-11.} Raekoon kasvaessa näytteen pinnan epähomogeenisuus kasvaa ja analyysin tarkkuus heikkenee.

6.2.1 Kiillottaminen

Näytteet kiillotetaan tavallisesti mekaanisesti.^{8, 54} Kemiallisia ja sähkökemiallisia kiillotusmenetelmiä vältetään, koska ne voivat aiheuttaa alkuaineiden selektiivistä irtoamista näytteen pinnasta. Työstettäessä näytettä mekaanisesti kiillotusaineesta tai -välineestä voi tarttua materiaalia näytteen pintaan. Esimerkiksi piitä ja alumiinia määritettäessä yleisesti hiontaan käytetyt piikarbidi (SiC) ja alumiinioksidi (Al_2O_3) voivat aiheuttaa haitallista kontaminaatiota. Seosmetallinäytteitä kiillottaessa mekaaninen hionta voi aiheuttaa pehmeimpien komponenttien leviämisen näytteen pinnan huokosiin ja kuoppiin, minkä seurauksena pehmeiden metallien intensiteetit ovat liian korkeat. Leviämistä voidaan ehkäistä jäähdyttämällä näyte nestemäisellä tyypellä ennen kiillotusta.

Terästeollisuuden pitkälle automatisoiduissa järjestelmissä näytteen valmistuksessa käytetään CNC-työstökoneita.⁵⁵ Työstökoneilla vältetään hiontanauhan materiaalista ja edellisistä näytteistä peräisin oleva kontaminaatio. Näyte ei myöskään lämpene merkittävästi työstettäessä, joten näytteen erillinen jäähdyttäminen ei ole tarpeen. Työstämällä saadaan täysin tasaisia ja erittäin tasalaatuisia pintoja sekä rauta- että teräsnahteilla.

Ennen analyysia metallipinta puhdistetaan hionta-aineesta ja liasta pyyhkimällä näytteen pinta alkoholilla.^{4,56} Pinnan hapettuminen on huomioitava analysoimalla näyte mahdollisimman pian kiillotuksen jälkeen ennen oksidikerroksen muodostumista. Kiillotuksen yhteydessä tapahtuva näytteen hapettuminen voidaan estää käyttämällä suojakaasua.

6.2.2 Uudelleen sulattaminen

Metallinäytteiden homogeenisuus voidaan varmistaa sulattamalla näyte uudestaan ja valamalla XRF-mittaukseen sopivan kokoinen nappi.^{8,57} Metallinäyte jauhetaan ja sulatetaan upokkaassa. Ennen valua sula näyte sekoitetaan sentrifuugissa. Sulatuksen yhteydessä näytteisiin voidaan lisätä sopivaa metallia näytteen valuominaisuuksien ja kiillotettavuuden parantamiseksi. Sulattamalla voidaan myös sekoittaa metalleja keskenään ja valmistaa kalibrointistandardeja. Valuominaisuuksien optimoinnissa tärkeimmät tekijät ovat metallien seossuhteiden sekä sulatus- ja valulämpötilojen valinta. Liian hauras näyte voi haljeta valussa tai myöhemmin kiillotettaessa näytteen pintaa mekaanisesti. Uudelleen sulattamisen riskejä ovat näytteen hapettuminen ja kaasuuntuvien komponentteja karkaaminen korkeassa lämpötilassa. Hapettumista voidaan estää suorittamalla sulatus ja valu tyhjiössä tai suojakaasussa.

Metallien sulattamiseen käytetään erittäin korkeita lämpötiloja kestäviä keraamisia upokkaita.⁵⁷ Sulan metallin tunkeutuminen upokkaan huokosiin vältetään vuoraamalla upokas grafiittipaperilla. Metallisia upokkaita käytettäessä on huomioitava, että näyte voi reagoida upokasmateriaalin kanssa (ks. luku 6.4.6). Matalassa lämpötilassa sulaville näytteille voidaan käyttää myös vahasta tehtyjä muotteja.

Sulan jähmettyminen liian aikaisin muotin täytön yhteydessä estetään esilämmittämällä muotti.^{57,58} Muotti jäähdytetään nopeasti, jotta sula ei jähmety vaiheittain eikä komponentteja pääse erottumaan. Jäähdyttämiseen voidaan käyttää vettä tai muotti voidaan asettaa esijäähdytetylle metallipinnalle, jolloin lämpö saadaan tehokkaasti johdettua pois näytteestä. Koko näytteen pinta- ja sisäosien koostumusta edustava kappale saadaan myös valamalla näyte kartion malliseen muottiin, minkä jälkeen näytekartio katkaistaan kohdalta, mistä saadaan halkaisijaltaan sopiva analyysipinta.

Koko näytteen sulattamisen sijaan hiottu ja kiillotettu metallipinta voidaan käsitellä kipinäpurkauksen avulla.^{8 ss. 727 - 728, 59} Lyhyillä kipinäpulsseilla pintakerrokseen muodostuu mikrokiteinen rakenne ja fysikaaliset matriisivaikutukset vähenevät. Kipinäpurkausten avulla pinnan rosoisuus saadaan vähennettyä alle puolen tunnin käsittelyllä alle 10 µm:iin. Käsittelyn nopeuttamiseksi pinta kannattaa kiillottaa ensin mekaanisesti alle 50 µm:iin.

Pehmeät lyijynäytteet voidaan valamisen sijaan granuloida kaatamalla sula metalli veteen.^{60, 61} Muodostuneista hienojakoisista granuleista saadaan edustava näyte puristamalla granuleista nappi sileää pintaa vasten. Puristaminen voi onnistua myös pehmeistä metalleista poratuista lastuista. Menetelmää on käytetty inertissä atmosfääreissä valmistetuille ja valetuille epähomogeenisille kupariseosmetalleille, joiden koostumus muuttuisi uudelleen sulatettaessa.

6.2.3 Erimuotoiset kappaleet

Pienille metalliosille voidaan valmistaa näytepidikkeet, joilla samanmuotoiset kappaleet saadaan mitattua toistettavasti samassa asennossa.^{8 s. 724, 62} Esimerkiksi ohuiden metallilankojen määrittämisessä on käytetty näytepidikkeitä, joissa metallilanka saadaan asettumaan aina samaan asentoon virittävän säteilyn tulosuuntaan nähden.

6.2.4 Metalliset standardit

Kaupallisia metallistandardeja ja -referenssimateriaaleja on saatavilla runsaasti ja metalliset standardit kestävät hyvin säilytystä.^{8 s. 711.} Hapettuneet tai naarmuuntuneet standardit voidaan tarvittaessa uudistaa hiomalla ja kiillottamalla pintakerros.

6.3 Jauhemaiset näytteet

Jauhemaisten näytteiden analysoiminen XRF:llä edellyttää näytteen hiukkaskokojakauman huolellista säätelyä.⁶³⁻⁶⁷ Epähomogeenisuuden ja hiukkaskoefektien minimoimiseksi näytteet jauhetaan hyvin pieneen hiukkaskokoon, minkä jälkeen näytteistä puristetaan suurella voimalla sellaisenaan tai sideaineen kanssa sileäpintaiset napit. Raskaat alkuaineet, joiden karakteristisilla aallonpituuksilla on pitkä

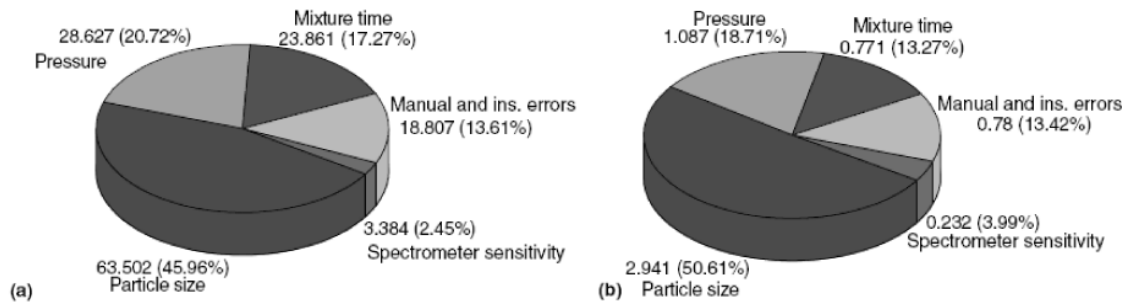
tehollinen matka, voidaan määrittää myös irtopulverinäytteistä. Riittävän paksu irtopulverikerros mitataan ohuen kalvon läpi kuten nestemäiset näytteet (ks. luku 6.5).

6.3.1 Hiukkaskokovaikutukset

Mitä enemmän analyytin järjestysluku ja matriisin keskimääräinen järjestysluku eroavat toisistaan sitä enemmän muutokset hiukkaskokojakaumassa vaikuttavat analyysierkkyyteen.^{63, 68, 69} Jos hiukkaskoko vaihtelee merkittävästi, suhteelliset virheet voivat olla suurimmillaan jopa yli 30 %. Huolellisesti valmistetuilla puristenapeilla pääkomponenttien suhteelliset keskijajonnat ovat kuitenkin tyypillisesti vain 0,01- 3 %.

Sileäpintaisten puristenappien valmistaminen edellyttää näytteen jauhatusta riittävän pieneen hiukkaskokoon sekä näytteen puristamista erittäin hyvin kiillotettua pintaa vasten.^{1 ss. 9-6 - 9-12.} Hiukkaskokovaikutukset häviävät täysin vasta hiukkaskoon ollessa alle viidesosan mitattavan aallonpituuden tehollisesta matkasta. Matriisista riippuen raskaan atomin kuten bariumin $K\alpha$ -säteilyn tehollinen syvyys voi olla yli millimetrin kun taas esimerkiksi kaliumin $K\alpha$ -säteily on peräisin vain muutaman μm syvyydestä näytteen pinnasta.

Demir *et al.*⁷⁰ tutkivat puristenappien valmistamiseen ja analyysiin liittyvien eri tekijöiden vaikutusta XRF-tulosten hajontaan sementtinäytteissä. Mittaamalla eri hiukkaskokojakeista sekoitettuja näytteitä, joiden valmistuksessa käytettiin eri sekoitusaikoja ja puristusvoimakkuuksia havaittiin, että hiukkaskoon vaihtelu aiheutti selvästi eniten hajontaa sekä raskaiden että kevyiden atomien määrittämisessä. Kuvassa 6.3 on esitetty eri tekijöiden aiheuttamat vaikutukset Ca- ja Sr-määrittämisessä. Tutkimuksessa todettiin XRF-määrittämisessä useimmiten edellyttävän, että näyte jauhetaan alle 30 μm hiukkaskokoon ja että riittävän pienen hiukkaskoon saavuttaminen varsinkin kevyiden alkuaineiden määrittämisestä varten saattaa edellyttää varsin pitkiä jauhatusaikoja.

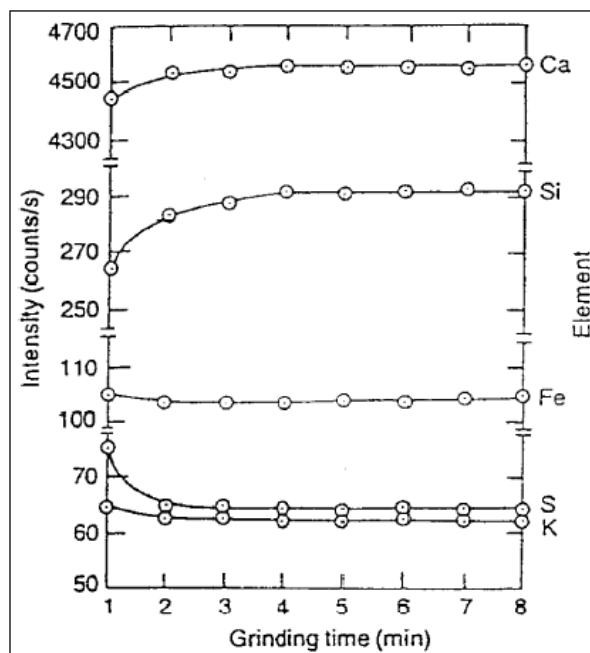


Kuva 6.3 Eri virhelähteiden suhteelliset osuudet (a) Ca- ja (b) Sr-intensiteettien hajontaan sementtistä valmistetuilla puristenappeilla.⁷⁰

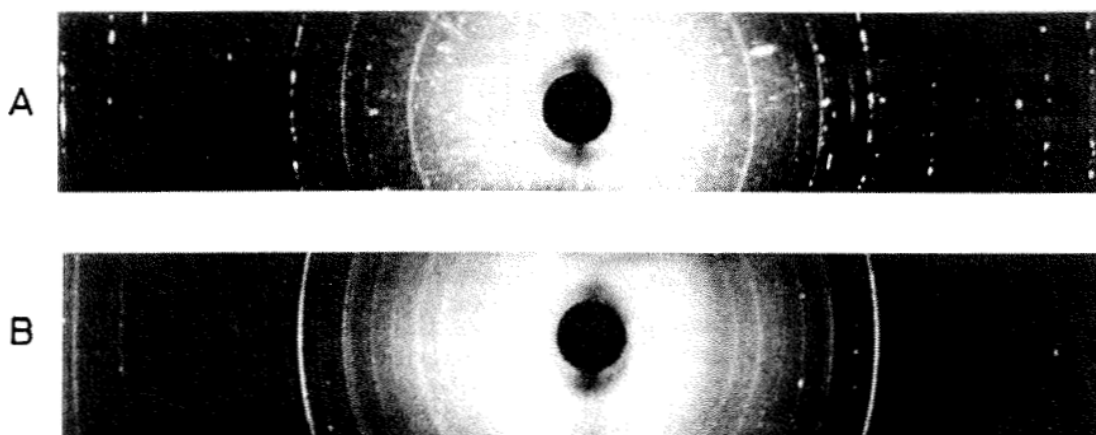
6.3.2 Mineralogiset vaikutukset

Kun alkuaineet ovat jakautuneet näytteessä epätasaisesti eri mineraalifaaseihin, on mahdollista, että jauhautumisen aikana toisten alkuaineiden intensiteetit kasvavat samalla kun toisten pienenevät (kuva 6.4).^{45, 71, 72} Liian pitkä jauhatus voi johtaa tilanteeseen, missä vaikeammin jauhautuvat mineraalit varjostavat pienemmäksi hienontuneita hiukkasia. Optimitapauksessa jauhatus tuottaa näytteen, missä kaikki eri mineraalien hiukkaset ovat samankokoisia eikä varjostus ole mahdollista. Varjostuksen lisäksi optimijauhatusajan ylittymistä on selitetty hiukkasten muodon muuttumisella ja agglomeraatiolla. Jauhatusajan ja puristusvoimakkuuden määrittämisessä on suositeltavaa arvioida eri jauhatusaikoja ja puristusvoimakkuuksia erityisesti hiukkaskokoefekteille herkkien kevyiden alkuaineiden intensiteettien funktiona.

Jauhatusajan arvioinnissa voidaan hyödyntää myös röntgendiffraktiota ja pyyhkäisyelektronimikroskopiaa.⁷² Diffraktiokuvioissa hiukkaskokojakaumaltaan homogeeninen seos muodostaa yhtenäisen kuvion, kun taas erikokoisten hiukkasten läsnäolo johtaa epätäydellisiin ja pilkullisiin kuvioihin (kuva 6.5). Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla otetuista kuvista voidaan arvioida eri alkuaineiden jakautumista ja pienten hiukkasten adheesiota toisiinsa näytteen pinnalla.

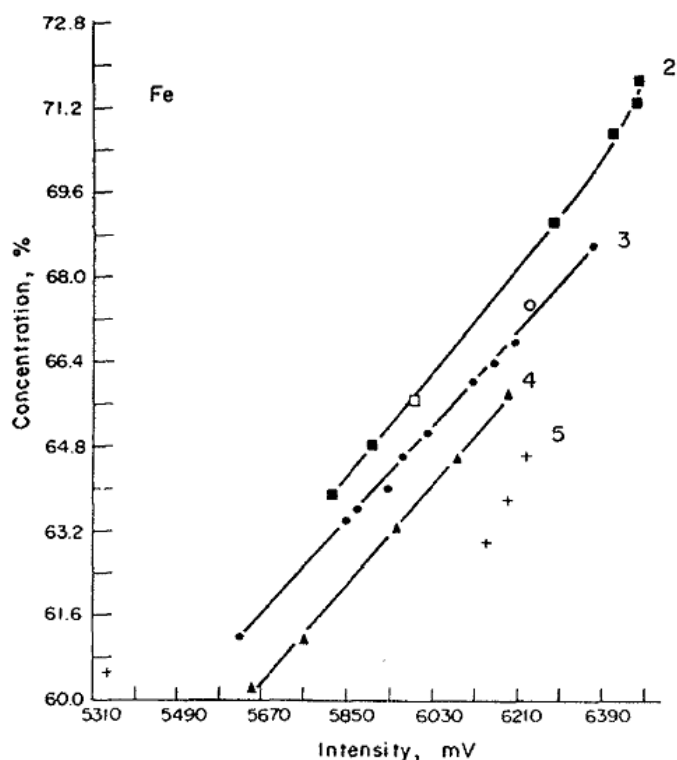


Kuva 6.4 Jauhatusajan vaikutus eri alkuaineiden röntgenfluoresenssin intensiteetteihin karbonaattikivinäytteillä.⁷¹



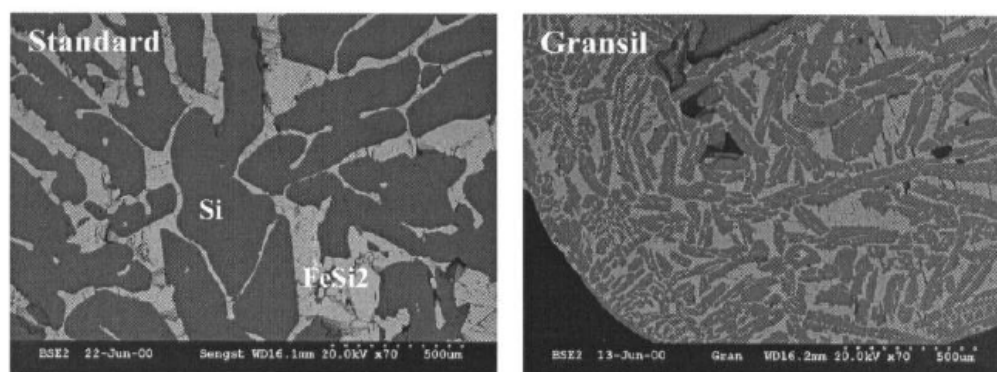
Kuva 6.5 Rautamalirikasteiden sintrausseoksesta mitatut pulveridiffraktiokuviot A: 10 min ja B: 12,5 min jauhatusajan jälkeen.⁷²

Näytteiden mineralogian vaihdellessa jauhatusta vakiohiukkaskokoon voi olla lähes mahdotonta. Erityisesti erilaisilla malmi- ja rikastenäytteillä mineralogiset erot näkyvät XRF-mittauksissa, jolloin osa analyyteistä muodostaa erillisiä kalibrointisuoria, vaikka alkuaineiden suhteelliset pitoisuudet olisivat lähes identtisiä. Kuvassa 6.6 on esitetty eri puolilta maailmaa tuotetuilla rautamalmeilla ja -rikasteilla saadut XRF-kalibrointisuorat. Feretin⁷³ tekemässä tutkimuksessa raudan lisäksi myös Al, Mg, ja Si muodostivat 3 min jauhatusajalla erilliset kalibrointisuorat. Ainoastaan Ca muodosti yhden yhteisen kalibrointisuoran kaikille eri näytteille.

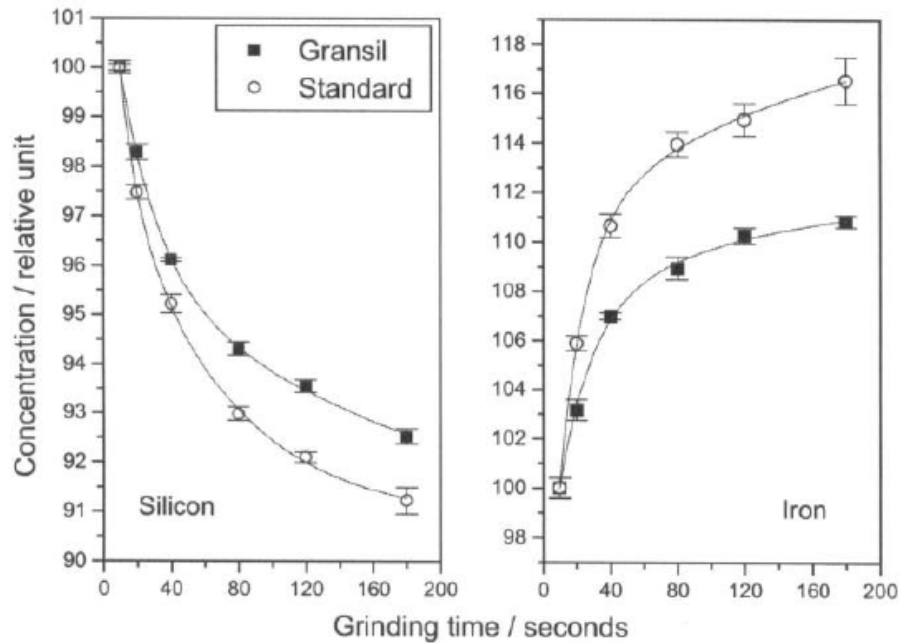


Kuva 6.6 Eripuolilta maailmaa peräisin olevien malmi- ja rikastenäytteiden muodostamia kalibrointisuoria.⁷³

Myös metalliteollisuuden prosesseissa voi syntyä koostumukseltaan vaihtelevia materiaaleja, jotka aiheuttavat virheitä XRF-määrittämissä. Eivindson ja Mikkelsen⁷⁴ tutkivat FeSi-metallin eri jäähdytysnopeudesta aiheutuvan kiderakenteen vaikutusta puristenapin valmistukseen. Eri jäähdytysnopeudet aiheuttivat erikokoisia kiteitä (kuva 6.7) eikä eri tavalla jäähdytettyjä näytteitä voitu valmistaa samalla 90 s jauhatusajalla. Paras vastaavuus saavutettiin hyvin lyhyellä jauhatusajalla tai esijauhamalla karkearakeisempi näytettä ensin 30 s (kuva 6.8).



Kuva 6.7 Erinopeuksilla jäähdytettyjen FeSi-metallien mikrorakenteet.⁷⁴



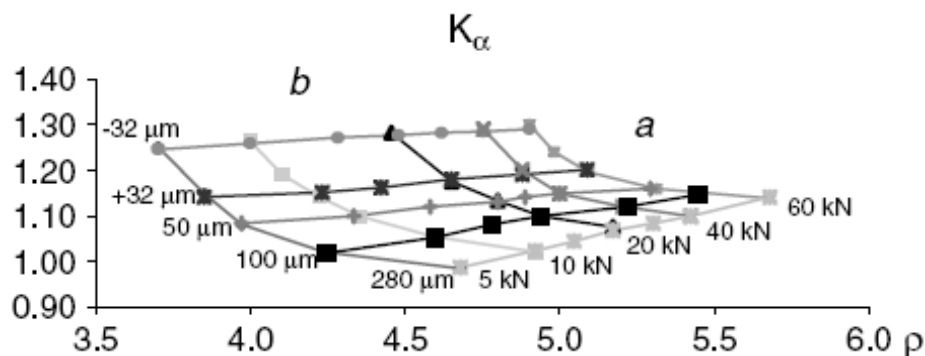
Kuva 6.8 Suhteellinen intensiteetti jauhatusajan funktiona eri jäähdytysnopeudella kiteytyneillä FeSi-metalleilla.⁷⁴

Jauhatusajan ja -tehon vaihteluiden aiheuttamia eroja näytteen hiukkaskokojakaumassa on mahdollista kompensoida lisäämällä näytteisiin hyvin hienojakoista ainetta sisäiseksi standardiksi. Mzyk *et al.*:n⁶⁸ kehittämässä menetelmässä kuparirikaste- ja kuparikuonanäytteisiin lisätään barium- (BaCO_3) tai strontiumkarbonaattia (SrCO_3), joka jakautuu tasaisesti hiukkasten pinnoille ja väleihin. Erityisesti fysikaalisille matriisivaikutuksille herkällä kevyillä alkuaineilla havaitaan pienempää hajontaa sisäisen standardin avulla korjatuissa tuloksissa. Yksinkertainen lineaarinen korjaus ei kuitenkaan toimi vaan sisäinen standardi huomioidaan matriisialgoritmin avulla. Myös etanoliliuoksessa lisätty La tai Y toimivat sisäisinä standardeina, mutta kiinteitä karbonaatteja käytettäessä puristenappien valmistamiseen ei välttämättä tarvita erillistä sideainetta.

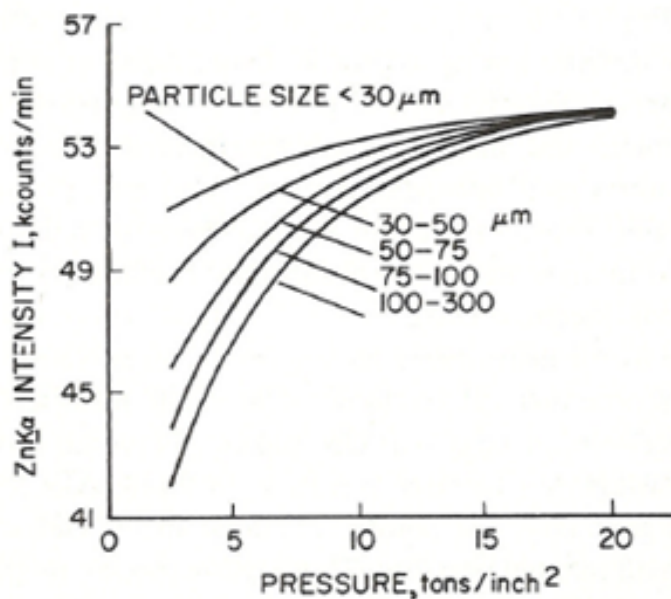
6.3.3 Puristusvoiman vaikutus

Fluoresenssin intensiteetti kasvaa epälineaarisesti hiukkaskoon pienentyessä ja puristusvoimaa lisättäessä (kuva 6.9).^{1 s. 9-6, 23 s. 20-8, 75} Hiukkaskoon pienentyessä hiukkasten väliset vuorovaikutukset kasvavat ja korkeamman tiheyden ja intensiteetin saavuttamiseksi tarvitaan suurempi puristusvoima (kuva 6.10). Tavallisesti puristenapeista mitattava vaste (cps/%) pyritään vakioimaan käyttämällä vakionäytemäärää ja erittäin suurta puristusvoimaa (7 - 15 t/in²). Jos näytteen

hiukkaskoko on alle $\sim 50 \mu\text{m}$, ja puristusvoima ylittää 230 MPa, puristusvoiman vaikutus intensiteetteihin on yleensä merkityksetön.



Kuva 6.9 NbK α -viivan suhteellinen intensiteetti rauta-niobiumnäytteessä hiukkaskoon funktiona eri puristusvoimakkuuksilla.⁷⁵



Kuva 6.10 ZnK α -intensiteetti puristusvoiman funktiona eri hiukkaskooilla.⁴⁸

Näytteiden mineraalifaasikoostumuksista riippuen vakipuristusvoimalla ei kuitenkaan välttämättä saavuteta vakiotiheyttä. Shevtsov *et al.*⁷⁶ vertasivat vakipuristustilavuuden ja vakipuristusvoimakkuuden käyttöä α - ja γ -Al₂O₃-seosten analysoimiseen puristenapeista. Vakipuristusvoimakkuudella systemaattinen virhe kasvoi faasikoostumuksen muuttuessa, kun taas vakiotilavuudella näytteen faasikoostumus ei vaikuttanut puristenapin tiheyteen eikä systemaattista virhettä havaittu (taulukko 6.2).

Taulukko 6.2 Cr XRF-analyysitulokset alumiinoksidinäytteistä XRF:llä⁷⁶

Näytteen koostumus		Puristaminen vakioilavuuteen		Puristaminen vakiovoimakkuudella	
α -Al ₂ O ₃ (%)	γ -Al ₂ O ₃ (%)	Cr (%)	Δ^b (%)	Cr (%)	Δ^b (%)
-	100	0,40 ± 0,01	0	0,33 ± 0,01	22
25	75	0,40 ± 0,01	0	0,34 ± 0,01	18
50	50	0,40 ± 0,01	0	0,36 ± 0,01	12
75	25	0,40 ± 0,01	0	0,37 ± 0,01	9
100	-	0,40 ± 0,01	0	0,40 ± 0,01	0

Δ^b = suhteellinen systemaattinen virhe

6.3.4 Sideaineet

Kestävien puristenappien valmistaminen kuivista materiaaleista kuten kivijauheista ei onnistu sellaisenaan, vaan edellyttää sideaineen lisäämistä näytteisiin.^{3, 73, 77} Sideaineiden avulla erilaisista näytteistä saadaan puristettua sileäpintaisia ja kestäviä nappeja. Hyvä sideaine tuottaa stabiileja tasalaatuisia nappeja, jotka eivät hajoa spektrometrin korkeassa vakuuissa tai röntgensäteilyn vaikutuksesta. Sideaine estää myös näytteen tarttumista myllyn pinnoille, mikä helpottaa myllyn puhdistamista.

Sideaineet koostuvat tyypillisesti kevyistä alkuaineista, jotka eivät absorboi merkittävästi analysoitavia aallonpituuksia.^{1 s. 11-9, 74, 78} Materiaalit ovat tyypillisesti orgaanisia yhdisteitä (taulukko 6.3). Sideaineen lisäksi napin kestävyyttä voidaan parantaa puristamalla näyte metalliseen kuppiin. Näytemäärän ollessa pieni boorihappoa voidaan lisätä näytteen alle absorboimaan osa puristuspaineesta, jolloin saadaan tasainen pinta ja mekaanisesti kestävämpi nappi.

Pieniä sideainemääriä (2 - 10 %) suositetaan, koska kevyistä alkuaineista koostuvat sideaineet lisäävät sirontaa ja nostavat taustaa.^{46, 74} Korkeasta sideainepitoisuudesta voi kuitenkin olla hyötyä laimentimena korkeiden pitoisuuksien määrittämisessä EDXRF:llä. Sideaine vaikuttaa myös jauhatustulokseen, koska sideaine sekoitetaan tavallisesti näytteeseen jauhatuksen yhteydessä.

Taulukko 6.3 Puristenappien valmistuksessa käytettyjä sideaineita

vaha ⁷⁴
2,3-dihydroperfluoropentaani ⁷⁹
bakeliitti ⁸⁰
boorihappo ⁸¹
butyylimetakrylaatti ⁶⁶
grafiitti ⁸²
metyylimetakrylaatti ⁸³
polyetylenei ⁷⁷
polyvinyylialkoholi 40 - 80 ⁶⁹
polyvinylikloridi ⁷³
polyvinyylipyrrolidoni-metyyliselluloosaliuos ⁸⁴
selluloosa ^{64, 85}
styreenin ja vahan seos ⁷⁸
tärkkelys ⁸⁶

Rutiinianalytiikassa näyte annostellaan usein punnitsemisen sijaan tilavuuden perusteella.⁷³ Tarkkuusvaatimuksista riippuen sideaineen osuuden vaihtelu näytteessä voidaan tarvittaessa kompensoida normalisoimalla saadut tulokset 100 %:iin. Kaikki pitoisuudet kerrotaan normalisointikertoimella (yhtälö 6.2). Menettely edellyttää kuitenkin mittaamatta jätettyjen alkuaineiden osuuden tuntemisen.

$$\alpha = \frac{100\% - \sum \text{ENA}}{\sum C_i} \quad (6.2)$$

,missä α = normalisointikerroin, $\sum \text{ENA}$ = mittaamatta jätettyjen alkuaineiden osuus ja $\sum C_i$ = mitattujen alkuaineiden osuus.

Sideaineiden kanssa voidaan käyttää myös jauhautumista edistävää apuainetta.^{66, 69, 79} Apuaine voi myös voidella myllyn pinnat, mikä helpottaa myllyn puhdistamista ja ehkäisee myllyn osista irtoavaa kontaminaatiota. Apuaine toimii usein myös liuottimena, jonka avulla sideaine saadaan lisättyä tarkasti ja tasaisesti näytteeseen. Nestemäinen apuaine haihdutetaan näytteestä ennen napin valmistamista, koska näytteen kuivuminen voi vaikuttaa haitallisesti valmiin napin pinnan koostumukseen. Jos nappeihin jää kosteutta, ne voivat hajota mittauksen aikana spektrometrin vakuuissa. Apuaineina on käytetty freonia,⁸¹ etanolia,⁶⁹ asetonia,⁶⁶ ja natriumstearaattia.⁷¹

6.3.5 Jauhatus

XRF-näytteiden jauhatukseen käytetään tehokkaita automaattisia swing-myllyjä materiaaleina volframikarbidi, kromiteräs ja keraamiset materiaalit^{8 s. 738, 23 s.20-5, 64, 72, 73}. Suurikokoiset kiviäytteet murskataan ensin leukamurskaimella noin 2 mm raekokoon. Swing-myllyillä jauhatusajat ovat muutamia minuutteja. Jos käytössä on kuulamylly tai näyte jauhetaan käsin huumareissa, jauhatusaika on huomattavasti pidempi. Jos tavoitteena on saavuttaa erittäin pieni hiukkaskoko (<1 µm), näyte lietetään apuaineen kanssa ja jauhatusta jatketaan yön yli.

Eri kovuisia faaseja sisältävillä näytteillä hyvin pienen ja tasaisen hiukkaskoon saavuttaminen on vaikeaa tai mahdotonta, jolloin tärkeintä on käyttää kaikille näytteille aina samaa jauhatusmenettelyä. Van Zyl⁷⁸ on lisäksi havainnut, että käytettäessä useita eri jauhatusastioita näytteiden hiukkaskokojakaumat saattavat vaihdella astioiden välillä, vaikka käytetyt jauhatusajat ovat yhtä pitkiä. Yhdenmukaisempia tuloksia saadaan, jos jauhatusohjelmaan lisätään tasaisin välein pysähdyksiä ja suunnanmuutoksia.

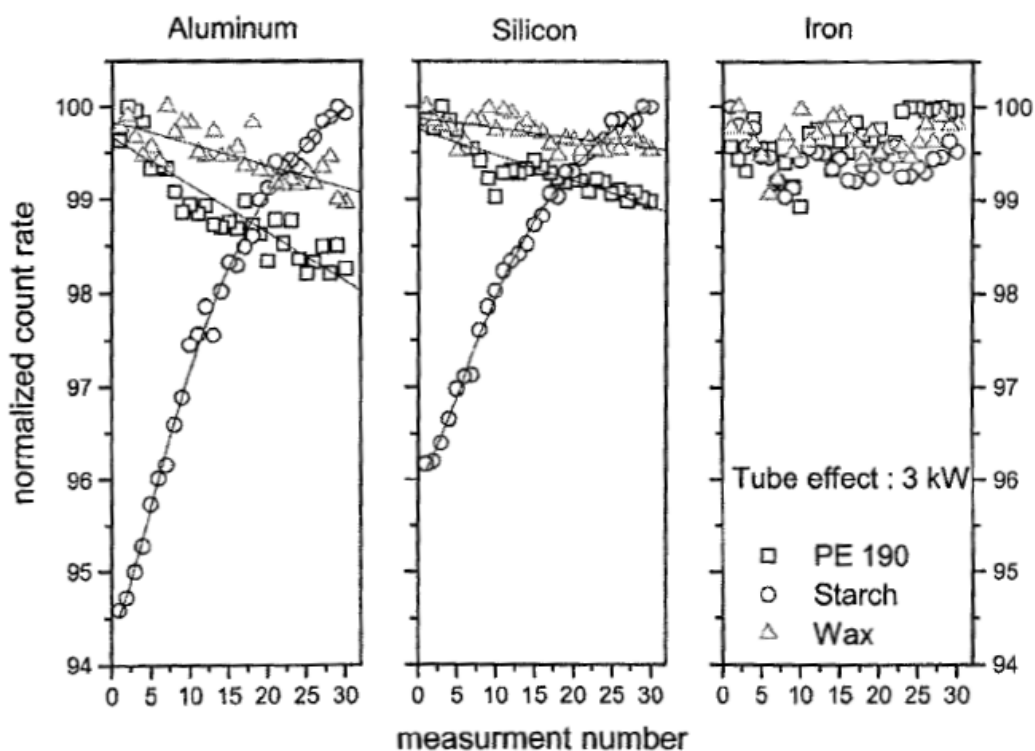
Jauhatusastian materiaalin valinnassa on huomioitava, että astioista voi irrota ainesta, joka kontaminoi näytteen joko määritettävillä hivenaineilla tai muilla spektraalihäiriöitä aiheuttavilla alkuaineilla.^{1 ss. 11-4 - 11-8, 74} Pintojen kulumisen ja kontaminaation määrä riippuu näytteiden ja astiamateriaalien kovuuksista. Teräsastioista voi irrota raudan lisäksi seosaineita kuten nikkeliä, kromia ja mangaania. Volframikarbidi- eli widia-astiat sisältävät hiilen ja volframin lisäksi sidosaineena 6 - 10 % kobolttia. Hiiliteräksestä irtoaa ainoastaan rautaa ja vähäisissä määrin hiiltä. Zirkoniasta irtoaa jonkin verran zirkoniumia, hafniumia ja magnesiumia. Agaattimyllyillä kontaminaatoriski on pienin (vain Si ja O), mutta haurauden ja korkean hintansa vuoksi agaatin käyttö on vähäistä.

Näytteen jauhatuksella on myös vaikutusta näytteen edustavuuteen.^{1 s. 11-5, 23 s. 20-6} Mitä pienempään hiukkaskokoon primäärinäyte saadaan jauhettua, sitä pienempi on osanäytteen otosta aiheutuva virhe. Suurimmilla nykyaikaisilla swing-myllyillä on mahdollista jauhaa jopa 3 kg näytettä 5 - 10 minuutissa suoraan 74 µm hiukkaskokoon. Näytteiden siivilöintiä ei suositella, ellei tarkoituksena ole analysoida erityisesti tietyn kokoisia hiukkasia.

6.3.6 Puristenappistandardit

Jauhemaisille näytteille voidaan käyttää standardilisäys- ja laimennusmenetelmiä ja niihin voidaan lisätä sisäisiä standardeja tai voimakkaita absorboijia.^{8 s. 733, 64, 83, 87} Kiinteistä reagensseista sekoitettuja synteettisiä kalibroitistandardeja ei kuitenkaan suositella, elleivät analysoitavat aallonpituudet ole lyhyitä, matriisi suhteessa kevyt ja sekoitettavien komponenttien massa-absorptiokerroimet ole lähellä matriisin kokonaismassa-absorptiokerrointa. Standardeja voidaan valmistaa myös pipetoimalla sopivan jauhemaisen matriisin päälle standardiliuoksia, minkä jälkeen näytteet kuivataan ja sekoitetaan.

Puristenappistandardien toistuvaa mittausta tai niiden käyttöä laitteiston seurantanäytteinä ei ole suositeltavaa, koska niistä mitatut intensiteetit muuttuvat toistuvissa mittauksissa.⁷⁴ Erityisesti käytettäessä tärkkelystä sideaineena kevyiden alkuaineiden intensiteeteissä on havaittu huomattavaa kasvua (kuva 6.11). Polyetyleenillä ja vahalla intensiteetit laskevat hitaasti.



Kuva 6.11 Intensiteettien muuttuminen peräkkäisissä XRF-mittauksissa eri sideaineilla valmistetuilla puristenapeilla.⁷⁴

6.4 Sulatteen

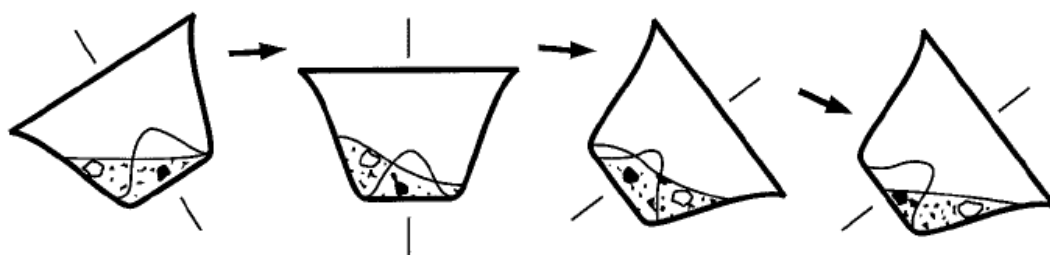
XRF-analytiikassa paras toistettavuus ja tarkkuus saavutetaan, kun näyte liuotetaan sulatteen, josta valetaan homogeeninen ja sileäpintainen lasinappi.⁸⁸ Valmistamalla sulate näytteitä häiritsevät hiukkaskokovaikutukset, pinnan rosoisuus sekä mineralogiasta aiheutuva epähomogeenisuus saadaan poistettua kokonaan. Samalla näyte laimenee niin, että alkuaineiden väliset absorptio- ja lisäviritysilmiöt vähenevät merkittävästi. Lasinapit ovat erittäin kestäviä ja kalibrointistandardit voidaan valmistaa liuottamalla sulatteen eri alkuaineiden puhtaita oksideja. Yleisimmin XRF-lasinapit valmistetaan liuottamalla näytteet sulaan litiumtetraboraattiin ($\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$), litiummetaboraattiin (LiBO_2) tai niiden seoksiin.

Sulatemenetelmien heikkoutena ovat usein monimutkaiset näytteenkäsittelyvaiheet, korkea hinta ja näytteen laimeneminen niin että hivenaineiden määrittäminen vaikeutuu.^{4, 74, 88-91} Lisäksi kaikki näytteet eivät liukene sulatteen ilman esikäsittelyä ja on mahdollista, että näytteen koostumus muuttuu korkeassa lämpötilassa. Sulatemenetelmät eivät sovellu haihtuvien komponenttien (esim. Cl, Br ja I) vaikeasti liukenevaan muotoon saatettavien (esim. karbidit ja nitridit) tai sulatteen liukenemattomien jalometallien (esim. Pt, Ag, Au) määrittämiseen. Koska lasinappien valmistus on aikaa vievää ja edellyttää erityisosaamista, sulatemenetelmät soveltuvat huonosti prosessin ohjaustarkoituksiin. Nopeutta ja tarkkuutta saadaan kuitenkin parannettua hyödyntämällä automaattisia näytteen valmistuslaitteita.

6.4.1 Sulatteen valmistaminen

Ennen sulatusta näytteen homogeenisuuden varmistamiseksi ja sulatuksen nopeuttamiseksi näyte jauhetaan myllyssä.³ Suositeltava hiukkaskoko on alle 100 μm . Näyte punnitaan upokkaaseen sulatereagenssin päälle, minkä jälkeen sulatereagenssi ja näyte sekoitetaan keskenään. Näytteen lämpötila nostetaan tarvittaessa portaittain, jotta mahdollinen kosteus poistuu ja ei-oksidiset komponentit hapettuvat. Oksidien muodostusta voidaan tehostaa lisäämällä sulateseokseen hapettavia yhdisteitä. Kuumennusta jatketaan kunnes saavutetaan kirkas liuos. Reaktion kokonaisaika vaihtelee näytemateriaalista riippuen 5 - 30 minuuttiin.

Sulatus voidaan suorittaa propaanikaasupolttimella, sähköuunissa, muhveliuunissa tai induktiolaitteella.⁸⁸ Sulatuksen aikana näytettä sekoitetaan homogeenisuuden varmistamiseksi ja kuplien poistamiseksi. Kohouma upokkaan pohjassa tehostaa sekoittumista (kuva 6.12). Mikäli käytössä on automaattinen laite, muutama minuutti usein riittää. Käsien sekoittaminen edellyttää pidempää sekoitusaikaa.



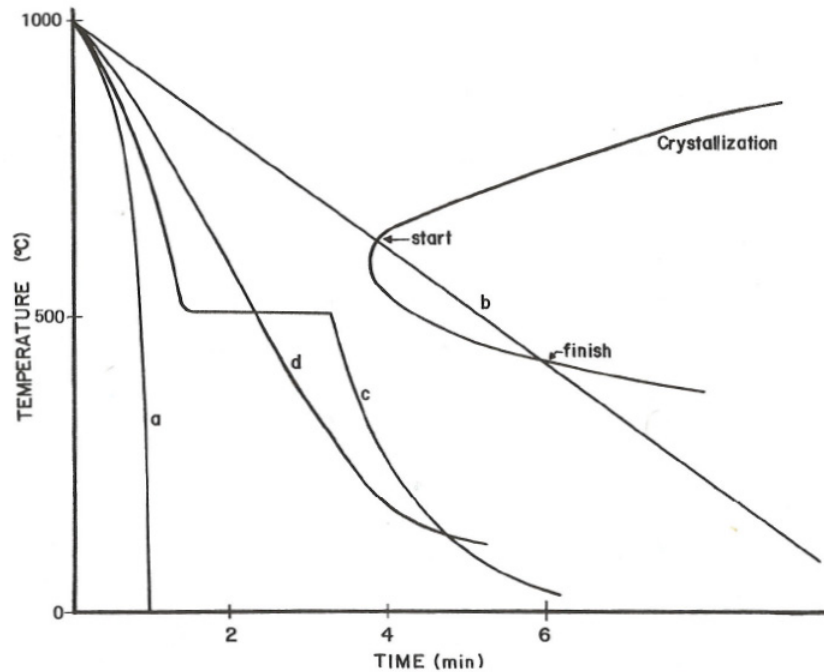
Kuva 6.12 Sulatteen sekoittaminen upokkaassa.⁸⁸

Sulatteet valetaan joko muottiin tai tasaiselle pinnalle asetettuun metallirenkaaseen.^{88, 92-94} Ennen valua sulan annetaan jäähtyä hieman viskoosiksi. Ennen aikainen jähmettyminen voidaan estää kuumentamalla muotti sulatteen kanssa samaan lämpötilaan. Lisäämällä näytteeseen bromidia tai jodidia näytteen pintajännitys kasvaa ja näyte irtoaa paremmin upokkaasta. Sulan lämpötila on pidettävä riittävän korkeana ja valu suoritettava nopeasti, jottei komponenttien erottumista ehdi tapahtua. Tasainen pinta saadaan myös litistämällä jähmeä lasi muottiin kuumalla sileäpintaisella männällä.

Valun jälkeen näyte jäädytetään hallitusti (kuva 6.13).^{5 s. 289.} Iskun kestäviä lasinappeja saadaan valmistettua, kun lasi karkaistetaan pitämällä nappia jonkin aikaa muutaman sadan asteen lämpötilassa ennen lopullista jäädytystä. Liian nopeasti jäädytettävään lasiin muodostuu jännitteitä, ja nappi särkyi itsestään aikanaan palasiksi. Liian hidas jäähtyminen taas johtaa lasin kiteytymiseen. Kiteinen lasi särkyi helposti eikä sovellu XRF-mittauksiin epähomogeenisuutensa vuoksi.

Lasinappien valmistamisessa tärkeimpiä tekijöitä ovat hapettimen sekä hapetus- ja sulatuslämpötilojen valinta.⁶⁶ Näytteen hapettuminen tapahtuu sulatusvaiheen alussa. Sulaessaan sulatereagenssin sulkee näytteen sisään estäen pelkistyneessä tilassa olevan näytteen ja platinaupokkaan välisen kontaktin. Sopivimmat reagenssit ja

menettelytapa riippuu voimakkaasti näytteen koostumuksesta. Taulukossa 6.4 on esitetty eri näytemateriaaleille kehitettyjä sulatteen valmistusreseptejä.



Kuva 6.13 Lasinapin jäähtyminen: (a) liian nopea jäähtyminen johtaa jännityksiin lasissa. (b) liian hidask jäähtyminen johtaa kiteytymiseen. (c) ideaali jäähtyminen, johon sisältyy karkaisu vaihe. (d) keskinopea jäähtytys, joka oikein hallittuna voi johtaa tyydyttäviin tuloksiin.^{5 s. 289.}

Kaikista sulatteista ei saada valmistettua amorfisia lasinappeja tai huonosti sulatteeseen liukenevista näytteistä voi jäädä sulkeumia lasimassan sisään.^{5, 99, 100 s. 288.} Kiteytyneet tai muuten huonot napit voidaan sulattaa ja valaa uudestaan tai jauhaa ja analysoida puristenappeina. Lasista jauhetuissa näytteissä säilyy sulatteen vähentyneet matriisivaikutukset. Jauhaminen ja puristaminen tulevat kysymykseen erityisesti vaikeasti sulatteisiin liukenevilla näytteillä ja suurilla näyte-sulatereagenssisuhteilla, joissa lasinappien onnistumisprosentti on huono.

6.4.2 Sulatereagenssit

Litiumboraatit liuottavat lähes kaikkia materiaaleja lukuun ottamatta metallisia näytteitä, sulfideja ja orgaanisia materiaaleja.^{3, 88, 93} Litiummetaboraatti liuottaa erityisesti happamia oksideja. Litiumtetraboraatti sen sijaan liuottaa paremmin emäksisiä oksideja. Litiummetaboraattilla on litiumtetraboraattia korkeampi taipumus kiteytyä. Litiummetaboraattisulatteet liukenevat hyvin laimeisiin happoihin, mikä mahdollistaa

niiden analysoinnin myös liuosteitse eri menetelmillä. Ingamells¹⁰¹ on perehtynyt yksityiskohtaisesti litiummetaboraatin ominaisuuksiin ja käyttöön sulatteiden valmistuksessa.

Natriumboraattisulatteilla ei ole taipumusta kiteytyä, eivätkä valmiit natriumboraattinapit halkeile herkästi.^{52, 88, 102} Litiumboraatteihin vaikealiukoiset mineraalit kuten kromiitti (Cr_2O_3), kassiteriitti (SnO_2) ja willemiitti (Zn_2SiO_4) liukenevat paremmin natriumtetraboraattiin ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Natriumtetraboraatin on havaittu liuottavan myös paremmin korkeita rautapitoisuuksia sisältäviä näytteitä. Hyvistä ominaisuuksistaan huolimatta natriumtetraboraatin käyttöä haittaa sen voimakas hygroskooppisuus. Natriumtetraboraatti voi sitoa itseensä jopa oman painonsa verran vettä, ja valmiiden lasinappien pintaan muodostuu herkästi valkoinen hydratoitunut kerros. Litiumtetraboraatin pintaan muodostuu vain ohut hydratoitunut kerros.

Veden kokonaismäärä riippuu sulatereagenssin pinta-alasta. Sulatteiden valmistuksessa suositetaan vähemmän vettä sisältäviä karkeita jauheita. Lisäksi karkeiden jauheiden korkeampi tiheys mahdollistaa suurempien määrien punnitsemisen upokkaaseen. Hienojakoisimmat litiumtetraboraattijauheet voivat sisältää 4 - 5 % painostaan vettä ja tarttuvat staattisuutensa vuoksi herkästi upokkaan seinämille. Kidevedellisen natriumtetraboraatin ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) käyttöä ei suositella, koska suuret määrät kaasuna vapautuvaa vettä voi johtaa sulateseoksen roiskumiseen astiasta.

Sulatteen liuotuskykyyn ja sulamislämpötilaan voidaan vaikuttaa sekoittamalla sulatereagensseja keskenään.^{3, 49} Seossuhteella voidaan säädellä myös reaktionopeutta ja sulatteen viskositeettia. Litiummetaboraatin lisääminen litiumtetraboraattiin kasvattaa litiumin suhteellista osuutta ja lisää sulatteen juoksevuutta korkeissa lämpötiloissa (>1000 °C).

Kaliumpyrosulfaatti ($\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_7$) muuttaa silikaatteja lukuun ottamatta useimmat mineraalit sulfaateiksi alle 700 °C lämpötilassa.^{88, 103, 104} Pyrosulfaattisulatteista ei sellaisenaan saada helposti valmistettua kestäviä lasinappeja, joten näyte jauhetaan ja puristetaan sideaineen kanssa napiksi. Silikaattien pii voidaan haihduttaa pois lisäämällä sulatteeseen kalium- (KF) tai natriumfluoridia (NaF).¹⁰³ Kaliumpyrosulfaattisulatusta on sovellettu mm. koostumukseltaan merkittävästi vaihteleville vaikeasti boraatteihin liukeneville kuparirikaste ja -sakkanäytteille.

Taulukko 6.4 Sulatteiden valmistukseen kehitettyjä menetelmiä eri näytematriiselle

Näytetyyppi	Esikäsitteily	Esihapetus	Sulate	Sulate-näytesuhde	Hapetin	Irrotusaine	Upokas	Sulatus	Valumuotti	Jäähdytys	Huomioita
Eri kivilajit ⁹⁵	Jauhatus <200 mesh, kuivaus 110 °C	Poltto 50 min / 925 °C	Li ₂ B ₄ O ₇	9:1	ei	LiBr	Pt _{65%} -Au _{5%}	Kaasupolttin, epäkeskopyöritys	Pt _{65%} -Au _{5%}		
Sulfidiset rikasteet ⁹⁶		10 min / 700 °C	21:22 Li ₂ B ₄ O ₇ - LiBO ₄	~10:1	NaNO ₃	NH ₄ I (lisäys ennen valua)	Pt _{65%} -Au _{5%}	1000 - 1050 °C Labor- Schoeps-laitte	Pt _{65%} -Au _{5%}	10 min / 240 °C	Pienempi näyttemäärä korkean Cu (> 30 %) Au- näytteille ja Zn- rikasteille
Cu-sakat ⁹²	Jauhatus	ei	1:5 LaO ₂ - Na ₂ B ₄ O ₇	12,5:1	NaNO ₃	ei	Pt _{65%} -Au _{5%}	Muhveliuunissa 10 min / 1150 °C, sekoitus kaasupolttimella	Duralumiini		
Sulfidit ⁹⁷	1 h / 105 °C Kuivaus	yön yli / 800 °C	Li ₂ B ₄ O ₇	10:1	ei	NH ₄ I	Pt _{65%} -Au _{5%}	1000°C / 20 min Claissen laite	Pt _{65%} -Au _{5%}		
Fosfaattimalmit ja -rikasteet ⁸¹	2 h / 105 °C, jauhatus (<200 mesh)	1 h / 1000 °C	Li ₂ B ₄ O ₇	4:1	ei	KI	Pt-Au	sekoituksella, 5 min alemmalla lämmöllä ja 6 min täydellä lämmöllä.	Pt-Au	6 - 12 s ennen valua	
Geologiset näytteet ⁴⁹	Kuivaus 110 °C	ei	1:4 Li ₂ B ₄ O ₇ - LiBO ₄	2:1	LiNO ₃	ei	Pt-Au	5 min / 1050 - 1100 °C, Fisher-poltin, sekoituksella	Pt-Au	Grafiittimuotti 240 °C, litistetään Al- sauvalle, 1 h / 220 °C	Esisulatus painonmuutoksen määrittämiseksi
Sulfidit ⁹⁸	Kuivaus 2 h / 110 °C	ei	LiBO ₂	~5:1	LiNO ₃	ei		Hapetusvaihe 20 min / 20 → 580 °C, LiNO ₃ :n hajotus 15 min / 800 °C, sulatus 15 min / 1000 °C	1300 °C butaanipolttimella	litistetään sauvalle muotin	Esisulatus painonmuutoksen määrittämiseksi
Nikkelisoesmetalli- pulverit ⁹³	ei	ei	Li ₂ B ₄ O ₇ - Li ₂ CO ₃ - KNaCO ₃	36:1	NaNO ₃	ei	Pt-Au	Muhveliuuni, 1120 °C / 90min, lopussa sekoitus 5 min välein	Fe alusta, 180 °C, nappi litistetään duralumiini männällä	20 min / 180 °C, annetaan jäähdyä hitaasti	

Boraattien korkeissa sulamislämpötiloissa kaasuuntuville näytteille on sovellettu myös muita matalamman lämpötilan sulatteita kuten natriumheksametafosfaattia ((NaPO₃)₆).^{88, 105} Toisaalta korkeasta sulamislämpötilasta voi olla etua. Esimerkiksi käyttämällä korkeassa lämpötilassa sulavaa litiumtetraboraattia vältetään karbonaattinäytteiden kuohuminen upokkaassa, koska karbonaatti poistuu näytteestä hiilidioksidina jo ennen sulatereagenssin sulamista. Taulukossa 6.5 on esitetty eri sulatteiden valmistuksessa käytettyjen reagenssien ominaisuuksia.

Taulukko 6.5 Sulatereagensseja ja niiden ominaisuuksia^{88, 105}

Yhdiste tai seos	sulamispiste (°C)	ominaisuudet
litiumtetraboraatti, Li ₂ B ₄ O ₇	917	taipumusta kiteytyä
litiummetaboraatti, LiBO ₂	849	suuri taipumus kiteytyä
natriumtetraboraatti, Na ₂ B ₄ O ₇	741	hygroskoopinen, ei taipumusta kiteytyä
”12-22”, Li ₂ B ₂ O ₇ + LiBO ₂	~1000	hyvä silikaateille
kaliumpyrosulfaatti, K ₂ S ₄ O ₇	300	hajoaa 700 °C:ssa
Litium- ja natriumheksametafosfaatti, (LiPO ₃) ₆ ja (NaPO ₃) ₆	~600	tahmeita kosteassa ilmassa

6.4.3 Seossuhteen merkitys

Korkealla sulate-näytesuhteella, esimerkiksi 100:1, pitoisuus ja intensiteetti käyttäytyvät XRF-analyysissä lineaarisesti.^{5, 88} Sen sijaan pienellä suhteella kuten 5:1 alkuaineiden väliset vuorovaikutukset ovat merkittäviä ja absorptio- ja lisäviritysilmiöt on korjattava matemaattisesti. Yleensä käytetään yli 10:1 seossuhteita. Sulatereagenssien puhtausvaatimukset ovat korkeat, koska suurilla 10 - 100 -kertaisilla laimennuksilla epäpuhtaudet johtavat korkeaan kontaminaatioon näytteessä.

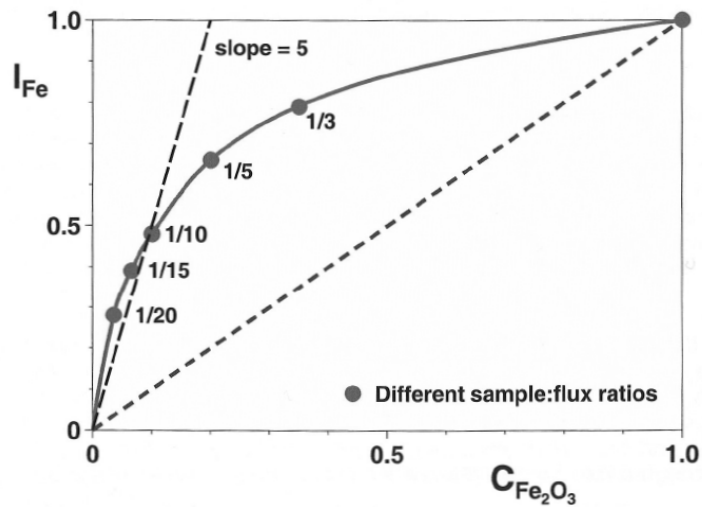
Optimiseossuhde riippuu vaaditusta herkkydestä, tarkkuudesta ja näytteiden koostumusvaihteluista.⁹² Vaikka korkealla suhteella matriisivaikutukset saadaan eliminoitua, kevyiden alkuaineiden intensiteetit ovat alhaiset, mittausaika pitenee ja herkkyys ja tarkkuus laskevat. Kuvassa 6.14 on esitetty FeK α -säteilyn suhteellinen intensiteetin muutos seossuhteen funktiona litiumtetraboraattilasinapeissa.

Sulatareagenssin ja näytteen seossuhde vaikuttaa myös nappien kestävyys- ja homogeenisuuteen.^{3, 88, 92, 101} Nappien onnistumistodennäköisyyttä voidaan arvioida litiumboraattiseossulatteissa meta- ja tetraboraatin osuuksien sekä sulatteen happamuuden ts. oksidien sisältämien happiatomien osuuden avulla (kuva 6.15). Litiumtetraboraattisulatteissa happamuutta tai emäksisyyttä voidaan säätää lisäämällä sulatteeseen litiumkarbonaattia (Li_2CO_3) tai litiumfluoridia (LiF). Alkalimetallikarbonaattien lisääminen alentaa myös sulatteen sulamislämpötilaa ja lisää sen juoksevuutta, mikä helpottaa sulatteen kaatamista muottiin. Litiummetaboraattisulatteet tuottavat silikaattinäytteistä hyviä lasinappeja 3:1 - 10:1 seossuhteilla. Taulukossa 6.6 on esitetty eri materiaalien maksimiliukoisuuksien perusteella suositeltavia seossuhteita.

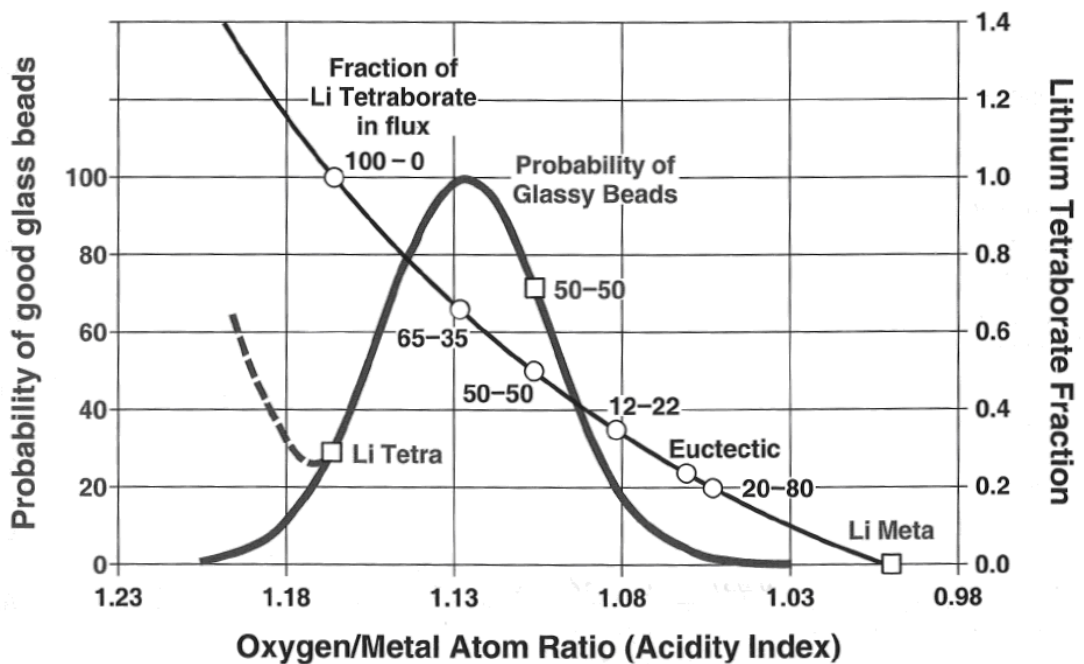
Taulukko 6.6 Suurimpia suositeltuja seossuhteita eri näyttemateriaaleille⁸⁸

Materiaali	$\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$	$\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7 : \text{LiBO}_2$ (1:1)	Näyte/Sulate/ LiNO_3
sementti	x		2 - 3 / 6 / 0
sementtiraaka-aineseos	x		2 - 3 / 6 / 1
kivet		x	0,5 - 1 / 6 / 0
bauksiitti	x		0,5 - 1 / 6 / 0
kuonat	x		0,5 - 1 / 6 / 0
sulfidiset malmit	x		0,4 - 0,8 / 6 / 2
sulfidiset rikasteet		x	0,3 - 0,6 / 6 / 2 - 3
sulfaatit		x	1 / 6 / 0
kivihiilituhka	x		0,6 / 6 / 1
alumiinioksidi		x	0,6 / 6 / 0
silikaatti		x	1 / 6 / 0
magnesiumoksidi	x		0,6 / 6 / 0
titaanioksidi		x	0,4 - 0,6 / 6 / 0
zirkoniumoksidi		x	0,4 - 0,6 / 6 / 0
rauta(II)oksidi		x	0,4 / 6 / 0
rauta(III)oksidi		x	0,4 / 6 / 0
kromioksidi		x	0,1 / 10 / 0

Jos sulatteessa ei ole riittävästi verkostoja muodostavia alkuaineita kuten piitä, alumiinia ja fosforia, komponentteja erottuu jäähtymisen aikana.¹⁰⁶ Erottumista voidaan ehkäistä lisäämällä näytteeseen berylliumoksidia (BeO), piidioksidia (SiO_2), alumiinioksidia, tai booritrioksidia (B_2O_3). BeO häiritsee XRF-määrityksiä hyvin vähän, mutta toksisuutensa vuoksi se kannattaa lisätä jo kertaalleen sulatettuun näytteeseen varsinkin, jos näyte sisältää nitraatteja, joiden mukana berylliumia pääsee haihtumaan.



