

JOUNI TUMMAVUORI & MARTTI AHO

PIENITEHOISEN RÖNTGENSPEKTROMETRIN (5W), SPARK 1:N, SOVELTAMINEN TURVE- JA YMPÄRISTÖTUTKIMUKSIIN

A LOW-POWER X-RAY SPECTROMETER (5W) SPARK 1 FOR PEAT AND ENVIRONMENTAL RESEARCH

TummaVuori, J. & Aho, M. 1983: Pienitehoisen röntgenspektrometrin (5W), Spark 1:n soveltaminen turve- ja ympäristötutkimuksiin. (A low-power X-ray spectrometer (5W) Spark 1 for peat and environmental research.) — Suo 34 9—12, Helsinki.

We have investigated the suitability of the low-power X-ray spectrometer SPARK 1 to the determination of the trace elements. Thanks to the alternation we made to the sample cuvette the pressed samples can now be used and this improves the usability of the equipment. The best diluting and binding agents for the samples were teflon powder and potassium iodide.

We made investigations using sewage sludge, bottom sediments of the lakes, fertilizer mixtures, pure moss peat and moss peat with various amounts of fertilizer added. The results were in accordance to the results obtained directly with AA-spectrophotometry with known addition method. The equipment suited well for the determinations mentioned above. The additional advantages are low power consumption, minimal scattered radiation and no need of cooling water. These features replace the disadvantages due to the limited amounts of the elements that can be determined as well as the scattered radiation during copper determination.

J. TummaVuori and Aho M. Department of Chemistry, University of Jyväskylä, Kyllikinkatu 1—3, SF-40100 Jyväskylä 10, Finland

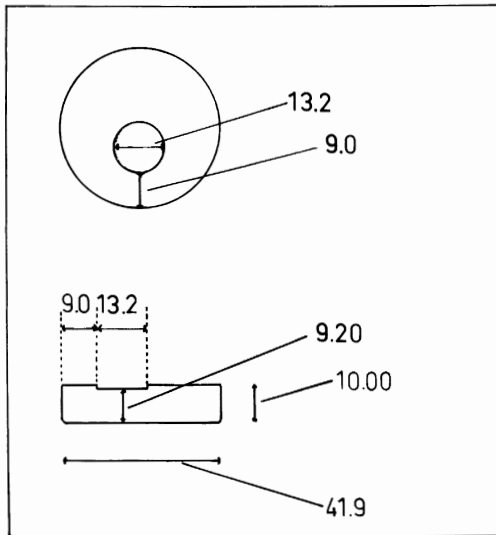
JOHDANTO

Röntgenspektrometrit ovat yleensä suurikokoisia, suhteellisen runsaasti sähkövirtaa ja vettä kuluttavia, joten ne tarvitsevat erikoislaboratoriotilat. Tässä työssä olemme tutkineet pienitehoisella röntgenputkella (5W) varustetun röntgenspektrometri SPARK 1:n soveltuvuutta hivenainetutkimuksiin. Laitteen etuina ovat sen pienikokoisuus, ja ennen kaikkea, että se ei tarvitse erikoistiloja, koska sen virrankulutus on pieni ja siinä ei tarvita lainkaan vesijäähdytystä. Sen hajasäteily on myös niin vähäinen, että se voidaan sijoittaa senkin puolesta normaalilaboratorioon. Laitteella voidaan määrittää pitoisuudet alkuaineille, joiden järjestysluvut ovat väleillä 22—38 ja 59—92. Tämä rajoitettu tutkittavien aineiden määrä on röntgenspektrometrin

suurimpia heikkouksia. Esimerkiksi ympäristöanalytiikan kannalta tärkeä kadmium ei kuulu määritettävien alkuaineiden joukkoon.

AINEISTO JA MENETELMÄT

Spark 1 on suunniteltu lähinnä metalliteollisuuden näytteitä varten. Tästä syystä sen kallellaan olevat isokokoiset (noin 13 cm³)kyvetit soveltuvat huonosti jauhemaisten näytteiden tutkimiseen. Valmistimme täytekyvetin ja näytteistä puristimme tabletit. Kuvassa 1 on kyvetitratkaisu, mistä myös ilmenee näytetabletin koko. Tabletti puristettiin IR-spektroskopian näytteiden valmistuksen soveltuvalla puristimella 10 t paineella. (MKH E20 307 Keski-Suomen Teräsrakenne Oy, Jämsänkoski, SF).



Kuva 1. Täytekyvetin mitat ja rakenne. Rakennusmateriaali on alumiinia.

