

Tomi Pakarinen

RAKENNUS- JA PURKUMATERIAALIN PIKATESTAUSMENETELMIEN TESTAAMINEN UUSIOKÄYTTÖÄ VARTEN

Opinnäytetyö

Tekniikan ammattikorkeakoulututkinto

Ympäristötekniikan koulutus

2024



**Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu**

Tutkintonimike	Insinööri AMK
Tekijä/Tekijät	Tomi Pakarinen
Työn nimi	Rakennus- ja purkumateriaalien pikatestausmenetelmien testaaminen uusiokäyttöä varten.
Toimeksiantaja	Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu
Vuosi	2024
Sivut	27 sivua
Työn ohjaaja(t)	Marjatta Lehesvaara, Salla Pulliainen (Xamk TKI)

TIIVISTELMÄ

Opinnäytetyössä tutkittiin kahden pikatestausmenetelmän soveltuvuutta rakennus- ja purkujätteen haitta-aineanalyysissä. Opinnäytteen mittausrakenteina olivat Infracal-öljy-vesianalyysaattori ja Niton-XRF-röntgenfluorosenssianalyysaattori. Pikatestausmenetelmillä tutkittavista materiaaleista määritettiin infracalin avulla öljyhiilivetyjen pitoisuus sekä Niton-XRF:än avulla lyijyn pitoisuus. Näytteet hankittiin 1950-luvulla sekä 1990-luvulla valmistuneista purettavista rakennuksista. Pikatestausmenetelmien tuloksia verrattiin ulkopuolisilta laboratorioilta samoista näytteistä saatuihin tuloksiin laitteiden toimivuuden määrittämiseksi.

Öljyhiilivetyjen määrittäminen suoritettiin mustasta lattiamassasta infracalin avulla. Näytteitä mitattiin ensin laimentamattomana, jonka jälkeen valmistettiin laimentosarja tulosten luotettavuuden varmistamiseksi. Lyijyn määrittämisessä näytteinä oli murskattu lattiamaali sekä muovinen lattialista, joka mitattiin kiinteässä ja hienonnetussa muodossa Niton-XRF:ää käyttäen.

Tulosten perusteella IR-menetelmä ei soveltunut käytössä olevan näytteen analysointiin. Saatut pitoisuudet olivat liian suuria laboratoriotuloksiin nähden, jonka perusteella näytteen öljyhiilivetyjen määritys tapahtuu virheellisesti. XRF-menetelmällä saatiin puolestaan edustavia mittaustuloksia, jotka olivat vertailukelpoisia laboratorioanalyysien kanssa. Tämän perusteella XRF-menetelmä soveltuu opinnäytetyössä käytettyjen materiaalin analysointiin.

Asiasanat: pikatestaus, röntgenfluorosenssi, infrapunaspektroskopia, niton-XRF, infracal, rakennusjäte, purkujäte

Degree title Bachelor of Engineering
Author (authors) Tomi Pakarinen
Thesis title Applicability of rapid test methods for determining suitability of construction and demolition waste for reuse.
Commissioned by South-Eastern University of Applied Sciences (Xamk)
Pages 27 pages
Supervisor Marjatta Lehesvaara, Salla Pulliainen (Xamk RDI)

ABSTRACT

This study examined the applicability of two rapid testing methods for the analysis of harmful substances in construction and demolition waste. The rapid testing methods used in the thesis were the Infracal-oil-in-water analyzer and the Niton-XRF-X-ray fluorescence analyzer. Using these rapid testing methods, the concentration of hydrocarbons was measured with Infracal and the lead concentration was determined with Niton-XRF analyzer from the samples used in this thesis. The samples were obtained from two buildings constructed in the 1950s and the 1990s that were being demolished. The results of the rapid test methods were compared with the results obtained from external laboratories for the same samples to determine the accuracy of the devices.

The determination of hydrocarbons was performed on black floor mastic using the Infracal analyzer. The samples were first measured undiluted, after which a dilution series was prepared to ensure the reliability of the results. For the determination of lead, the samples were crushed floor paint and a plastic floor trim, which were measured in solid and ground forms using Niton-XRF.

Based on the results, the IR method was not suitable for analyzing the used sample. The obtained hydrocarbon concentrations were too high compared to the laboratory results, indicating that there was an error during the analysis. The XRF method in contrast provided representative measurement results comparable to the laboratory analyses. Based on the results, the XRF method is suitable for analyzing the materials used in this thesis.

Keywords: rapid-testing, x-ray fluorescence, infrared spectroscopy, niton-XRF, infracal, construction waste, demolition waste. waste.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	TAUSTAA.....	6
2.1	Purkumateriaalien uusiokäytön vaatimukset.....	6
2.2	Tutkimuksia aiheesta.....	7
3	PIKATESTAUSMENETELMÄT.....	8
3.1	Infracal-öljy-vesianalysointilaitteisto.....	8
3.2	Niton-XRF.....	9
3.3	Aikaisemmat tutkimukset aiheesta.....	11
4	TOTEUTUS JA MENETELMÄT.....	12
4.1	Tutkittavat näytteet.....	12
4.2	Laboratoriomittaukset.....	14
4.2.1	Infracal.....	14
4.2.2	Niton-XRF.....	17
5	MITTAUSTULOKSET.....	20
5.1	Infracal.....	20
5.2	Niton-XRF.....	21
6	TULOSTEN ANALYSOINTI.....	22
6.1	Infracal.....	22
6.2	Niton-XRF.....	23
7	JOHTOPÄÄTÖKSET.....	24
	LÄHTEET.....	25

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun Tutkimus-, kehitys- ja innovaatiotoiminnan sekä Mikkelin kehitysyritys Miksei Oy:n KIELO-kiertotalousloikka rakennusmateriaalien uudelleenkäytön parantamiseksi Mikkelissä -hankkeelle. Hankkeen tavoitteena on edistää purkumateriaalien uudelleenkäyttöä ja kierrätystä kehittämällä ja toteuttamalla Mikkelin seudulla uusien kiertotalousratkaisujen kokeiluja (Soininen ym. 2023, 34). Opinnäytetyössä kokeiltavat ratkaisut liittyvät purkuosien uudelleenkäytön kokeiluihin.

Rakennus- ja purkujäte on tärkeä jätevirta Suomessa sekä muualla Euroopassa. Jätteen sijaan purettavat rakennukset voivat toimia materiaalipankkeina, joita hyödyntämällä rakennusalan neitseellisen materiaalin tarve, energiankulutus ja päästöt vähenisivät (Soininen ym. 2023, 34). Pikatestausmenetelmien käyttäminen purkujätteen soveltuvuuden määrittämiseen säästäisi prosessissa huomattavasti aikaa ja resursseja edistämällä kestävämpien toimintamallien kannattavuutta rakennusalailla.

Opinnäytetyössä testattiin pikatestausmenetelmiä purkutyömaan materiaalivirtojen analysoinnissa. Materiaaleista mitattiin mm. raskasmetallien ja öljyhiilivetyjen pitoisuudet, sekä mittauksen tuloksia verrataan perinteiseen näytteenottoon ja laboratorioanalytiikkaan. Pikatestausmenetelmillä tutkittavia näytteitä olivat mm. öljyhiilivetyjä sisältävä musta lattiamassa sekä lyijyä sisältävä muovinen lattialista ja lattiamaali. Opinnäytetyössä käytetyt purkumateriaalit saatiin kahdesta eri purettavasta rakennuksesta, joista yksi on valmistunut 1950-luvulla ja toinen 1990-luvulla.