Kuva 6.14 FeK α -säteilyn intensiteetti Li₂B₄O₇-napeissa sulatenäytesuhteen funktiona.⁸⁸



Kuva 6.15 Lasinappien onnistumistodennäköisyys sulatuseoksen happamuuden funktiona.⁸⁸

6.4.4 Hapettimet

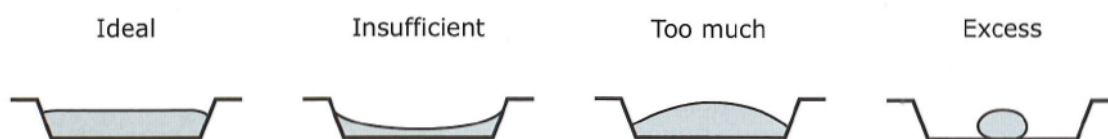
Sulatteiden valmistaminen ei-oksidisista materiaaleista kuten metalleista edellyttää esihapetusvaiheen.^{5 s. 288, 49} Hapettamalla näyte mahdollisimman täydellisesti varmistetaan näytteen liukoisuus sulatteeeseen, estetään näytteen reagoiminen platinaupokkaan kanssa ja saadaan luotettavammin määritettyä painon muutos sulatuksen aikana. Hapetus voidaan tehdä etukäteen kuumentamalla näytteet ilmassa tai liuottamalla näytteet ensin happoon ja haihduttamalla liuos kuiviin ennen sulatteiden

valmistusta. Hapetus onnistuu myös sulatteen valmistuksen yhteydessä lisäämällä upokkaaseen muutamia prosentteja hapettavia yhdisteitä, joiden avulla alkuaineet muutetaan oksideikseen muutama sata astetta sulatteen sulamislämpötilan alapuolella.

Sulateseoksissa on käytetty hapettimina eri lämpötiloissa hajoavia oksideja kuten magnesium- (MgO), barium- (BaO), kalsium- ja ceriumoksidia ja nitraatteja kuten kalium- (KNO₃), litium- (LiNO₃), natrium- (NaNO₃), ja strontiumnitraattia (Sr(NO₃)₂).^{3, 49, 66, 105} Raskaita alkuaineita sisältävät yhdisteet kuten Sr(NO₃)₂ toimivat samalla voimakkaina absorboijina. Hapetusreaktioita voidaan katalysoida lisäämällä upokkaaseen mangaanioksidia (MnO₂). Litiumnitraatin on havaittu hapettavan kiviainetta natrium- ja ammoniumnitraattia (NH₄NO₃) paremmin, mutta litiumnitraatin punnitsemista vaikeuttaa sen korkea hygroskooppisuus. Kiinteitä hapetusreagensseja matalammassa lämpötilassa sulavat metallit voidaan hapettaa käyttämällä nestemäisiä hapettimia kuten vetybromidia (HBr) ja vetyperoksidia (H₂O₂).

6.4.5 Pintajännityksen poistoon soveltuvat lisäaineet

Sulatteiden tarttumista upokkaaseen ja valumuottiin voidaan ehkäistä lisäämällä näytteisiin jodideja tai bromideja.^{88, 107} Bromi- ja jodi-ionit eivät liukene kunnolla sulatteeseen vaan jäävät sulan pinnalle, jolloin pintajännitys kasvaa. Yleensä halogeenia lisätään noin 0,2 % sulatteen massasta sulateseoksen päälle, josta suurin osa haihtuu pois ja vain noin 5 % jää sulatteeseen. Käyttämällä enemmän irrotusreagenssia voidaan vähentää tarvetta erikseen puhdistaa upokkaita sulatusten välissä. Uusi peilipintainen upokas kostuu näytteistä vain hyvin vähän, mutta pintojen kuluessa irrotusreagenssin määrää voi olla tarpeen kasvattaa. Irrotusreagenssin määrää vaikuttaa myös nappien muotoon (kuva 6.16). Jos pinta jännitystä ei ole tarpeeksi, liuos tarttuu muotin seinämiin. Liiallinen pintajännitys muodostaa pisaran.



Kuva 6.16 Irrotusreagenssin määrän vaikutus lasinapin valuu.⁸⁸

Irrotusreagenssin määrä kannattaa minimoida, koska näytteeseen jäävän reagenssin määrän vaihtelu aiheuttaa analyysituloksiin epävarmuutta.⁸⁸ Lisäksi irrotusreagenssin positiiviset ionit liukenevat näytteeseen muodostaen näytteen pintaan kalvon, joka absorboi pitkiä aallonpituuksia. Couture *et al.*⁹⁵ ovat havainneet, että lisättäessä sulataseokseen 1,5 massa-% litiumbromidia, 10 %:n suhteellinen epävarmuus sulatteen jätteen irrotusaineen määrässä aiheuttaa noin 1 %:n suhteellisen analyysivirheen alkuaineille: $Z = 14 - 26$.

Gazulla *et al.*¹⁰⁷ ovat vertailleet pintajännityksen poistoon käytettyjä lisäaineita. He ovat todenneet litiumjodidin (LiI) parhaaksi reagenssiksi lasinappien valmistamiseen erilaisista näytteistä. LiI voidaan lisätä liuosmuodossa ja sen sisältämä jodi aiheuttaa ainoastaan vähäisen titaanin määritystä haittaavan spektraalihäiriön. Myös natrium- (NaI) ja ammoniumjodidi (NH₄I) sekä litiumbromidi (LiBr) toimivat. NH₄I aiheuttaa kuitenkin vakavia ongelmia rikkipitoisten näytteiden määrittämisessä. Rikkiä pääsee karkuun ja samalla vapautuva ammoniakki voi vahingoittaa sulatteen tekoon käytettävää laitteistoa. NaI:n käyttö taas estää natriumin luotettavan määrittämisen. Bromia sisältävien lisäaineiden kohdalla on huomioitava mahdolliset matriisivaikutukset.

Jodideja ja bromideja ei voida käyttää kuparia sisältävien näytteiden kanssa eikä hapettimien kanssa.^{88, 108, 109} Kuparia pääsee haihtumaan kuparibromidina (CuBr) tai -jodidina (CuI), ja hapettimien kanssa I ja Br haihtuvat nopeasti. Jos tavoitteena on ainoastaan estää näytteen tarttuminen valumuottiin, pieni määrä irrotusreagenssia voidaan lisätä juuri ennen valua tiputtamalla muutama pisara tai yksittäinen rae sulataseoksen päälle.

6.4.6 Upokkaat ja muotit

Upokasmateriaalin valinta riippuu näytteen koostumuksesta ja sulatuslämpötilasta.^{88, 92, 110} Erilaiset jalometalliupokkaat kuten Pt- ja Pt-Rh- ja Pt-Au-upokkaat soveltuvat hyvin sulatteen valmistukseen. Suosituin seos on Pt - 5 % Au, jonka etuina ovat puhdasta platinaa korkeampi sulamispiste, parempi haponkestävyys, suurempi kovuus sekä näytteen tarttumattomuus upokkaaseen. Palau-upokkaat (80 % Au, 20 % Pd) ovat tarttumattomuudeltaan myös hyviä, mutta ovat verrattain

lyhytikäisiä yli 1000 °C:ssa suoritettavissa sulatuksissa. Myös iridiumupokkaille on hyvä korroosion kestävyys eri metalleille ja ne säilyttävät ominaisuutensa ilmassa jopa 1600 °C:een saakka. Vaihtoehtoja jalometalliupokkaille ovat grafiitti-, boorinitridi- ja alumiinioksidipokkaat. Matalassa lämpötilassa sulavat pyrosulfaattisulatteet voidaan valmistaa myös pyrex- tai vycor-upokkaissa.

Valumuoteissa käytetään upokasmateriaalien ohella myös muita materiaaleja kuten grafiittia, alumiinia, messinkiä, kuparia, duralumiinia tai kullattua terästä.^{8 ss. 754 - 759.} Muotin lämpötila tulee säätää tarkasti, koska näyte voi tarttua liian kuumaan muottiin ja liian kylmä muotti tuottaa pinnaltaan epätasaisia nappeja.

Platina

Korkean hinnan lisäksi platinan käyttöä rajoittaa nk. platinakorroosio eli platinan reaktio muiden alkuaineiden kanssa, jossa muodostuu matalalla sulava eutektinen seos.¹¹¹ Platinan kanssa eutektisiä seoksia muodostaviin ”platinamyrkkyihin” luetaan mm. As, P, B, Bi, Si, S, Pb, Zn ja Sb. Pienetkin pitoisuudet voivat hitaasti diffundoitua platinaupokkaaseen heikentäen sen kestävyttä. Usein platinakorroosio ilmenee lämmitysvastuksista tai muualta ympäristöstä peräisin olevasta piikarbidista (Kuva 6.17). Myös metallit kuten kulta, nikkeli ja kupari voivat seostua platinaupokkaan seinämiin madaltaen sen sulamispistettä, heikentäen sen korroosion kestävyttä ja aiheuttaen kontaminaatiota seuraavissa näytteissä.



Kuva 6.17 Piikarbidi kontaminaatiosta alkanut eutektisen Pt-Pt₃Si-seoksen aiheuttama korroosio Pt – 5 % Au-upokkaassa.¹¹¹

Platinamyrkyt ja useimmat alkuaineet ovat oksidimuodossa harmittomia, mutta pelkistävien näytteiden (esim. sulfideja tai grafiittia sisältävät näytteet) kanssa tarvitaan upokasta suojelevia varotoimenpiteitä.^{95, 96, 99, 111} Platinaupokkaan seinämät voidaan suojata sulatereagenssikerroksella, joka mahdollistaa näytteen hapettumisen korkeassa lämpötilassa ennen sulatusta. Helposti pelkistyvien metallien siirtyminen näytteestä platinaan ehkäistään käyttämällä kuumennukseen hapettavaa liekkiä. Upokkaan sisäpuolella hapettavat olosuhteet voidaan varmistaa puhaltamalla ilmaa platinaputken kautta upokkaan kannen tai seinämän läpi. Riskeistä huolimatta huolellisella käsittelyllä Pt-Au-upokkaat voivat kestää jopa tuhansia käyttökertoja.

Grafiitti

Grafiittiupokkaita voidaan käyttää valmistettaessa sulatteita muhveliuunissa tai sähköuunissa.^{56, 92, 101} Grafiittiupokkaat ovat suhteellisen halpoja ja soveltuvat näytteille, jotka reagoivat platinan kanssa. Grafiitista jää kuitenkin lasinappien pintaan ohut epäjatkua hiilikerros, mikä alentaa kevyiden alkuaineiden intensiteettejä. Nappien pinnat voidaan tarvittaessa hioa sileäksi timanttilaikalla ja vedellä. Grafiittiupokkaissa olosuhteet ovat aina pelkistäviä, jolloin helposti pelkistyvät metallit kuten kupari ja hopea erottuvat metallisina ja voivat kerätä itseensä muita metalleja kuten tinaa ja lyijyä.

Boorinitridi

Boorinitridi (BN) muistuttaa monella tapaa grafiittia, mutta ei ole yhtä pelkistävä.¹¹⁰ BN ei reagoi litiumtetraboraatin kanssa ja kestää hyvin korkeita lämpötiloja sekä hapettavia olosuhteita. Puhtaasta tiheästä BN:stä valmistetut upokkaat ovat erittäin kalliita ja niitä käytettäessä on havaittu erittäin huonoja kuparisaantoja. On mahdollista, että hapettomissa olosuhteissa BN reagoi näytteessä olevan kuparin kanssa muodostaen haihtuvia kuparisyanideja.

Halpa kertakäyttöinen ratkaisu on levittää ohut BN-kerros huokoisen keraamisen upokkaan sisään. Yhteen upokkaaseen tarvitaan vain noin 2 g BN:ä. Huokoisessa keraamisessa astiassa BN-kerros on kosketuksissa ilman kanssa eikä haihtuvia syanideja pitäisi muodostua. BN sisältää epäpuhtauksina ainoastaan boraattia (B_2O_3) ja boorikarbidia (B_4C), mutta kuten grafiittiupokkaista myös BN-upokkaista jää lasinappien pintaan ohut upokasmateriaalista peräisin kerros, joka häiritsee kevyiden alkuaineiden määrittystä.

Alumiinioksidi eli alumina

Aluminaupokkaat ovat kalliita ja kestävät vain muutamia käyttökertoja.¹⁰² Niiden käyttö tulee kysymykseen vain hyvin vaikealiukoisten näytteiden kanssa, jotka reagoivat herkästi platinan kanssa. Korkean liukoisuuden vuoksi aluminaupokkaita ei voida käyttää litiumtetraboraattisulatteiden valmistamiseen. Myös natriumboraatteihin tapahtuu liukenemistä, mikä estää alumiinin määrittämisen.

6.4.7 Painon muutoksesta aiheutuvat virheet

Sulatteiden valmistamisen edellyttämässä korkeissa lämpötilassa helposti haihtuvia komponentteja kuten hiilidioksidia, vettä, rikkidioksidia, klooria tai fluoria poistuu näytteestä.^{90, 112} Samalla pelkistyneiden komponenttien hapettuessa näytteeseen siirtyy ilmasta happea. Komponenttien haihtumisesta ja hapettumisesta aiheutuva painon muutos (yhtälö 6.3) vaikuttaa lopulliseen näytesulatusuhteeseen, mikä vaikuttaa analyysituloksiin.

Geologiset näytteet kuivataan usein ennen sulatteiden valmistamista painon muutoksien välttämiseksi, ja tulokset ilmoitetaan pitoisuuksina näytteen kuivapainosta.⁹⁵ Pelkällä kuivauksella ei kuitenkaan aina saada kaikkia haihtuvia komponentteja poistumaan näytteestä, ja toisaalta joidenkin näytteiden hapettuminen saattaa olla vain osittaista, vaikka näytteet poltettaisiin korkeassa lämpötilassa. Painon muutokset voidaan jättää huomioimatta vain, jos tiedetään varmuudella, että sulatteen ja näytteen painon muutokset ovat keskenään samaa suuruusluokkaa.

Painon muutos voidaan ottaa huomioon kertomalla kaikki pitoisuudet erikseen kertoimella tai huomioimalla painon muutos matriisialgoritmissa kuten alkuaine.^{112, 113} Algoritmiin voidaan syöttää ennalta määritetty painon muutos tai algoritmi voidaan ratkaista toiseen kertaan käyttämällä painon muutoksena ensimmäisessä ratkaisussa saatujen alkuaineiden yhteenlaskettujen pitoisuuksien erotusta 100 %:sta. Jälkimmäinen vaihtoehto on huomattavasti herkempi virheille. Matriisialgoritmissa painon muutos huomioidaan alkuaineena, jolle on sovittu järjestysnumero $Z = 0$ ja, jonka matriisiabsorptiokerroin on nolla.

Painon muutokset huomioivassa matriisialgoritmissa sulate-näytesyhteys oletetaan vakioksi, joten tarkan vakiosulate-näyttesyhteysuhteen käyttö on suositeltavaa erityisesti,

kun painon muutokset ovat merkittäviä.¹⁰⁹ Sulatteiden valmistamista voidaan kuitenkin nopeuttaa annostelemalla näyte ja sulate lähelle tavoitesuhdetta ja korjaamalla tuloksia yksinkertaisesti korjauskertoimella, joka saadaan jakamalla punnitsemalla määritetty todellinen suhde tavoitellulla vakiosuhteella.

$$\Delta W = \Delta W_f + \Delta W_p \quad (6.3)$$

,missä ΔW = painon muutos, ΔW_f = sulatereagenssin painon muutos ja ΔW_p = näytteen painon muutos.

Painon muutos voidaan määrittää usealla eri tavalla erikseen tai sulatuksen aikana:⁹⁰

(a) Sulatereagenssi kuivataan 400 °C:ssa uunissa ja ΔW_f oletetaan nolllaksi. Sulateseos punnitaan ennen sulatusta ja sulatuksen jälkeen. ΔW_p ratkaistaan tulosten erotuksena. Vaihtoehtoisesti ΔW_p voidaan määrittää kuumentamalla erillinen näyte 1000 °C:ssa uunissa ja kirjaamalla painonmuutos. Menetelmän heikkoutena on sulatereagenssien hygroskooppisuus, minkä seurauksena ΔW_f ei pysy nolllana.

(b) Sulatereagenssinäytteitä sulatetaan säännöllisesti ja ΔW_f määritetään painon muutosten keskiarvona. ΔW_p ratkaistaan kuten vaihtoehdossa (a).

(c) Pelkkä sulatereagenssi sulatetaan. Sulatteen jäähtyttyä se punnitaan uudelleen, ja ΔW_f ratkaistaan tulosten erotuksena. Näyte punnitaan sulatteen päälle, sulatuksen jälkeen lasinappi punnitaan, ja ΔW_p ratkaistaan punnitustulosten erotuksena. Menetelmällä saavutetaan paras tarkkuus, koska ΔW_f ja ΔW_p ratkaistaan erikseen jokaiselle näytteelle.

6.4.8 Sulatteiden valmistaminen sulfidisista näytteistä

Sulatteiden valmistaminen pelkistynyttä rikkiä sisältävistä näytteistä kuten sulfidisista malmi- ja rikastenäytteistä edellyttää voimakkaasti hapettavia olosuhteita, koska rikki säilyy sulatteissa ainoastaan korkeimmalla hapetusasteellaan sulfaattina.^{97, 114} Jotta rikkiä ei pääsisi karkuun rikkidioksidina, hapetus on suoritettava mahdollisimman alhaisessa lämpötilassa. Sulatusvaiheen lämpötila ei myöskään saa olla liian korkea, koska yli 1000 °C:ssa rikkiä poistuu myös sulfaateista. Ison pelkistävän liekin ja kannellisen upokkaan käyttö johtavat helposti myös rikkimenetyksiin.

Sulfidisien näytteiden kvantitatiivinen hapettaminen sulfaateiksi ei onnistu pelkästään kuumentamalla, vaan edellyttää sulatuksen yhteydessä käytettäviä hapettavia reagensseja.⁸⁸ Sopivia reagensseja ovat litium- ja natriumnitraatti sekä kaliumpyrosulfaatti. Litiumnitraatti muuttaa litiumtetraboraattia litiummetaboraattiksi, mikä lisää sulatteen kiteytymistäipumusta. Jos sulfidinen rikki pääsee korkeassa lämpötilassa kosketuksiin platinaupokkaan kanssa, seurauksena voi olla rikin aiheuttama voimakas platinakorrosio ja jopa upokkaan täydellinen tuhoutuminen. Jos rikin ja kaliumin määrittäminen ei ole tärkeää, matalammassa lämpötilassa tapahtuva kaliumpyrosulfaattisulatus on todennäköisesti boraattisulatteita parempi vaihtoehto.

Norrish ja Thompson⁹⁶ ovat laatineet menetelmän alle 15 % rikkiä sisältäville näytteille, missä rikki hapetetaan natriumnitratilla 700 °C:ssa ja sulatetaan litiumtetraboraatti ja -metaboraattiseoksen kanssa 1000 - 1050 °C:ssa ja vain 1 % rikistä menetetään. Myöhemmin sekä Awwiller⁹⁸ että Malmqvist¹¹⁵ ovat käyttäneet litiumnitraattia hapettimena, mikä mahdollistaa myös natriumin määrittämisen. Malmqvist on havainnut, että jopa 50 % sinkkisulfidin rikistä voi poistua näytteestä 20 - 400 °C:een välillä ennen hapettavan reaktion käynnistymistä LiNO₃ kanssa. Hapettumisen varmistamiseksi seokseen voidaan lisätä litiumhydroksidimonohydraattia (LiOH · H₂O) ja vetyperoksidia. Kokemusten perusteella hyvien rikkisaantojen varmistamiseksi sulatteen sulamislämpötila kannattaa olla litiumsulfaatin (Li₂SO₄) sulamispisteen alapuolella (845 °C).

Staats ja Strieder¹¹⁴ ovat soveltaneet aiemmin rautaseosmetalleille kehitettyä menetelmää. Korkeat rikkipitoisuudet (>30 %) hapetetaan barium- ja natriumnitratilla ennen sulatusta Li₂B₄O₇ ja NaKCO₃ seokseen. Hapetusvaiheessa lämpötila nostetaan kolmen tunnin ajan 700:sta 800 °C:een, minkä jälkeen litiumtetraboraattia lisätään astiaan ja lämpötila nostetaan 15 minuutiksi 1150 °C:een.

Sear¹⁰² on raportoinut pyriittinäytteiden analysoinnissa korkeita rikkisaantoja menetelmillä, joissa natriumboraatti- tai litiumboraattisulateragenssi muodostuu hapetukseen käytettävistä reagensseista (taulukko 6.7).

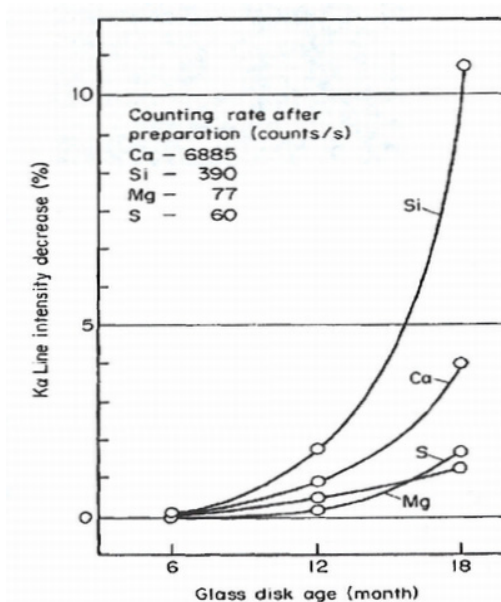
Taulukko 6.7 Rikkisaantoja sulatteiden valmistusmenetelmillä, joissa sulatereagensit valmistetaan hapettimista *in situ* sekä vertailuarvoina valmiilla sulatereagensseilla saadut tulokset¹⁰²

Seos	Hapetuslämpötila (°C)	Muodostuva sulatereagenssi	Rikin saanto ^a (%)
NaNO ₃ + H ₃ BO ₃	650	Na ₂ B ₄ O ₇	99,0
Na ₂ O ₂ + B ₂ O ₃	500	Na ₂ B ₄ O ₇	98,8
Na ₂ B ₄ O ₇	650		80,7
Li ₂ CO ₃ + Li ₂ B ₄ O ₇	500	Li ₂ B ₂ O ₇ + LiBO ₂	99,9
Li ₂ CO ₃ + Li ₂ B ₄ O ₇ + NH ₄ NO ₃	500	Li ₂ B ₂ O ₇ + LiBO ₂	100,0
Li ₂ B ₂ O ₇ + LiBO ₂	500		55,5

^a50,4 % rikkiä sisältävä pyriittinäyte (Rikkipitoisuus määritetty märkäkemiallisella menetelmällä).

6.4.9 Lasinappistandardit

Lasinappistandardit ovat verrattain kestäviä ja niitä voidaan säilyttää pitkiäkin aikoja.^{3, 116} Koska sulatemateriaalit ovat enemmän tai vähemmän hygroskooppisia, sulatelasinappeja on kuitenkin säilytettävä eksikaattorissa, ettei kostea ilma pilaa niiden pintoja. Säilytyksessä lasinappien pinnoissa on havaittu ajan mittaan mikroskooppisia muutoksia: halkeilua ja komponenttien erottumista. 12 kuukauden säilytyksen jälkeen muutokset voivat vaikuttaa merkittävästi kevyiden alkuaineiden intensiteetteihin (kuva 6.18), joten uusien lasinappien valmistaminen on suositeltavaa ennen kalibroinnin uusimista.



Kuva 6.18 Kevyiden alkuaineiden $K\alpha$ -säteilyn intensiteettien alenema säilytyksessä.¹¹⁶

Pitkäaikaisella röntgensäteilytyksellä on myös vaikutusta lasinappeihin.¹¹⁷ Muutokset ovat kuitenkin merkittäviä vasta noin 50 tunnin jatkuvan säteilytyksen jälkeen. Muutokset tapahtuvat aivan näytteen pinnassa, ja alkuperäiset intensiteetit saadaan palautettua hiomalla pois noin 10 µm kerros lasinapin pinnasta.

6.5 Nesteet

Nestemäiset näytteet soveltuvat monella tapaa hyvin XRF-määrittelyyn.^{4, 5 s. 273, 8} Ne ovat homogeenisia, niissä ei esiinny hiukkaskoko- eikä pintavaikutuksia, ja mitatut intensiteetit edustavat koko näytteen eikä ainoastaan pinnan koostumusta. Yleensä nesteet koostuvat kevyistä alkuaineista, jolloin matriisin aiheuttamat absorptio- ja lisäviritysilmiöt ovat vähäisiä. Samalla herkkyys on hyvä, koska virittävä säteily tunkeutuu syvälle näytteeseen ja röntgenfluoresenssin absorptio takaisin näytteeseen on vähäistä. Liuosnäytteillä määrittelyrajat ovat kuitenkin kiinteitä näytteitä korkeampia, koska kevyen matriisin aiheuttama korkea sironta heikentää signaali-taustasuhdetta. Liuosnäytteet mitataan yleensä höyrystymisen välttämiseksi vakuumin sijasta heliumatmosfäärissä, jolloin myös kaasun aiheuttama sironta ja absorptio heikentävät signaalitaustasuhdetta. Myös absorptio näyteastian ikkunaan heikentää erityisesti kevyiden alkuaineiden intensiteettejä.

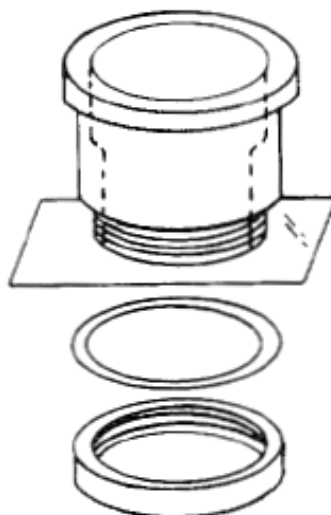
Jos nestemäisiä näytteitä mitataan vakuumissa, alipaine ja korkeaenerginen säteily voivat johtaa näytteen kiehumiseen ja roiskumiseen.^{8 ss. 767 - 768.} Näytteen sisällä muodostuvat kuplat vaikuttavat mitattuihin intensiteetteihin, ja vapautuneet höyryt voivat tiivistyä spektrometrin rakenteisiin. Pahimmassa tapauksessa näyteastia vuotaa tai astian pohjakalvo puhkeaa, minkä seurauksena röntgenputken ikkuna ja kollimaattorit likaantuvat vakavasti.

Mittauksen aikana voi tapahtua saostumista, jolloin kiintoaines laskeutuu kalvolle ja sakan sisältämät alkuaineet korostuvat analyysissä.^{12, 118} Metallien saostuminen voidaan estää laskemalla näytteen pH:ta, mutta happolisäyksen aiheuttamat mahdolliset matriisivaikutukset on otettava huomioon. Esimerkiksi kevyistä alkuaineista koostuva typpihappo ei häiritse sinkin määrittystä ammoniakaalisesta uuttoliuksesta. Sen sijaan vetykloridia käytettäessä on huomioitava kloorin absorptiovaikutus. Liuosten väliset

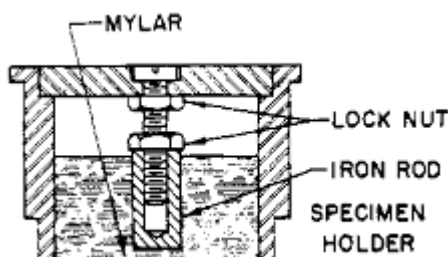
tiheuserot vaikuttavat myös mittauksiin. Tiheuseroja voidaan kompensoida käyttämällä nesteestä siroavaa säteilyä sisäisenä standardina.

6.5.1 Näytepidikkeet ja kalvomateriaalit

Nestemäiset näytteet preparoidaan XRF-analyysiä varten erikoisvalmisteisiin astioihin (kuva 6.19).^{3, 8 ss. 769 - 772.} Mittaus tapahtuu astian pohjan läpi, johon on tiukasti pingotettu kevyt kalvomateriaali. Koska kalvomateriaali absorboi pitkiä aallonpituuksia, kevyiden alkuaineiden analyysi edellyttää hyvin ohuiden (<10 µm) kalvomateriaalien käyttöä. Määritettäessä ainoastaan raskaiden alkuaineiden lyhyitä aallonpituuksia voidaan käyttää paksumpaa muovi-ikkunaa (jopa 0,5 mm) ja vakuumia näytepidikkeen alapuolella. Kiinteä sisäinen standardi voi olla osa näyteastiaa kuten kuvassa 6.20.



Kuva 6.19 Näyteastia nestemäisten näytteiden mittaamiseen.^{8 s. 770.}



Kuva 6.20 Öljynäytteiden mangaanianalyysia varten suunniteltu kiinteällä rautastandardilla varustettu näyteastia.¹¹⁹

Davies¹²⁰ on vertaillut kaupallisesti saatavilla olevia kalvomateriaaleja. Koska kalvon on pystyttävä kannattelemaan näytettä muuttumatta koko mittauksen ajan, fyysikaalinen ja kemiallinen kestävyys ovat kalvomateriaalien tärkeimmät ominaisuudet. Muut

materiaalien suorituskykyyn vaikuttavat tekijät ovat röntgensäteiden läpäisykyky, epäpuhtauksina esiintyvät alkuaineet, helppokäyttöisyys, hinta ja tasalaatuisuus.

Testeissä 5.0 ja 2.0 µm vahvuiset polykarbonaattikalvot eivät kestäneet 15 min yhtäjaksoista mittausta puhkeamatta. Myös polypropyleeni-, Spectrolene- ja Prolene-kalvoissa havaittiin selviä muutoksia. Sen sijaan eri vahvuisissa Mylar-filmeissä ei havaittu muutoksia. Spectrolene- ja Prolene-kalvot absorboivat vähiten röntgensäteilyä (taulukko 6.8). Hiilestä, vedystä ja hapestä koostuvat materiaalit absorboivat pitkiä röntgenaallonpituuksia, joten kalvomateriaalien valinnalla on erityisen suuri merkitys analysoitaessa kevyitä alkuaineita. Mylar-kalvoissa havaittiin epäpuhtauksina kalsiumia ja fosforia. Pienin hajonta saavutettiin Spectrolene-kalvoilla ja ohuimmilla Mylar-kalvoilla.

Taulukko 6.8 Eri kalvomateriaaleille mitattuja läpäisykykyjä* (%)¹²⁰

Viiva	6,3 µm polypropyleeni	4 µm Prolene	4 µm Spectrolene	3,6 µm mylar	2,5 µm mylar	6 µm mylar
BaLa	100,0 (99,5)	100,0 (100,0)	100,0 (100,0)	99,4 (99,6)	99,3 (99,4)	100,0 (99,2)
CaKa	95,7 (95,2)	97,1 (97,7)	96,7 (95,6)	94,4 (93,5)	98,0 (97,0)	93,8 (92,5)
MoLa	83,2 (88,2)	88,6 (89,7)	87,3 (89,5)	77,8 (80,4)	84,1 (85,5)	62,7 (64,9)
ZrLa	79,2 (79,9)	83,5 (84,5)	84,4 (86,4)	77,3 (72,7)	78,0 (79,2)	53,6 (54,2)
SiKa	68,6 (70,6)	76,5 (77,6)	77,5 (77,9)	60,7 (61,9)	69,0 (69,0)	37,7 (39,3)
AlKa	57,2 (57,0)	66,2 (66,4)	67,1 (67,5)	45,8 (45,9)	56,3 (56,1)	23,8 (23,8)
MgKa	42,0 (42,2)	54,0 (53,9)	55,2 (54,6)	31,8 (32,0)	41,1 (41,6)	12,4 (11,8)
NaKa	23,4 (23,7)	36,2 (35,4)	36,5 (36,4)	14,5 (13,5)	24,3 (23,5)	4,3 (3,0)

* Ilman sulkua ilmoitetut tulokset on saatu Philips PW2400 spektrometrillä ja suluissa ilmoitetut Philips PW1480 spektrometrillä.

6.5.2 Geelitekniikat ja jäädyttäminen

Kasvattamalla nestemäisten näytteiden viskositeettia tai jäädyttämällä näyte vältetään monet nestemäisten näytteiden mittausingelmat kuten höyrystyminen, saostuminen ja vuodot.⁴ Riittävän kiinteä ja stabiili, geelimäinen tai vahamainen näyte voidaan mitata vakuuissa, jolloin myös säteilyn absorptio kaasuatmosfääriin vältetään.

Valmistettaessa eri tavoin kovetettuja näytteitä on kuitenkin varmistuttava, ettei röntgensäteily sulata näytettä mittauksen aikana.

Jäädetytyn näytteen mittaaminen edellyttää erikoisvalmisteista spektrometria, missä näytettä voidaan jäähdyttää mittauksen aikana esimerkiksi nestemäisellä typellä.^{8 s. 778 - 780.} Jäätynen näytteen homogeenisuuden parantamiseksi liuos voidaan suihkuttaa kylmälle pinnalle tai liuokseen voidaan lisätä gelatoivia komponentteja.

Zhang *et al.*¹²¹ ovat valmistaneet geelimäisiä näytteitä sekoittamalla liuokseen agargeeliä. Kuningasveteen liuotetun sinkkirikastenäytteen pH stabiloidaan puskurin avulla geelin muodostuksen kannalta optimaaliselle alueelle 4,0 - 6,3, minkä jälkeen 15 ml:aan näytettä lisätään 0,3 g agargeeliä. Liuos lämmitetään lämpölevyllä ja valetaan kumirengasmuottiin. Näytteet mitataan 20 µm polypropyleenikalvon läpi, joka kumitiivisteiden kanssa mahdollistaa korkean vakuumin käytön. Menetelmällä pystytään määrittämään sinkkipitoisuuksia 0,5 - 100 %.

Eksperiandova *et al.*¹²² ovat valmistaneet lasimaisia näytteitä sekoittamalla vesiliuokseen sakkaroosia. Seoksen lämpötila nostetaan 130 - 150 °C:een, missä sakkaroosi karamelisoituu. Menetelmän toimi 1:3 - 3:1 seossuhteilla sakkaroosin määrän ollessa 2 g. Näytteen pinnan sileyys vastaa tavanomaisia sulatenappeja. Kuumennuksessa haihtuvan veden ansiosta 1 - 1,5 ml näytemäärällä saavutetaan huomattava väkevöityminen ja seleenin määritysrajaa saadaan laskettua sadasosaan nestemäisille näytteille tyypillisestä 5 mg/l:sta. Kvantitatiivinen väkevöinti edellyttää kuitenkin, ettei liuenneiden suolojen kokonaismäärä näytteessä ylitä 0,01 mol/l.

6.5.3 Liuosstandardit

Nestemäisten näytteiden käsittely ja kalibrointiliuosten valmistaminen on yksinkertaista.^{8 ss. 765 - 769.} Kalibrointistandardit voidaan valmistaa standardiliuoksista tai liuottamalla kiinteitä reagensseja. Haittana on kuitenkin standardiliuosten huono säilyvyys ja näytteiden kestävyys itse mittauksessa. Jotkin liuokset saattavat kestää säteilytystä vain muutaman mittauksen ajan ilman saostumisesta tai haihtumisesta aiheutuvia koostumuksen muutoksia.

6.6 Ohutkerrostekniikat

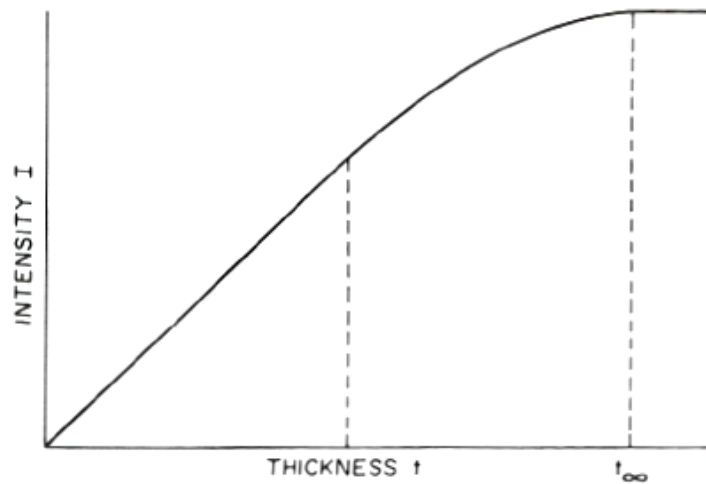
Kun näytettä ei ole tarpeeksi paksun näytekerroksen mittaamiseen, näyte voidaan preparoida ohuelle kalvolle tai imeyttää huokoiseen materiaaliin.⁴ Hyvin ohuessa näytekerroksessa absorptio- ja lisäviritysilmiöt ovat merkityksettömiä tai vähäisiä, jolloin mitatun intensiteetin ja analyytin pitoisuuden välillä on lineaarinen riippuvuus.

Ohuissa kerroksissa, ennen ns. kriittisen läpimitan saavuttamista intensiteetti riippuu ainoastaan näytteen paksuudesta ja analyytin pitoisuudesta (kuva 6.21).^{8 ss. 624 - 625.} Kriittisen läpimitan ylittyessä sekundääriseen säteilyn absorptio takaisin näytteeseen on merkittävää ja intensiteettien kasvu läpimitan mukana heikkenee. Ohuissa kerroksissa saavutetaan hyvä signaali-taustasuhde, koska sironta on vähäistä ja tasaista laajalla aallonpituusalueella. Näytteen läpimitan lähestyessä tehollista matkaa analyysierkkyyys huononee, koska analyysiviivojen aallonpituuksien absorptio kasvaa siroavien aallonpituuksien absorptiota nopeammin.

Matriisivaikutuksien puuttuminen ohuissa kerroksissa mahdollistaa kalibroinnin vain muutamalla standardilla, mutta luotettavien kalibrointien tekeminen edellyttää, että näytteet saadaan levitettyä toistettavasti hyvin tasaisina ja ohuina kerroksina.¹²³⁻¹²⁵ On havaittu, että ohuilla standardeilla saadaan lineaarisia kalibrointeja ≤ 1 % suhteellisella virheellä, jos yhtälö 6.4 toteutuu. Yhtälön avulla voidaan arvioida kuinka pieni hiukkaskoko vaaditaan riittävän ohuen kerroksen aikaansaamiseksi. Tyypillisesti ohuet näytteet ovat vahvuudeltaan muutamasta mikrometrinästä muutamaan nanometriin. Taulukossa 6.9 on eri mineraalinäytteille laskettuja ≤ 1 % kalibrointivirheeseen vaadittavia läpimittoja. Mitä kevyempiä alkuaineita määritetään, sitä ohuempi näytekerros vaaditaan.

$$d_1 \leq 0,135 / (\mu_1 \sin^{-1} \phi_1 + \mu_2 \sin^{-1} \phi_2) \rho \quad (6.4)$$

,missä d_1 = ohuen kerroksen läpimitta, μ_1 ja μ_2 = massa-absorptiokertoimet primääriselle ja sekundääriseen säteilylle, ϕ_1 ja ϕ_2 = röntgensäteilyn tulo- ja lähtökulmat ja ρ = näytteen tiheys (g/cm^3).



Kuva 6.21 Intensiteetti näytteen läpimitan funktiona (t = kriittinen ja läpimitta, t_{∞} = tehollinen matka).⁸

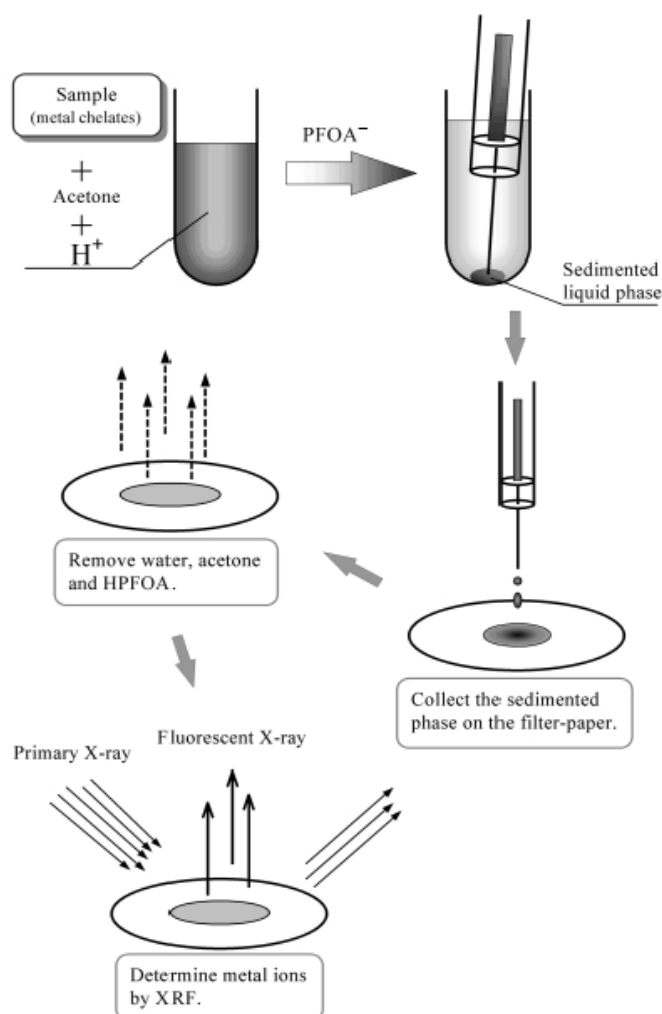
Taulukko 6.9 Eri mineraalinäytteille laskettuja ≤ 1 % suhteellisen kalibroituvirheen edellyttämiä maksimiläpimittoja (μm)¹²⁶

mineraali	NaK α	MgK α	AlK α	SiK α	KK α	CaK α	TiK α	FeK α
kvartsi				0,15				
albiitti	0,07		0,15	0,13				
ortoklaasi	0,07		0,16	0,14	0,54			
labradoriitti	0,07		0,14	0,13		0,70		
NBS-278(lasi)	0,07		0,16	0,14	0,54			3,1
muskoviitti			0,14	0,12	0,53			
biotiiitti		0,07	0,10	0,11	0,52		1,0	1,8
sarvivälke		0,07	0,10	0,11		0,62	0,9	1,9
pigeoniitti		0,06		0,10		0,60		1,7
enstatiitti		0,08		0,10				2,9
fosteriitti (Fo ₆)		0,07		0,10				2,9

Koska ohuissa kerroksissa näyttemäärät ovat erittäin pieniä, myös intensiteetit ovat hyvin alhaisia eikä hivenaineiden luotettava määrittäminen yleensä ole mahdollista.^{46, 127, 128} Näin ollen joko ennen tai ohuen näytteen preparoimisen yhteydessä näyte yleensä väkevöidään. Väkevöinnin avulla saavutetut toteamisrajat ovat usein mg kg^{-1} -tason alapuolella ja XRF-tekniikassa herkimmille siirtymäryhmän metalleille jopa $\mu\text{g kg}^{-1}$ -tasolla. Väkevöintitekniikat ovat kuitenkin monimutkaisia sekä aikaa vieviä ja ne kasvattavat kontaminaation sekä häviöiden riskiä.

Käytännössä mikä tahansa kemiallinen tai fysikaalinen väkevöinti voidaan liittää XRF-analytiikkaan.¹²⁸ Yleisimpiä tekniikoita ovat kuivaaminen, haihduttaminen, ioninvaihto, liuos-liuosuutto, kelatointi, saostus, keraosaostus ja sorptio erilaisiin kannatinmateriaaleihin. Kuvassa 6.22 on esitetty vaiheittain liuos-liuosuutto

metallikelaattien eristämiseen ja näytteen pipetointi suodatinpaperille. Väkevöintimenetelmiä rajoittaa kuitenkin reagenssien huono selektiivisyys ja kapasiteetti sitoa analyyttejä, mistä seuraa, että menetelmät soveltuvat pääsääntöisesti hyvin laimeille liuksille. Fysikaaliset menetelmät ovat paras vaihtoehto väkeville näytteille.



Kuva 6.22 Näytteen väkevöiminen uuttamalla ja XRF-mittaus suodatinpaperilta.¹²⁹

6.6.1 Kannatinmateriaalit ja näytepidikkeet

Mitä ohuemmalle materiaalille näyte valmistetaan, sitä pienempää on kannatinmateriaalin aiheuttama sironta ja sitä alhaisemmat toteamisrajat saavutetaan.^{8, 23 s. 21-4.} Absorption ja sironnan minimoimiseksi kannatinmateriaali ei saisi sisältää fluoria raskaampia alkuaineita. Materiaalin on kyettävä pidättämään näytetyypistä riippuen joko hiukkasia tai nesteitä. Materiaalille ovat eduksi myös helppo

punnittavuus. Sopivia kannatinmateriaaleja ovat erilaiset suodatinpaperit, mylar, polyetylenei ja teipit. Tavanomaisia suodatinpapereita parempia ovat hyvin tasapaksut ja ohuet polykarbonaattisuodattimet. Polykarbonaatit ja monet teipit kuitenkin murenevat säteilyn vaikutuksesta, mikä estää näytteiden mittaamisen moneen kertaan. Absorption minimoimiseksi näytteen sisältämä puoli tulisi olla mittaussäteen puolella. Näyte on kuitenkin usein heikosti kiinni kalvolla, jolloin varmintä on asettaa näyte kahden ohuen kalvon väliin. Näyte voidaan myös sekoittaa liimamateriaaliin, joka imeytetään suodatinpaperille tai levitetään kalvolle.

Toisin kuin paksuissa näytteissä, missä tehollinen matka on saavutettu ja primäärisäteily ei läpäise näytettä, ohuita kalvoja analysoitaessa on huomioitava kalvon läpäisevän säteilyn sironta näytepidikkeen seinämistä takaisin päin.^{8, 23 s. 21-10.} Näytekupin sisään voidaan asettaa sopivasta materiaalista varmistettu sisäkuori, joka absorboi näytekupin materiaalin säteilyn. Esimerkiksi teflon absorboi tehokkaasti alumiinin karakteristista säteilyä. Vaihtoehtoisesti takaisinsironta voidaan estää käyttämällä halkaisijaltaan suurta tai ulospäin levenevää näytekuppia tai ohuen kalvon yläpuolelle voidaan sijoittaa tiheä kollimaattori, jonka päällä on voimakkaasti absorboivasta materiaalista kuten lyijystä valmistettu levy. Ohuet kerrokset mitataan usein, samantapaisissa näytepidikkeissä kuten nestemäiset näytteet (ks. kuva 6.21). Mitattaessa ohuita kerroksia vakuuissa näytekupissa on kuitenkin oltava aukko, jotta alipaine muodostuu näytteen molemmille puolille eikä ohut kerros pullistu ja puhkea. Kannatinmateriaali asetetaan näytekuppiin samaan tapaan kuin liuosnäytepidikkeen pohjakalvo.

6.6.2 Haihdutus ja jäädytys

Näyteliuos voidaan väkevöidä fysikaalisesti kokonaisuudessaan haihduttamalla tai jäädytyskuivaamalla.^{128, 130} Yksinkertaisuudestaan huolimatta näytteen haihduttaminen lämmittämällä kuiviin ei ole ongelmantonta. Haihdutuksessa muodostuva jäännös sisältää ainoastaan haihtumatta jääneet komponentit, ja haihtumisen aikana tapahtuva vaiheittainen kiteytyminen voi johtaa rakenteeltaan epähomogeeniseen näytteeseen. Koska jäännöksen talteen ottaminen kvantitatiivisesti on hankalaa, sisäisen standardin käyttö näytemäärän vaihteluiden kompensoimiseen on usein tarpeellista. Jäädytyskuivauksen etuna on, ettei näytettä lämmitettäessä mahdollisesti haihtuvia

alkuaineita menetettä. Jäädystyskuivauksessa näyte jäädystetään ja vesi sublimoidaan alipaineen avulla pois näytteestä. Käsittely vaatii jopa kymmenen tuntia aikaa.

Väkevöidyssä näytteessä esiintyviä matriisivaikutuksia voidaan vähentää sekoittamalla näytteeseen kuivaamisen yhteydessä tai sen jälkeen sideainetta kuten selluloosaa tai grafiittia, minkä kanssa näytteestä puristetaan nappi.^{128, 130} Menetelmällä on saavutettu jätevesien analyysissä 40-kertainen väkevöinti ja monille alkuaineille toteamisrajaksi 0,1 mg/l.

Toinen tapa välttää matriisivaikutuksia on imeyttää näyte suodatinpaperiin.^{8 s.791, 131-133}

Hyvin pienen pisaran pipetoiminen suodatinpaperille nopeuttaa näytteen kuivumisaikaa ja tuottaa tasaisesti samanmuotoisia näytepisteitä. Peräkkäiset pisarat sen sijaan liuottavat materiaaliin aiemmin absorboitunutta näytettä ja kannatinmateriaaliin muodostuu sisäkkäisiä renkaita, jotka sisältävät liukoisuudeltaan erilaisia komponentteja. Pipetoimalla näyte hydrofobisella vaharenkaalla rajatulle, esikostutetulle alueelle auttaa myös tasaisen näytekerroksen muodostumista paperille. Pienet mikrolitrapipetillä pipetoidut näytemäärät kuivuvat ilmassa n. 2,5 tunnissa. Vakumointi tai kuumennus lyhentää kuivumisaikaa alle tuntiin. Nanolitrapisararat kuivuvat muutamissa minuuteissa. Nopea kuivuminen parantaa toistettavuutta ja mahdollistaa suurempien näytemäärien analysoimisen lyhyessä ajassa. Hyvin pienet näytealueet mitataan parhaiten fokusoivalla optiikalla varustetulla mikro-XRF-laitteella. Toteamisrajat ovat monille alkuaineille kymmeniä tai satoja $\mu\text{g kg}^{-1}$.

6.6.3 Ioninvaihto

Ioninvaihtohartsit keräävät liuoksista hydratoituneita ioneja, varauksellisia komplekseja sekä labiilien ligandien kompleksoimia ioneja, mutta stabiileihin komplekseihin tai orgaaniseen materiaaliin sitoutuneiden sekä kolloideihin adsorboituneiden metallien siirtyminen hartsiin on epävarmaa.¹²⁸ Hartsien suorituskykyyn vaikuttaa ionien affiniteetti hartsiin, vaihtoreaktioiden kinetiikka ja tasapainovakiot sekä kilpailevien ionien läsnäolo. Ioninvaihtomenetelmillä savutetaan tyypillisesti noin 5000-kertainen väkevöinti. Tavanomaisia anionisia tai kationisia ioninvaihtohartseja parempi selektiivisyys savutetaan kelatoivilla ioninvaihtoreagensseilla.

Ioninvaihtohartsit on vaihdettava usein, koska niiden ioninvaihto-ominaisuudet heikkenevät röntgensäteilytyksessä.^{23 s. 21-7.} Hartseja kestävämpi ratkaisu on käyttää uudelleenkäytettäviä lasihelmiä, joihin saadaan ioninvaihto-ominaisuudet esimerkiksi diamiinikäsittelyllä.

Jos ioninvaihtohartseista valmistetaan puristenappeja matriisivaikutukset voivat olla merkittäviä ja kestävien nappien valmistus voi edellyttää sideaineen lisäämistä näytteeseen.^{124, 128} Ioninvaihtokolonniin sijaan käytetäänkin usein ioneja kerääviä ohuita kannatinmateriaaleja, jolloin väkevöinti ja ohuen kerroksen valmistus saadaan suoritettua samanaikaisesti. Valmiita ioninvaihtomembraaneja on saatavilla kaupallisesti, mutta materiaaleja voidaan valmistaa myös itse imeyttämällä sopivaa reagenssia suodatinpaperiin. Levitettäessä ioninvaihtohartseja ohuille kalvoille suositeltava hiukkaskoko hartseille on alle 50 µm.

Erilaisille vesinäytteille on kehitetty automaattinen näytteenvalmistuslaite, joka kerää 200 - 500 ml liuoksesta ioneja ioninvaihtohartsilla käsitellylle suodatinpaperille.¹³⁴ Laite siirtää paperin suoraan spektrometrille mitattavaksi. Automaattisella menetelmällä voidaan samanaikaisesti, valvoa 16 alkuaineen pitoisuuksia liuoksissa toteamisrajojen ollessa EDXRF:llä mg kg⁻¹-tasolla ja herkimmillä alkuaineille jopa alle µg kg⁻¹

6.6.4 Saostus ja kersaostus

Saostustekniikoissa suositaan ei-selektiivisiä reagensseja, joilla säilytetään XRF:n kyky mitata samasta näytteestä useita alkuaineita eikä analyyttejä menetä osittaisen saostumisen seurauksena.^{128, 135} Ditiokarbamaatit ovat suosituimpia reagensseja. Ne soveltuvat hyvin saostukseen, sillä niiden metallikelaatit ovat hyvin niukkaliukoisia. Nk. coprex-teknikassa näytteeseen lisätään ensin ditiokarbamaattia ja sitten sopivaa metalli-iona, jolla halutut analyytit saadaan kersaostettua liuoksesta. Lisätty metalli-ioni voi toimia samalla sisäisenä standardina, joka kompensoi saostumisesta ja levittymisestä seuraavia näytemäärän vaihteluita ohuessa kerroksessa. Eri ditiokarbamaattien välillä on liukoisuus eroja, mutta kaikki kelatoivat ensisijaisesti siirtymäryhmän metalleja. Ulrich ja Hopke¹³⁵ ovat havainneet, että ammoniumpyrrolidiiniditiokarbamaatti (C₆H₅NS₂-NH₃) pH:ssa 4 on paras ei-selektiivinen saostusreagenssi.

Hienojakoiset jauheet ja saostumat usein lietetään sopivaan liuottimeen, mikä edesauttaa näytteen dispersiota kannatinmateriaalille.^{136, 137} Tasaisen ohuen kerroksen muodostumista voidaan edesauttaa myös lisäämällä lietteeseen hiukkasten varauksesta riippuen joko kationista tai anionista tensidiä. Tensidi kiinnittää näytepartikkelit kannatinmateriaalille, mikä estää näytteen kutistumisen kuivumisen aikana. Hiukkasten varauksen ja staattisuuden lisäksi hiukkasten dispersioon vaikuttaa liuottimen haihtuvuus ja hiukkasten taipumus agglomeroitua. Dispersio kalvolle voi epäonnistua, jos liuotin haihtuu liian nopeasti. Agglomeraatiota voidaan vähentää suspensiossa olevan näytteen ultraäänikäsittelyllä, ja näytteen kuivumista voidaan tarvittaessa nopeuttaa infrapunakuivaimella. Näytteen kestävyyttä kuivumisen jälkeen voidaan parantaa pipetoimalla materiaalin vastapuolelle polykarbonaattiliuosta.

Liettämisen sijaan hienojakoiset jauheet voidaan sirotella liimapintaiselle teipille.¹²⁴ Ylimääräinen jauhe puhalletaan pois, ja toimenpide toistetaan tarvittaessa, jotta koko liimapinta peittyy. Yhdenpartikkelin vahvuiset kerrokset ovat mahdollisia, jos partikkelien välinen adheesio on vähäistä.

6.6.5 Ohutkerrosstandardit

Ohutkerrosstandardeja on saatavilla kaupallisesti, mutta ne ovat kalliita ja usein sopivien pitoisuuksien löytyminen kaikkien analyyttien kalibrointeihin voi tuottaa hankaluuksia.^{8 s. 716 - 718, 124, 137} Halutunkaltaiset standardit saadaan parhaiten valmistamalla näytteet itse standardiliuoksista. Jauhemaisia näytteitä varten liuosstandardeja imeytetään sopivaan kantoaineeseen, joka kuivataan ja levitetään ohuelle kalvolle kuten näytteet.

Ohutkerrostekniikoissa uusia kalibrointeja varten valmistetaan tyypillisesti uudet standardit, koska kannatinmateriaaleille preparoidut näytteet kestävät usein huonosti toistuvia mittauksia ja haurastuvat ja rypistyvät säilytyksessä ajan myötä. Käytettäessä näytteiden väkevöinnissä ioninvaihtohartseja uuden hartsin käyttöönotto edellyttää uusien kalibrointistandardien valmistamista ja menetelmän uudelleen kalibroimista.

7 YHTEENVETO

XRF mahdollistaa olomuodoltaan erilaisten näytteiden nopean alkuainekoostumuksen mittaamisen ICP-OES:ään verrattavalla tarkkuudella laajalla pitoisuusalueella (mg kg^{-1} – 100 %). Spektraalihäiriötä esiintyy suhteellisen vähän, eikä alkuaineiden kemiallisella tilalla ole merkittävää vaikutusta mittauksiin. Näytteissä esiintyvät alkuaineiden väliset absorptio- ja lisäviritysilmiöt voidaan ennustaa ja korjata matriisikorjausalgoritmien avulla. Eniten XRF-määrittäjiä häiritsevät fysikaaliset matriisivaikutukset: epähomogeenisuus, hiukkaskokojakauman ja mineralogian vaihtelu sekä pinnan epätasaisuus. Erityisen alttiita fysikaalisille matriisivaikutuksille ovat kevyiden alkuaineiden pitkäaaltoiset röntgenemissiöt, jotka ovat peräisin hyvin ohuesta kerroksesta näytteen pinnasta.

Näytteen käsittely aiheuttaa tunnetusti suurimmat virheet XRF-analyysissä. Luotettavaan tulokseen päästään vain, jos kaikki näytteet ja standardit valmistetaan täysin samalla tavalla. Näytteen käsittelyn tavoitteena on aina edustavan, sileän ja kestävä analyysipinnan valmistaminen. Eri menetelmillä voidaan lisäksi vähentää tai poistaa matriisivaikutuksia sekä parantaa analyysiherkkyyttä. Menetelmän valinta riippuu näytteen fysikaalisesta ja kemiallisesta koostumuksesta sekä menetelmältä vaaditusta nopeudesta, tarkkuudesta ja herkkyydestä. Kiinteiden homogeenisten kappaleiden ja nesteiden analysoiminen on usein yksinkertaista, ja suuri määrä näytteitä voidaan mitata lyhyessä ajassa näytteitä vahingoittamatta. Ongelmallisempia ovat heterogeeniset ja mineralogialtaan vaihtelevat materiaalit kuten malmit ja rikasteet.

Suhteellisen tasalaatuisia näytteitä saadaan valmistettua melko nopeasti jauhamalla näytteet ja puristamalla niistä suurella voimalla sileäpintaiset napit. Puristenapeilla ei kuitenkaan päästä parhaaseen tarkkuuteen, eikä matriisikorjausalgoritmeilla voida korjata edelleen esiintyviä hiukkaskokojakauman vaihteluita ja mineralogisivaikutuksia.

Paras tarkkuus saavutetaan liuottamalla näytteet sulatteeseen. Sulatteissa fysikaalisista vaikutuksista päästään eroon kokonaan ja laimenemisen seurauksena alkuaineiden väliset absorptio- ja lisäviritysilmiöt vähenevät merkittävästi. Laimenemisen seurauksena toteamisrajat kuitenkin nousevat ja hivenaineiden määrittäminen vaikeutuu. Sulatetekniikan käyttöä rajoittaa menetelmien monimutkaisuus ja hitaus sekä

platina-astioiden korkea hinta. Sulatteita valmistettaessa on myös otettava huomioon, että korkeassa lämpötilassa näytteen koostumus muuttuu ja haihtuvia komponentteja voidaan menettää.

Matriisivaikutukset vältetään myös, jos näytteestä valmistetaan hyvin ohut kerros. Ohuissa kerroksissa signaali-taustasuhde on hyvä ja toteamisrajat ovat alhaiset. Erilaisia esiväkevöintimenetelmiä soveltamalla voidaan ylittää $\mu\text{g kg}^{-1}$ -pitoisuuksiin. Ohutkerrostekniikoilla voidaan myös määrittää ainemäärältään hyvin pieniä näytteitä. Menetelmät ovat kuitenkin työläitä, ja ohuiden kerrosten levittäminen toistettavasti voi tuottaa hankaluuksia.

KOKEELLINEN OSA

8 TYÖN TARKOITUS

Tämän työn tavoitteena oli kehittää ja validoida nopea, automaattinen XRF-menetelmä nikkelifraaka-aineiden epäpuhtauksien ja koostumuksen määrittämiseen. Menetelmä on tarpeellinen, koska kauppa-analyyseissä ei tyypillisesti määritetä kaikkia nikkelin eri tuotantovaiheiden kannalta merkityksellisiä alkuaineita tai lopputuotteeseen päätyviä epäpuhtauksia, jotka voivat johtaa tuotteen laadun heikkenemiseen "off-spec-tuotteeksi". Lisäksi ulkopuolisissa laboratorioissa teetettyjen analyysien viiveet voivat olla useita kuukausia, minkä aikana raaka-aine-erät ehtivät tuotantoon ja niistä valmistetut tuotteet asiakkaille. Jos raaka-aineiden mukana saapuvat epäpuhtaudet havaitaan ennen raaka-aine-erien tuotantoon syöttämistä, tuotantoa voidaan ohjata ja suunnitella aikaisempaa paremmin. Menetelmä tarjoaa mahdollisuuden epäpuhtauksien pitoisuuksien hallintaan tuotannollisen prosessin eri osissa ja siten tuotantolaitoksia voidaan ajaa tasaisella kuormalla ilman yllättäviä häiriöitä, ja näin ollen voidaan saavuttaa merkittäviä kustannussäästöjä.

9 TYÖN SUORITUS

9.1 Työn kulku

XRF-menetelmän kalibrointiaineisto tuotettiin liuottamalla raaka-ainenäytteet kuningasvedellä ja mittaamalla liuokset ICP-OES:lla. Hiekkahauteella huonosti liukenevat näytteet liuotettiin mikroaaltouunissa. Näytteistä valmistettiin puristetut napit, jotka mitattiin XRF:llä. Raaka-aineet jaoteltiin alustavien XRF-mittausten perusteella matriisiltaan samankaltaisiin ryhmiin, joille luotiin ja kalibroidiin erilliset XRF-menetelmät. Oikean menetelmän valintaan laadittiin automaattinen matriisin tunnistusmenetelmä (APS). Menetelmien suorituskyky arvioitiin validointimenettelyllä. Lisäksi kahden raaka-ainenäytteen liuotusjäännökset mitattiin semikvantitatiivisella XRF-ohjelmalla, ja samoilla näytteillä kokeiltiin totaaliliuotusta fluoriboorihapolla.

9.2 Kalibrointinäytteiden valinta

Kalibrointia varten valittiin viimeisten kahden vuoden aikana arkistoituja raaka-ainenäytteitä. Näytteitä oli yhteensä 69 ja eri raaka-aineita 14 (taulukko 9.1). Raaka-aineiden A - G näytteet oli otettu kokoamalla hihnalta 1,5 t raaka-ainetta

näytteenjakolevylle, joka erottaa näytteestä edustavasti 10 l primäärinäytteen. Raaka-aineiden F - G kohdalla noin 20 t kasasta oli koottu 10 - 12 näytelapion pistolla eri puolilta 5 – 10 kg primäärinäyte. Raaka-aineiden I - N näytteenotossa oli erotettu myös n. 20 t raaka-aine-erästä 5 – 10 kg primäärinäyte, mutta työntämällä suursäkkien läpi näytteenottoputki. Kuivauksen ja jauhatuksen (90 % < 125 µm) jälkeen kaikki primäärinäytteet oli jaettu edelleen edustaviin 200 - 300 g osiin ja suljettu foliopusseihin.

Taulukko 9.1 Kalibrointidatan tuottamiseen valitut raaka-aine-eränäytteet

Raaka-aine	Lukumäärä	Raaka-aine	Lukumäärä
A	3	H	10
B	6	I	5
C	2	J	1
D	8	K	1
E	4	L	6
F	2	M	1
G	16	N	4

9.3 Liuotukset

9.3.1 Liuotukset hiekkahauteessa

Kaksi rinnakkaista, noin 0,5 g näytettä punnittiin lasisiin punnituslaivoihin. Näytteet siirrettiin 100 ml mittapulloihin. Kvantitatiivisen siirron varmistamiseksi punnitusastiat huuhdottiin tarvittaessa pienellä määrällä vettä. Mittapulloihin annosteltiin 15 ml väkevää vetykloridia ("Baker Analyzed", 37 - 38 %, J.T. Baker). Liuokset lämmitettiin hiekkahauteella höyryäviksi, ennen kun niihin lisättiin 5 ml väkevää typpihappoa ("Baker Analyzed", 65 %, J.T. Baker). Liuosten annettiin kiehua lähes kuiviin. Liukenemisen täydellisyyttä arvioitiin silmämääräisesti, ja tarvittaessa liuoksiin lisättiin vielä 7,5 ml vetykloridia ja 2,5 ml typpihappoa. Liuosten annettiin jäähtyä, ja pullot täytettiin merkkiin vedellä.

9.3.2 Mikroaaltouuniliuotukset

Kaksi rinnakkaista, noin 0.5 g näytettä punnittiin mikroaaltouunin teflonastioihin. Astioihin lisättiin 15 ml väkevää vetykloridia ("Pro Analysis", 37 - 38 %, J.T. Baker) ja

5 ml väkevää typpihappoa (tekninen laatu, ~60 %, myyjä: Algol Chemicals). Astiat suljettiin ja siirrettiin mikroaaltouuneihin (CEM MARS ja CEM MARS 5). Astioiden jäähtyviä näytteet siirrettiin 100 ml mittapulloihin ja täytettiin merkkiin vedellä. Mikroaaltouuniliuotuksissa käytetyt asetukset on esitetty taulukossa 9.2.

Taulukko 9.2 Mikroaaltouuniliuotuksissa käytetyt asetukset

Uuni	MARS 5	MARS	MARS*
Teho (W)	1200	1600	1600
Lämmitysaika (min)	20	15	15
Pitoaika (min)	10	10	15
Jäähdytysaika (min)	20	20	20
Tavoitelämpötila (°C)	180	180	200

* Totaaliliuotuksissa käytetyt asetukset

9.3.3 Totaaliliuotukset fluoriboorihapolla

Totaaliliuotusta kokeiltiin kahdelle näytteelle (raaka-aineet A ja E). Liuotukset tehtiin kuten edellä kuvatut mikroaaltoliuotukset, mutta hapon koostumus oli 5 ml väkevää vetykloridia ("Baker Analyzed", 37 - 38 %, J.T. Baker), 5 ml typpihappoa ("Baker Analyzed", 65 %, J.T. Baker) ja 5 ml fluoriboorihappoa (tekninen laatu, 50 % Acros Organics). Mikroaaltouunin (CEM MARS) asetukset on esitetty taulukossa 9.2

9.4 ICP-OES-mittaukset

Näyteliuokset suodatettiin suodatinpaperin (Schleicher & Schuell 602 H) läpi 10 ml näyteputkiin, ja näytteet mitattiin ICP-OES-laitteella (Spectro Arcos) olemassa olevalla menetelmällä. Näytteet mitattiin ensisijaisesti laimentamatta. Muutamissa tapauksissa, joissa saatu pitoisuus oli kalibrointialueen ulkopuolella, tarkistettiin aikaisemmin ekstrapoloimalla saatu tulos mittaamalla 1:1-laimennos. Kaikista mikroaaltouunijaajoista ja kuningasvesiliuotussarjoista mitattiin lisäksi happosokeat.