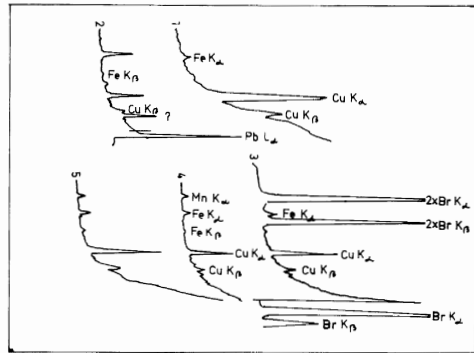
Figure 1. The construction and the dimensions of the sample cuvette. The construction material was aluminium.

Laitteessa on hopeakatodinen röntgenputki. Sen anodi on valmistettu kuparista ja on hopeoitu. Hopeinnista huolimatta pieniä kuparipitoisuuksia määritettäessä anodi antaa oman häiritsevän kuparipiikin. Useimmissa tapauksissa sen vaikutus analyysituloksiin voidaan huomioida, koska sironta oli lähes vakio saman tyypisillä näytteillä.

Useista jauhemaisista näytteistä on vaikea valmistaa suoraan puristamalla tarpeeksi homogeenista ja lujaa tablettia. Kokeilimme sidonta-aineeksi useita eri materiaaleja sekä muoveja että suoloja. Useimmissa muoveissa on liian paljon raskasmetalleja ja lisäksi ne nostavat pohjaviivaa. Parhaimmaksi ja myöskin käyttöön soveltuvaksi osoittautui teflon. Kaliumbromidia käytetään yleensä paljon tablettien valmistukseen ja sitä on saatavana erittäin puhtaana, mutta tässä tapauksessa sen bromidipiikki levittäytyy liian laajalle alueelle. Korvasimme kaliumbromidin kaliumjodidilla, joka osoittautui käytökelpoiseksi. Kuvassa 2 on eräiden sideaineiksi kokeiltujen aineiden röntgenspektrejä.

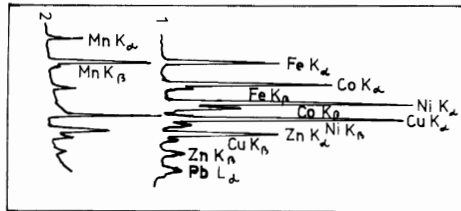
TULOKSET

Testeihin valmistimme aluksi tunnetunpitoisen useamman metallin seoksen ja siitä



Kuva 2. Eräiden side- ja laimennusaineiden spektrejä. 1. Polyakrylaatti. 2. Polyvinyylikloridi. 3. Kaliumbromidi. 4. Kaliumjodidi ja 5. Teflon.

Figure 2. Spectra of some binding and diluting agents. 1. Polyacrylate. 2. Polyvinylchloride. 3. Potassium Bromide. 4. Potassium iodide. 5. Teflon.

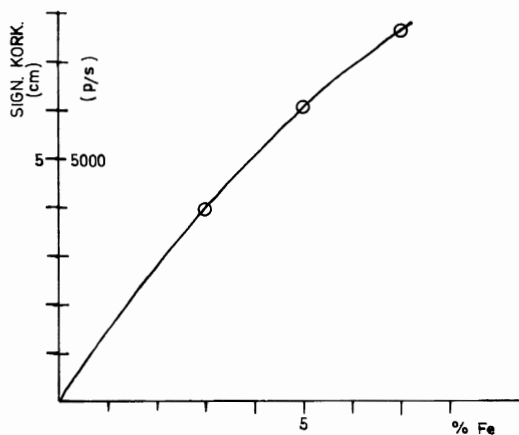


Kuva 3. 1. Vertailunäyte, jossa on eri metalleja. 2. Yleislannoitteen spektri. Kummassakin tapauksessa sideaineena ja laimentimena on ollut teflon suhteessa 1:2.

Figure 3. 1. Reference sample containing different metals. 2. The spectrum of the mixed fertilizer. Teflon is used both as binding and as diluting agent in these cases with the ratio 1:2.

teflontabletin suhteessa 1:1 sekä vastaavan tabletin turpeen lannoitukseen käytetystä yleislannoitteesta. Näytteiden spektrit ovat kuvassa 3 ja spektreistä saadut konsentraatiot vastasivat hyvin näytteiden pitoisuussuhteita. Pitoisuudet vertailuspektrissä olivat 1 % w/w. Tulokset laskettiin useammasta laskurin antamasta tuloksesta keskiarvona. Kuvassa 4 on esimerkkinä raudan pitoisuuden määrittämiseen käytetty vertailukäyrä.

