

Miika Konttinen

**SULATE/XRF-MENETELMÄN KÄYTTÖÖNOTTO JA OSITTAINEN  
VALIDOINTI**

# **SULATE/XRF-MENETELMÄN KÄYTTÖÖNOTTO JA OSITTAINEN VALIDOINTI**

Miika Konttinen  
Opinnäytetyö  
Syksy 2014  
Laboratorioalan koulutusohjelma  
Oulun ammattikorkeakoulu

# TIIVISTELMÄ

Oulun ammattikorkeakoulu  
Laboratorioalan koulutusohjelma, Laiteanalytiikan suuntautumisvaihtoehto

---

Tekijä: Miika Konttinen

Opinnäytetyön nimi: Sulate/XRF-menetelmän käyttöönotto ja osittainen validointi

Työn ohjaaja (t): Aulis Hakkarainen, Mikko Tervonen, Matti Nieminen

Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: Syksy 2014. Sivumäärä: 40+ 3 liitettä

---

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli ottaa käyttöön sulate/XRF-menetelmä erilaisille oksidisille materiaaleille. Näytteiksi valittiin ferroseoksia ja tulenkestäviä materiaaleja. Työssä käytettiin valmiita sulatereseptejä, mutta sulatevalmistuksen olosuhteet tarkistettiin sekä kehitettiin. Myös röntgenfluoresenssispektrometrin analysointiohjelmat testattiin. Opinnäytetyö tehtiin SSAB:lle Raahen terästehtaan spektraalilaboratoriossa. Sulatelaitte Claisse M4 Fluxer on hankittu tehtaalle jo vuonna 2012, mutta sitä on käytetty todella vähän.

Työt aloitettiin testaamalla sulatelaitteen toiminta muutamilla koesulatuksilla. Koesulatusten jälkeen laitetta hieman säädettiin, minkä jälkeen aloitettiin itse työsulatukset. Työn ohessa tehtiin myös työhjeet tehtaan muuta henkilöstöä varten, jotta he voivat käyttää laitetta tarpeen mukaan.

Työn lopputuloksena saatiin otettua käyttöön kyseessä oleva menetelmä ja sitä pystytään hyödyntämään tehtaalla jatkossa. Tehtaalla tullaan jatkamaan validointia tulenkestävien materiaalien kanssa.

---

Asiasanat: XRF, sulate, CLAISSE, validointi, kestävä kehitys

# SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
SISÄLLYS	4
SANASTO	6
1 JOHDANTO	7
2 SSAB	8
2.1 Historia	8
2.2 Prosessin vaiheet	9
3 TURVALLISUUS	10
3.1 Turvallisuus tehtaalla	10
3.2 Laboratorioturvallisuus	11
3.3 Kemikaaliturvallisuus	11
4 RÖNTGENFLUORESENSISPEKTROMETRIA	13
4.1 Atomimalli	13
4.2 Mittaaminen	14
4.2.1 EDXRF	14
4.2.2 WDXRF	15
4.3 Sironnat	16
5 LAITTEET, TARVIKKEET JA KEMIKAALIT	17
5.1 Sulatelaite Claisse M4	17
5.1.1 Laitetyöskentely	18
5.1.2 Huoltotoimenpiteet	19
5.2 Philips PW2404	21
5.2.1 Laskentaohjelma	21
5.2.2 Laitteessa käytettäviä osia	22
5.3 Tarvikkeet	26
5.4 Kemikaalit	26
6 VALIDOINTI	28
6.1 Toteamis- ja määrittäysraja	29
6.2 Lineaarisuus	29

6.3 Toistettavuus	29
6.4 Häiriöalttius	29
6.5 Vakaus	29
6.6 Varmuus	30
7 SULATENÄYTTEIDEN TUTKIMINEN XRF-LAITTEELLA	31
8 TULOKSET	34
9 YHTEENVETO	37
LÄHTEET	39

Liite 1 Sulatereseptit

Liite 2 Mittausepävarmuus

Liite 3 Fidipro tulokset

## SANASTO

EDXRF	energiadispersiivinen röntgenfluoresenssispektrometri
Eksitaatio	virittyminen
Fotoni	sähkömagneettisen vuorovaikutuksen välittäjähiukkanen
Isoterminen	lämpötila pysyy samana koko prosessin ajan
Karakteristinen	tunnusomainen
Monokromaattori	osa, jossa valo hajautetaan hilan tai prisman avulla spektriksi ja josta pääsee vain yhtä aallonpituutta valoa ulos
RRFPO	RautaRuukin Fundamental Parameter Ohjelma
WDXRF	aallonpituusdispersiivinen röntgenfluoresenssispektrometri
XRF	röntgenfluoresenssispektrometria

# 1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin SSAB:n tutkimuskeskuksen spektraalilaboratoriossa Raahessa. Opinnäytetyön tarkoituksena oli ottaa käyttöön sulate/XRF-menetelmä erilaisille oksidisille materiaaleille. Työhön sisältyi sulatusnäytteiden valmistusta sulatelaitteella ja näytteiden analysointia röntgenfluoresenssispektrometrillä. Työssä käytettävä sulatelaite oli Claisse M4, ja sulatenäytteitä tutkittiin jo pidempään laboratoriokäytössä olleella Philips PW2404 XRF-laitteella.

Työssä käytettiin tehtaalla valmiina olevia puhtaita materiaaleja, seoksia sekä varmennettuja vertailumateriaaleja, joiden alkuainepitoisuudet tiedettiin. Näistä tarpeeksi pieneksi jauhetuista (mielellään alle 100 µm:n raekoko) näytteistä tehtiin sulatteita, joita tutkittiin röntgenfluoresenssispektrometrillä.

Käyttöönoton ohella tarkasteltiin kyseisen menetelmän sopivuutta laboratorioon eli tehtiin menetelmälle validointi. Validointiin käytettiin useita eri tilastollisia menetelmiä. Validoinnilla on tarkoitus varmistua siitä, että sulatelaitteistoa voidaan käyttää turvallisesti ja että se tuottaisi laitteiston mahdollisuuksien rajoissa riittävän hyviä sulatenäytteitä XRF-analyysejä varten ja toimisi muutoinkin tarkoitetulla tavalla.

## 2 SSAB

SSAB on pohjoismainen ja yhdysvaltalainen teräsyhtiö, joka toimii maailmanlaajuisesti. Se on johtava pitkälle kehitettyjen lujien terästen ja nuorrutusterästen sekä nauha-, levy- ja putkituotteiden tuottaja. Yhtiön tuotteet ja palvelut on kehitetty tiiviissä yhteistyössä asiakkaiden kanssa. Tavoitteena on vahvempi, kevyempi ja kestävämpi maailma. SSAB:llä on noin 17 300 työntekijää 50 maassa ja tuotantolaitoksia Ruotsissa, Suomessa ja Yhdysvalloissa. Vuotuinen teräksen tuotantokapasiteetti on 8,8 miljoonaa tonnia. Yhtiö on noteerattu NASDAQ OMX Nordic Tukholmassa ja NASDAQ OMX Helsingissä. Tämänhetkisenä toimitusjohtajana toimii Martin Lindqvist. Vuonna 2013 liikevaihto oli noin 56 miljardia Ruotsin kruunua eli noin 6,4 miljardia euroa. (1; 2.)

### 2.1 Historia

SSAB Perustettiin vuonna 1978, kun yhdistettiin kolme yritystä yhdeksi. Entisiä yrityksiä olivat Domnarvets Jernverk, Norrbottens Järnverk ja Oxelösunds. Tämä oli Ruotsin terästeollisuuden rakenteelle suuri valtion johtama muutos. 1989 SSAB:n osakkeet noteerattiin ensimmäisen kerran Tukholman pörssissä. Vuonna 2007 SSAB osti Pohjoisamerikkalaisen IPSCO:n ja teki samalla yhden Ruotsin suurimmista yrityskaupoista. (3.) SSAB ja Ruukki yhdistyivät syksyllä 2014, kun 22.8. SSAB osti Ruukin 1,1 miljardilla eurolla.

Rautaruukki perustettiin vuonna 1960, jolloin taattiin Suomen laivanrakennus- ja metalliteollisuuden raaka-aineiden saanti. Harkkoraudan valmistus aloitettiin Raahessa 1964 ja kylmävalssaus ja sinkitys Hämeenlinnassa 1972. Rautaruukki laajensi toimintaansa 1990-luvun alkupuolella rakennusteollisuuteen. Vuonna 2004 nimi muutettiin Rautaruukki konsernin eri yritysten toimesta Ruukiksi (3). Tätä markkinointinimeä käytettiin yleisesti sen jälkeen, kunnes yhtiöt sulautuivat yhteen ja nimeksi tuli SSAB.



## 2.2 Prosessin vaiheet

Opinnäytetyö tehtiin Raahen tehtaan tutkimuskeskuksen spektraalilaboratoriossa. Tutkimuskeskus koostuu useista eri osa-alueista, kuten metallografia, spektraalilaboratorio ja vesilaboratorio. Jokainen osa-alue keskittyy omiin tutkimuksiinsa. Spektraalilaboratoriossa tutkitaan alkuainepitoisuuksia eri aineista, kuten teräksestä, raudasta, kalkista, sekä raaka- että seosaineista.

Laboratorioon tulevien näytteiden kvantitatiiviset alkuainepyyntö ovat nykyisin yhä laajempia ja tarkkuusvaatimukset tiukkenevat. Määritettävien alkuaineiden pitoisuudet vaihtelevat hivenainepitoisuuksista sataan prosenttiin. Analyysien luotettavuus riippuu näytteen valmistuksesta, spektrometrin optiikasta, mittaolosuhteiden valinnasta, kalibroinnista ja mittaustulosten käsittelystä.

Mittauksia tehdään optisilla emissiospektrometreillä, röntgenfluoresenssispektrometreillä, röntgendiffraktiospektrometrillä ja polttoanalysointilaitteilla. Mittauslaitteet tekevät näytteistä rinnakkaisanalyysijä, joilla varmistetaan tulokset.

Tässä työssä tutkittavat, sulatemenetelmällä valmistetut näytteet ovat vaihtoehtoinen menetelmä verrattuna briketöintimenetelmällä valmistetuille näytteille. Jatkossa sulatemenetelmää tullaan käyttämään sellaisilla materiaaleilla, joiden jauhaminen/ briketointi on ongelmallista. Tämänlaisia ovat esimerkiksi ferroseokset sekä tulenkestävät materiaalit tai materiaalit joiden näytemäärä on hyvin vähäinen. Näiden materiaalien analysointi on normaalia raaka- ja seosaineiden laadunvalvontaa ja apuna ongelmatilanteiden sekä uusien käyttökohteiden selvittämisessä.

## 3 TURVALLISUUS

### 3.1 Turvallisuus tehtaalla

Turvallisuus on Raahen tehtaalla tärkeä asia. Se on osa kaikkea toimintaa, mitä tehtaalla tehdään. Koko henkilökunta ja johto ovat sitoutuneet noudattamaan johtamiskäytäntöjä, työskentely- ja toimintatapoja, jotka vähentävät tapaturmariskiä sekä alentavat työperäisten tapaturmien määrää. Tavoitteena on tapaturmaton ja työympäristönä turvallinen työpaikka (4.)

