

XRF-analys av förorenad mark - undersökning av felkällor och lämplig provbearbetning

XRF-analysis of contaminated soil - a study
of error sources and suitable sample preparation

Johan Kjellin

REFERAT

XRF-analys av förorenad mark – undersökning av felkällor och lämplig provbearbetning

Johan Kjellin, Institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet, Villavägen 16, 75236 Uppsala

Analys med röntgenfluorescensdetektor (XRF) är en snabb och kostnadseffektiv fältmetod för detektion av tungmetaller i mark. Nackdelen är att mätningarna inte är tillförlitliga i alla sammanhang och att detektionsgränsen för många ämnen är förhållandevis hög. Det är sedan tidigare känt att olika former av provbearbetning påverkar mätresultaten.

I detta examensarbete har undersökts hur olika faktorer påverkar mätresultaten vid analys av jordprover med XRF instrument. Faktorerna som undersökts är inverkan av vattenkvot, kornstorlek, propåsar och olika provbearbetningsmetoder. Vid provbearbetningsförsöken skickades prover även in till externt laboratorium för jämförande analys. Metaller som undersökts är bly, zink och koppar.

Vid undersökningen konstaterades att en ökad vattenkvot ger upphov till lägre mätvärden. Vid kännedom om vattenkvot kan halt per torrsubstans med god överensstämmelse uppskattas utifrån mätningar på fuktiga prov. Är precisionskraven stora och vattenkvoten varierande och okänd bör dock proverna torkas innan mätningar görs. Ingen avsevärd skillnad sågs mellan de olika metaller som undersöktes.

Vid undersökningen om provbearbetningens betydelse visade det sig att homogeniseringen av proverna är mycket viktig, inte minst av prover som skickas till laboratorieanalys.

Ökad provbearbetning med torkning och siktning till mindre kornstorlek tenderar att ge högre mätvärden med XRF instrument. Storleksmässigt är mätvärden vid obearbetade prov mest överensstämmande med laboratorieanalys. Mest skiljer sig analys på finsiktade prover i provkopp. Korrelationsmässigt finns i en del fall en tendens till bättre överensstämmelse med mer bearbetade prov. Den största vinsten med ökad bearbetning av prover konstaterades i detta arbete vara att mark med lägre metallkoncentrationer då kan analyseras.

I de fall där halterna av metaller ligger väl inom XRF instrumentets detektionsområde visade det sig att det oftast är tillräckligt att endast homogenisera proverna innan analys görs. I de fall där koncentrationen av metaller är på gränsen till vad XRF instrumentet kan detektera rekommenderas att proverna torkas, eller om nödvändigt torkas, siktas och analyseras i provkopp. Där nivåerna av metaller ligger under detektionsgränsen för XRF instrument trots provbearbetning, eller där andra ämnen till exempel järn stör mätningarna, måste en annan analysmetod väljas.

Nyckelord: XRF, röntgenfluorescens, markundersökning, förorenad mark, tungmetaller, provbearbetning

ABSTRACT

XRF-analysis of contaminated soil – a study of sources of error and suitable sample preparation

Johan Kjellin, Department of Earth Sciences, Uppsala University

X-ray fluorescence (XRF) detection of heavy metals is a cost- and time-effective method for investigation of polluted areas. Compared to laboratory analysis, XRF analysis is limited by high detection limits and uncertainties in some situations. Preparation of samples is known to affect the results of measurements.

The purpose of this thesis is to bring a deeper understanding of how different factors affect the results of XRF-analysis. A large number of measurements have been made with the instruments Niton XLt 700 and Niton Xli 700. Results from measurements of lead, zinc and copper have been analysed.

This study has shown that a greater moisture content will give a lower measured concentration for the same sample. If the moisture content is known, it is possible to make good approximations of concentrations in dry samples. No obvious differences were found between different metals.

Proper homogenisation of samples was found to be one of the most critical issues. It should be noted that laboratories do not usually homogenise samples prior to analysis, so samples sent for laboratory verification should therefore be homogenised before sending.

Sample preparation, including drying, sieving to finer grain-sizes and analysing in a special sample cup was found to increase the measured concentrations and decrease the variation between measurements. The concentrations differed with different sample matrices and with sample preparation. Because of the differences, measurements should always be correlated with laboratory analysis before any conclusions can be made. In situations when metals are well within detection range of the XRF instrument, the only preparation needed is in most cases homogenisation. If metal levels are just at the limit, or just below the detection limit, further preparations of samples should be made. When drying samples makes detection possible, more preparation is usually not worth the effort. If detection limits still are a problem after drying, the samples should be sieved and analysed in sample cups. In situations where concentrations still are below the detection limit when analysing in sample cups, or if the measurements are disturbed for other reasons, another method than XRF-analysis must be used. When XRF analysis is possible, the method is preferable compared to only laboratory analysis. This cost- and time effective method makes a larger number of measurements possible, and gives a more complete overview of a polluted area.

Keywords: XRF, X-ray fluorescence, soil investigation, polluted areas, heavy metals, sample preparation

Handledare:

Connie Boox
Ingenjörsgéolog
Avdelningen Miljö- och Geoteknik
Bjerking AB

Ämnesgranskare:

Roger Herbert
Forskarassistent
Institutionen för Geovetenskaper, *Luft- och Vattenlära*
Uppsala Universitet

Examinator:

Conny Larsson
Universitetslektor i Meteorologi
Institutionen för geovetenskaper, *Luft- och Vattenlära, Meteorologisk information*
Uppsala universitet

Förord

Detta examensarbete utfördes vid Bjerking AB i Uppsala.

Jag vill tacka de som hjälpt mig med arbetet. Särskilt tack till Connie, Anna, Kristina, Andreas och Mats på Bjerking AB som tagit sig tid och intresserat sig för mina undersökningar, lyssnat på mina teorier och kommit med tips. Jag vill också tacka Christina Hjertson för all hjälp med poster och rapportupplägg. Tack även till Therese Karlsson för värdefulla råd och hjälp med granskning av rapporten.

Uppsala juni 2004

Johan Kjellin

1	Inledning.....	1
1.1	Bjerkings behov	1
1.2	Syfte	1
2	Bakgrund	1
2.1	XRF	1
2.1.1	Fysikalisk beskrivning av XRF-processen.....	2
2.1.2	Användningsområden portabla XRF instrument.....	6
2.1.3	Begränsningar och felkällor	6
2.2	Förorenad mark	12
2.2.1	Efterbehandling	14
2.2.2	Tungmetaller	14
3	Material och metoder	20
3.1	XRF instrument.....	20
3.1.1	Detektionsgränser	20
3.1.2	Kalibrering	21
3.2	Prover och provplatser.....	21
3.3	Försöksupplägg	22
3.3.1	Vattenkvot.....	22
3.3.2	Kornstorlek.....	22
3.3.3	Provpåsar.....	22
3.3.4	Provbearbetning.....	23
3.3.5	Batterikapacitet och självkalibrering	24
3.4	Statistik	24
3.4.1	Normalfördelning	24
3.4.2	Hypotestest.....	25
3.4.3	Variansanalys	26
3.4.4	Regressionsanalys.....	26
4	Resultat.....	28
4.1	Vattenkvot.....	28
4.2	Kornstorlek	29
4.3	Provpåsar	31
4.4	Provbearbetning	32
4.5	Batterikapacitet och självkalibrering.....	37
5	Diskussion	39
5.1	Allmänna felkällor	39
5.2	Tolkning av resultaten	40
5.2.1	Vattenkvot.....	40
5.2.2	Kornstorlek.....	40
5.2.3	Provpåsar.....	40
5.2.4	Provbearbetning, XRF analys kontra laboratorieanalys	41
5.2.5	XRF instrumentet	45
6	Slutsats	47
7	Referenser.....	48

Bilaga 1: Påverkan av probbearbetning och kornstorleksfördelning - Typografen

Bilaga 2: Påverkan av probbearbetning - Block 5

1 INLEDNING

1.1 BJERKINGS BEHOV

Företaget Bjerking AB har köpt in ett XRF (X-ray fluorescence) instrument för att kunna göra analyser av tungmetaller i jord. Instrumentet erbjuder ett snabbare, effektivare och mindre kostsamt sätt för jordanalys än att skicka in alla prover till laboratorium. Tanken är att instrumentet ska användas vid förebyggande markundersökningar, samt vid sanering av förorenad mark. Vid dessa undersökningar, i synnerhet vid sanering, är det av intresse med en snabb metod att på plats kunna bestämma tungmetallhalt i jordmassorna eftersom det skulle vara orimligt dyrt att låta saneringsprocessen stå still i väntan på analysresultat. Här är XRF ett bra hjälpmedel då den kan användas i fält och analysen bara tar någon minut att genomföra.