Tulokset kirjattiin kahden rinnakkaisnäytteen keskiarvoina. Rinnakkaisnäytteiden pääkomponenttien tulosten poiketessa toisistaan suhteellisesti useita prosentteja analysoitiin vielä kolmas rinnakkaisnäyte ja keskiarvo laskettiin kahdesta toisiaan lähinnä olevasta arvosta. Happosokeiden pitoisuuksia ei vähennetty analyysituloksista.

9.5 Rikin määrittäminen rikkihiilianalysointilaitteella

Rikki määritettiin polttamalla noin 100 mg näytettä 1540 °C putki-uunissa (ELTRA HTF-540). Putkiuuni kalibroitiin määrittämällä 30 - 40 mg ammoniumsulfaatin rikkipitoisuus. Kuivauskolonnin mahdollisesta kyllästymisestä ja kaasuvirtauksen vaihteluista aiheutuvaa virhettä kompensoitiin mittaamalla kahdeksan näytteen välein kalibroitistandardi, jonka avulla määritettiin korjauskerroin edellisille ja seuraaville neljälle näytteelle (yhtälö 9.1). Tulokset ilmoitettiin kahden rinnakkaisnäytteen keskiarvoina.

$$C = \frac{C_{\text{mitattu}}(\text{standardi})}{C_{\text{laskettu}}(\text{standardi})} \times C(\text{näyte}) \quad (9.1)$$

9.6 Kalibrointidatan tilastollinen käsittely

9.6.1 Pääkomponenttianalyysi

ICP-OES-tuloksista tehtiin pääkomponenttianalyysi The Unscrambler¹³⁸ – ohjelmalla. Analyysin tarkoituksena oli korostaa näytematriisien eroja sekä yhtäläisyyksiä ja näiden perusteella ryhmitellä näytteet. Analyysissa otettiin huomioon maksimissaan viisi pääkomponenttia.

9.7 XRF-nappien valmistus

20,0 grammaan näytettä lisättiin sideaineeksi 1,0 g polyetyleenä. Näyte ja sideaine sekoitettiin jauhamalla swing-myllyssä (Herzog HSM 100P, työkaluteräsovat) 30 sekuntia. Näytteiden välissä mylly puhdistettiin jauhamalla kolme lusikallista (n. 40 g) karkeaa hiekkaa, minkä jälkeen myllyn osat harjattiin ja puhallettiin paineilmalla puhtaiksi. Jauhetut näytteet säilytettiin paperipusseissa. Näytteistä puristettiin napin valmistuslaitteella (Herzog HTP 40) 200 kN voimalla n. 4 - 5 mm läpimittaiset napit 37 mm halkaisijaltaan oleviin alumiinikuppeihin. Valmiit napit suljettiin minigrip-pusseihin.

Sideaineen lisäyksessä raaka-aineet J, K, L ja M tarttuivat myllyn pintaan, ja usein myllyn pinnalle pelkistyi kuparia. Myllyn puhdistaminen hiekkajauhatuksella ei

onnistunut, vaan mylly jouduttiin pesemään vedellä puhtaaksi. Pelkistyneen kuparin täydellinen irrottaminen mekaanisesti edellytti jopa kymmeniä peräkkäisiä hiekkajauhatuksia. Em. raaka-aineista ei saatu valmistettua stabiileja nappeja, joten ne jätettiin XRF-menetelmän ulkopuolelle. Muista raaka-aineista saatiin valmistettua laadukkaat napit.

Liuotusjäännösten semikvantitatiivista määrittystä varten jäännökset pestiin vakuumin avulla milliporesuodattimille. Suodattimien annettiin kuivua 2 h lämpökaapissa 140 °C:ssa. Lopuksi kuiva jäännös preparoitiin alumiinikuppiin boorihappokerroksen päälle ja tästä puristettiin edellä kuvatulla tavalla nappi.

9.8 XRF-kalibrointi

9.8.1 XRF-mittaukset

XRF-mittauksissa käytettiin 4 kW Rh-putkella varustettua Panalytical Axios WDXRF-spektrometriä. Kaikki mittaukset tehtiin vakuumissa. Laitteeseen luotiin ensin alustava 23 kanavaa kattava menetelmä. Myöhemmin eri raaka-aineet ryhmiteltiin ja niille luotiin erilliset menetelmät.

9.8.2 Kanava-asetukset

Lähtökohdaksi kanava-asetuksissa valittiin maksimi-intensiteettiin perustuvat spektrometrin SuperQ-ohjelman suosittamat laiteasetukset: viiva, kide, kollimaattori, detektori, suodatin sekä putken virta ja jännite. Eri raaka-aineista mitattiin spektrit kunkin analyytin piikin molemmin puolin. Spektrien perusteella valittiin piikin ja taustapisteiden mittauskulmat. Kanava-asetukset (liite 1) säädettiin mahdollisimman yleispäteviksi kaikille näyttematriiseille, jotta eri menetelmät voisivat käyttää samoja kanavia. Spektreistä tunnistettiin lisäksi mahdolliset muiden alkuaineiden aiheuttamat spektraalihäiriöt SuperQ-ohjelman spektritetokannan avulla. Lopuksi kaikilla kanavilla mitattiin pulssinkorkeusjakauma, jonka avulla pulssinkorkeusvalinnan ylä- ja alarajat määriteltiin.

9.8.3 Mittausaika

Kanavien mittausajat pyrittiin valitsemaan niin, että detektorille saapuisi ainakin noin 1000 kilopulssia (yhtälö 9.2). Taustan ja piikin yhteenlaskettu mittausaika pidettiin kuitenkin alle 60 sekunnissa. Taustan ja piikin mittausajat asetettiin pääsääntöisesti yhtä pitkiksi. Ohjelmien kokonaispituudet vaihtelivat 6 - 8 min.

$$t \cdot R \approx 1000 \text{ kc} \quad (9.2)$$

,missä t = mittausaika (s) ja R = intensiteetti (kcps)

9.8.4 Erillisten XRF-menetelmien luonti

Kaikki näytteet mitattiin ensin samalla menetelmällä. Eri näytteiden muodostamien kalibrintisuorien avulla arvioitiin eri näytematriisien eroavaisuuksia ja määriteltiin tarvittavat erilliset kalibrintimenetelmät. Alustavassa tarkastelussa käytettiin de Jonghin³¹ α -korjausmallia ja kokeiltiin taustan- ja spektraalihäiriön korjauksia. Ylikorjaamisen välttämiseksi lisäkorjaustekijöitä β , δ ja γ ei käytetty. Kalibrintisuorien sovituksessa käytettiin SuperQ-ohjelman suosittellemaa, kertoimella 0,01 painotettua pienimmän neliösumman sovitusta. Kerroin painottaa pieniä pitoisuuksia.

Erillisiä kalibrointeja suunniteltaessa kokeiltiin eri korjaustekijöiden vaikutuksia kalibrintisuorien lineaarisuuteen silmämääräisesti sekä SuperQ-ohjelman laskeman suorasovituksen hyvyttä kuvaavan K -arvon (yhtälö 9.3) avulla. Kahden keskihajonnan ulkopuolelle jäävät pisteet poistettiin. Lisäksi kalibrintien ulkopuolelle jätettiin muutamia selkeästi virheellisiä tuloksia.

$$K = \sqrt{\frac{1}{n-k} \sum \frac{(C_{\text{kem}} - C_{\text{lask}})^2}{C_{\text{kem}} + C_0}} \quad (9.3)$$

,missä n = standardien lukumäärä, k = empiiristen korjaustekijöiden määrä, C_{kem} = analyytin todellinen pitoisuus, C_{lask} = kalibrintisuoralta ratkaistu analyytin pitoisuus ja C_0 = kalibrintisuoran ja pitoisuusakselin leikkauspiste.

Karakterististen piikkien ja adsorptioreunojen järjestyksen (liite 2) perusteella kokeiltiin mahdollisia lisäviritysilmiöitä korjaavia β -tekijöitä, kolmannen alkuaineen vaikutuksia kompensoivia γ -tekijöitä ja absorboivan alkuaineen suuria pitoisuusvaihteluita kompensoivia δ -tekijöitä. Standardien vähäisyyden perusteella empiirisiä regressioon

perustuvia korjaustekijöitä kuitenkin vältettiin ja vertailuun valittiin vain harvoja teoreettisesti perusteltuja ja selvästi toimivia korjauksia. K:n vertailuarvot on esitetty liitteessä 3.

9.9 APS-asetukset

Mittaamalla tiettyjen alkuaineiden fluoresenssin intensiteetit APS-menetelmä tunnistaa raaka-ainematriisin ja valitsee oikean, kyseiselle raaka-aineelle kalibroidun menetelmän. Näytematriisien alkuainekoostumuksista etsittiin eroavaisuuksia, joiden avulla määriteltiin APS-menetelmän tarvitsemat kanavat. Tunnistuksen mahdollistavat intensiteettirajat määriteltiin mittaamalla kaikki kalibrintinäytteet ohjelman käyttämillä kanavilla.

9.10 Monitorinäytteiden valinta

Kaikille kanaville määritettiin monitoristandardit, joilla kompensoidaan laitteen antaman vasteen pitkän aikavälin muutoksia. Monitorinäytteiden pitoisuudet pyrittiin valitsemaan suuremmiksi kuin kalibrointialueiden ylin pitoisuus. Tässä vaiheessa uusia monitorinäytteitä ei kuitenkaan teetetty, vaan kalibrointialueiden todennäköistä laajentamista silmälläpitäen käytettiin laboratoriossa olemassa olevia lasistandardeja ja puristettuja nappeja. Monitorinäytteiden pitoisuudet on esitetty liitteessä 4.

9.11 Semikvantitatiiviset XRF-mittaukset

Liutusjäännökset mitattiin spektrometrin semikvantitatiivisella IQ+ -ohjelmalla. Alkuaineiden suhteellisia pitoisuuksia arvioitiin ainoastaan hyvin suurpiirteisesti tarkastelemalla spektrejä silmämääräisesti.

9.12 Validointi

9.12.1 Johdanto

Menetelmän validoinnilla eli laadunvarmistuksella tarkoitetaan menetelmältä vaaditun suorituskyvyn määrittelemistä ja se huomioon ottaen menetelmän soveltuvuuden ja suorituskyvyn arvioimista.⁴² Validoinnissa määritellään menetelmään sisältyvät

virhelähteet ja niistä aiheutuva analyysin kokonaisepävarmuus. Validoinnin tavoitteena on varmistaa, että menetelmä tuottaa oikeita tuloksia.

Validointia ei voida käsitellä täysin erillisenä kokonaisuutena, koska tyypillisesti valtaosa validoinnissa käytetystä tiedosta kerätään menetelmän kehitysvaiheessa. Validoinnin piiriin katsotaan kuuluvaksi myös menetelmän huolellinen dokumentointi sekä laadunvalvonnan ja menetelmäohjeiden laatiminen.

Tässä työssä suoritettu validointi ei käsittele näytteenotosta aiheutuvaa virhettä, vaan arvioi ainoastaan laboratorioon saapuneen näytteen käsittelyyn ja analysoimiseen liittyviä tekijöitä. Koska ulkopuolisia vertailuarvoja on saatavilla rajoitetusti eikä varmennettuja vertailumateriaaleja ole käytettävissä, kyseessä on pääasiassa laboratorion sisäinen validointimenettely. Validoinnissa noudatettiin EURACHEM-työryhmän esittämiä käytäntöjä.^{42, 139} Suuren aineiston tilastollista käsittelyä varten laadittiin Microsoft Excel VBA -ohjelma.¹⁴⁰

9.12.2 Erilliset virhelähteet

Virheen etenemistä arvioitiin laatimalla syy-seurauskaavio. Näytteen valmistamisesta ja mittalaitteesta aiheutuvaa hajontaa verrattiin mittaamalla kymmenen rinnakkaista näytettä ja yksittäinen näyte kymmenen kertaa. Näytteen valmistuksesta aiheutuva hajonta ratkaistiin virheen etenemislain avulla (yhtälö 9.4)

$$s_{\text{inst+prep}} = \sqrt{s_{\text{inst}}^2 + s_{\text{prep}}^2} \quad (9.4)$$

,missä s_{inst} = mittalaitteesta aiheutuva hajonta ja s_{prep} = näytteen valmistuksesta aiheutuva hajonta.

9.12.3 Kokonaismittausepävarmuuden määrittäminen

XRF-menetelmän kokonaismittausepävarmuutta arvioitiin approksimoimalla virhe kalibrintidatan hajonnan perusteella (yhtälö 9.5). Kalibrintisuorien molemmin puolin piirrettiin ~95 %:n luottamusväliä ($\mu \pm 2u$) kuvaava alue. Suorasovituksen hyvyttä arvioitiin laskemalla korrelaatiokerroin R^2 (yhtälö 9.6).

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} \quad (9.5)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [R_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2}} \quad S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2$$

,missä $u(c_0)$ = kokonaisvirhe pitoisuudella c_0 , c_j = kalibrointistandardin j pitoisuus, \bar{c} = kalibrointistandardien pitoisuuksien keskiarvo, S = jäännöshajonta, B_1 = kalibrointisuoran kulmakerroin, n = kalibrointistandardien lukumäärä, p = mittausten lukumäärä ja R_j = kalibrointistandardin j korjattu intensiteetti.

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{reg}}{SS_{reg} + SS_{mod}} \quad (9.6)$$

$$SS_{reg} = \sum_{j=1}^n [B_1 (c_j - c_{j,lask})]^2 \quad SS_{mod} = \sum_{j=1}^n [B_1 (c_j - \bar{c})]^2$$

,missä R^2 = korrelaatiokerroin, SS_{reg} = intensiteetin jäännösten neliöiden summa, SS_{mod} = intensiteetin ja sen keskiarvon erotusten neliöiden summa, n = kalibrointistandardien lukumäärä, c_j = kalibrointistandardin j pitoisuus, B_1 = kalibrointisuoran kulmakerroin, $c_{j,lask}$ = kalibrointistandardin j kalibrointisuoralta ratkaistu pitoisuus ja \bar{c} = kalibrointistandardien pitoisuuksien keskiarvo.

Kokonaismittausepävarmuuden avulla laskettiin suhteellinen keskihajonta RSD ja sen keskiarvo koko kalibrointivälillä (yhtälö 9.7).

$$RSD = \frac{u(c)}{c} \cdot 100 \% \quad (9.7)$$

$$\overline{RSD} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n \frac{u(c_j)}{c_j} \cdot 100 \% \quad c_j = c_{min} + \frac{j-1}{n-1} (c_{max} - c_{min})$$

,missä \overline{RSD} = suhteellisen keskihajonnan keskiarvo kalibrointivälillä, $n = 10$, u = pitoisuuden c_j kokonaisvirhe, c_{min} = kalibrointivälin alin pitoisuus ja c_{max} = kalibrointivälin ylin pitoisuus.

9.12.4 Systemaattisen virheen määrittäminen

Analyysin antamien tulosten oikeellisuutta arvioitiin mittaamalla kustakin raaka-aineerästä yksi näyte, jota ei käytetty kalibroinneissa. Tuloksia verrattiin Boliden Harjavalta Oy:n tekemiin määrittäisiin. Kalibrointidatan oikeellisuutta arvioitiin vertaamalla ICP-OES-tuloksia muutaman alkuaineen osalta tehtyihin kauppa-analyysiin.

9.12.5 Määrittämissrajat ja lineaariset alueet

Vaikka ekstrapolaatio ei ole suositeltavaa ja erityisesti XRF-tekniikassa kalibrointialueiden lineaarisuus on hyvin rajallinen, menetelmän lineaarinen alue ts. suurin sallittu ekstrapolaatio kalibrointisuoralla rajattiin kuitenkin pääkomponenteille ± 20 %:ksi ja sivu- tai hivenkomponenteille ± 50 %:ksi kalibrointialueen koosta. Ekstrapolaatio sallittiin kalibrointien tulevaa laajentamista silmälläpitäen ja ekstrapolaatio mahdollisti menetelmän suorituskyvyn kattavamman arvioimisen saatavilla olevien validointinäytteiden avulla. Pääkomponenttien ekstrapolaatioalue on suhteellisesti pienempi absoluuttisen ekstrapolaation rajoittamiseksi. Määrittämissrajat määriteltiin lineaarisen alueen alarajoina hyväksyttävää kuitenkaan arvoja alle $2 \times u(0)$.

9.12.6 Toteamissrajat

XRF-analyysin toteamissrajat voidaan ratkaista taustan mittausajan ja intensiteetin avulla. Tässä työssä raportoitiin vain SuperQ-ohjelman laskemat toteamissrajat ~ 95 %:n luottamusvälillä. (yhtälö 9.8). Jos taustan mittaus ei ole käytössä, ohjelma approksimoi toteamissrajan yhtälön 10.9 avulla. Laskut perustuvat standardeihin, joilla on pienin analyttipitoisuus.

$$LLD = \frac{n}{0,1 \cdot S} \sqrt{\frac{1000 \cdot R_b}{t_b}} \quad (9.8)$$

,missä LLD = toteamissraja, n = luottamusvälin määrittävä kerroin (yleensä n = 2 $\sim 95,4$ % tai n = 3 $\sim 99,7$ %), S = menetelmän herkkyys (kcps/%), R_b = taustan intensiteetti ja t_b = taustan mittausaika.

$$LLD = \frac{n\sqrt{2}}{0,1 \cdot S} \sqrt{\frac{\sum F_{b_i} \cdot r_{b_i} + \sum L_j \cdot r_{net_i}}{t_b}} \quad (9.9)$$

,missä $\sum L_j \cdot r_{net_i}$ = taustaa kuvaava termi ja $\sum F_{b_i} \cdot r_{b_i}$ = spektraalihäiriöt huomioiva termi.

10 TULOKSET

10.1 Liutustulokset

10.1.1 Liutukset hiekkahauteessa

Hiekkahauteessa liutettujen raaka-aineiden F, G ja H kuningasvesiliuotuksissa mittapulloihin jäi liukenematonta alkuainerikkiä. Osassa kirkkaan keltaisista rikkijäämistä oli myös havaittavissa muuta tummaa jäännöstä. Raaka-aineet J, K ja L liukenivat hiekkahauteessa vaivattomasti, mutta suurimmassa osassa näytteistä jäi kuitenkin pieni määrä mustaa liukenematonta ainesta.

10.1.2 Mikroaaltouuniliuotukset

Koska monet raaka-aineet liukenivat heikosti hiekkahauteella, otettiin käyttöön mikroaaltouunit. Lähes kaikissa mikroaaltouuniliuotuksissa jäi merkittävästi liukenematonta vaaleaa tai harmaata silikaattisaostumaa. Raaka-aineen I näytteiden jäännökset olivat mustia.

10.2 ICP-OES ja rikkianalyysien tulokset

ICP-OES- ja rikkianalyyseissä saadut tulokset on esitetty liitteessä 5 ja ICP-OES-tulosten ja kaupinta-analyysien regressiovertailukuvaajat liitteessä 6. Hiekkahauteella ja mikroaaltouunissa tehtyjä liuotuksia vertailtiin rinnakkaisnäytteiden suhteellisten erojen avulla (yhtälö 10.1). Taulukossa 10.1 on esitetty pitoisuusalueet ja rinnakkaisnäytteiden suhteellisten erojen keskiarvot. Liitteessä 7 on esitetty kaikkien rinnakkaisnäytteiden suhteelliset erot pitoisuuden funktiona. Mikroaaltoliuotuksissa määritetyissä haposokeissa havaittiin fosforipitoisuuksia, joilla oli 4 – 8 mg kg⁻¹ vaikutus kiintoainepitoisuuksiin. Muiden analyyttien pitoisuudet olivat merkityksettömiä.

$$\frac{|C_1 - C_2|}{\bar{C}} \times 100 \% \quad (10.1)$$

,missä C_1 ja C_2 = rinnakkaisnäytteiden pitoisuudet ja \bar{C} = rinnakkaisnäytteiden pitoisuuksien keskiarvo.

Taulukko 10.1 Rinnakkaisnäytteiden välinen ero ICP-OES-analyyseissä

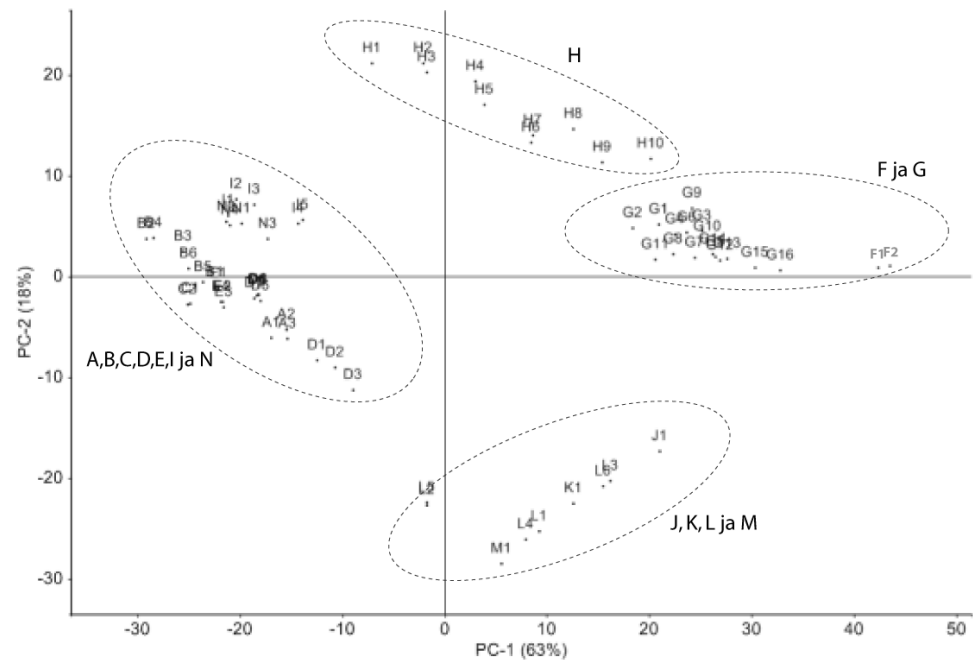
Alkuaine	Liuotukset hiekkahauteessa ^a		Mikroaaltoliuotukset ^b	
	Pitoisuusalue (mg/l)	Rinnakkaisnäytteiden erojen keskiarvo (%)	Pitoisuusalue (mg/l)	Rinnakkaisnäytteiden erojen keskiarvo (%)
Ni	210 - 3500	1,7	180 - 810	0,9
Cu	0,19 - 2000	3,4	0,60 - 640	1,1
Fe	8,0 - 710	10,2	9,3 - 2200	1,1
Zn	0,0035 - 100	15,4	0,18 - 35	3,2
Mg	1,3 - 80	20,3	1,2 - 230	3,3
As	0,034 - 63	22,9	0,030 - 64	5,3
Ca	3,3 - 59	23,6	6,8 - 67	4,0
Co	0,65 - 46	2,9	0,071 - 93	1,7
Al	0,054 - 44	17,5	0,071 - 180	3,6
Na	6,0 - 34	23,2	8,5 - 77	5,2
K	0,30 - 4,5	26,9	0,23 - 30	5,4
Si	0,83 - 3,1	22,6	1,4 - 17	21,3
Se	0,20 - 2,9	28,1	0,039 - 2,5	6,4
P	0,018 - 2,7	15,9	0,057 - 16	3,3
Pb	0,049 - 2,3	10,9	0,017 - 0,39	17,5
Cr	0,0078 - 0,95	40,9	0,15 - 9,5	3,8
Mo	0,006 - 0,91	22,7	0,027 - 7,2	3,8
Mn	0,029 - 0,7	2,0	0,054 - 40	1,9
Cd	-	-	0,57 - 3,6	2,2

^a Raaka-aineet F, G, H, J, K ja L

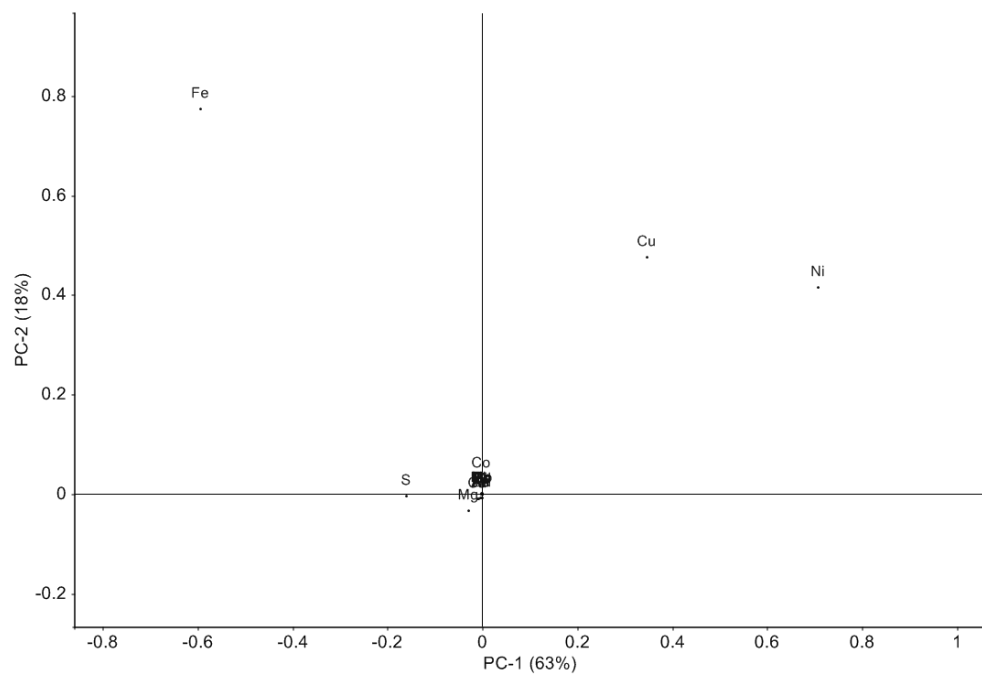
^b Raaka-aineet A-E sekä I, M ja N

10.3 Pääkomponenttianalyysin tulokset

Pääkomponenttianalyysissa (kuvat 10.1 ja 10.2) raaka-aineet erottuivat neljään ryhmään. Pääkomponentteina erottuivat Fe, Ni, Cu ja S.



Kuva 10.1 Raaka-ainenäytteiden ryhmittäminen pääkomponenttianalysissä.



Kuva 10.2 Alkuaineiden ryhmittäminen pääkomponenttianalysissä.

10.4 Semikvantitatiivisten XRF-mittausten tulokset

Liuotusjäännöksille tehtyjen semikvantitatiivisten ajojen spektrejä tarkasteltiin silmämääräisesti. Piikkien kokojen perusteella arvioitiin hyvin suurpiirteisesti alkuaineiden suhteelliset määrät: SiO > Mg > Fe > Ca, Ni, > S, Cl, Al, Cr, Na, K.

10.5 XRF-kalibrointien tulokset

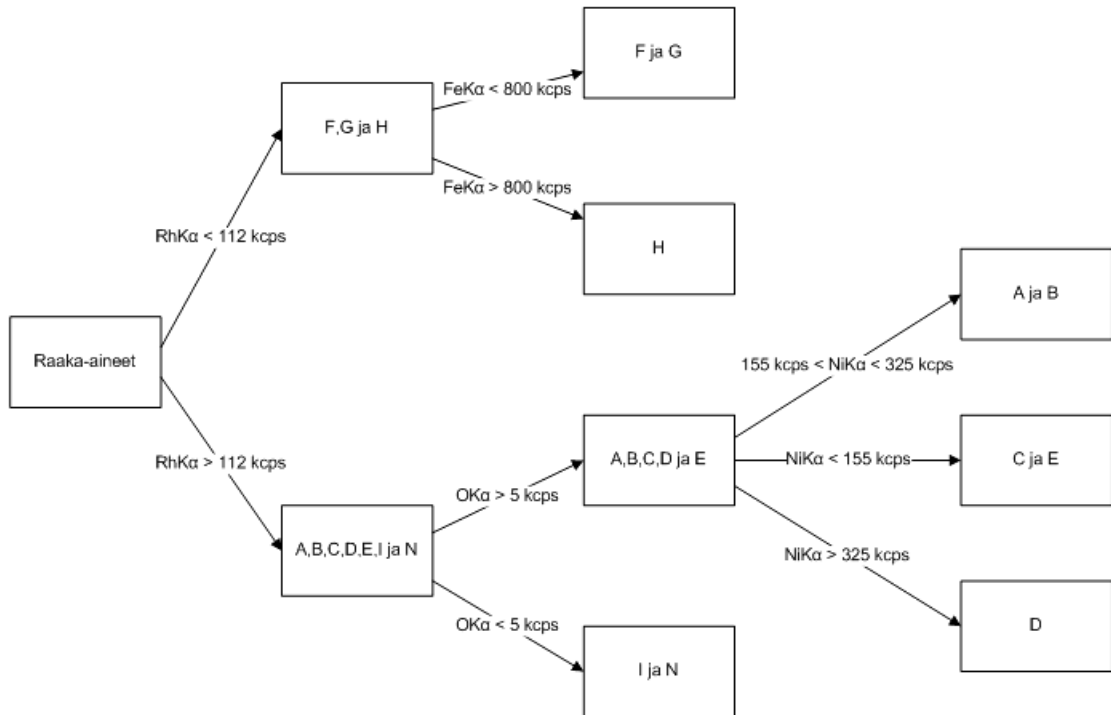
Alustavien XRF-mittauksien perusteella raaka-aineet jaettiin kuuteen eri menetelmään (taulukko 10.2). Menetelmäkohtaiset asetukset: kanavat sekä piikin ja taustan mittaussijat ovat liitteessä 8.

Taulukko 10.2 Raaka-aineiden jako eri XRF-menetelmiin

Kalibrointi	Raaka-aineet
1	F ja G
2	H
3	A ja B
4	C ja E
5	D
6	I ja N

10.6 APS-menetelmä

Automaattiseen matriisiin tunnistusmenetelmään valittiin neljä kanavaa. Eri matriisit jaettiin kahteen ryhmään mittaamalla näytteestä siroavan röntgenputken anodimateriaaliin $K\alpha$ -säteilyn intensiteetti, joka on likimäärin verrannollinen näytematriisin atomien keskimääräiseen järjestyslukuun. Raskaammat raaka-aineet F ja G sekä H eroteltiin niiden rautapitoisuuden perusteella. Kevyemmät raaka-aineet jaettiin kahteen ryhmään mittaamalla hapen intensiteetti. Toisen ryhmän erotteluun edelleen kolmeen ryhmään käytettiin nikkelistä saatuja intensiteettejä. Kuvassa 10.3 on kaavio edellä kuvatusta APS-toiminnosta.



Kuva 10.3 APS-menetelmän toimintaperiaate.

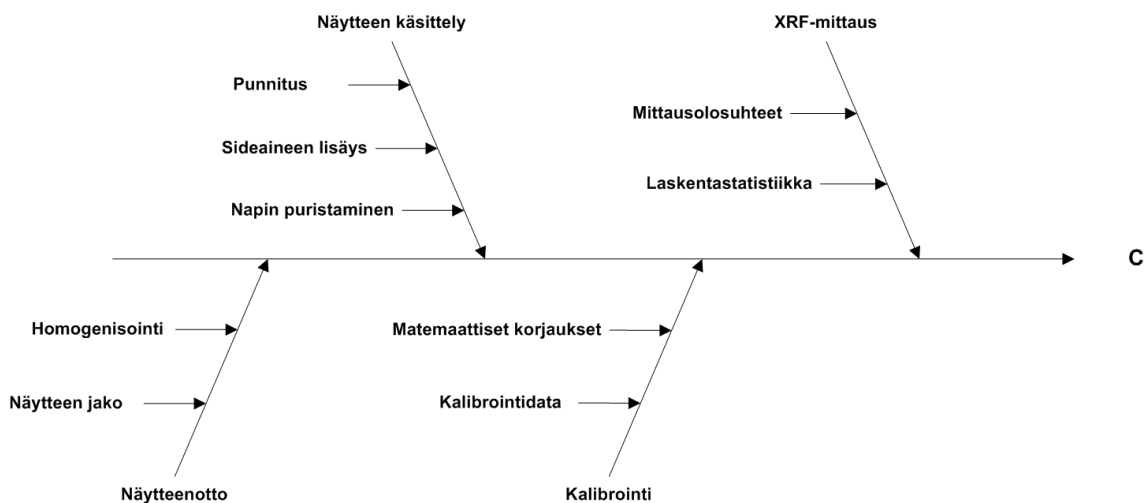
11 VALIDOINTI

11.1 Menetelmän tavoitteet

Menetelmän tavoitteena on nikkelifaaka-aineiden epäpuhtauksien ja koostumuksen määrittäminen rutiininomaisesti riittävällä tarkkuudella, missä riittävällä tarkkuudella tarkoitetaan vertailukelpoisuutta laboratoriossa käytössä oleviin muihin menetelmiin ottaen huomioon menetelmän kustannukset ja nopeus.

11.2 Erilliset virhelähteet

XRF-analyysissä virhettä aiheuttaa näytteenotto, näytteen käsittely, kalibrointi sekä mittaustapahtuma. Kuvassa 11.1 on esitetty erilliset virhelähteet syyseurauskaaviossa.



Kuva 11.1 Erilliset virhelähteet XRF-analyysissä.

11.3 Näytteenotosta aiheutuva satunnaisvirhe

Tässä työssä näytteenotosta aiheutuvaa virhettä ei ole arvioitu, vaan on käsitelty ainoastaan virhetekijöitä laboratorion sisällä. On kuitenkin huomion arvoista, että näytteenotto on tavallisesti huomattavin virhelähde kemiallisessa analyysissä ja tässä yhteydessä, raaka-aine-erien suurien volyymien vuoksi edustavan näytteen kokoaminen on haastavaa. Laboratorioon saapuneiden 200 - 300 g näytepussien sisältö oletettiin homogeenisiksi ja 20 g suuruisen alinäytteen ottamisen virhe merkityksettömäksi. Näin ollen rinnakkaisnäytteiden välisen hajonnan katsottiin johtuvan ainoastaan näytteenkäsittelystä, ja että näytteenjakolaitteen käyttö olisi ainoastaan lisännyt tarpeettomasti käsittelyvaiheita.

11.4 Mittauksesta aiheutuva satunnaisvirhe

XRF-mittaustapahtuman virhe koostuu laskentastatistisesta hajonnasta, mittausolosuhteiden muuttumisesta sekä laitteen osien kulumisesta.¹³ Nykyaikaisella spektrometrilla mittausolosuhteiden ja osien aiheuttama hajonta lyhyellä aikavälillä on hyvin pieni (0.05 - 0.1 %).^{5 s. 238.} Pitkän aikavälin (>1 vrk) muutoksia on kompensoitava mittaamalla monitorinäytteitä.¹⁴¹

Laskentastatistiseen hajontaan vaikuttaa eniten primäärisäteilyn intensiteetti, joka on verrannollinen generaattorin tuottamaan virtaan.¹² Mitatun röntgensäteilyn jakauma noudattaa Poissonin jakaumaa, joka pulssimäärän kasvaessa lähestyy normaalijakaumaa.

Tämän seurauksena pulssimäärän keskiarvon tarkkuus paranee pulssimäärän (c) funktiona ja intensiteetin (cps) tarkkuus paranee mittausajan funktiona (yhtälö 11.1). Jos mittausaika valitaan riittävän pitkäksi, statistiikan aiheuttama virhe saavuttaa miniminsä. Mikäli piikki-taustasuhde on riittävän suuri ja mittausaika on asetettu riittävän pitkäksi, mittaustapahtuman virhe on yleensä aina pienin virhelähde.⁴³

$$s[c] = \sqrt{N} \quad \text{ja} \quad s[\text{cps}] = \sqrt{\frac{I}{T}} \quad (11.1)$$

,missä s = keskihajonta, I = intensiteetti ja T = mittausaika

11.5 Näytteenkäsittelystä aiheutuva satunnaisvirhe

Näytteenkäsittelyssä virhettä aiheuttavat näytteen punnitus, sideaineen lisäys ja näytteen puristaminen napiksi. Taulukossa 11.2 on kymmenen rinnakkaisen ja kymmenen toistomittauksen hajonnat sekä näistä ratkaistu, näytteenkäsittelystä aiheutuva suhteellinen hajonta kolmen merkitsevän numeron tarkkuudella.

Liitteeseen 9 on koottu kaikkien kalibrointien tunnusluvut: kalibrointisuorien regressioparametrit, lineaariset alueet, toteamis- ja määrittäysrajat sekä kalibrointipisteiden hajonnan avulla ratkaistu mittausepävarmuus ~95 %:n luottamusvälillä kalibrointialueiden keskellä sekä ala- ja yläpäissä. Kalibrointisuorat on esitetty liitteessä 10. Taulukossa 11.1 on esitetty kalibrointien keskimääräiset keskihajonnat ja kalibrointialueiden keskipitoisuudet.

11.6 Systemaattinen virhe

Liitteessä 11 on esitetty validointinäytteiden analyysitulokset ja vertailuarvot. Vihreällä merkityt tulokset poikkeavat vertailuarvoista alle kaksi ja keltaisella alle neljä keskihajontaa. Punaisella merkityt tulokset poikkeavat enemmän.

Taulukko 11.2 Toisto- ja rinnakkaismittauksien sekä näytteen valmistuksen hajonta

Alkuaine	Rinnakkaismittaukset		Toistomittaukset		Näytteen valmistus
	C (%)	RSD (%)	C (%)	RSD (%)	RSD (%)
Na	0,187	2,47	0,183	1,58	1,90
Mg	0,0651	1,10	0,0661	0,604	0,915
Al	0,0205	16,4	0,0209	0,763	16,4
Si	0,0980	1,86	0,102	0,492	1,79
P	0,0153	1,43	0,0151	0,824	1,16
S	11,2	1,16	11,1	0,224	1,14
K	0,00707	2,47	0,00700	1,425	2,02
Ca	0,138	0,386	0,139	0,182	0,340
Cr	0,00140	12,8	0,00160	4,42	12,0
Mn	0,00107	8,68	0,00107	10,2	
Fe	30,5	0,242	30,5	0,0936	0,223
Co	1,23	0,240	1,23	0,125	0,205
Ni	38,7	0,177	38,7	0,0403	0,173
Cu	16,4	0,239	16,3	0,0650	0,230
Zn	0,00787	2,57	0,00793	3,39	
As	0,0308	1,30	0,0305	1,44	
Se	0,0180	0,936	0,0179	0,375	0,857
Mo	0,0109	0,736	0,0109	1,09	
Pb	0,0198	1,47	0,0199	0,762	1,25

12 JOHTOPÄÄTÖKSET

12.1 Kalibrointidatan tuottaminen

Raaka-aineiden kuningasvesiliuotuksissa ei saavutettu totaaliliuotuksia. Yksittäisistä liuotusjäännöksistä mitattujen semikvantitatiivisten XRF-mittausten ja fluoriboorihapon avulla tehtyjen totaaliliuotusten perusteella liukenematon aines oli pääsääntöisesti magnesiumsilikaattia. XRF-mittauksessa havaittiin magnesiumin piin ja hapen lisäksi liukenematonta Fe sekä vähemmän Ni, Ca, S, Cl, Al, Cr, Na ja K. Totaaliliuotustulosten perusteella mukaan lukeutui suhteellisesti merkittäviäkin liuotushäviöitä.

Väkevät, voimakkaan vihreät liuokset saattoivat olla kolloidisia, jolloin liuokset eivät välttämättä täydellisesti läpäisseet suodatinpaperia ja toisaalta liuoksessa suspensiossa oleva kiintoainne saattoi vaikuttaa ICP-OES-analyysin tulokseen.

Mikroaaltoliuotus antoi huomattavasti toistettavampia tuloksia kuin hiekkahauteella tehdyt liuotukset. Rinnakaistulosten suhteellinen hajonta oli hiekkahauteella tehtyihin liuotuksiin verrattuna alkuaineesta riippuen 10 - 20 prosenttiyksikköä pienempää. Mikroaaltouunissa reaktio-olosuhteet hallittiin paremmin ja liuotusreaktio eteni

pidemmälle korkean paineen ja lämpötilan takia. Sen sijaan hiekkahauteella astiat olivat avoimet, reaktion etenemistä seurattiin silmämääräisesti, liuotusaika vaihteli näytteiden välillä huomattavasti ja reaktiolämpötila riippui astian sijainnista hauteessa.

Fe, Ni, Co ja Cu osalta kalibroidatan tuottamiseen käytettyjen menetelmien ja kauppa-analyysien välillä havaittiin hyvä vastaavuus. ICP-OES- ja kauppa-analyysien regressiovertailussa saatiin lineaarisia suoria, kulmakertoimet olivat lähellä yhtä ja leikkauspisteet eivät poikenneet merkittävästi nolasta. Ainoastaan magnesiumin tulosten vertailussa saatu kulmakerroin oli noin 1,6 eli säännönmukaisesti n. 40 % magnesiumista oli sitoutunut liukenemattomaan silikaattisaostumaan.

Mikroaaltoliuotuksissa happosokeissa havaittu fosfori oli todennäköisesti peräisin teknisen laadun tyyppihaposta. Kontaminaation suhteellinen vaikutus oli merkittävä kalibroinneissa 1, 4 ja 5. Etenkin kalibroinnissa 5 suurin osa standardien todellisista pitoisuuksista on aivan toteamisrajalla. Absoluuttinen virhe oli kuitenkin vähäinen, eikä korjaavia toimenpiteitä tehty.

12.2 XRF-menetelmät

12.2.1 Näytteen valmistaminen

Raaka-aineet J, K, L ja M sisälsivät kosteutta tai vapaata rikkihappoa, minkä seurauksena sideaineen lisäyksessä lopputulos oli myllyn pinnoille tarttuva tahna, joka ei soveltunut kestävien XRF-nappien valmistamiseen. XRF-laitteeseen ei haluttu myöskään laittaa kosteutta tai vapaata happoa sisältäviä näytteitä, koska vakuumissa ja korkea-energisen säteilyn kuumentuessa näytteen, komponentteja saattaa kaasuuntua, nappi voi hajota tai kuivuessaan pölyntyä liaten XRF-laitteen vakavin seurauksin.

Jauhatuksen yhteydessä osasta kosteista näytteistä pelkistyi kuparia myllyn osien pinnoille. Kuparin poistaminen mekaanisesti yhdellä hiekkajauhatuksella ei onnistunut, vaan myllyn täydelliseen puhdistamiseen tarvittiin jopa kymmeniä hiekkajauhatuksia. Muiden raaka-aineiden kohdalla mylly oli helppo puhdistaa, ja niistä valmistettiin poikkeuksetta korkealaatuisia nappeja.

12.2.2 Kalibroinnit

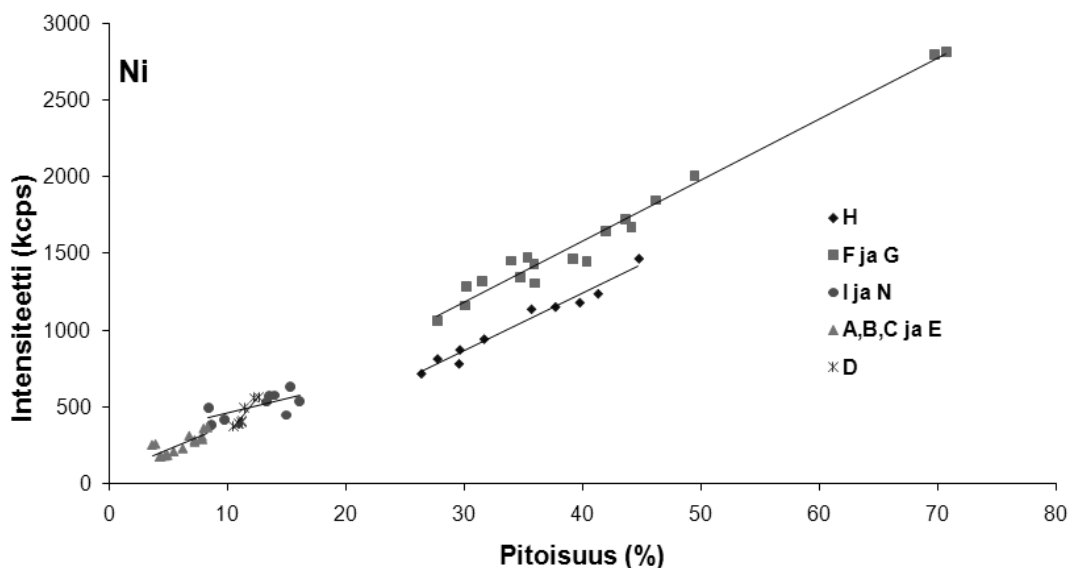
Raaka-aineiden jaottelu erillisiin XRF-menetelmiin noudatti pääpiirteittäin pääkomponenttianalyyseissä erottuneita ryhmittymiä, mutta yksi ryhmä jaettiin edelleen pienempiin ryhmiin. Kuvassa 12.1 on eri raaka-aineiden muodostamat suorat alustavissa nikkelikalibroinneissa. Myös raudan ja alumiinin suhteen muodostui selkeästi erillisiä suorja. Hiven- (<0,2 %) ja sivukomponenttien (0,2 - 1 %) suhteen erottuminen ei ollut yhtä selkeää.

XRF-menetelmissä kalibrointisuorat olivat pääsääntöisesti nousevia ja lineaarisia (liite 10). Ainoastaan kalibroinnissa 6 arseenin kalibrointisuora oli laskeva. Syyksi paljastui epäonnistunut $PbL\alpha$ -viivan aiheuttaman spektraalihäiriön korjaus. Valtaosa mitatuista intensiteeteistä oli useissa kalibrointistandardeissa peräisin lyijystä. Kalibrointisuora voitiin korjata nousevaksi käyttämällä intensiteetin sijaan $AsK\alpha/PbL\beta$ -viivojen intensiteettien suhdetta (liite 12). Tarkempi kalibrointi edellyttää kuitenkin matriisikorjauskertoimen käyttämistä, kanava-asetuksien uudelleen arvioimista ja menetelmän uudelleen kalibrointia.

Menetelmissä 3 - 6 kalibrointistandardien lukumäärä jäi alle kymmeneen ja muutamien alkuaineiden pitoisuudet vaihtelivat varsin vähän, minkä seurauksena kalibroinnin lineaarinen alue jäi lyhyeksi, kalibrointisuoran sovitus oli epävarmaa ja mittauksen toistettavuuden määrittäminen kalibrointipisteiden jäännösten avulla epätarkkaa. Joissain tapauksissa ainoa tapa sovittaa kalibrointisuora oli pakottaa se kulkemaan nollan kautta. Lisäksi useimmista raaka-aineista oli vain 2 - 4 näytettä, minkä perusteella kunkin raaka-aineen todelliset koostumusvaihtelut eivät ole hyvin edustettuina kalibroinneissa. Piin kalibrointi ei onnistunut, koska se ei liennut riittävästi kuningasveteen.

12.2.3 APS-menetelmä

APS-menetelmällä onnistuttiin erottelemaan kaikki kalibroinnissa käytettävät näytteet eri menetelmiin, mutta raaka-aineiden A - D erotteluun käytettävä nikkeli-intensiteetti sallii varsin pieniä vaihteluita raaka-aineiden nikkeli-pitoisuuksissa, ja on todennäköistä, että raaka-aineiden nikkeli-pitoisuudet voivat vaihdella sallittujen rajojen ulkopuolella.



Kuva 12.1 Raaka-aineiden muodostamat suorat alustavassa Ni-kalibroinnissa.

12.2.4 Toistettavuus

XRF-kalibroinneissa saavutettiin pääkomponenteilla kahta poikkeusta (S ja Mg) lukuun ottamatta alle 5 % suhteellinen hajonta. Sivukomponenteilla \overline{RSD} -arvot (taulukko 11.1) olivat pääsääntöisesti alle 10 %, hivenkomponenteista 77 %:lla alle 20 % ja 59 %:lla alle 10 %. Menetelmässä 1 havaittiin kuitenkin muita suurempaa hajontaa hivenaineiden osalta. Säännöllisesti suurin hajonta kaikissa kalibroinneissa havaittiin fosforilla ja kromilla (9,4 – 77 %).

Näytteenvalmistuksesta aiheutuvaa alkuainekohtaista hajontaa voidaan selittää eri alkuaineiden epätasaisella jakautumisella näytteessä hiukkaskoon ja erikokoisten hiukkasten mineraalikoostumuksen mukaan. Napin puristamisvoimakkuudella voi lisäksi olla vaikutusta erikokoisten partikkelien jakautumiseen napissa.

Erillisten virhelähteiden tarkastelussa mittalaitteesta ja näytteenvalmistuksesta aiheutuvat hajonnat olivat kolmea poikkeusta (Al, Cr ja Mn) lukuun ottamatta alle 3 % ja pääkomponenteille rikkiä lukuun ottamatta alle 0,3 %. Mn-, Zn-, As- ja Mo-tuloksissa havaittiin suurempaa hajontaa toistomittauksissa kuin rinnakkaismäärittelyissä, eikä näin ollen näytteen käsittelystä aiheutuvaa hajontaa pystytty ratkaisemaan virheen etenemislain avulla. Tuloksista voidaan kuitenkin todeta,

että näiden alkuaineiden kohdalla hajontaa voidaan mahdollisesti parantaa mittausaikaa pidentämällä tai kanava-asetuksia muuttamalla.

Korkein napin valmistamisesta aiheutuva hajonta havaittiin alumiinilla. Hajonta aiheutui pääsääntöisesti kahdesta rinnakkaisnäytteestä, joihin on todennäköisesti napin puristamisen yhteydessä tarttunut alumiinikupista irronnutta ainesta. Poistamalla nämä kaksi näytettä tarkastelusta hajonta putosi 16,4:stä 4,8 %:iin.

Näytteen käsittelyn ja mittalaitteen aiheuttaman suhteellisen pienen hajonnan perusteella kalibrointi aiheutti eniten hajontaa. XRF-analyysissä kalibroinnin aiheuttamaan hajontaan vaikuttaa kalibrointidata sekä näytematriisi ja sitä kompensoivat matemaattiset matriisikorjaustekijät. Liuotuksissa havaitun hajonnan ja XRF-kalibrointisuorien hajonnan perusteella kalibrointidata oli tässä työssä merkittävä virhetekijä. Korjaustekijöillä on luultavasti vähäisempi vaikutus satunnaisvirheisiin. Korjaustekijöiden tarkoitus on kompensoida matriisivaikutuksia, mutta väärin käytettyinä ne tyypillisesti johtavat merkittäviin systemaattisiin virheisiin.

12.2.5 Menetelmän antamien tulosten oikeellisuus

Ulkopuolisesta laboratoriossa saaduista vertailuarvoista 37 % oli kahden keskihajonnan sisällä ja 16 % neljän keskihajonnan sisällä saaduista tuloksista. Lopuissa 47 %:ssa erot olivat suurempia ja tulosten ilmoitustarkkuuden perusteella näistä vain hyvin harva (~1 %) oli varmuudella vertailukelpoisia.

Magnesiumille saatiin toistuvasti merkittäviä, useita prosenttiyksiköitä pienempiä, tuloksia, jotka saantoina ilmaistuna saattoivat olla jopa alle 50 % vertailuarvoista. Semikvantitatiivisiin analyysihin verrattuna Mg-saannot olivat vielä pienempiä. Vastaavasti nikkelituloksissa tulokset olivat pääsääntöisesti noin prosenttiyksikön vertailuarvoja pienempiä.

On huomattava, että kuutta menetelmää, jotka käsittivät yhteensä 116 kalibrointisuoraa, arvioitiin ainoastaan kymmenen validointinäytteen perusteella, yksittäisiä menetelmiä testattiin vain yhdellä tai kahdella näytteellä ja vertailuarvoja oli vain osalle määritettävistä alkuaineista. Raaka-aineelle A ja alkuaineille K, P ja Mo ei ollut semikvantitatiivisia tuloksia lukuun ottamatta saatavilla lainkaan vertailuaineistoa.

13 JATKOTOIMENPITEET

13.1 Kalibrointialueiden laajentaminen

Kalibrointiäytteiden määrää kasvattamalla voidaan parantaa kalibrointien edustavuutta ja pienentää menetelmien mittausepävarmuutta. Kalibrointiäytteiden määrää voidaan tarvittaessa kasvattaa sekoittamalla olemassa olevia näyte-eriä keskenään. Koska liukenematta jäänyt magnesiumsilikaatti sisälsi suhteellisesti merkittäviä analyyttipitoisuuksia, on todennäköistä, että kalibrointidatan tuottaminen totaaliliuotusmenetelmällä vähentäisi havaittuja systemaattisia virheitä. Kalibrointidatan laatua voitaisiin parantaa myös määrittämällä alkuaineet erikseen oikeaa pitoisuusaluetta painottaen kalibroidulla ICP-OES-menetelmällä.

Tulosten hajontaa voidaan myös pienentää määrittämällä useampia rinnakkaisnäytteitä, poissulkemalla epävarmat tulokset ja, jos mahdollista, valitsemalla kalibrointipisteet tasaisin välein kalibrointialueelta. Lisäksi alkuaineille, joiden kalibroinnit eivät ole matriisiriippuvaisia voidaan yhdistelemällä eri raaka-aineiden standardeja kehittää kattava yksittäinen yleispätevä kalibrointi, jota käytettäessä matriisin tunnistusmenetelmää ei välttämättä tarvittaisi.

Kuningasveden sisältämä vetykloridi esti kloorin määrittämisen liuotetuista raaka-ainenäytteistä. Kloori voidaan kuitenkin kalibroida erikseen standardinlisäysmenetelmällä 5 % saakka lisäämällä XRF-nappeihin natriumkloridia.

13.2 Validointi

Tässä työssä tehtiin toisto- ja rinnakkaismittaustutkimus ainoastaan yhdellä menetelmällä ja raaka-aineella. Tekemällä vastaava tutkimus useammalla näytteellä ja kaikilla menetelmillä sekä raaka-aineilla mahdollistaisi menetelmien suorituskyvyn ja tärkeimpien virhelähteiden paremman arvioimisen. Näin saataisiin tarkempi kuva hajonnasta eri analyyttipitoisuuksilla ja nähtäisiin mahdollinen matriisikoostumuksen vaihtelun vaikutus satunnaisvirheisiin. Samassa yhteydessä voisi selvittää, miten punnituksen korvaaminen nopeammalla ja helpommin automatisoitavalla, tilavuuteen perustuvalla annostelulla vaikuttaa näytteenkäsittelystä aiheutuvaan virheeseen.

Laadunvalvontaan tarvitaan vertailumenetelmä, jolla voidaan suorittaa laboratorion sisäinen menetelmien välinen validointi ja tarvittaessa varmistaa toimenpiderajan ylittävä tulos. Raaka-aineille A ja D kokeiltu mikroaaltoliuotus fluoriboorihappo, vetykloridi ja typpihappo seoksella (5 ml + 5 ml + 5 ml) osoittautui toimivaksi totaali-liuotusmenetelmäksi. Fluoriboorihapon käyttö fluorivetyhapon sijaan mahdollistaa liuosten välittömän analysoinnin ICP-OES:lla liuottamatta spektrometrin lasiosia. Menetelmien väliseen vertailuun tarvitaan vähintään kuusi näytettä kattaen mahdollisimman hyvin kaikkien analyyttien kalibrointialueet. Laajalla pitoisuusalueella tapahtuva menetelmien välinen vertailu voidaan suorittaa regressioanalyysin avulla.

Puuttuvat toteamisrajat eli kalibrointien kvalitatiivinen suorituskyky voidaan tarvittaessa määrittää lisäämällä halutun alkuaineen määrittämiseen taustan mittaus ja dokumentoida SuperQ-ohjelmiston laskemat taustan intensiteettiin perustuvat toteamisrajat. Taustan mittauksen lisääminen pidentää kuitenkin menetelmien kokonaismittausaikaa.

13.3 XRF-näytteen käsittely

Menetelmien toimivuuden varmistamiseksi on huolehdittava, että näytteen esikäsittelytoimenpiteet vastaavat kalibroinnissa käytetyille näytteille tehtyjä valmistusvaiheita toistettavasti. Esimerkiksi joidenkin heterogeenisten raaka-aineiden kohdalla homogeenisen näytteen valmistaminen voi edellyttää sulattamista korkeassa lämpötilassa.

Mikäli kertonäytteet poikkeavat merkittävästi tässä työssä käytetyistä kalibrointinäytteistä eikä vastaavaa esikäsittelyä voida laboratoriossa suorittaa, voi tulla kyseeseen menetelmän kalibroiminen uudestaan kertonäytteillä tai raaka-aineen analysoiminen toisella menetelmällä.

13.4 Menetelmän käyttöönotto

Menetelmien tehokas käyttö edellyttää että, jokaiselle alkuaineelle määritellään raportointitapa, ilmoitus- ja toimenpiderajat sekä mittaustulosten varmistamiseen käytettävä menetelmä. Lisäksi jokaiseen menetelmään tarvitaan laadunvalvontaa varten

seurantaohjelma ja seurantanäytteitä. Toistaiseksi monitoristandardeina käytettävät puristetut napit voidaan korvattava kestävämmillä sulate- tai seosmetallinapeilla.

14 YHTEENVETO

Tässä työssä luotiin kuusi XRF-menetelmää nikkelifraaka-aineiden koostumuksen ja epäpuhtauksien määrittämiseen. Lisäksi luotiin matriisin tunnistusmenetelmä, joka valitsee analysoitavalle raaka-aineelle automaattisesti oikean menetelmän. Osa raaka-aineista jouduttiin jättämään pois kalibroinneista, koska ne eivät sellaisenaan soveltuneet mitattaviksi XRF:llä.

Menetelmien kalibroidata tuotettiin kuningasvesiliuotuksella ja ICP-OES-menetelmällä. Osassa liuotuksista jäi huomattaviakin määriä liukenematonta ainesta, mikä todettiin magnesiumsilikaatiksi. Magnesiumin huonosta saannosta huolimatta muille vertailussa mukana olleille alkuaineille saatiin kauppa-analyyseihin verrattavia tuloksia.

XRF-menetelmien toistettavuutta testattiin toisto- ja rinnakkaismittaustutkimuksen avulla. Tuloksien avulla saatiin arvioitua näytteen käsittelyn ja mittaustapahtuman osuus virheeseen. Näytteenkäsittely aiheutti, muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta, mittaustapahtumaan verrattuna selvästi enemmän hajontaa.

Menetelmien kokonaisvirheet arvioitiin kalibrintisuorasovituksen ja kalibrintipisteiden jäännösten avulla. Kalibroidatalla oli kaikkein merkittävin vaikutus kokonaisvirheeseen. Suhteellinen hajonta oli kuitenkin pääkomponenteilla pääsääntöisesti alle 5 % ja hiven- sekä sivukomponenteilla alle 10 %.

Menetelmien antamien tulosten oikeellisuutta pyrittiin selvittämään mittaamalla ulkopuolisessa laboratoriossa analysoituja näytteitä. Vain noin puolet saaduista tuloksista oli vertailukelpoisia. Validoinnin varsinaisen tavoitteen saavuttaminen eli vertailukelpoisuuden selvittäminen muiden laboratoriossa olevien menetelmien kanssa edellyttää jatkotutkimuksia.

Useista raaka-aineista oli mukana vain muutamia näytteitä, mistä syystä raaka-aineiden todelliset koostumusvaihtelut ovat huonosti edustettuina kalibroinneissa ja samalla kalibrintistandardien vähyys heikentää kalibrointien luotettavuutta.

Menetelmiä tarvitsee ensisijaisesti kehittää kasvattamalla kalibrintistandardien määrä ja parantamalla kalibrointidatan laatua. Koska työssä tehdyt mikroaaltouuniliuotukset todettiin hiekkahauteella avonaisissa astioissa tehtyjä liuotuksia huomattavasti toistettavammiksi, ICP-menetelmällä määritettyjen pitoisuuksien hajontaa voidaan huomattavasti pienentää liuottamalla kaikki XRF-kalibrintinäytteet jatkossa mikroaaltouunissa. Raaka-ainematriiseille suositeltava liuotushapposeos sisältää fluorivety- tai fluoriboorihappoa, jotta raaka-aineiden sisältämät silikaatit saadaan hajotettua ja voidaan saavuttaa totaaliliuotus. Käyttämällä ”Pro-Analysis”-laatuisia happoja vältytään merkittävilta kontaminaatioilta.

Optimaalisissa raaka-aineiden XRF-menetelmissä voisi eri alkuaineilla olla yhdellä raaka-aineella tehtyjä kalibrointeja, useammasta raaka-aineista valituista standardeista koottuja kattavia yhteiskalibrointeja sekä standardinlisäysmenetelmällä kalibroituja alkuaineita.

15 KIRJALLISUUSVIITTEET

1. J. P. Willis and A. R. Duncan, *Understanding XRF Spectrometry Volume 1: Basic concepts and instrumentation*, PANalytical B.V., Hollanti, 2008.
2. V. Zaitsev, T. Makarova, A. Barkov, A. Bakhtiarov and L. Moskvina, X-ray fluorescent analysis of complex ores and related conversion products in an automated quality control system, *Inorg. Mater.* **2008**, *44*, 1559-1566.
3. M. Schmeling and R. Van Grieken, *Sample Preparation for X-Ray Spectrometry*. Kirjassa: R. Van Grieken and A. Markowicz. (toim.), *Handbook of X-ray Spectrometry*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 2002, ss. 933-976.
4. J. Injuk, R. Van Grieken, A. Blank, L. Eksperiandova and V. Buhrke, *Specimen Preparation*. Kirjassa: B. Beckhoff, B. Kanngiefer, N. Langhoff, R. Wedell and H. Wolff. (toim.), *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer-Verlag, Berliini, Saksa, 2006, ss. 411-432.
5. R. Jenkins, R. W. Gould and D. Gedcke, *Quantitative X-ray Spectrometry*, 2. PAINOS, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1995.

6. W. H. Bragg and W. L. Bragg, Reflection of X-rays by Crystal, *Proc. Phys. Soc. (London) A*. **1913**, 88, 428.
7. H. R. Verma, Atomic and nuclear analytical methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and ion-beam spectroscopic techniques, PAINOS, Springer-Verlag, Berliini, Saksa, 2007.
8. E. P. Bertin, *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*, 2. PAINOS, Plenum Press, New York, USA, 1975.
9. H. G. J. Moseley, The High Frequency Spectra of the Elements, *Phil. Mag.* **1913**, 26, 1024.
10. R. Jenkins, R. Manne, R. Robin and C. Senemaud, Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis. VIII. Nomenclature system for x-ray spectroscopy. (Recommendation 1991). *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 735-46.
11. P. Brouwer, *Theory of XRF: Getting Acquainted With The Principles*, 2.. PAINOS, PANaltical B.V., Almelo, Hollanti, 2006.
12. A. Visapää, *Röntgenfluoresenssispektrometria*. Kirjassa: P. Kivalo (toim.), *Röntgen- ja fotoelektronispektrometria II*, Gummerus, Jyväskylä, 1982, ss. 13 - 247.
13. Philips Analytical, Tutorware: Basic XRF Spectrometry CD-ROM, .
14. T. G. Dzubay, B. V. Jarrett and J. M. Jaklevic, Background reduction in x-ray fluorescence spectra using polarization, *Nucl. Instrum. Methods.* **1974**, 115, 297-299.
15. J. A. Helsen and A. Kuczumov, *Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence*. Kirjassa: R. Van Grieken and A. Markowicz. (toim.), *Handboof of X-ray Spectrometry*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 2002, ss. 1016.
16. A. T. Ellis, *Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis Using X-ray Tube Excitation*. Kirjassa: R. Van Grieken and A. Markowicz. (toim.), *Handbook of X-ray Spectrometry*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 2002, ss. 1016-199-238.
17. S. Piorek, *Radioiostope-Excited X-ray Fluorescence Analysis*. Kirjassa: R. Van Grieken and A. Markowicz. (toim.), *Handbook of X-ray Spectrometry*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 2002, ss. 433-500.
18. V. Arkadiev, W. Knupfer and N. Langhoff, *X-ray Tubes*. Kirjassa: B. Beckhoff, B. Kanngieffer, N. Langhoff, R. Wedell and H. Wolff. (toim.), *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*, Springer-Verlag, Berliini, Saksa, 2006, ss. 36-53.
19. T. Cechak and J. Leonhardt, *Radioisotope Sources*. Kirjassa: B. Beckhoff, B. Kanngieffer, N. Langhoff, R. Wedell and H. Wolff. (toim.), *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*, Springer-Verlag, Berliini, Saksa, 2006, ss. 54-65.