Tehtaalla on käytössä Tuumaa! / Tee! -kortti. Tuumaa!-puoli on punainen ja Tee!-puoli on vihreä. Vihreällä puolella on kysymyksiä, jotka kannattaa lukea aina ennen jokaisen työn aloittamista. Kysymyksinä ovat seuraavat:

1. Tunnenko työn turvallisen suoritustavan?
2. Onko minulla lupa aloittaa työ, tunnenko työohjeet?
3. Ovatko työkalut ehjät ja oikeat tähän työhön?
4. Onko minulla oikea suojaruustus?
5. Onko työalue turvallinen?
6. Voinko määrittellä kaksi työhön liittyvää vaaratekijää?

Kun on vastannut kaikkiin edellisiin kysymyksiin kyllä, voi suorittaa työn turvallisesti. Jos vastaa yhteenkin kysymykseen ei, pitää kääntää kortti punaiselle puolelle ja pyytää työnjohtajalta lisäohjeita. Tällöin mietitään työnsuoritusta ja korjataan mahdolliset puutteet. Kaiken tämän jälkeen työ voidaan suorittaa turvallisesti.

Tehdasalueelle tullessaan kutsuttujen vierailijoiden pitää noutaa portilta vierailijatunnus, joka kirjataan ylös, ettei tehtaalle pääse kuka vain ja että tiedetään, kuka on vieraana. Vierailupaikasta riippuen tulijalle annetaan tarvittavat suojaruusteet lainaksi. Yleisiä suojaruusteita ovat kypärä, suojatakki, suojalasit ja matalapohjaiset kengät sekä käsineet.

### 3.2 Laboratorioturvallisuus

Laboratoriotiloissa liikkuu paljon ihmisiä. SSAB:n tutkimuskeskuksessa on kapeat käytävät, 90 °:n kulmia, suoraan käytävälle tulevia oviaukkoja ja saranaovia. Näiden takia pitää kulkea varovasti, ettei tule törmäyksiä. Vastaantuleva voi kuljettaa tärkeää näytettä, kaasupulloa, kemikaalia tai melkein mitä vain, joka saattaa mennä rikki ja aiheuttaa vahinkoa. Tämän takia kannattaa pitää työvaatteita ja puhtaita työkenkiä, jottei satu vahinkoja. Tutkimuskeskuksessa on käytössä 5S-järjestelmä. Tällä pidetään yllä laboratorion siisteys ja järjestelmällisyys. Vaikka laboratoriossa käyvät myös siivoajat, on helpompi työskennellä, kun tavarat ovat oikeilla paikoillaan. Kun jokainen laboratoriossa työskentelevä noudattaa näitä ohjeita, laboratoriossa on turvallista ja mukava työskennellä. Suojavaatteiden pesu tapahtuu asianmukaisella tavalla pesulassa, eikä pölytähroja saa puhaltaa paineilmalla pois. Paineilmalla puhaltaminen lisää paloherkkyyttä kankaille ja on näin ollen turvallisuusriski.

### 3.3 Kemikaaliturvallisuus

Kemikaaleja käsiteltäessä on hyvä tietää, millaisia ne ovat. Niinpä ennen töiden aloittamista täytyy lukea käyttöturvatiedotteet. Tässä työssä käytettävät kemikaalit on taulukoituna osiossa 5.4. Seuraavassa on esiteltynä käytettyjen kemikaalien yleisiä huomioita, jotka ovat niiden omista käyttöturvallisuustiedotteista.

Useissa kemikaalien käyttöturvallisuustiedotteissa oli astian sivussa varoitusmerkinä huutomerkki eli terveyshaitta. Joitakin hieman varovaisemmin käsiteltäviä aineita kuitenkin oli myös mukana. Muun muassa natriumnitratissa oli hapettava sekä krooninen terveyshaittamerkintä. Myös kromioksidilla oli varoituksena astian sivussa syövyttävä sekä hapettava. Ehkä vaarallisin aine työssä oli vanadiini(V)oksidin, jonka varoituksia olivat myrkyllinen, haitallinen, ärsyttävä ja ympäristölle vaarallinen. Silti jokaista kemikaalia käsiteltiin lateksihansikkaat kädessä, suojalasit päässä, suojavaatteet päällä sekä vältettiin kemikaalipölyn hengittämistä käyttämällä hengityssuojainta. Kemikaaleja punnittaessakin ilmoitointi tulee olla päällä.

Jos jostain syystä kemikaaleja joutuu iholle tai silmiin, kemikaalit täytyy mahdollisimman nopeasti huuhdella pois, muuten ne ärsyttävät ihoa. Suojavaatteet pitää riisua, jos niille joutuu kemikaalia. Jos kemikaalia on juotu, pitää antaa vettä enintään kaksi lasillista ja ottaa yhteys lääkäriin. Kemikaalia hengittänyt henkilö on vietävä raittiiseen ilmaan. Kemikaaleja ei saa heittää viemäriin, vaan ne pitää toimittaa ongelmajätelaitokselle hävitettäväksi. Jokaisessa käyttöturvallisuustiedotteessa on omat tarkemmat ohjeet, miten toimia näissä tilanteissa.

Litiumyhdisteiden pääsy kehoon sisälle on vaarallista. Jos kemikaalia on päässyt kehoon, oireina voivat olla keskushermoston häiriöt, levottomuus, kouristukset ja liikkeiden yhteistoimintakyvyttömyys, joka johtuu häiriintyneestä elektrolyyttitasapainosta. Jos oireita ilmenee, kannattaa ottaa yhteys lääkäriin.

Natriumnitraattia pitää säilyttää viileässä paikassa tiiviisti suljettuna. Tämä on hoidettu työssä säilyttämällä natriumnitraattia eksikaattorissa. Aineen palaessa syntyy natrium- ja typpioksideja. Typpioksidi on haitallinen kaasu joka aiheuttaa luonnon ja maaperän happamoitumista. Ilmakehässä typpioksidi reagoi herkästi hapen kanssa ja muodostuu typpidioksidia. Kun se reagoi veden kanssa, syntyy typpihappoa. Natriumoksidia käytetään lasinvalmistuksessa sulateaineena alentamaan lasin sulamispistettä.

Sulatenäytteitä tehtäessä kemikaalit palavat ja päästävät kaasuja ilmaan. Jotkin näistä kaasuista ovat vaarallisia, joten sulatelaitteen päälle on asennettu tehokas imulaite, joka poistaa kaasut huoneilmasta.

## 4 RÖNTGENFLUORESENSISPEKTROMETRIA

XRF eli röntgenfluoresenssispektrometria on menetelmä, jolla voidaan suorittaa sekä kvalitatiivisia että kvantitatiivisia analyysejä näytteen alkuainekoostumuksesta. Se on yksi yksinkertaisimmista, tarkimmista ja taloudellisimmista analyysimenetelmistä, joka ei tuhoa näytettä. Menetelmässä viritetään atomeja ja mitataan niiden synnyttämää karakteristista röntgensäteilyä. (5, s. 2.) Karakteristinen röntgensäteily synnytetään suuntaamalla näytteen analysoitavaan pintaan mahdollisimman stabiilia ja riittävän korkeaenergistä röntgenputken säteilyä.

### 4.1 Atomimalli

Atomin ydin sisältää protoneita ja neutroneita, joista käytetään myös yhteisnimitystä nukleoni. Protonit ovat varaukseltaan positiivisia ja neutronit varauksettomia. Ytimen ympärillä kiertää elektroniverho, jossa on elektronikuoria eli pääenergiatasoja, joissa elektronit sijaitsevat. Elektroneja on eri atomeilla tietyn verran. Ensimmäinen kuori on 1. kuori tai toiselta nimeltään K-kuori. Tällä kuorella voi olla korkeintaan kaksi elektronia. Toisesta kuoresta käytetään kirjainta L. Tällä kuorella voi olla korkeintaan kahdeksan elektronia. Kolmannen kuoren kirjain on M ja sen maksimielektronimäärä on 18. Maksimielektronimäärä kuorille saadaan laskettua kaavalla  $2n^2$ , jossa n on kuoren numero. Kun näytettä säteilytetään röntgensäteilyllä, elektronikuorelta irtoaa yksi tai useampi elektroni, yleensä K- tai L- kuorelta. Näin atomi joutuu virittyneeseen tilaan, joten ”tyhjä paikka” on korvattava jollakin ulomman kuoren elektronilla. Tällöin korkeamman tason elektroni emittoi ylimääräisen energiansa fotonina, joka havaitaan fluoresenssina. (5, s. 6–9.) Kun elektroni siirtyy kuorelta toiselle, energiaero joko saapuu yksittäisenä valokvanttina eli fotonina, jonka taajuus riippuu suoraan kyseisten kuorten välisestä energiaerosta, tai poistuu. (6.)

Riittävän suurienergisen röntgensäteilyn osuessa atomin K-, L- tai M-kuoren elektroniin, elektroni poistuu kuoreltaan. Atomi on lyhyen hetken virittyneessä tilassa, minkä jälkeen se pyrkii perustilaan. K-kuorelta puuttuva elektroni täytetään todennäköisimmin L-kuoren elektronilla. Tällöin atomi lähettää  $K\alpha$ -

röntgensäteilyä. Jos M-kuoren elektroni täyttää tyhjän paikan, niin silloin atomi lähettää  $K\beta$  -röntgensäteilyä. Atomin  $L\alpha$  -röntgensäteily syntyy kun L-kuorelta puuttuva elektroni täytetään M-kuoren elektronilla.

Perustilassa atomin elektroniverhon kaikki elektronit noudattavat Paulin kielto-sääntöä, jolloin niiden energiatila on mahdollisimman alhainen. Kun elektroni vaihtaa esimerkiksi röntgensäteilyn vaikutuksesta paikkaa elektroniverhossa Paulin kielto-säännön puitteissa, puhutaan atomin virittymisestä perustilaa korke-ampaan energiatilaan. (7, s. 11.)

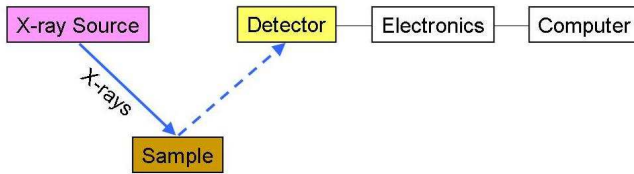
## 4.2 Mittaaminen

Alkuainekoostumusta mitattaessa pinnaltaan puhdasta näytettä säteilytetään röntgensäteilyllä, joka tuotetaan yleensä röntgenputken avulla. (8, s. 41.) Tällöin näyte luovuttaa fotonin. Kun fotoni kulkeutuu detektorille, se aiheuttaa sähköisen pulssin, jonka korkeus on verrannollinen saapuvan fotonin energiaan. Kun mitataan emittoituneen säteilyn energia, saadaan selville, mikä alkuaine on kysees-sä. Näytteen eri alkuaineet emittoivat säteilyä eri energioilla. Signaalin avulla saadaan selville alkuaineen pitoisuus. Laite mittaa intensiteettejä, jotka lasketaan RRFP-ohjelman avulla. XRF-laitteet voidaan jaotella kahteen eri ryhmään, joita ovat EDXRF ja WDXRF. Nämä eroavat toisistaan detektoreja verrattaessa.