Problemet med XRF är att mätresultatens kvalitet varierar beroende på jordens egenskaper, samt hur man har preparerat provet innan mätningen. Faktorer som påverkar är bland annat kornstorleksfördelning, fukthalt och bearbetning av provet genom homogenisering och siktning. För att kunna genomföra säkrare mätningar är Bjerking AB intresserade av att veta mer om hur ovanstående faktorer påverkar mätresultaten. Bjerking AB vill veta ungefär hur stora felen blir samt åt vilket håll de slår vid fältmätningar. Det är också av intresse att veta vilken minsta bearbetningsgrad av prover man bör ha med hänsyn till önskad kvalitet på resultaten. Detta är av intresse även vid mätningar som ej är i fält, eftersom bearbetning av prover är en tidskrävande och därmed kostsam process.

1.2 SYFTE

Syftet med detta arbete är att utreda hur olika faktorer påverkar resultaten vid mätning med XRF. De faktorer som undersöks är vattenkvot, kornstorlek, provpåsar samt provbearbetning. Denna undersökning ska resultera i att man vid XRF mätningar kan välja lämplig provbearbetningsmetod samt bilda sig en uppfattning om kvalitén på mätresultaten utifrån den metod man valt att använda.

2 BAKGRUND

2.1 XRF

Analys med XRF är en icke destruerande metod som bygger på röntgenfluorescens. Vid en och samma mätning kan ett stort antal ämnen bestämmas både kvantitativt och kvalitativt.

Användningen av röntgenfluorescens för analys är en gammal metod med rötter i 1900-talets början (Piorek, 1997). Metoden har sedan dess genomgått många förbättringar. Ett viktigt framsteg var när man för 35 år sedan började kunna ta med portabla instrument i fält. Mätningar direkt på plats är på många sätt att föredra framför laboratorieanalyser, inte minst av ekonomiska skäl. Därefter har sedan de portabla instrumenten blivit lättare och smidigare att bära med sig. Detektionstekniken har också utvecklats till att ge exaktare mätningar. Grundprincipen för stationära och portabla XRF instrument är densamma, och beskrivs nedan. Användningsområden och felkällor skiljer sig dock åt

och här kommer endast de portabla apparaterna, så kallade field portable (FPXRF), att beröras.

2.1.1 Fysikalisk beskrivning av XRF-processen

Röntgenfluorescens

Röntgenstrålningsmetoder (XRF) utnyttjar faktumet att atomer fluorescerar med specifika energier då de exciteras av röntgenstrålning (Kalnicky & Singhvi, 2001). Detektion av fluorescensfotonerna gör att man kan identifiera många olika ämnen både kvalitativt och kvantitativt. Mekanismen bakom röntgenfluorescens illustreras av figur 1.

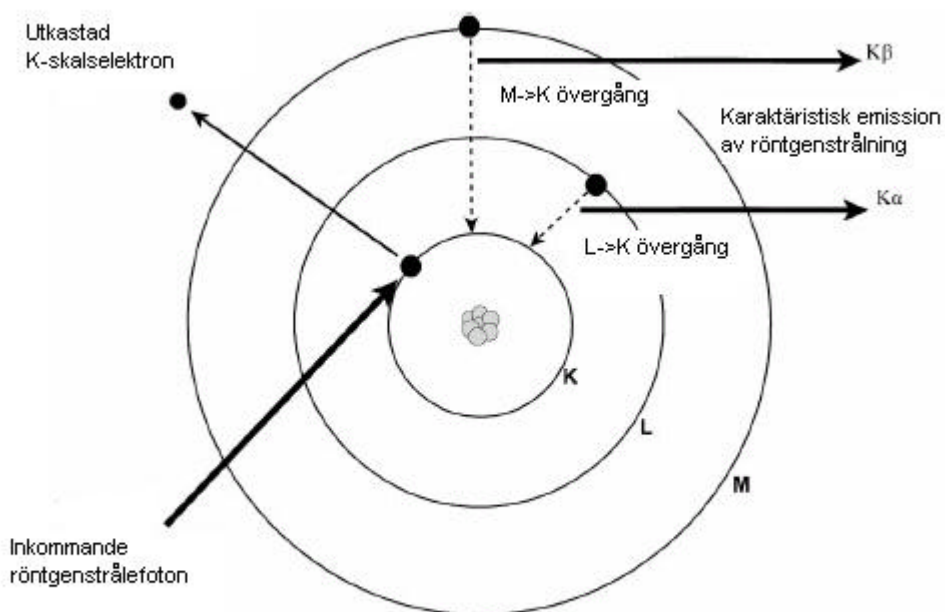


Fig. 1 Beskrivning av fluorescensprocessen då en atom utsätts för röntgenstrålning (Kalnicky & Singhvi, 2001).

Fluorescensprocessen kan lite förenklat förklaras enligt följande. En elektron kan kastas ut från en atoms inre skal då atomen träffas av röntgenstrålning, eller av annan anledning höjer sin energinivå (Skoog et al, 1998). Detta lämnar en ledig elektronplats i det inre skalet. En elektron från ett yttre skal kommer då att falla in till det inre skalet, vilket frigör energi. Ett sätt för atomen att bli av med överskottsenergin och återgå till ett lägre energitillstånd är att avge en foton med energi i röntgenstrålningsregionen av det elektromagnetiska spektrumet. Fotonens energi motsvarar energiskillnaden mellan de två skalerna (Kalnicky & Singhvi, 2001). Röntgenstrålarna som avges är karakteristiska för varje ämne, vilket medför att man kvalitativt kan identifiera olika ämnen. Eftersom endast elektroner nära kärnan deltar i fluorescensprocessen påverkas inte röntgenstrålningens energi nämnvärt av vilket kemiskt tillstånd atomen befinner sig i (Skoog et al, 1998). Antalet utsända fotoner per tidsenhet är proportionellt mot antalet atomer av respektive ämne, och XRF är därför även en kvantitativ analysmetod.

Om utkastade elektronen var en K-skalselektron benämns emissionen K-röntgenstråle och motsvarande för elektroner i L och M skalerna (Kalnicky & Singhvi, 2001). Spektrallinjer från röntgenstrålarna delas in i serier (K, L, M), där alla linjerna i en serie kommer av elektronövergångar från olika nivåer till ett och samma skal. En övergång från skalet närmast utanför betecknas α , från två skal utanför β och så vidare. Till exempel betecknas en övergång från M-skalet till L-skalet som $L\alpha$. De olika övergångarna innebär olika energisänkningar för atomerna. En del ämnen fluorescerar med energier som ligger nära varandra. Man väljer då att studera de elektronövergångar som ger den bästa separationen mellan de olika ämnena. Se tabell 1 för information om ämnens olika övergångsenergi.

Tab. 1 Energier i kiloelektronvolt vid olika elektronövergångar för de vanligaste tungmetallerna i förorenad mark (internetkälla, Niton periodic table, 2004-05-28).

Ämne	Elektronövergång			
	Ka	Kb	La	Lb
V	4,95	5,43		
Cr	5,41	5,95		
Mn	5,90	6,49		
Fe	6,40	7,06		
Co	6,93	7,65		
Ni	7,48	8,26		
Cu	8,05	8,90		
Zn	8,64	9,57	1,01	1,03
As	10,54	11,73	1,28	1,32
Cd	23,17	26,09	3,13	3,66
Hg	70,82	80,26	9,99	11,82
Pb	74,96	84,92	10,55	12,61

Spektrum från XRF-mätning kan se ut som i figur 2. En topps läge längs x-axeln beror på vilken våglängd/energinivå elektronövergången har, och används till att definiera vilket ämne det är (Skoog et al, 1998). Höjden på en topp motsvarar hur intensiv, ofta förekommande, den övergången är, och används till kvantitativ analys.

Elektronövergångarna är egentligen inte lika okomplicerade som i den förenklade atommodell som ovan beskrivits. En atoms energi beror på olika kvanttal och elektroners spinn (Hawthorne, 1988). Elektronövergångar mellan samma skal kommer därför att kunna skilja lite i energi. Dessa skillnader är dock försumbara i förhållande till detektorns upplösningsförmåga vid användning av FPXRF.