Olemme laboratoriossamme aikaisemmin tutkineet eräiden jätelietten ja järvenpohjasedimenttien metallipitoisuuksia AA-spektrometrialla. Näitä pakastimessa säilytettyjä näytteitä käytimme myös tutkimuksiin vertailunäyteinä. Näytteiden spektrejä on kuvassa 5 ja niistä määritetyt pitoisuudet vastasivat aikaisempia tutkimustuloksiamme. Spektristä voidaan havaita Päijänteen

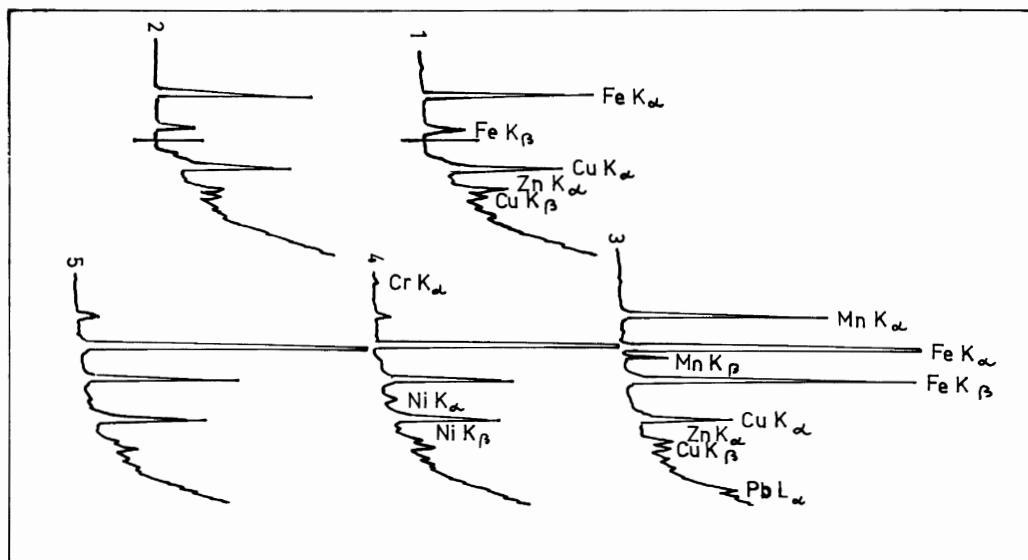


Kuva 4. Raudan vertailukäyrä $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Sideaineena oli teflon.

Figure 4. The reference curve of the ion originating from $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. The binding agent is teflon.

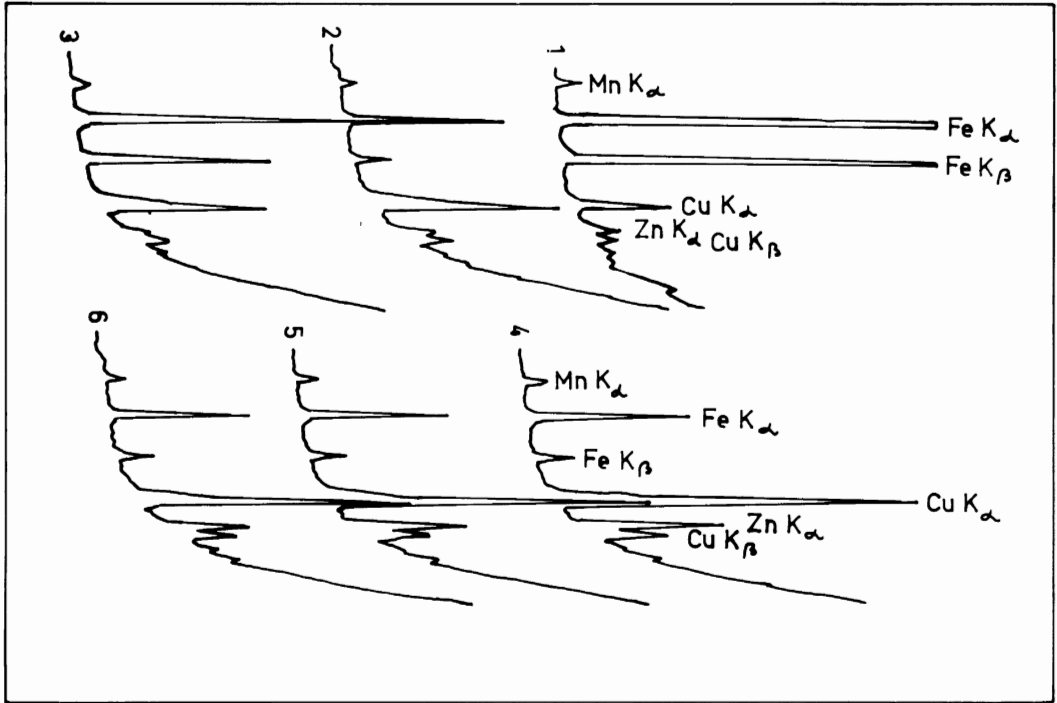
Vanhaselän suhteellisen suuret mangaani, kupari, sinkki ja lyijypitoisuudet verrattuna kuvan muihin näytteisiin.