### 4.2.1 EDXRF

EDXRF-mallissa on piipohjainen detektori, joka mittaa saapuneen fotonin ener-gian kun röntgensäde aiheuttaa elektronireikäpareja detektorissa. Tällöin jänni-  
tepulssi kulkee pulssiprosessorin kautta analysaattoriin. Laite soveltuu ras-  
kaammille alkuaineille, sillä niiden herkkyudet ja resoluutiot näkyvät selvemmin  
kuin kevyiden aineiden. Kevyiden alkuaineiden mittaaminen on vaikeampaa, sillä  
sironnan vaikutuksesta syntyy voimakasta taustakohinaa, joka vaikeuttaa pien-  
ten piikkien havaitsemista. (8, s. 23.) Säteily kulkeutuu suoraan näytteestä detek-  
torille eli ilmaisimelle, mikä on esitetty kuvassa 1. Tätäkin on kahta tyyppiä, suora  
virittyminen ja polarisoiva virittyminen toisesta lähteestä. Suorassa virittymisessä  
säteily kulkeutuu suoraan detektorille nimen mukaisesti, mutta polarisoivassa

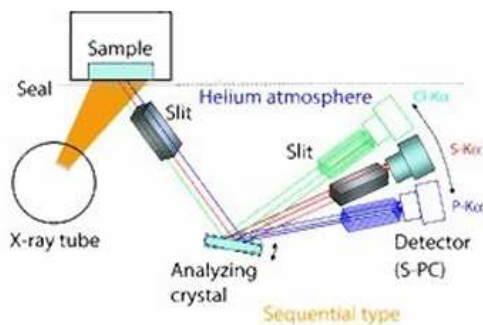
virittymisessä lähteestä säteet tulevat polarisoivassa kulmassa näytteeseen. Tällöin saadaan vähennettyä taustan vaikutusta ja spesifistä virittymistä eri alkuaineille.



KUVA 1. EDXRF-malli (9)

#### 4.2.2 WDXRF

WDXRF-mallissa röntgenin vaikutuksesta näytteestä irronneet säteet hajautetaan kiteellä ennen detektointia. Hajautetut säteet menevät monokromaattoriin, jossa on useita rinnakkaisia kanavia. Nämä kanavat havaitsevat jokaisen eri alkuaineen aallonpituudet. Laite soveltuu kevyiden alkuaineiden mittaamiseen paremmin kuin raskaiden (8, s. 21). Sekventiaalisessa tyypissä detektorin paikkaa voidaan siirtää eri kohtiin, jolloin se voi mitata eri aallonpituudet yksi kerrallaan. Laitteen toiminta on esitetty kuvassa 2. Simultatiivinen tyyppi eroaa siten, että laitteessa on oma kide ja detektori jokaiselle aallonpituudelle, jolloin aallonpituudet saadaan mitattua yhtä aikaa.

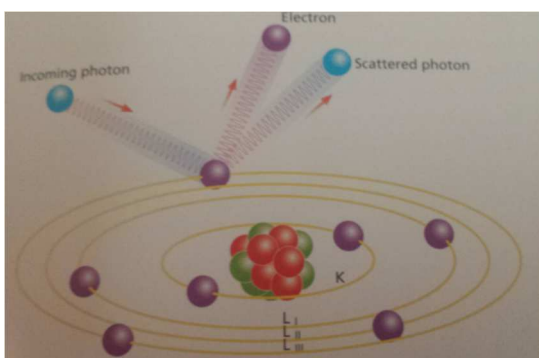


KUVA 2. WDXRF-malli: sekventiaalinen tyyppi (10)

### 4.3 Sironnat

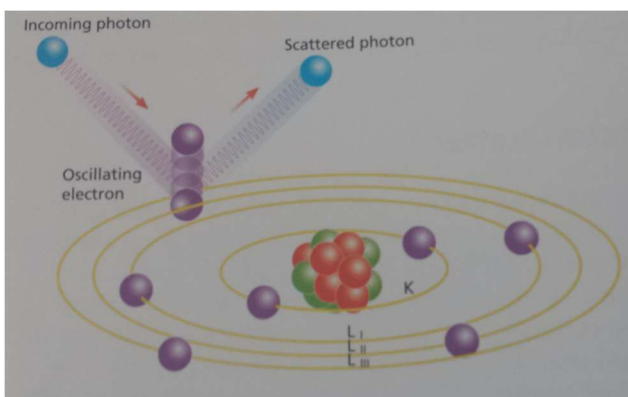
Kun röntgensäteily osuu näytteeseen, fluoresenssin lisäksi syntyy myös sirontaa. Sirontaa on kahta erilaista, Comptonin ja Rayleighin.

Comptonin sirontaa syntyy, kun fotoni osuu elektroniin ja irtoaa pois. Tällöin osa fotonin energiasta siirtyy elektronille. Tämä on kevyille alkuaineille tyypillistä, sillä niillä ei ole niin suuri energia kuin raskaammilla. Tätä sirontaa voidaan myös kutsua inkoherentiksi sironnaksi. (8, s. 17- 18.) Havaitsemiskuva Comptonin sironnasta on esitetty kuvassa 3.



KUVA 3 Comptonin sironta (8, s. 17)

Rayleighin sirontaa syntyy raskaammille alkuaineille, sillä niillä on tiukemmin sitoutuneita elektroneja, joten säteily ei riitä irrottamaan elektronia. Tämän takia elektroni alkaa värähdellä samalla taajuudella kuin fotoni. Tätä säteilyä voidaan myös kutsua koherentiksi sironnaksi. Havaitsemiskuva sironnasta on esitetty kuvassa 4.(8, s. 17- 18.)



KUVA 4 Rayleighin sironta(8, s. 18)



## 5 LAITTEET, TARVIKKEET JA KEMIKAALIT

### 5.1 Sulatelaite Claisse M4

Sulatelaite tekee lasilevyjä XRF- laitteelle ja liuoksia AA (Atomic Absorbtion =atomiabsorptio) ja ICP (Inductively CoupledPlasma = induktiivisesti kytketty plasma) laitteille. Claisse M4 pystyy käsittelemään sementtiä, keramiikkaa, kuona-aineita, lasia, piidioksidgeja, karbonaatteja, sulfidgeja, fluorideja, polymeerejä, ferrometalliseoksia sekä kaivos- ja geologian näytteitä. Laite pystyy tarkasti kontrolloimaan matalien ja korkeiden sulatteiden lämpötiloja. Laitetta ei tarvitse kalibroida; ainoa säädettävä asia on pidikkeiden kiristäminen. Polttokaasuna toimii propaanikaasu eli ei tarvita paineilmaa tai happea. (11.)

Laite toimii propaanikaasulla, joten kannattaa pitää silmällä, onko kaasupullo ehjä, onko liittimet kytketty hyvin ja onko kaasuletkuissa vuotokohtia. Pystyssä säilytettävien kaasupullojen tulee olla tiukasti kiinnitetyt ja niitä ei saa nostaa venttiilistä tai kiinnikierretystä suojakuvusta. Näytteen teossa poltin kuumentaa näytettä, joten yläpuolella on hyvä olla tehokas ilmastointi, ettei koko huone lämpene. Samalla haitalliset savukaasut menevät pois. Kun laitteen kanssa tehdään töitä, suojalaseja on pidettävä päässä koko ajan, sillä näyte saattaa reagoida voimakkaasti ja ”sylkäistä” kuumaa näytettä pois upokkaasta. Vaikka laitteessa on pieni suojakuppu, se ei peitä kaikkea. Seinälle on myös laitettu muistutuksia, että ihmiset muistavat turvallisuusasiat.

Sulateprosessissa on neljä vaihetta. Ensiksi näytesekoitus ja sulatusaine kuumennetaan upokkaissa polttimen avulla. Toiseksi automatisoitu liikkeelle saattaminen homogenisoi materiaalit ja poistaa kaasukuplat sulaneesta aineesta. Kuumennuksen aikana upokkaat pyörivät 20–60 asteen kulmassa välillä nopeammin ja välillä hitaammin. Näin näyteseksesta tulee tasainen. Kolmantena on valaminen muotteihin. Itse valanta on isoterminen, mikä edesauttaa, ettei näyte kiteydy etukäteen ja ala halkeilemaan. Neljäntenä on sulatteen jähmettyminen. Sulanut aine jähmettyy, kun sitä viilennetään kylmällä ilmalla näytteen alapuolelta. (12.)

Koko prosessi kestää noin 20–30 minuuttia riippuen ohjelmasta, ja siinä saadaan samaan aikaan kolme näytettä rinnakkain. Uuden ajon voi aloittaa saman tien uusilla näytteillä. Rinnakkain olevat kolme asetinta on esitetty kuvassa 5.



KUVA 5. Claisse M4 Fluxer (11).

### 5.1.1 Laitetyöskentely

Upokkasiin punnitaan tarkka määrä näytettä (+/- 0,0003 g), hapetinta ja sulateainetta (+/- 0,0001 g). Punnittujen määrien tulee olla absoluuttisen tarkkoja, sillä näyte laimenee muihin punnittaviin komponentteihin. Upokkaat ja alustat kiinnitetään laitteeseen varovasti, kun näyteseos on punnittu. Tämän jälkeen aukaistaan kaasupullo ja venttiilit, minkä jälkeen koneelta valitaan sopiva sulatusohjelma, jolloin laite alkaa sulattaa näytettä ja valaa sen ohjelman jälkeen alustalle automaattisesti. Ensimmäisillä kerroilla sulatteenteon aikana kannattaa pysyä laitteen lähetyvillä, koska tällöin mahdolliset ylipurkaukset voidaan mahdollisimman nopeasti pysäyttää. Kun käytettävät kemikaalit ovat tulleet jo tutuiksi, ei tarvitse koko ajan vahtia. Tällöin voi keskittyä jo seuraavaan osioon ja työ nopeutuu. Jos sulatenappia ei olla tekemässä heti, punnittu näyte kannattaa suojata parafilmillä. (13.)

Valumaljoja ja upokkaita saa käsitellä vain lateksikäsineillä ja teflonkärkisillä pihdeillä, ja silloinkin vain ulkopuolelta. Sisäpuolelle koskeminen on kielletty, sillä pienikin naarmu tuottaa kontaminaatiota. (14.) Naarmut myös kuluttavat upokas-

ta, sillä naarmut pitää hioa pois, ja hiominen kuluttaa upokkaan pintaa, jolloin materiaalia lähtee pois. Hiomapaperin karkeus valitaan upokkaan syöpymien perusteella. Todella pahat syöpymiset voidaan yrittää hioa karkeudella 400, mutta pitää huomioida, että hiomapaperi kuluu samalla, joten hiomapaperi täytyy vaihtaa välillä.

### 5.1.2 Huoltotoimenpiteet

Puhdistaminen tapahtuu liottamalla upokkaita 20-prosenttisessä rikkihappoliuoksessa, joka on lämmitetty 50–60-asteiseksi, tai ultraäänihauteessa 20-prosenttisessä rikkihappoliuoksessa. Ultraäänipuhdistusmenetelmä todettiin paremmaksi vaihtoehdoksi puhdistuksessa, sillä silloinkin happo lämpiää hieman, muttei liian kuumaksi. Lämpöalustalla lämmittämisessä on vaarana, että happoliuos kuumenee liikaa, jolloin liuos tummuu eikä sitä voi enää käyttää. Alustoja ei tarvitse puhdistaa joka kerran jälkeen, sillä ne eivät likaannu valussa.