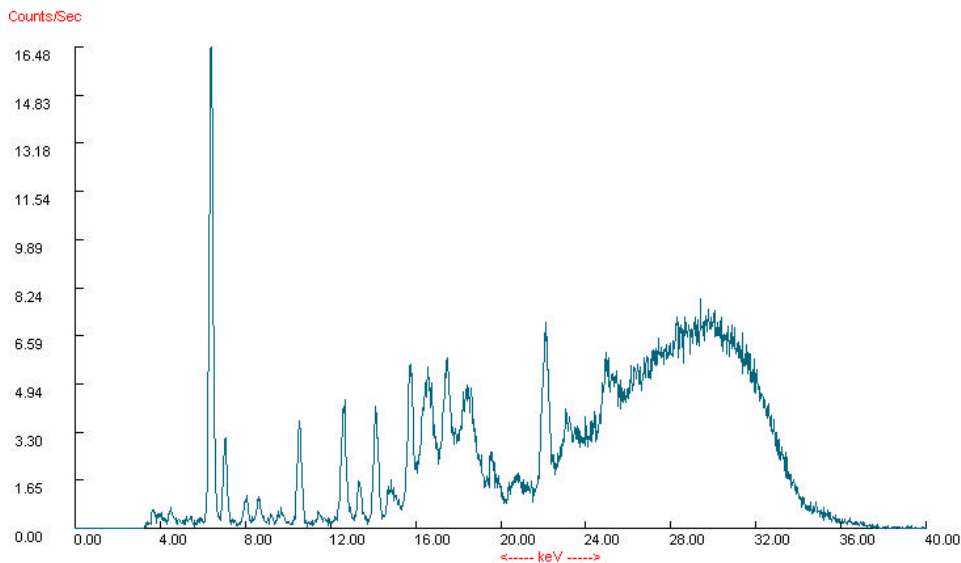


Fig. 2 Spektrum från analys med XRF instrument, Niton Xlt 700. Intensitet (antal per sekund) längs y-axeln och energinivå (kiloelektronvolt) längs x-axeln.

Strålningskällor

Som strålningskälla används antingen röntgenrör eller radioaktivt material. Röntgenrör består av ett rör med en anod och en katod varemellan elektroner accelereras (Skoog et al, 1998). Framför anoden finns en platta av metall som elektronerna träffar varvid röntgenstrålar avges. Bara omkring en procent av den elektriska energin som åtgår vid accelerationen blir till strålning, resten blir värme. Små och smidiga röntgenrör har utvecklats på senare år vilket har gjort dem lättare att använda i fält.

Radioaktiva isotoper har varit den vanligaste strålningskällan i portabla instrument på grund av behändig storlek, låg vikt och lätt förutsägbar röntgenstrålning. Exempel på källor är $^{55}_{26}\text{Fe}$ och $^{109}_{48}\text{Cd}$. En del radioaktiva källor ger ett brett spektrum av strålning andra bara ett linjespektrum. Många instrument har mer än en strålningskälla för att effektivt kunna excitera många olika ämnen. De radioaktiva strålningskällorna har en viss halveringstid och måste efter en tid bytas ut då de inte ger tillräcklig effekt längre.

Detektionsteknik

En röntgenstråledetektor omvandlar energin i röntgenstrålefotonerna till spänningspulser (Kalnicky & Singhvi, 2001). Dessa räknas sedan av en multikanalsanalysator. Ett flertal olika typer av detektorer finns, men mest förekommande vid fältinstrument är halvledardetektor. Det är också den detektortypen som har högst upplösningförmåga.

XRF-instrument kan delas upp i två huvudgrupper (Piorek, 1997). De som använder våglängd för att separera ämnen, våglängdsdispersiv (WDXRF) och de som använder energimängd, energidispersiv (EDXRF).

I WDXRF låter man röntgenstrålarna från provet gå in i ett kristallglas, vilket sprider dem i olika riktningar beroende på deras våglängd. Genom att placera röntgendetektorer vid olika vinklar kan man sedan mäta intensiteten vid olika våglängder, och därigenom

få både kvalitativ och kvantitativ information om ämnena i provet. Se figur 3 för illustration av våglängdsseparering.

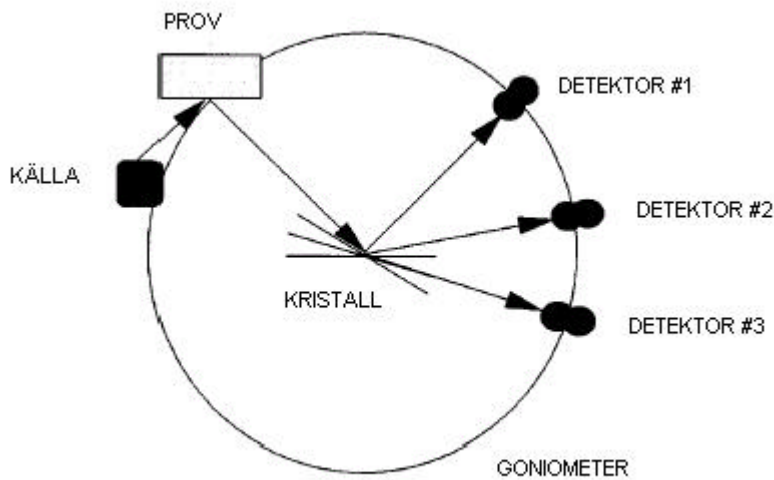


Fig. 3 Detektionsteknik för våglängdsseparerande instrument.

I EDXRF utnyttjar man att ljus även kan beskrivas som flöde av kvanta med olika energier. Röntgenstrålar från provet adsorberas av en detektor som genererar en elektrisk signal proportionell mot energin i det adsorberade kvantat (figur 4). Förmågan att särskilja olika ämnen är inte riktigt lika bra som vid våglängdsseparation. Spänningspulser som alstras av röntgenfotoner med samma energi kommer inte att vara identiska (Skoog et al, 1998). Variationen beror på att alstringen av pulserna är en slumpartad process. Pulsernas spänningar kommer att vara fördelade enligt Gauss fördelningen runt ett medelvärde. Spridningen beror på vilken detektor som används. Halvledande detektorer ger minst spridning. Energisepareringstekniken medför dock ett betydligt smidigare instrument. Instrument som använder våglängd har alltid kraftfulla röntgenrör som strålningskälla, eftersom mycket energi går förlorad då en röntgenstråle parallelliseras och delas upp i sina olika våglängder. EDXRF instrument behöver ej lika kraftig strålkälla. De kan dessutom byggas kompaktare eftersom tekniken endast behöver mycket små avstånd mellan strålningskälla, prov och detektor.

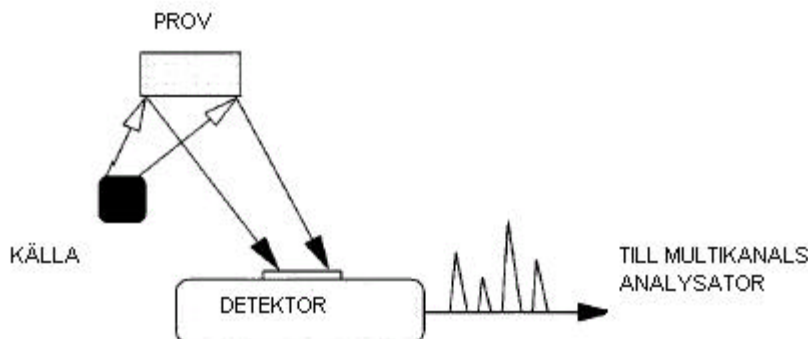


Fig. 4 Detektion med energiseparerande detektor.

Det finns även en tredje form av detektionsteknik, ickedispersiv detektion (NDXRF). Denna teknik, som idag inte används så mycket, använder filter för att sortera bort våglängder under och över den man är intresserad av, innan röntgenstrålarna går in i själva detektorn. Detta medför att man ej kan genomföra analys för mer än ett ämne i taget, och det blir följaktligen en tidskrävande process om flera ämnen ska analyseras (Piorek, 1997).

2.1.2 Användningsområden portabla XRF instrument

FPXRF kan användas för analys av metaller i många olika sammanhang. Nedan presenteras några av de vanligaste applikationerna.

Identifiering av material

Identifiering av legeringar och stålmaterial är det största användningsområdet (Piorek, 1997). Till exempel kopparlegeringar, rostfritt stål, aluminium och titaniumlegeringar kan identifieras mycket snabbt med XRF. Mätnoggrannheten rör sig här i området 0.01-0.5% från det sanna värdet, beroende på apparat och typ av material.

Jordanalys av ickeorganiska föroreningar

Mätning av metallförekomst i jord såsom bly, koppar, arsenik, nickel, krom och kadmium är en applikation för FPXRF. Korrelationen mellan XRF fältmätningar och laboratoriemätningar, till exempel atomspektrometri, har i de flesta fall visat sig vara god. Korrelationskoefficienten har ofta varit 0.9 eller högre.

Analys av metallpartiklar i luft

Genom kontroll av filter med tunna membran som luft passerat igenom, kan man få en uppfattning om vilka föroreningar som finns i luften. XRF analys av filtren påvisar förekomst av metaller, och mätningar kan genomföras med filtret på plats. Detektionsgränsen är här i storleksordningen $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ luft.

Blyfärganalys

Tidigare användes blybaserad färg, vilket det finns rester av fortfarande idag. Här används XRF för att hitta rester av detta bly som annars kan komma till skada för djur och människor.

Träimpregneringsanalys

Vid träimpregnering för bättre beständighet har tungmetaller använts. Så kallad CCA-analys (krom, koppar och arsenik) kan då göras med XRF för att kontrollera förekomst av tungmetaller i virket (Boox, muntligt 2004).

2.1.3 Begränsningar och felkällor

Beroende på i vilket sammanhang XRF används kommer begränsningarna att vara olika. Här kommer endast felkällor och begränsningar i samband med jordanalys att tas upp.