Rakennus- ja purkujätteen kierrättämisessä on tärkeää varmistaa, ettei kyseisiä haitta-aineita esiinny uudelleenkäytettävässä materiaalissa liiallisissa pitoisuuksissa niiden aiheuttamien terveyshaittojen vuoksi. Haitta-aineista öljyhiilivedyt sisätiloissa esiintyessään heikentävät huomattavasti sisäilman laatua sekä raskasmetallit, kuten lyijy, voi aiheuttaa sille altistuessaan ongelmia aivojen ja hermoston kehityksessä (Caballero-Gómez ym. 2022).

Rakennus- ja purkumateriaalien pikatestausmenetelminä käytettiin Infrapunaspektroskopiaa, sekä röntgenfluoosenssianalyysiä.

Opinnäytetyön tavoitteena oli siis selvittää edellä mainittujen pikatestausmenetelmien soveltuvuus edellä mainituiden haitta-aineiden analysointiin purkumateriaaleissa, sekä mahdollisesti kehittää kyseisiä testausmenetelmiä laitteille soveltuvimmiksi käsittelemällä näytteitä.

2 TAUSTAA

Kiertotalous on keskeinen osa EU:n ympäristöpolitiikkaa, jonka Vihreän kehityksen ohjelmassa yksi keskeisin kiertotalouden kehittämisen avainalue on rakentaminen. Valtioneuvoston (2021) periaatepäätöksen noin puolet maailmantalouden resurssien kulutuksesta sekä noin kolmasosa hiilidioksidipäästöistä tapahtuu kiinteistö- ja rakennusalan toimesta. Tämän vuoksi kestävien ratkaisujen merkitys kiertotalouden edistämisessä on valtava.

Tällä hetkellä purettujen rakennusmateriaalien uudelleen käyttäminen Suomessa on vielä hyvin vähäistä, vaikka rakennus- ja purkujätteissä on paljon hyödyntämispotentiaalia. Merkittävimmät haasteet rakennus- ja purkujätteen uusiokäyttöön tällä hetkellä liittyvät näiden kelpoisuuden osoittamisen menetelyiden epäselvyyteen. (Zhu ym. 2022, 9-10).

2.1 Purkumateriaalien uusiokäytön vaatimukset

Rakennus- ja purkujätteitä pystytään hyödyntää uusien materiaalien ja tuotteiden raaka-aineena. Purkumateriaalien soveltuminen uudelleenkäyttöön riippuu materiaalin laadusta ja sen sisältämistä haitta-aineista. Purkukohteiden materiaalit voivat sisältää terveydelle haitallisia aineita, joiden pitoisuudet ovat nykyinsäädännön mukaan liian korkeat tai jotka ovat nykyisin kiellettyjä.

Jotta rakennus- ja purkumateriaaleja voidaan uudelleen käyttää, tulee niiden oltava kestävä kehityksen mukaisia, eivätkä ne saa aiheuttaa haittaa terveydelle (Maankäyttö- ja rakennuslaki 752/2023 §181). Tämän varmistamiseksi uudelleen käytettäville materiaaleille tulee tehdä haitta-aine tutkimus, jossa

selvitetään sisäilmaa heikentävien ja terveyshaittoja aiheuttavien haitta-aineiden pitoisuudet. (Zhu ym. 2022, 129.)

Haitta-aine kartoituksessa huomioitaviin vaarallisiin aineisiin kuuluvat mm. öljyhiilivedyt sekä haitalliset metallit, kuten lyijy (ympäristöministeriö 2019). Rakennus- ja purkumateriaaleissa suurimmat sallitut haitta-aine pitoisuudet riippuvat materiaalityypistä sekä niiden käyttötarkoituksesta. Esimerkiksi Valtioneuvoston asetuksen eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017 (2017, taulukko 1) mukaan rakentamisessa hyödynnettävän jätteen suurin sallittu haitta-ainepitoisuus hiilivedyille on 500 mg/kg, sekä lyijyn liukoisuus enintään 2 mg/kg (L/S 10).

2.2 Tutkimuksia aiheesta

Infracal-analysaattorilla on tehty useita tutkimuksia öljyhiilivetyjen määrittämiseen, useimmiten joko saastuneesta vesi- tai maaperänäytteistä. Tiedonhankinnan perusteella tutkimuksia menetelmän käyttämiseen rakennus- ja purkujätteen haitta-aineiden määrittämisessä ei juurikaan löytynyt.

Yhdessä löytyneessä tutkimuksessa Habbas ym. (2022, 97) tutkivat öljyken-tältä porattuja kivipaloja käyttäen infracal-analysaattoria öljyhiilivetyjen määrittämiseen näytteistä. Koe suoritettiin lisäämällä heksaania kivipaloja sisältävään astiaan, ja sekoittamalla kyseistä astiaa n. 2 minuutin ajan. Sekoittamisen jälkeen kiinteä aine suodatettiin pois nesteestä, ja neste mitattiin infracal-analysaattorilla. Kokeen tuloksena hiilivetyjen pitoisuus kiviaineksesta saatiin onnistuneesti määritettyä.

Niton-XRF on hyvin tunnettu ja laajalti käytetty kannettava analysaattori metallien havaitsemiseen tutkimuskohteista. Kyseinen laite on esimerkiksi Yhdysvaltojen Kalifornian osavaltiossa validoitu luotettavaksi tutkimusmenetelmäksi lyijyn todentamiseksi rakennusmateriaaleissa Yhdysvaltojen ympäristönsuojeluyksikön ja asunto- kaupunkikehitysministeriön toimesta (Reames & Charlton 2013).

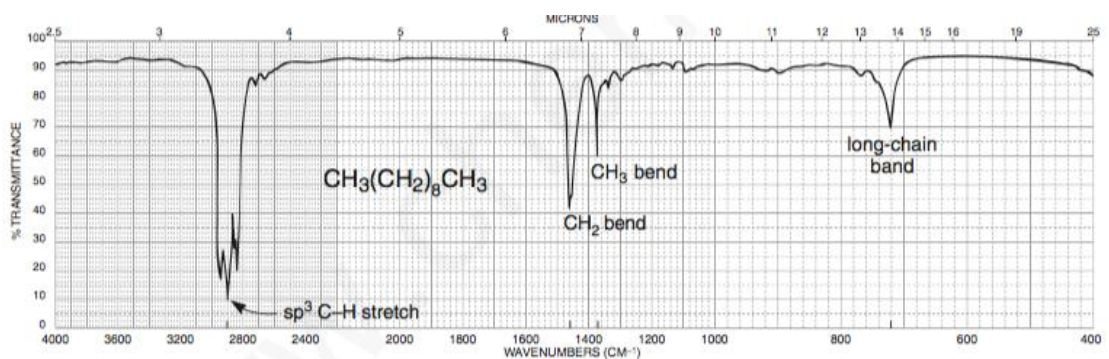
Niton XRF-analysaattoria on käytetty rakennus- ja purkumateriaalien tutkimiseen mm. lyijyn määrittämiseen maalia sisältävistä purkujätteistä (Powell ym.