Upokkaiden kiillottaminen tapahtuu timanttitahnalla ja teräsvillalla hangaten. Eri-tyisesti ferrotitaani näytteiden sulatusten jälkeen upokkaisiin saattaa jäädä valkea kerrostuma, mutta se lähtee yleensä hankaamalla pois. Timanttitahnalla kiillottaminen kuluttaa hieman upokkaita, mutta tämä on tehtävä, jotta upokkaita voidaan käyttää pitkään. Timanttitahnoja löytyy eri karkeuksia. Puhdistus aloitetaan karkeimmasta ja vähitellen siirrytään vähemmän karkeisiin tahnoihin.

Näytteiden raekoon pitää olla alle 100 µm, sillä suurikokoiset partikkelit eivät välttämättä sula ja pääsevät näin ollen näytteeseen kiinteänä tai pahimmissa tapauksissa reagoivat upokkaan kanssa, mikä voi johtaa upokkaan tuhoutumiseen. Kuvissa 6 ja 7 nähdään, miten raekoot vaikuttavat näytteeseen. Myös ilmakuplat vaikuttavat tulokseen, joten näytteiden pitää olla tasalaatuisia.

Kuvassa 6 on hyvä näyte. Se on kirkas, tasapaksuinen ja siinä ei ole ilmakuplia keskellä näytettä. Näytteen mittausta tapahtuu näytteen keskeltä, joten on erityisen tärkeää, että näyte on tasalaatuinen ja homogeeninen.



*KUVA 6, Alle 100  $\mu\text{m}$ :n raekoko, hyvä näyte (15, s. 63).*

Kuvasta 7 nähdään, että raekoko näytteessä on ollut liian suuri, joten näytteen on päässyt rakoja, jotka heikentävät napin rakennetta, joten se on haljennut. Myös reunat ovat repaleiset eivätkä tasaiset.



*KUVA 7. Yli 100  $\mu\text{m}$ :n raekoko, huono näyte (15, s. 63).*

Kuvassa 8 nähdään, että hapettamaton aine on päässyt reagoimaan upokkaan kanssa vakavin seurauksin. Upokkaat eivät ole halpoja, joten rikkoutuminen käy kalliiksi.



*KUVA 8. Rikkoutunut upokas, joka on reagoinut näytteen kanssa. Kuva on otettu vuonna 2012 Raahessa.*

## 5.2 Philips PW2404

Philips PW2404 röntgenfluoresenssispektrometri on ollut laboratoriossa jo pitkään käytössä. Laitteen analyysien ”ryömintä” eli laitteen hiljalleen näyttämä poikkeama ajan funktiona korjataan päivittäin suoritettavalla standardisoinnilla käyttäen neljää standardisointinäytettä. Pitoisuustasoja seurataan päivittäin neljällä erilaisella tasotarkkailunäytteellä. Laitteella mitataan yleensä päivävuoron näytteitä, mutta sitä käytetään myös vuorotyöläisten varalaitteena tuotannosta tulevia näytteitä varten. Laite maksaa uutena noin 160 000 euroa. (2; 16.)

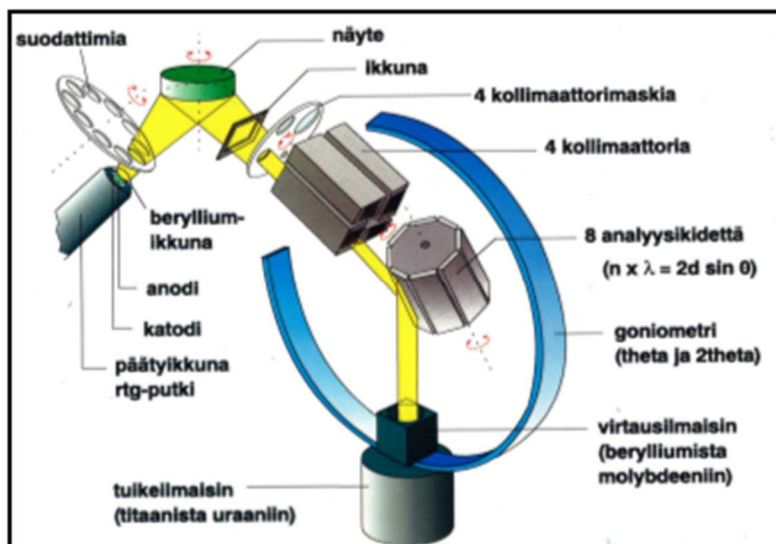
Laitteessa on suljettava kupu, joka saattaa sulkeutua itsestään, joten kannattaa varoa. Myös päähän kohdistuva isku on mahdollinen, jos ei ole varovainen. Laite käyttää heliumkaasua, joten kaasuvaaran mahdollisuus on. Laitteen vieressä on myös muita kaasupulloja, jotka ovat kytkettyinä eri laitteisiin. Tätä varten laboratoriossa on eri kaasumittareita, jotka hälyttävät jos happimäärä laskee liian matalaksi. Laitevalmistaja Philips on myös huomionnut säteilylähteen sijoittamisen niin, että se on peitetty hyvin. Käynnissä olevan ajon aikana laitteen ympärille ei tule säteilyä. Kuitenkin on tiedettävä, mitä näytteitä analysoi laitteella. Tällöin osaa varautua suojaruosteisiin, jos näyte on haitallinen itselle tai muille.

### 5.2.1 Laskentaohjelma

Laskentaohjelmana toimii Ruukin RRFPO. Ohjelma laskee monentyyppisten kiinteiden näytteiden (metallit ja oksidiset materiaalit) pitoisuudet lähes koko jaksollisen järjestelmän alkuaineille. Menetelmä on akkreditoitu rauta-, kupari-, nikkeli- ja sinkkipohjaisille metalleille. Menetelmä käyttää laskennassa sekä mittauksen kautta saatuja että teoreettisia fysikaalisia ja kemiallisia parametreja. Peruskalibroinnissa käytetään korkeintaan yhtä näytettä alkuainetta kohti. Näytteet ovat joko puhtaita metalleja, oksideja tai muita puhtaita yhdisteitä. Kalibrointinäytteistä mitataan alkuaineiden intensiteettien huiput ja taustat, joista saatavaa nettointensiteettiä käytetään hyväksi edelleen parametreja laskettaessa. Menetelmä on kehitetty nimensä mukaisesti Rautaruukille, mutta sitä käytetään myös muualla.

## 5.2.2 Laitteessa käytettäviä osia

XRF- laite sisältää röntgenputken, suodattimen, (tutkittavan näytteen), kollimaattorin + kollimaattorin maskin, analysoivan kiteen ja detektorin. (17, s. 2). Nämä kaikki on esiteltynä kuvassa 9.



KUVA 9. XRF-laitteen toimintaperiaate ja osat (18, s. 16)

Röntgenputki on teräväpäinen putki. Terävä pää on sen takia parempi kuin tylppä, että anodilla ja näytteen pinnan välillä on mahdollisimman vähäinen etäisyys. Anodilla on 60 kV isompi potentiaali kuin normaalipotentiaali, ja sitä jäähdytetään ionivaihdetulla vedellä. Anodi on materiaaliltaan rodiumia. "Ikkuna" on tehty berylliumista ja se on 75  $\mu\text{m}$  paksu. Tämä saa aikaa voimakkaan siirtymisen rodiumin L-tyypillisillä linjoilla, jotka ovat tärkeitä karakteriivisten linjojen virittymiselle matala-atominumeroisilla alkuaineilla. (19, s. 8.) Suurimmillaan sähkövirta on 125 mA ja täydet tehot laitteella ovat 5 kW.

Laitteeseen voidaan kytkeä erilaisia *suodattimia*, mutta työssä käytettiin vain lyijystä valmistettua suodatinta ajojen välissä. Suodatin on niin paksu (1 mm), että se suojaa putkea pölyltä ja estää näin ollen detektorin rappeutumista, kun laite on lepotilassa. Muita suodattimia voidaan käyttää taustan pienentämiseen joidenkin alkuaineiden omilla tehoalueilla.

Laitteeseen voidaan laittaa kolme *kollimaattoria*. Ne pitävät sisällään paljon yhdensuuntaisia levyjä jotka on tarkasti sijoiteltu. Kollimaattorin tarkoituksena on varmistaa, että näytteen fluoresoiva säteily on yhdensuuntainen analysoivan kiteen kanssa. (19, s. 10.) 150 μm leveä rako on tarkoitettu korkeille resoluutioille, 300 μm leveä rako on keskikokoisille resoluutioille ja 700 μm leveä rako karkeille resoluutioille.

*Kollimaattorin maski* sijaitsee näytteen ja kollimaattorin välissä. Sen tarkoituksena on varmistaa, että vain näytteen fluoresoiva säteily näkyy kollimaattorilla, mutta näytteenpidikkeestä tuleva säteily ei. Maskeja löytyy erikokoisia, näytteen mukaan: 37 mm, 32 mm, 27 mm ja 6 mm. (19, s. 9.) Maskeihin valmistettiin sopivankokoiset välikappaleet, jotta näyte olisi maskin keskellä, eikä pääsisi liikkumaan analyysin aikana.

PW2404-laitteeseen voidaan laittaa kahdeksan *analysoivaa kidettä* jotka kattavat kaikki aallonpituudet, joita tarvitaan käytössä. Ne on sijoitettu ympäri rumpua, jotta niistä tulisi mylly, jota laite pyörittää ja vaihtaa kidettä mitattavan alkuaineen mukaan. Rumpu on esillä kuvassa 9. Kiteen tarkoituksena on erottaa fluoresoivat säteilyt näytteestä ja siirtää kollimaattorissa taivutetun valon Braggin yhtälön mukaisesti. Braggin yhtälö on esitetty kaavassa 1. (19, s. 10–12.) Käytössä olevat (kuusi) analysoivat kiteet tälle laitteelle on esitetty taulukossa 1.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

KAAVA 1

d on heijastustasojen välimatka

θ (theeta) on säteen tulokulma pintaan verrattuna

λ on tulevan säteilyn aallonpituus.

TAULUKKO 1. Analysoivat kiteet

Kiteen nimi	2d arvo (nm)	Tarkoitus	Alkuaineväli
LiF 420	0,1801	Analyyseihin, jotka vaativat äärimmäisen korkeaa resoluutiota	Nikkeli – Uraani (Ni, 28) – (U, 92)
LiF 220	0,2848	Analyyseihin, jotka vaativat korkeaa resoluutiota	Vanadiini – Uraani (V, 23) – (U, 92)
LiF 200	0,4027	Rutiinianalyyseihin	Kalium – Uraani (K, 19) – (U, 92)
PE(002)	0,8742	Rutiinianalyyseihin hieman kevyemmille näytteille	Alumiini – Kloori (Al, 13) – (Cl, 17)
PX1	5,0	Kevyiden alkuaineiden analysointiin	Happi – Magnesium (O, 8) – (Mg, 12)
PX4	12,0	Hiilen analysointiin	Hiili (C, 6)

Laitteeseen voidaan asentaa kolmenlaisia eri *ilmaisimia*. Näitä ovat virtausilmaisin, tuikeilmaisin ja kaksiosainen ksenon-kaasuilmaisin.