Vad det gäller XRF:s tillförlitlighet vid fältmätningar är det många faktorer som spelar in. 1991 gjordes en stor studie i USA där 3700 jordprover analyserades med ett portabelt XRF instrument (Piorek, 1997). Man fann här att XRF-mätningarna gav ett relativt fel på runt 8 %. En annan slutsats var att precisionen i bestämningen av blyförekomsten i områden berodde mer på antalet prover som togs än på precisionen i de enskilda mätningarna. Med andra ord, att höja den analytiska kvalitén på enskilda mätningar kan ha förhållandevis liten effekt på det totala felet. Däremot kan en ökning av antalet mätningar väsentligt reducera det totala felet.

XRF instrument är inte lämpade för detektion av lätta ämnen med atomnummer 8 (syre) eller lägre (Skoog et al, 1998). Många instrument kan endast detektera element betydligt tyngre än så. Denna skillnad i detekterbarhet mellan tunga och lätta element beror på att det finns en komplementär process till fluorescens, Auger processen, som dominerar vid lättare ämnen (Banwell & McCash, 1994). I Augerprocessen avges ingen röntgenstrålning. Den energi som frigges då en elektron faller till ett inre skal avges här istället som kinetisk energi. Detta sker genom att en elektron i ett yttre skal skickas ut från elementet. Orsaken till att fluorescensprocessen är vanligare i tyngre element är att elektronerna nära kärnan är hårdare bundna, på grund av den högt laddade kärnan, än i lättare element. De yttre elektronerna har dock ungefär samma bindningsenergi eftersom de avskärmas från kärnan av de inre orbitalerna. Då en elektron från ett inre skal faller ner kommer alltså mer energi att frigges från ett tungt element än ett lätt element. Augerprocessen är ineffektiv då större energimängder ska avges och därför kommer fluorescensprocessen att dominera mer desto tyngre ämnet är och vice versa.

Faktorer som påverkar mätresultaten är bland annat detektionsgräns, detektorns upplösning/förmåga att särskilja ämnen, provmatriseffekter, kalibreringsteknik, provets morfologi (partikelstorlek, homogenitet et cetera) och handhavande av instrumentet vid mätning (Kalnicky & Singhvi, 2001).

Provtagningsstrategi

Det finns två huvudalternativ av provtagning när det gäller FPXRF, *on site* eller *off site* (Kalnicky & Singhvi, 2001). Mätningar *on site* innebär att mätning sker direkt på plats i det förorenade området. Analyser utförs då med instrumentet direkt mot marken eller mot jord placerat i provpåse. Detta ger en möjlighet att snabbt få ett stort antal mätpunkter i ett område, och snabba beslut kan tas direkt i fält. Mätningar *off site* innebär att prov tas från provplatsen för att prepareras och mätas på annan plats. Detta förfarande är betydligt mer tid och arbetskrävande, men i gengäld så ökar mätnoggrannheten väsentligt med en ökad prepareringsgrad. Vilken grad av preparering som görs vid en undersökning bör grunda sig på en utredning om vilken datakvalitet som krävs och vilken kostnad man är beredd att lägga ned.

För att kunna klassificera ett område är det viktigt att prover som tas är representativa i tid och rum. Representativiteten vid en provtagning påverkas av variationer i geologi och föroreningshalt, variationer i provtagning, provprepareringsmetod och variationer i själva analysen.

Detektionsgräns

Detektionsgränsen (DG) beror på instrumentet, konfidensintervall, vilket ämne som ska detekteras och på provmatrisen (Kalnicky & Singhvi, 2001). Tyngre ämnen är lättare att detektera. En högre bakgrundsintensitet från provmatrisen försvårar detektionen. Detektionsgränsen är även beroende av mättiden, där en längre mättid ger en lägre detektionsgräns.

Det finns ett flertal olika metoder att bestämma detektionsgränsen i ett provtagningssammanhang. Ett sätt är att göra ett flertal mätningar på ett prov där analythalten ligger nära den förväntade detektionsgränsen. DG beräknas genom att standardavvikelsen av mätningarna multipliceras med en faktor tre (ekvation 1).

$$DG = 3s \quad (1)$$

s = standardavvikelsen

Denna metod är bra såtillvida att den är enkel och dessutom realistisk då den tar hänsyn till alla parametrarna inklusive tid och provhanteringsfel.

Tabell 2 visar några olika metallers detektionsgränser beroende av analystiden. DG är beräknad med ekvation 1 med tolv upprepningar per uppställning. Tre olika radioaktiva strålningskällor användes, och detektorn var av halvledartyp. Liknande resultat kan fås med andra XRF instrument.

Tab. 2 Detektionsgränser (mg/kg) beroende av analystiden. Uppmätt med tre olika radioaktiva strålningskällor och en detektor av halvledartyp. ^a CrLO och CrHI är relaterade till mätning av Cr (Kalnicky & Singhvi, 2001).

Ämne	Mättid (s)	30	60	120	240	480
Mn	1217	757	756	248	313	225
CrLO ^a	465	252	173	151	117	53
CrHI ^a	817	516	562	348	137	188
Co	705	567	555	406	252	274
Ni	211	140	121	73	84	49
Cu	187	148	83	69	32	17
Zn	160	120	46	42	45	32
As	94	42	52	30	36	17
Hg	95	92	77	56	23	17
Pb	61	41	42	22	12	11
Cd	319	242	105	88	93	46

Mätvärden under detektionsgränsen utgör ett problem vid undersökningar. Det finns ett flertal alternativ att behandla dessa värden (Kalnicky & Singhvi, 2001): (1) Alla datapunkter används om det inte är tydligt att de utgör anomalier. (2) Om ett stort antal värden är under DG används laboratorieanalys för att verifiera dem. (3) Om värden under DG endast utgör en liten del görs statistiska analyser för att kontrollera deras inverkan, utifrån detta ersätts värdena med antingen 0, halva DG eller DG.

Detektorers begränsade upplösningsförmåga

Som redan nämnts under detektionsteknik så har de detektorer som används vid FPXRF en begränsad upplösningsförmåga (Kalnicky & Singhvi, 2001). Inte ens vid användning av halvledardetektor kommer man att kunna särskilja ämnen under alla omständigheter.

En avancerad halvledardetektor har en upplösning på 170 eV för 5.895 keV $K\alpha$ linjen för mangan (Piorek, 1997).

En del ämnen har röntgenlinjer som ligger nära varandra, se tabell 1 (internetkälla, *Method 6200*, 2004-05-20). Problem uppstår om energiskillnaden mellan topparna är mindre än upplösningen på detektorn. Spektrumet kommer då att överlappa varandra och detektorn kan inte särskilja ämnena. Det vanligaste överlappningsproblemet uppstår mellan ämne Z-1 $K\beta$ -linje och ämne Z $K\alpha$ -linje, där Z är ämnets atomnummer.

Intensitetsförhållandet mellan $K\alpha$ och $K\beta$ för ett ämne är omkring 7:1, vilket innebär att ämne Z-1 måste finnas i höga koncentrationer för att störa ämne Z. Till exempel kan stora mängder av vanadin störa mätningen av krom då vanadins $K\beta$ topp överlappar kroms $K\alpha$ topp. Instrumentet kan då uppge förekomst av krom trots att inget krom finns. På samma sätt kan höga halter av järn störa mätningen av kobolt. Höga järnhalter är vanligt i jordar och därför ett återkommande problem. Vid höga järnhalter, mer än några procent, bör man vara vaksam och kontrollera spektrumet efter eventuella överlapp. Alla aktuella metaller med energitoppar i närheten av järns $K\alpha$ och $K\beta$ toppar bör då kontrolleras, inklusive vanadin, krom, mangan, kobolt, nickel och koppar.

Andra problem kan komma från överlappningar mellan K/L, K/M eller L/M linjer, dock inte lika vanligt. Exempel på dessa är As $K\alpha$ / Pb $L\alpha$ och S $K\alpha$ / Pb $M\alpha$. I fallet med bly och arsenik kan bly även mätas från $L\beta$ och arsenik från antingen $K\alpha$ eller $K\beta$. På så sätt kan man komma ifrån överlappningen. Om As $K\beta$ används kommer dock precisionen att minska med två till fem gånger på grund av den linjens lägre intensitet. Om As $K\alpha$ linjen används vid närvaro av Pb kan man matematiskt dra ifrån Pb överlappningen. En sådan korrektion ger dock bara bra precision vid Pb:As halter mindre än 10:1, vid högre förekomst av bly riskerar man att förekomst av arsenik missas.

Vid osäkerheter, till exempel då höga halter av järn finns, bör man göra kompletterande analyser med någon annan metod än XRF innan man drar några slutsatser.