2015), sekä norjalaisen puukirkon pintamateriaalien kemiallisen koostumuksen määrittämiseen (Lehne ym. 2019). Molemmissa tutkimuksissa menetelmä todettiin toimivaksi, sekä Powell ym. (2015) suosittelevat menetelmää raskasmetallien tunnistamiseen purkujätteestä, varsinkin lyijypitoisten maalien kohdalla.

3 PIKATESTAUSMENETELMÄT

3.1 Infracal-öljy-vesianalysaattori

Kuvassa 2 näkyvän Infracal-öljy-vesianalysaattorin toiminta perustuu infrapunaspektroskopiaan. Kun Infracal-öljy-vesianalysaattori kohtaa värähtelevän molekyylin, joka värähtelee samoilla taajuuksilla kuin molekyyli itse, kyseiset taajuudet absorboituvat ja värähtelyn voimakkuus kasvaa. Infracal käyttää IR-säteilyssä aallonpituutta 3,4 μm (2 890 cm^{-1}), joka näkyy kuvassa 1 ja se mittaa hiilen ja vedyn välisten sidosten venytysvärähtelyn aiheuttamaa absorptiota. Absorptio on havaittavissa mitatussa IR-spektrissä absorptiojuovana. IR-spektri saadaan rekisteröimällä absorboituneen säteilyn intensiteetti funktion avulla. Koska molekyylien säteilyn absorbointi tapahtuu tietyillä aallonpituuksilla, on jokaisella yhdisteellä itselle ominainen, yksityiskohtia sisältävä IR-spektri, jota voidaan pitää ikään kuin aineen ”sormenjälkenä”. (Orgaanisen kemian verkosto 2005.)



Kuva 1. Öljyhiilivetyjen IR-spektri (kuva: Pavia ym. s.a.)



Kuva 2. Infracal-öljy-vesianalysaattori

Infracal-analyysissä näyte valmistellaan mittausta varten uuttamalla liuottimeen, kuten heksaaniin, pentaaniin, tai sykloheksaaniin.

Liuottimiin uutettu näyte mitataan laitteen kyvetiin, jossa liuotin haihtuu mittauksen aikana pois jättäen jäljelle liuenneen hiilivedyn. Kyseisiin liuottimiin uutetut hiilivedyt absorboivat infrapunasäteilyä tietyn aallonpituuden kohdalla, ja absorboituneen energian määrä on verrannollinen liuottimessa olevien hiilivetyjen pitoisuuteen. Analysaattori voidaan kalibroida näyttämään suoraan haluttu yksikkö, kuten %, ppm, mg/L, tai mg/kg. (Spectro scientific s.a.)

3.2 Niton-XRF

Niton XRF-analysaattorin toiminta perustuu sähkömagneettiseen säteilyyn, tarkemmin röntgenfluoresenssiin. Jokaisella alkuaineella oma elektronikonfiguraationsa ja elektroneilla niille tyypillinen energiansa. Röntgensäteilyn energia riittää sinkoamaan alkuaineatomin sisemmiltä elektronikuorilta elektronin

pois ytimen lähettyviltä. Poistunut elektroni pyrkii korvautumaan uloimman kuoren elektronilla ja osa elektronin sisältämästä energiasta pääsee vapautumaan. Tämä elektronikuorten välinen siirtymä tapahtuu jokaisella alkuaineella sille ominaisesti. Tällöin syntyy kullekin alkuaineelle tunnusomainen säteily, fluoresenssi. Alkuaineen pitoisuus voidaan täten määrittää syntyvän säteilyn intensiteetin perusteella. (Holgert Hartmann s.a.)

Analysaattorissa oleva röntgenputki synnyttää ja lähettää röntgensäteilyä analysoitavan näytteen pintaan, joka kiihdyttää näytteen atomien elektroneja. Liikehtivät elektronit poistuvat atomin elektronikuorelta ja siirtyvät elektronikuoren tyhjiin paikkoihin, joka aiheuttaa fluoresenssisäteilyä, jota analysaattori pystyy havaitsemaan. Syntyvän säteilyn intensiteetin perusteella laite pystyy automaattisesti havaitsemaan ja tunnistamaan näytteessä esiintyvät alkuaineet. (Holgert Hartmann s.a.)



Kuva 3. Niton-XRF-analysaattori

Kuvassa 3 näkyvä Niton XRF-analysaattori sopii erinomaisesti raskasmetallien analysointiin kiinteistä näytteistä, mutta analysaattoria voidaan käyttää myös nestemäisiin näytteisiin. Laitetta voidaan käyttää, joko kvalitatiivisesti selvittämään, mitä alkuainetta näytteessä esiintyy tai kvantitatiivisesti selvittämään kyseisen alkuaineen määrän näytteessä. (Holgert Hartmann s.a.)

Niton XRF-analysaattoria voidaan käyttää joko suoraan paikan päällä oleviin materiaaleihin (in situ), tai analysoimalla laboratorioympäristössä paikalta otettuja näytteitä (ex situ). In situ -analyysi on riittävä näytteen kvalitatiiviseen arviointiin, eikä sen toteuttamiseksi jouduta vaurioittamaan tutkittavaa materiaalia, tehden siitä hyvin turvallisen ja helpon analyysiratkaisun. Ex situ -analyysiillä laitteen tarkkuutta voidaan huomattavasti tehostaa käsittelemällä näytteitä mm. kuivattamalla ja hienontamalla, sekä valitsemalla laitteella tutkittavalle aineelle sopiva filteri, jolla pystytään analysoimaan pienemmältä spektriltä tiettäviä yksittäisiä alkuaineita. (Williams, ym. 2020.)

3.3 Aikaisemmat tutkimukset aiheesta

Infracal-analysaattorilla on tehty useita tutkimuksia öljyhiilivetyjen määrittämiseen, useimmiten joko saastuneesta vesi- tai maaperänäytteistä. Tiedonhankinnan perusteella tutkimuksia menetelmän käyttämiseen rakennus- ja purkujätteen haitta-aineiden määrittämisessä ei juurikaan löytynyt.

Yhdessä löytyneessä tutkimuksessa Habbas ym. (2022, 97) tutkivat öljyken-tältä porattuja kivipaloja käyttäen infracal-analysaattoria öljyhiilivetyjen määrittämiseen näytteistä. Koe suoritettiin lisäämällä heksaania kivipaloja sisältävään astiaan, ja sekoittamalla kyseistä astiaa n. kahden minuutin ajan. Sekoitamisen jälkeen kiinteä aine suodatettiin pois nesteestä, ja neste mitattiin infracal-analysaattorilla. Kokeen tuloksena hiilivetyjen pitoisuus kiviaineksesta saatiin onnistuneesti määritettyä.

Niton-XRF on hyvin tunnettu ja laajalti käytetty kannettava analysaattori metallien havaitsemiseen tutkimuskohteista. Kyseinen laite on esimerkiksi Yhdysvaltojen Kalifornian osavaltiossa validoitu luotettavaksi tutkimusmenetelmäksi

lyijyn todentamiseksi rakennusmateriaaleissa Yhdysvaltojen ympäristönsuojeluyksikön ja asunto- kaupunkikehitysministeriön toimesta (Reames & Charlton 2013, 16.)