Virtausilmaisimen toiminta perustuu argon-kaasun ionisaatioon sähkökentässä. Elektronit kiihdytetään kohti anodijohdinta, jossa ne puretaan varaukseltaan ja aiheuttavat elektronipulsseja uudelleen virittyäkseen. Detektorissa on ohut sisääntuloikkuna, joka on yleensä alumiinointua polypropeenaa. Ikkunan paksuus valitaan tutkittavan aineen mukaan: kevyempiin alkuaineisiin mentäessä ikkunan paksuus pienenee. Virtausilmaisia käytetään yleensä mittaamaan isompia aal-

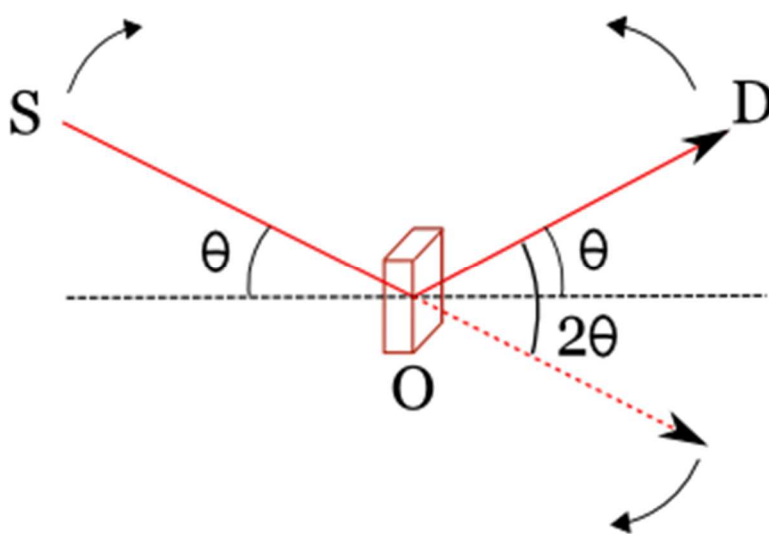


lonpituuksia, tyypillisesti K- kuoren spektrin berylliumista (4) nikkeliin (28) ja L- kuoren spektrin hafniumista (72) bariumiin (56). (19, s. 12.)

Tuikeilmaisoin toimii konvertoimalla röntgensäteilyt valoksi, joka sen jälkeen mitataan valomonistimella. Sitä käytetään lyhyemmillä aallonpituuksilla, kuten K- kuoren spektrissä nikkelistä bariumiin ja L- kuoren spektrissä hafniumista (72) uraaniin (92). (19, s. 12.)

Kaksiosainen ksenon-kaasuilmaisin on myös mahdollinen. Sillä on samankaltainen toimintaperiaate kuin argon-virtausilmaisimella. Se on liitetty virtausilmaisin taakse ja mittaa ne säteilyt, jotka eivät absorboidu ja tule mitattua virtausdetektorilla. Tätä yhdistelmää käytetään tuottamaan parempaa herkkyyttä K- kuoren spektrin vanadiinista (23) sinkkiin (30) ja L- kuoren spektrin ceriumista (58) tantaaliin (73). (19, s. 12.)

*Goniometri* on laite, jolla voidaan mitata kulmia ja säätää esineen kiertoa tarkkaan kulmaan. Braggin lain mukaan goniometri siirtää kiteen niin, että se on tarvittavassa kulmassa  $\theta$  röntgensäteilystä näytteeseen ja siitä detektorille. Joten näin ollen goniometri kääntää kulman niin, että saadaan  $2\theta$ . Paikka on todella tarkka ja se toimii DOPS:n (Direct Optical Positioning System) kautta, joka käyttää optista levyä näytteeseen korkeataajuudella. (19, s. 13) Goniometrin periaate on esitetty kuvassa 10.



KUVA 10. Goniometrin periaate (20)

### 5.3 Tarvikkeet

Tarvikkeina käytettiin analyysivaakaa Sartorius BP 210S sekä Claissen omia upokkaita ja valumaljoja. Vaaka tarkistettiin jokaisena näytteentekopäivänä punnuksen avulla.

*Upokkaat:* CLAISSE optimix crucible (25ml, 30g) CAT: P-0130-03  
7317, 7315, 7314

*Maljat:* CLAISSE heavy (1mm thick) mold (35mm, 48g) CAT P-0235-01  
6951, 6898, 6897

Upokkaat ja maljat on tehty platinan ja kullan seoksesta, jossa on 95 % platinaa ja 5 % kultaa.

### 5.4 Kemikaalit

Sulatteita tehtäessä tarvittiin eri kemikaaleja, joiden tiedot löytyvät taulukosta 2. Kemikaalien käyttöturvallisuustiedotteet löytyvät tehtaan tietokannasta ja internettistä.

Litiumboraatit ja litiumkarbonaatti ovat sulateaineita, ja hapettimena käytettiin natriumnitraattia. Litiumbromidin tarkoituksena on hävittää jännittyneisyyttä näytteessä. Nämä kemikaalit olivat sulatelaitteen lähellä olevassa kaapissa. Tyypikalibrointia tehtäessä käytettiin puhtaita oksideja, sulfaatteja ja fosfaatteja. Nämä kemikaalit säilytettiin myrkkykaapissa lukossa.

Upokkaiden pesuun käytettiin 20-prosenttista rikkihappoliuosta. Spektraalilaboratorion varusteisiin ei kuulunut rikkihappo, joten pesuliuos valmistettiin vesilaboratorion henkilökunnan toimesta työhön.

TAULUKKO 2. Kemikaalit

Kemikaali	Molekyylikaava	Tuotenumero, CAS	Valmistaja	Laatu
1. Litiumtetraboraatti	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	12007-60-2	CLAISSE	Pure
2. 49,75 % Litiumtetraboraatti- 49,75 % Litiummetaboraatti- 0,5 % Litiumbromidi	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $\text{LiBO}_2$ $\text{LiBr}$	12007-60-2 13453-69-5 7550-35-8	CLAISSE	Pure
3. Natriumnitraatti	$\text{NaNO}_3$	7631-99-4	CLAISSE	Pure
4. 99 % Litiumtetraboraatti- 1 % Litiumbromidi	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $\text{LiBr}$	12007-60-2 7550-35-8	CLAISSE	Pure
5. Litiumkarbonaatti	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	554-13-2	CLAISSE	Ultra-pure
6. Litiumbromidi	$\text{LiBr}$	7550-35-8	CLAISSE	Pure
7. Titaanioksidi	$\text{TiO}_2$	13463-67-7	Merck	99,5%
8. Alumiinioksidi	$\text{Al}_2\text{O}_3$	134-28-1	Sigma Aldrich	99,9%
9. Vanadiinipentoksidi	$\text{V}_2\text{O}_5$	1314-62-1	Alfa Aesar	99,995%
10. Trikalsiumfosfaatti	$\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$	1306-06-5	Fluka	>96%
11. Kalsiumsulfaatti dihydraatti	$\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	10101-41-4	Merck	99%

## 6 VALIDOINTI

Menetelmän validoinnilla on tarkoitus tarkistella menetelmän sopivuutta laboratorioon ja sen tieteellistä pätevyyttä olosuhteissa, joissa sitä käytetään. Tässä opinnäytetyössä on tarkoitus varmistua siitä, että sulatelaite valmistaa hyviä sulatenäytteitä, joita XRF-laite voi analysoida. Tätä mitattiin eri osa-alueilla. Näitä osa-alueita ovat toteamis- ja määrittäysraja, lineaarisuus, toistettavuus, häiriöalttius, vakaus sekä varmuus. Validointiin voidaan ottaa muitakin osa-alueita, mutta tässä opinnäytetyössä käytettiin käsitteitä, jotka olivat validointisuunnitelmassa.

Peruskaavoja validointiin ovat keskiarvo ( $\bar{x}$ ), keskihajonta ( $s$ ) ja suhteellinen keskihajonta (RSD). Keskiarvo lasketaan kaavalla 2.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{(x_1 + x_2 + \dots + x_n)}{n}$$

KAAVA 2

$x_1.. x_n$  : yksittäiset mittaustulokset

$n$ : näytteiden lukumäärä

Keskihajonta lasketaan kaavalla 3.

$$s = \frac{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2}}{n - 1}$$

KAAVA 3

Suhteellinen keskihajonta lasketaan keskihajonta jaettuna keskiarvolla, josta muutetaan prosenteiksi kertomalla jakojäännös 100. Tämä on esitetty kaavassa 4.

$$\text{RSD} = (s / \bar{x}) * 100$$

KAAVA 4

Tulosten käsittelyyn käytettiin apuna MS Excel ohjelmaa.

## 6.1 Toteamis- ja määrittysraja

Toteamisraja (LOD) on pienin pitoisuus, joka voidaan määrittää luotettavasti ja joka poikkeaa nollanäytteestä. Toteamisraja lasketaan kertomalla taustan keskijointa puhtaassa näytteessä kolmella. Määrittysraja (LOQ) on pienin pitoisuus joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella. Se lasketaan samalla tavalla kuin toteamisraja, mutta kertoimena on 10. (21, s. 102.)

## 6.2 Lineaarisuus

Lineaarisuudella tarkoitetaan menetelmän kykyä antaa hyväksyttävä korrelaatio tulosten ja tutkittavan aineen pitoisuuden välillä. Tulokset muodostavat nousevan tai laskevan janan pisteitä, joista voidaan muodostaa suora. Suoran perusteella voidaan laskea suoran yhtälö ja suoran korrelaatiokerroin, joka on välillä (-1,1). (22, s. 9.)

## 6.3 Toistettavuus

Toistettavuudella tarkoitetaan mittaustulosten samanlaisuutta. Nämä mittaustulokset on oltava tehtynä samoissa olosuhteissa, eli samalla menetelmällä, samasta materiaalista ja samassa paikassa. Tämä kaikki tulee tehdä lyhyellä aikavälillä. Toistettavuutta varten tehdään useita rinnakkaismäärittäyksiä. (21, s. 107.)

## 6.4 Häiriöalttius

Yleensä menetelmän häiriöalttiutta tutkitaan tekemällä pieniä muutoksia menetelmään ja tutkimalla niiden vaikutusta. Tässä opinnäytetyössä reseptit ovat valmiita, joten näytemääriä ei ryhdytty muuttamaan. Liika näytemäärä olisi voinut reagoida upokkaan kanssa ja pilata sen. Tässä opinnäytetyössä häiriöalttiutta tutkitaan ainoastaan reseptien ohjeilla tekemille näytteille. (21, s. 106.)

## 6.5 Vakaus

Vakaus viittaa menetelmän kykyyn välittää samoja mittaustuloksia tietynä ajanjaksona. Yhtä näytettä mitataan monta kertaa peräkkäin ja tuloksia verrataan

keskenään. Mitä enemmän on toistoja, sitä luotettavampi testi on. Tässä opin-  
näytetyössä päädyttiin 10 toistoon, mikä todettiin riittävän laajaksi menetelmälle.