20. N. Kawahara and T. Shoji, *Wavelength-Dispersive XRF and a Comparison with EDS*. Kirjassa: B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell and H. Wolff. (toim.), *Handbook of Practical X-ray Fluorescence*, Springer-Verlag, Berliini, Saksa, 2006, ss. 285-301.
21. C. E. Feather and J. P. Willis, A simple method for background and matrix correction of spectral peaks in trace element determination by X-ray fluorescence spectrometry, *X-Ray Spectrom.* **1976**, *5*, 41-48.
22. B. A. R. Vrebos, *Compensation Methods*. Kirjassa: B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell and H. Wolff. (toim.), *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*, Springer-Verlag, Berliini, Saksa, 2006, ss. 358-369.
23. J. P. Willis and A. R. Duncan, *Understanding XRF Spectrometry Volume 2: Quantitative analysis and special sample preparation and presentation methods*, PANalytical B.V., Hollanti, 2008.
24. L. S. Birks, *X-ray Spectrochemical Analysis*, 2. Painos, Wiley-Interscience, New York, USA, 1969.
25. R. M. Rousseau, Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis—A tutorial, *Spectrochim. Acta, Part B.* **2006**, *61*, 759-777.
26. J. Sherman, The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures, *Spectrochim. Acta.* **1955**, *7*, 283.
27. T. Shiraiwa and N. Fujino, Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1966**, *5*, 54-67.
28. G. R. Lachance and R. J. Traill, Practical solution to the matrix problem in x-ray analysis. *Can. Spectrosc.* **1966**, *11*, 43-8.
29. F. Claisse and M. Quintin, Generalization of the Lachance-Traill method for the correction of the matrix effect in X-ray fluorescence analysis, *Can. Spectrosc.* **1967**, *12*, 129.
30. J. W. Criss and L. S. Birks, Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters, *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 1080-1086.
31. W. K. de Jongh, X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix corrections. Stainless steel, *X-Ray Spectrom.* **1973**, *2*, 151-158.
32. R. M. Rousseau, Fundamental Algorithm Between Concentration and Intensity in XRF Analysis, *X-Ray Spectrom.* **1984**, *13*, 115-120.
33. N. Broll and R. Tertian, Quantitative x-ray fluorescence analysis by use of fundamental influence coefficients, *X-Ray Spectrom.* **1983**, *12*, 30-37.

34. R. M. Rousseau and J. A. Boivin, The fundamental algorithm: a natural extension of the Sherman equation. Part I: theory, *Rigaku J.* **1998**, *15*, 13-28.
35. J. P. Willis and G. R. Lachance, Comparison between some common influence coefficient algorithms, *X-Ray Spectrom.* **2004**, *33*, 181-188.
36. G. R. Lachance, Demystification of Algorithms and Influence Coefficients in Quantitative XRF Analysis, *Adv. X-ray Anal.* **1999**, *41*, 718-731.
37. R. M. Rousseau, Concept of the influence coefficient, *Rigaku J.* **2001**, *18*, 8-21.
38. K. -E Mauser, *Standardless Methods*. Kirjassa: B. Beckhoff, B. Kanngiefer, N. Langhoff, R. Wedell and H. Wolff. (toim.), *Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis*, Springer-Verlag, Berliini, Saksa, 2006, ss. 384-393.
39. L. A. Currie, Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995), *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1699.
40. R. M. Rousseau, Detection Limit and Estimate of Uncertainty of Analytical XRF Results, *Rigaku J.* **2001**, *18*, 33-47.
41. H. J. Kopineck and P. Schmitt, Zur Anwendung der Röntgenfluoreszenz-Spektralanalyse in der Eisenhüttenindustrie, *Arch. f. Eisenhüttenwesen.* **1961**, *32*, 19-29.
42. EURACHEM/CITAC, Guide CG 4 – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, www.eurachem.com/QUAM2000-1.pdf, (12.1.2011).
43. N. W. Bower and G. Valentine, Critical comparison of sample preparation methods for major and trace element determinations using X-ray fluorescence, *X-Ray Spectrom.* **1986**, *15*, 73-78.
44. N. W. Bower, Optimization of Precision and Accuracy in X-Ray Fluorescence Analysis of Silicate Rocks, *Appl. Spectrosc.* **July/August 1985**, *39*, 697-703(7).
45. A. B. Blank and L. P. Eksperiandova, Specimen preparation in x-ray fluorescence analysis of materials and natural objects, *X-Ray Spectrom.* **1998**, *27*, 147-160.
46. B. Holynska, Sampling and sample preparation in EDXRS, *X-Ray Spectrom.* **1993**, *22*, 192-198.
47. P. Gy, *Sampling of Particulate Materials, Theory and Practice*, 2. Painos, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Hollanti, 1982.
48. K. Tögel, *Preparation Technique for X-ray Spectrometry*. Kirjassa: E.A.W. Müller (toim.), *Handbuch der Zerstörungsfreie Materialprüfung*, R. Oldenburg, München, Saksa, 1961, s. U152.

49. J. Eastell and J. P. Willis, A Low Dilution Fusion Technique for the Analysis of Geological Samples 1 — Method and Trace Element Analysis, *X-Ray Spectrom.* **1990**, *19*, 3-14.
50. A. A. Markovicz and R. E. Van Grieken, *Handbook of X-Ray Spectrometry*, 2. Painos, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 2002, ss. 407-432.
51. W. Stankiewicz, A. Fudal and M. Wójtowicz, The surface geometrical structure effect in x-ray fluorescence analysis of metallic samples, *X-Ray Spectrom.* **1983**, *12*, 92-96.
52. N. G. West, G. L. Hendry and N. T. Bailey, The analysis of slags from primary and secondary copper smelting processes by X-ray fluorescence, *X-Ray Spectrom.* **1974**, *3*, 78-87.
53. R. O. Müller, *Spectrochemical Analysis by X-ray fluorescence*, Plenum Press, New York, USA, 1972.
54. H. M. Lüschof and H. U. Steil, Zur Röntgenspektralanalyse von Zinn-Blei-Antimon-Legierungen, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **1969**, *245*, 304-311.
55. M. Bassin, The Importance of Sample Preparation as Part of Laboratory Workflow Automation Solutions, Conf. Proc. CETAS 2011, 8th Int. Workshop on Progress in Analytical Chemistry & Materials Characterisation in the Steel and Metal Industries, Luxemburg, 17.-19.5.2011, ss. 271-277.
56. H. L. Baker, XRF's Role in the Production of Magnesium Metal By the Magnethermic Method, *Adv. X-ray Anal.* **2001**, *44*, 398-404.
57. A. G. Coedo, M. T. Dorado, C. J. Rivero and I. G. Cobo, X-ray fluorescence analysis of ferroalloys: development of methods for the preparation of test and calibration samples, *Analyst.* **1994**, *119*, 421-426.
58. R. F. Stoops and K. H. McKee, Sampling Errors in the X-Ray Fluorescent Determination of Titanium in a High Temperature Alloy, *Anal. Chem.* **1961**, *33*, 589-592.
59. V. D. Kurochkin, L. P. Kravchenko, L. N. Kuz'menko and L. A. Tsurpal, Structural Effects in Determining Silicon Concentration in Al - Si Alloys by X-Ray Fluorescence and Mass Spectrometry, *Powder Metall. Met. Ceram.* **2005**, *44*, 191-195.
60. C. L. Fillmore, A. C. Eckert and J. V. Scholle, Determination of Antimony, Tin, and Arsenic in Antimonial Lead Alloys by X-Ray Fluorescence, *Appl. Spectrosc.* **1969**, *23*, 502-507.
61. T. J. Cullen, Briquetted Copper Alloy Drillings as a Sample for X-Ray Spectroscopy, *Anal. Chem.* **1961**, *33*, 1342-1344.

62. S. J. Goldstein and L. D. Silvis, A Non-destructive X-ray Fluorescence Method for Analysis of Metal Alloy Wire Samples, *Adv. X-ray Anal.* **2002**, *45*, 457-462.
63. G. R. Fonda, Effect of Particle Size upon Intensity in x-Ray Spectroscopic Analysis, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 123-127.
64. R. M. Agrawal and S. K. Kapoor, Heterogeneity effects and the reliability of X-ray fluorescence analytical results: Study on Al₂O₃ matrix with calcium, yttrium, gadolinium and thorium as probe elements, *X-Ray Spectrom.* **1989**, *18*, 151-155.
65. R. M. Agrawal and S. K. Kapoor, Effect of some important sample parameters on the X-ray fluorescence determination of impurities in pure materials: Determination of Ca, Y, Gd and Th in uranium, *X-Ray Spectrom.* **1987**, *16*, 81-85.
66. A. G. Coedo, T. Dorado, I. Padilla and F. J. Alguacil, X-ray fluorescence determination of major and minor elements in ferrotitanium, ferroniobium and ferrovandium from compressed pellets and fusion beads, *X-Ray Spectrom.* **2002**, *31*, 424-431.
67. Y. Shibata, J. Suyama, M. Kitano and T. Nakamura, X-ray fluorescence analysis of Cr, As, Se, Cd, Hg, and Pb in soil using pressed powder pellet and loose powder methods, *X-Ray Spectrom.* **2009**, *38*, 410-416.
68. Z. Mzyk, I. Baranowska and J. Mzyk, Research on grain size effect in XRF analysis of pelletized samples, *X-Ray Spectrom.* **2002**, *31*, 39-46.
69. R. K. W. Merkle, P. V. Sunder Raju and M. Loubser, XRF analysis of chromite-rich samples—another look at powder briquettes, *X-Ray Spectrom.* **2008**, *37*, 273-279.
70. F. Demir, G. Budak, E. Baydaş and Y. Şahin, Standard deviations of the error effects in preparing pellet samples for WDXRF spectroscopy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* **2006**, *243*, 423-428.
71. B. D. Wheeler, Analysis of Limestones and Dolomites by X-ray Fluorescence, *Rigaku J.* **1999**, *19*, 16-24.
72. V. J. Novosel-Radović and D. A. Maljković, Importance of sample grinding time in X-ray emission spectrometry, *X-Ray Spectrom.* **1987**, *16*, 211-215.
73. F. Feret, Routine analysis of iron ores by X-ray spectrometry, *X-Ray Spectrom.* **1982**, *37*, 349-357.
74. T. Eivindson and O. Mikkelsen, Problems by using pressed powder pellets for XRF analysis of ferrosilicon alloys, *Adv. X-ray Anal.* **2001**, *44*, 409.
75. V. V. Zagorodniy, Effect of technological characteristics of powder material on the fluorescence intensity of elemental analytical lines, *X-Ray Spectrom.* **2003**, *32*, 40-45.

76. N. I. Shevtsov, A. B. Blank, I. I. Mirenskaya and Ya A. Obukhovskii, A method of sample preparation for x-ray fluorescence analysis. *Zh. Anal. Khim.* **1985**, *40*, 1807-1809.
77. G. Ma and G. Li, Application of X-ray fluorescence spectrometry to the analysis of geochemical prospecting samples in China, *X-Ray Spectrom.* **1989**, *18*, 199-205.
78. C. van Zyl, Rapid preparation of robust pressed powder briquettes containing a styrene and wax mixture as binder, *X-Ray Spectrom.* **1982**, *11*, 29-31.
79. J. Anzelmo, A. Seyfarth and L. Arias, Approaching A Universal Sample Preparation Method for XRF Analysis of Powder Materials, *Adv. X-ray Anal.* **2001**, *44*, 368-373.
80. M. J. Adams and J. R. Allen, Quantitative X-ray fluorescence analysis of geological materials using partial least-squares regression, *Analyst.* **1998**, *123*, 537-541.
81. W. D. Wilhide and D. H. Ash, Analysis of Phosphate Ores and Related Raw Materials by X-ray Spectrometry, *J. Agric. Food Chem.* **1985**, *33*, 887-890.
82. C. M. Davis and G. R. Clark, X-Ray Spectrographic Analysis of Nickel-Containing Alloys with Varied Sample Forms, *Appl. Spectrosc.* **1958**, *12*, 123-126.
83. P. Wilson, M. Cooke, J. Cawley, L. Giles and M. West, Comparison of the determination of copper, nickel and zinc in contaminated soils by x-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma spectrometry, *X-Ray Spectrom.* **1995**, *24*, 103-108.
84. J. S. Watson, Fast, Simple Method of Powder Pellet Preparation for X-Ray Fluorescence Analysis, *X-Ray Spectrom.* **1996**, *25*, 173-174.
85. G. S. Lodha, K. J. S. Sawhney and V. M. Choubey, Determination of Y, Zr, Ba, La and Ce in granitic rocks using energy-dispersive X-ray fluorescence, *X-Ray Spectrom.* **1989**, *18*, 225-227.
86. W. I. Rose, T. J. Bornhorst and S. J. Sivonen, Rapid, high-quality major and trace element analysis of powdered rock by X-ray fluorescence spectrometry, *X-Ray Spectrom.* **1986**, *15*, 55-60.
87. F. Claisse, Overcoming the particle size effect in the internal standard method of X-ray fluorescence analysis, *Spectrochim. Acta Part B.* **1970**, *25*, 209.
88. F. Claisse and J. P. Willis, Glass Disks by Borate Fusions. Kirjassa: J. P. Willis and A. R. Duncan. (toim.), Understanding XRF Spectrometry Volume 2: Quantitative analysis and special sample preparation and presentation methods, PANalytical B.V., Almelo, Hollanti, 2008, ss. 19-1-19-29.
89. R. LeHouillier and S. Turmel, Bead homogeneity in the fusion technique for x-ray spectrochemical analysis, *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 734-736.

90. P. K. Harvey, D. M. Taylor, R. D. Hendry and F. Bancroft, An accurate fusion method for the analysis of rocks and chemically related materials by X-ray fluorescence spectrometry, *X-Ray Spectrom.* **1973**, 2, 33-44.
91. G. Jecko, G. Willay and A. Wittmann, Automated sample preparation for X-ray fluorescence, plasma emission and atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1987**, 326, 340-344.
92. K. Norrish and J. T. Hutton, An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1969**, 33, 431.
93. L. Vuchkova and J. Jordanov, Fusion method for preparation of refractory nickel based alloy powders for X-ray fluorescence spectrometry, *Analyst.* **2000**, 125, 1681-1685.
94. C. L. Luke, Trace Analysis of Metals by Borax Disk X-Ray Spectrometry. *Anal. Chem.* **1963**, 35, 1551-1552.
95. R. A. Couture, M. S. Smith and R. F. Dymek, X-ray fluorescence analysis of silicate rocks using fused glass discs and a side-window Rh source tube: accuracy, precision and reproducibility, *Chem. Geol.* **1993**, 110, 315.
96. K. Norrish and G. M. Thompson, XRS analysis of sulphides by fusion methods, *X-Ray Spectrom.* **1990**, 19, 67-71.
97. J. Spangenberg, L. Fontbote and E. Pernicka, X-Ray fluorescence analysis of base metal sulphide and iron-manganese oxide ore samples in fused glass disc, *X-Ray Spectrom.* **1994**, 23, 83-90.
98. D. N. Awwiller, Accurate determination of reduced sulfur and major elements by fused glass X-ray fluorescence analysis, *J. Sediment. Res.* **1994**, 64, 670-672.
99. I. L. Thomas and M. T. Haukka, XRF determination of trace and major elements using a single-fused disc, *Chem. Geol.* **1978**, 21, 39.
100. K. Ohls, Remarks on the sample preparation of oxidic materials for X-ray analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1977**, 286, 36-40.
101. C. O. Ingamells, Lithium metaborate flux in silicate analysis, *Anal. Chim. Acta.* **1970**, 52, 323.
102. L. G. Sear, The Fusion of Difficult Materials Including Chromite, Cassiterite and Reduced Sulphur, *X-Ray Spectrom.* **1997**, 26, 105-110.
103. T. J. Cullen, Addition of Sodium Fluoride to Potassium Pyrosulfate Fusions for X-Ray Spectrometric Analysis of Siliceous Samples. *Anal. Chem.* **1962**, 34, 862-862.

104. T. J. Cullen, Potassium Pyrosulfate Fusion Technique. Determination of Copper in Mattes and Slags by X-Ray Spectroscopy, *Anal. Chem.* **1960**, 32, 516-517.
105. J. Blanchette and F. Claisse, Fused Beads From Metal Drillings And Chips Example of Application to Tin-Lead Alloys, *Adv. X-ray Anal.* **2001**, 44, 405-408.
106. M. T. Haukka and I. L. Thomas, Total X-ray Fluorescence Analysis of Geological Samples Using a Low-dilution Lithium Metaborate Fusion Method. Matrix Corrections for Major Elements, *X-Ray Spectrom.* **1977**, 6, 204-211.
107. M. F. Gazulla, A. Barba, M. Orduña and M. Rodrigo, Bead-releasing agents used in the preparation of solid samples as beads for WD-XRF measurement, *X-Ray Spectrom.* **2008**, 37, 603-607.
108. S. S. Ramos, M. D. J. Cubillos, J. V. G. Adelantado and D. J. Y. Marco, Quantitative analysis of chromite ores using glass discs in moderate dilutions of lithium tetraborate by x-ray fluorescence spectrometry, *X-Ray Spectrom.* **2006**, 35, 243-248.
109. T. Hettipathirana, N. Grey and R. Naidu, Elimination of analytical error due to the use of catch weights with loss-eliminated alphas in X-ray fluorescence spectrometric analysis of limestone using borate fusions, *Spectrochim. Acta, Part B.* **2003**, 58, 85-95.
110. J. Malmqvist and R. Tegman, Boron Nitride Coated Ceramic Crucible With a Hole in the Bottom-a New Device Replacing Expensive Crucibles for the Preparation of Fusion Bead Samples for X-ray Fluorescence Analysis, *Anal. Commun.* **1997**, 34, 343-350.
111. D. F. Lupton, J. Merker and F. Schölz, The Correct Use of Platinum in the XRF Laboratory, *X-Ray Spectrom.* **1997**, 26, 132-140.
112. R. M. Rousseau, The Quest for a Fundamental Algorithm in X-Ray Fluorescence Analysis and Calibration, *Open Spectrosc. J.* **2009**, 3, 31-42.
113. W. K. de Jongh, The atomic number $Z=0$: Loss and gain on ignition in XRF analysis treated by the JN-equations, *X-Ray Spectrom.* **1979**, 8, 52-56.
114. G. Staats and S. Strieder, Validation of Sulphide-Bearing Certified Reference Samples by Primary Calibration as Applied to X-ray Fluorescence, *X-Ray Spectrom.* **1993**, 22, 132-137.
115. J. Malmqvist, Semi-low-dilution fusion technique for analysis of geological, environmental and production plant samples in ferrous and non-ferrous industries, *X-Ray Spectrom.* **1998**, 27, 183-197.
116. V. J. Novosel-Radović, D. A. Maljković and N. Nenadić, Melted Sample (Glass Disk) Ageing and its Usability for X-ray Emission Spectrometry, *X-Ray Spectrom.* **1984**, 13, 148-150.

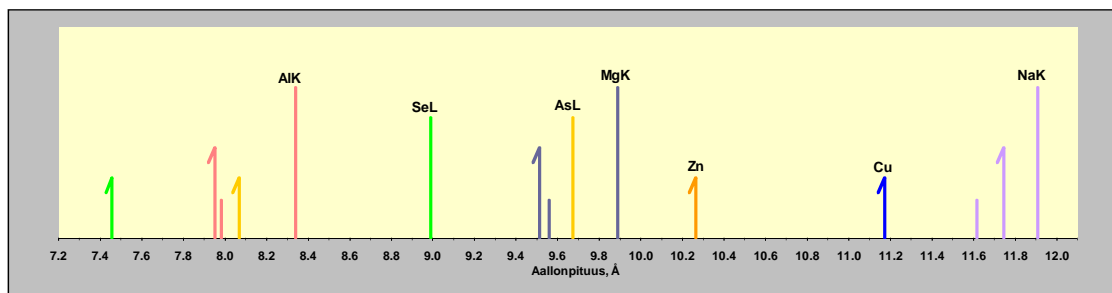
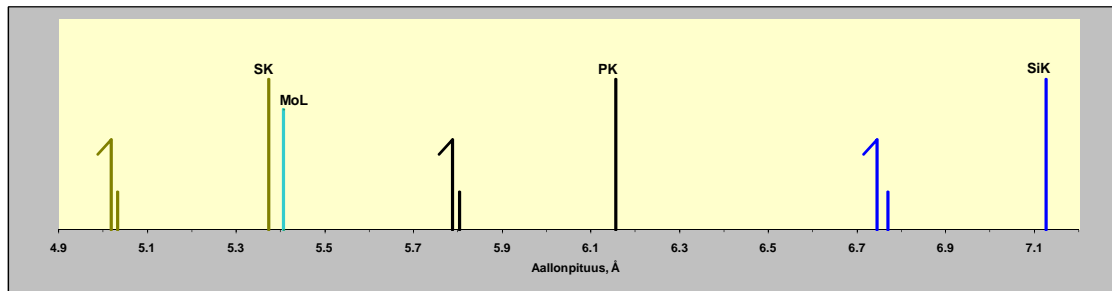
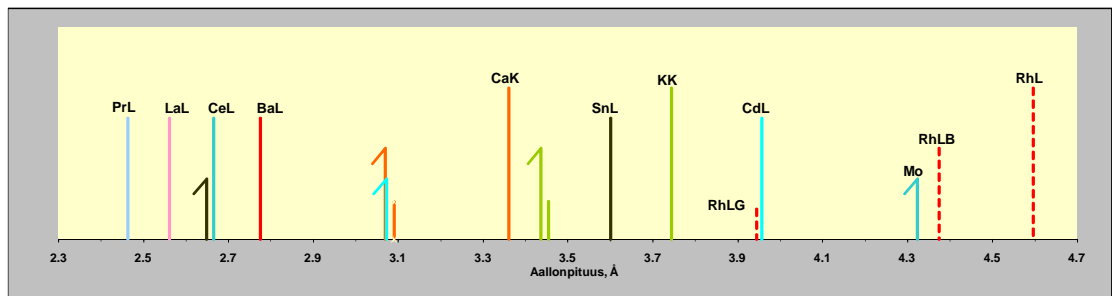
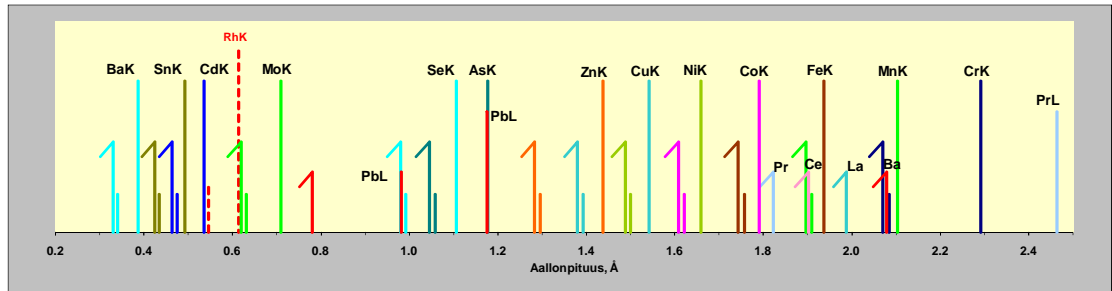
117. R. W. Le Maitre and M. T. Haukka, The effect of prolonged X-ray irradiation on lithium tetraborate glass discs as used in X.R.F. analyses, *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1973**, *37*, 708.
118. N. Cornejo, A. Afailal, F. García and M. Palacios, Determination of zinc in ammoniacal ore leaching solutions by X-ray fluorescence spectrometry using a radioactive source, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *350*, 122-126.
119. R. W. Jones and R. W. Ashley, X-Ray Fluorescence Analysis of Stainless Steel in Aqueous Solutions, *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 1629-1631.
120. S. Davies, Survey of Sample Support Films and Their Effect on Light Element Radiation, *X-Ray Spectrom.* **1997**, *26*, 111-114.
121. N. Zhang, T. Li, Z. Meng, C. Wang, L. Ke and Y. Feng, X-ray fluorescence spectrometry analysis for minerals with agarose gel for sample preparation, *Microchem. J.* **2009**, *91*, 59-62.
122. L. P. Eksperiandova, A. B. Blank and I. I. Fokina, X-Ray analysis of aqueous concentrates using organic glassy specimens, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, *361*, 287-288.
123. V. Leenanupan and P. Kewsuwan, X-Ray fluorescence analysis using the filter paper method for the determination of La, Pr and Nd in solution, *J. Radioanal. Nucl.* **1987**, *108*, 289-295.
124. K. Govindaraju and R. Montanari, Routine Performance of a Matrix-correction Free X-ray Fluorescence Spectrometric Method for Rock Analysis, *X-Ray Spectrom.* **1978**, *7*, 148-151.
125. F. H. Chung, A. J. Lentz and R. W. Scott, A Versatile Thin Film Method for Quantitative X-ray Emission Analysis, *X-Ray Spectrom.* **1974**, *3*, 172-175.
126. L. H. Cohen and D. K. Smith, Thin-specimen x-ray fluorescence analysis of major elements in silicate rocks, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1837-1840.
127. O. Gonzalez-Fernandez, E. Margui and I. Queralt, Multielemental analysis of dried residue from metal-bearing waters by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B.* **2009**, *64*, 184-190.
128. R. Van Grieken, Preconcentration methods for the analysis of water by x-ray spectrometric techniques, *Anal. Chim. Acta.* **1982**, *143*, 3-34.
129. S. Igarashi, A. Takahashi, Y. Ueki and H. Yamaguchi, Homogeneous liquid-liquid extraction followed by X-ray fluorescence spectrometry of a microdroplet on filter-paper for the simultaneous determination of small amounts of metals, *Analyst.* **2000**, *125*, 797-798.

130. K. Fenkart, E. Eng and U. Frey, Röntgenspektrometrische Elementbestimmung in Abwasser: Probenvorbereitung und Matrixkorrekturverfahren, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1978**, *293*, 364-369.
131. H. G. Pfeiffer and P. D. Zemaný, Trace Analysis by X-Ray Emission Spectrography, *Nature*. **1954**, *174*, 397.
132. J. L. Johnson and B. E. Nagel, Microanalysis on controlled spot test paper by X-ray fluorescence, *Microchim. Acta.* **1963**, *51*, 525-531.
133. J. Smits and R. Van Grieken, Optimization of a simple spotting procedure for x-ray fluorescence analysis of waters, *Anal. Chim. Acta.* **1977**, *88*, 97-107.
134. D. T. Carlton and J. C. Russ, Trace Level Water Analysis by Energy Dispersive X-ray Fluorescence, *X-Ray Spectrom.* **1976**, *5*, 172-174.
135. M. M. Ulrich and P. K. Hopke, Preconcentration for trace analysis. *Res. /Dev.* **1977**, *28*, 34-6, 38, 40.
136. J. Laursen, B. T. Vestergaard, N. Pind, K. Karlsen and H. C. Bruun Hansen, Rapid method for EDXRF analysis of clayey and sandy soil, *X-Ray Spectrom.* **2001**, *30*, 186-189.
137. T. Kyotani and M. Iwatsuki, Multi-element analysis of environmental samples by X-ray fluorescence spectrometry using a simple thin-layer sample preparation technique, *Analyst.* **1998**, *123*, 1813-1816.
138. CAMO Software AS, *THE UNSCRAMBLER*, 9.8, 2008.
139. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, <http://www.eurachem.org/guides/pdf/valid.pdf>, ((12.01.2011)).
140. Microsoft Corporation, *MICROSOFT OFFICE EXCEL 2003*, 2002.
141. R. M. Rousseau, Correction for long-term instrumental drift, *X-Ray Spectrom.* **2002**, *31*, 401-407.

XRF-menetelmien kanava-asetukset

Kanava	Viiva	Kide	Kollimaattori (μm)	Detektori	Suodatin	Jännite (kV)	Virta (mA)	Kulma ($^{\circ}2\theta$)	Taustan mittauskulmat ($^{\circ}2\theta$)	PHD	Häiritsevät viivat
Na6	KA	PX1	700	Kaasuvirtaus		32	125	27,7998	-2,3	40-60	MgKA,ZnLB1,ZnLA1,ZnLA2,CuLB1, CuLA1,CuLA2,NiLB1,NiLA1
Mg8	KA	PX1	300	Kaasuvirtaus		32	125	23,0056	3,5	42-64	
Al7	KA	PE 002-C	300	Kaasuvirtaus		32	125	14,4838	-6,9	39-63	
Si8	KA	PE 002-C	300	Kaasuvirtaus		32	125	10,90162	4,9	41-63	
P8	KA	Ge 111-C	300	Kaasuvirtaus		32	125	14,1063	-1,2	43-60	AsLA1,AsLA2,AsLB1
S9	KA	Ge 111-C	300	Kaasuvirtaus		32	125	11,07698	6,6	36-63	MoLA1,MoLA2
K6	KA	LiF 200	300	Kaasuvirtaus		32	125	13,66648	5,0	40-59	Cd
K7	KA	LiF 200	300	Kaasuvirtaus		32	125	13,66648	5,0	40-59	
Ca8	KA	LiF 200	300	Kaasuvirtaus		32	125	11,31166	-4,7	38-61	
Cr6	KA	LiF 200	300	Kaasuvirtaus		57	70	69,3612	1,3	43-59	
Mn9	KA	LiF 200	300	Duplex		57	70	62,969	4,3	15-65	CrKB1,CrKB3
Fe7	KA	LiF 200	300	Duplex	Al 750 μm	60	66	57,508	-2,8	15-66	
Co7	KA	LiF 220	300	Duplex		60	66	77,9156	3,3	14-64	FeKB1,FeKB3
Ni9	KA	LiF 220	150	Duplex		60	66	71,2196	-9,3	13-70	
Cu9	KA	LiF 220	150	Duplex		60	66	65,521	-3,6	13-64	NIKB1,NIKB3
Zn8	KA	LiF 220	700	Tuikide		60	66	60,5852	1,4	37-62	NIKB1,NIKB3,CuKB1,CuKB3
Se7	KA	LiF 200	300	Tuikide		60	66	31,8558	-0,8	40-58	
As7	KA	LiF 220	150	Tuikide		60	66	48,7846	1,7	37-62	PbLA1,PbLA2
As6	KB	LiF 200	300	Tuikide		60	66	30,4266	-0,9	39-59	BrKA
Pb5	LB2	LiF 220	150	Tuikide		60	66	40,3452	-0,9	40-59	SeKB1, SeKB3
Mo5	KA	LiF 200	300	Tuikide		60	66	20,275	1,4	40-59	

Alkuaineiden karakteristiset viivat ja absorptiorajat



K-arvojen vertailu XRF-kalibroinneissa

Menetelmä 1 (Raaka-aineet F ja G)

Korjaustekijät	Na (Ni)	Mg (Cu)	Al (Cu)	Si (Cu)	P (s)	S (Fe)	K (Fe)	Ca (Fe)	Cr (Fe)	Mn (Cu)	Fe (Ni)
Ei korjauksia	laskeva	0,00637	0,00366	0,02255	0,00133	0,0869	el	el	0,00068	0,00067	0,12081
Taustan korjaus	laskeva	0,00363	0,00363	0,02259	0,00108	0,08687	el	el	0,00071	0,00067	0,12077
Spektraalihäiriöiden korjaus	0,03216	0,00777	0,00366			0,07531	el	el	0,0007		
Taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,03283	0,01015	0,00433	0,023	0,00113	0,07529	el	el	0,00069	0,00055	0,10337
FP-korjaus	laskeva	0,00679	0,00431	0,02303	0,00097	0,07515	el	el	0,00071	0,0008	0,10334
FP- ja taustan korjaus	laskeva	0,00798	0,00426	0,02282	0,001	0,06335	el	el	0,00074	0,00117	
FP- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,02648	0,01015	0,00426	0,02282	0,001	0,06336	el	el	0,00067	0,00117	0,11261
FP-, taustan- ja spektraalihäiriön korjaus	0,02732	0,01015	0,00366	0,0285	0,00091	0,07677	el	el	0,00069	0,00057	0,1126
-korjaus	laskeva	0,00999	0,00366	0,0285	0,00091	0,07678	el	el	0,00072	0,00057	
- ja taustan korjaus	laskeva	0,00789	0,00366	0,0285	0,00091	0,06553	el	el	0,00072		
- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,02573	0,00789	0,00366	0,0285	0,00091	0,06553	el	el	0,00072		
-, taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,02667	0,0101	0,00366	0,0285	0,00091	0,02945	el	el	0,00066	0,00043	
							!0	Fe/!0			
							0,00647	0,05519			
Korjaustekijät											
Ei korjauksia	Co (Cu)	Ni (Cu)	Cu (s)	Zn (s)	As (Cu)	Se (Cu)	Mo (Fe)	Pb (Fe)			
Taustan korjaus	0,0243	0,27902	0,20596	el	0,01574	0,02462	0,00158	0,00253			
Spektraalihäiriöiden korjaus	0,02398	0,27866	0,20593	0,00394	0,01539	0,02465	0,00121	0,00251			
Taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,05188	0,05188	0,17832	0,0026			0,00131	0,00246			
FP-korjaus	0,0318	0,12081	0,17843	0,00232			0,00111	0,00238			
FP- ja taustan korjaus	0,03293	0,12089	0,09989	0,00517	0,0159	0,02419	0,00104	0,0023			
FP- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,02552	0,12089	0,09982	0,00383	0,0154	0,02428	0,00093	0,00235			
FP-, taustan- ja spektraalihäiriön korjaus	0,01852	0,06378	0,0885	0,00206			0,00109	0,00199			
-korjaus	0,02883	0,06378	0,08843	0,00264			0,00098	0,00215			
- ja taustan korjaus	0,02931	0,06375	0,07857	0,00525	0,01499	0,0241	0,00103	0,00227			
- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,01963	0,06375	0,07855	0,00381	0,01526	0,02419	0,00093	0,00234			
-, taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,01968	0,0737	0,0737	0,00261			0,00108	0,00196			
			0,07366	0,00258			0,00098	0,00214			
	Cu/SHK/ Cu	Cu/!K/ Cu			Cu/ Pb	Cu/ Mo					
	0,01638	0,04927			0,01474	0,0239					

Menetelmä 2 (Raaka-aine H)

	Na (Ni)	Mg (s)	Al (s)	Si (Cu)	P (s)	S (Ni)	K (Cu)	Ca (Cu)	Cr (Fe)	Mn (Cu)	Fe (Ni)
Korjaustekijät											
Ei korjauksia	0,029	0,01355	0,00997	0,03776	0,00775	0,3	0,0112	0,014	0,00302	el	0,15
Taustan korjaus	0,029	0,01023	0,00998	0,03763	0,00838	0,3	0,00098	0,013	0,00217	0,00109	0,15
Spektraalihäiriöiden korjaus	0,02608	0,00879			0,00775	0,32	0,0112	0,01006		el	
Taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,026	0,00954			0,00788	0,32	0,00098	0,00972		0,00089	
FP-korjaus	0,03	0,01366	0,00991	0,03623	0,00788	0,29	0,00076	0,013	0,00177	el	0,13
FP- ja taustan korjaus	0,029	0,00995	0,00992	0,03611	0,00849	0,29	0,0016	0,013	0,00156	0,00106	0,13
FP- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,027	0,00962			0,00788	0,31	0,00076	0,011		el	
FP-, taustan- ja spektraalihäiriön korjaus	0,027	0,00985	0,00653		0,00849	0,31	0,0016	0,012		0,0009	
-korjaus	0,029	0,01333	0,00653	0,03617	0,00751	0,29	0,00077	0,013	0,00189	el	0,12
- ja taustan korjaus	0,029	0,00988	0,00653	0,03605	0,00811	0,29	0,00114	0,013	0,00162	0,00108	0,12
- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,027	0,00963			0,00751	0,31	0,00077	0,011		el	
-, taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,027	0,00966			0,00811	0,31	0,00114	0,012		0,0009	
	shk/10			$\frac{Cu}{tk} / s$	$\frac{s}{Mo} / s$				$\frac{Fe}{tk}/shk/$	$\frac{Cu}{tk}/shk/$	$\frac{Ni}{N}$
	0,0333			0,03206	0,00431				0,00076	0,00085	0,11101
									$\frac{Fe}{tk}/$		0,00128
Korjaustekijät											
Ei korjauksia	0,05	0,15	0,38	0,00672	0,01039	0,00614	0,00508	0,00527			
Taustan korjaus	0,049	0,15	0,38	0,00475	0,00766	0,00629	0,00463	0,00488			
Spektraalihäiriöiden korjaus	0,047		0,15	0,00218			0,00521	0,00338			
Taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,047		0,15	0,00162			0,00476	0,00315			
FP-korjaus	0,05	0,13	0,15	0,00654	0,00457	0,00641	0,00265	0,00479			
FP- ja taustan korjaus	0,048	0,13	0,15	0,00463	0,00656	0,00649	0,00253	0,0048			
FP- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,043		0,16	0,00252			0,00272	0,00302			
FP-, taustan- ja spektraalihäiriön korjaus	0,043		0,16	0,00158			0,00266	0,00315			
-korjaus	0,042	0,15	0,12	0,00633	0,00424	0,00584	0,00346	0,00474			
- ja taustan korjaus	0,041	0,15	0,11844	0,00462	0,00653	0,00607	0,00211	0,00477			
- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,0367		0,12	0,00277			0,00343	0,00311			
-, taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,037		0,12	0,00164			0,00187	0,00312			
	$\frac{Cu}{Cu}$	$\frac{Fe}{tk} / As$				$\frac{s}{Mo}$					
	0,06229	0,10555				0,00491					

Menetelmä 3 (Raaka-aineet A ja B)

Korjaustekijät	Na (s)	Mg (Fe)	Al (Cu)	Si (Cu)	P (Cu)	S (s)	K (Fe)	Ca (Fe)	Cr (Fe)	Mn (Ni)	Fe (Ni)
Ei korjauksia	ei	0,10307	0,00672	ei	0,00263	0,11999	0,00704	0,10494	0,02301	0,00429	0,18476
Taustan korjaus	ei	0,10304	0,00671	ei	0,00207	0,12	0,00683	0,10549	0,02303	0,00469	0,18477
Spektraalihäiriöiden korjaus	0,0323	0,11871		ei		0,11383		0,05391	0,02435	0,00448	
Taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,02739	0,11868	0,00816	ei	0,00237	0,11383	0,00675	0,05419	0,02443	0,00493	
FP- korjaus	ei	0,10428	0,00814	ei	0,00194	0,12399	0,00661	0,11471	0,02339	0,00396	0,168
FP- ja taustan korjaus	ei	0,10422	0,00814	ei		0,12399		0,11514	0,0233	0,00446	0,16801
FP- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,03048	0,11984		ei		0,11655		0,04577	0,02213	0,00417	
FP-, taustan- ja spektraalihäiriön korjaus	0,02617	0,11979		ei		0,11656		0,0459	0,0221	0,0047	
-korjaus	ei	0,10846	0,00848	ei	0,00223	0,12192	0,00655	0,09913	0,02375	0,00287	0,0711
- ja taustan korjaus	ei	0,10838	0,00854	ei	0,00195	0,12193	0,00645	0,09974	0,02367	0,00365	0,07112
- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,03005	0,12121		ei		0,11145		0,03691	0,02017	0,00309	
-, taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,0262	0,12116		ei		0,1145		0,03699	0,0202	0,03678	
		s/tk/shk/ s			Cu/tk/ Mo/ s					Cu/ Co	
		0,06347			0,00118					0,00211	
Korjaustekijät											
Ei korjauksia	Co (Ni)	Ni (Cu)	Cu (s)	Zn (s)	AsKB (s)	AsKA (s)	Se (Cu)	Mo (Cu)	Pb (s)		
Taustan korjaus	0,01445	0,15611	0,01919	0,00282	0,0263	0,02763	0,00105	0,00017	0,00394		
Spektraalihäiriöiden korjaus	0,01455	0,15574	0,0191	0,00211	0,0259	0,02752	0,00055	0,00064	0,00359		
Taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,01561		0,01427	0,0043		0,02835		0,00019	0,00388		
FP- korjaus	0,01567		0,01409	0,00319		0,02824		0,00026	0,00379		
FP- ja taustan korjaus	0,01397		0,01384	0,00279		0,02446		0,00055	0,00388		
FP- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,014		0,01402	0,00194		0,02432		0,0007	0,00354		
FP-, taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,01505		0,01416	0,00384		0,02573		0,00052	0,00388		
-korjaus	0,01512		0,01401	0,00282		0,02553		0,00037	0,00376		
- ja taustan korjaus	0,01355	0,0304	0,00626	0,0021		0,01632	0,00117	0,00044	0,0033		
- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,01366	0,03049	0,00596	0,00312		0,01744	0,0006	0,00046	0,00349		
-, taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,01463		0,00669	0,00282		0,01804		0,00048	0,00353		
	0,01472		0,0064	0,00218		0,01805		0,00025	0,00372		
		s/tk/ Fe		s/tk/ Mo		s/tk/shk/ Pt					s/tk/shk/ Mo
		0,00279		0,00174		0,00759					0,00229

Menetelmä 4 (Raaka-aineet C ja E)

Korjaustekijät	Na (s)	Mg (s)	Al (cu)	Si (cu)	P (cu)	S (Fe)	K (s)	Ca (Ni)	Cr (Fe)	Mn (Ni)	Fe (Ni)
Ei korjauksia	ei	0,07168	0,06361	0,0313	0,00166	0,03355	0,00328	0,02984	0,00607	0,0018	ei
Taustan korjaus	ei	0,07162	0,06363	0,03129	0,00143	0,03356	0,00331	0,0298	0,00606	0,00176	ei
Spektraalihäiriöiden korjaus	0	0,06652				0,03357		0,03386	0,00667		
Taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0	0,06652				0,03357		0,03381	0,00669	0,00164	0,18283
FP-korjaus	ei	0,07942	0,06093	0,03044	0,00151	0,02981	0,00341	0,03121	0,00596	0,00177	0,12827
FP- ja taustan korjaus	ei	0,0793	0,06093	0,03043	0,00132	0,0298	0,00339	0,03114	0,00597		
FP- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0	0,07251				0,03441		0,03403	0,00656	0,00167	
FP-, taustan- ja spektraalihäiriön korjaus	0	0,07246				0,0344		0,03396	0,00658	0,00146	
-korjaus	ei	0,07486	0,05766	0,02971	0,00144	0,02922	0,00336	0,03072	0,00596	0,00172	0,115
- ja taustan korjaus	ei	0,07478	0,05768	0,02969	0,00126	0,02922	0,00336	0,03065	0,00596	0,00169	0,11504
- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0	0,07005				0,03305		0,03418	0,00673		
-, taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0	0,07001				0,03305		0,0341	0,00674	0,00146	

$\frac{Cu}{S}$
0,00105

$\frac{S}{Ca} / \frac{Mn}{N}$
0,00071

$\frac{M}{N}$
0,05918

Korjaustekijät

Ei korjauksia	Co (cu)	Ni (Ni)	Cu (s)	Zn (Fe)	AsKB (s)	AsKA (s)	Se (s)	Mo (Fe)	Pb (s)
Taustan korjaus	0,00728	0,04153	0,06278	0,00781	0,00117	0,00058	0,00067	0,0034	0,00191
Spektraalihäiriöiden korjaus	0,00598		0,06871	0,00179		0,00085		0,00076	0,00129
Taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,00596		0,0686	0,00194		0,0007		0,00066	0,00211
FP-korjaus	0,0079	0,05433	0,06398	0,0073	0,00241	0,00068	0,00064	0,00045	0,00237
FP- ja taustan korjaus	0,00817	0,05403	0,06387	0,00774	0,00082	0,00038	0,00058	0,0024	0,00203
FP- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,0078		0,06668	0,00165		0,00077		0,0005	0,00123
FP-, taustan- ja spektraalihäiriön korjaus	0,00776		0,06659	0,00186		0,00041		0,0007	0,00214
-korjaus	0,00564	0,02924	0,04468	0,00737	0,00227	0,00024	0,00044	0,001	0,00203
- ja taustan korjaus	0,00611	0,0293	0,04469	0,00777	0,00092	0,00045	0,00051	0,00234	0,00202
- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,0062		0,04649	0,00132		0,00019		0,00081	0,00184
-, taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,00621			0,00125		0,00055		0,00069	0,00221

$\frac{S}{Pb}$
0,0031

$\frac{S}{As}$
0,03389

$\frac{N}{As}$
0,02613

$\frac{Cu}{Pb}$
0,00338

Menetelmä 5 (Raaka-aine D)

	Na (s)	Mg (Fe)	Al (Cu)	Si (Cu)	P (Cu)	S (s)	K (Fe)	Ca (Fe)	Cr (s)	Mn (Fe)	Fe (Ni)
Korjaustekijät											
Ei korjauksia	0,03387	0,07774	0,01179	0,02998	el	0,01514	0,0032	0,02425	0,0037	0,00176	0,12264
Taustan korjaus	0,02609	0,0776	0,01201	0,02998	el	0,01513	0,00347	0,02447	0,00366	0,00194	0,12268
Spektraalihäiriöiden korjaus	0,00538	0,05883				0,02526		0,01192	0,00405	0,00188	
Taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,00535	0,05869				0,02524		0,01192	0,00401	0,00192	
FP-korjaus	0,034	0,07896	0,00799	0,02994	el	0,04359	0,00318	0,02298	0,00378	0,00139	0,10024
FP- ja taustan korjaus	0,02627	0,07881	0,00805	0,02994	el	0,04359	0,00345	0,02321	0,0371	0,00145	0,10026
FP- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,00591	0,06248				0,02271		0,01197	0,00407	0,00148	
FP-, taustan- ja spektraalihäiriön korjaus	0,00589	0,06232				0,02268		0,01195	0,00403	0,00155	
-korjaus	0,03224	0,07705	0,00134	0,02982	el	0,04115	0,00285	0,01324	0,00359	0,00152	0,07062
- ja taustan korjaus	0,0263	0,07691	0,00117	0,02982	el	0,04116	0,00316	0,01351	0,00358	0,00164	0,07062
- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,00733	0,06224				0,02364		0,01163	0,00303	0,00166	
-, taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,00734	0,0621				0,02362		0,01163	0,00391	0,00171	
										Fe/ Co	Ni/ Ni
										0,00119	0,05685
Korjaustekijät											
Ei korjauksia	0,00975	0,07233	0,03054	0,00407	AsKB (s)	AsKA (s)	Se (s)	Mo (s)	Pb (s)		
Taustan korjaus	0,00983	0,07232	0,03013	0,00361	0,01414	0,01102	0,00028	el	0,00414		
Spektraalihäiriöiden korjaus	0,01018		0,02619	0,00444	0,01119	0,01068		0,0004	0,000384		
Taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,01008		0,02593	0,00384		0,00844		0,00018	0,00349		
FP-korjaus	0,00879	0,06241	0,01519	0,00392	0,0131	0,01029	0,00044	el	el		
FP- ja taustan korjaus	0,00887	0,06242	0,0153	0,0035	0,01052	0,01		0,00017	0,00405		
FP- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,00949		0,0165	0,00415		0,00808		el	0,00385		
FP-, taustan- ja spektraalihäiriön korjaus	0,00941		0,01656	0,00365	0,00245	0,00779	0,00039	0,00018	0,00345		
-korjaus	0,00829	0,01133	0,00712	0,00166	0,00245	0,00403	0,00032	0,00022	el		
- ja taustan korjaus	0,00838	0,01126	0,00757	0,00167	0,00448	0,00429	0,00022	0,000346	0,00346		
- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,00901		0,00775	0,00144		0,004	0,00029	0,00029	0,00254		
-, taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,00894		0,0082	0,00181		0,00416		0,00021	0,00321		
	N/shk/ Cu	s/As	s/shk/ Pb							Fe/shk/ Mo	
	0,00791	0,00646	0,00759							0,00191	

Menetelmä 6 (Raaka-aineet I ja N)

Korjaustekijät	Na (Ni)	Mg (Ni)	Al (Ni)	Si (s)	P (Ni)	S (s)	K (Ni)	Ca (s)	Cr (Fe)	Mn (Fe)	Fe (Fe)
Ei korjauksia	0,075	0,03636	0,0376	0,0298	0,011	0,092	0,021	0,043	0,027	0,018	0,17
Taustan korjaus	0,074	0,02816	0,03767	0,02974	0,01	0,092	0,02114	0,043	0,027	0,017	0,17
Spektraalihäiriöiden korjaus	0,05292					0,094	0,021	0,043	0,027	0,014	0,18
Taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,053	0,029				0,094	0,021	0,043	0,027	0,014	0,18
FP-korjaus	0,075	0,0361	0,03914	0,02989	0,011	0,091	0,023	0,05	0,026	0,018	0,08
FP- ja taustan korjaus	0,073	0,02784	0,03921	0,02989	0,0099	0,091	0,023	0,05	0,025	0,017	0,08
FP- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,056					0,098	0,024	0,048	0,026	0,012	0,08
FP-, taustan- ja spektraalihäiriön korjaus	0,057	0,02328	0,03776	0,02937	0,0099	0,098	0,024	0,048	0,026	0,013	0,08
-korjaus	0,074	0,0323	0,03782	0,0293	0,009	0,04657	0,022	0,042	0,025	0,018	0,1
- ja taustan korjaus	0,073	0,0256	0,03782			0,04656	0,023	0,043	0,025	0,018	0,1
- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,057					0,09103	0,024	0,043	0,026	0,013	0,091
-, taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,057	0,02213				0,091	0,024	0,043	0,026	0,014	0,091

 $\frac{Fe}{tk} / \frac{Cd}{s}$
 0,00527

 $\frac{Ni}{tk} / s$
 0,00625

Korjaustekijät

Korjaustekijät	Co (Ni)	Ni (Fe)	Cu (Cu)	Zn (Ni)	AsKA (s)	Se (s)	Mo (s)	Cd (s)	Pb (s)
Ei korjauksia	0,032	0,13	0,083	0,063		0,0009	0,0029	0,0037	0,00896
Taustan korjaus	0,031	0,12	0,083	0,054		0,00093	0,0014	0,0046	0,00803
Spektraalihäiriöiden korjaus	0,031	0,11	0,063	0,033		0,0009	0,0014	0,0037	0,00527
Taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,031	0,11	0,063	0,032		0,00093	0,0013	0,0046	0,00802
FP-korjaus	0,017	0,14	0,041	0,034	0,00738	0,00075	0,00254	0,0032	0,0727
FP- ja taustan korjaus	0,017	0,14	0,041	0,03263		0,00089	0,0013	0,0041	0,00643
FP- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,017	0,072	0,045	0,038	0,00546	0,00075	0,00068	0,0032	0,0051
FP-, taustan- ja spektraalihäiriön korjaus	0,017	0,072	0,045	0,037		0,00089	0,00119	0,0041	0,00676
-korjaus	0,016	0,23	0,0333	0,042	0,00709	0,0011	0,0007	0,0022	0,00745
- ja taustan korjaus	0,016	0,23	0,0333	0,042		0,00031	0,001	0,0017	0,00282
- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,016	0,089	0,053	0,046	0,00522	0,0011	0,00074	0,0022	0,00368
-, taustan- ja spektraalihäiriöiden korjaus	0,016	0,089	0,053	0,045		0,00077	0,001	0,0017	0,00255

 $\frac{s}{tk/shk} / \frac{Mo}{s}$
 0,00229

 $\frac{Fe}{s} / \frac{Cu}{s}$
 0,07018

 $\frac{Fe}{tk/shk} / \frac{Cu}{s}$
 0,06802

Monitoristandardien pitoisuudet ja mittausasetukset

Lasinapit

Monitori	Alkuaine	Kanava	Mittausalue (%)	Pitoisuus (%)	Mittausaika (s)
PA4	K	K6	0,004-0,6	2,112	24
	K	K7	0,004-0,6	2,112	48
	Cd	Cd3	0,01-0,07	0,59	20
PB2	Al	Al7	0,001-1,5	5,192	20
	P	P8	0,0004-0,06	2,234	48
	Mn	Mn9	0,0004-0,80	23,981	20
PD3	Na	Na6	0,12-1,55	9,657	40
	Mg	Mg8	0,01-4,7	6,832	40
	Pb	Pb5	0,001-0,32	4,528	40
	As	As6	0,0006-0,69	3,734	60
	As	As7	0,0006-0,69	3,734	20
	Mo	Mo5	0,0001-0,17	0,94	40
PF3	Si	Si8	ei kalib	62,649	12
	Ca	Ca8	0,07-1,3	3,013	48
	Cr	Cr6	0,0002-0,19	0,367	24
	Cr	Cr8	0,0002-0,19	0,367	

Puristetut napit

Monitori	Alkuaine	Kanava	Mittausalue (%)	Pitoisuus (%)	Mittausaika (s)
SU	Co	Co7	0,001-1,9	3,29	20
	Ni	Ni9	3,7-71	45	12
	Cu	Cu9	0,01-39	6,3	20
AK61	S	S9	0,5-35	30,7	4
	Se	Se7	0,0003-0,06	0,03	40
AK71	Fe	Fe7	0,19-47	48	12
	Cu	Cu9	0,01-39	1	20
IMFE	Zn	Zn8	0,0001-0,69	7,265	20

ICP- ja rikkianalyysien tulokset

Raaka-aineet F ja G

Liuotusmenetelmä: hiekkahaude

Standardi	Raaka-aine-erä	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe
1_1	G1	0,12309	0,03519	0,0069	0,04317	0,000355	24,1563	0,007935	0,070435	0,000435	0,003905	11,0209
1_2	G2	0,16398	0,038505	0,010875	0,03809	-	21,6255	0,008455	0,10227	0,000495	0,00201	14,12725
1_3	G3	0,17858	0,031695	0,00451	0,01653	-	20,6455	0,01368	0,09426	0,000155	0,0009	8,32457
1_4	G4	0,1671	0,029995	0,00511	0,02056	-	21,5179	0,006625	0,088775	0,000595	0,00112	10,75015
1_5	G5	0,151055	0,0375	0,003405	0,02487	-	24,0215	0,01074	0,08256	0,000255	0,001745	6,403945
1_6	G6	0,1393	0,037475	0,01015	0,04353	0,00155	22,2958	0,0067	0,088935	0,001135	0,00178	10,8686
1_7	G7	0,195045	0,03705	0,004115	0,01831	-	24,7655	0,0122	0,10046	0,00074	0,00212	8,44872
1_8	G8	0,16334	0,03896	0,0114	0,04226	-	23,7473	0,008005	0,098415	0,000905	0,002425	10,89905
1_9	G9	0,119405	0,02558	0,004405	0,025775	-	24,0950	0,007165	0,066405	0,00055	0,002065	12,0334
1_10	G10	0,14511	0,027505	0,00582	0,026715	-	24,1615	0,010725	0,081485	-	0,001275	9,835135
1_11	G11	0,18071	0,035535	0,00493	0,037275	-	26,6468	0,00856	0,11304	0,00018	0,002245	13,1896
1_12	G12	0,173495	0,03751	0,005955	0,043455	-	24,1148	0,008015	0,10256	0,000165	0,00112	8,554705
1_13	G13	0,15964	0,028545	0,0054	0,034685	0,001345	23,3313	0,00818	0,093265	0,000215	0,00122	8,703835
1_14	G14	0,17007	0,03267	0,00623	0,041905	-	21,0052	0,00907	0,1035	0,00052	0,00159	10,73595
1_15	G15	0,17527	0,03253	0,003525	0,03571	-	24,6311	0,00731	0,10274	0,00017	0,001055	6,60218
1_16	G16	0,160815	0,027725	0,002605	0,026785	-	23,9836	0,00665	0,09282	-	0,000585	5,4677
1_17	F1	0,197865	0,033275	0,001085	0,023415	-	24,6911	0,005945	0,106855	-	-	4,344195
1_18	F2	0,2015	0,03372	0,001435	0,02732	-	23,7333	0,00798	0,10798	0,00026	-	3,9778

Standardi	Raaka-aine-erä	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Pb	Cd	U	Saanto
1_1	G1	0,37686	27,6951	38,02005	0,00833	0,01598	0,058175	0,00012	0,04105	-	-	101,6846
1_2	G2	0,49036	30,04425	30,25475	0,00481	0,013755	0,01636	0,00404	0,012485	-	-	96,9586
1_3	G3	0,48231	30,13895	39,04745	0,003355	0,022355	0,038555	0,018105	0,010065	-	-	99,0719
1_4	G4	0,76627	31,5181	33,09825	0,004205	0,010085	0,00969	0,0138	0,01043	-	-	98,0192
1_5	G5	0,267025	33,92145	33,402	0,004745	0,036635	0,040425	0,001665	0,02299	-	-	98,4349
1_6	G6	0,539855	34,6907	30,5351	0,003845	0,01781	0,020995	0,015845	0,01426	-	-	99,3338
1_7	G7	0,575745	35,32	28,69305	0,003725	0,03203	0,02907	0,000235	0,015395	-	-	98,2539
1_8	G8	0,574465	35,87985	25,00325	0,00517	0,01746	0,01313	0,010905	0,01601	-	-	96,5326
1_9	G9	0,722035	35,97465	32,4536	0,00556	0,01486	0,01544	0,00705	0,02624	-	-	105,5996
1_10	G10	0,33247	39,1736	26,5058	0,00269	0,015515	0,011885	0,00108	0,011525	-	-	100,3502
1_11	G11	0,399425	40,3396	16,1247	0,00485	0,00839	0,018035	-	0,012595	-	-	98,3076
1_12	G12	0,372845	41,9253	22,15765	0,004185	0,031665	0,04196	0,000265	0,02084	-	-	97,5969
1_13	G13	0,41413	43,59155	20,74255	0,00587	0,02906	0,03928	0,003015	0,0312	-	-	94,7514
1_14	G14	0,542745	44,1251	17,8915	0,003585	0,02486	0,024805	0,008845	0,01728	-	-	98,3076
1_15	G15	0,312235	46,1631	20,16345	0,00178	0,025455	0,038935	-	0,0107	-	-	98,3076
1_16	G16	0,29173	49,4265	18,5867	0,00165	0,021095	0,03066	-	0,007825	-	-	98,1358
1_17	F1	0,917345	69,74765	3,19456	0,00007	0,23525	0,00427	-	0,00736	-	-	103,5105
1_18	F2	0,87482	70,74545	3,253355	0,0001	0,188015	0,003915	-	0,007615	-	-	103,1649

Liuotusmenetelmä: hiekkahaude

Raaka-aine H

Standardi	Raaka-aine-erä	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe
2_1	H1	0,1652	0,014115	0,00416	0,028805	0,045665	5,5948	0,003925	0,094755	0,001815	0,000515	47,31185
2_2	H2	0,200685	0,08187	0,043705	0,177815	0,002335	6,6451	0,010155	0,15294	0,0027	0,001495	43,2779
2_3	H3	0,19475	0,04172	0,03871	0,130575	0,019905	7,5397	0,01091	0,156485	0,001495	0,001085	42,88065
2_4	H4	0,17939	0,027165	0,02381	0,07281	0,00461	8,4131	0,007575	0,129805	0,00087	0,000075	38,14395
2_5	H5	0,18961	0,096285	0,03351	0,11383	0,01357	10,9996	0,008885	0,141725	0,003475	0,00191	36,3323
2_6	H6	0,211015	0,0311	0,00785	0,039375	0,05679	13,3209	0,005675	0,12088	0,004855	0,001375	31,10405
2_7	H7	0,176245	0,056875	0,02636	0,083685	0,02428	13,8439	0,007915	0,12798	0,002455	0,00143	32,0323
2_8	H8	0,19214	0,06177	0,02419	0,099455	0,01427	11,3148	0,007165	0,14383	0,001705	0,001155	30,08355
2_9	H9	0,16586	0,02738	0,004535	0,03521	0,00746	11,0169	0,00441	0,093865	0,001158	0,00004	26,12155
2_10	H10	0,16571	0,03272	0,00603	0,04297	0,01196	14,4871	0,00451	0,0961	0,001131	0,00037	23,0339

Standardi	Raaka-aine-erä	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Pb	Cd	U	Saanto
2_1	H1	1,498465	26,36975	13,5387	0,001605	0,060485	0,00773	0,039365	0,012315	-	-	94,7942
2_2	H2	1,635815	27,72955	18,77785	0,00405	0,03005	0,007695	0,072635	0,014585	-	-	98,8693
2_3	H3	1,180525	29,5461	16,005	0,00269	0,043195	0,00948	0,024875	0,014315	-	-	97,8423
2_4	H4	1,498125	29,61495	21,81655	0,004455	0,03349	0,01236	0,059695	0,0158	-	-	100,0590
2_5	H5	1,42638	31,6669	18,2335	0,00245	0,032305	0,01544	0,112115	0,01397	-	-	99,4380
2_6	H6	1,5366	35,6589	15,28915	0,007105	0,04555	0,026585	0,170315	0,02784	-	-	97,6663
2_7	H7	1,23342	37,6871	13,60275	0,005735	0,037785	0,015695	0,049845	0,02156	-	-	99,0376
2_8	H8	1,194735	39,74235	16,27625	0,007975	0,03015	0,017365	0,010665	0,0193	-	-	99,2431
2_9	H9	0,95922	41,287	14,3618	0,001375	0,021345	0,012955	0,00563	0,008805	-	-	94,1374
2_10	H10	0,87752	44,7299	17,2568	0,00139	0,02724	0,02377	0,0069	0,00936	-	-	100,8160

Liuotusmenetelmä: mikroaaltouuni

Raaka-aineet C ja E

Standardi	Raaka-aine-erä	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe
4_1	C2	0,218295	1,28576	0,28961	0,113395	0,005805	32,6401	0,027405	0,326885	0,04273	0,02044	36,1391
4_2	C1	0,19113	1,244225	0,289145	0,0961	0,00559	33,3982	0,02924	0,30405	0,0525	0,019155	35,92825
4_3	E3	0,19471	0,637275	1,495225	0,11529	0,005705	25,4132	0,039775	1,31201	0,034965	0,019285	34,1546
4_4	E4	0,196205	0,58843	1,35751	0,121275	0,003685	25,8892	0,03556	1,160405	0,034755	0,020695	34,68895
4_5	E2	0,23274	0,64224	1,28777	0,154265	0,0038	26,1157	0,036325	1,247575	0,034815	0,01999	34,6612
4_6	E1	0,240425	0,613315	1,23145	0,1279	0,003405	26,7529	0,03446	1,133545	0,03586	0,01958	35,89175

Standardi	Raaka-aine-erä	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Pb	Cd	U	Saanto
4_1	C2	0,791555	3,650325	1,607945	0,024365	0,000605	0,000905	0,00137	0,00751	-	-	77,1943
4_2	C1	0,77608	3,937625	1,77251	0,031065	0,002475	0,00109	0,001645	0,010235	-	-	78,0906
4_3	E3	0,122835	4,278455	3,58636	0,02387	0,001965	0,007065	0,00434	0,009775	-	-	71,4568
4_4	E4	0,12937	4,39604	3,74281	0,025315	0,00189	0,00741	0,00414	0,01039	-	-	72,4141
4_5	E2	0,13311	4,732815	3,59587	0,029025	0,001835	0,00712	0,00468	0,009095	-	-	72,9482
4_6	E1	0,143915	4,930705	4,27129	0,02788	0,001835	0,00783	0,004415	0,00867	-	-	75,4813

Liuotusmenetelmä: mikroaaltouuni

Raaka-aineet A ja B

Standardi	Raaka-aine-erä	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe
3_1	B2	0,224015	1,228115	0,09648	0,08698	0,00154	31,6052	0,008165	0,24482	0,020325	0,01051	44,5693
3_2	B4	0,18264	2,805425	0,06047	0,102035		31,2366	0,005275	0,78937	0,01204	0,017915	44,3063
3_3	A1	0,18486	2,55463	0,40723	0,08482	0,007845	27,2398	0,07013	0,64976	0,03547	0,034195	28,89965
3_4	B5	0,200905	2,622925	0,162015	0,10155	0,000785	28,4058	0,005075	0,27335	0,0356	0,011575	38,06785
3_5	B6	0,170245	3,843035	0,026385	0,102075		30,3444	0,004655	0,98654	0,007305	0,02185	39,90845
3_6	B1	0,20381	3,667925	0,11752	0,111415	0,00042	27,3817	0,00583	0,33444	0,029925	0,017405	37,1267
3_7	B3	0,20913	1,99775	0,121655	0,109555		30,1382	0,004855	0,219665	0,027385	0,009335	41,6294
3_8	A3	0,223685	2,17476	0,4184	0,10712	0,011715	28,0181	0,06493	0,693915	0,027265	0,02764	27,70305
3_9	A2	0,21969	2,171635	0,34247	0,121585	0,00747	27,5972	0,055745	0,565195	0,02949	0,026835	28,61005

Standardi	Raaka-aine-erä	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Pb	Cd	U	Saanto
3_1	B2	0,28547	5,450155	0,098545	0,060415	0,954595	0,00142	0,00092	0,010335	-	-	84,9573
3_2	B4	0,270605	6,21674	0,103635	0,0047	0,62772		0,00053	0,00916	-	-	86,7511
3_3	A1	0,397475	6,75013	3,836075	0,03819	0,00411	0,003995	0,00157	0,012405	-	-	71,2125
3_4	B5	0,33115	7,199465	0,048635	0,006935	1,27645	0,00057	0,001015	0,00674	-	-	78,7600
3_5	B6	0,302625	7,20615	0,0438	0,003565	0,54871		0,00053	0,00899	-	-	83,5293
3_6	B1	0,35262	7,808235	0,03982	0,004335	1,805375	0,00025	0,00074	0,00668	-	-	78,0102
3_7	B3	0,35011	7,84046	0,04254	0,00629	1,00238	0,000335	0,000535	0,00965	-	-	83,7192
3_8	A3	0,471525	7,951205	4,41035	0,04021	0,006885	0,003955	0,001435	0,012725	-	-	72,3694
3_9	A2	0,482145	8,27753	4,666445	0,048295	0,0081	0,00417	0,00126	0,015145	-	-	73,2509