Niton XRF-analysointia on käytetty rakennus- ja purkumateriaalien tutkimiseen mm. lyijyn määrittämiseen maalia sisältävistä purkujätteistä (Powell ym. 2015) sekä norjalaisen puukirkon pintamateriaalien kemiallisen koostumuksen määrittämiseen (Lehne ym. 2019). Molemmissa tutkimuksissa menetelmä todettiin toimivaksi, sekä Powell ym. (2015) suosittelivat menetelmää raskasmetallien tunnistamiseen purkujätteestä, varsinkin lyijypitoisten maalien kohdalla.

4 TOTEUTUS JA MENETELMÄT

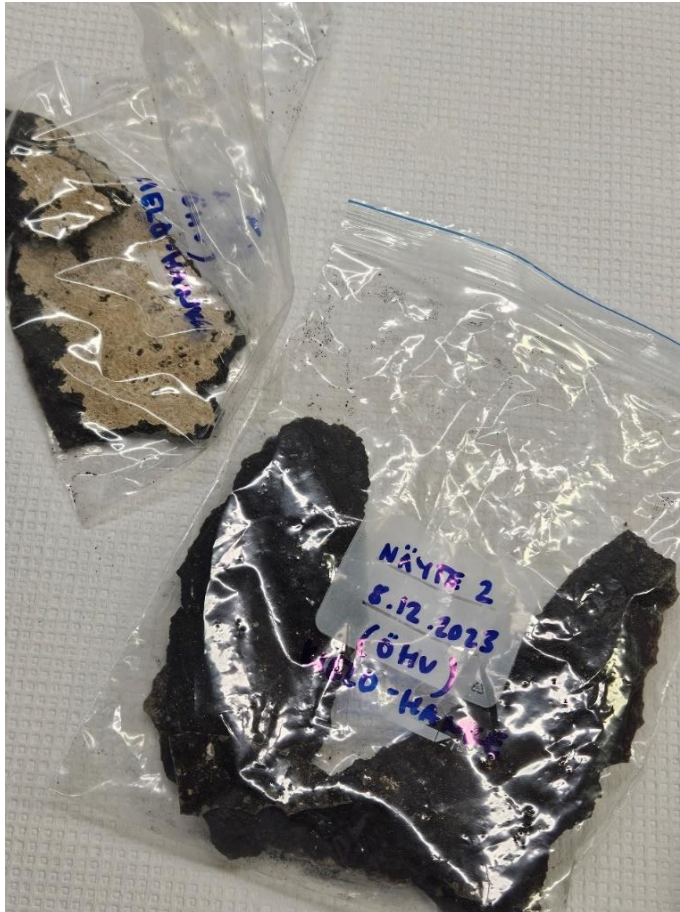
4.1 Tutkittavat näytteet

Opinnäytetyössä pikatestausmenetelmillä tutkittavat materiaalit hankittiin purettavana olevista 1950-luvulla sekä 1990-luvulla valmistuneista rakennuksista.

Öljyhiilivetyjä sisältävä musta lattiamassa kerättiin yhdestä tilasta eri puolilta lattiaa. Näytteet irrotettiin kuvan 4 mukaisesti taltan avulla lohkaisemalla lattiasta laattamaisia palasia, jolloin musta lattiamassa lähti lattiapinnoitteeseen kiinnittyneenä irti kuvan 5 mukaisesti.



Kuva 4. Mustan lattiamassan näytteenotto talttaa hyödyntäen (Kuva: Salla Pulliainen 2023)



Kuva 5. Mustaa lattiamassaa sisältävät näytteet

1990-luvulla valmistuneesta rakennuksesta näytteeksi otettiin myös lyijyä sisältävä lattialista, joka irrotettiin tilan seinän lattianrajasta leikkaamalla, sekä lyijyä sisältävää lattiamaalia, joka rapsutettiin irti lattiasta puukkoa käyttäen. Kaikkien opinnäytetyössä käytettyjen näytteiden näytteenotto suoritettiin KIELO-hankkeen projektihenkilöstön toimesta.

4.2 Laboratoriomittaukset

Pikatestausmenetelmien mittaukset suoritettiin Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun Mikkelin kampuksella sijaistevassa ympäristölaboratoriossa maaliskuun - huhtikuun aikana 2024.

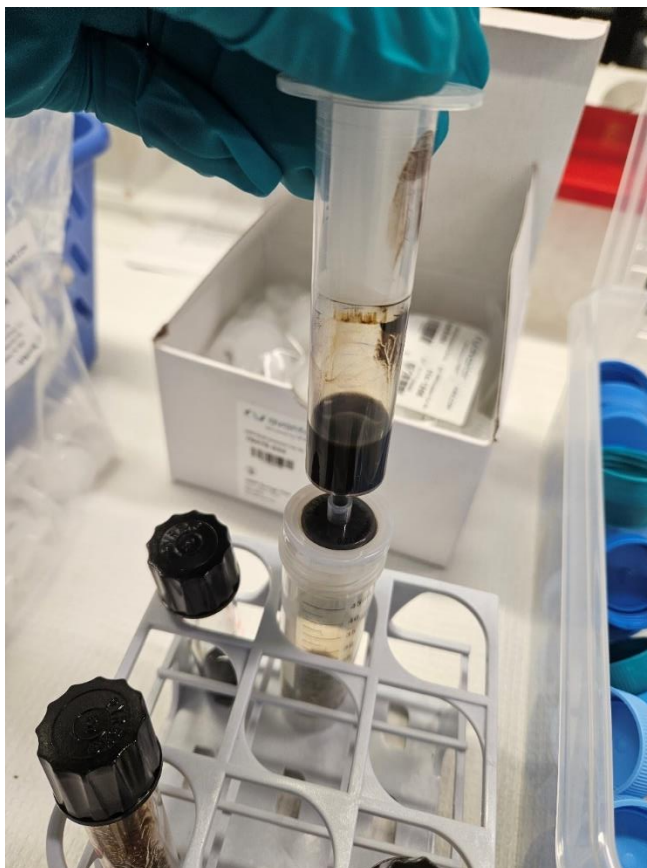
4.2.1 Infracal

Opinnäytetyössä ensimmäisenä pikatestausmenetelmänä testattiin infracal-öljy-vesianalysaattoria öljyhiilivetyjen mittaamisessa. Laite oli kalibroitu aikai-

semmin kevään aikana öljyhiilivetyjen mittaukseen ympäristölaboratorion toimesta. Laitteen kalibrointikäyrän öljyhiilivetyjen maksimipitoisuus oli 2 000 ppm. Ennen mittausten aloittamista laite kytkettiin päälle ja annettiin lämmitä n. tunti ennen laitteen käyttöä, samalla kuin näytteet valmisteltiin mitattaviksi. Ensimmäiseksi mustaa lattiamassaa mitattiin n. 25 g hienontamista varten. Lattiamassa hienonnettiin morttelin avulla pulverimaiseksi jauheeksi uuttamista varten.

Hienonnetusta lattiamassasta valmisteltiin 3 kappaletta mitattavaa näytettä mittaamalla 5 g näytettä lasipurkkiin, johon lisättiin hekseenia suhteessa 1 ml/mg näytettä. Heksaaniin uutettuja näytteitä sekoitettiin magneettisekoittimella vaihtelevin määrin, jotta saataisiin tulosten perusteella selville, onko pidemmällä sekoitusajalla vaikutusta hiilivetyjen absorboitumiseen. Sekoitusajat näytteillä olivat 2 min, 5 min ja 10 min. Varsinaisten näytteiden rinnalle otettiin myös 5 ml hekseenia sisältävä nollanäyte laitteen toimivuuden varmistamiseksi.