## **6.6 Varmuus**

Varmuudella tarkoitetaan sulatelaitteen näytteiden onnistumista. Sulatelaitteen  
tavoitteena on se, että se tuottaisi laitteiston mahdollisuuksien rajoissa riittävän  
hyviä sulatenäytteitä XRF-analyysia varten. Näytteiden onnistumista seurattiin ja  
tulokset kirjattiin ylös. Onnistumiseksi laskettiin näyte, joka pysyi koossa, eikä  
sisältänyt sulamatonta ainetta tai ilmakuplia.

Mittausepävarmuus on XRF-laitteelle määritetty jo valmiiksi, mutta sulatelaitteen  
kanssa toimimisesta mittausepävarmuutta ei ole. XRF-laitteen mittausepävar-  
muus löytyy liitteestä 3.

## 7 SULATENÄYTTEIDEN TUTKIMINEN XRF-LAITTEELLA

Sulatelaitteen käyttö aloitettiin tarkistamalla laitteen kunto. Kunnan tarkistuksessa varmistuttiin siitä, että laitteen osat olivat oikeilla paikoillaan ja kiristetty sekä laite on kytketty tietokoneeseen. Laitteen käyttöä kokeiltiin muutamien koenappien teolla, jolloin tutustuttiin laitteeseen ihan käytännössä. Claisse M4 -laitteessa oli jo valmiiksi ohjelmoituna kolme ohjelmaa, joita pystyttiin käyttämään. Sulatenäytteenapeille oli olemassa valmiiksi valmistajan reseptejä, joita käytettiin. Ensimmäinen sulate onnistui hyvin ja laite toimi hyvin. Reseptit ovat esiteltynä liitteessä 2.

Lineaarisuutta tarkasteltaessa valmistettiin viisi CaldeGun A58 SC -näytettä. Ensimmäiseen näytteeseen punnittiin 0,1000 g näytettä ja 8,0000 g sulateainetta 2. (taulukko 2). Toiseen näytteeseen punnittiin 0,2000 g näytettä ja 8,0000 g sulateainetta 2. Näytemäärää siis nostettiin lineaarisesti eri näytteissä ja tutkittiin, nousevatko intensiteetitkin lineaarisesti näytteiden tuloksissakin.

Toistettavuustestiä varten valmistettiin yhdeksän sulatenäytettä kolmena eri päivänä. Näytteinä käytettiin CaldeGun A 58SC -materiaalia. Tällä keinolla tutkittiin, vaikuttavatko eri päivinä tehdyt näytteet tuloksiin. Mittaukseen saatiin kahdeksan hyvää näytettä. Toisena osana toistettavuutta määriteltäessä valmistettiin viisi ferrokrominäytettä käyttäen samaa upokasta, samaa maljaa sekä samaa sulatusohjelmalla. Pienenä erona oli, että kolme ensimmäistä näytettä punnittiin punnitusalusltaan, josta näyte siirrettiin upokkaaseen, ja kaksi seuraavaa punnittiin suoraan upokkaaseen. Ferrokrominäyte oli hieman liian isorakeista, joten sitä piti jauhaa hieman lisää näytteenkäsittelyssä.

Myös laitteen yhteydessä olevalle analyysiväälle tehtiin muutamia testejä. Analyysin punnitukset ovat tarkkoja, joten vaa'an eri tulokset vaikuttavat aina analyysin toistettavuuteen. Punnituksia tehtiin eri päivinä samalla punnuksella ja vertailtiin hajontoja.

Häiriöalttiutta testattiin sormenjälkitestin ja näytteen etäisyyden tuoman häiriön avulla. Laitevalmistaja Claisselta oli saatu valmiita näytteitä, joihin oli kertynyt

sormenjälkiä käsittelyssä. Sormenjäljet pyyhittiin etanolilla kostutetulla ohuella paperilla. Testiin otettiin myös näytteitä, jotka mitattiin välittömästi valamisen jälkeen. Näitä näytteitä käsiteltiin ainoastaan lateksikäsineillä, jolloin sormenjälkien ja mahdollisen kontaminaation vaara on pieni. Ensimmäisen ajon jälkeen näytteitä käsiteltiin avokäsin ja mitattiin uudelleen. Röntgenputken ja näytteen välistä etäisyyttä muutettiin näytemaskin muottia vaihtamalla. Normaalissa mittauksessa näyte on muotin keskellä näytemaskin pohjalla, mutta pienemmän muotin valinnalla saatiin näyte pysymään muotin päällä, jolloin väli kasvoi putken ja näytteen välillä.

Vakauden määrittämiseksi sulatenäytteet mitattiin niin, että yhtä näytettä mitattiin 10 kertaa siten, että näyte kävi välillä pois laitteesta. Näytemaski näytteineen sijoitettiin manuaalisesti laitteeseen. Mittauksen alkaessa laite sulki kannen, jolloin näyte on suljetussa tilassa. Näytteen mittauksen jälkeen kansi avautui, minkä jälkeen voitiin aloittaa uusi mittaus.

Upokkaat ovat kalliita, joten kuluminen tuottaa tappiota. Testattiin, miten upokkaan massan käy, kun upokasta käytetään näytteen tekemiseen. Upokkaan massa punnittiin alussa ja samalla upokkaalla tehtiin viisi näytettä. Sulatenäytteen valmistuksen jälkeen upokas puhdistettiin ultraäänipesulla. Tämän jälkeen upokas punnittiin ja selvitettiin, onko upokas kulunut näytettä tehtäessä

Tyypikalibroinnissa käytettiin puhtaita referenssiseoksia, kuten titaani-, alumiini- ja vanadiinioksidia. Näiden lisäksi käytettiin kalsiumsulfaattia, jolla saatiin rikki kalibroitua, sekä kalsiumfosfaattia, jolla saatiin fosfori kalibroitua. Kalibroitaisulatteet tehtiin samoilla resepteillä kuin testinäytteetkin, ettei tuloksiin tule eroavaisuuksia. Tyypikalibrointi tehtiin ferrotitaaninäytteille. Kalibroitinäytteitä tehtäessä piti laskea pitoisuudet metalleiksi, koska tulokset olivat oksideina. Referenssimateriaalien avulla kalibroitiin myös pii, kromi, mangaani, rauta, nikkeli, kupari, zirkonium ja molybdeeni. Sertifioituja referenssimateriaaleja SL 24- 07, FE-TI2405, CRM 584-1 ja IGS 31 käytettiin apuna tyypikalibrointia tehtäessä. Referenssinäytteet antoivat lisää kalibrointipisteitä, joten analyysiin saatiin luotettavampia tuloksia mittausalueella. Referenssimateriaalia FETI2402 olisi muuten



käytetty apuna kalibroinnissa, mutta näytettä oli niin vähän, että se oli saattanut saada kontaminaatiota ajan myötä.

Laitteen ”ryöminän” korjaamiseksi kalibrointiin valittiin neljä SUP- näytettä. Vaikka röntgenspektrometri on vakaa, se ei ole niin vakaa, että saman näytteen alkuainemittauksessa saataisiin pitkällä aikavälillä samat tulokset. Siksi käytettiin mahdollisimman pysyviä näytteitä mahdollisen ”ryöminän” korjaamiseksi.

Kalibroinnin oikeellisuutta testattiin muutamilla prosessinäytteillä. Prosessinäytteistä tehtiin sulatteet ja niiden alkuainepitoisuudet mitattiin ja tuloksia verrattiin brikettinäytteiden tuloksiin. Vertailussa oli mukana alumiini, pii, titaani ja vanadiini.

Tehtaalle saatiin näyte myös Aalto-yliopistolta. Näytteestä valmistettiin sulate, iso briketti ja pieni briketti. Tuloksia vertailtiin keskenään. Brikettien teosta vastasi laboratorion näytteenkäsittelyosasto ja sulatenäytteestä vastasi opinnäytetyön tekijä.

## 8 TULOKSET

Koska röntgenfluoresenssispektrometri on ollut jo pitkään käytössä laboratorioissa, sille on määritelty toteamisrajat. Rajat ovat jokaiselle alkuaineelle omat, ja ne on listattu laitteen vieressä olevaan ohjelueteloon. Määritysraja saatiin jakamalla toteamisraja kolmella ja kertomalla 10:llä.

Calde Gun A58 SC -näytteen lineaarisuusmittauksen jälkeen todettiin, että intensiteetit nousevat lineaarisesti ja analyysisuhteet pysyvät samansuuruisina suurimmalla osalla aineista. Natriumin kohdalla lineaarisuus ei ole pätevä. Muilla alkuaineilla korrelaatiokerroin suorille on todella lähellä ykköstä. Alumiinin kohdalla saatiin parhain tulos, jossa korrelaatiokerroin oli 0,9996. Tulokset kirjattiin MS Excel-ohjelmaan, jonka avulla saatiin suorat piirrettyä. Sama ohjelma laskee kulmakertoimen ja kertoo korrelaatiokertoimen. Tulosten perusteella voidaan todeta, että lisäämällä näytemäärää lineaarisesti, niin näytteen intensiteetit nousevat lineaarisesti. Korrelaatiokertoimet on esiteltyinä taulukossa 3. Alkuaineet on valittu sen perusteella, mitä aineita Calde Gun A58 SC -näyte sisältää varmasti.

*TAULUKKO 3. Lineaarisuuden tulokset*

Alkuaine	Korrelaatiokerroin
Alumiini	0,9996
Magnesium	0,98
Kalsium	0,9983
Titaani	0,9947
Rauta	0,9962

Toistettavuutta testattiin muutamien eri keinoin. Kolmena eri päivänä tehdyt kahdeksan näytettä eivät poikenneet merkittävästi toisistaan. Ferrokromin toistettavuudessa huomattiin merkittävä eroavaisuus, kun punnitukset tehtiin suoraan

upokkaaseen eikä käytetty väliastiaa. Suoraan upokkaaseen punnitseminen pienensi hajontaa merkittävästi.

Sulatelaitteen ohessa oleva analyysivaa'alla mitatuissa vertailuissa keskihajonaksi muodostui 0,000421. Yhtenä päivänä mittauksia tehtiin 20 - 30 peräkkäin ja sama testi toistettiin useana päivänä. Punnitustulokset erosivat kuitenkin toisistaan eri päivinä mitattaessa. Joinakin päivinä punnus näytti vielä hyväksyttävää alarajaa ja joinakin vielä hyväksyttävää ylärajaa. Näytteenteossa sallittu ero punnituksessa on 0,1 mg. Tästä syystä eri päivinä tehdyissä näytteissä saattaa olla eroavaisuuksia.

Häiriöalttiutta havaittiin sormenjälkitestissä. Sormenjälkien pyyhkimisellä keskihajonnat saatiin pienemmiksi ja siten tuloksia luotettavimmiksi. Näytteen ja röntgenputken etäisyyttä kasvattamalla intensiteetti muuttui merkittävästi. Tämä johtaa siihen, että tulokset eivät ole luotettavia, jos näytteen väliin jää tyhjää tilaa.