Liuotusmenetelmä: mikroaaltouuni

Raaka-aine D

Standardi	Raaka-aine-erä	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe
5_1	D7	0,27577	1,91657	0,172245	0,106565	0,0013	28,8869	0,020485	0,458515	0,02467	0,02235	33,84275
5_2	D6	0,254955	1,890395	0,15044	0,09697	0,0024	28,2940	0,0156	0,474	0,0237	0,022585	33,3896
5_3	D5	0,260565	1,87629	0,146715	0,069715	0,00142	28,8662	0,01549	0,47974	0,02264	0,02276	33,93985
5_4	D4	0,27636	1,59039	0,219365	0,07879	0,000955	30,2525	0,023775	0,56375	0,02422	0,02051	33,8286
5_5	D8	0,262305	1,817535	0,158245	0,083465	0,000925	29,1868	0,018025	0,465115	0,023935	0,02199	33,9332
5_6	D1	0,1964	4,022985	0,101555	0,115585	0,00126	23,3297	0,008115	0,45091	0,022905	0,03228	25,7502
5_7	D3	0,20311	4,666465	0,15504	0,132315	0,00107	20,7320	0,00955	0,444	0,027045	0,035925	21,51575
5_8	D2	0,19973	3,880585	0,119125	0,09565	0,00128	23,6535	0,00723	0,45803	0,023485	0,0402	24,2207

Standardi	Raaka-aine-erä	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Pb	Cd	U	Saanto
5_1	D7	0,23514	10,4697	0,6802	0,01496	0,04764	0,000395	0,000975	0,009245	-	-	77,1865
5_2	D6	0,25762	10,8733	0,61377	0,01816	0,06772	0,00062	0,000855	0,01116	-	-	76,4580
5_3	D5	0,26238	10,97175	0,679565	0,018745	0,065585	0,000685	0,0009	0,009265	-	-	77,7104
5_4	D4	0,253555	11,1615	0,9286	0,02563	0,082205	0,00165	0,010085	0,010085	-	-	79,3437
5_5	D8	0,2602	11,24295	0,693515	0,020625	0,04887	0,00069	0,000865	0,008995	-	-	78,2484
5_6	D1	0,31499	11,42115	0,274965	0,027525	0,100795	-	0,00076	0,00702	-	-	66,1792
5_7	D3	0,32019	12,2424	0,26554	0,02908	0,085455	-	0,001015	0,00714	-	-	60,8732
5_8	D2	0,34116	12,68285	0,184115	0,03026	0,083705	-	0,000785	0,007	-	-	66,0295

Raaka-aineet I, M ja N

Liuotusmenetelmät: mikroaaltouuni

Standardi	Raaka-aine-erä	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe
6_1	M1	1,54653	0,099095	1,06309	0,10524	0,04965	0,4770	0,025395	0,595255	0,003005	0,001085	0,186495
	N1	0,223605	0,08332	0,76921	0,347215	0,025045	24,9797	0,561745	0,35655	0,027415	0,732215	41,26995
6_2	N2	0,26226	0,06884	0,482495	0,13963	0,01664	27,2919	0,586145	0,270555	0,02392	0,684805	42,19765
6_3	N3	0,27452	0,084335	0,73839	0,082895	0,026035	24,6322	0,603405	0,32569	0,03469	0,808875	38,6668
6_4	N4	0,31073	0,115415	0,421075	0,15044	0,015885	28,2910	0,5717	0,35838	0,02275	0,689895	41,55775
6_5	I1	0,33261	0,04858	0,07601	0,085605	0,0405	32,8208	0,027915	0,36258	0,18979	0,12456	39,91335
6_6	I2	0,30822	0,02355	0,030345	0,028305	0,0126	34,4998	0,02458	0,135935	0,066405	0,18917	40,129
6_7	I3	0,332345	0,0287	0,04235	0,047175	0,016255	34,3485	0,024165	0,19299	0,10339	0,18714	38,6942
6_8	I4	0,49424	0,058435	0,04312	0,07822	0,004655	34,9887	0,016065	0,152695	0,02883	0,05806	35,95815
6_9	I5	0,38885	0,03545	0,03561	0,047155	0,009915	35,1508	0,0133	0,222045	0,06269	0,022745	35,38325

Standardi	Raaka-aine-erä	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Pb	Cd	U	Saanto
6_1	M1	0,001415	10,2377	0,011895	0,004005	0,000705	-	0,14408	0,001145	-	0,001085	14,5530
	N1	1,66572	13,9508	0,92024	0,48203	0,04864	0,000335	0,001975	0,06228	0,05767	0,732215	86,5658
6_2	N2	1,54722	13,29865	0,480615	0,43766	0,051995	0,000335	0,00086	0,0325	0,046615	0,684805	87,9221
6_3	N3	1,827855	15,32215	0,75474	0,488705	0,055265	-	0,00148	0,03334	0,019645	0,808875	84,7819
6_4	N4	1,6563	13,5051	0,50949	0,43554	0,04909	0,000715	0,001085	0,03976	0,072085	0,689895	88,7749
6_5	I1	1,85856	8,381785	9,73192	0,505425	0,02394	0,007335	0,020195	0,296265	0,015255	0,12456	94,8634
6_6	I2	0,998205	8,624235	12,5993	0,623005	0,01883	0,00322	0,00873	0,318005	0,03	0,08917	98,6718
6_7	I3	1,09075	9,706745	12,8283	0,690445	0,020895	0,00319	0,00874	0,30838	0,036685	0,18714	98,7062
6_8	I4	0,703445	16,11935	7,80677	0,127695	0,016415	0,00373	0,0296	0,09067	0,01136	0,05806	96,7905
6_9	I5	0,278185	14,9876	10,509	0,479295	0,041485	0,00463	0,114925	0,09723	0,01481	0,022745	97,9091

Raaka-aineet J, K ja L

Liuotusmenetelmät: mikroaaltouuni

Standardi	Raaka-aine-erä	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe
J1		0,324015	0,39433	0,0267	0,045015	-	21,1324	0,020315	0,13674	0,004645	0,00211	0,21348
K1		0,33888	0,044405	0,14782	0,054445	-	19,9103	0,019975	0,135715	0,00269	0,00072	0,1609
L1		0,340785	0,97314	0,01524	0,049445	0,050435	11,8515	0,02745	0,13527	0,01351	0,004925	0,247865
L2		0,217265	0,11421	0,798205	0,06211	0,00131	11,4235	0,09091	1,17667	0,01485	0,01028	6,50369
L3		0,676655	1,60764	0,014255	0,05506	0,05441	18,0423	0,026685	0,176965	0,014755	0,00754	0,5666
L4		0,31149	0,86956	0,00788	0,048925	0,02852	11,4235	0,01927	0,15508	0,006375	0,003185	0,267395
L5		0,210775	0,156775	0,87043	0,06282	0,00109	21,0052	0,0847	0,827065	0,01907	0,014015	5,958515
L6		0,31411	1,31777	0,00965	0,056705	0,04102	18,2493	0,02082	0,162345	0,009125	0,0055	0,433625

Standardi	Raaka-aine-erä	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Pb	Cd	U	Saanto
J1		0,013035	36,3984	0,735675	0,236115	0,125485	-	-	0,0108	-	0,00211	59,8194
K1		0,041955	24,21785	0,54709	0,18532	0,4973	-	-	0,01509	-	0,00072	46,3204
L1		0,01948	18,0709	0,00395	0,013145	-	-	-	-	-	0,004925	31,8174
L2		0,28793	4,148215	7,287685	1,40745	1,25584	0,022785	0,001195	0,04583	-	0,01028	34,8699
L3		0,034355	29,6322	0,014155	0,03042	0,00068	-	-	0,000985	-	0,00754	50,9560
L4		0,021275	16,15685	0,003815	0,00925	-	-	-	-	-	0,003185	25,3306
L5		0,404805	5,83807	7,403135	2,000815	1,102275	0,007725	0,00143	0,02566	-	0,014015	45,9943
L6		0,03358	28,5544	0,018955	0,01423	0,001085	-	-	0,0018	-	0,0055	30,9950

To taaliuotustulokset

Raaka-aine-erä	Liuotusmenetelmä	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co
A2	HCl+HNO ₃ +HBF ₄	0,06911	3,85802	0,40907	5,75535	0,00816	0,06092	0,64938	0,03236	0,03387	27,75775	0,456765
	Kuningasvesi	2,171635	0,482145	0,121585	0,00747	0,065745	0,565195	0,02949	0,026835	28,61005	0,34247	
	Suhteellinen ero	-217,8845319	43,71115235	-17,86369081	97,88744386	8,455882353	8,494747209	12,96390403	8,868974042	20,77059345	-3,070493826	25,02271409

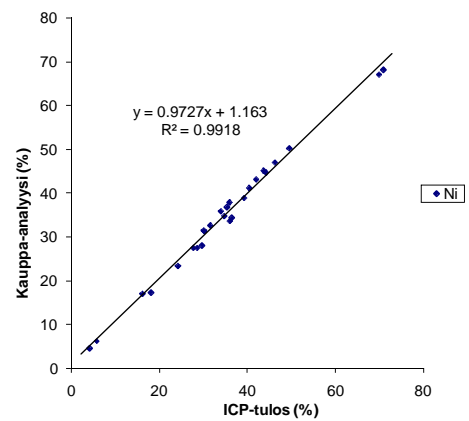
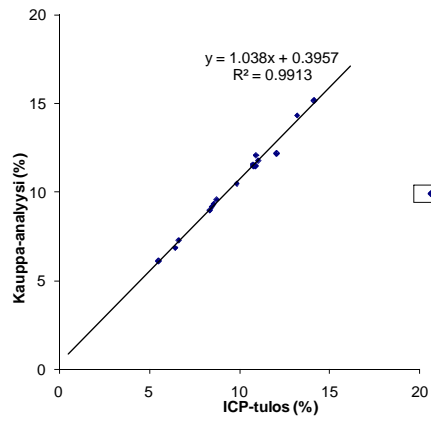
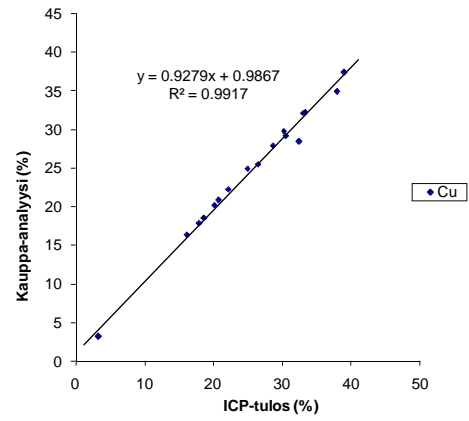
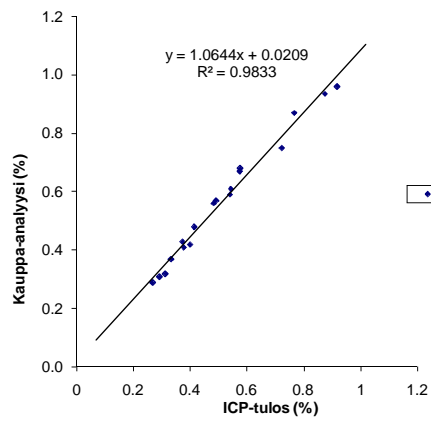
Raaka-aine-erä	Liuotusmenetelmä	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Pb	Cd	U	Saanto
A2	HCl+HNO ₃ +HBF ₄	8,804	4,586405	0,04684	0,00761	0,006555	0,003585	0,015105	-	-	52,10409
	Kuningasvesi	8,27753	4,666445	0,048295	0,0081	0,00417	0,00126	0,015145	-	-	45,310785
	Suhteellinen ero	5,979895502	-1,7451577	-3,106319385	-6,438896189	36,38443936	64,85355649	-0,264812976	-	-	13,03794961

Raaka-aine-erä	Liuotusmenetelmä	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co
D3	HCl+HNO ₃ +HBF ₄	0,0642	7,27408	0,20453	6,83867	0,00263	0,01576	0,3512	0,026255	0,03717	21,73115	0,311825
	Kuningasvesi	0,20311	4,666465	0,15504	0,132315	0,00107	0,00955	0,444	0,027045	0,035925	21,51575	0,32019
	Suhteellinen ero	-216,3707165	35,84803851	24,19693932	98,06519396	59,31558935	39,40355533	-26,42369021	-3,008950676	3,349475383	0,991203871	-2,682594404

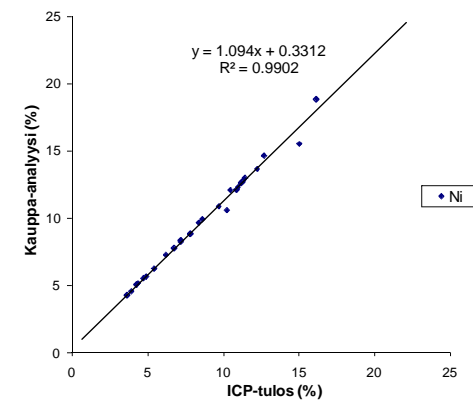
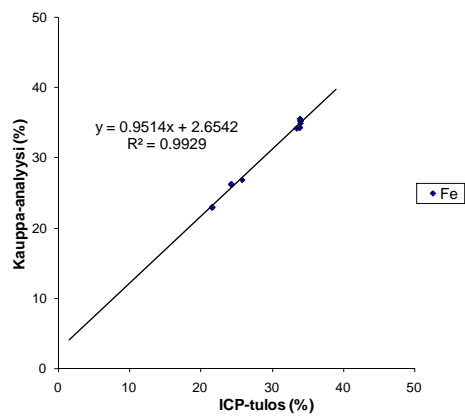
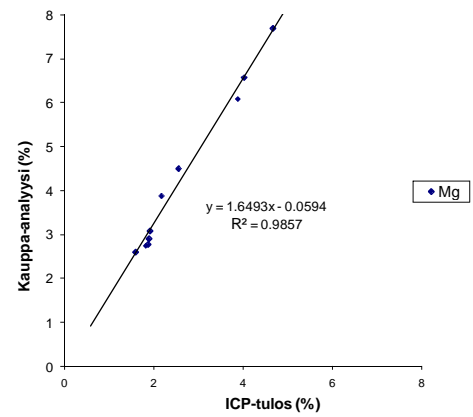
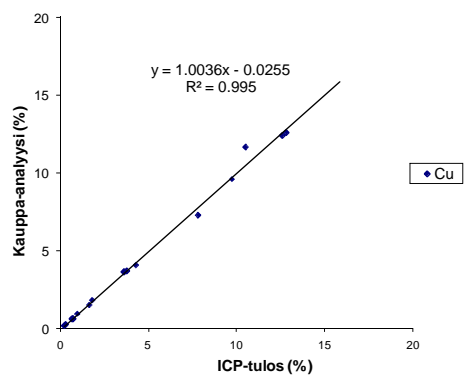
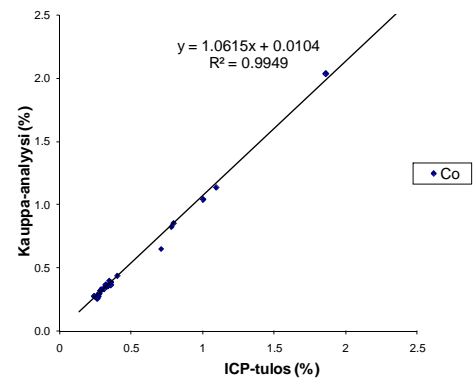
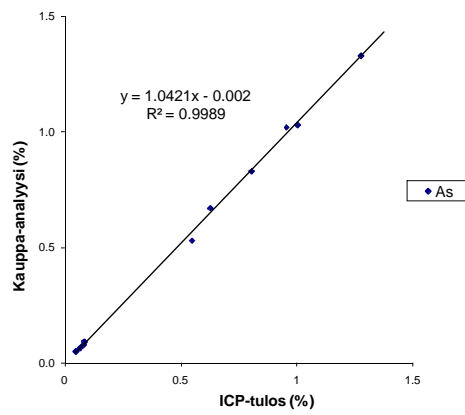
Raaka-aine-erä	Liuotusmenetelmä	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Pb	Cd	U	Saanto
D3	HCl+HNO ₃ +HBF ₄	13,18515	0,26804	0,029475	0,082915	0,002205	0,00331	0,00717	-	-	50,12391
	Kuningasvesi	12,2424	0,26554	0,02908	0,085455	-	0,001015	0,00714	-	-	39,8209
	Suhteellinen ero	7,150089305	0,932696612	1,340118745	-3,063378158	100	69,33534743	0,418410042	-	-	20,5550804

ICP-tulosten ja kaupinta-analyysien vertailu

Liuotukset hiekkahauteessa

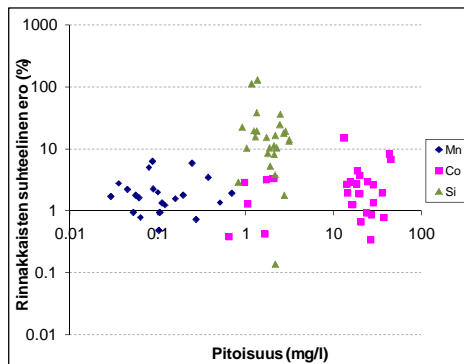
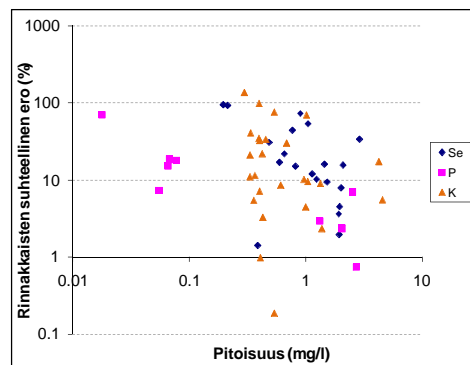
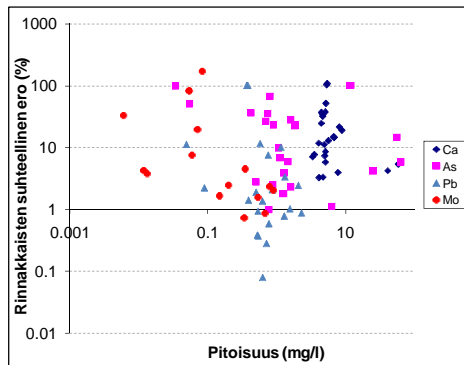
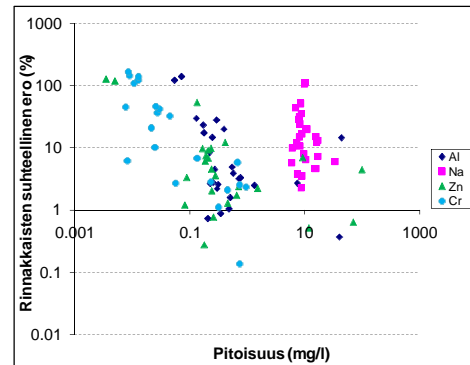
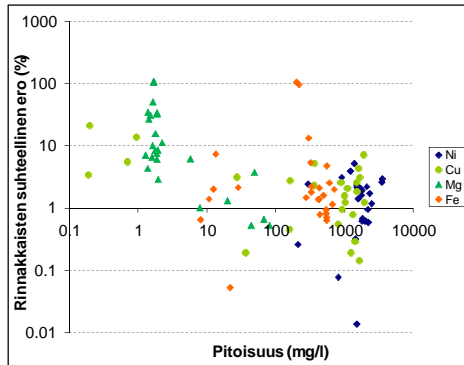


Liuotukset mikroaaltounissa

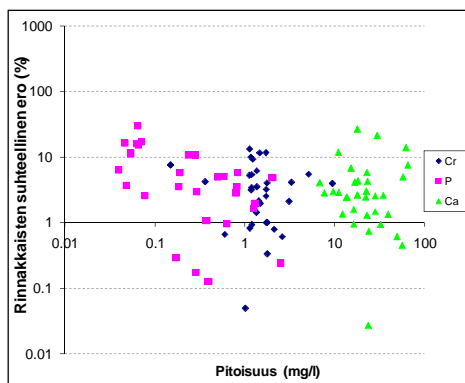
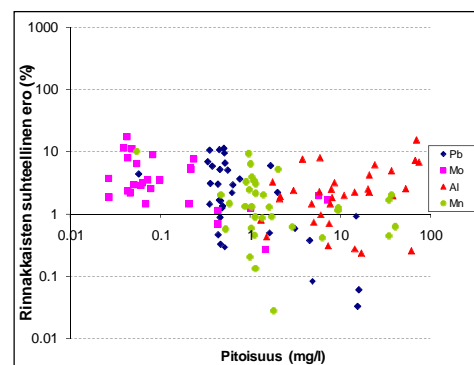
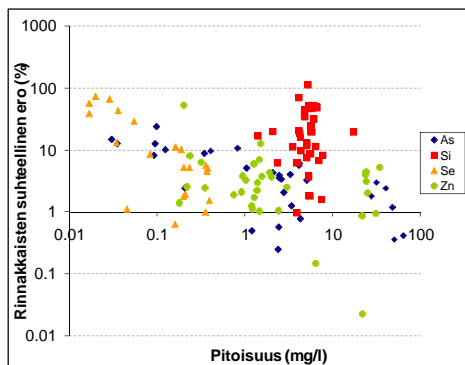
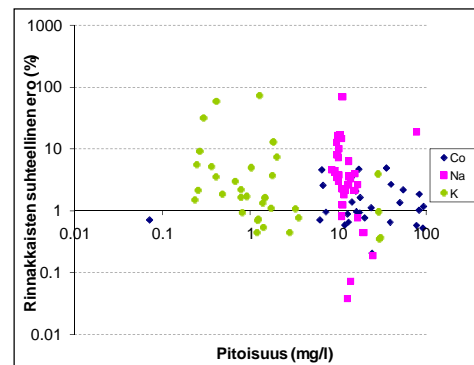
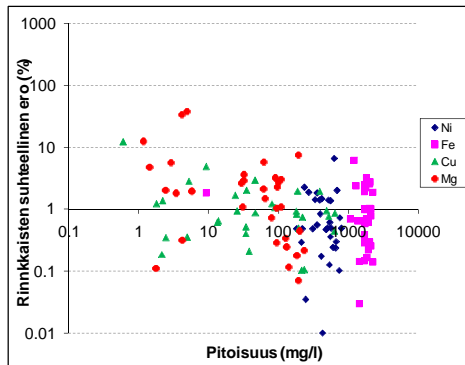


Rinnakkaisnäytteiden suhteellinen ero pitoisuuden funktiona

Liuotukset hiekkahauteessa



Liuotukset mikroaaltouunissa



Menetelmäkohtaiset mittausasetukset

Menetelmä 1

Kanava	Piikki	Mittausaika (s)	
		Tausta 1	Tausta 2
Mo5	20	10	10
Pb5	20		
As6	30		
Se7	30		
Zn8	10	10	
Cu9	10		
Ni9	6	2	
Co7	10	10	
Fe7	6		
Mn9	10	10	
Ca8	28		
K7	24		
S9	2		
P8	24	12	12
Si8	6		
Al7	20		
Mg8	30		
Na6	20		
Cr6	14	14	

Menetelmä 2

Kanava	Piikki	Mittausaika (s)	
		Tausta 1	Tausta 2
Mo5	20	10	10
Pb5	20		
As6	20		
Se7	20		
Zn8	10	10	
Cu9	10	2	
Ni9	6		
Co7	10		
Fe7	6		
Mn9	10	10	
Cr6	14	14	
Ca8	28	14	14
K7	12		
S9	2		
P8	24		
Si8	6	2	
Al7	10		
Mg8	20		
Na6	20		

Menetelmä 3

Kanava	Piikki	Mittausaika (s)	
		Tausta 1	Tausta 2
Mo5	20	10	10
Pb5	20		
Se7	20	10	10
As7	20	10	
Zn8	10	10	
Cu9	10	2	
Ni9	6		
Co7	10		
Fe7	6		
Mn9	10	10	
Cr6	14		
Ca8	28	14	14
K7	12	12	
S9	2		
P8	24	12	12
Si8	6		
Al7	20	10	
Mg8	20	10	
Na6	20		

Menetelmä 4

Kanava	Piikki	Mittausaika (s)	
		Tausta 1	Tausta 2
Mo5	20		
Pb5	20		
Se7	20		
As7	20		
Zn8	10	10	
Cu9	10		
Ni9	6		
Co7	10		
Fe7	6		
Mn9	10	10	
Cr6	14	14	
Ca8	28	14	14
K7	12		
S9	2		
P8	24		
Si8	6		
Al7	20		
Mg8	20	10	
Na6	20		

Menetelmä 5

Kanava	Piikki	Mittausaika (s)	
		Tausta 1	Tausta 2
Mo5	20	10	10
Pb5	20		
As6	20		
Se7	20	10	10
Zn8	10		
Cu9	10		
Ni9	6		
Co7	10		
Fe7	6		
Mn9	10		
Cr6	14	14	
Ca8	28		
K7	12		
S9	2	2	
P8	24	12	12
Si8	6		
Al7	20	10	
Mg8	20	10	
Na6	20		

Menetelmä 6

Kanava	Piikki	Mittausaika (s)	
		Tausta 1	Tausta 2
Cd3	20	10	10
Mo5	20		
Pb5	20	10	10
Se7	20	10	10
As7	10		
Zn8	10	10	
Cu9	10		
Ni9	6		
Co7	10	10	
Fe7	6		
Mn9	10		
Cr8	10	10	
Ca8	28		
K6	12	12	
S9	2	2	
P8	24	12	12
Si8	6	2	
Al7	14	14	
Mg8	20	20	
Na6	20		

Kalibrointien regressioparametrit, toteamis- ja määrittäysrajat (korostettu) sekä kokonaismittausepävarmuus U
~95 %:n luottamusvähällä

Menetelmä 1

Alkuaine	B ₀	B ₁	R ²	C _{min} (%)	C _{max} (%)	LLD (%)	Lineaarinen alue	U ₀ (%)	U _{min} (%)	U _{mid} (%)	U _{max} (%)
Na	-0,74512	9,661836	0,8162	0,1194	0,2015	0,00083	0,08	0,05	0,03	0,03	0,03
Mg	-0,77852	51,62623	0,7192	0,0277	0,039		0,02	0,013	0,006	0,005	0,006
Al	0,511504	88,49558	0,8958	0,0011	0,0114	0,00011	0	0,003	0,003	0,003	0,003
P	0,257396	147,929	0,7534	0,0004	0,0016	0,00014	0	0,002	0,0015	0,0012	0,0014
S	469,2583	38,89537	0,9521	20,6456	26,6469	0,02662	19,4	3	0,8	0,7	0,8
K	0,544262	29,80626	0,7321	0,0059	0,0137	0,00032	0,002	0,005	0,004	0,004	0,004
Ca	0	37,36921	0,2140	0,0664	0,113		0,04	0,11	0,06	0,06	0,06
Cr	0,368932	485,4369	0,7089	0,0002	0,0011	0,00008	0	0,0005	0,0004	0,0004	0,0005
Mn	1,951613	322,5806	0,9379	0,0006	0,0039	0,00025	0	0,0005	0,0005	0,0005	0,0006
Fe	-9,53224	34,85535	0,9908	3,9778	14,1273		1,9	0,8	0,7	0,6	0,7
Co	0,94942	82,91874	0,9962	0,267	0,9173	0,00078	0,14	0,04	0,03	0,03	0,04
Ni	67,31335	45,41326	0,9996	30,0443	70,7455	0,01247	21,9	0,8	0,6	0,6	0,7
Cu	8,387962	59,59476	0,9984	3,1946	39,0475	0,00107	0	1,0	1,0	0,9	1,0
Zn	-1,22135	260,4167	0,8802	0,0001	0,0083	0,00032	0	0,002	0,002	0,002	0,002
As	4,406616	41,87605	0,9936	0,0084	0,2353	0,00049	0	0,011	0,011	0,011	0,014
Se	5,420779	259,7403	0,7743	0,0039	0,0582	0,00009	0	0,02	0,02	0,02	0,02
Mo	13,51748	699,3007	0,9986	0,0001	0,0181	0,00007	0	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007
Pb	0,865111	36,45643	0,9958	0,0074	0,0411	0,00036	0	0,0014	0,0013	0,0013	0,0015

Menetelmä 2

Alkuaine	B ₀	B ₁	R ²	C _{min} (%)	C _{max} (%)	LLD (%)	Lineaarinen alue	U ₀ (%)	U _{min} (%)	U _{mid} (%)	U _{max} (%)
Na	0	5,702555	0,5459	0,1652	0,211	0,00274	0,14	0,13	0,04	0,04	0,04
Mg	-0,06342	27,81641	0,9865	0,0141	0,0963	0,00019	0	0,008	0,008	0,007	0,009
Al	3,488975	129,7017	0,8889	0,0042	0,0437	0,00046	0	0,013	0,013	0,012	0,013
P	0,607692	192,3077	0,9960	0,0023	0,0568	0,00007	0	0,003	0,003	0,003	0,004
S	264,3507	44,11116	0,9371	5,5948	14,4872	0,01558	4	3	2	2	2
K	0,964652	114,0251	0,9684	0,0041	0,0109	0,00018	0,0007	0,0015	0,0011	0,0010	0,0011
Ca	-5,93485	75,75758	0,9787	0,0939	0,1565	0,00014	0,063	0,02	0,010	0,009	0,010
Cr	0,984756	304,878	0,8947	0,0009	0,0049	0,00014	0	0,0011	0,0010	0,0010	0,0012
Mn	2,048327	371,7472	0,7778	0,0004	0,0019	0,00023	0	0,0008	0,0007	0,0007	0,0007
Fe	-216,722	78,49294	0,9937	23,0339	47,3119	0,00012	18	3	2	1,4	2
Co	-44,5074	212,3142	0,9931	0,8775	1,6385	0,00012	0,73	0,10	0,06	0,05	0,005
Ni	-119,485	17,97914	0,9976	26,3698	44,7299	0,00012	22,7	1,5	0,8	0,8	0,9
Cu	5,598917	18,05054	0,9734	13,5387	21,8166	0,00609	11,9	3	1,1	1,0	1,2
Zn	0,292503	105,5966	0,9946	0,0014	0,008	0,00058	0	0,0005	0,0005	0,0004	0,0005
As	5,540878	46,18938	0,9607	0,0213	0,0605	0,00073	0,002	0,008	0,006	0,006	0,007
Se	19,58442	1298,701	0,9163	0,0077	0,0266	0,00009	0	0,006	0,005	0,005	0,005
Mo	7,325	2500	0,9996	0,0056	0,1703	0,00016	0	0,003	0,003	0,003	0,003
Pb	0,452454	27,72387	0,9777	0,0088	0,0278	0,00033	0	0,003	0,003	0,002	0,003

Menetelmä 3

Alkuaine	B ₀	B ₁	R ²	C _{min} (%)	C _{max} (%)	LLD (%)	Lineaarinen alue	U ₀ (%)	U _{min} (%)	U _{mid} (%)	U _{max} (%)
Na	0,360332	39,51008	0,7893	0,1702	0,224		0,14	0,09	0,03	0,03	0,003
Mg	34,14459	67,2495	0,9332	1,2281	2,6229	0,00248	0,9	0,7	0,5	0,4	0,4
Al	0,733637	56,9152	0,9994	0,0264	0,4072	0,00045	0	0,009	0,009	0,008	0,010
P	0,070563	71,27584	0,9913	0,0004	0,0117	0,00012	0	0,0012	0,0012	0,0011	0,0013
S	-1363,02	99,30487	0,9045	27,2398	31,6053		26,4	8	1,4	1,3	1,5
K	-0,07981	120,919	0,9992	0,0047	0,0701	0,00020	0	0,003	0,003	0,002	0,003
Ca	-26,6775	171,5266	0,9059	0,2196	0,9865		0,07	0,3	0,3	0,2	0,3
Cr	4,570552	613,4969	0,6394	0,0073	0,0356	0,00006	0	0,03	0,02	0,02	0,02
Mn	1,031746	396,8254	0,9939	0,0093	0,0342	0,00018	0	0,002	0,002	0,002	0,002
Fe	-121,869	72,4113	0,9971	27,7031	44,5693		24,3	2	1,0	0,9	1,0
Co	10,81277	108,2251	0,9854	0,2706	0,4821	0,00060	0,165	0,04	0,003	0,03	0,03
Ni	17,43185	51,04645	0,9898	5,4502	8,2775	0,00260	4,9	0,6	0,3	0,3	0,3
Cu	0,675886	86,43042	0,9999	0,0358	4,6664	0,00169	0	0,010	0,010	0,010	0,011
Zn	0,640741	370,3704	0,9992	0,0036	0,0483	0,00030	0	0,0014	0,0014	0,0013	0,0015
As	0,946886	183,1502	0,9992	0,0041	1,2765	0,00026	0	0,04	0,04	0,04	0,04
Se	0,299401	598,8024	0,9894	0,0003	0,0042	0,00009	0	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Mo	17,36735	2040,816	0,9877	0,0005	0,0016	0,00003	0	0,00015	0,00012	0,00012	0,00013
Pb	1,332645	206,6116	0,8658	0,0067	0,0151	0,00012	0,0025	0,004	0,003	0,003	0,003

Menetelmä 4

Alkuaine	B ₀	B ₁	R ²	C _{min} (%)	C _{max} (%)	LLD (%)	Lineaarinen alue	U ₀ (%)	U _{min} (%)	U _{mid} (%)	U _{max} (%)
Na	0	14,14627	0,1559	0,1911	0,2404		0,17	0,27	0,13	0,12	0,14
Mg	8,746105	57,7034	0,9601	0,5884	1,2858	0,00149	0,5	1,4	0,2	0,2	0,2
Al	11,85394	21,32196	0,9939	0,2891	1,4952	0,00006	0,05	1,74	0,12	0,11	0,12
P	0,082474	93,72071	0,9223	0,0034	0,0058	0,00003	0,0022	0,0070	0,0009	0,0008	0,0009
S	567,2359	37,09199	0,9938	25,4132	33,3983	0,02856	23,8	35,0	0,8	0,7	0,8
K	-2,21456	191,5709	0,9433	0,0274	0,0398		0,021	0,046	0,004	0,003	0,004
Ca	-1,14782	89,0472	0,9954	0,3041	1,312		0,10	1,51	0,09	0,08	0,09
Cr	-4,97207	558,6592	0,9480	0,0348	0,0525		0,026	0,061	0,005	0,005	0,006
Mn	-0,11111	653,5948	0,7081	0,0192	0,0207	0,00010	0,0185	0,0215	0,0011	0,0010	0,0011
Fe	-45200,5	1351,351	0,5001	34,1546	36,1391	0,03752	34	37	3	3	3
Co	20,14201	197,2387	0,9998	0,1228	0,7916	0,00061	0	0,925	0,011	0,011	0,012
Ni	108,874	30,88326	0,9765	3,6503	4,9307	0,01121	3,4	5,2	0,3	0,2	0,3
Cu	12,00665	66,5336	0,9946	1,6079	4,2713	0,00142	1,1	4,8	0,3	0,2	0,3
Zn	24,46617	375,9398	0,9931	0,0239	0,0311	0,00006	0,02	0,0347	0,0007	0,0006	0,0007
As	1,757377	327,8689	0,9893	0,0006	0,0025	0,00008	0	0,0035	0,0003	0,0002	0,0003
Se	14,27059	1176,471	0,9965	0,0009	0,0078	0,00007	0	0,0113	0,0006	0,0005	0,0005
Mo	10,60544	340,1361	0,9906	0,0014	0,0047	0,00010	0	0,0064	0,0005	0,0004	0,0004
Pb	0,90498	57,24098	0,9260	0,0075	0,0104	0,00024	0,0061	0,0119	0,0009	0,0008	0,0009

Menetelmä 5

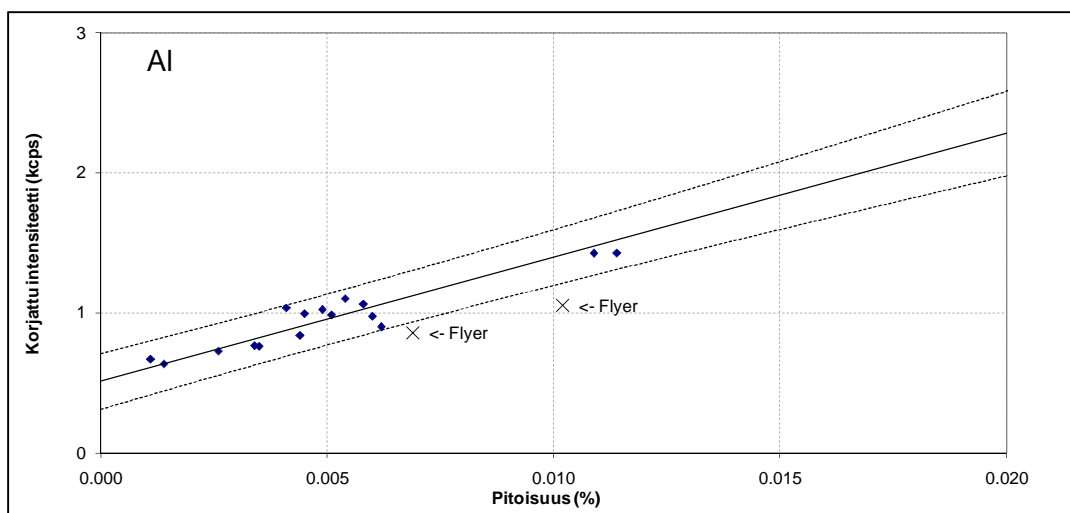
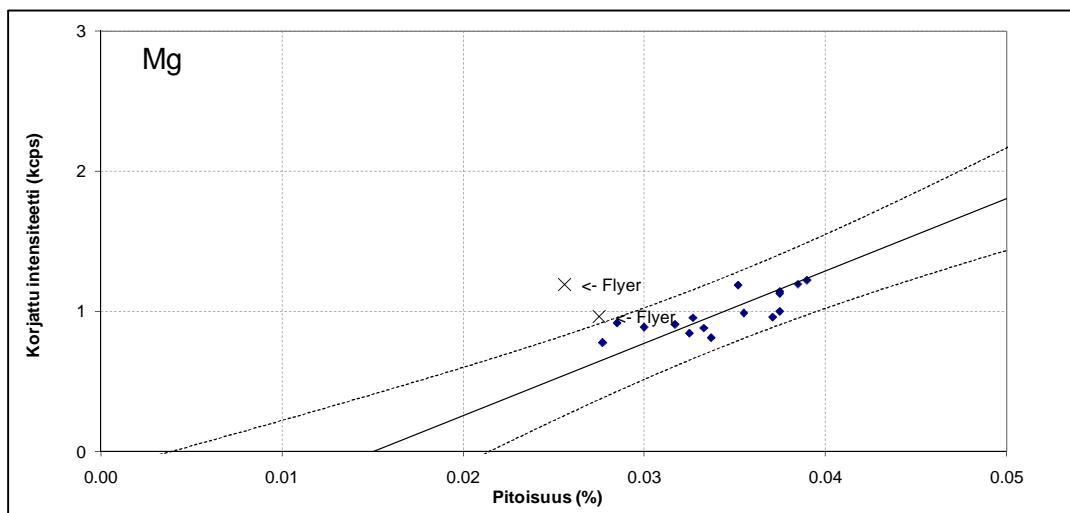
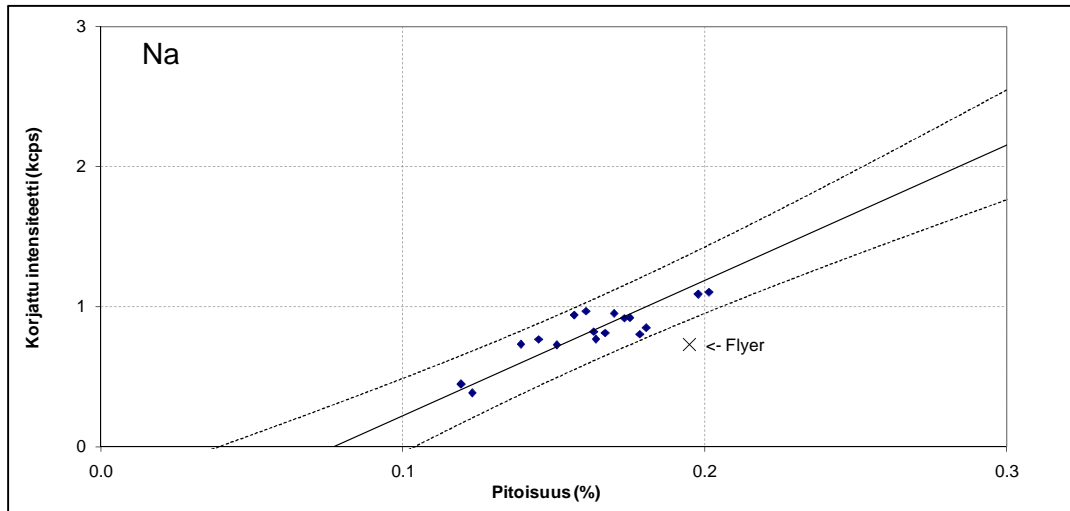
Alkuaine	B ₀	B ₁	R ²	C _{min} (%)	C _{max} (%)	LLD (%)	Lineaarinen alue	U ₀ (%)	U _{min} (%)	U _{mid} (%)	U _{max} (%)
Na	-24,9628	95,41985	0,9610	0,1964	0,2764		0,16	0,05	0,02	0,02	0,02
Mg	-2,58432	73,9645	0,9921	1,5904	4,6665		1,0	0,4	0,3	0,3	0,3
Al	0,234405	47,25898	0,9908	0,1016	0,2194	0,00029	0,043	0,015	0,009	0,008	0,0010
P	0,088662	42,62575	0,9335	0,0009	0,0024	0,00020	0,0002	0,0011	0,0008	0,0008	0,0009
S	-430,549	67,56757	0,9996	20,732	29,1869		19	0,6	0,3	0,2	0,2
K	0,416529	165,2893	0,9810	0,0072	0,0238	0,00008	0	0,003	0,003	0,002	0,003
Ca	-28,4437	163,1321	0,9475	0,444	0,5638		0,38	0,10	0,03	0,03	0,03
Cr	0	220,7506	0,3428	0,0226	0,027	0,00012	0,020	0,03	0,005	0,005	0,006
Mn	5,091398	268,8172	0,9954	0,0205	0,0402	0,00016	0,0107	0,002	0,0013	0,0012	0,0014
Fe	181,4782	65,14658	0,9961	21,5158	33,9399	0,00696	19,0	2	0,9	0,8	0,8
Co	-3,00357	178,5714	0,9857	0,2351	0,3412		0,182	0,03	0,012	0,011	0,013
Ni	-294,042	86,13264	0,9973	10,4697	12,6829		10,03	0,6	0,11	0,10	0,12
Cu	4,365614	70,17544	0,9996	0,1841	0,9286	0,00074	0,035	0,02	0,014	0,013	0,015
Zn	10,38356	456,621	0,9789	0,015	0,0303	0,00020	0,007	0,004	0,003	0,002	0,003
As	15,56085	176,3668	0,9980	0,0476	0,1008	0,00044	0,021	0,004	0,003	0,002	0,003
Se	6,704545	324,6753	0,9898	0,0004	0,0017	0,00011	0	0,0002	0,00014	0,00013	0,0002
Mo	2,111111	5555,556	0,6815	0,0008	0,0012	0,00003	0,0006	0,0006	0,0003	0,0003	0,0003
Pb	2,177832	121,8027	0,8605	0,007	0,0112	0,00024	0,005	0,004	0,002	0,0015	0,002

Menetelmä 6

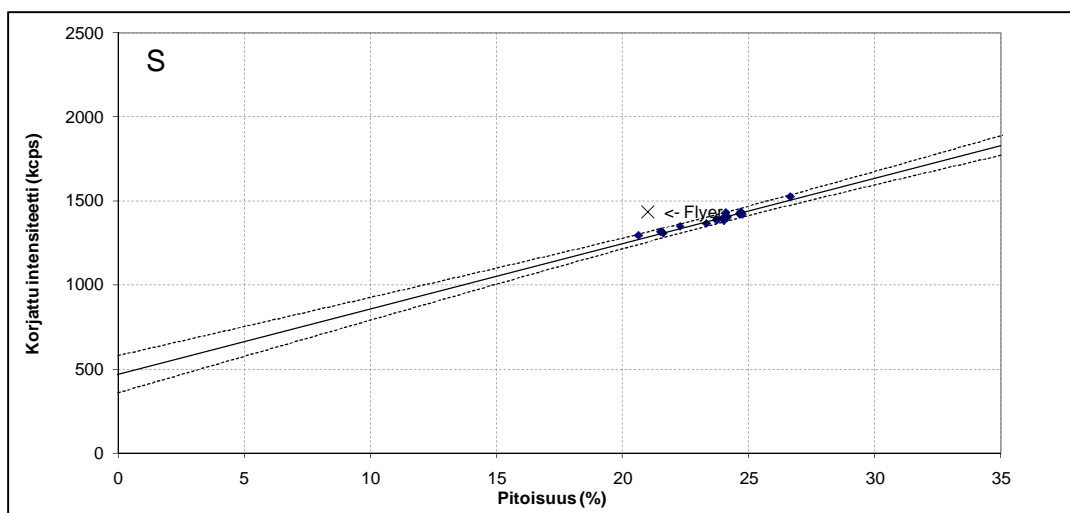
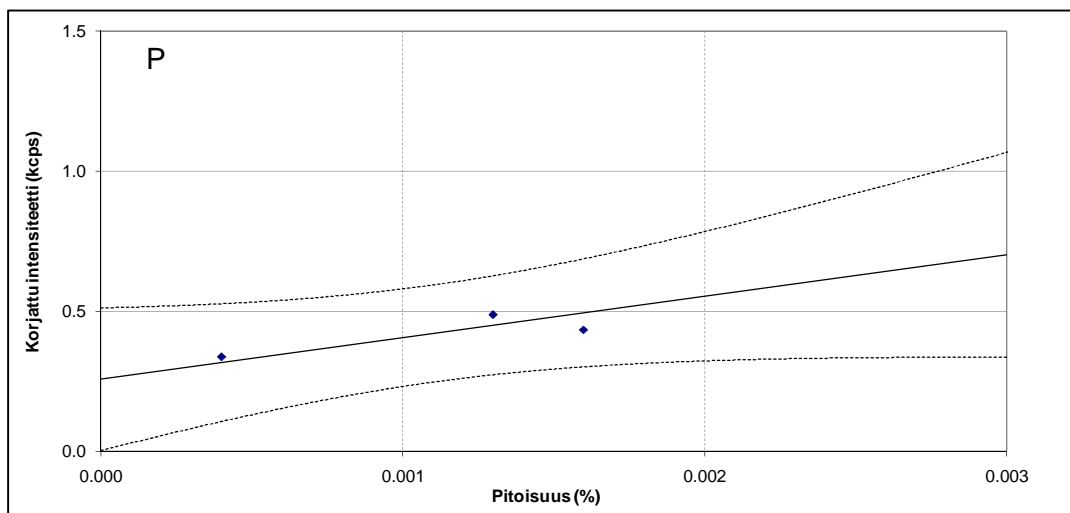
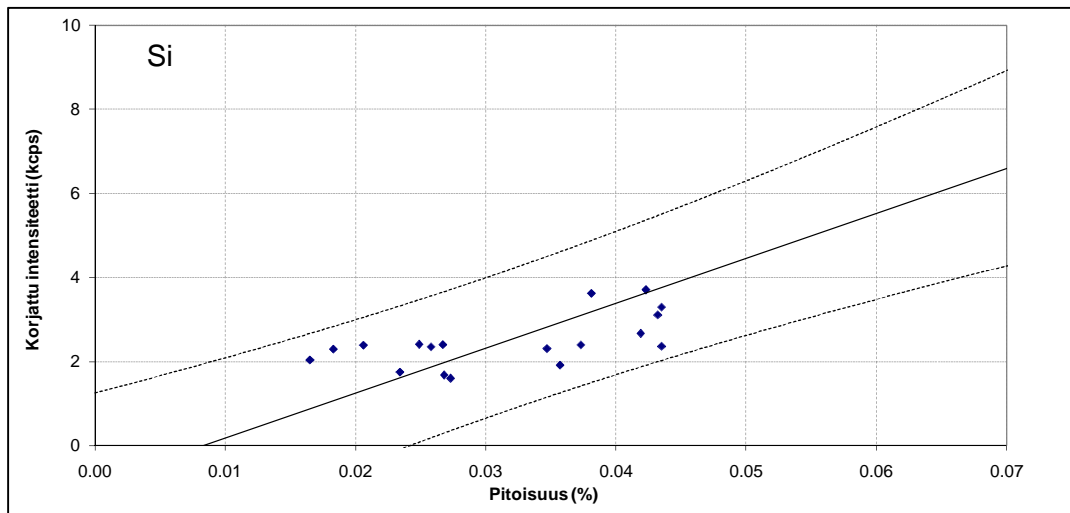
Alkuaine	B ₀	B ₁	R ²	C _{min} (%)	C _{max} (%)	LLD (%)	Lineaarinen alue	U ₀ (%)	U _{min} (%)	U _{mid} (%)	U _{max} (%)
Na	-8,99341	36,58983	0,9441	0,2236	0,4942		0,09	0,08	0,05	0,05	0,06
Mg	0,077476	14,67351	0,9393	0,0236	0,1154	0,00075	0	0,03	0,02	0,02	0,03
Al	1,567867	25,18257	0,9979	0,0303	0,7692	0,00084	0	0,04	0,04	0,04	0,04
P	0,028305	31,1042	0,9888	0,0047	0,0405	0,00017	0	0,003	0,003	0,003	0,004
S	667,0802	43,14064	0,9943	24,6323	35,1508	0,02834	22,5	2	0,9	0,8	0,8
K	0,11067	56,75369	0,9999	0,0133	0,6034	0,00035	0	0,005	0,005	0,005	0,006
Ca	-2,27245	34,27005	0,9314	0,1359	0,3626		0,02	0,08	0,07	0,06	0,06
Cr	-11,4758	440,5286	0,9100	0,0228	0,1898		0	0,05	0,05	0,04	0,05
Mn	5,845471	177,6199	0,9997	0,0227	0,8089	0,00027	0	0,014	0,014	0,013	0,015
Fe	247,4222	24,39024	0,9637	35,3833	42,1977	0,01644	34	6	1,2	1,1	1,2
Co	5,511976	99,8004	0,9992	0,2782	1,8586	0,00089	0	0,05	0,05	0,04	0,04
Ni	32,60067	15,1263	0,9936	8,3818	16,1194	0,00778	6,8	1,0	0,6	0,6	0,6
Cu	2,055721	49,75124	0,9997	0,4806	12,8283	0,00071	0	0,3	0,3	0,3	0,3
Zn	0,248588	282,4859	0,9749	0,1277	0,6904	0,00045	0,01516	0,09	0,08	0,06	0,07
As	109,0755	-1886,79	0,9882	0,0188	0,0553		0,001	0,006	0,005	0,004	0,005
Se	1,384615	961,5385	0,9894	0,0003	0,0073	0,00014	0	0,0007	0,0007	0,0006	0,0007
Mo	50,10811	2702,703	0,9999	0,0009	0,1149	0,00006	0	0,0008	0,0008	0,0007	0,0010
Cd	0,053113	24,70356	0,9990	0,0114	0,0721	0,00057	0	0,002	0,002	0,0015	0,002
Pb	-1,15564	129,7017	0,9999	0,0325	0,318	0,00035	0	0,003	0,003	0,003	0,003

Kalibrointisuorat

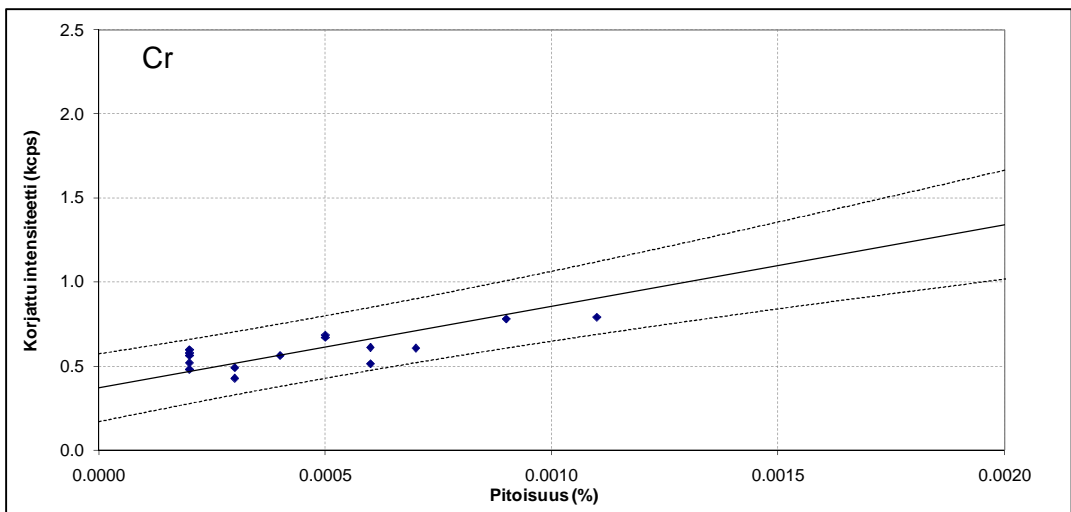
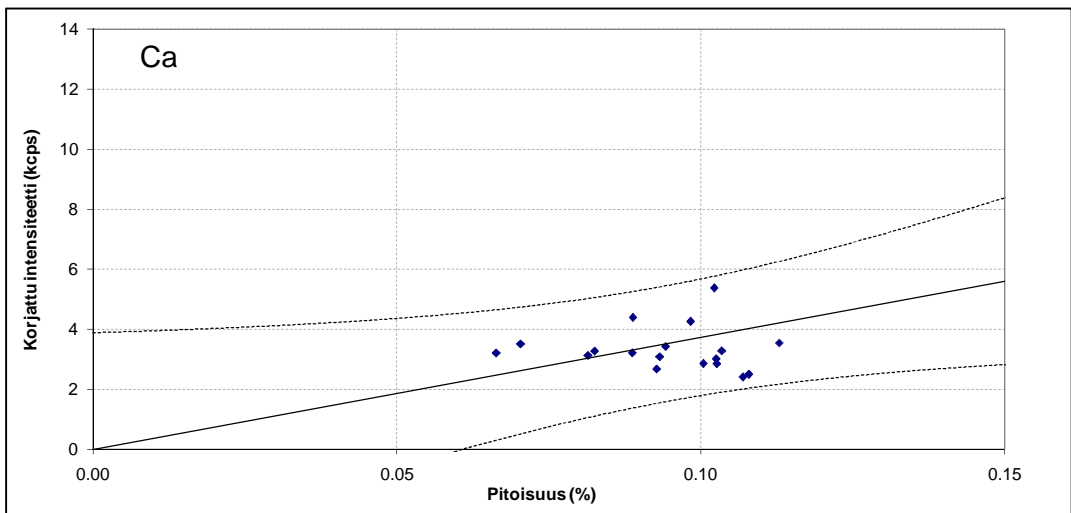
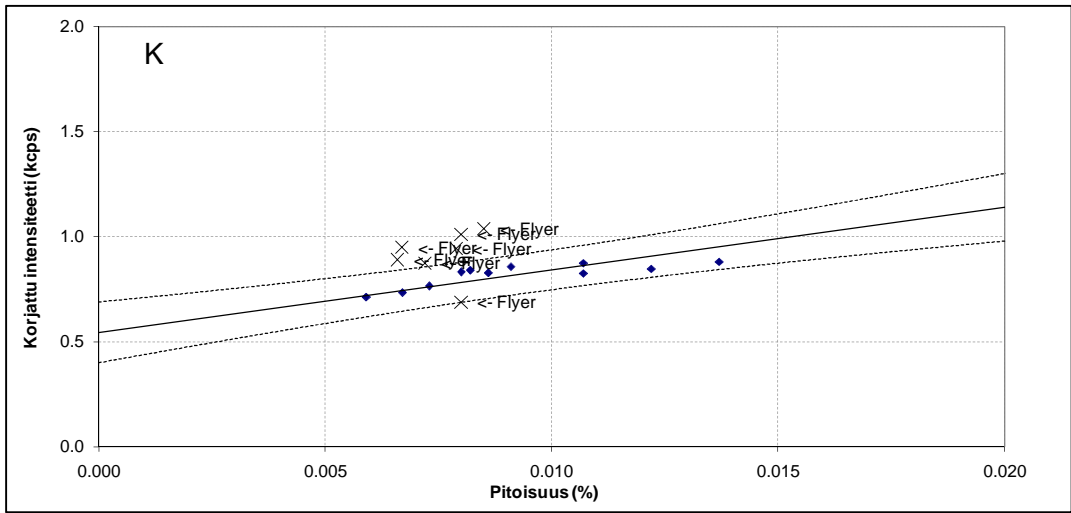
Menetelmä 1 (Raaka-aineet F ja G)



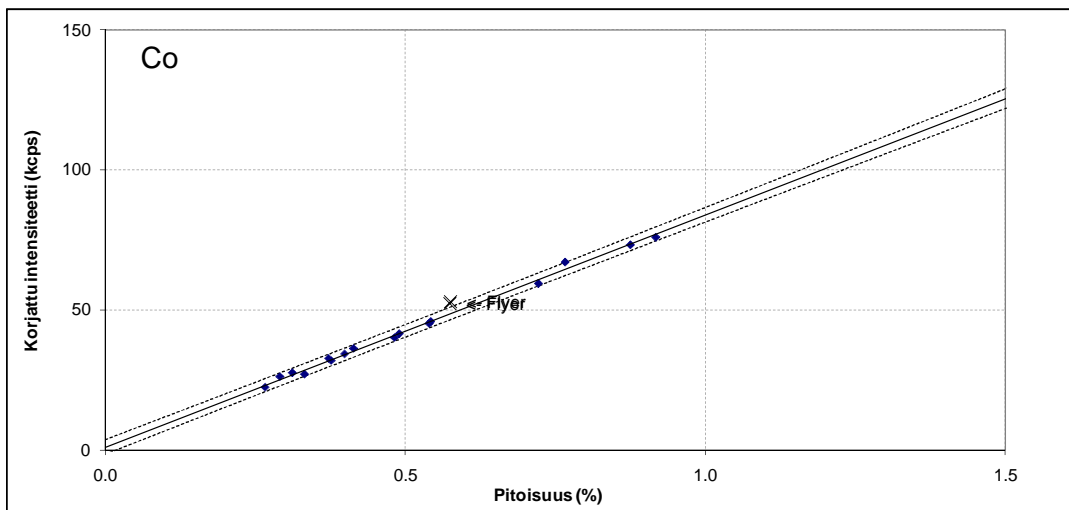
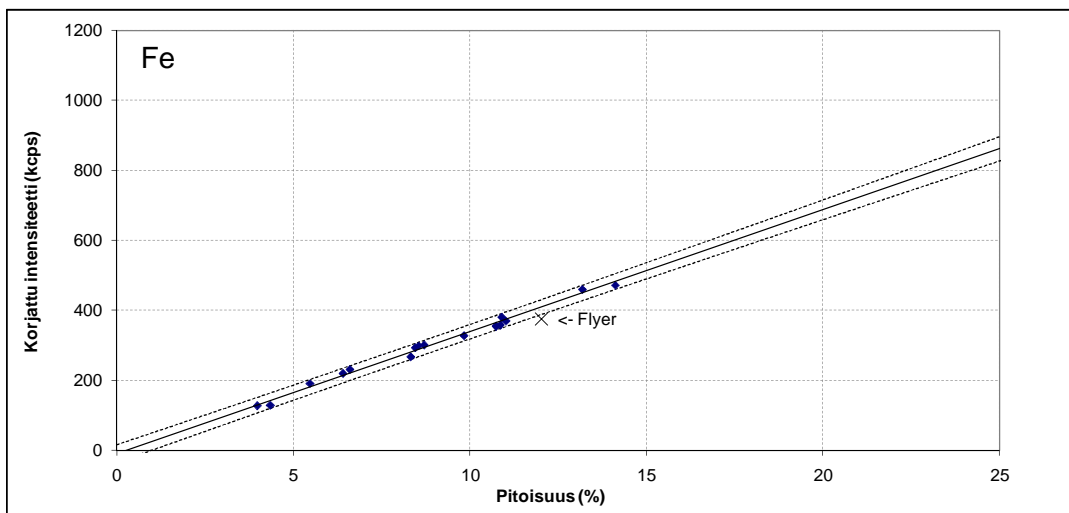
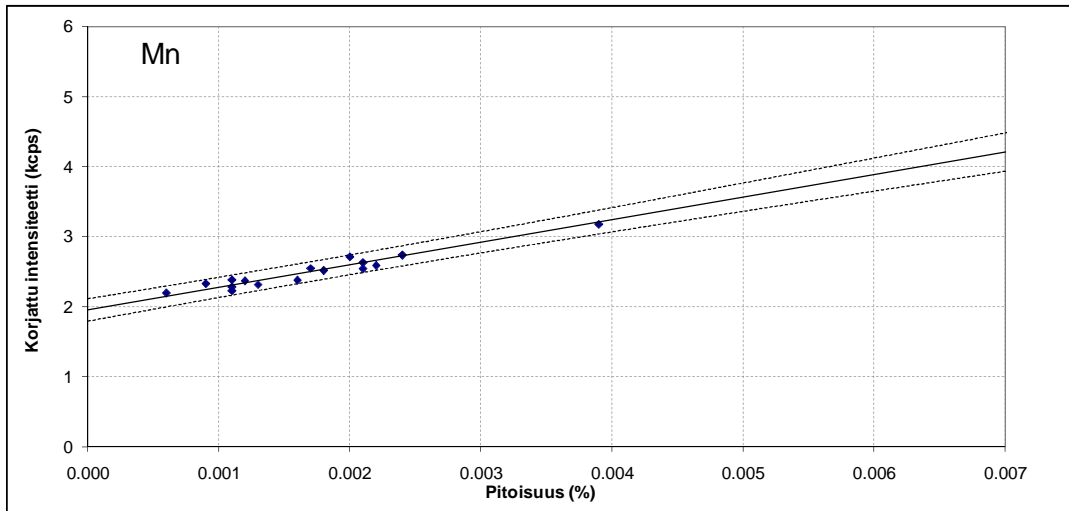
Menetelmä 1 (Raaka-aineet F ja G)



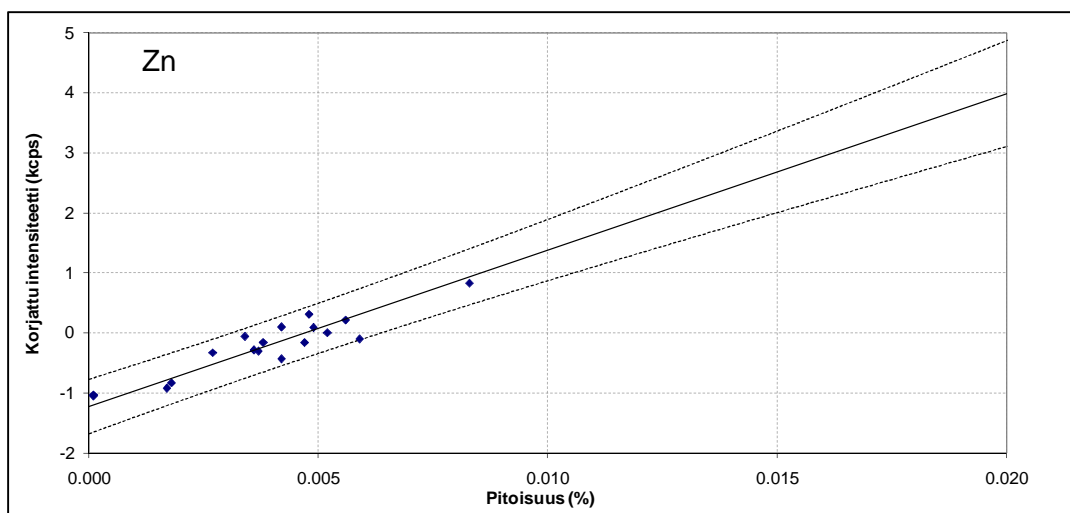
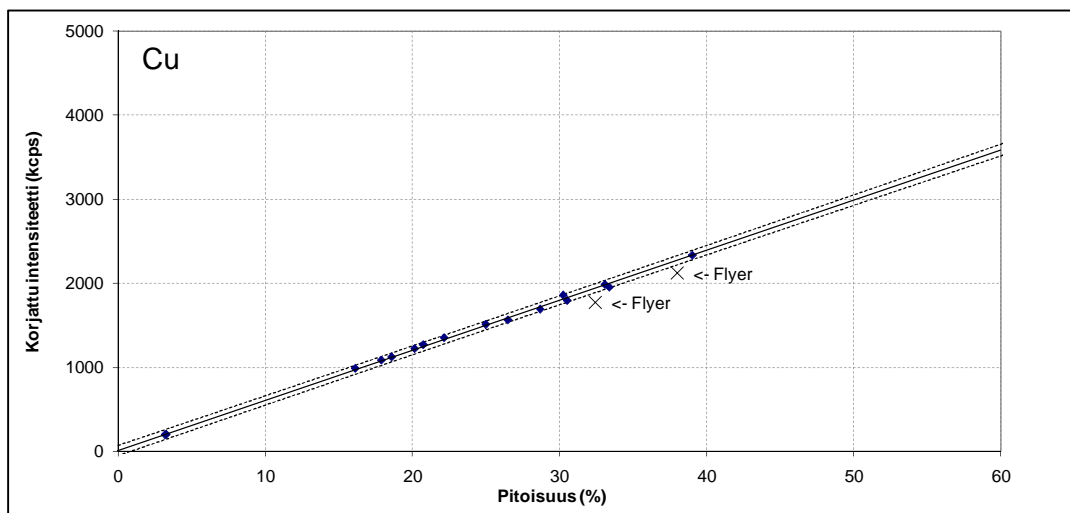
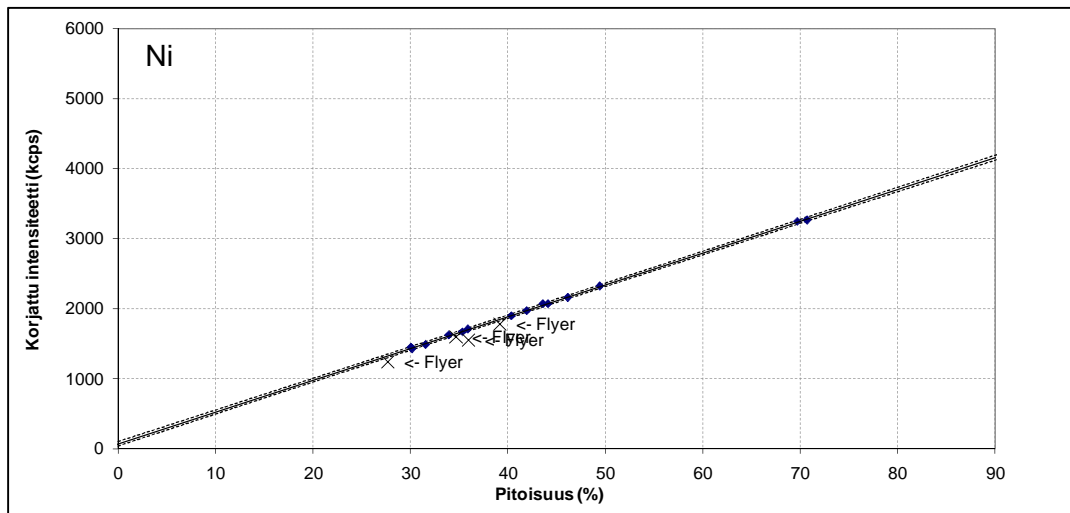
Menetelmä 1 (Raaka-aineet F ja G)