Sekoittamisen jälkeen näytteiden annettiin seisoa näytepullossaan n. 5 minuutin ajan, jotta kiinteä aines laskeutuisi pullon pohjalle helpottaen liuoksen siirtämistä koeputkiin. Koepulloista näyte siirrettiin injektioruiskuihin, joita käytetään näyte suodatettiin kuvassa 7 näkyvän 0.22 μ m nylon injektioruiskufilterin läpi koeputkiin lopun kiinteän aineksen poistamiseksi.



Kuva 7. Näyte suodatetaan koeputkeen Nylon filtterin läpi injektoruiskua käyttäen

Näytteiden suodatuksen jälkeen näytteet olivat valmiit infracal -analyysia varten. Ennen varsinaisten näytteiden mittausta laite nollattiin käyttämällä puhdasta heksaania nollatuloksen saamiseksi sekä laitteelle valittiin oikea kalibrointiasetus. Infracal mittaukset suoritettiin mittaamalla 60 mikrolitraa näytettä mittaruiskua käyttäen laitteessa olevaan kyvetiin, jonka jälkeen laite analysoi näytettä 5 minuutin ajan heksaanin haihtuessa. 5 minuutin kuluttua laitteen näytölle ilmestyi näytteestä mitatun öljyhiilivedyn määrä yksikössä ppm. Mittausten välissä laitteen kyveti sekä mittaruisku huuhdottiin useaan otteeseen heksaanilla kontaminaation poistamiseksi.

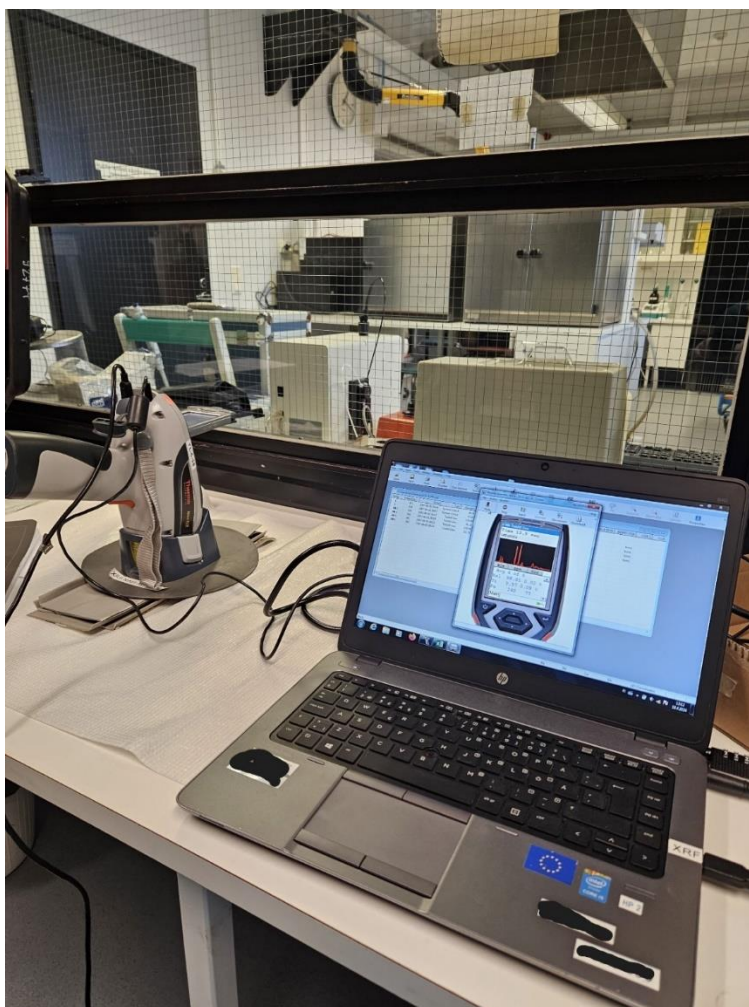
Ensimmäisten näytteiden jälkeen tulosten luotettavuuden arviointia varten samasta lattiamassasta valmistettiin laimennossarja. Laimennettuja näytteitä valmistettiin 10 kappaletta suhteella 1:5, sekä 5 kappaletta suhteella 1:10.

4.2.2 Niton-XRF

Opinnäytetyössä Niton XRF-röntgenfluoresenssi-analysaattoria käytettiin mittaamaan näytteenä olevien lattialistan ja lattiamaalin lyijypitoisuuden määrittämiseen.

Laboratoriomittauksia varten laite asetettiin Testall Geo-asetukselle simuloimaan kenttäolosuhdetta, jossa laitetta todennäköisesti hyödynnettäisiin. Testall Geo-asetuksella laite mittaa kaikki saatavilla olevat aallonpituudet, joka antaa yleiskuvan kaikista näytteessä esiintyvistä raskasmetalleista. Kyseinen asetetus on hyödyllinen silloin, kun ei valmiiksi tiedetä, mitä raskasmetalleja näyte saattaa sisältää. (Holgert Hartmann s.a.)

Näytteiden mittaamisessa laitetta käytettiin kauko-ohjaamalla tietokoneelta käsin. Kauko-ohjaamalla laite pysyy vakaammin paikallaan manuaaliseen käyttöön verrattuna, ja mittaustuloksista poistuu käden liikkeestä johtuva ihmisvirhe kuvan 8 mukaisesti.



Kuva 8. Niton XRF-analysaattorin kauko-ohjaus tietokoneella

Laitteen toiminta varmistettiin ensin mittaamalla nist 2709a standardinäyte, jonka tarkat raskasmetallipitoisuudet olivat valmiiksi tiedossa. Mittauksia suoritettiin kolme kappaletta, joiden tulosten keskiarvo vastasi standardissa esitettyjä tuloksia.

Ensimmäisessä varsinaisessa mittauksessa mitattavana näytteenä oli lyijyä sisältävä lattialista. Lattialista leikattiin neljään osaan ja osat aseteltiin päällekkäin riittävän näytteen paksuuden varmistamiseksi. Mittauksia suoritettiin yhteensä kuusi kappaletta, joiden välillä laitetta siirrettiin eri kohtiin näytettä kattavamman kokonaistuloksen takaamiseksi. Lattialistan mittausten jälkeen näyte hienonnettiin IKA A11-Basic homogenisaattoria käyttäen, jotta näytteen käsittelyn vaikutusta mittaustuloksiin voitaisiin verrata. Lattialistaa hienonnettiin homogenisaattorissa n. seisemän minuutin ajan, jonka jälkeen lattialistan koostumus oli muuttunut riittävän hienoksi, joka näkyy kuvassa 9.



Kuva 9. Hienonnettu lattialista

Hienonnettu lattialista siirrettiin muoviseen minigrip-pussiin, josta näyte pystyttiin laitteella mitata. Mittauksia tehtiin jälleen kuusi kappaletta, joiden välissä näytettä sekoitettiin edustavamman keskiarvotuloksen saamiseksi.