XRF-laite antoi toistoissa vakaat tulokset. Varsinkin rauta- ja kromitulokset olivat vakaita ferrokrominäytteessä intensiteettejä mitattaessa. Molempien suhteelliset keskihajonnat olivat 0,2 % kun mittauksia oli 10 peräkkäin. Hieman suuremmat suhteelliset keskihajonnat olivat rikillä ja fosforilla, sillä pitoisuudet olivat paljon pienempiä. Rikin ja fosforin suhteelliset keskihajonnat nousivat yli 1,5 prosenttiin

Sulatteenteon varmuudeksi saatiin 96,97 %. Tätäkin olisi saatu suuremmaksi, jos kesken sulatenäytteiden tekemisen ei olisi tapahtunut. Yhdessä näytteessä oli vielä jännitettä, kun näytteen nosti pois valumaljasta. Kun näytteen lasi imukupista liinalle, näyte räjähti palasiksi.

Kulumistestissä upokas punnittiin ennen työn aloittamista ja jokaisen sulatteenteon jälkeen. Lopussa upokas putsattiin ja kuivattiin sekä punnittiin. Alussa massa upokkaalle 7315 oli 29,7025 g ja työn jälkeen 29,7063 g. Upokas kuitenkin punnittiin seuraavana päivän uudelleen ja tulokseksi tuli 29,7027 g. Pesun yhteydessä upokkaaseen oli jäänyt hieman kosteutta, joka aiheutti massan nousun. Kulumistesti tehtiin Calde Gun A58 SC -näytteellä. Massan ns. lisääntyminen voi johtua analyysivaa'an virheestä. Kulumista ei todettu punnitustestillä, sillä mas-

sat olivat melko samat. Näin ollen voidaan todeta, ettei näytteenteko kuluta upokasta. Ainoastaan hiominen kuluttaa upokasta.

Kalibrointia varten tehdyistä näytteistä saatiin lineaariset suorat. Titaanin osalta kalibrointinäytteet onnistuivat todella hyvin, sillä korrelaatiokerroin oli 0,9998 eli lähes täysin lineaarinen. Muiden alkuaineiden tulokset olivat myös hyviä. Kalibroinnin tarkistuksessa verrattiin brikettimenetelmällä saatuja tuloksia uusiin sulatemenetelmällä tehtyihin näytteisiin. Vertailutulokset olivat vertailukelpoisia. Taulukossa 4 on esiteltynä kalibroinnin tulokset, joilla on enemmän kuin neljä suoran pistettä.

*TAULUKKO 4. Kalibrointitulokset*

Alkuaine	Suoran yhtälö	Korrelaatiokerroin	Pisteiden määrä
titaani	$0,0008x - 0,8042$	0,9998	9
alumiini	$0,0081x - 1,4404$	0,9888	7
vanadiini	$0,0006x - 0,9696$	0,9915	6
rikki	$1E-05x - 0,0002$	0,9996	5
fosfori	$1E-05x - 0,0005$	0,9989	5

Ferrotitaanin jauhatuksella oli myös eroa. Minuutin esijauhatuksen jälkeen näytteen raekoko jäi liian suureksi, jotkin partikkelit mitattiin yli 1000 µm:n kokoisiksi. Kun näyte jauhettiin toisen kerran minuutin ajan, suurin raekoko pieneni alle 400 µm:iin. Ensimmäisen jauhatuksen jälkeen raekoon keskiarvoksi mitattiin 80,49 µm ja toisen jauhatuksen jälkeen mitattiin keskiarvoksi 59,67 µm. Toisen jauhatuksen jälkeen näytteestä voitiin tehdä sulate.

Aalto-yliopiston näyte analysoitiin ja siitä saatiin vertailukelpoisia tuloksia. Ainoastaan magnesium ja alumiini erosivat brikettituloksista huomattavasti. Brikettien välilläkin oli eroavaisuuksia: magnesium, kalsium ja lantaani erosivat toisistaan huomattavan paljon. Tulokset on esiteltynä tarkemmin liitteessä 4.

## 9 YHTEENVETO

Tavoitteena tässä opinnäytetyössä oli testata sulatelaitteella Claisse M4 tehtyjen näytteiden soveltuvuutta röntgenfluoresenssispektrometrillä analysoitavaksi. Testauksen lisäksi menetelmää validointiin. Työssä käytettiin valmiita sulatere-septejä, mutta sulatevalmistuksen olosuhteet tarkistettiin ja testattiin XRF-laitteen analysointiohjelmat. Hapetusaikaa hieman pidennettiin, mutta muuten reseptejä ja olosuhteita noudatettiin. Validoinnissa käytettiin tilastollisia perusmenetelmiä, keskiarvo, keskihajonta ja suhteellinen keskihajonta. Apuna käytettiin eri testejä, joita olivat mm. toteamis- ja määrittämissuhteet, lineaarisuus, toistettavuus, toistettavuus, häiriöalttius, vakaus sekä varmuus.

Apuna käytettävien testien perusteella voidaan todeta, että sulatelaitte tuottaa riittävän hyviä näytteitä XRF-analyysia varten. Sulatelaitteen tavoite on saavutettu. Menetelmä saatiin otettua käyttöön, ja sitä voidaan käyttää apuna tehtaan toiminnassa. Menetelmä todettiin päteväksi niillä osa-alueilla, mitä validoinnissa testattiin. Jatkossa sulatemenetelmää tullaan käyttämään sellaisilla materiaaleilla, joiden jauhaminen tai briketointi on ongelmallista. Tällaisia ovat esimerkiksi ferroseosteet sekä tulenkestävät materiaalit tai materiaalit joiden näytemäärä on hyvin vähäinen.

Menetelmää päästiin jopa kokeilemaan Aalto-yliopiston ferrotitaaninäytteellä. Myöhemmin kun näytteitä tulee lisää, validoinnin osa-alueita voitaisiin lisätä. Tässä opinnäytetyössä keskityttiin enemmän ferroseoksiin ja tulenkestäviin materiaaleihin, joten myös muiden aineiden osalta laboratorio voi halutessaan jatkaa validointia. Muulle henkilökunnalle tehtiin yksityiskohtaiset työohjeet jatkokäyttöä varten.

XRF-laitteen käyttö oli aluksi vaikeahkoa, koska vaiheita on niin monta, mutta toistojen jälkeen vaiheet alkoivat tulla rutiiniksi. Työssä piti huomioida, että sulatelaitteen ohjelma on eri kuin XRF-laitteen ohjelma. RRFP-ohjelmaan pitää valita sulateohjelma, joka on eri aineille oma. Sulatelaitteessa ohjelma voi olla monelle aineelle sama. XRF-ajon jälkeen näyte muuttaa hieman väriään. Esimerkiksi

Calde Gun A58 SC näyte on valun jälkeen kirkas ja ajon jälkeen näyte tummui, mutta siitä näki läpi. Tästä ei silti tarvitse huolehtia, sillä kun näytteen ajoi uudestaan, tulokset eivät muuttuneet merkittävästi. Vakaustestin perusteella voidaan todeta, että XRF-laite pystyy analysoimaan näytteen moneen kertaan.

Käytössä olleen analyysivaa'an voisi vaihtaa uuteen parempaan, sillä vaaka antoi eri tuloksia eri päivinä samalla punnuksella. Tämä vaaka tuo eroavaisuuksia tuloksiin, sillä näytteen ja sulatteen punnitusten tulisi olla samoja joka näytteessä päivästä riippumatta. Sulatereseptissä oli eroja. Osassa piti itse punnita litiumbromidi ja natriumnitraatti, kun osassa ne olivat valmiina seoksena. Kun jouduttiin punnitsemaan näitä kahta ainetta, saattoi mittauksissa tulla epävarmuutta, koska aineet reagoivat ilmankosteuden kanssa ja tarttuivat punnitusalustaan kiinni. Varsinkin ensimmäisissä sulatenäytteissä, kun vielä punnittiin tarkka määrä punnitusalustalle, kaikki punnittu aine ei siirtynytäkään upokkaaseen, vaan jäi kiinni alustalle. Tämän vuoksi siirryttiin punnitsemaan reagenssit suoraan upokkaaseen.

Erityisen tärkeää on myös, että näytteen ja röntgenputken välinen etäisyys on vakio. Näyte sijoitettiin yhdessä ajossa sovitekappaleen yläosaan, jolloin näytteen ja tulevan säteilyn väliin jäi tyhjä tila. Toisessa ajossa otettiin suurempi sovitekappale, jolloin sama näyte oli maskin pohjalla, joten väliä ei jäänyt. Tulokset erosivat merkittävästi toisistaan. Siksi kannattaa aina varmistaa, että näyte on analyysiä tehtäessä kunnolla paikoillaan.

Sekoittaminen vortex-sekoittimella tapahtuu tärinän avulla. Tärinässä partikkelit nousevat ylöspäin, joten se on hieman huono sekoituskeino. Saattaa käydä niin, että näytettä poistuu upokkaasta, koska upokkaan reunat eivät ole korkeat.

Näytteenteossa on ehdottoman tärkeää, että raekoko näytteessä on tarpeeksi pieni. Liian suuri raekoko ei välttämättä hapetu tarpeeksi ennen sulamista. Hapettumaton aine syövyttää upokkaan pinnan ja upokas pitää hioa kuntoon.

## LÄHTEET

1. Ruukki & SSAB. 2014. Ruukki. Saatavissa: <http://www.ruukki.fi/about-us>  
Hakupäivä 10.9.2014.
2. Valuuttalaskuri. Saatavissa: <http://www.valuuttalaskuri.org/usan-dollar-euro.html> Hakupäivä 6.10.2014.
3. SSAB. 2014. Ruukki. Sisäinen dokumentti. Saatavissa: [http://intra.rusteel.net/sites/msa/BSSA/Pages/Ruukki/presentations\\_fi.aspx](http://intra.rusteel.net/sites/msa/BSSA/Pages/Ruukki/presentations_fi.aspx)  
Hakupäivä 8.9.2014.
4. Turvallisuus. 2014. Ruukki. Sisäinen dokumentti. Saatavissa: [http://intra.rusteel.net/SiteDirectory/imstool/IMSToolDocuments/Occupational%20Safety%20Principles%20\[FIN\].pdf](http://intra.rusteel.net/SiteDirectory/imstool/IMSToolDocuments/Occupational%20Safety%20Principles%20[FIN].pdf) Hakupäivä 7.10.2014.
5. Tallqvist, T. 2003. Röntgenfluoresenssispektrometria alkuaineanalytiikassa. Spectral Solutions AB, Bruker AXS.
6. Bohrin atomimalli. Wikipedia, vapaa tietosanakirja. Saatavissa: [http://fi.wikipedia.org/wiki/Bohrin\\_atomimalli](http://fi.wikipedia.org/wiki/Bohrin_atomimalli) Hakupäivä 22.9.2014.
7. Vahtola, Henrik. 2000. Sähkömagneettinen säteily ja sen vuorovaikutus materian kanssa, Pro gradu- tutkielma. Oulu: Oulun yliopisto, fysikaalisten tieteiden laitos
8. Brouwer, Peter. 2003. Theory of XRF. Almelo. PANalytical B.V.
9. X-ray fluorescence. Wikipedia, the free encyclopedia. Saatavissa: [http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_fluorescence#mediaviewer/File:Dmedxrfschematic.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence#mediaviewer/File:Dmedxrfschematic.jpg) Hakupäivä 26.9.2014.
10. Priminibiospecs. Rigaku. Saatavissa: <http://www.rigaku.com/products/xrf/priminibio> Hakupäivä 16.9.2014.
11. M4. Claisse. Saatavissa: <http://www.claisse.com/fusion-apparatus-m4-fluxer.php> Hakupäivä 4.9.2014.
12. ClaisseM4. 2004. ethz. Saatavissa: <http://www.xrf.ethz.ch/Claisse%20M4.html> Hakupäivä 4.9.2014.
13. Preparation on the sample. Ethz. Saatavissa: [http://www.xrf.ethz.ch/xrf\\_instr\\_glass\\_powder.html](http://www.xrf.ethz.ch/xrf_instr_glass_powder.html) Hakupäivä 9.9.2014.