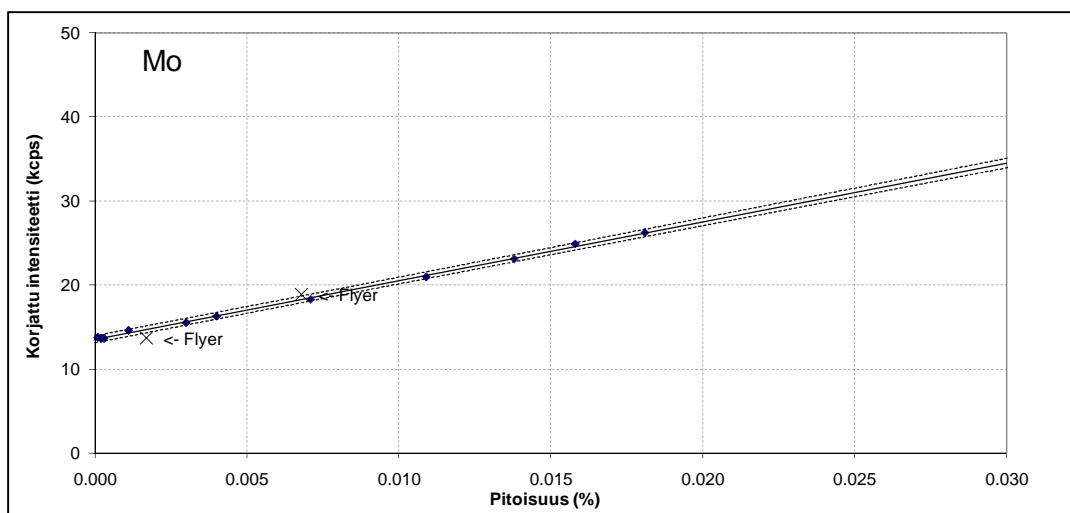
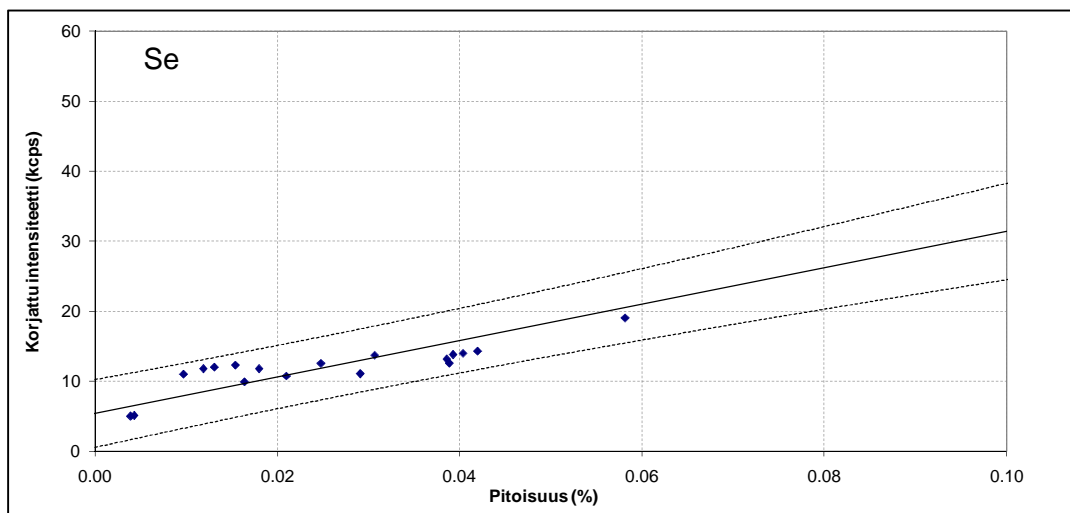
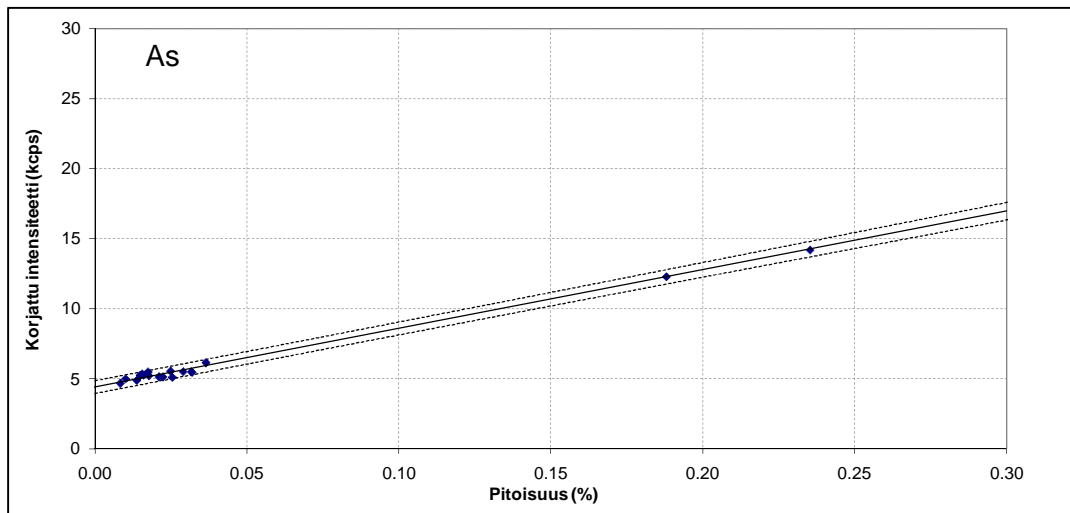
Menetelmä 1 (Raaka-aineet F ja G)



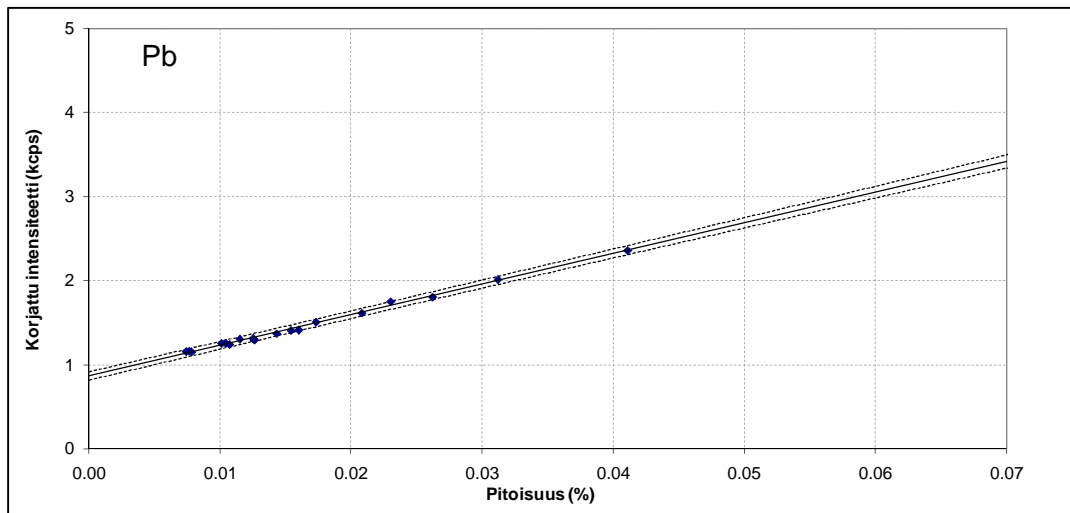
Menetelmä 1 (Raaka-aineet F ja G)



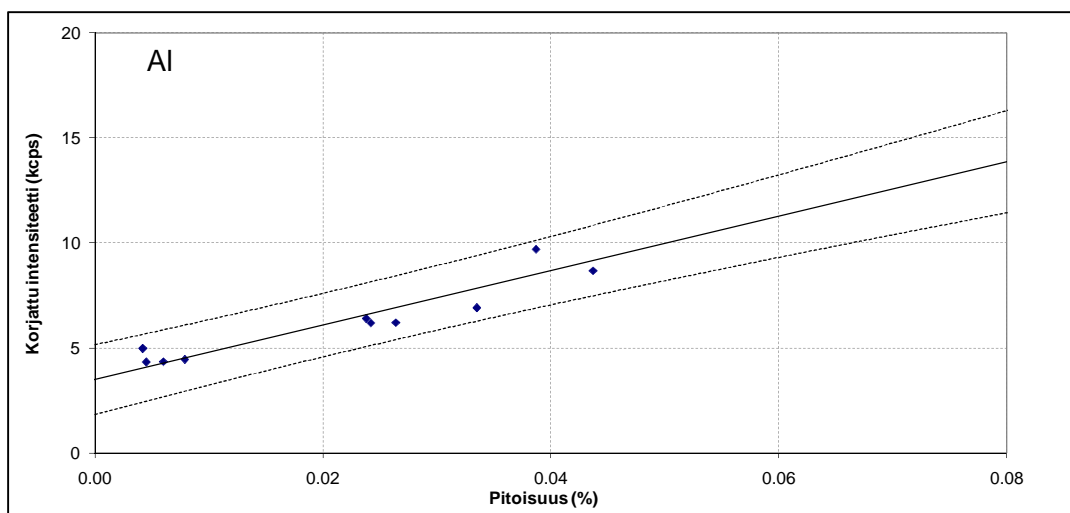
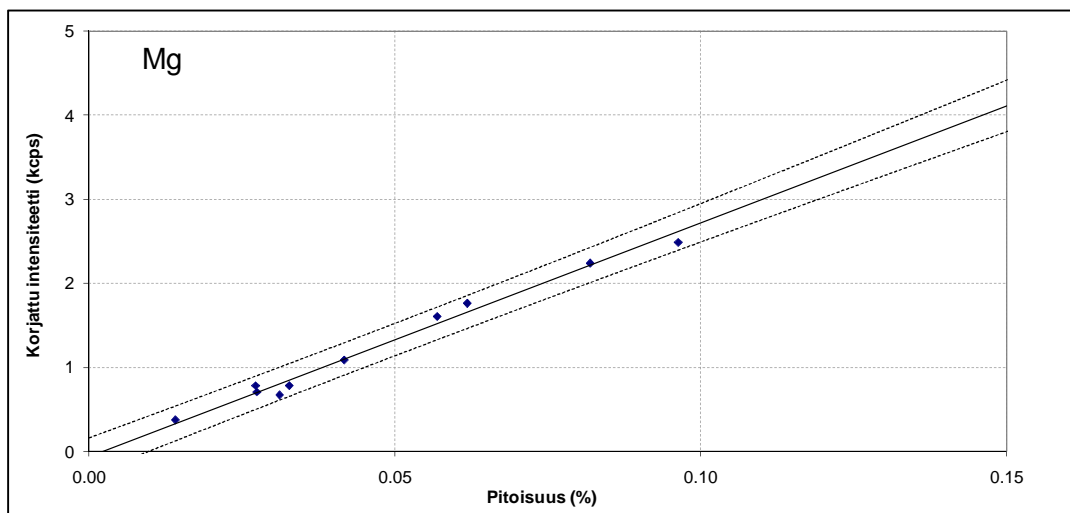
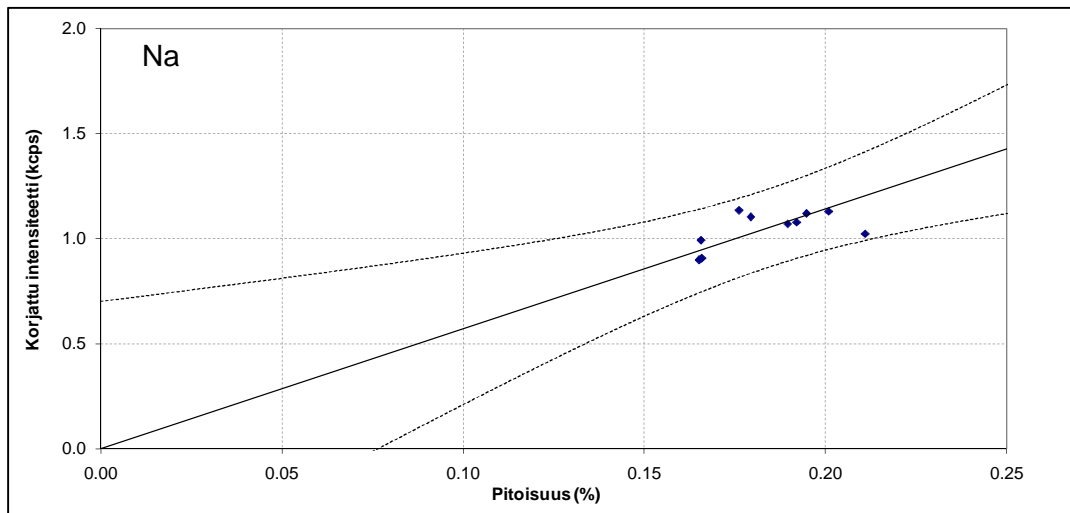
Menetelmä 1 (Raaka-aineet F ja G)



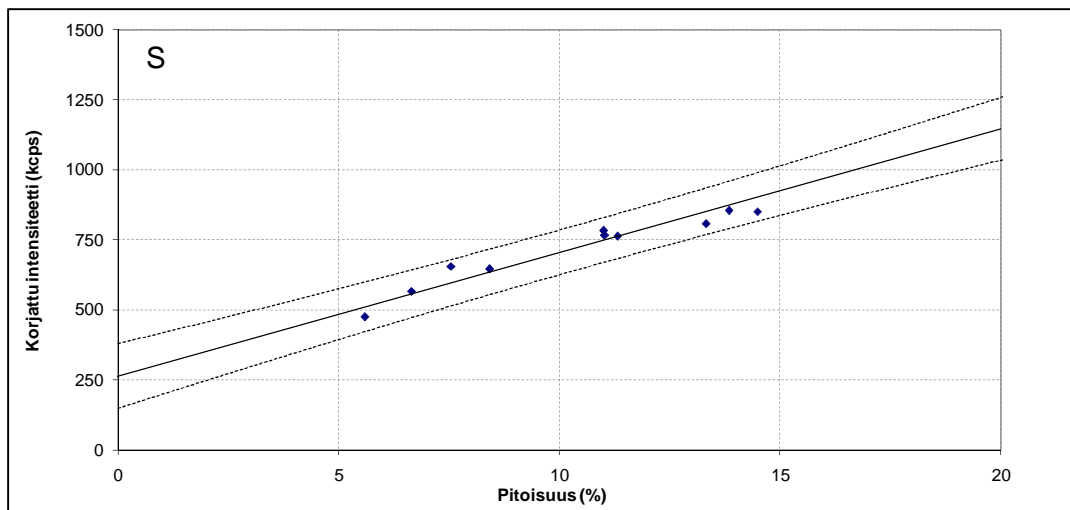
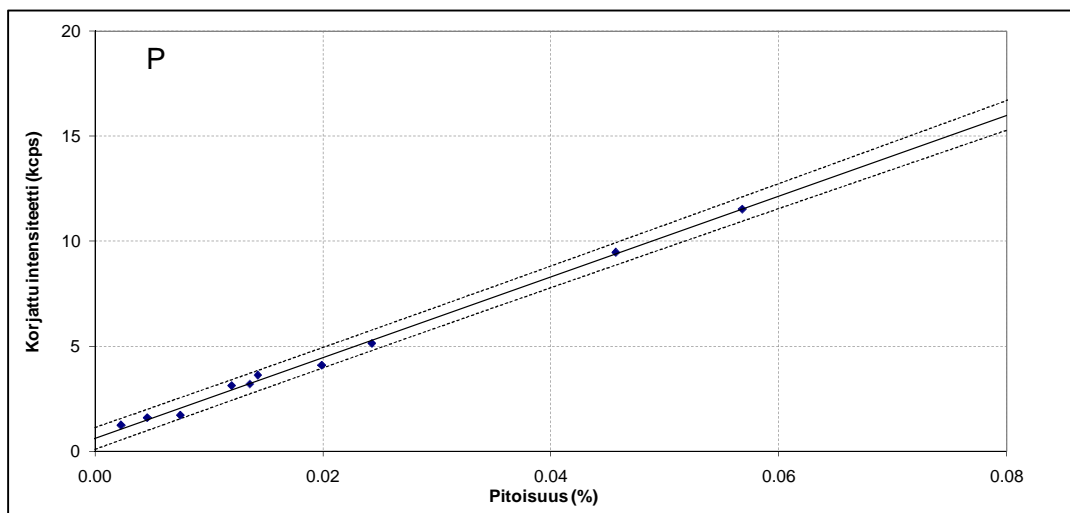
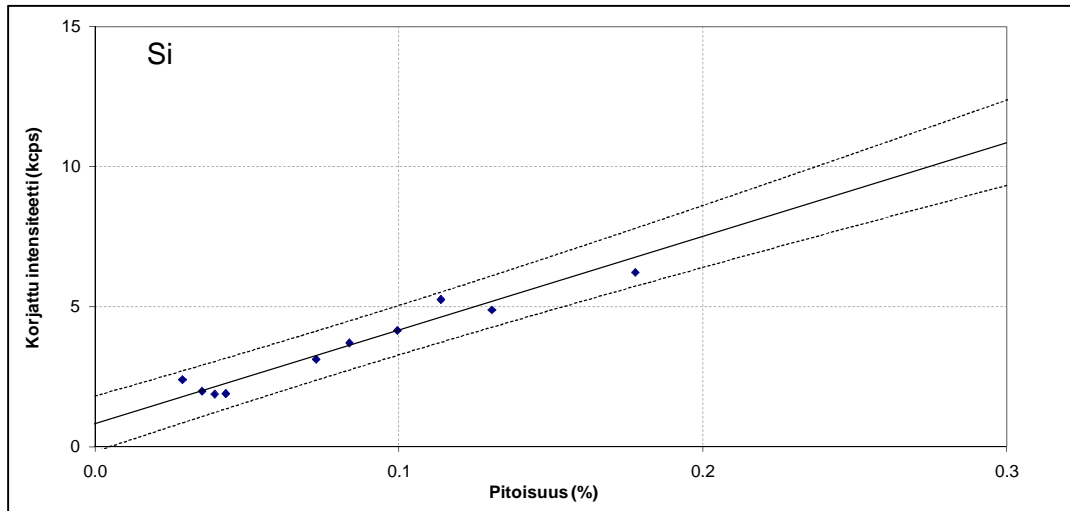
Menetelmä 1 (Raaka-aineet F ja G)



Menetelmä 2 (Raaka-aine H)

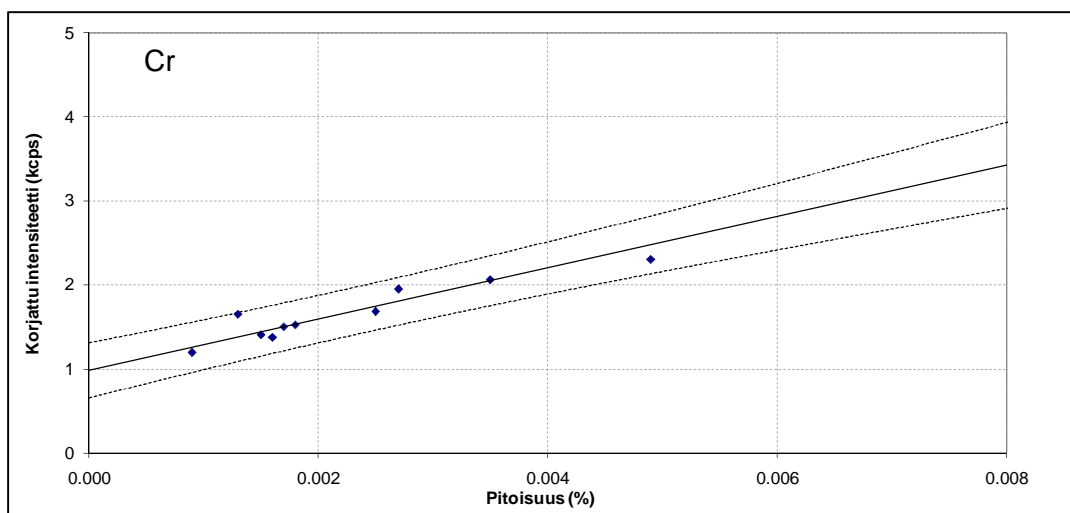
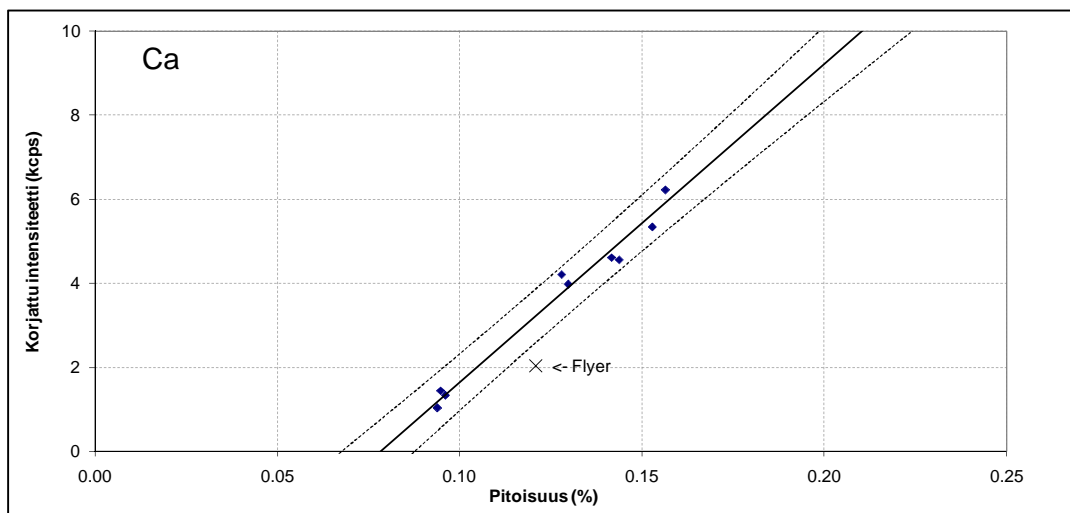
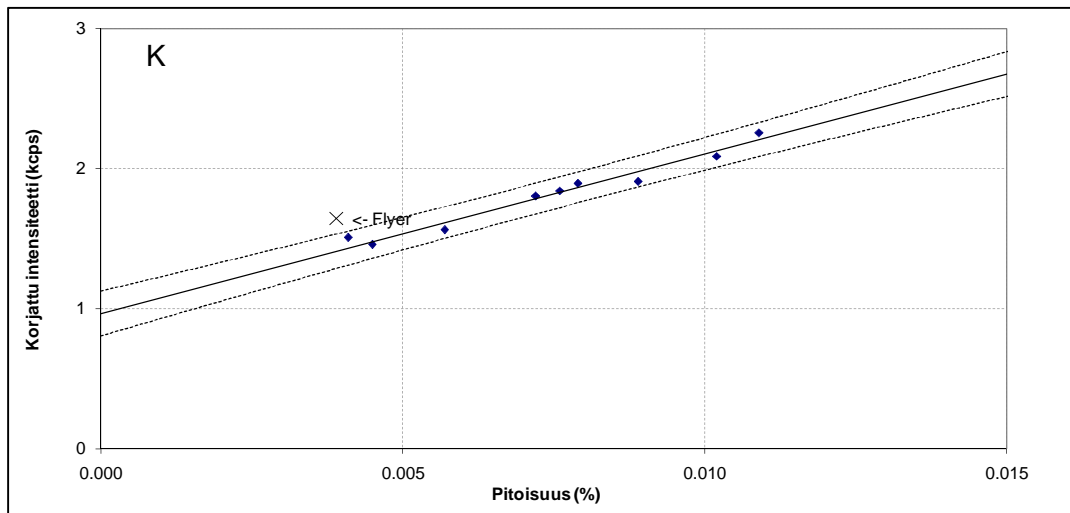


Menetelmä 2 (Raaka-aine H)

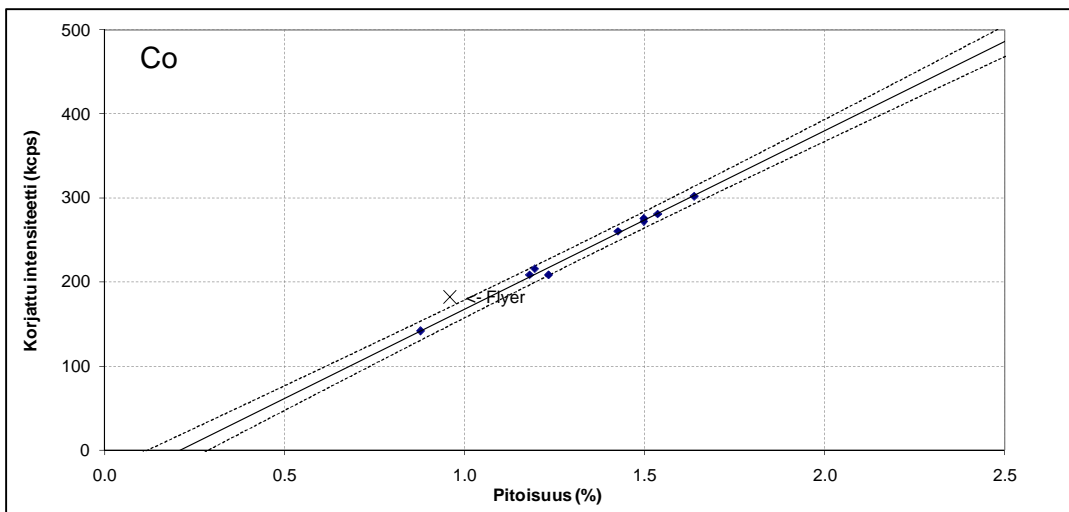
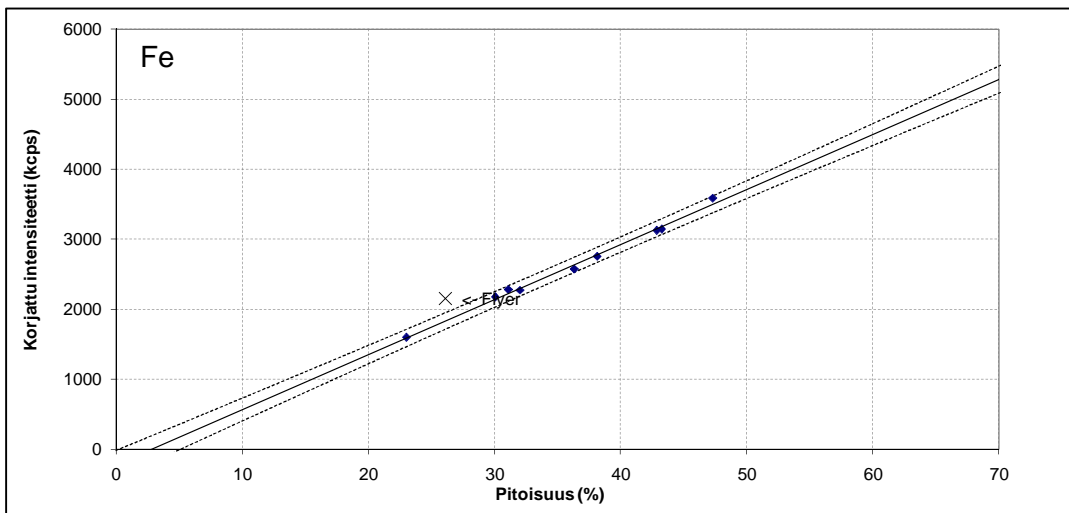
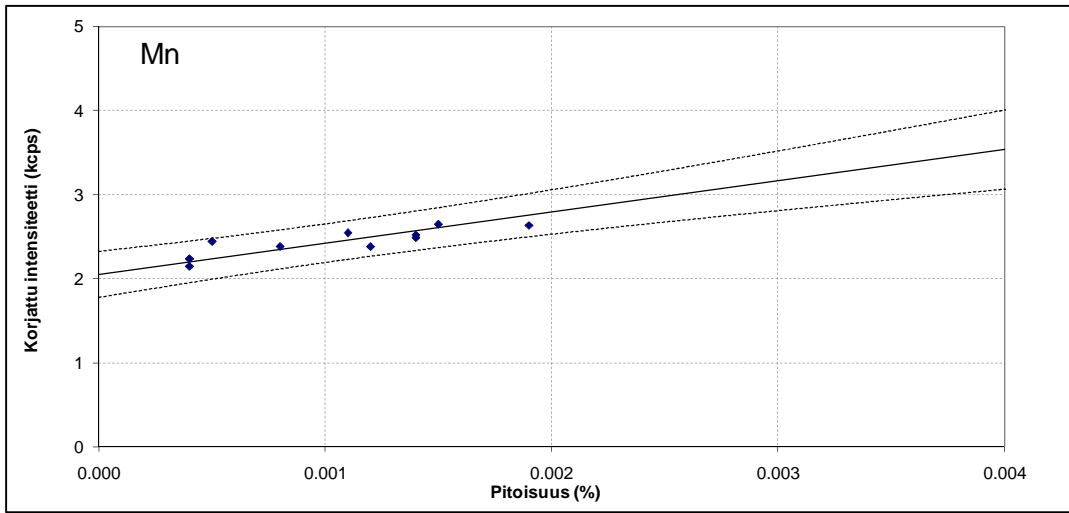


Menetelmä 2

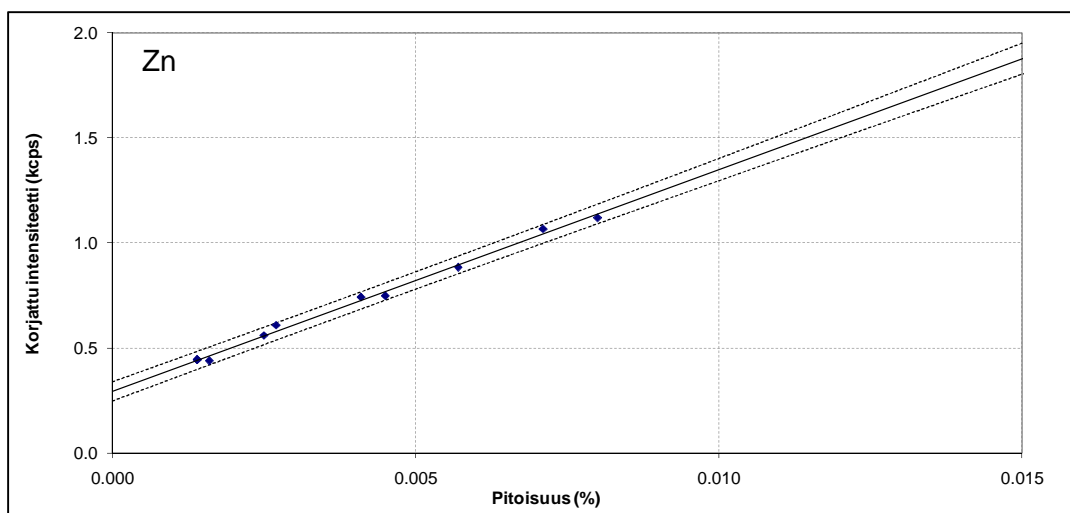
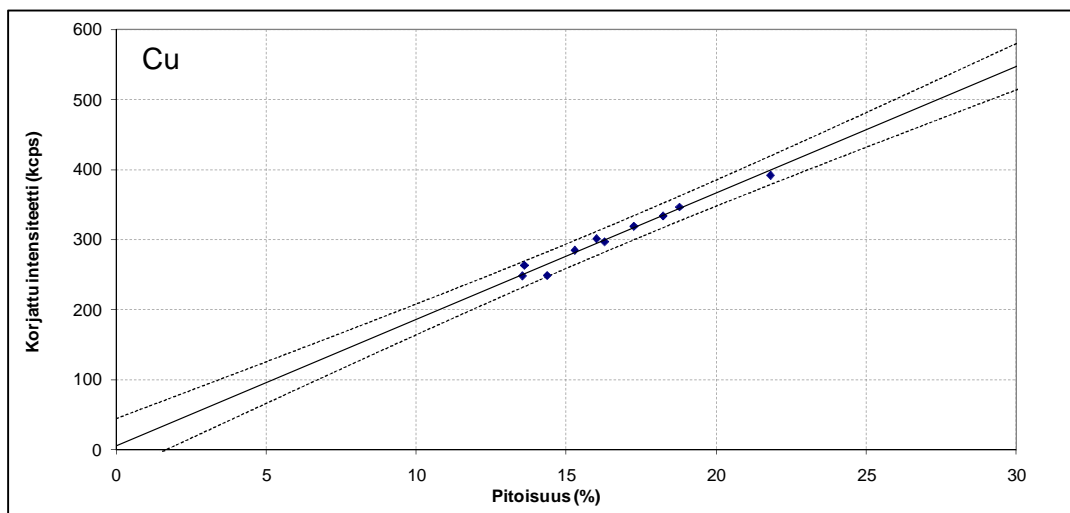
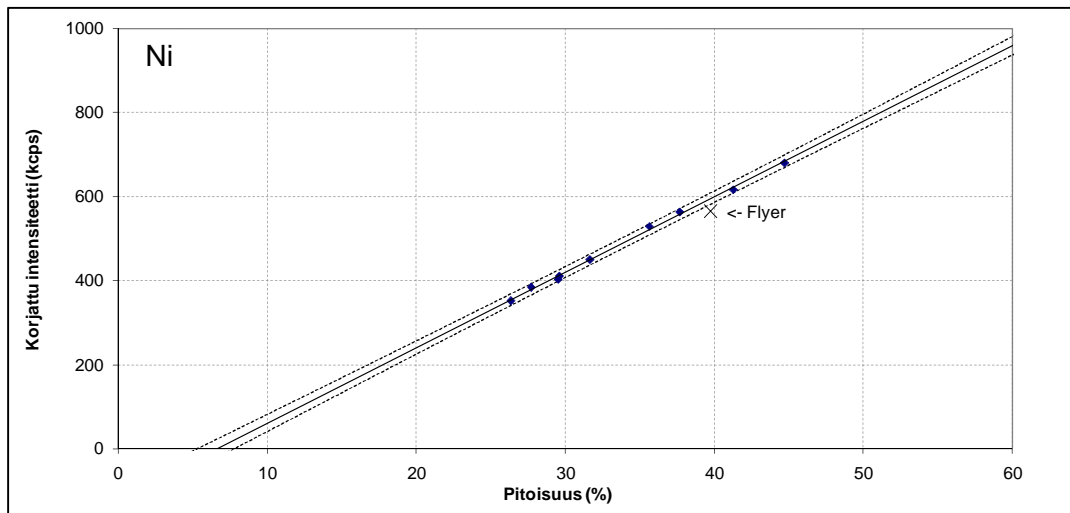
(Raaka-aine H)



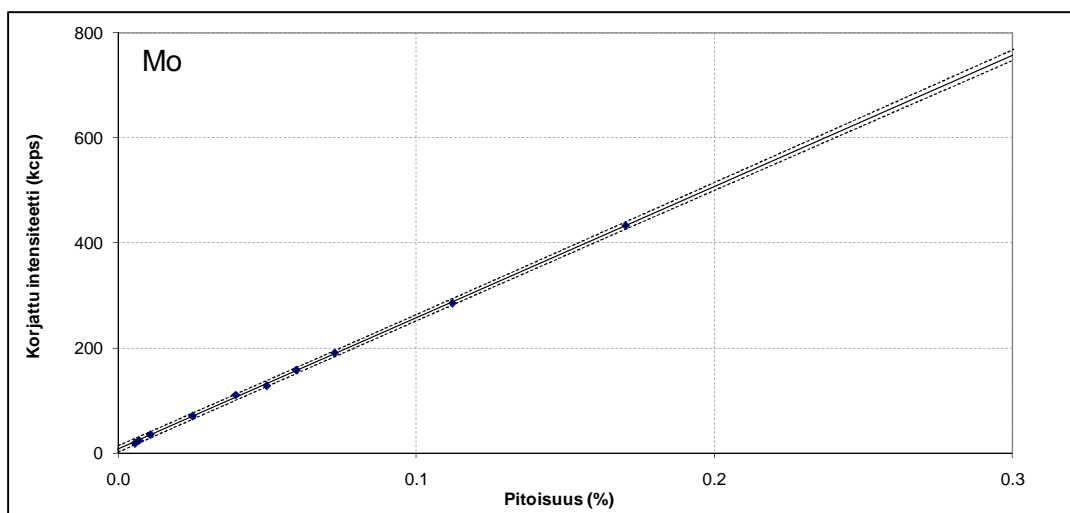
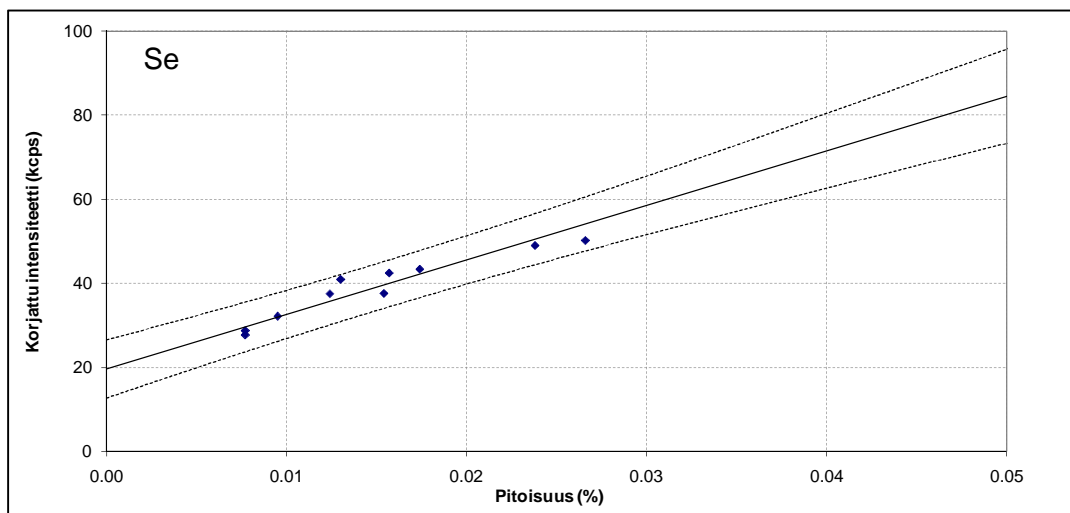
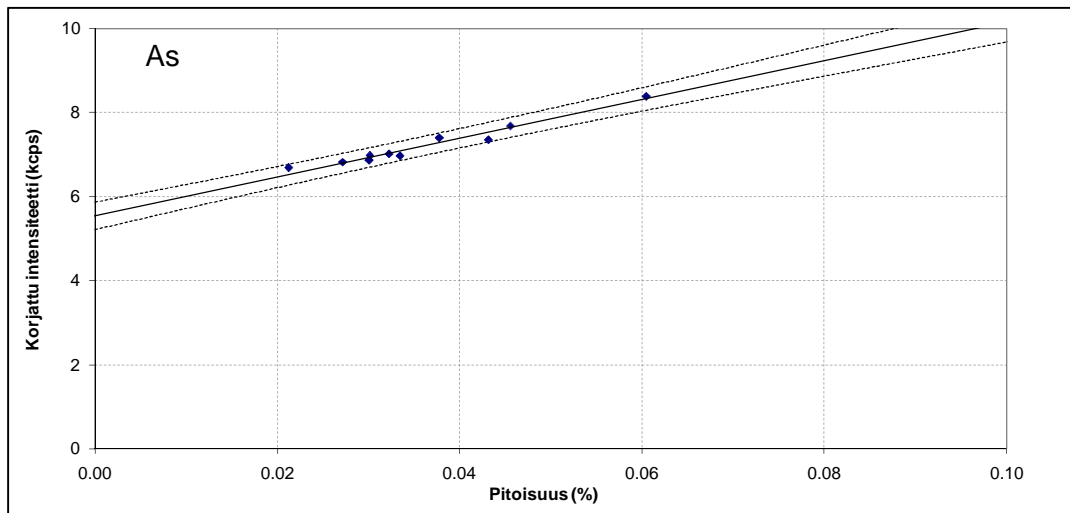
Menetelmä 2 (Raaka-aine H)



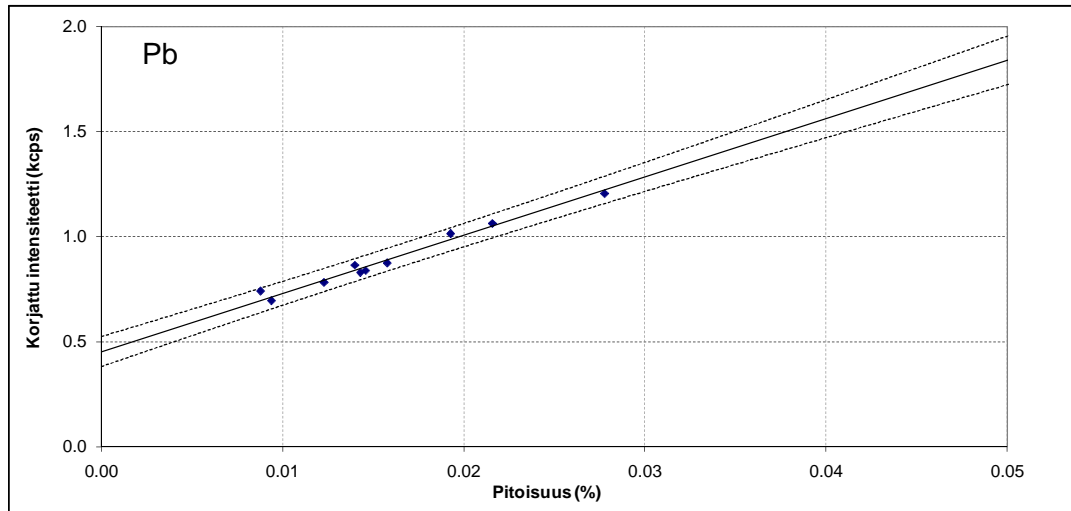
Menetelmä 2 (Raaka-aine H)



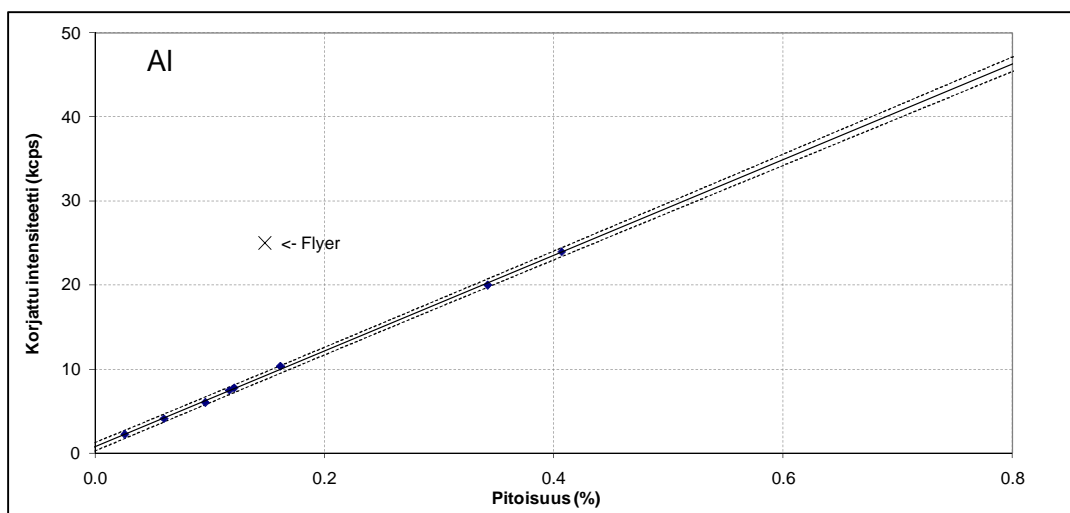
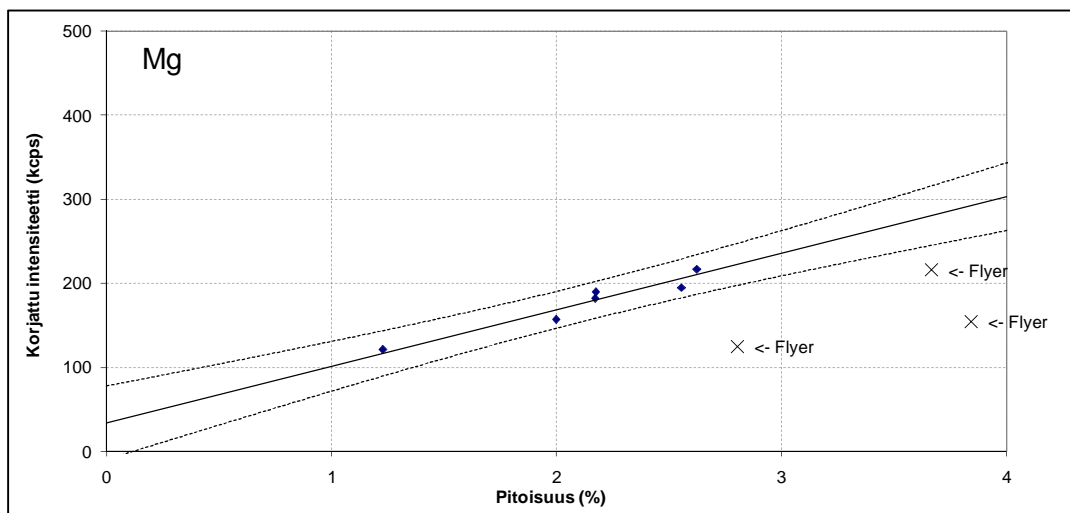
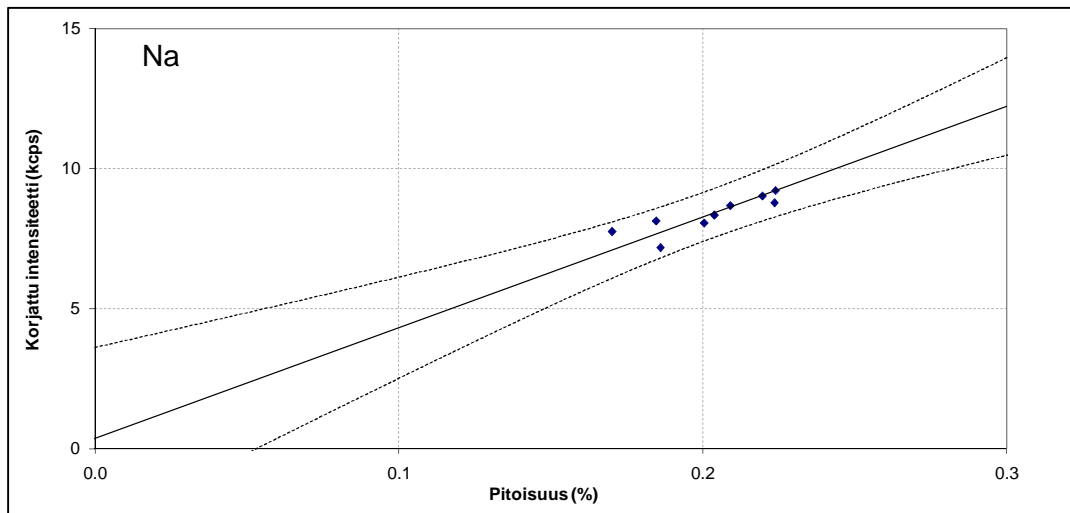
Menetelmä 2 (Raaka-aine H)



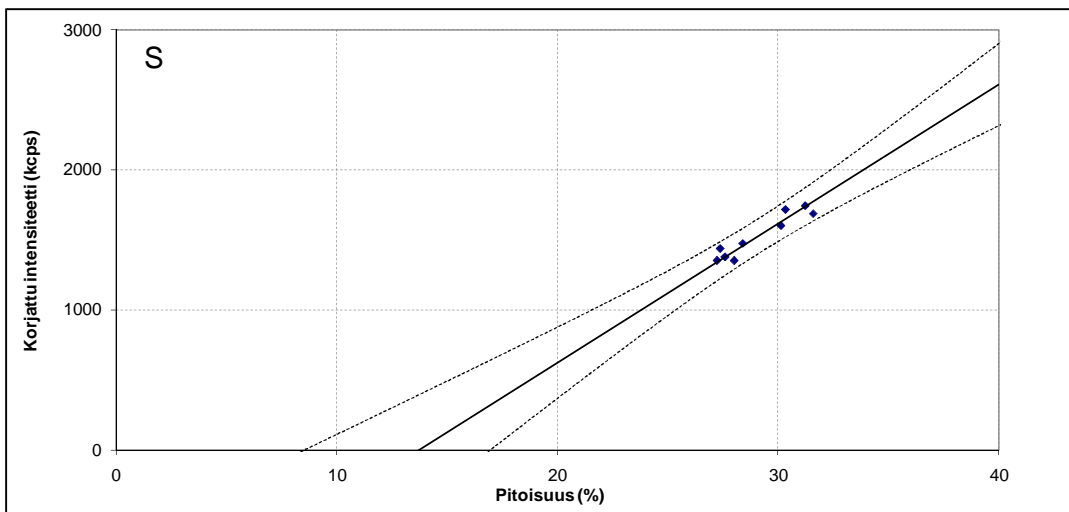
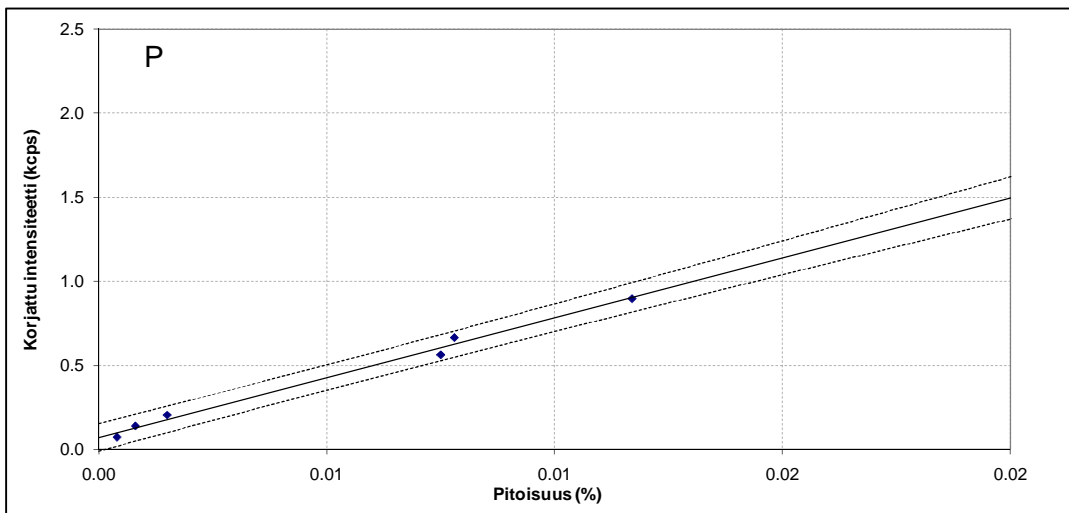
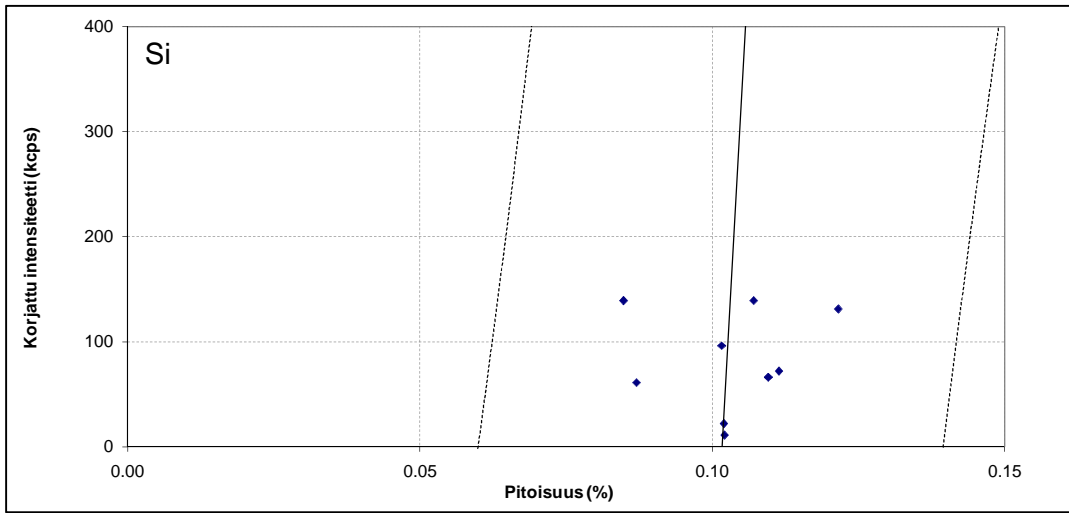
Menetelmä 2 (Raaka-aine H)



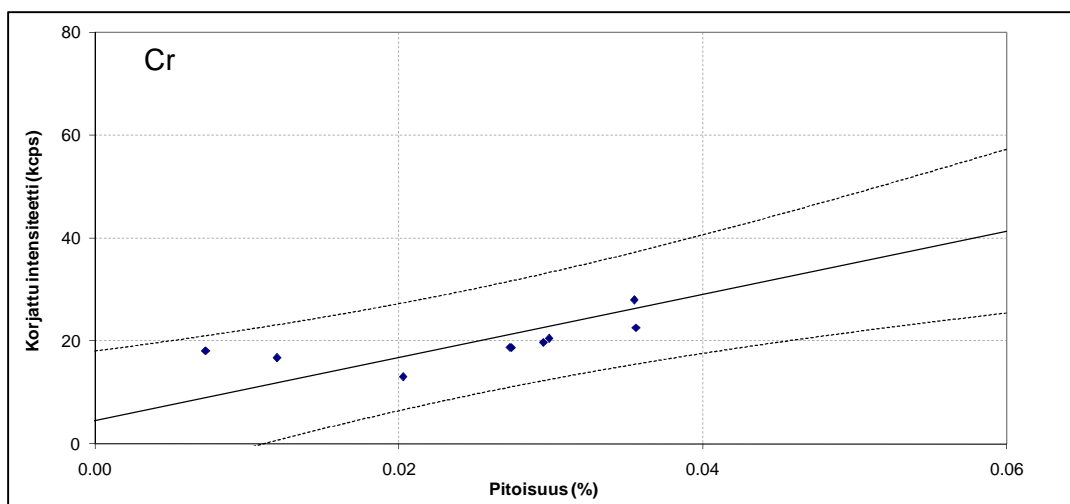
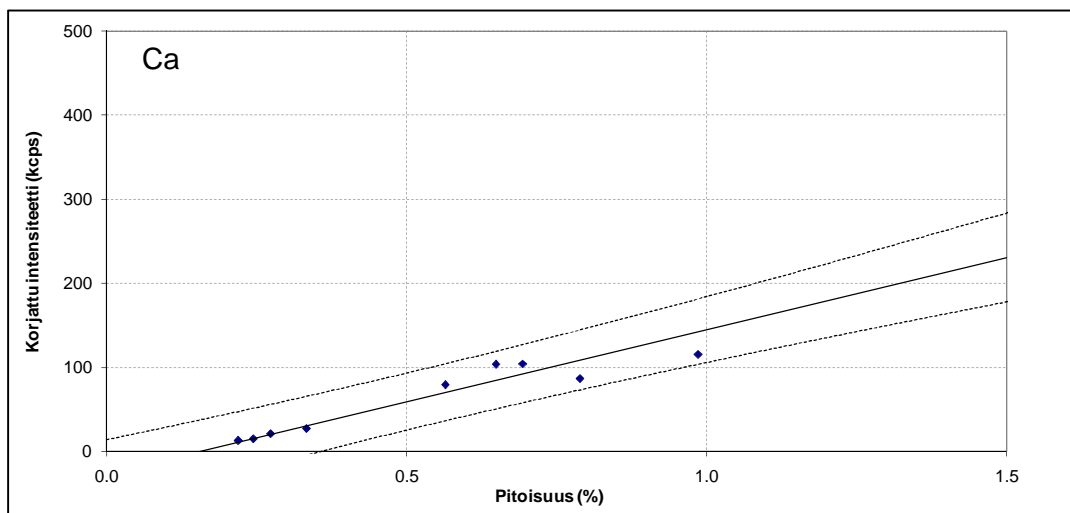
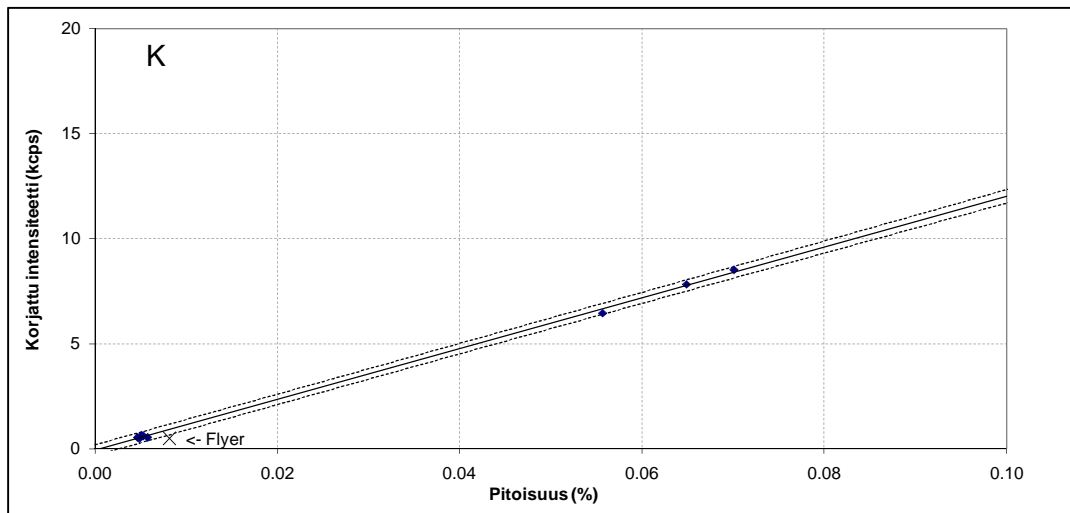
Menetelmä 3 (Raaka-aineet A ja B)



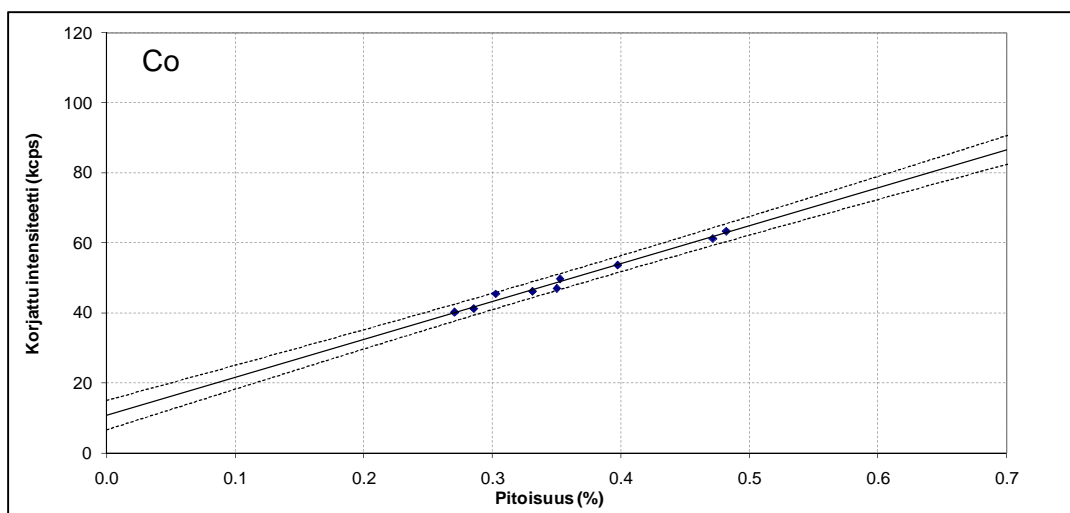
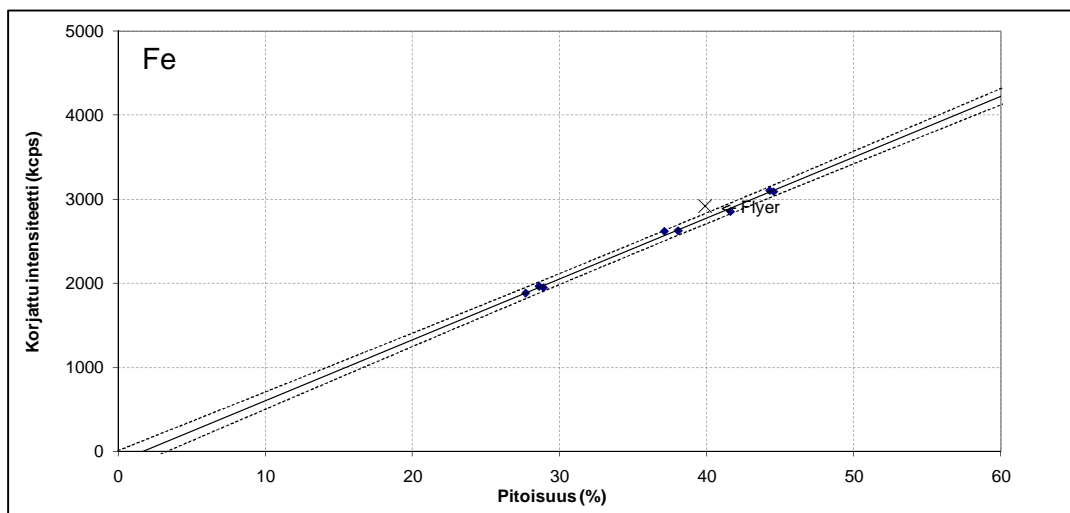
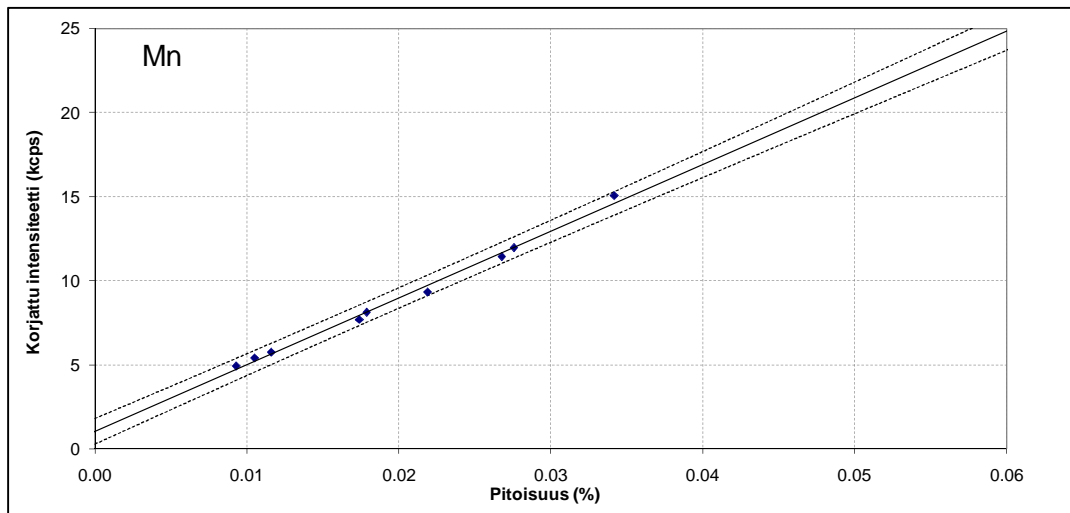
Menetelmä 3 (Raaka-aineet A ja B)