Matrispåverkan

Fysisk matrispåverkan kommer av variationer i provets morfologi (Kalnicky & Singhvi, 2001). Partikelstorlek, likformighet, homogenitet och provytans beskaffenhet är faktorer som kan påverka resultaten. Till exempel kan det vara så att analyten förekommer i form av mycket små partiklar, och då kommer den uppmätta koncentrationen att vara beroende av hur de små partiklarna är fördelade i provet. Ett sätt att reducera den här typen av fel är att mortla och sikta alla prover till en likformig partikelstorlek (internetkälla, *Method 6200*, 2004-05-20). Genom detta kan man minska partikelstorlekens inverkan på variationen från prov till prov. Homogeniteten i prov är mycket viktig. Före analys bör provet blandas och homogeniseras så väl som möjligt. Erfarenheter från fält visar att heterogenitet i prov vanligen är den faktor som har störst inverkan på överensstämmelse mellan FPXRF analys och jämförande laboratorieanalys.

Kemisk matrispåverkan beror på störningar från andra element än analyten i provet. Röntgenstrålningen från fluorescensprocessen kommer inte bara från atomer i ytskiktet, utan även från atomer en bit ned i provet (Skoog et al, 1998). Detta innebär att röntgenstrålarna på vägen till detektorn genom provet kan utsättas för påverkan, såsom

absorption och spridning. Absorption av röntgenstrålar från analyten kan ge antingen för låga eller för höga resultat beroende på vilken matris instrumentet är kalibrerat för. En provmatris med större absorptionsförmåga än vad som kalibrerats för ger mätresultat lägre än de verkliga och vice versa. Genom rätt kalibrering kan man dock i många fall reducera adsorptionspåverkan väsentligt. Ett exempel på absorptionsfenomen är att järn tenderar att adsorbera koppars röntgenstrålar, vilket reducerar den intensitet av koppar som detektorn mäter. En annan form av kemisk matrispåverkan är förhöjning av mätvärdena på grund av sekundär excitation. Detta inträffar när fluorescensröntgenstrålar från ett ämne exciterar ett annat ämne i provet. En form av förhöjningsfenomen är att mätvärden av krom förhöjs på bekostnad av järn, då krom adsorberar röntgenfluorescens från järn.

Vattenkvot

Vattenkvoten i provet påverkar resultaten, där en högre vattenkvot tenderar att ge lägre mätvärden (Kalnicky & Singhvi, 2001). Vattnet ökar vikten i provet och ger upphov till en lägre uppmätt analytkoncentration per kilo än om provet vore torrt. Vattenkvoten påverkar främst ämnen med låga energilinjer (mindre än 5keV). För ämnen med höga energilinjer, till exempel bly, är påverkan enligt denna källa försumbar. Till viss del kan vattnets utspädande effekt uppvägas av en reducerad matrispåverkan, då vatten ersätter partiklar med högre atomnummer och därmed större absorberande förmåga. Vattenkvotens påverkan är således beroende av både analytens energilinjer och provmatrias sammansättning. Generellt brukar felet vara litet då vattenkvoten ligger mellan 5 och 20 %, men kan vara en stor felkälla om jorden är mättad med vatten. Jordprover bör torkas om vattenkvoten överstiger 20 %.

Placering av provet vid mätning

Det är viktigt hur provet placeras i förhållande till instrumentet, eftersom röntgenstrålningens intensitet minskar med avståndet från strålningskällan (Kalnicky & Singhvi, 2001). Alla mätningar måste utföras på samma avstånd från strålningskällan för att få jämförbara resultat. Vid mätningar måste sondytan vara parallell mot provytan, som ska vara plan. Idealet är att skapa maximal kontakt mellan sonden och en kompakterad, plan jordyta.

Temperatur

Temperaturförändringar i den yttre miljön kan påverka instrumentets elektronik (internetkälla, *Method 6200*, 2004-05-20). De flesta FPXRF instrumenten kompenserar automatiskt för detta, andra instrument måste kontrolleras med jämna mellanrum vid temperaturskiftningar.

Röntgenstrålningens penetreringsdjup

Penetreringsdjupet för röntgenstrålningen är ungefär 2-5mm (Kalnicky & Singhvi, 2001) Detta innebär att en tunn ickekontaminerad yta vid in situ mätningar kan dölja förorenad jord. Det innebär också att provet vid ex situ mätningar måste ha en viss tjocklek (minst 5mm) för att ge korrekt mätresultat.

Påverkan av provbehållare

Materialval och materialtjocklek mellan provet och sonden påverkar absorptionen av lätta ämnens röntgenlinjer, vilket påverkar mätresultaten (Kalnicky & Singhvi, 2001). Vid mätning i provkoppar bör Mylar- eller polypropylen röntgenstrålefilm användas, som har försumbar påverkan vid mätning av de flesta ämnen. Om mätning sker genom plastpåsar bör instrumentet ha kalibrerats för denna typ av plastmaterial.

Kalibreringstekniker vid jordprovtagning

Kalibreringstekniken varierar för olika FPXRF instrument. Generellt kan man säga att det finns tre olika typer av metoder (internetkälla, *method 6200*, 2004-05-20). Empirisk kalibrering, Compton normalisering och FP (fundamental parameter) kalibrering.

Empirisk kalibrering är kanske den mest exakta metoden eftersom man här kompenserar för lokala provmatriseffekter, men det är även den mest kostsamma metoden.

Kalibreringen kan förenklat beskrivas så här. Man tar ett antal jordprov med motsvarande sammansättning som i det område man ska utföra mätningar i. Jordproven ska så väl som möjligt avspegla området med avseende på kornstorleksfördelning, mineralsammansättning och föroreningar. Proven tillverkas antingen med känd föroreningshalt eller så kör man någon lämplig laboratorieanalysmetod på proven för att exakt identifiera halterna. FPXRF-analys körs först på prover med renodlade föroreningar för att få ett spektrum för varje element, vilket programmeras in i instrumentets mjukvara. Därefter körs jämförande FPXRF-analys på proven från det aktuella området. Med regressionsanalys anpassar man sedan XRF-resultaten att stämma överens med de kontrollerade värdena, och kompenserar så tillvida för påverkan av den aktuella provmatrisen.

Compton normalisering innebär att man kompenserar för densitetsskillnader i provmatriser med hjälp av intensitetsjämförelse mellan Comptontoppen och Raleightoppen. När energirika röntgenfotoner kolliderar med löst bundna elektroner innebär detta en förändring av våglängden hos den inkommande fotonen, så kallad Compton effekt (Jönsson, 2002). För att förklara fenomenet får man använda sig strålningens partikelegenskap. Vid kollisionen mellan fotonen och elektronen ska både energin och rörelsemängden bevaras. Den träffade elektronen kommer att få en ökad rörelseenergi och fotonen en motsvarande minskad energi, i form av längre våglängd. Vid vetskap om energi eller våglängd på röntgenkällans strålning kan man alltså förutsäga vid vilken energinivå eller våglängd Compton toppen kommer att infalla. Comptonstrålningens intensitet är direkt proportionell mot provets densitet (internetkälla, *method 6200*, 2004-05-20). Lättare ämnen ger mer comptonspredning än tyngre ämnen. Rayleighspredning kommer från molekyler eller aggregat som har betydligt mindre dimensioner än den inkommande strålningens våglängd (Skoog et al, 1998). Vid Rayleighspredning går ingen energi förlorad. Kollisionen mellan en foton och en molekyl kallas därför elastisk. Rayleighspredning har därför exakt samma våglängd som den inkommande strålningen, och man kan genom vetskap om den våglängden identifiera Raleightoppen. Intensiteten på Compton och Rayleigh topparna är båda beroende av provets komposition. Förhållandet mellan Compton toppen och Rayleigh toppen är en funktion av provets densitet och absorptionsförmåga, och jämförelse av dessa kan därför användas till att kompensera för matrispåverkan. Denna form av kalibrering är mycket praktisk, då den på de flesta instrument sker automatiskt. Nackdelen är att metoden inte är tillförlitlig då analytens halt överstiger några procent.

FP kalibrering kan genomföras på flera olika sätt. Kalibreringen genomförs som regel av tillverkaren av instrumentet (internetkälla, *Method 6200*, 2004-05-20). I korthet kan metoden förklaras som att man teoretiskt beräknar hur andra ämnen än analyten i provet påverkar mätresultatet (Kalnicky & Singhvi, 2001). Så kallade alfa koefficientmodeller tas fram för olika tänkbara provtyper. Om man sedan vet den exakta sammansättningen i ett prov krävs ingen ny kalibrering, utan kalibreringen sker genom matematisk beräkning. En nackdel är att man sällan känner sammansättningen till 100 % i ett prov, och FP kalibrering blir då inte exakt. Vissa instrument använder sig av jämförelse Compton toppen/Rayleigh toppen för att få fram provmatrisen genomsnittliga atomnummer, varefter FP kalibrering görs. Alla aspekter från en provmatris kommer dock inte med genom denna jämförelse. När sedan instrumentet används måste man innan mätningens start och sedan med jämna mellanrum kontrollera att mätvärdena stämmer med några prover med känd halt, och eventuellt anpassa kalibreringskurvans lutning och skärningspunkt (internetkälla, *Method 2004*, 2004-05-20).