Viimeiseksi Niton-XRF-analysaattorilla mitattiin lyijyä sisältävän lattiamaalimurskan pitoisuus. Lattiamaalimurska oli asetettu muoviseen minigrip-pussiin, jotta näytettä pystyttiin paremmin muotoilla mittausta varten. Lattiamalin mittauksia suoritettiin yhteensä kuusi kappaletta, joiden välillä näytettä sekoitettiin muovipussissa edustavamman keskiarvotuloksen takaamiseksi. Lattiamalimurskalle suoritettiin kaksi eri mittaussarjaa, joista ensimmäinen epäonnistui näytteen vähäisyyden vuoksi. Epäonnistuneen mittauksen jälkeen näyte siirrettiin pienempään muovipussiin, jossa näyte saatiin pakattua tiiviimmin paksummaksi kerrokseksi, josta mittaus saatiin suoritettua onnistuneesti.

5 MITTAUSTULOKSET

5.1 Infracal

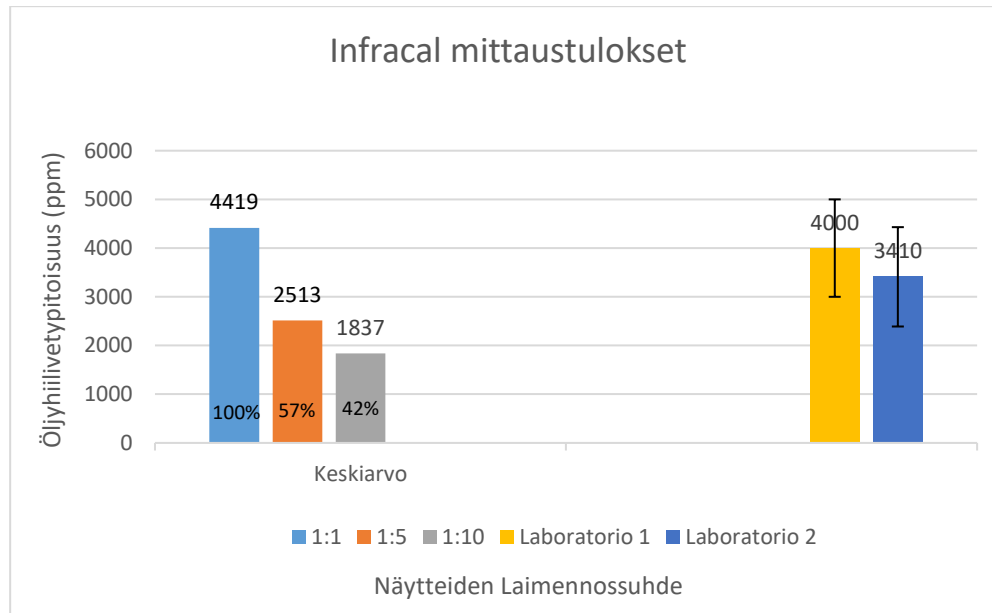
Laimentamattomasta näytteestä saadut mittaustulokset vastasivat ulkopuolisilta laboratorioilta saatuja tuloksia taulukossa 2. Laimennossarjan mittaustulokset eivät kuitenkaan laskeneet odotetusti taulukossa 1.

Taulukko 1. Infracal-analysaattorin mitaamat hiilivetytypitoisuuksien keskiarvot

Laimennossuhde	Mittaustulosten keskiarvo (ppm)
1:1	4414
1:5	2513
1:10	1837

Taulukko 2. Laboratoriosta AHA-kartoituksella saadut näytteiden hiilivetytypitoisuudet

Laboratorio 1 (Labroc)	4000 ppm ± 1000 ppm
Laboratorio 2 (ALS)	3410 ppm ± 1020 ppm



Kuva 11. Infracal mittaustulosten keskiarvot verrattuna laboratorioanalyysiin

Kuvassa 11 esitetään, kuinka 1:5 laimennossuhteella valmistettujen näytteiden mittaustulokset laskivat vain 43 % odotetun 75 % laskun sijaan, sekä 1:10 laimennossuhteen tulokset vain 58 % odotetun 90 % laskun sijaan.

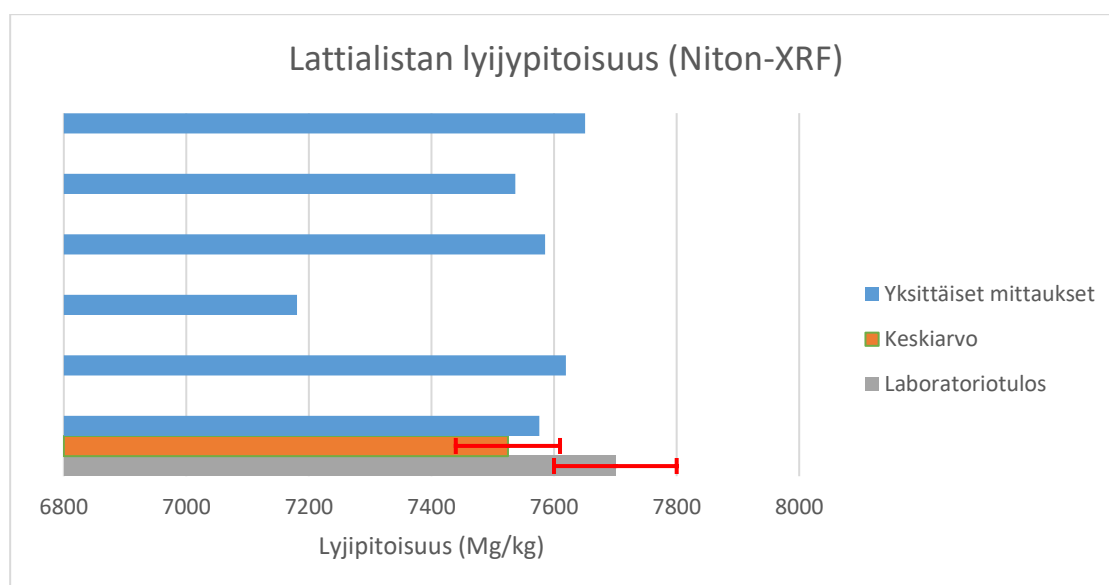
5.2 Niton-XRF

Kiinteän lattialistan mittaustulokset vastasivat ulkopuoliselta laboratoriolta saatuja tuloksia kuvan 12 mukaisesti. Hienonnetuista näytteistä saadut mittaustulokset eivät kuitenkaan vastannut laboratorion tuloksia kuvan 13 ja 14 havainnollistamana. Hienontamisen vaikutus lattialistan lyijypitoisuuteen oli huomattava taulukon 3 mukaisesti.