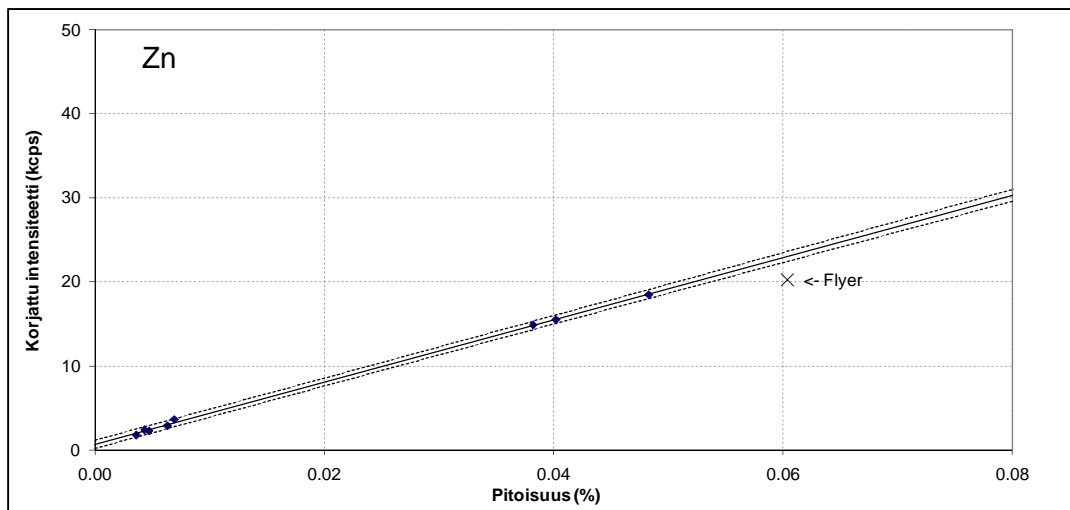
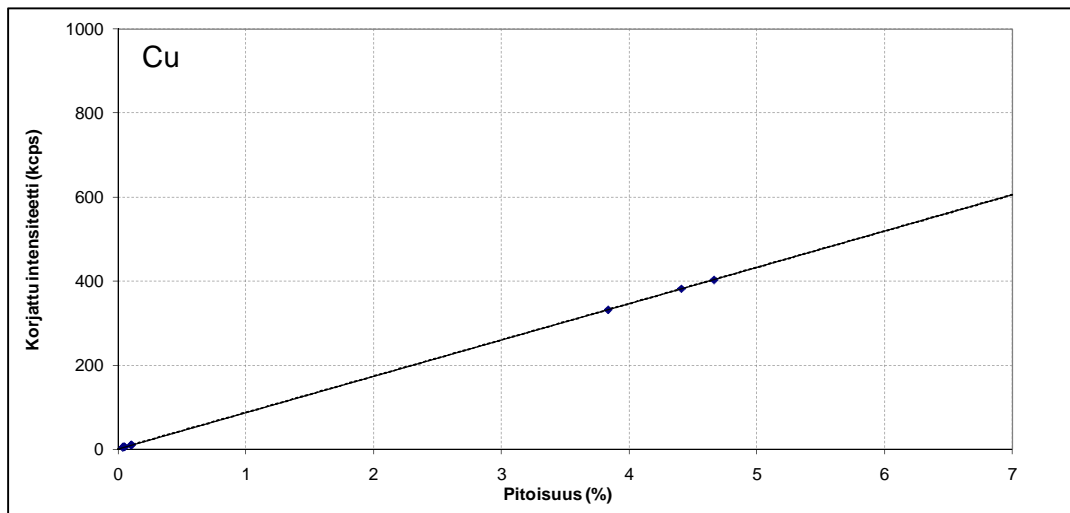
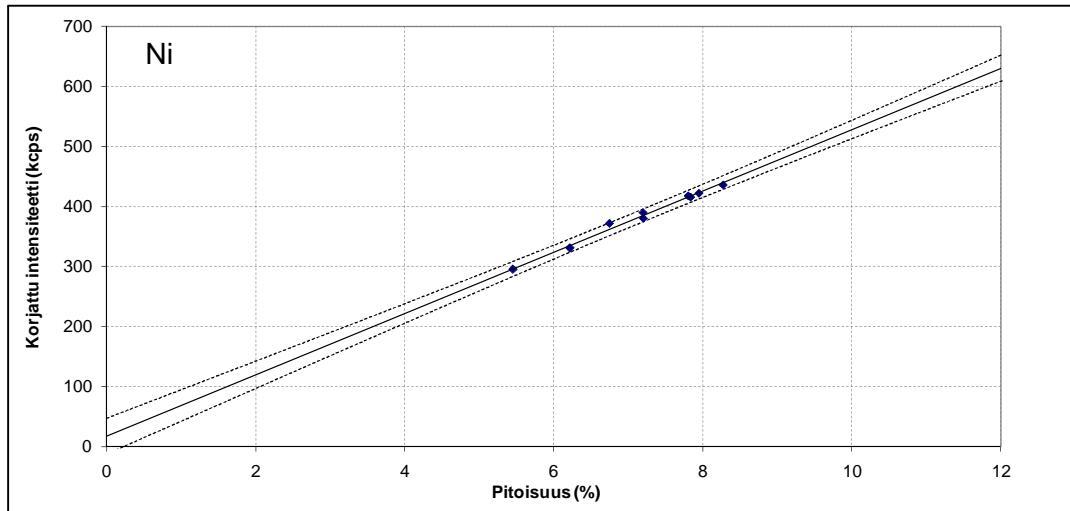
Menetelmä 3 (Raaka-aineet A ja B)



Menetelmä 3 (Raaka-aineet A ja B)

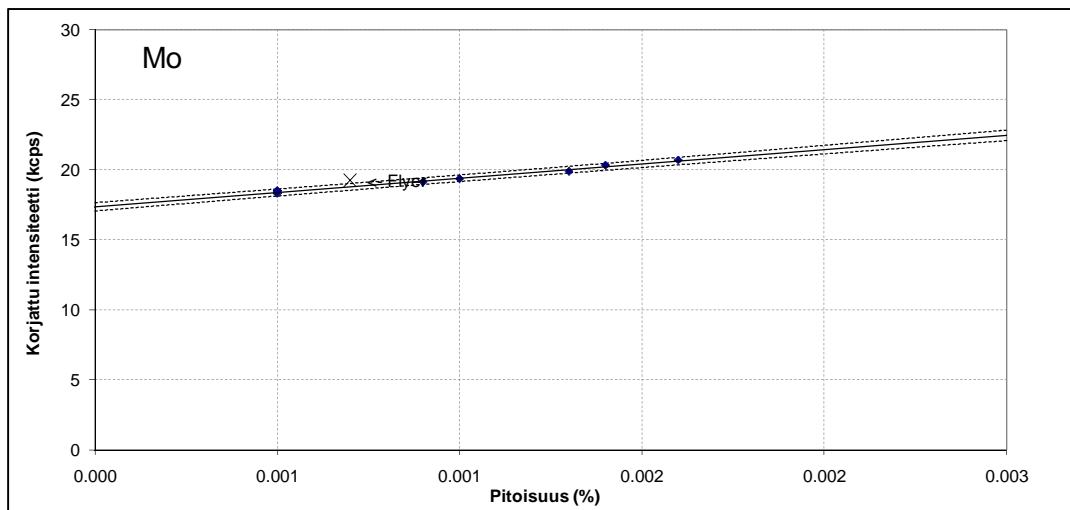
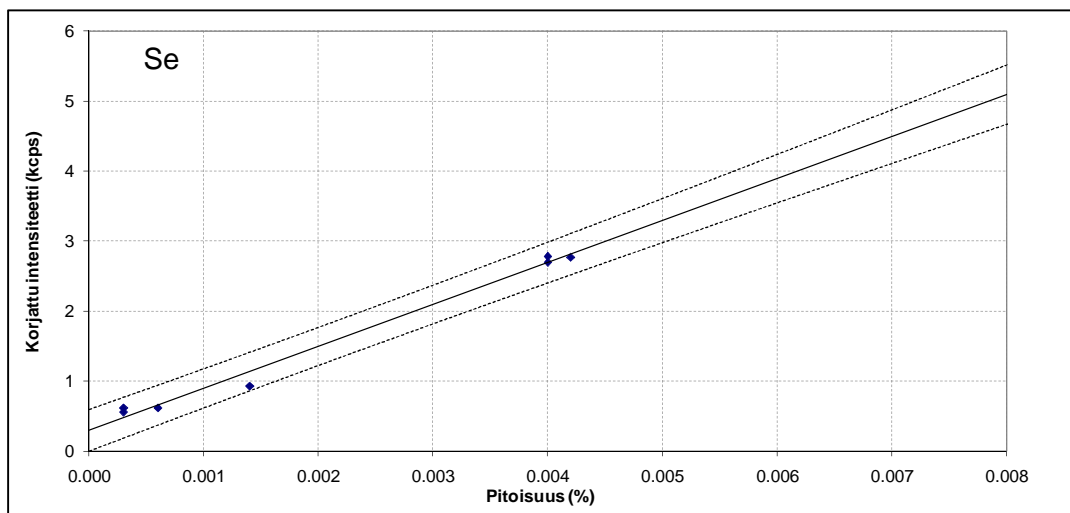
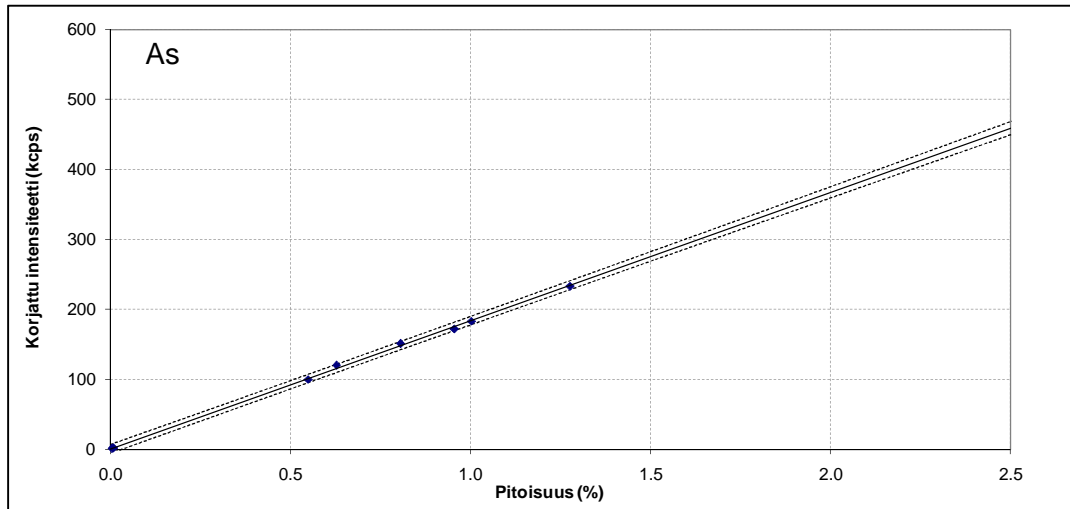


Menetelmä 3 (Raaka-aineet A ja B)

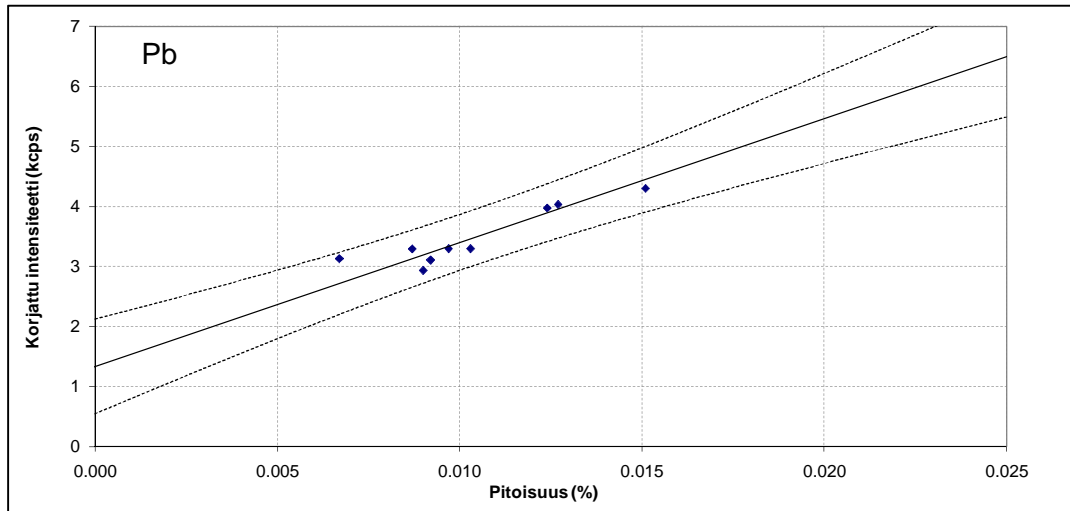


Menetelmä 3

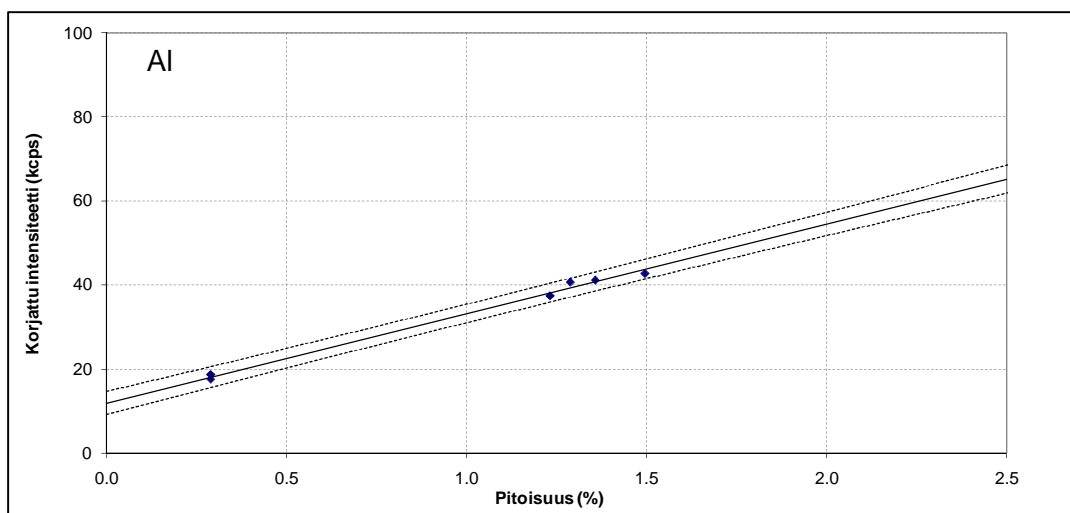
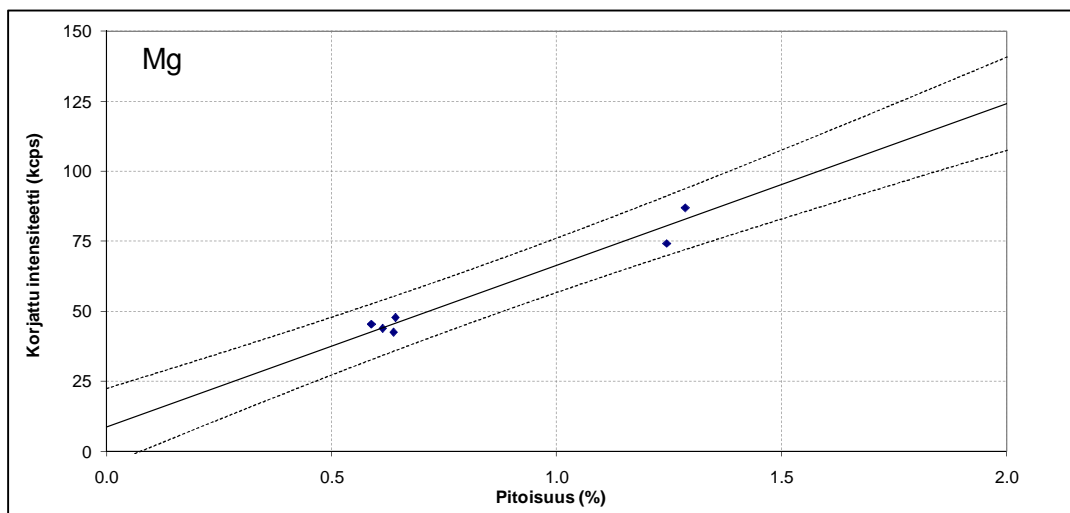
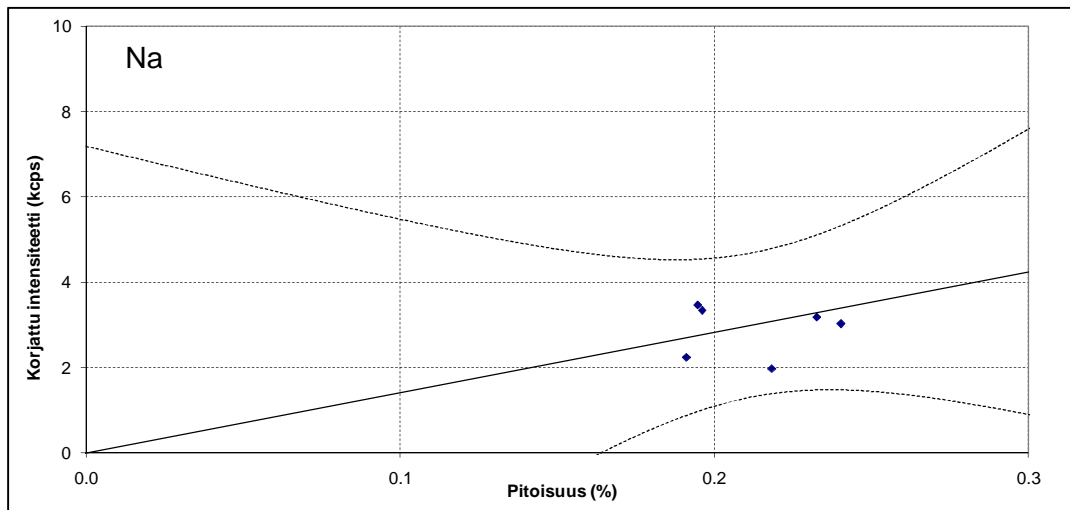
(Raaka-aineet A ja B)



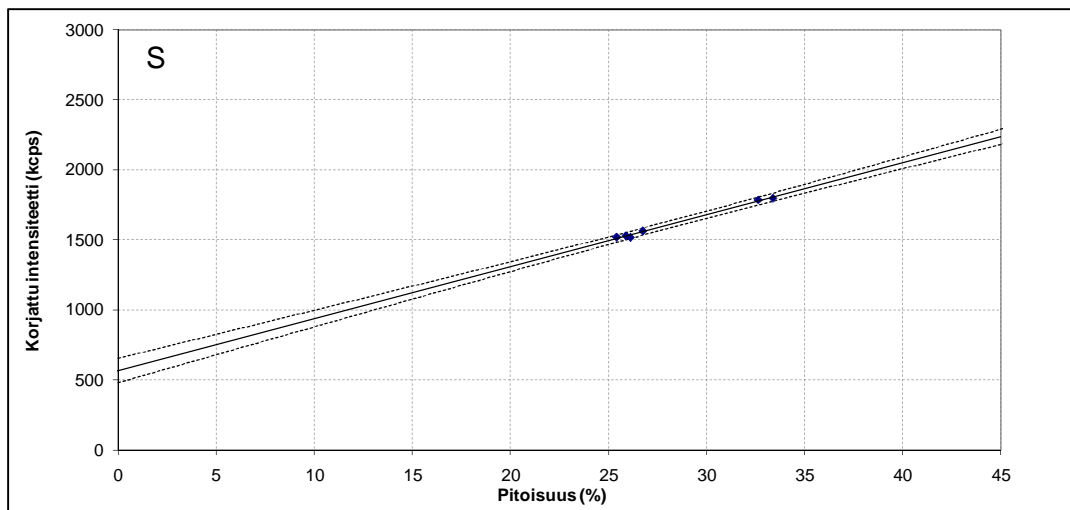
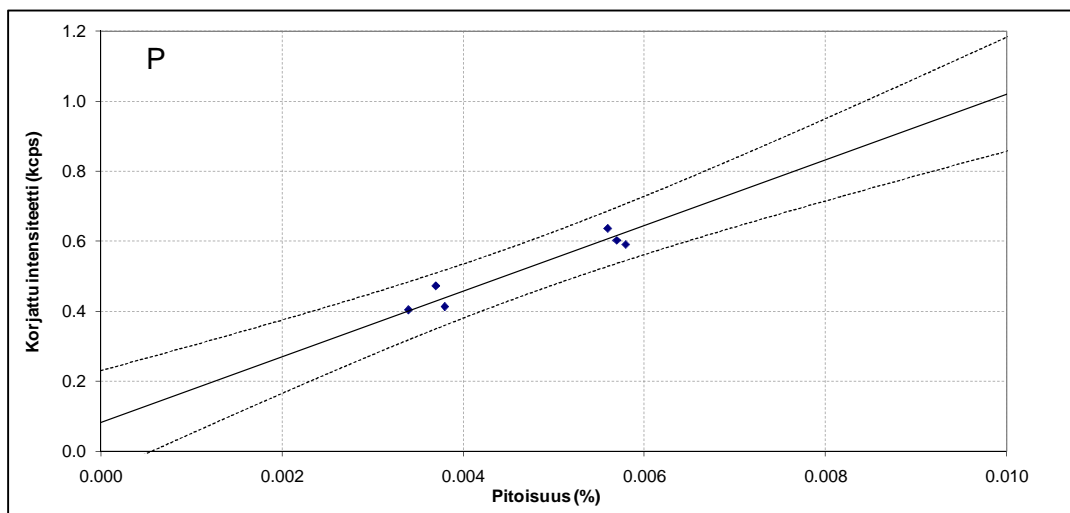
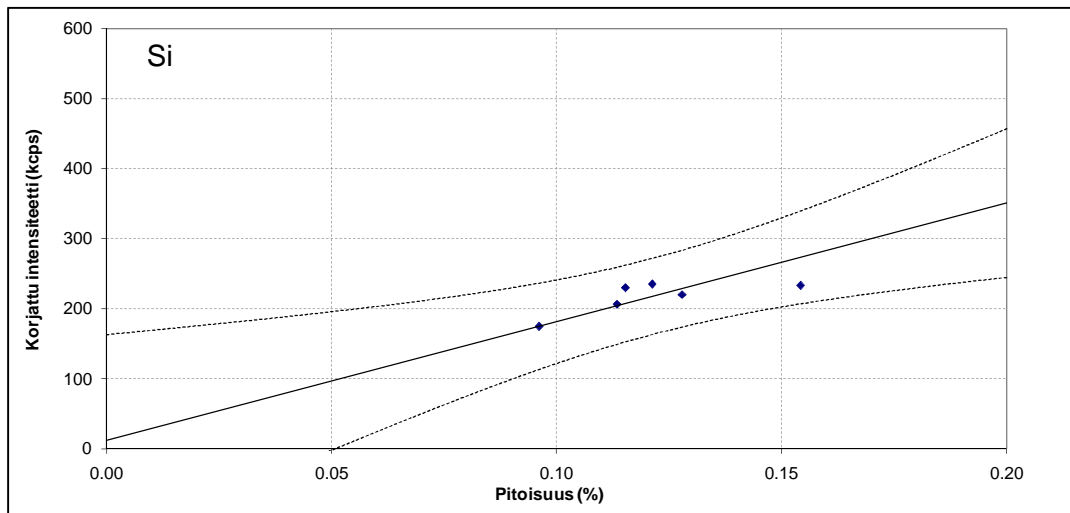
Menetelmä 3 (Raaka-aineet A ja B)



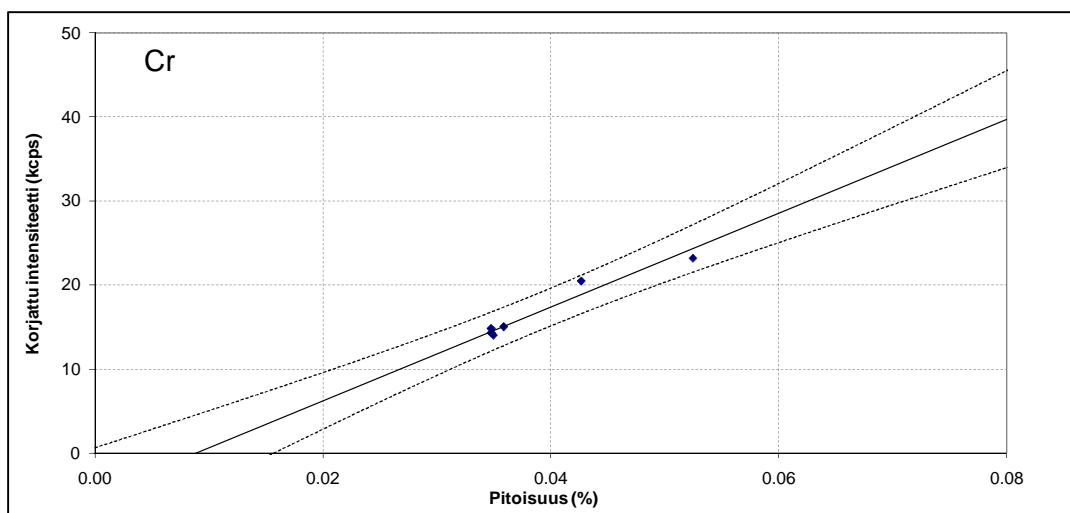
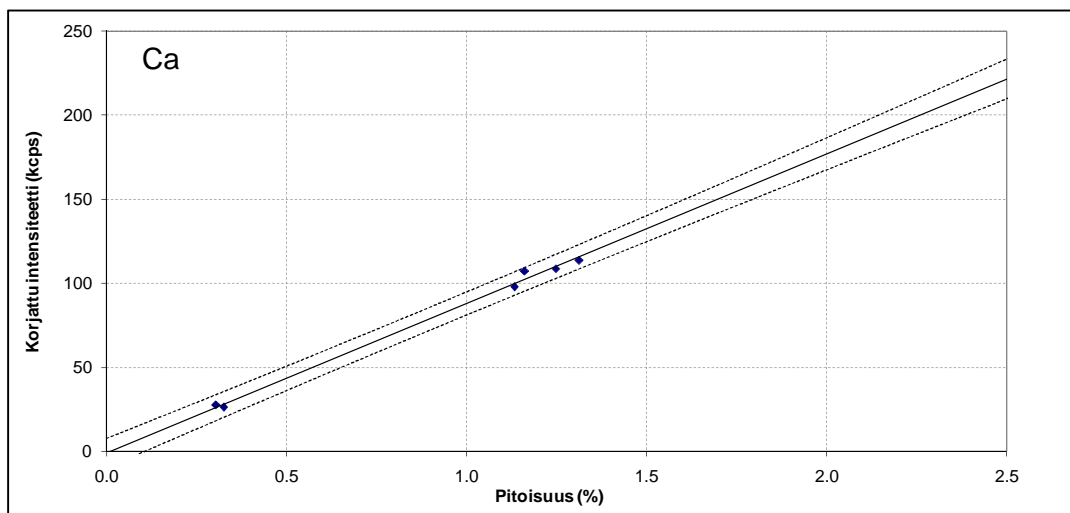
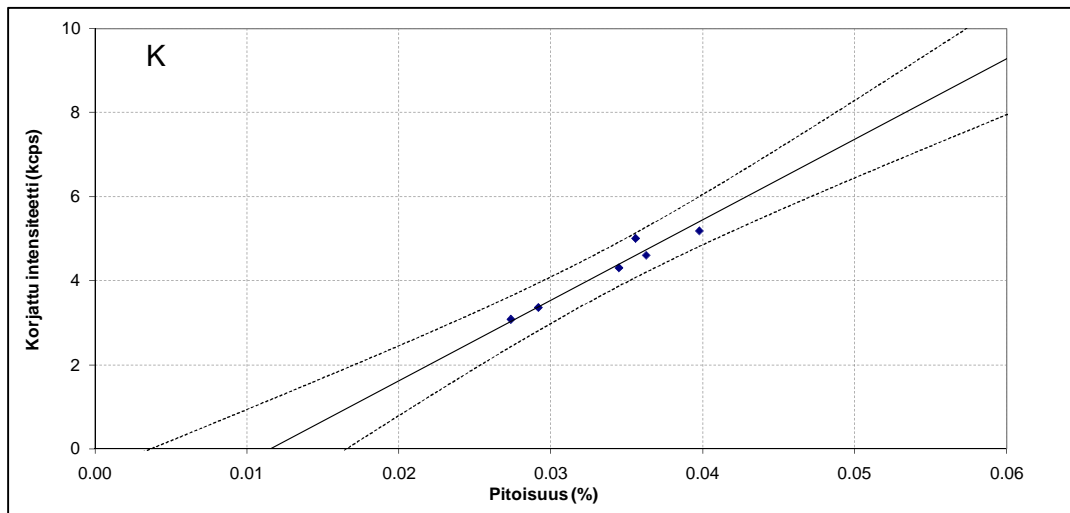
Menetelmä 4 (Raaka-aineet C ja E)



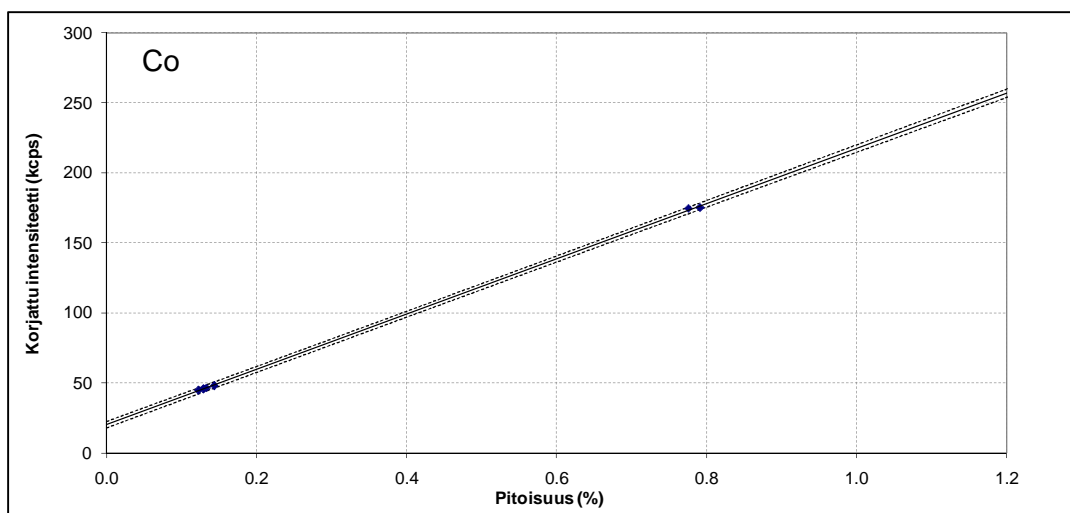
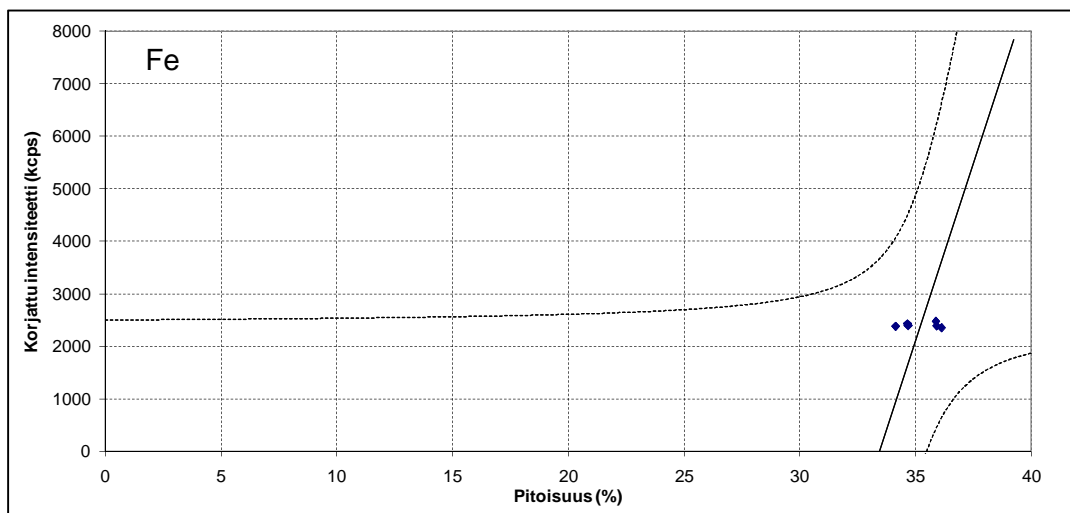
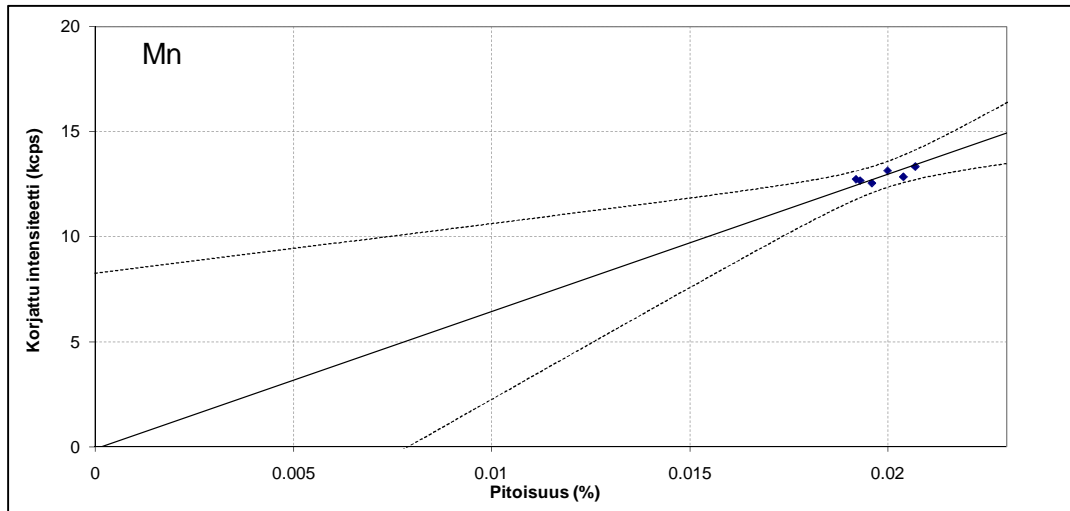
Menetelmä 4 (Raaka-aineet C ja E)



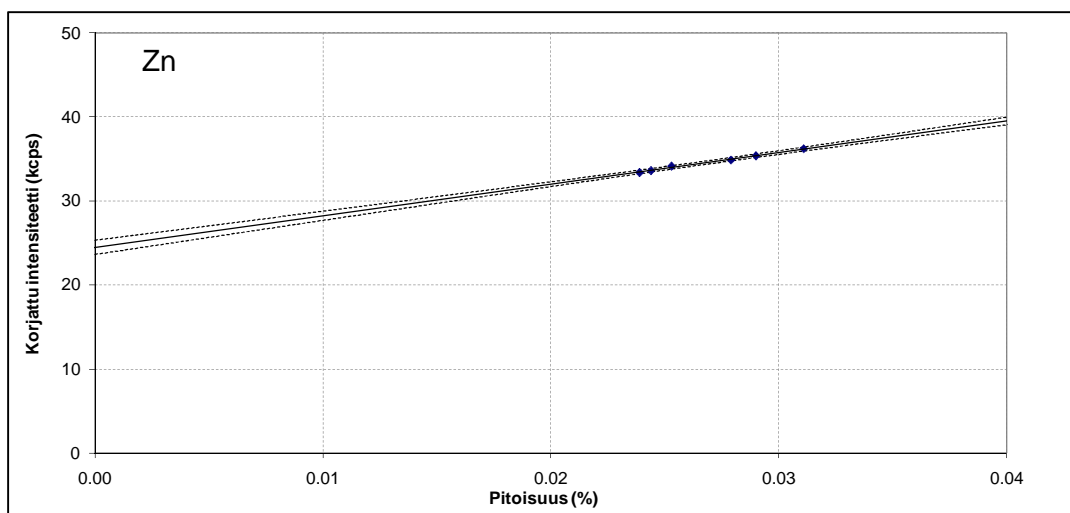
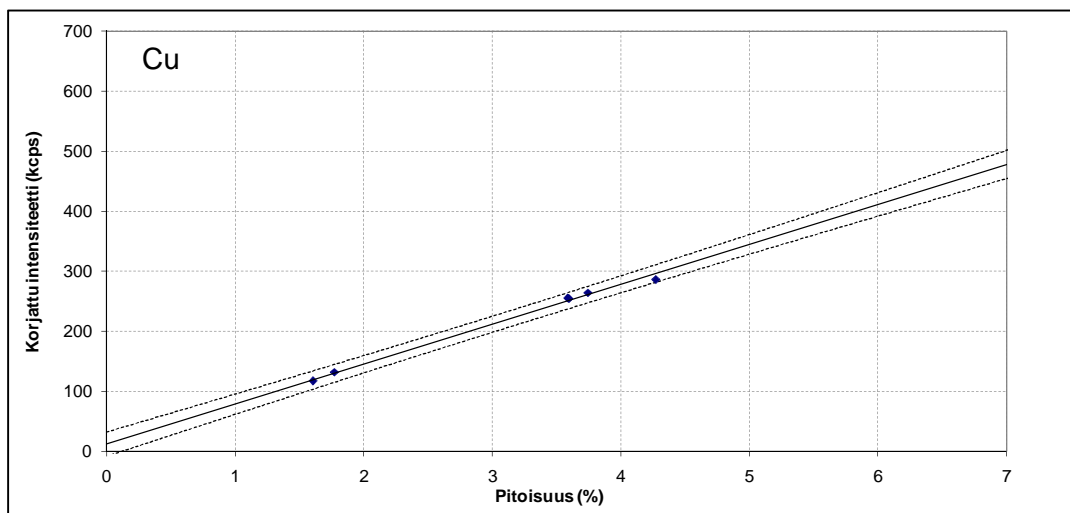
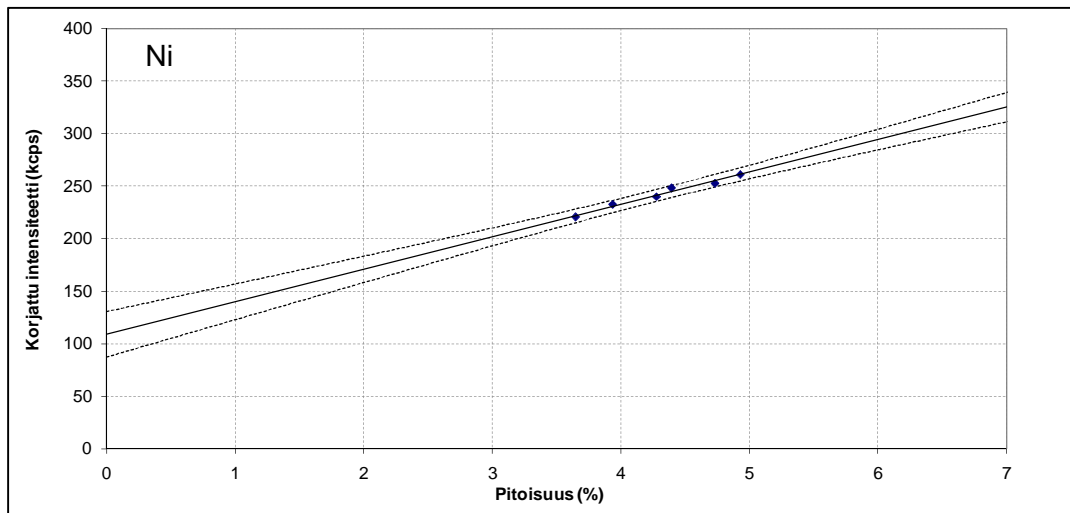
Menetelmä 4 (Raaka-aineet C ja E)



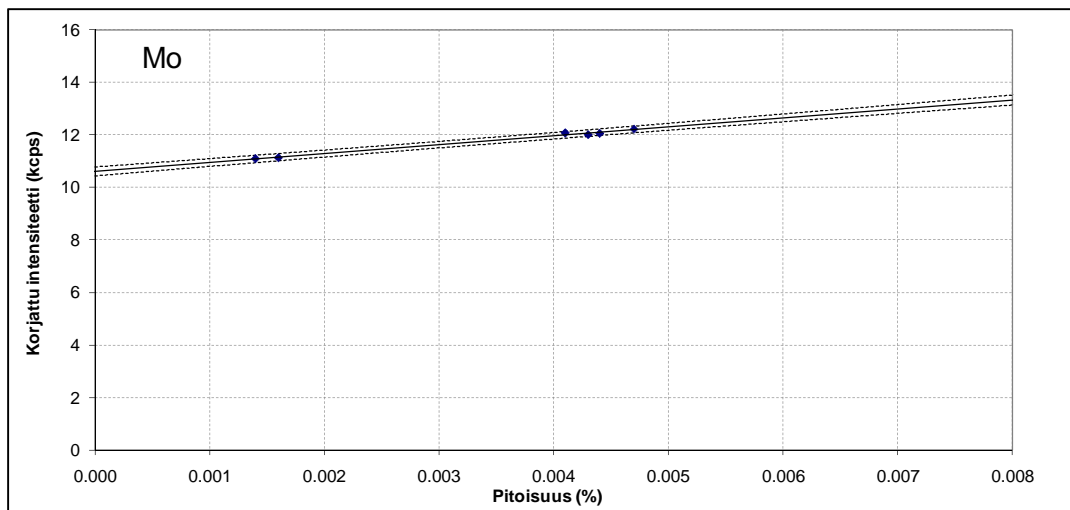
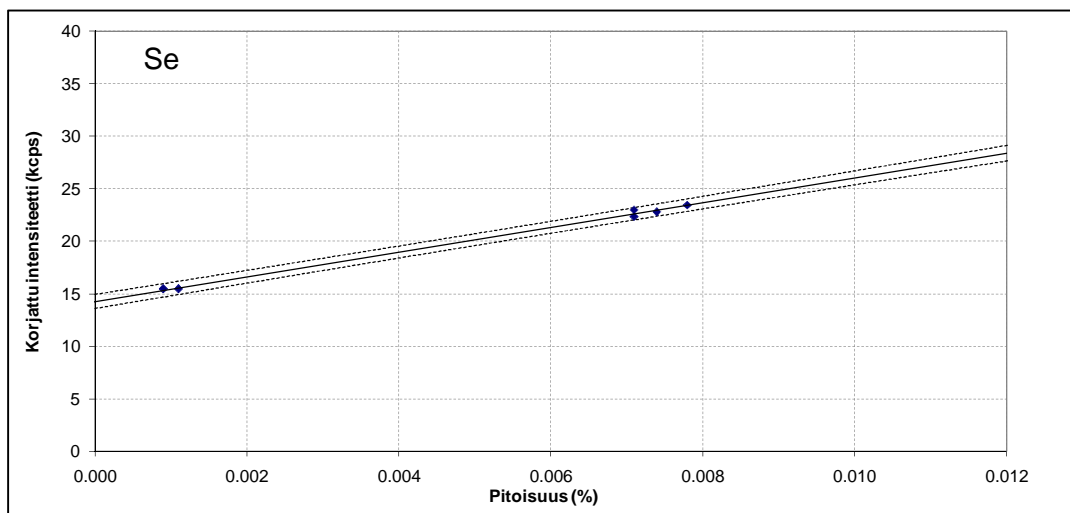
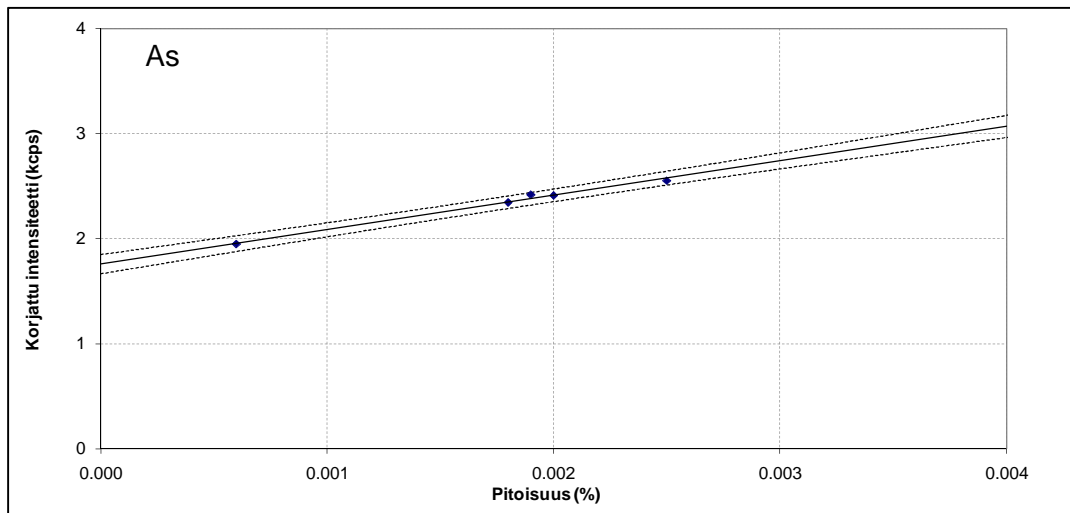
Menetelmä 4 (Raaka-aineet C ja E)



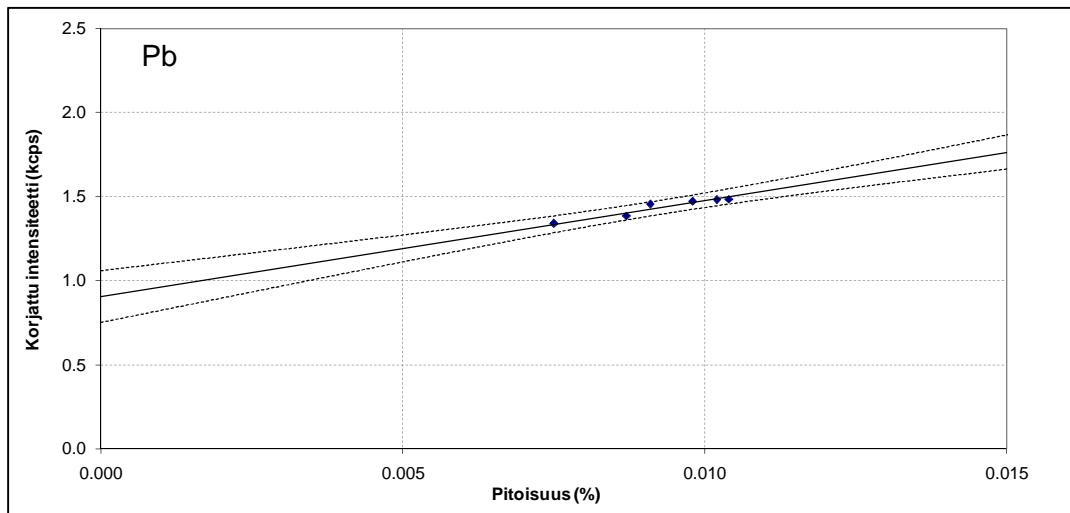
Menetelmä 4 (Raaka-aineet C ja E)



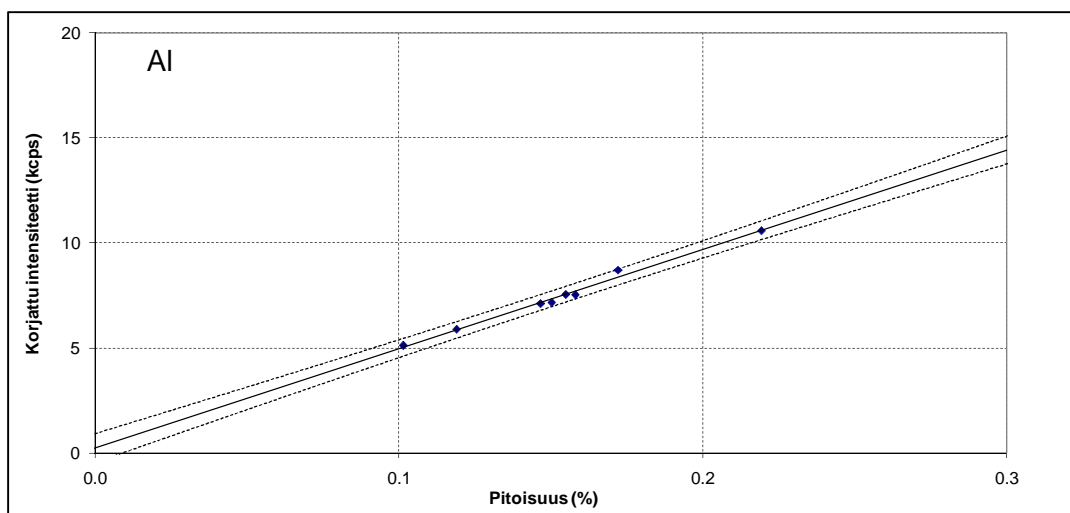
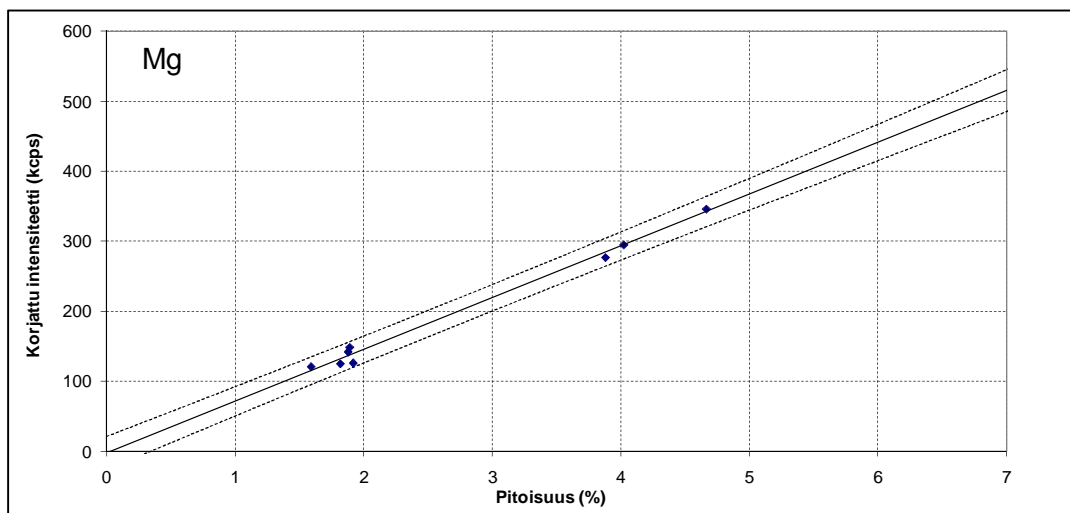
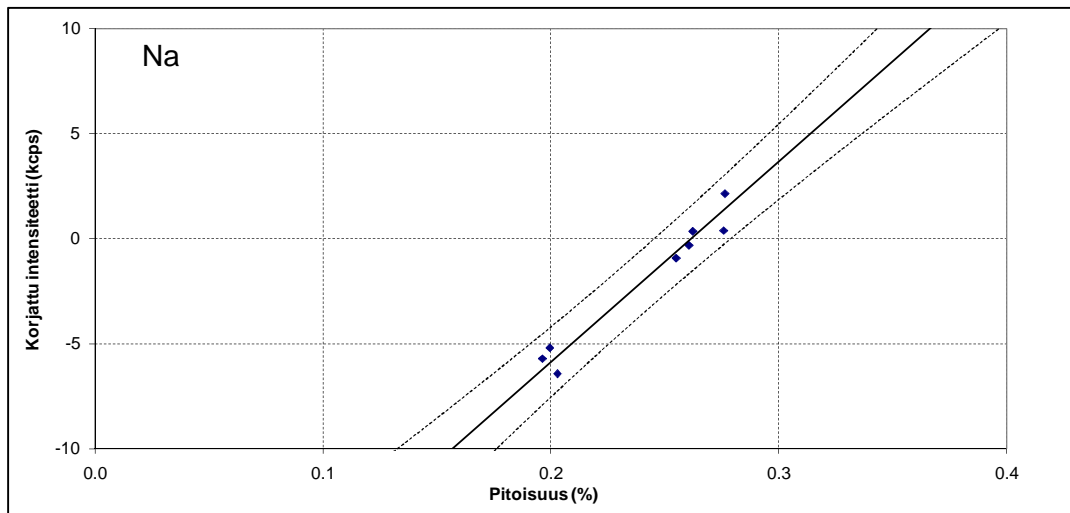
Menetelmä 4 (Raaka-aineet C ja E)



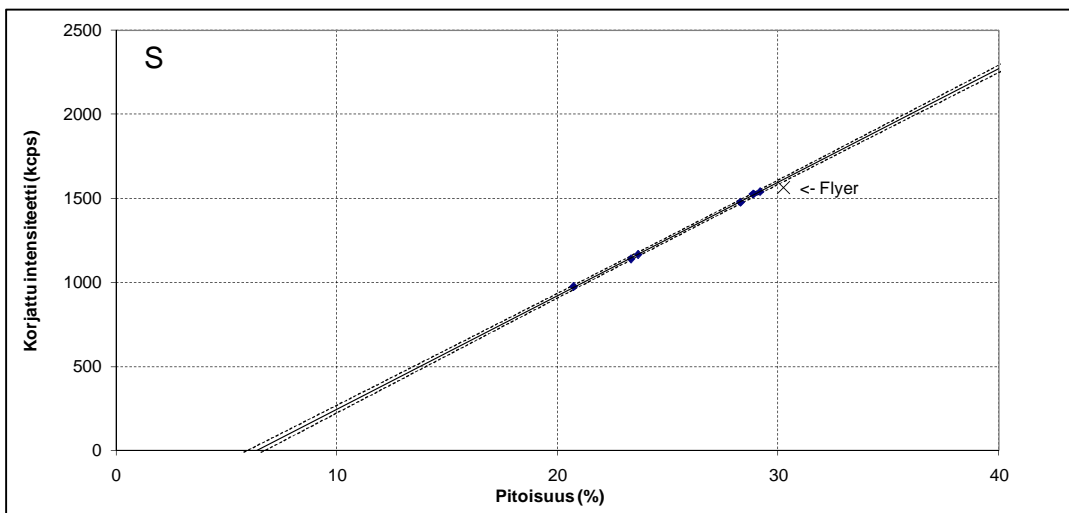
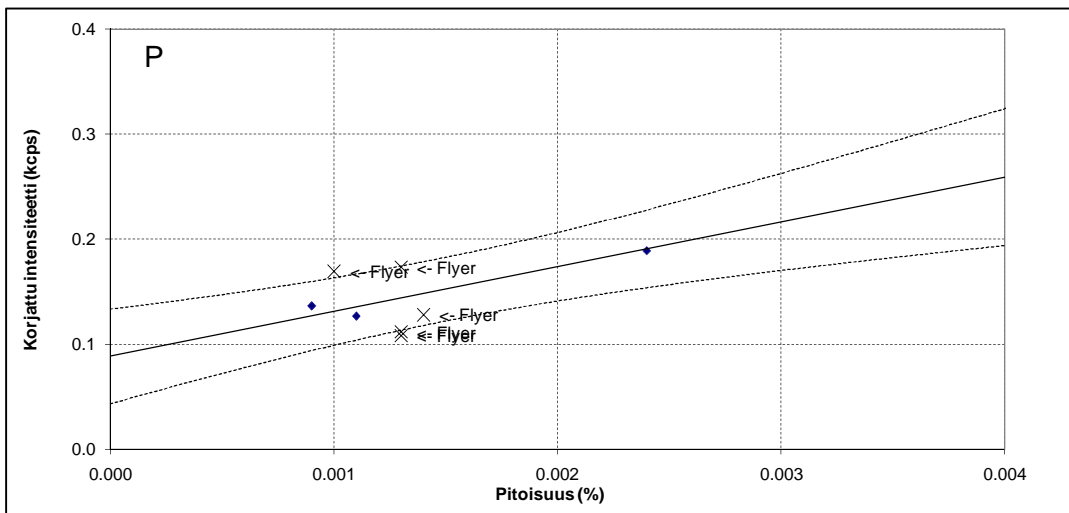
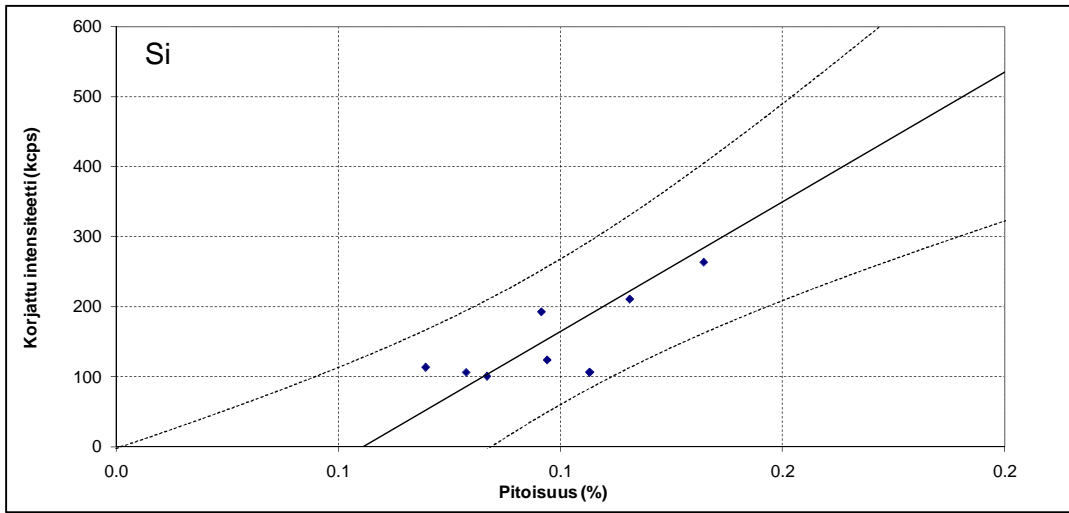
Menetelmä 4 (Raaka-aineet C ja E)



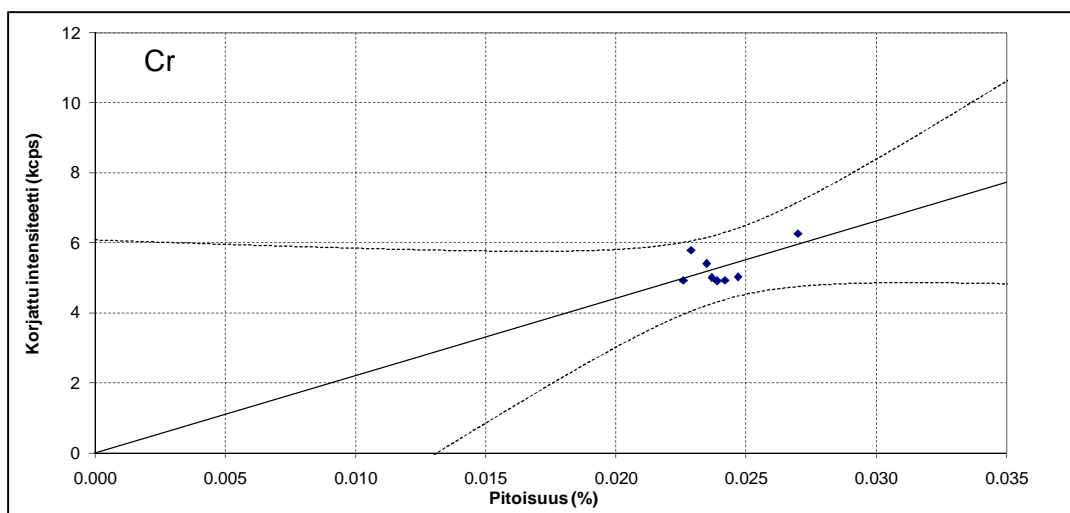
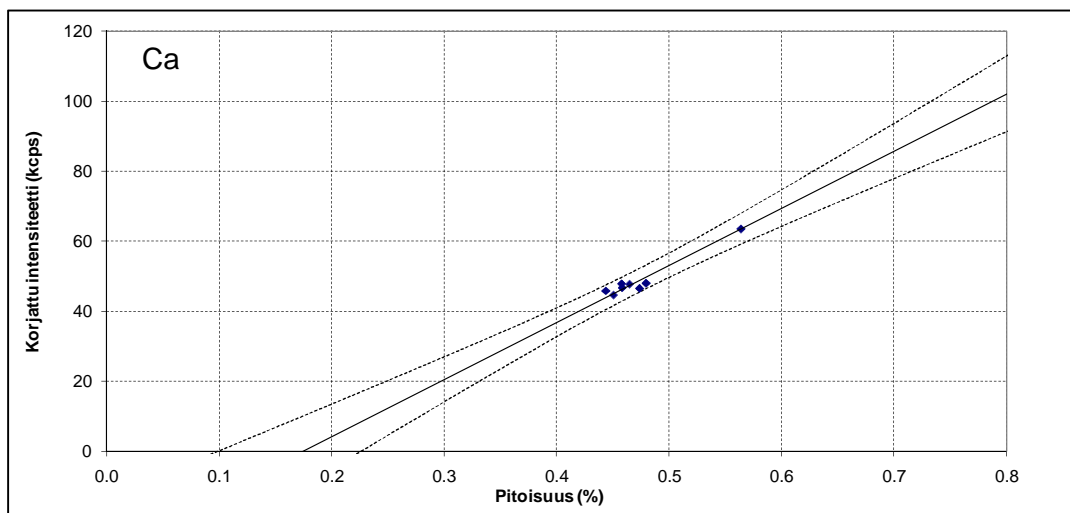
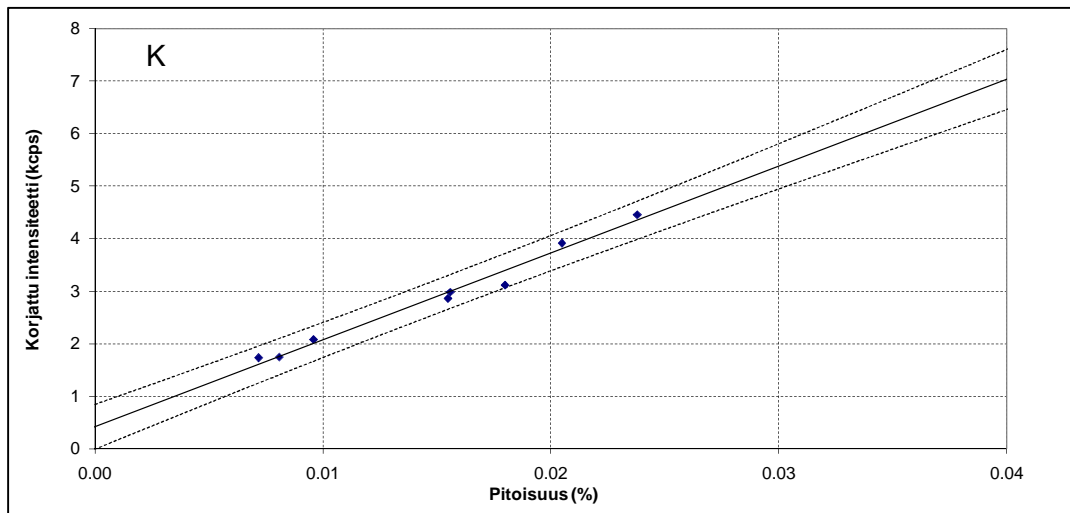
Menetelmä 5 (Raaka-aine D)



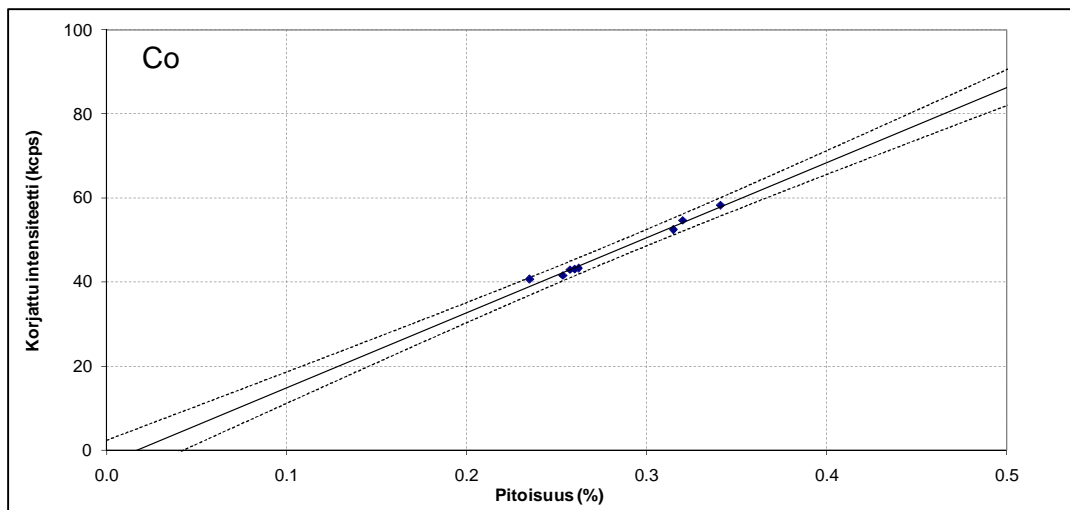
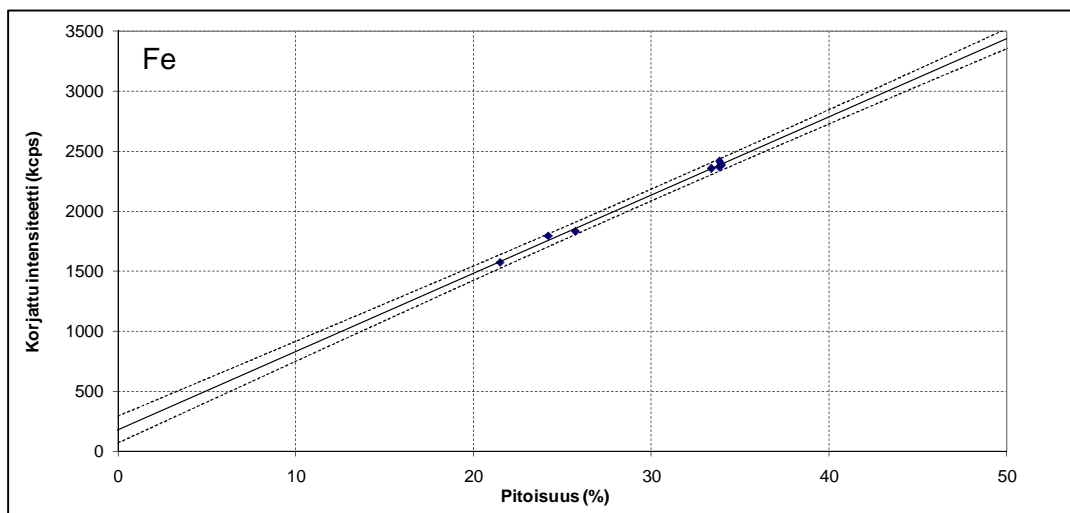
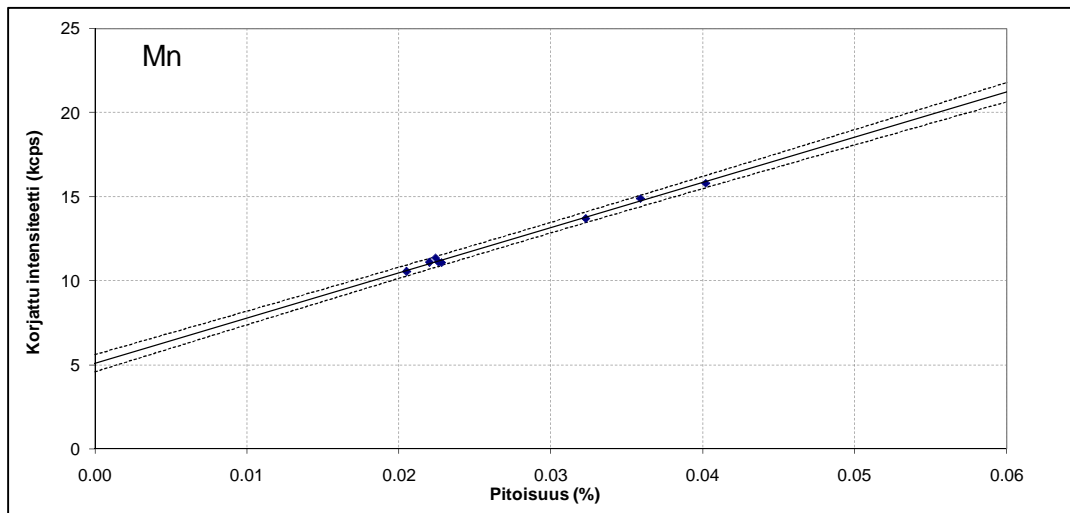
Menetelmä 5 (Raaka-aine D)