2.2 FÖRORENAD MARK

Val av tillvägagångssätt vid XRF undersökning av förorenad mark kräver, förutom kunskap om XRF instrumentet, en allmän insikt i problematiken med förorenad mark samt kunskap om tungmetallers egenskaper. Här ges en kortfattad beskrivning av tillvägagångssätt vid undersökning och efterbehandling av förorenad mark, samt en beskrivning av egenskaper hos de tungmetaller man vanligen undersöker med XRF.

Ett förorenat område definieras enligt naturvårdsverket som ett område, en deponi, mark, grundvatten eller sediment som är förorenat och vars föroreningshalt påtagligt överskrider lokal/regional bakgrundshalt (Naturvårdsverket, 1997a). En förorening är ett ämne som direkt eller indirekt kan härröras från mänsklig aktivitet och medför risker för människans hälsa eller för ekosystem och vattentillgångar.

Vid undersökning av förorenad mark är det av intresse att ta reda på markens historia (Svenska Geotekniska Föreningen, 2001). Kännedom om vilka verksamheter som bedrivits på en plats kan ge en god ledtråd till vilka föroreningar man bör leta efter. Tabell 3 beskriver från vilka verksamheter tungmetallföroreningar kan spridas och vilka andra ämnen som kan finnas i anslutning till dessa. Det förekommer även att förorenade massor utifrån använts som fyllning i för övrigt rena områden (Boox, muntligt 2004). Olika analysmetoder lämpar sig i olika sammanhang (Svenska Geotekniska Föreningen, 2001). En del analyser kan utföras i fält och en del utförs i laboratorium. Ofta görs kompletterande laboratorieanalyser i syfte att bekräfta de analyser som gjorts i fält. Man skiljer mellan totalmetoder, där alla förekommande former av metaller mäts, och analysmetoder där endast vissa former av metaller extraheras och analyseras. XRF är en totalmetod medan man vid laboriemetoder vanligen extraherar de metallformer som ej är så hårt bundna i jorden. Hur mycket som extraheras varierar mellan olika metaller och provmatriser (Olsson, muntligt 2004). Vid till exempel krom extraheras ofta bara omkring hälften av den totala mängden. Tabell 4 beskriver vilka analysmetoder som är lämpliga för att detektera metallföroreningar i fält och i laboratorium.

Tab. 3 Sammanställning av vilka verksamheter tungmetallföroreningar kan spridas från och vilka andra ämnen som kan finnas i anslutning till dessa (Svenska Geotekniska Föreningen, 2001).

Typ av verksamhet	Typ av förorening
Bensinstationer	Olja, aromater, tillsatsmedel (bl a bly)
Färgindustri	Metaller, metallorganiska föreningar klorerade och icke klorerade lösningsmedel, ftalater, organiska fosforföreningar, fenoler
Fotografisk industri	Metaller, kväveföreningar
Garverier	Tungmetaller inklusive arsenik, klorerade och icke klorerade lösningsmedel, klorfenoler, bekämpningsmedel
Gjuterier	Tungmetaller, fenoler
Grafiska industrier	Tungmetaller, klorerade och icke klorerade lösningsmedel
Gruvor och upplag	Metaller, cyanider, aromater och olja
Lagercentraler (lantbruk)	Olja, bekämpningsmedel (kvicksilver och organiska)
Massa och pappersindustri	Kvicksilver, metaller, organiska klorföroreningar, PCB
Metallindustri	Metaller, fluorider, cyanider, fluorider, aromater, klorerade och icke klorerade lösningsmedel, fenoler, PAH, PCB och olja
Skjutbanor	Tungmetaller
Skrotanläggningar	Olja, PAH, tungmetaller, PCB, glykol, batterisyra, bensin, diesel, klorerade lösningsmedel
Träindustri	Metaller inklusive kvicksilver, klorerade och icke klorerade lösningsmedel, aromater, fenoler, olja, karbamid, formaldehyd, pentaklorfenol, fluorider, oxinkoppar, azoler, acetater, lösningsmedel, lim och färgrester
Träimpregneringsanläggningar	Tungmetaller inklusive arsenik (saltimpregnering), kreosot och fenoler kreosotimpregnering, klorfenoler (impregnering med så kallat KP-salt)
Verkstadsindustrier	Olja, PAH, klorerade och icke klorerade lösningsmedel, tungmetaller
Ytbehandling av metaller	Metaller, cyanider, fluorider, aromater, klorerade lösningsmedel, fenoler, PAH, PCB och olja

Tab. 4 Analysmetoder för tungmetaller i fält och i laboratorium (Svenska Geotekniska Föreningen, 2001).

MS = Massspektrometri, AAS = atomabsorptionsspektrometri, ICP = induktiv kopplad plasma,

AES = optisk emissionsspektrometri

Fält analyser	XRF ämnesspecifik bestämning av flera metaller Immuno assay halvkvantitativ ämnesspecifik bestämning av kadmium och kvicksilver
Screeninganalyser på laboratorium	Biologiska screeningmetoder: PBS potentiellt bioackumulerbara substanser Microtox mäter toxicitet för speciell bakterie i ett vatten Algtest för yt- och grundvatten, mäter toxicitet genom hämrad tillväxt för algen Musseltest reproduktionstest för yt- och grundvatten
Laboratorieanalyser	AAS* med flamma enstaka metaller med höga halter AAS med grafitugn enstaka metaller med låga halter ICP-AES* samtidig bestämning av flera metaller med högre halter ICP-MS samtidig bestämning av flera metaller med låga halter

Miljötekniska markundersökningar görs ofta i syfte att utreda om en föroreningssituation har orsakat eller kan komma att orsaka miljö- och hälsoproblem (Naturvårdsverket, 1996). Resultaten utgör ofta en grund för beslut om investeringar såsom fastighetsköp eller val av efterbehandlingsåtgärder.

2.2.1 Efterbehandling

Efterbehandling är den juridiska termen för sanering av förorenade områden, inklusive identifiering och inventering av de förorenande ämnena och utredning om ansvar (Naturvårdsverket, 2003). Förenklat kan man säga att den som, efter år 1969, stått för miljöförorenande verksamhet också har skyldighet att städa upp efter sig. Om denne verksamhetsutövare av någon anledning inte kan stå för saneringen ligger ansvaret på den som köpt fastigheten, om köparen borde ha känt till föroreningarna. Ansvarsfrågan är dock sällan helt lätt att utreda.

Idealet vore att återställa ett förorenat område till det skick det var utan tillskott från de lokala föroreningarna. Detta är dock sällan möjligt, av antingen tekniska eller ekonomiska skäl. Utgångspunkten för att planera ett saneringsarbete är en bedömning av risken med den situation som råder, samt en bedömning av hur rent området behöver bli för att risken ska vara undanröjd. De tre huvudalternativ man har vid sanering är antingen rening av massorna på plats, uppgrävning och rening eller deponering. Den vanligaste åtgärden är deponering. Detta är oftast den billigaste lösningen och de tekniska reningslösningarna är inte alltid tillförlitliga. Tillståndsprocessen vid rening av massor på plats är komplicerad och det bidrar också till att det alternativt sällan är fördelaktigt (Boox, muntligt 2004).

2.2.2 Tungmetaller

Metaller definieras som ämnen med en karaktäristisk glans och som leder värme och elektricitet effektivt (Naturvårdsverket, 1987). Av dessa räknas de med en densitet större än 5 g/cm^3 till tungmetaller.

Till skillnad från till exempel organiska miljöföroreningar kan tungmetaller, i egenskap av grundämnen, aldrig brytas ned och förstöras genom kemiska reaktioner. De behåller sin identitet oavsett om de är bundna till andra ämnen, lösta i vatten eller ingår i en bit ren metall.

Merparten av jordens tyngre ämnen kom vid dess bildning att, på grund av tyngdlagen, samlas i jordens centrala delar. Likväl består jordskorpan av omkring en tjugondel tungmetaller. En del av de processer som naturligt sker bidrar till att metallerna sprids. Kemisk vittring, erosion och vulkanutbrott gör att metaller frigörs från berggrunden, och kan transporteras långa sträckor genom luft och vatten. När metallerna når havet sjunker de förr eller senare till botten, där de tillsammans med andra ämnen bildar sedimentära bergarter. Så småningom kommer långsamma geologiska processer att höja dessa bergarter över havsytan och erosionen kan återigen frigöra metallerna. Tungmetallerna ingår följaktligen i ett naturligt kretslopp i människans omgivning. En del av dem är dessutom essentiella för människan eller andra djur.

Problemen med tungmetaller har uppkommit med människans intensiva och omfattande bruk av dem, som inneburit stora ingrepp i deras naturliga kretslopp. Restprodukter från gruvdrift, utsläpp från industrier och skrotade metallartiklar är exempel på processer som ökat tungmetallhalten i luft, mark och vatten.