Kokeisiin käytimme vielä puhdasta kasvuturvetta (Haukineva H 1—3) ja Rastunsuon turvetta (H 4—5), sen tuhkaa sekä kolmella eri lannoitustasolla lannoitettuja kasvuturvenäytteitä. Spektrit ovat kuvassa 6. Spektreistä voidaan todeta, että Rastunsuon turpeessa on rautaa enemmän mutta vähemmän sinkkiä mangaanimäärien ollessa samoja. Lannoitetuista turpeista voidaan selvästi havaita lannoitustasojen muutokset oikeissa suhteissa. Nyt kun on kysymys samanlaisista matriiseista, niin myös kuparin pitoisuudet on suhteellisen tarkasti laskettavissa.



Kuva 5. Eräiden lietteiden ja järvien pohjasedimenttien spektrejä. 1. Muuramen puhdistamon liete. 2. Nenäniemen puhdistamon liete + turve suhteessa 1:1. 3. Vanhaselän pohjasedimentti. 4. Jyväsjärven pohjasedimentti. 5. Poronselän pohjasedimentti. Pohjasedimenteissä oli sideaineena teflon seossuhteessa 1:4 ja lietteissä seossuhteessa 1:1.

Figure 5. The spectra from some sewage sludges and lake sediments. 1. Sludge from the water purification plant from the community Muurame. 2. Sludge and peat mixed with ratio 1:1. The sludge is from Nenäniemi water purification plant. 3. Bottom sediment from Lake Päijänne, Vanhaselkä. 4. Bottom sediment from Lake Jyväsjärvi. 5. Bottom sediment Lake Päijänne, Poronselkä. The binding material with the sediments was teflon with the ratio 1:4 and 1:1 with the sludges.



Kuva 6. Turvetuhka- ja turvenäytteiden spektrejä. 1. Rastunsuon turpeen tuhka. 2. Kasvuturve (H 1–3) lannoittamaton. 3. Rastunsuon turve (H 4–5). 4. Lannoitettu kasvuturve (H 1–3). Yleislannoite 1.8 kg/m³. 5. Lannoitettu kasvuturve (H 1–2). Yleislannoite 1.2 kg/m³. 6. Lannoitettu kasvuturve (H 1–2). Yleislannoite 0.8 kg/m³.

Figure 6. Spectra from peat and peat ashes. 1. Peat ash from Rastunsuo peat bog. 2. Unfertilized moss peat (H 1–3). 3. Peat from Rastunsuo (H 4–5). 4. Fertilized moss peat (H 1–3) Fertilized added 1.8 kg/m³. 5. Fertilized moss peat (H 1–2). Fertilized added 1.2 kg/m³. 6. Fertilized moss peat (H 1–2). Fertilized added 0.8 kg/m³. The letter H with numbers from 1 to 10 denotes the degree of humification of peat in von Post's scale.

TARKASTELU

Pienitehoinen röntgenspektrometri, SPARK 1 soveltui tekemämme uudenmuotoisen kyvetin ansiosta hyvin hivenainepitoisuuksien määrittämiseen. Uusi kyvetti (kuva 1) mahdollisti puristamalla tehtyjen näytetablettien käytön, jonka etuja ovat tasaisempi tabletin pinta ja tämän ansiosta parantunut määrittystarkkuus. Tabletin teossa parhaiksi sideaineiksi osoittautuivat teflon ja kaliumjodidi. Saadut tulokset vastasivat AA-spektrometrialla tunnettujen lisäysten menetelmällä saatuja pitoisuuksia. Pieni sähkövirran kulutus ja laitteen toimiminen ilman jäähdytysvettä ovat etuja, suhteellisen vähäinen analysoitavien aineiden lukumäärä ja kuparia määrittäessä esiintyvä hajasäteily ovat haittapuolia. Hajasäteily ei kuitenkaan välttämättä heikennä kuparin määrittystarkkuutta.