Taulukko 3. Niton-XRF:n mittaaman lyijypitoisuuden keskiarvo näytteittäin

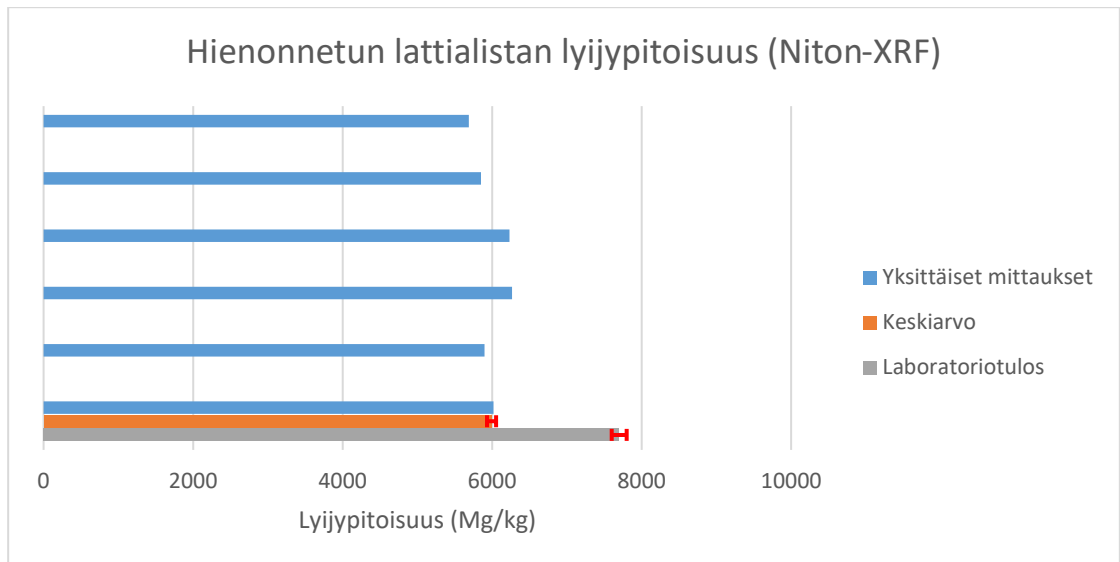
Näyte	Mittaustulosten keskiarvo (mg/kg)
Lattialista	7524
Hienonnettu lattialista	5992
Lattiamaalimurska	759

Kiinteän lattialistan yksittäisissä mittauksissa oli yksittäinen huomattava poikkeama pitoisuuksissa, mutta keskiarvo sijoittui kuitenkin laboratorion saattuihin tuloksiin kuvassa 12.



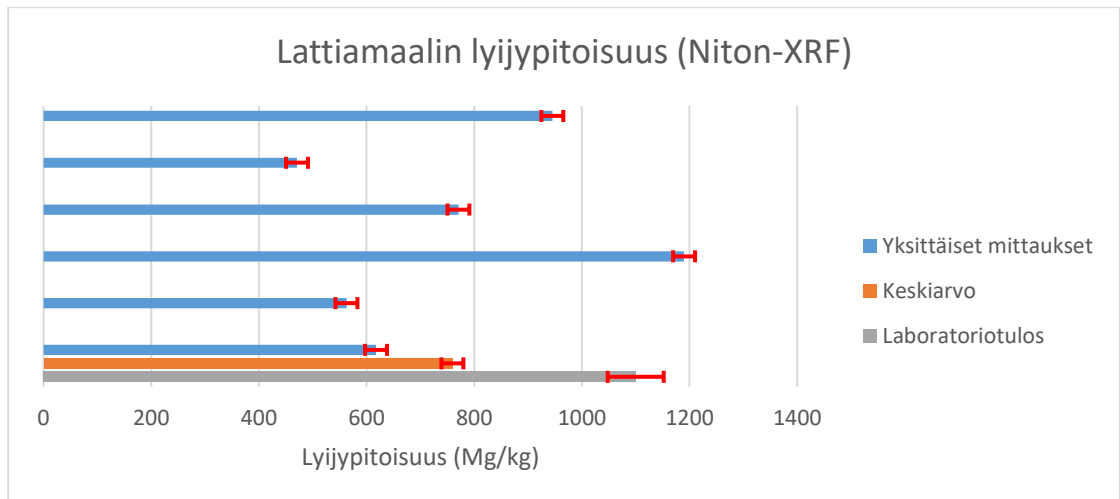
Kuva 12. Lattialistan lyijypitoisuus

Hienonnetun lattialistan yksittäisten mittausten välillä kuvassa 13 oli vain pieniä eroja verrattuna kiinteän lattialistan yksittäisiin mittauksiin kuvassa 12.



Kuva 13. Hienonnetun lattialistan lyijypitoisuus

Lattiamaalimurskan yksittäisten mittausten tuloksissa oli huomattavia eroja, joka näkyy kuvassa 14. Yksittäisten mittausten eroavaisuuksien vuoksi tulosten keskiarvo laski huomattavasti.



Kuva 14. Lattiamaalimurskan lyijypitoisuus

6 TULOSTEN ANALYSOINTI

6.1 Infracal

Ensimmäiset Infracal-mittaukset vaikuttivat lupaavilta. Laimentamattomien näytteiden mittaustulosten keskiarvoksi saatiin 4414,9 ppm, joka vastaa ulkopuolisilta laboratorioilta saatuja näytteen hiilivetytypitoisuuksia kuvan 11 vertailussa.

Laite oli kuitenkin kalibroitu vain 2 000 ppm asti, joten sitä ylittävien mittaustulosten luotettavuudesta ei voitu olla varmoja. Tämän vuoksi näytteitä päätettiin laimentaa, jotta mittaustulokset saataisiin sijoittumaan laitteen kalibrointikäyrän sisälle. Laimennossarjan mittaustulokset eivät kuitenkaan laskeneet odotetun mukaisesti, vaan ne jäivät liian suuriksi laimennokseen nähden. Laimennossarjan tulosten perusteella voidaan päätellä, että opinnäytetyön mittauksissa käytetty lattiamassa aiheutti infracal-analyysissä virhelukemaa.

Näytteen mittauksesta johtuvan virhelukeman syynä voi olla mm. Näytteessä olevat epäpuhtaudet, väri ja homogeenisuus. Nämä parametrit voivat aiheuttaa infrapunasäteilyn absorboitumisen väärällä aallonpituudella, jonka vuoksi tulos voi poiketa odotetusta (Coblentz society s.a). Näytteen uuttamisen jälkeen mitattava heksaaniliuos jäi väriltään hyvin tummaksi, joka mahdollisesti viittaa epäpuhtauksien olemassaoloon näytteessä.

6.2 Niton-XRF

Niton-XRF mittausten tuloksissa oli selkeä ero kiinteiden ja hienonnettujen näytteiden erolla. Kuvan 12 esittämänä kiinteän lattialistan mittaustulokset vastasivat laboratoriosta saatua näytteen lyijypitoisuutta, mutta hienonnettuna lattialistan lyijypitoisuus laski laitteen mittaamana huomattavasti kuvan 13 havainnollistamana. Lattiamaan lyijypitoisuus oli myös kuvassa 14 liian pieni ulkoisen laboratorion mittaustulokseen verrattuna. Tuloksista näkee selkeän eron, miten näytteen hienontaminen voi vaikuttaa laskevasti mittaustuloksiin.

Syynä tähän kiinteän ja hienonnetun näytteen eroon on todennäköisesti liiallinen ilman määrä hienonnetuissa näytteissä. Kumpikaan hienonnetuista näytteistä ei ollut täysin pulverimaista, vaan partikkelikoko oli riittävän iso, että par-

tikkeleiden väliin on voinut jäädä runsaasti ilmaa, jonka vuoksi laitteen lähettämät röntgensäteet ovat voineet hajota pois näytteestä mittauksen aikana, eikä laite pystynyt mittaamaan näytteiden lyijypitoisuutta täydellä tarkkuudella (Williams, ym. 2020, 1146.)