Tungmetallerna har lite olika giftighet och spridningsvägar. Utifrån deras egenskaper har Naturvårdsverket tagit fram generella riktvärden för klassificering av förorenad mark, se tabell 5. För att kunna friklassa ett område, förklara som rent, är det sällan

tillräckligt att enbart använda XRF. Ett problem är osäkerheten vid XRF mätningar och att detektionsgränsen för XRF överstiger riktvärdena för vissa ämnen, speciellt vid känslig markanvändning.

Tab. 5 Generella riktvärden för förorenad mark (Naturvårdsverket 1997b).

KM = känslig markanvändning

MKM GV = mindre känslig markanvändning med grundvattenskydd

MKM = mindre känslig markanvändning

Ämne	KM mg/kg TS	MKM GV mg/kg TS	MKM mg/kg TS
Arsenik	15	15	40
Bly	80	300	300
Kadmium	0.4	1	12
Kobolt	30	60	250
Koppar	100	200	200
Krom tot (gäller endast om CR VI inte förekommer)	120	250	250
Krom VI	5	15	20
Kvicksilver	1	5	7
Nickel	35	150	200
Vanadin	120	200	200
Zink	350	700	700

Nedan sammanfattas förekomst och egenskaper av de tungmetaller som vanligen analyseras med XRF.

Arsenik

Arsenik är egentligen en halvmetall, men räknas ofta som en av tungmetallerna (Naturvårdsverket, 1987). I sin mest stabila fasta form är arsenik silvergrå, skör och mattas i luft. Arsenik har fått stor uppmärksamhet på grund de mycket giftiga egenskaper en del av dess former har (Alloway, 1990).

Bakgrunds nivåerna i mark beror på vilka bergarter som finns i området. Högre nivåer av arsenik finns oftast i anslutning till sulfidmineraler, såsom pyrit.

Användningen av arsenik har minskat på senare år, efter att en rad ämnen förbjudits. De största antropogena källorna har varit träimpregnering, bekämpningsmedel och utsläpp från industri, främst smältverk. Användningen som impregneringsmedel och bekämpningsmedel har idag begränsats betydligt, och utsläpp från industri har genom förbättrade reningstekniker minskat (internetkälla, *arsenik*, 2004-05-20).

Arsenikföreningar är starkt adsorberade till jord och sediment, och läckage genom regn och snösmältning leder vanligtvis endast till transport över väldigt korta avstånd (Smith et al, 1995). Lösliga former av arsenik kan dock transporteras långa sträckor med vattendrag. Arsenik binds till jord och sediment genom att bilda immobiliserade föreningar med järn, aluminium, kalcium, mangan eller andra liknande mineral. Om halterna av reaktiva former av sådana mineral är låga riskerar man ett ökat läckage av arsenik. Närvaro av andra joner och organiskt material kan också öka arseniks rörlighet på grund av konkurrens om bindningsplatser och på grund av att rörliga organiska arsenikkomplex bildas. Arsenik tycks även vara mer lättlösligt både under mer alkaliska och under salta förhållanden.

Bly

Bly är en blå-vit-grå, mjuk metall med hög densitet. Bakgrundsnivån av bly är generellt högre desto surare bergart som finns i området.

Spridningen av bly till mark och vatten kommer främst från metallindustriutsläpp, blybatteritillverkning, färg- och kemikalieindustri, samt dumpning av produkter med blyinnehåll.

Bly i kontaminerade områden är oftast väldigt hårt bundet i jorden. Endast en mycket liten del transporteras vidare med yt- och grundvatten. I jordar med pH 6-8 och hög halt organiskt material, bildar bly olösliga komplex med det organiska materialet. Om den organiska halten är låg vid samma pH bildas istället blyfosfat, blykarbonat eller hydratiserade blyoxidkomplex. Vid pH lägre än 6 blir de organiska blykomplexen mer lösliga och läckage av bly kan ske.

Kadmium

Kadmium är en blå-vit, mjuk och smidbar metall. Kadmium fås ofta som en biprodukt vid utvinning av bly, zink, och kopparmalmer. De vanligaste mineralen innehållandes kadmium är en del zinksulfider. Kadmium räknas som den, näst kvicksilver, farligaste tungmetallen. På grund av kadmiums kemiska likhet med det essentiella näringsämnet zink, har växter svårt att skilja mellan dessa ämnen och en del kadmium kan följa med vid växternas upptag.

Typiska föroreningskällor av kadmium är pläteringsprocesser och dumpning av skräp med kadmiuminnehåll, till exempel nickel-kadmium batterier och kadmiumpläterat stål.

Utfällning och adsorption till jord är den faktor som främst styr kadmiums rörlighet i miljön. Kadmium tenderar att vara mer mobilt än andra tungmetaller i jord och såtillvida även mer lättupptagligt för växter (Alloway, 1990). I vatten existerar kadmium som hydratiserade joner eller organiska komplex. Under pH 6 adsorberas nästan inget kadmium från vatten och rörligheten är därmed stor (Smith, 1995). I området pH 6-8 ökar fastläggningen markant och över pH 8 finns nästan inget kadmium i vattenfasen. Närvaro av anjoner och ligander påverkar också adsorptionen av kadmium. Till exempel minskar närvaro av sulfat och kloridjoner adsorptionen av kadmium på grund av konkurrens om bindningsplatser.

Koppar

Koppar är en rödaktig, formbar metall som leder värme och elektricitet bra. Koppar används bland annat till kabeltillverkning, samt legeringar av mässing och brons. I naturen förekommer koppar främst i form av sulfider, sulfater, karbonater. Koppar är ett essentiellt näringsämne för växter och djur, men är toxiskt i höga koncentrationer.

Förhöjda värden i marken kan härröra från nedfall från malmprocesser, spridning av gödningsmedel eller slam, eller dumpning av kopparavfall.

Koppar är en av de tungmetaller som binds hårdast i jorden, och har således låg mobilitet. Normalt sett bidrar kopparföroreningar i väldigt liten utsträckning till förhöjda koncentrationer i avrinnande vatten (Gustavsson et al, 2001). Undantagen är kraftigt belastade jordar där adsorberande ytor i det närmaste kan ha mättats och grovkorniga jordar utan organiskt material. Adsorptionen påminner om den för bly (Smith, 1995). Komplexbildning sker i stor utsträckning till organiskt material och oxider, med en ökad löslighet vid lägre pH-värde.

Krom

Krom är en silvergrå metall, ett av de mindre vanliga elementen i jordskorpan. Användningen är främst till stålplätering och stållegeringar där krom bidrar till en ökad motståndskraft mot korrosion och slitage. Krom förekommer i två redoxformer, Cr(III) och Cr(VI), där den sistnämnda är den mest toxiska (Gustavsson et al, 2001).

Krom sprids till mark och grundvatten främst genom nedfall från pläteringsindustri samt dumpning av kromprodukter (Smith et al, 1995).

Cr(VI) reduceras till Cr(III) under närvaro av järnjoner, lösta sulfider eller organiskt material. Hastigheten på reduktionen ökar med minskande pH-värde. Cr(III) binds till jorden eller bildar olösliga $\text{Cr}(\text{OH})_3$ beroende på pH. Cr(III) är därför relativt orörlig i motsats till Cr(VI). Bildning av lösliga humuskomplex ökar dock rörligheten av Cr(III). Kroms rörlighet i jord är även i stor utsträckning beroende på lerinnehåll och förekomst av Fe_2O_3 , som minskar mobiliteten. Lösligt och icke adsorberat Cr(VI) och Cr(III) kommer att läcka till grundvattnet. Läckaget av Cr(VI) ökar med stigande pH-värde. Dock kan ett lägre pH-värde öka läckaget av syralösligt Cr(III) och Cr(VI).

Kvicksilver

Kvicksilver är den enda metallen som är flytande i rumstemperatur, med en smältpunkt på minus 40°C (Smith et al, 1995). Kvicksilver har tidigare använts i många sammanhang såsom jordbruk, tandlagningar, batterier, mätinstrument och färger. Användningen idag är betydligt mindre efter att kännedomen om kvicksilvrets toxicitet ökat. Kvicksilver brukar räknas som den farligaste tungmetallen (Gustavsson et al, 2001).

De vanligaste källorna till kvicksilverföroreningar är malmutvinning, förbränning av fossila bränslen, produktion av kvicksilverprodukter, söföförbränning och kvicksilveravfall (Alloway, 1990).

Redoxpotentialen och pH är avgörande för i vilken form kvicksilver uppträder. De vanligast förekommande formerna i jord är den mest reducerade formen Hg, metalliskt kvicksilver, och Hg^{2+} , den form som har störst benägenhet att bilda komplex. Metalliskt kvicksilver är som sagt flytande vid rumstemperatur, men evaporerar lätt. I atmosfären kan det sedan transporteras långa sträckor. Det kvicksilver som inte evaporerar tenderar att bindas till partiklar i jorden. Adsorptionen är stark och omloppstiden är därför oftast mycket lång i jorden (Gustavsson et al, 2001). Adsorptionen ökar vanligtvis med ökande pH (Smith et al, 1995). Kvicksilver har en hög förmåga att bilda komplex med humusmaterial, och detta utgör en viktig transportfas. Generellt sett kan man säga att

kvicksilverläckage i jorden är en försumbar process, medan ytavrinning däremot transporterar kvicksilver till vattendrag, speciellt i jordar med hög humushalt.