14. Claisse corporation. 2009. M4 laitemanuaali.
15. Breton, Anne-Catherine. 2012. Basics of fusion. Rautaruukin esittelymateriaali diaesitys.
16. Vinson, Joe. 1990. An Analysis of a Rapid and Reliable Analytical Method. Saatavissa: <http://www.scranton.edu/faculty/vinson/pages/sample-paper.shtml> Hakupäivä 6.10.2014.
17. Tallqvist, T. 2003. Röntgenfluoresenssispektrometrin rakenne ja toiminta. Spectral Solutions AB, Bruker AXS
18. Suoninen, Eero – Tuominen, Pertti. 1982. Röntgen- ja fotoelektronispektrometria I. Instrumenttianalytiikka 4, Gummerus.
19. Analytical System User's Guide. 2001. Toinen painos. Philips.
20. X-ray diffraction transmission. Wikipedia, the free encyclopedia. Saatavissa: [http://fi.wikipedia.org/wiki/R%C3%B6ntgendifraktio#mediaviewer/File:X-ray\\_diffraction\\_transmission.png](http://fi.wikipedia.org/wiki/R%C3%B6ntgendifraktio#mediaviewer/File:X-ray_diffraction_transmission.png) Hakupäivä 16.9.2014
21. Välimäki, Ilkka. 2010. T440203 Laboratorion laatutoiminta 3op. Oppijakson materiaali keväällä 2013. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu, tekniikan yksikkö.
22. Saari, Leena. 2010. Laboratoriotöiminnan koulutus. Evira.



**FeCr näytteet:**

- 0.080 g näytettä
- 1.000 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$
- 1.000 g litium tetraboraattia 100%,
- sekoitus vortex- sekoittimella
- päälle 7.000g litium tetraboraattia 100%,
- lisää 0.500g LiBr
- aloita ohjelma # 1: RautaRuukki FeCr – Briq.

**Priketti näytteet:**

- 0.050g näytettä
- 1.000g  $\text{NaNO}_3$
- 8.000g litium tetraboraattia / litium bromidi (99/1)
- sekoitus vortex- sekoittimella
- aloita ohjelma # 1: RautaRuukki FeCr – Briq

**FeMo, FeCa ja senkkakuona näytteet:**

- 0.500g näytettä
- 2.000g  $\text{NaNO}_3$
- 8.000g litium tetraboraattia / litium bromidi (99/1)
- sekoitus vortex- sekoittimella
- aloita ohjelma # 2: RautaRuukki Ferro-Alloy

**FeTi näytteet:**

- 0.100 g näytettä
- 2.000 g of  $\text{NaNO}_3$
- 8.000g litium tetraboraatti / litium bromidi (99/1)
- sekoitus vortex- sekoittimella
- aloita ohjelma # 2: RautaRuukki Ferro-Alloy

**Calde Gun A58SC näytteet:**

- 0.500g näytettä
- 8.000g litium tetraborate / litium metaboraatti / lithium bromidi, 49.75/49.75/0.5,
- sekoitus vortex- sekoittimella
- **aloita ohjelma # 4: General Oxidation**

**Oliviini näytteet:**

- 0.500g näytettä
- 2.000g NaNO<sub>3</sub>
- 8.000g litium tetraboratti / litium metaborate / lithium bromidi, 49.75/49.75/0.5,
- sekoitus vortex- sekoittimella
- **Start the Program # 4: General Oxidat**

## Ruukki Metals/Analyysilaboratoriot

PHILIPS PW 2404 RTG-SPEKTROMETRIN MITTAUSEPÄVARMUUS (2S) RUTIINIAJOSSA TULENKESTÄVILLÄ MATERIAALEILLA, SULATENÄYTTEINÄ, KUN MENETELMÄ ON RRFPO (RAUTARUUKIN FUNDAMENTAL PARAMETER OHJELMA) JA ANALYYSI KORJATAAN VERTAILUMATERIAALEILLA

ALKU- AINE	TOT. RAJA-%	Max pit.	PITOISUUSTASO %								
			.01	.1	1.	5.	10.	30.	50.	90.	
	(3S)										
MgO	.1	90.		.1		.3			1.5	2.	2.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.1	90.		.1	.3		.5		2.	2.	
SiO <sub>2</sub>	.1	95.			.6	.6			2.	2.	2.
P	.01	0.3.	.003	.01							
K <sub>2</sub> O	.02	1.5		.02	.2						
CaO	.01	45.		.04	.2				1		
Ti	.01	2.		.01	.1						
V	.01	.2									
Cr	.01	22.		.05			.5				
Mn	.01	2.		.03	.06						
Fe	.04	10.		.03	.08	.1	.2				
Ni	.01										
Cu	.01										
Zn	.01										
Sr	.01										
Zr	.01										
Ba	.02										

TOTEAMISRAJA = 3 X TAUSTAN STANDARDIPOIKKEAMA

JOS MITTAUSEPÄVARMUUTTA EI OLE ILMOITETTU, SE EI OLE TIEDOSSA. TÄLLÖIN TULOS ON INFORMATIIVINEN.

LIMS-näyte	Asiakasnäyte	C % Poltto	XRD XRD	Mg % XRF	Al % XRF	Si % XRF	P % XRF
2014-0875-1107-001	Ferroseos Fidipro	0.014	1	1.1	1	2.67	0.003
2014-0875-1128-001	Ferros.Fidipro 6mm	-	-	1.4	0.91	2.38	0.012
2014-0875-1128-002	Fidipro sulate	-	-	-	-	-	-
		<b>Ca</b> % XRF	<b>Ti</b> % XRF	<b>V</b> % XRF	<b>Cr</b> % XRF	<b>Mn</b> % XRF	<b>Fe</b> % XRF
2014-0875-1107-001	Ferroseos Fidipro	1.2	5	1.16	0.01	0.24	80.5
2014-0875-1128-001	Ferros.Fidipro 6mm	0.99	4.91	1.17	< 0.001	0.24	81.5
2014-0875-1128-002	Fidipro sulate	-	-	-	-	-	-
		<b>Co</b> % XRF	<b>Ni</b> % XRF	<b>Cu</b> % XRF	<b>Zn</b> % XRF	<b>Zr</b> % XRF	<b>Nb</b> % XRF
2014-0875-1107-001	Ferroseos Fidipro	0.15	0.042	0.023	0.019	0.007	< 0.001
2014-0875-1128-001	Ferros.Fidipro 6mm	0.12	< 0.002	0.027	0.19	0.004	0.003
2014-0875-1128-002	Fidipro sulate	-	-	-	-	-	-
		<b>Mo</b> % XRF	<b>Ag</b> % XRF	<b>Sn</b> % XRF	<b>Sb</b> % XRF	<b>Te</b> % XRF	<b>La</b> % XRF
2014-0875-1107-001	Ferroseos Fidipro	0.004	< 0.003	< 0.002	< 0.003	< 0.005	0.005
2014-0875-1128-001	Ferros.Fidipro 6mm	< 0.001	0.063	< 0.002	< 0.003	< 0.005	0.03
2014-0875-1128-002	Fidipro sulate	-	-	-	-	-	-
		<b>Ce</b> % XRF	<b>Ta</b> % XRF	<b>Pb</b> % XRF	<b>Bi</b> % XRF	<b>Na2O</b> % XRF	<b>MgO</b> % XRF
2014-0875-1107-001	Ferroseos Fidipro	0.003	< 0.003	< 0.002	0.007	-	-
2014-0875-1128-001	Ferros.Fidipro 6mm	0.004	< 0.003	0.038	< 0.002	-	-
2014-0875-1128-002	Fidipro sulate	-	-	-	-	< 0.06	< 0.01
		<b>Al2O3</b> % XRF	<b>SiO2</b> % XRF	<b>P</b> % XRF	<b>S</b> % XRF	<b>K2O</b> % XRF	<b>CaO</b> % XRF
2014-0875-1107-001	Ferroseos Fidipro	-	-	-	-	-	-
2014-0875-1128-001	Ferros.Fidipro 6mm	-	-	-	-	-	-
2014-0875-1128-002	Fidipro sulate	< 0.01	3	< 0.003	0.05	0.028	1.2
		<b>V</b> % XRF	<b>Cr</b> % XRF	<b>Mn</b> % XRF	<b>Fe</b> % XRF	<b>Ni</b> % XRF	<b>Cu</b> % XRF
2014-0875-1107-001	Ferroseos Fidipro	-	-	-	-	-	-
2014-0875-1128-001	Ferros.Fidipro 6mm	-	-	-	-	-	-
2014-0875-1128-002	Fidipro sulate	0.98	0.15	0.16	60	0.14	0.12
		<b>Zn</b> % XRF	<b>Sr</b> % XRF	<b>Zr</b> % XRF	<b>Ba</b> % XRF	<b>Na2O</b> % XRF	<b>MgO</b> % XRF

FIDIPRO TULOKSET

LIITE 3/2

2014-0875-1107-001	Ferroseos Fidipro	-	-	-	-	-	-
2014-0875-1128-001	Ferros.Fidipro 6mm	-	-	-	-	-	-
2014-0875-1128-002	Fidipro sulate	0.034	< 0.001	< 0.001	0.086	(< 0.6	< 0.1
		<b>Al2O3</b>	<b>SiO2</b>	<b>P2O5</b>	<b>S</b>	<b>K2O</b>	<b>CaO</b>
		%	%	%	%	%	%
		XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF
2014-0875-1107-001	Ferroseos Fidipro	-	-	-	-	-	-
2014-0875-1128-001	Ferros.Fidipro 6mm	-	-	-	-	-	-
2014-0875-1128-002	Fidipro sulate	< 0.1	3	< 0.03	(0.05	0.03	1.2
		<b>TiO2</b>	<b>V2O5</b>	<b>MnO</b>	<b>Fe2O3</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>
		%	%	%	%	%	%
		XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF
2014-0875-1107-001	Ferroseos Fidipro	-	-	-	-	-	-
2014-0875-1128-001	Ferros.Fidipro 6mm	-	-	-	-	-	-
2014-0875-1128-002	Fidipro sulate	7	1.7	0.2	86	0.14	0.12
		<b>Zn</b>	<b>Sr</b>	<b>ZrO2</b>	<b>Ba</b>	<b>Sum</b>	
		%	%	%	%	%	
		XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	
2014-0875-1107-001	Ferroseos Fidipro	-	-	-	-	-	-
2014-0875-1128-001	Ferros.Fidipro 6mm	-	-	-	-	-	-
2014-0875-1128-002	Fidipro sulate	0.03	< 0.01	< 0.01	0.09	(100.0	