Lattiamaalimurskan vähäinen määrä aiheutti myös todennäköisesti laitteelle hankaluuksia. Yksittäisten mittausten välillä oli kyseisessä näytteessä suuria eroja, joka voi selittyä näytteen sekoituksesta mittausten välillä. Mittauksissa, joiden tulos oli huomattavasti odotettua pienempi, oli todennäköisesti liian pieni kerros maalimurskaa, jonka vuoksi laitteen röntgensäteet ovat läpäisseet näytteen ja mitanneet raskasmetallien pitoisuutta maalimurskakerroksen lisäksi alla olevasta tasosta, joka vaikutti laskevasti lyijypitoisuuteen. (Williams, ym. 2020, 1146.)

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tulosten perusteella Infracal-öljy-vesianalysointilaitteisto ei ole toimiva pikatestausmenetelmä ainakaan opinnäytetyössä käytetyille lattiamassalle. Mahdollisia virhelähteitä mitatussa näytteessä olisi voitu tarkemmin samaa materiaalia sisältävän puhtaan öljyhiilivetyjä sisältämättömän vertailunäytteen avulla. Haitta-aineita sisältävän ja sisältämättömän näytteiden välisiä tuloksia olisi voitu vertailla ja päätellä mittauksesta aiheutuvan virheen voimakkuuden. Infracal-analysointilaitteen soveltuvuutta rakennus- ja purkujätteen pikatestausmenetelmänä yleisesti on vaikea arvioida pelkästään tämän opinnäytetyön perusteella, mutta opinnäytetyössä tehtyjen mittausten perusteella mahdollisiin analyysin virhelähteisiin on kiinnitettävä huomiota luotettavan mittaustuloksen taakamiseksi.

Niton-XRF on tulosten perusteella todennäköisesti toimiva ratkaisu rakennus- ja purkumateriaalien pikatestausmenetelmänä. Kiinteän näytteen mittaamisessa laitteella saatiin toivottuja tuloksia, jotka vastasivat ulkoisen laboratorion mittaamia lyijypitoisuuksia. Hienonnettujen näytteiden epätarkat mittaustulokset

set voidaan selittää näytteiden määrän ja partikkelikoon puutteellisuudella. Kyseisen laitteen soveltuvuutta tähän tarkoitukseen tukee myös aikaisemmat tutkimukset aiheesta.

LÄHTEET

Abbas, AH., Aissa, AS., Mohamed, K., Farad, S. & Messaoud, H. 2022. Solidification/stabilization treatment for organic oil immobilization in Algerian petroleum Drill cuttings: Optimization and Acceptance Tests for Landfilling. *Archives of Environmental Protection* 48, 2. PDF-dokumentti. Saatavissa: [https://journals.pan.pl/Content/123571/PDF/AEP\(10\)95_105.pdf](https://journals.pan.pl/Content/123571/PDF/AEP(10)95_105.pdf) [viitattu 29.3.2024].

Bodor, A., Boundedjoum, N., Feigl, G., Duzs, A., Laczi, K., Szilágyi, Á. & Rákhely, G. 2021. Exploitation of extracellular organic matter from *micrococcus luteus* to enhance ex situ bioremediation of soils polluted with used lubricants. *Journal of hazardous materials* 417. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389421009602> [viitattu 29.3.2024].

Caballero-Gómez, H., White, HK., O'shea, MJ., Repino, R., Howarth, M. & Gieré, R. 2022. Spatial Analysis and Lead-Risk Assessment of Philadelphia, USA. *Geohealth* 6. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdfdirect/10.1029/2021GH000519> [viitattu 2.3.2024].

Coblentz society & Society for applied spectroscopy. s.a. Lecture 3. Problems with FTIR and how to avoid them. Webinaari. Saatavissa: <https://www.perkinelmer.com/fi/library/instrument-problems-that-show-up-in-the-spectrum.html> [viitattu 20.5.2024].

Hogel Hartmann oy s.a. Niton XRF. Analysaattorit materiaalintunnistukseen. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.holgerhartmann.fi/niton-xrf> [viitattu 26.3.2024].

Lehne, M., Mantellato, S., Sanchez ASM. & Caruso, F. 2019. Conservation issues and chemical study of the causes of alteration of a part of the Stave Church in Hopperstad (Norway). *Heritage science* 7, 80. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0322-6> [viitattu 2.3.2024].

Maankäyttö- ja rakennuslaki 752/2023.

Mayo-López, TM., Adams, RH., Domíniguez-Rodríguez, VI. & Guzmán-Osorio, FJ. Organic amendment optimization for treatment of hydrocarbon contaminated soil using the chemicalbiological stabilization process. *African Journal of Biotechnology* 9, 42. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/130304> [viitattu 29.3.2024].

Orgaanisen kemian verkosto. 2005. Mitä on IR-spektroskopia? (Infrared spectroscopy). WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://virtuaali.tkk.fi/fi/orgaanikemia/labraopas/menetelmat/reakseuranta/IR/IR.htm> [viitattu 17.5.2024].

Powell, J., Jain, P., Bigger, A. & Townsend, TG. 2015. Development and Application of a Framework to Examine the Occurrence of Hazardous Components in Discarded Construction and Demolition Debris: Case Study of Asbestos-Containing Material and Lead-Based Paint. *Journal of Hazardous, Toxic, and radioactive Waste* 19, 4. PDF-Dokumentti. Saatavissa: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000266](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000266) [viitattu 23.4.2024].

Reames, G. & Charlton, V. 2013. Lead detection in food, medicinal, and ceremonial items using a portable X-ray fluorescence (XRF) instrument. *J Environ Health* 75, 6. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://web-p-ebscohost-com.ezproxy.xamk.fi/ehost/pdfviewer/pdfviewer?vid=0&sid=2daddb4c-bf91-4ac5-83d0-f303d30d07aa%40redis> [viitattu 2.3.2024].

Soininen, H., Haatanen, N., & Pulkkinen, L. 2023. Metsä, ympäristö ja energia. Soveltavaa tutkimusta ja tuotekehitystä. Vuosijulkaisu 2023. Xamk kehittää 227. Mikkeli: Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/814483/URNISBN9789523445550.pdf?sequence=5&isAllowed=y> [viitattu 26.4.2024].

Soininen, H. & Vuokko, M. 2023. Cityloops – Kiertotaloutta edistämässä kansainvälisesti. Xamk kehittää 221. Mikkeli: Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulu. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/808143/URNISBN9789523445413.pdf?sequence=7&isAllowed=y> [viitattu 26.4.2024].

Spectro scientific s.a. InfraCal 2 ATRP-SP-Oil In Water/Soil Analyzer. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.spectrosci.com/product/infracal-2-atr-sp--oil-in-water-soil-analyzer> [viitattu 26.4.2024].

Valtioneuvoston asetus eräiden jätteiden hyödyntämisestä maarakentamisessa 843/2017.

Valtioneuvoston periaatepäätös YM/2021/17.

Williams, R., Taylor, G. & Orr, C. 2020. PXRf method development for elemental analysis of archeological soil. *Archeometry* 62, 6. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdfdirect/10.1111/arcm.12583> [viitattu 27.4.2024].

Zhu, Y., Lonka, H., Tähtinen, K., Anttonen, M., Isokääntä, P., Knuutila, A., Lahdensivu, J., Mahiout, S., Mäntylä AM., Raimovaara, M., Rantio, T., Santonen, T & Teittinen, T. 2022. Purkumateriaalien kelpoisuus eri käyttökohteisiin turvallisuuden ja terveellisyden näkökulmasta. Valtioneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja 2022:15. Helsinki: Valtioneuvoston kanslia. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-383-253-4> [viitattu 5.5.2024].