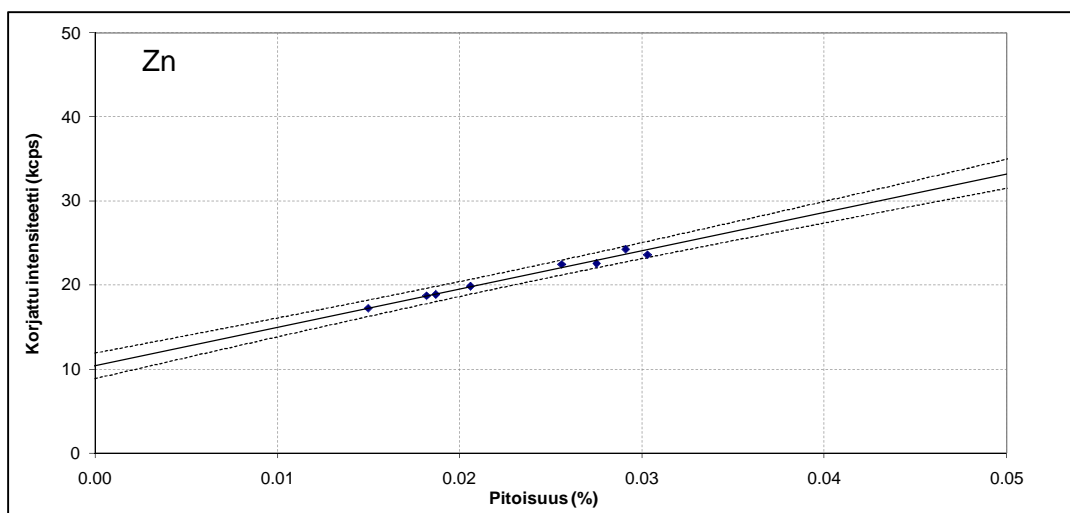
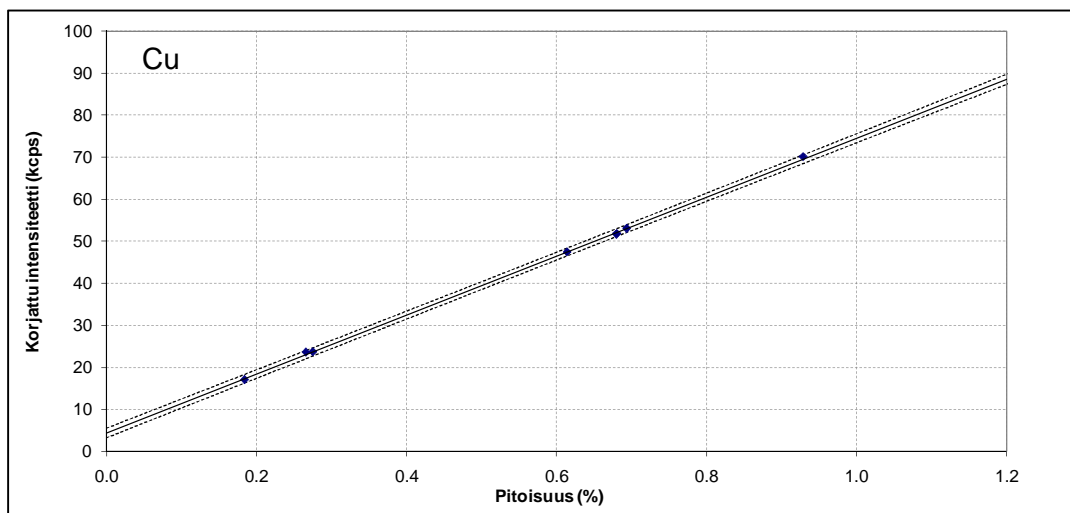
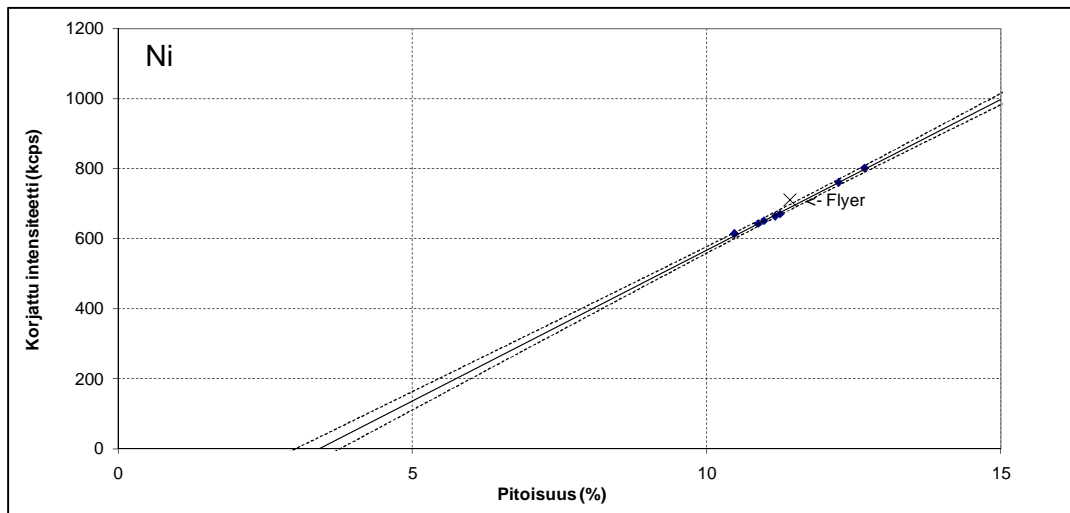
Menetelmä 5 (Raaka-aine D)



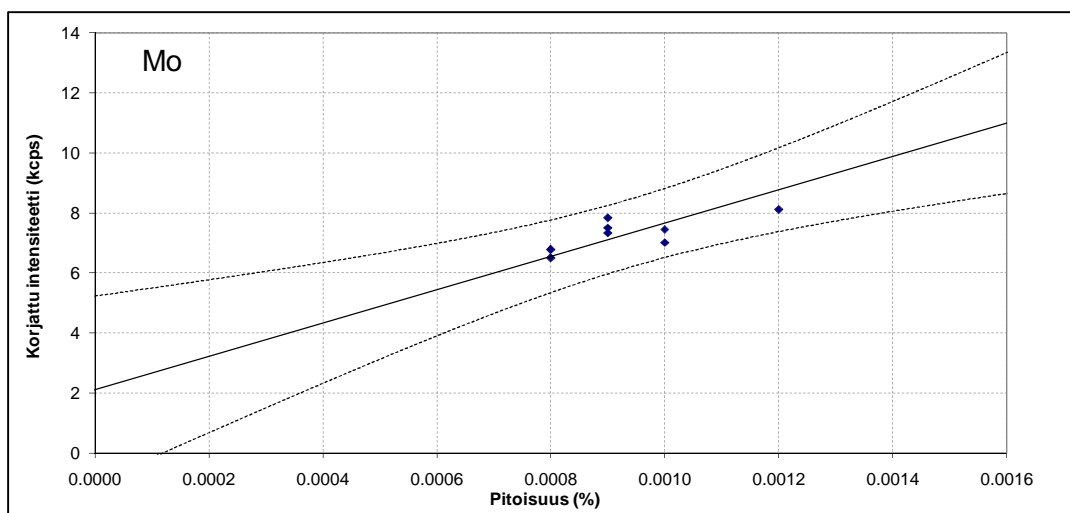
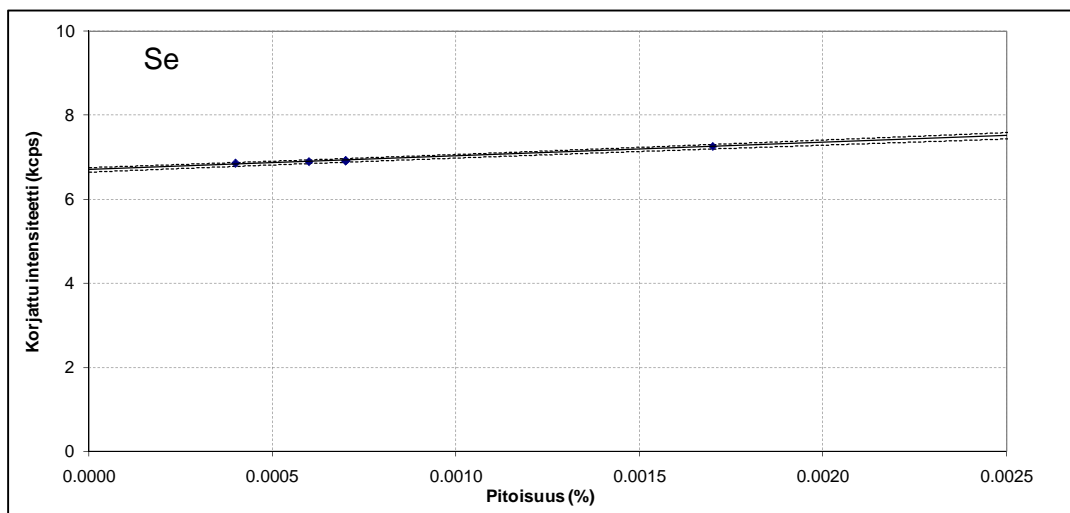
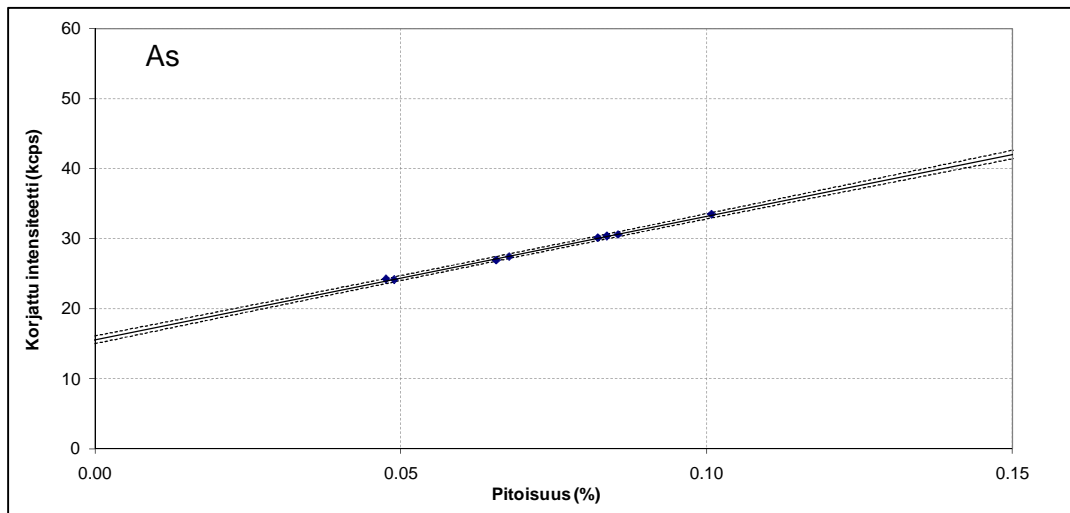
Menetelmä 5 (Raaka-aine D)



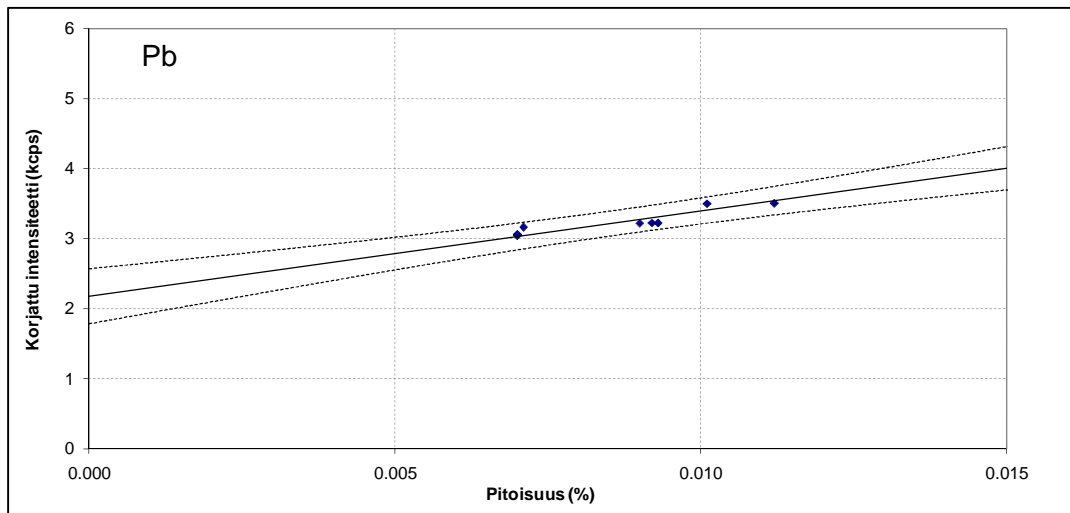
Menetelmä 5 (Raaka-aine D)



Menetelmä 5 (Raaka-aine D)

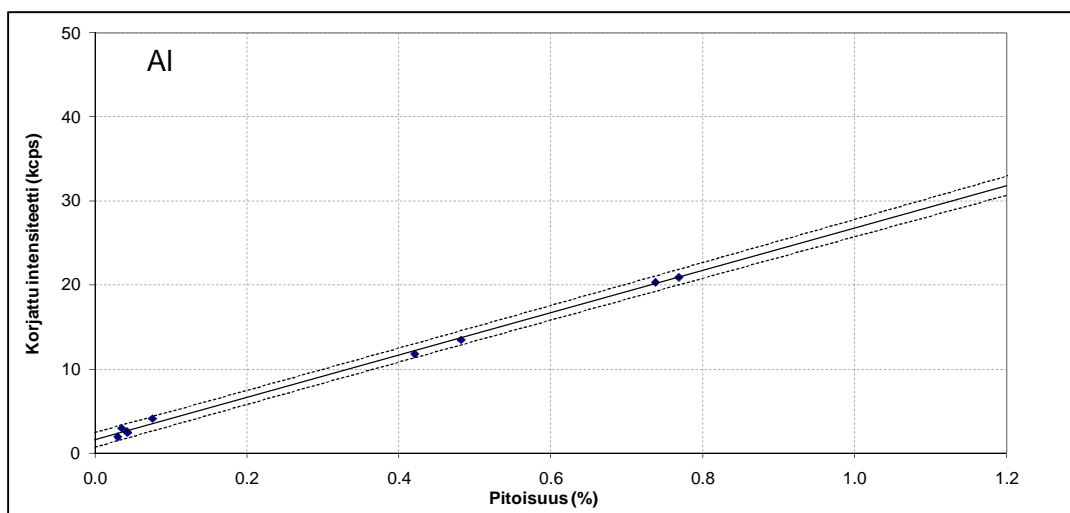
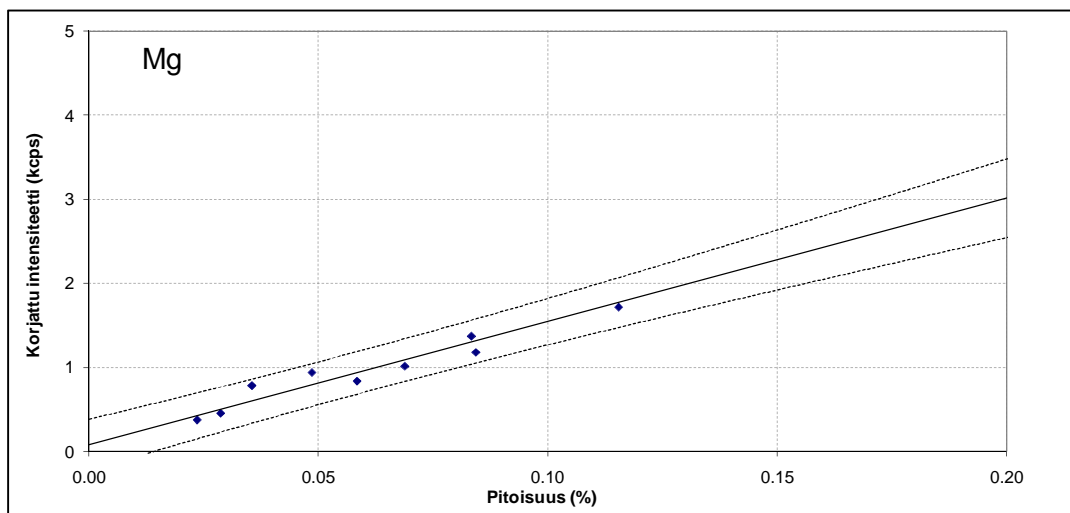
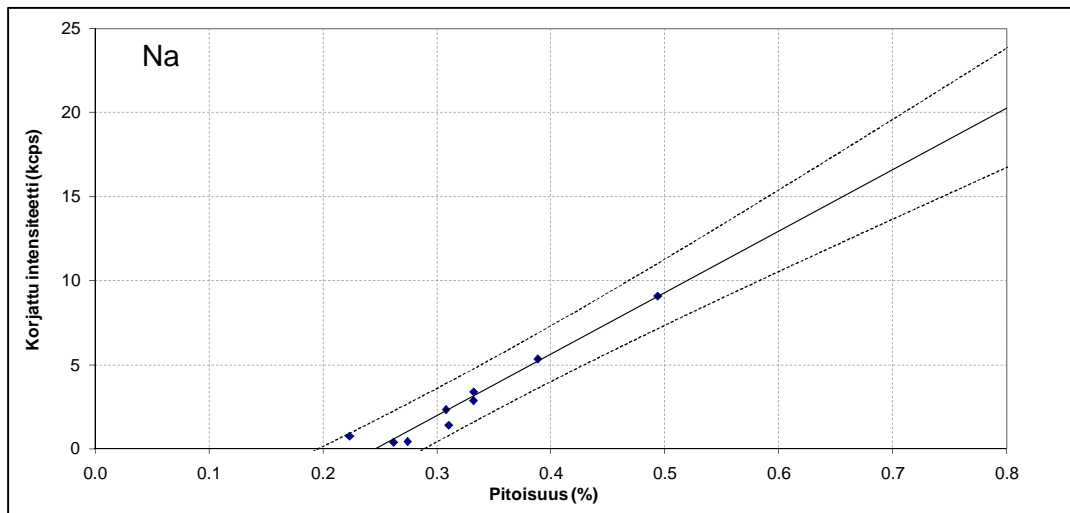


Menetelmä 5 (Raaka-aine D)



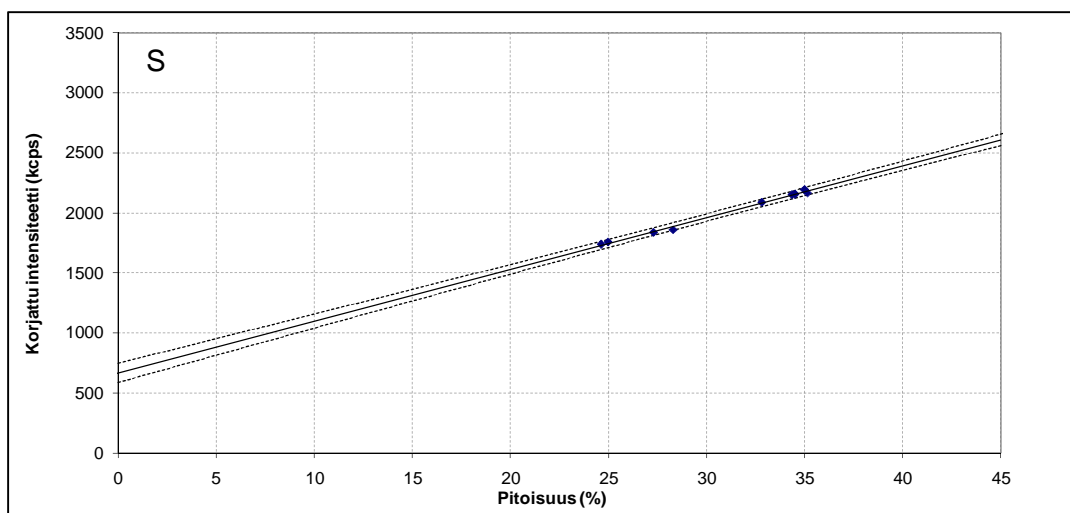
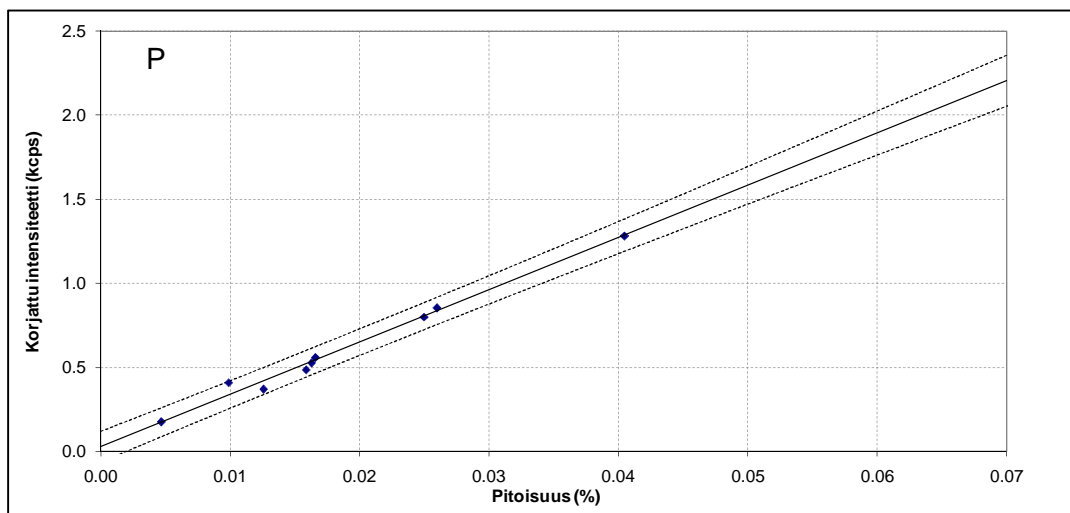
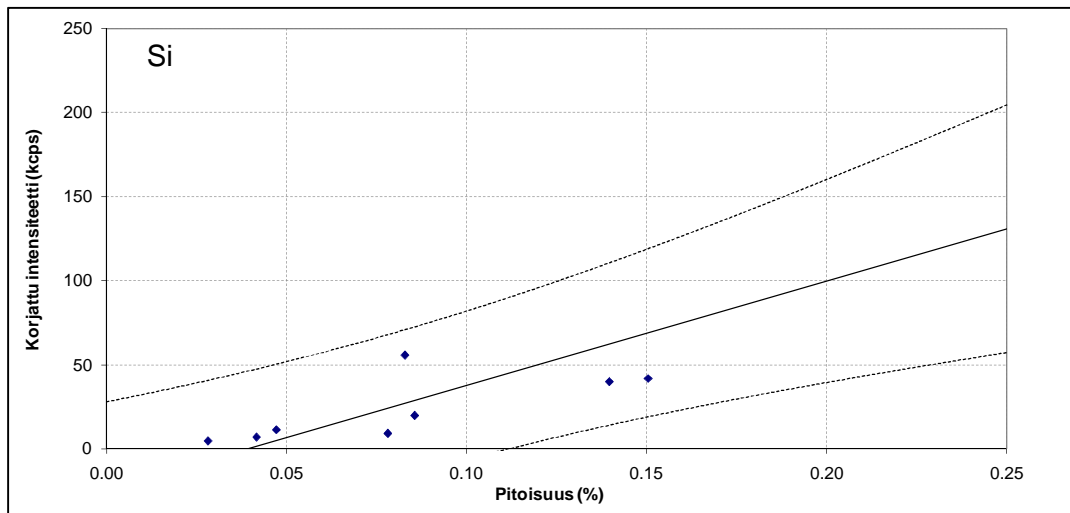
Menetelmä 6

(Raaka-aineet I ja N)

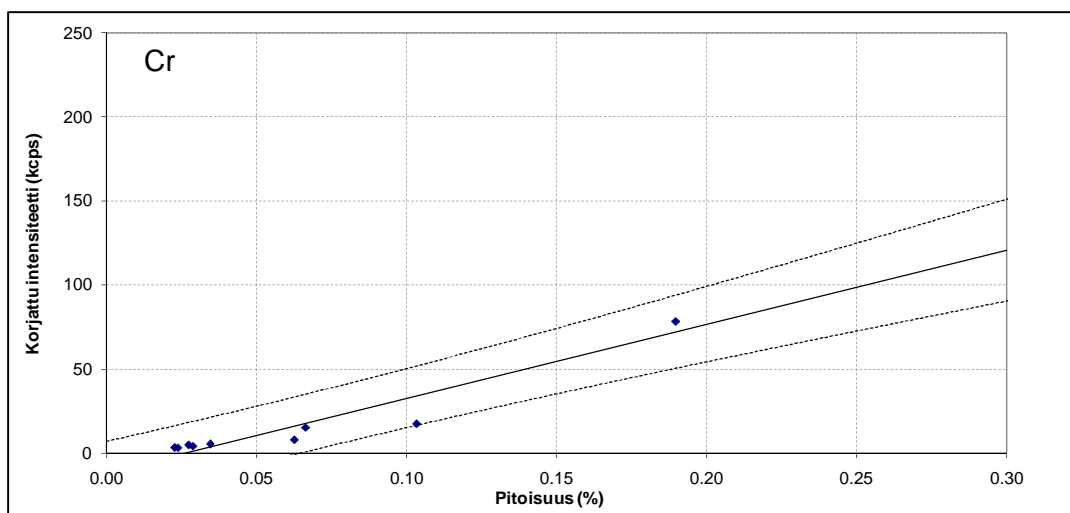
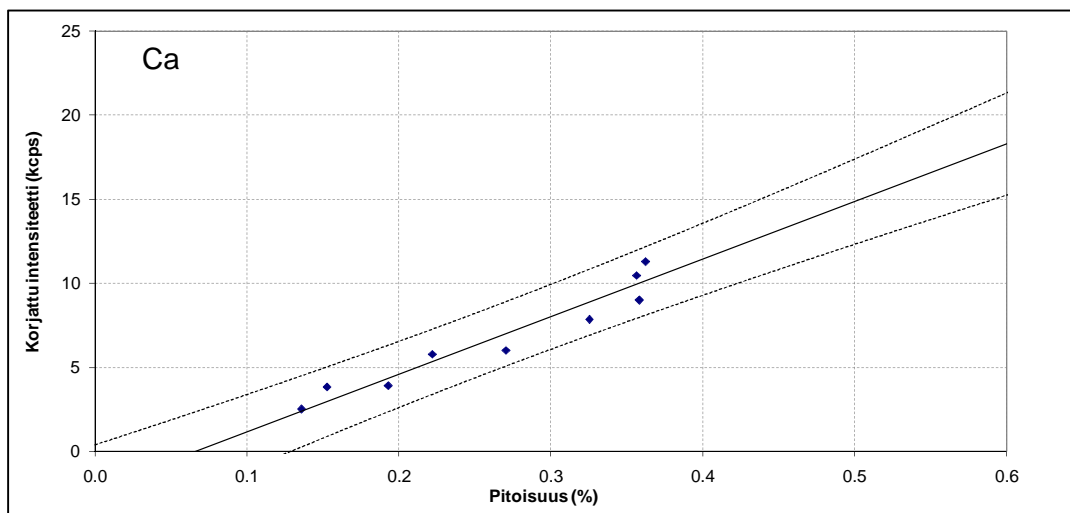
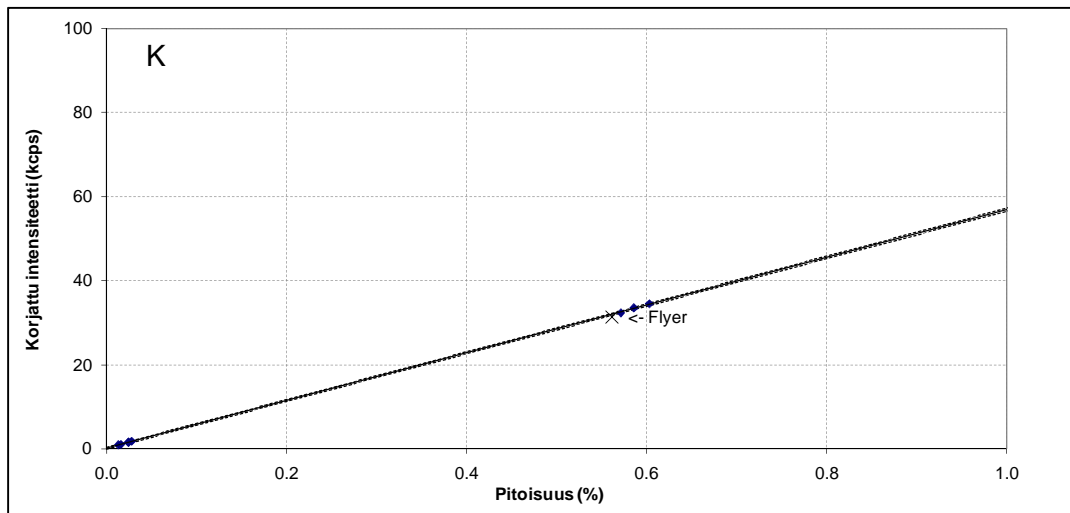


Menetelmä 6

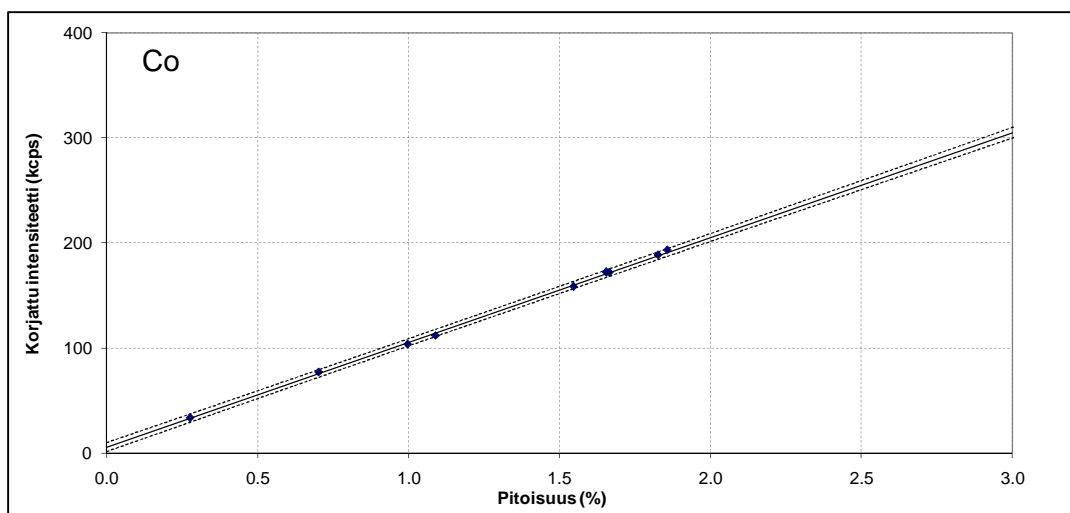
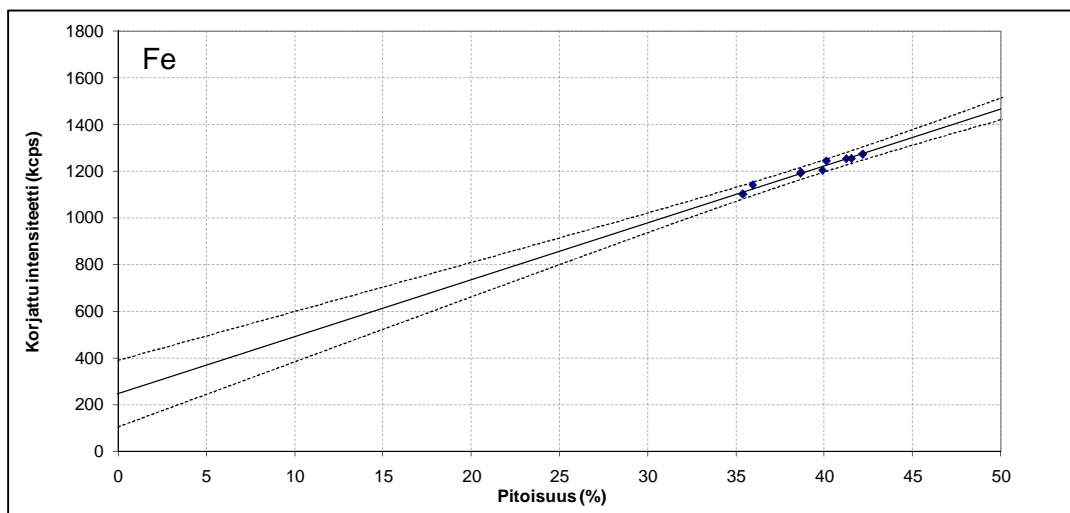
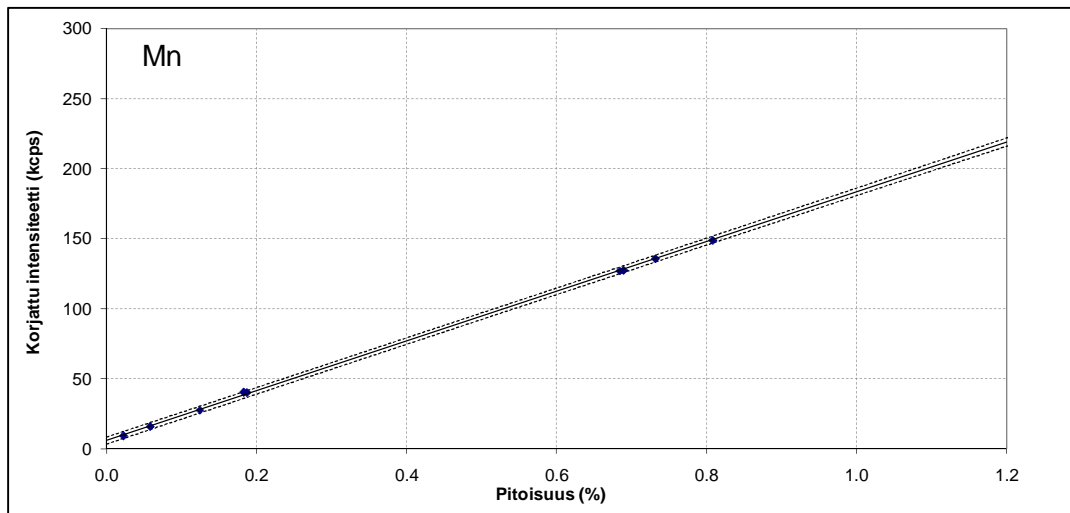
(Raaka-aineet I ja N)



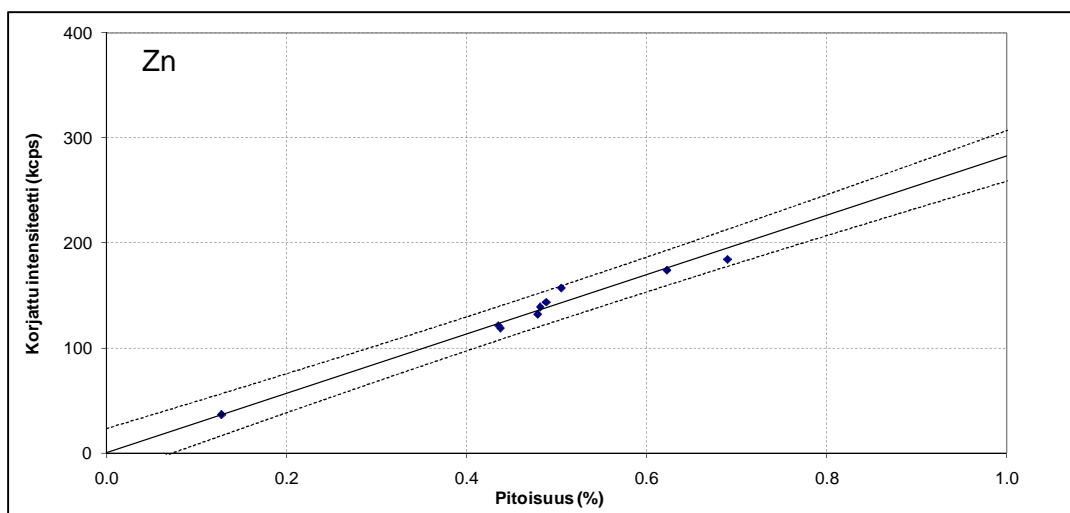
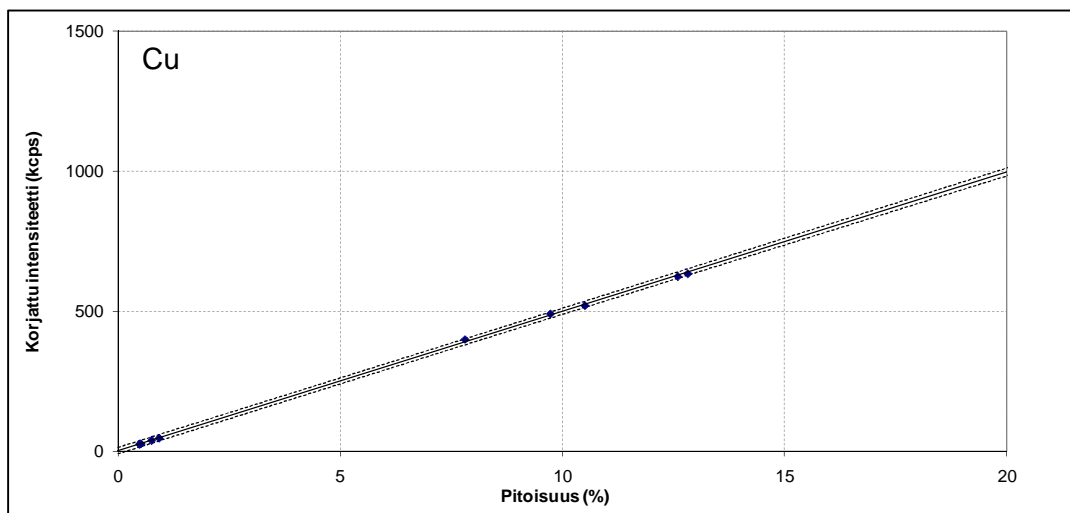
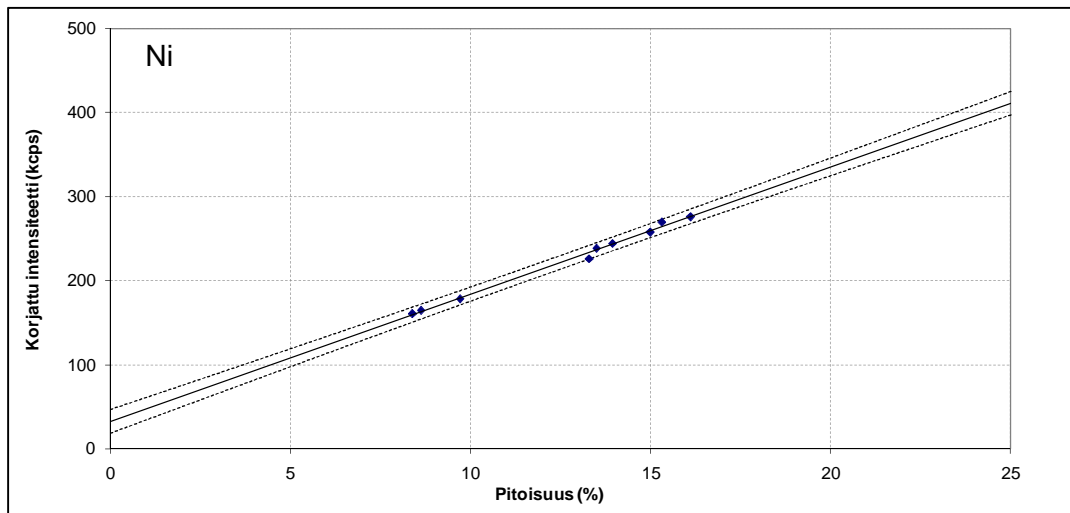
Menetelmä 6 (Raaka-aineet I ja N)



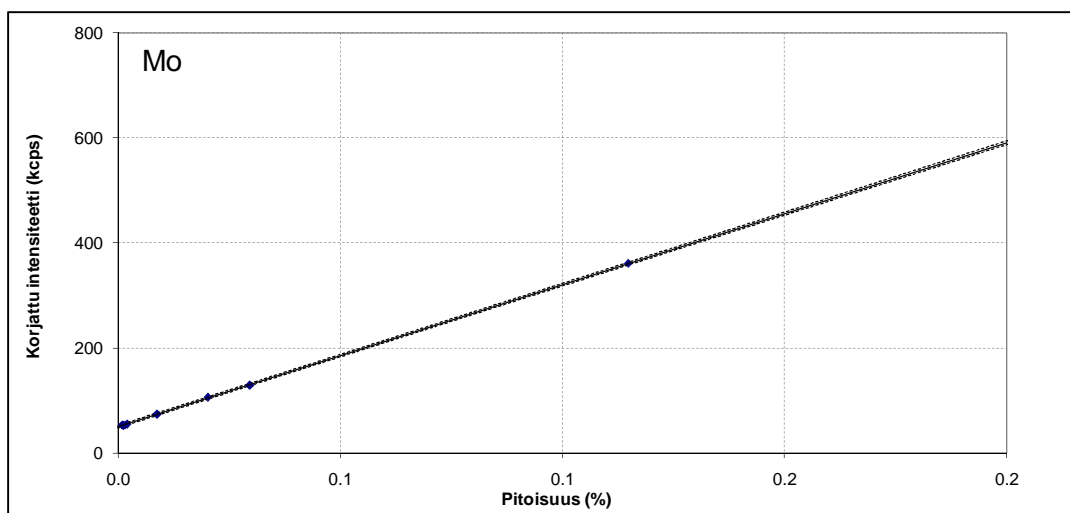
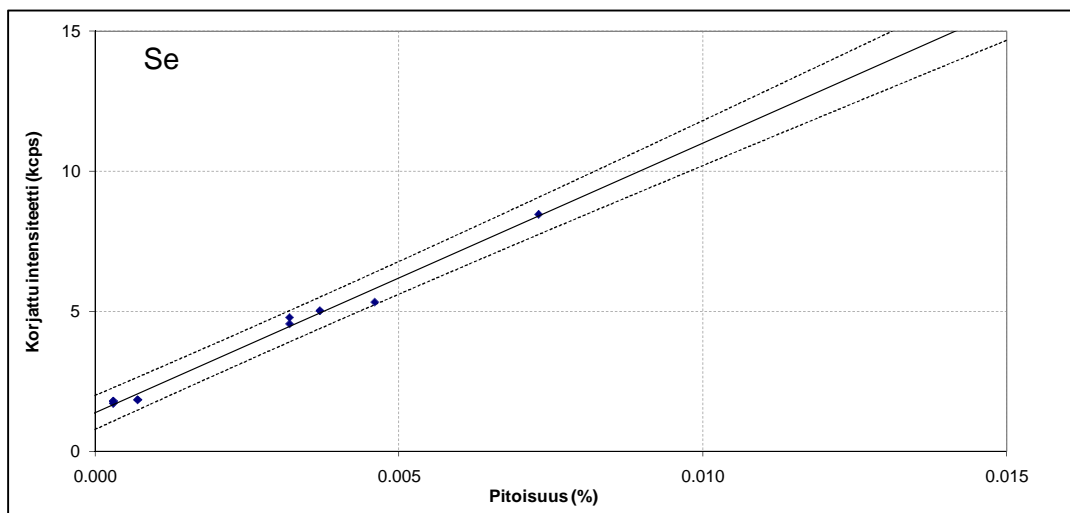
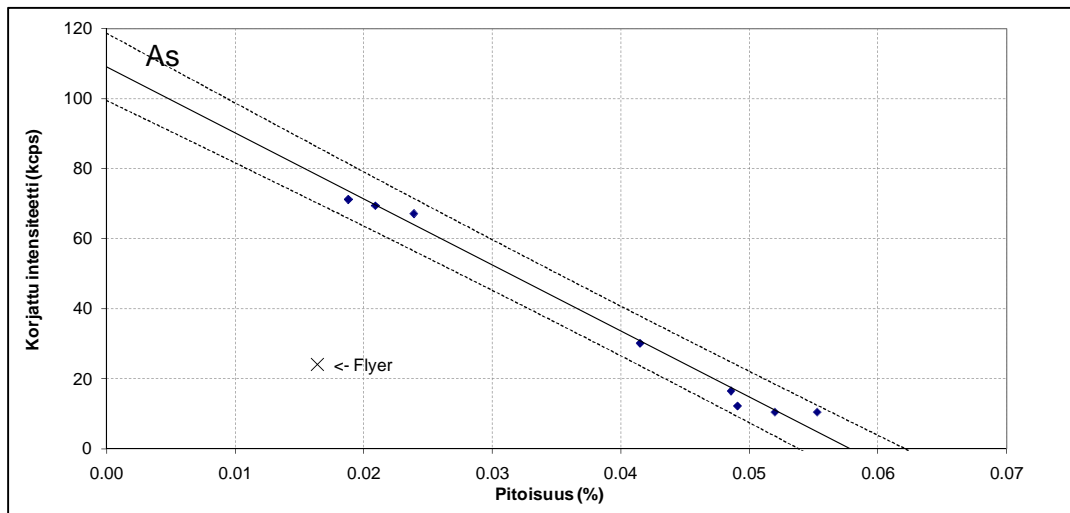
Menetelmä 6 (Raaka-aineet I ja N)



Menetelmä 6 (Raaka-aineet I ja N)

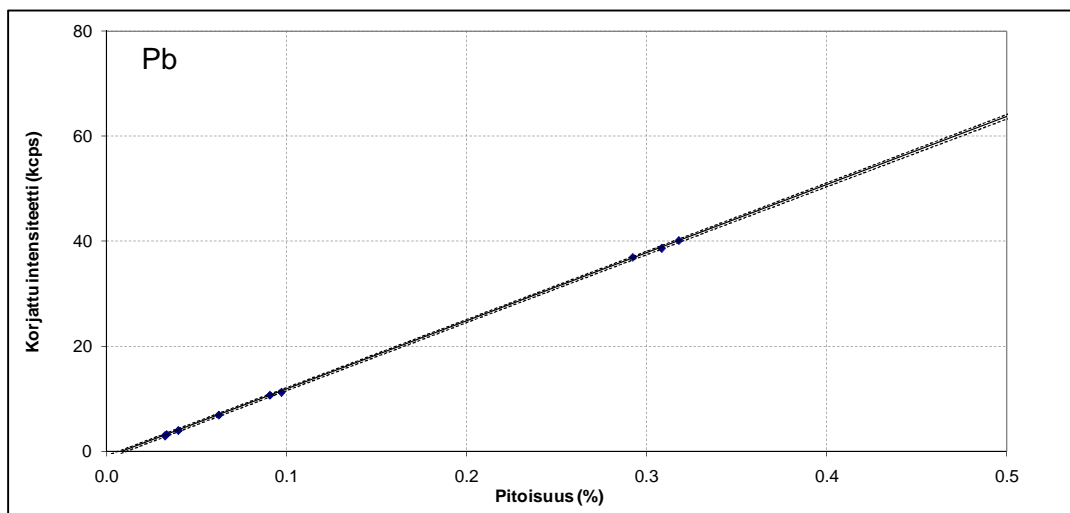
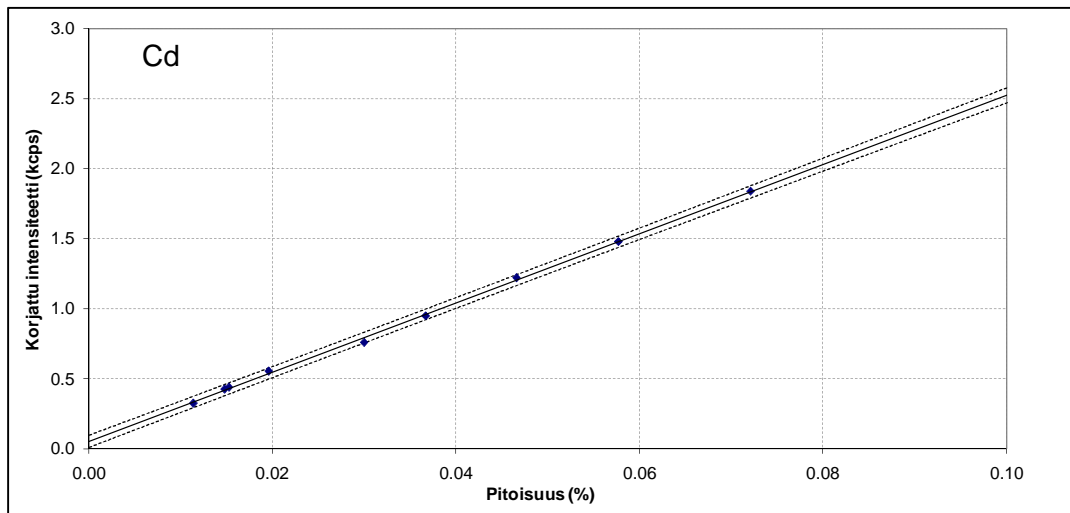


Menetelmä 6 (Raaka-aineet I ja N)



Menetelmä 6

(Raaka-aineet I ja N)



Validointinäytteiden tulokset

Raaka-aine A

	Menetelmä 3	Semikvantitatiiviset tulokset	
		Boliden	Norilsk Nickel
Na	0,16±0,03		0,107
Mg	2,5±0,4	7,12	8,001
Al	0,466±0,011	0,884	0,886
P	0,016±0,002	0,0248	0,02
S	<26,4	15	15,261
K	0,078±0,003	0,114	0,096
Ca	0,8±0,3	1,07	1,13
Cr	<0,02	0,048	0,057
Mn	0,030±0,002	0,0411	0,036
Fe	27,3±1,0	23,3	23,097
Co	0,38±0,03	0,349	0,346
Ni	6,4±0,3	6,13	6,662
Cu	>5,59	5	5,61
Zn	0,0444±0,0015	0,0439	0,039
As	<0,03	0,0448	0,016
Se	0,0050±0,0006		0,006
Mo	0,00171±0,00012		
Pb	0,0145±0,003	0,0281	0,01
Yhteensä (%):	70,3553		

Raaka-aine B

	Menetelmä 3	Boliden	Semikvantitatiiviset tulokset	
			Boliden	Norilsk Nickel
Na	0,18±0,03	<0,01		
Mg	1,7±0,4	3,86	5,9	5,873
Al	0,093±0,008	0,10	0,24	0,191
P	<0,0012			
S	29,8±1,3	28,9	20	17,342
K	0,008±0,003			
Ca	0,4±0,3	0,38	0,455	0,388
Cr	<0,02	0,059	0,0938	0,083
Mn	0,015±0,002		0,016	0,014
Fe	42,1±0,9	41,3	39,4	31,819
Co	0,30±0,03	0,34	0,276	0,249
Ni	6,6±0,3	7,59	7,48	6,599
Cu	0,065±0,010	0,05	0,0664	0,066
Zn	0,0091±0,0013	0,01	0,0249	0,007
As	0,81±0,04	0,80		0,479
Se	<0,0005	0,002		
Mo	0,00072±0,00012			
Pb	0,009±0,003	0,004		
Yhteensä (%):	82,2714			

Raaka-aine C

	Menetelmä 4	Boliden	Semikvantitatiiviset tulokset	
			Boliden	Norilsk Nickel
Na	<0,16645	0,09		0,135
Mg	>1,42528	2,38	4,36	3,592
Al	0,35±0,12	0,29	1,0	0,839
P	0,0057±0,0009		0,0166	0,01
S	31,6±0,8	31,3	23,8	18,845
K	0,030±0,003		0,0638	0,038
Ca	0,32±0,09	0,4	0,462	0,374
Cr	0,045±0,003	0,107	0,0968	0,069
Mn	0,0200±0,0005		0,0211	0,021
Fe	35±2	36,2	37,8	27,385
Co	0,747±0,012	0,83	0,864	0,603
Ni	3,4±0,3	4,31	5,34	4,211
Cu	1,6±0,3	1,61	2,15	1,633
Zn	0,0272±0,0003	0,03	0,0612	0,039
As	0,0011±0,0003	0,001		0,022
Se	<0,0005	0,002		
Mo	0,0014±0,0005			
Pb	0,0090±0,0008	0,005		
Yhteensä (%):	72,1443			

Raaka-aine D

	Menetelmä 5	Boliden	Semikvantitatiiviset tulokset	
			Boliden	Norilsk Nickel
Na	0,20±0,02	0,05		
Mg	4,1±0,3	6,74	10,1	11,527
Al	0,128±0,008	0,31	0,244	0,264
P	<0,0011			
S	22,4±0,2	21,4	12,2	13,252
K	0,009±0,003		0,0141	0,012
Ca	0,46±0,03	0,31	0,411	0,448
Cr	0,027±0,005	0,021	0,0334	0,047
Mn	>0,050		0,0322	0,039
Fe	23,8±0,9	25,4	19,5	21,115
Co	0,325±0,012	0,38	0,277	0,302
Ni	12,17±0,11	13,84	10,9	12,947
Cu	0,235±0,014	0,24	0,233	0,256
Zn	0,028±0,003	0,03		0,027
As	0,089±0,003	0,10	0,0644	0,058
Se	<0,021	0,001		
Mo	0,0009±0,0003			
Pb	0,007±0,002			
Yhteensä (%):	64,1794			

Raaka-aine E

	Menetelmä 4	Boliden	Semikvantitatiiviset tulokset	
			Boliden	Norilsk Nickel
Na	0,23±0,13	0,12		0,239
Mg	0,6±0,2	1,38		1,978
Al	1,31±0,11	1,55		2,005
P	0,0041±0,0009			0,009
S	25,7±0,8	25,4		20,989
K	0,036±0,003			0,079
Ca	1,199±0,008	1,84		1,909
Cr	0,035±0,003	0,039		0,064
Mn	0,0198±0,0010			0,03
Fe	34,2±0,7	35,8		40,724
Co	0,131±0,011	0,15		0,182
Ni	4,5±0,2	5,36		7,429
Cu	3,8±0,3	3,76		5,606
Zn	0,0268±0,0006	0,03		0,038
As	0,0018±0,0002			
Se	0,0071±0,0005	0,01		0,012
Mo	0,0047±0,0004			
Pb	0,0095±0,0008	0,002		
Yhteensä (%):	71,8926			

Raaka-aine F

	Menetelmä 1	Boliden	Semikvantitatiiviset tulokset	
			Boliden	Norilsk Nickel
Na	0,20±0,03			
Mg	0,035±0,005	0,008		
Al	0,002±0,003	0,005		0,035
P				
S	23,8±0,7	22,6		18,153
K	0,006±0,004			
Ca	<0,10	0,021		
Cr	<0,0004	0,015		
Mn	<0,0005	0,0006		
Fe	3,9±0,7	3,6		3,879
Co	0,83±0,03	0,83		0,761
Ni	69,8±0,4	67,86		73,126
Cu	3,4±1,0	3,34		3,712
Zn	<0,0017			
As	0,208±0,013	0,26		0,219
Se		0,008		0,011
Mo				
Pb	0,0069±0,0013	0,0005		
Yhteensä (%):	102,1981			

Raaka-aine G

	Menetelmä 1	Boliden	Semikvantitatiiviset tulokset	
			Boliden	Norilsk Nickel
Na	0,15±0,03			
Mg	0,041±0,006	0,02		0,047
Al	0,008±0,003	0,02	0,0575	0,054
P	<0,0017			
S	23,3±0,7	22,0	18,3	17,969
K	0,014±0,004			
Ca	0,11±0,06	0,02	0,0328	0,04
Cr	0,0008±0,0002	0,026	0,0083	
Mn	0,0023±0,0005			
Fe	9,8±0,3	10,6	11,2	9,869
Co	0,404±0,014	0,37	0,446	0,394
Ni	33,8±0,3	35,41	36,6	38,116
Cu	29,7±0,9	29,2	30,8	33,215
Zn	0,005±0,002	0,004		
As	0,027±0,011	0,04		0,046
Se	0,03±0,02	0,042	0,0528	0,049
Mo	0,0031±0,0006			0,003
Pb	0,0184±0,0013	0,02		0,023
Yhteensä (%):	97,4919			

Raaka-aine H

	Menetelmä 2	Boliden	Semikvantitatiiviset tulokset	
			Boliden	Norilsk Nickel
Na	0,22±0,04			
Mg	0,092±0,008	0,07	0,133	0,155
Al	0,028±0,012	0,05	0,11	0,123
P	0,019±0,003		0,0107	0,027
S	11±2	10,5	11,6	11,838
K	0,0097±0,0011		0,0198	0,019
Ca	0,146±0,009	0,04	0,0672	0,082
Cr	0,0030±0,0010	0,04	0,0111	
Mn	<0,0027			
Fe	35,5±1,4	36,7	35,2	33,958
Co	1,32±0,05	1,38	1,12	1,197
Ni	30,8±0,8	29,76	27,5	29,985
Cu	19,8±1,1	18,4	19,5	22,054
Zn	<0,0004	0,005		0,01
As	0,041±0,006	0,04		0,036
Se	0,015±0,005	0,018		0,022
Mo	0,059±0,003		0,0579	0,054
Pb	0,018±0,002	0,01	0,0392	0,013
Yhteensä (%):	99,2836			

Raaka-aine I

	Menetelmä 6	Boliden	Semikvantitatiiviset tulokset	
			Boliden	Norilsk Nickel
Na	0,53±0,06		0,703	0,863
Mg	0,13±0,13			0,108
Al	0,70±0,04		0,881	0,65
P	0,014±0,003			0,013
S	33,9±0,8		27,1	21,662
K	0,069±0,005		0,0834	0,059
Ca	0,324±0,06		0,223	0,196
Cr	0,05±0,04		0,0992	0,1
Mn	0,033±0,014		0,0419	0,027
Fe	36,6±1,2		39,2	28,254
Co	1,41±0,04	1,48	1,53	1,164
Ni	15,6±0,6	17,08	18,5	14,683
Cu	6,8±0,3	6,6	7,31	6,308
Zn	0,20±0,07		0,31	0,171
As	0,045±0,004			0,023
Se	>0,0108		0,113	0,083
Mo	0,0249±0,0007		0,0384	0,02
Cd	0,020±0,002			0,02
Pb	0,071±0,003		0,106	0,079
Yhteensä (%):	96,6839			

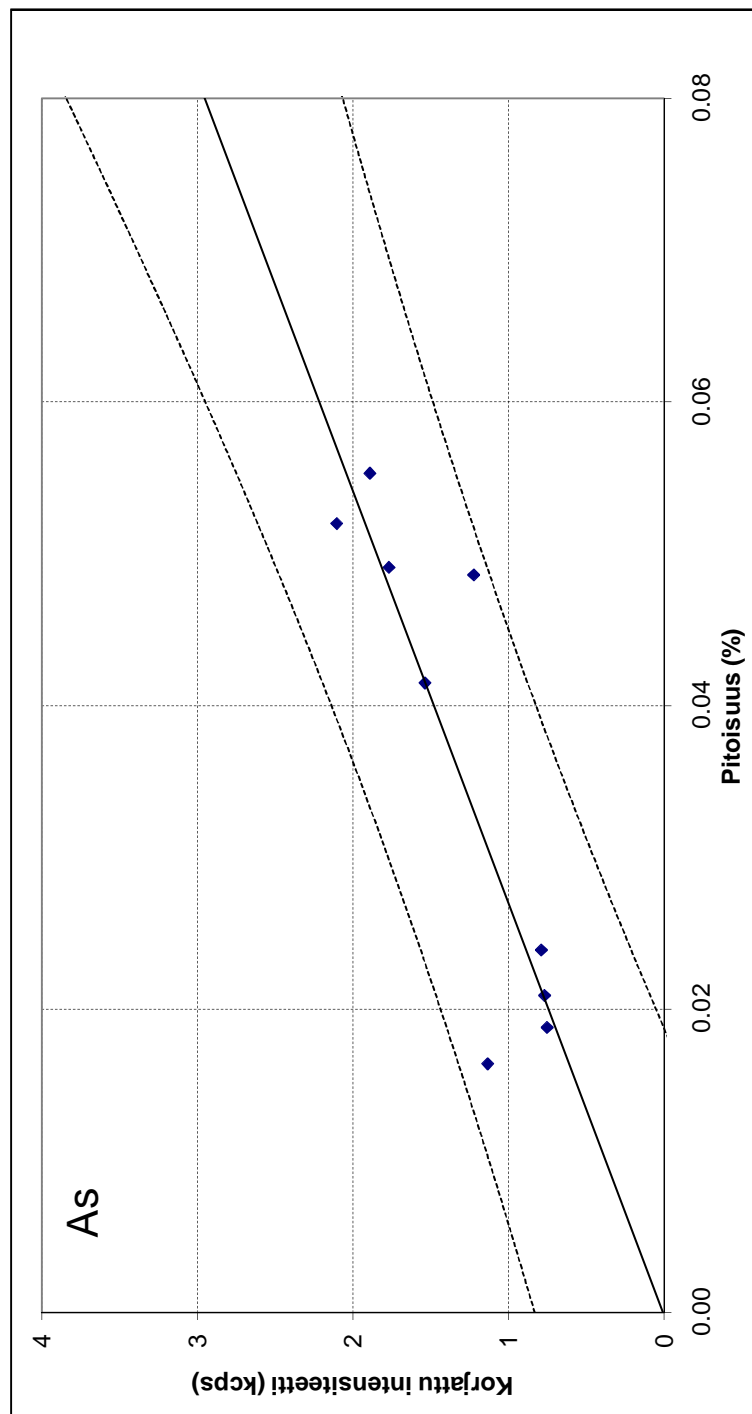
Raaka-aine N

	Menetelmä 6	Boliden	Semikvantitatiiviset tulokset	
			Boliden	Norilsk Nickel
Na	0,26±0,05			0,348
Mg	0,12±0,03		0,102	0,093
Al	0,74±0,04		0,912	0,801
P	0,024±0,003		0,0085	0,022
S	25,0±0,9		21,6	21,744
K	0,554±0,006		0,523	0,562
Ca	0,37±0,06		0,248	0,267
Cr	<0,042		0,0491	0,06
Mn	0,727±0,014		0	0,777
Fe	41,2±1,1		44,6	46,353
Co	1,68±0,04	1,67	1,84	1,971
Ni	14,1±0,6	15,5	16,4	19,049
Cu	0,9±0,3		0,948	1,219
Zn	0,49±0,06		0,656	0,601
As	0,049±0,004			0,025
Se	<0,0006			
Mo	0,0018±0,0007			
Cd	0,059±0,002	0,07		0,114
Pb	0,063±0,003		0,0995	0,032
Yhteensä (%):	86,5573			

Korjattu arseenin kalibrointisuora, missä intensiteettinä on käytetty arseenin ja häiriötä aiheuttavan lyijyn intensiteettien suhdetta (AsK/PbL).

Menetelmä 6

Alkuaine	B ₀	B ₁	R ²	C _{min} (%)	C _{max} (%)	LLD (%)	Lineaarinen alue	U ₀ (%)	U _{min} (%)	U _{mid} (%)	U _{max} (%)
As	0,009205	36,81885	0,8044	0,0164	0,0553		0,02 -	0,07	0,03	0,02	0,02



\overline{RSD} (%)	\overline{C} (%)
30	0,036