Den vanligaste formen av organiskt kvicksilver är metylkvicksilver, som är lösligt, mobilt, och lätt kommer in i den akvatiska födokedjan. Bioackumulation av kvicksilver sker både genom växter och djur, och även människan är utsatt i egenskap av att vara högst upp i kedjan. Alla former av kvicksilver som når vattenmiljöer kan genom mikrobisk aktivitet omvandlas till metylkvicksilver. Landväxters förmåga att ta upp kvicksilver är mycket undersökt. Generellt sett tycks växters förmåga att ta upp kvicksilver vara låg, men det finns en viss tendens till bioackumulation i rötterna. Rötterna verkar i sin tur vara en spärr för transport till delar ovan jord, där istället mängden kvicksilver som avdunstar från marken verkar vara mer betydelsefull för upptaget.

Nickel

Nickel är en silvervit, hård och skör metall som leder värme och elektricitet. Den har utnyttjats till stållegeringar på grund av sin förmåga att motstå korrosion, används också till batterier och elektriska komponenter. Nickel är ett essentiellt ämne för metaboliska processer hos djur och människor, men är toxiskt i högre halter.

Förhöjda nivåer av nickel kan härröra från metallindustrier, förbränning av olja, slamspridning eller dumpning nickelinnehållande skräp.

Det mest avgörande för nickels fördelning mellan fast och löslig fas är pH-värdet. Nickels rörlighet i jord ökar med minskande pH, och en stor förändring tycks ske under pH 6. Adsorptionen av nickel ökar med ökande innehåll av lera, och ökad närvaro av järn- och manganoxider. En ökad halt av organiskt material medför också att mer nickel binds. Jämfört med andra metaller, som kadmium och zink, är nickel inte lika starkt adsorberat till jorden.

Zink

Zink är en blåvit metall med lyster. Den används bland annat i olika skyddande legeringar för metaller, i elektriska komponenter och i medicin. Zink är ett essentiellt näringsämne för växter och djur och det är vanligt med zinkbrist i jordar (Gustavsson et al, 2001). Ämnet är dock giftigt vid mycket höga koncentrationer.

Zink är en av de mest mobila tungmetallerna (Smith et al, 1995). Adsorptionen i jord är inte lika stark som för koppar och bly, även om också zink fastläggs i ganska stor utsträckning i marken. Lösligheten ökar kraftigt med minskande pH, värden under pH 7 ger en märkbart större löslighet och mobilitet. Ett högre innehåll av lera, organiskt material eller järnoxider bidrar till en högre andel adsorberat zink (Alloway, 1990).

Kobolt

Kobolt är en hård och bräcklig metall som bland annat används till legering i hårdmetall och torkmedel i tryckfärg. Kobolt räknas till de essentiella spårämnena, är bland annat viktigt för gräsätande djurs B₁₂ syntes.

Spridning av kobolt i miljön utgör inget stort problem, jämfört med flera andra tungmetaller. Förhöjda halter av kobolt kan härröra från industrier som använder kobolt, förbränning av fossila bränslen eller pappersavfall med kobolt i trycksvärtnan.

Kobolt bildar i alkaliska miljöer svårslösliga oxider, karbonater och hydroxider, och är då i det närmaste immobilt. I sura miljöer kan dock läckage av kobolt uppstå.

Vanadin

Vanadin är en vit metall som är mjuk och smidig. Användningsområdet är främst som legeringsmetall vid stålframställning. Vanadin är essentiellt för en del djur, men toxiskt i höga halter.

Vanadinföreningar härrör främst från förbränning av fossila bränslen.

Vanadinkontaminering i jord är inget vanligt miljöproblem. De undersökningar som gjorts pekar på att av det vanadin som deponeras stannar det allra mest kvar i jorden. En högre halt av organiskt material ökar fastläggningen av vanadin.

3 MATERIAL OCH METODER

För att undersöka hur olika faktorer påverkar resultaten vid mätning med XRF utfördes ett antal praktiska försök. Några av försöken utfördes på prover enbart tagna för denna undersökning och andra försök gjordes på prover i samband med projekt som Bjerking AB arbetat med.

3.1 XRF INSTRUMENT

Vid undersökningarna om påverkan av kornstorlek och provpåsar användes instrumentet Niton XLi 700. Vid övriga försök användes instrumentet Niton XLt 700. XLi modellen använder radioisotoperna ^{109}Cd , ^{55}Fe och ^{241}Am som strålningskällor. XLt modellen har ett 40kV röntgenrör som källa. Båda har en elektroniskt kyld detektor av halvledartyp. Figur 5 visar instrumentet Niton XLt 700 med medföljande provbearbetningsutrustning.



Fig. 5 Niton XLt 700 med mortel, siktar, provhållare och provkoppar.

3.1.1 Detektionsgränser

Detektionsgränser för de mest relevanta tungmetallerna visas i tabell 6. Gränserna gäller för de senaste modellerna av de instrument som använts i undersökningen och för en provmatris som ska efterlikna ett genomsnittligt verkligt prov. Detektionsgränsen varierar i praktiken mellan olika prov beroende på provmatrisens sammansättning. För att inte riskera kvalitén på resultaten i denna undersökning har inga försök tagits med där någon mätning legat under detektionsgränsen.

Tab. 6 Detektionsgränser för Niton Xli 700 och Niton XLt 700 vid 60 s mätning i genomsnittlig provmatrix.

	Detektionsgräns mg/kg	
	Xli 700	XLt 700
Cr	160	350
Mn	230	250
Fe	230	250
Co	230	200
Ni	75	100
Cu	75	125
Zn	60	75
As	10	15
Pb	15	20
Hg	18	20
Cd	50	50
V	100	–

3.1.2 Kalibrering

Dessa instrument kalibreras automatiskt genom comptonnormalisering och behöver därför ej manuellt kalibreras om till olika provmatriser. Då instrumentet varit avslaget och innan nya mätningar görs bör man dock kontrollera att instrumentet fungerar korrekt genom att mäta på standard med känd halt. Skulle instrumentet visa fel görs en så kallad självkalibrering där instrumentet justerar in sin elektronik. Därefter görs en förnyad kontrollmätning.

3.2 PROVER OCH PROVPLATSER

Jordprover till försöken hämtades vid tre olika platser. Vid försök med kornstorlekspåverkan och med påverkan av provpåsar användes prov från ett lager med blandade fyllnadsmassor av grusig sand vid Vattenfalls avfallsförbränning i Uppsala. Proverna innehöll här bland annat bly, zink, koppar, nickel och järn. Halterna av bly var under 200 mg/kg. Halterna av zink, koppar och nickel låg runt några tusen mg/kg. Järnhalterna var höga, över 4 %, vilket gjorde att endast bly och zink kunde mätas med säkerhet.

Även jordproven vid undersökning av vattenkvotpåverkan samt vid ett försök med olika provbearbetningsmetoder hämtades vid Vattenfalls avfallsförbränning i Uppsala. Här togs proverna under en schaktning inför rördragning vid nybyggnation av Block 5. Området har tidigare varit en soptipp och schaktmassorna bestod därför delvis av blandat gammalt avfall. Massorna var tämligen heterogena, beroende på att olika typer av avfall dumpats där. I detta område låg halterna grovt generaliserat runt 500 mg/kg bly, 2000 mg/kg zink och 1000 mg/kg koppar. Även kvicksilver, kadmium, krom, arsenik och nickel analyserades, men dessa låg endast ett fåtal tillfällen över detektionsgränsen för XRF. Den genomsnittliga vattenkvoten i proverna före torkning låg här på 47 %.

Vid ett annat försök med olika provbearbetningsmetoder hämtades proverna från kvarteret Typografen i Uppsala. Proverna togs i samband med en miljöteknisk markundersökning inför en utbyggnad vid en bilskrutningsanläggning. Marken bestod här av blandade fyllnadsmassor av sandigt grus med inslag av asfaltsfragment och tegel. Halterna var låga, mindre än 100 mg/kg med bly och 200 mg/kg med zink. Övriga

metaller låg där under detektionsgränsen för XRF. Den genomsnittliga vattenkvoten låg i dessa prov på 14 %.

3.3 FÖRSÖKSUPPLÄGG

De olika försök som gjordes var undersökning om påverkan av vattenkvot, kornstorlek, provpåsar, batterikapacitet och självkalibrering, samt olika former av provbearbetning. Vilka metaller som analyserades berodde till viss del på vilka prover som fanns att tillgå. Ambitionen var att studera tungmetaller som Naturvårdsverket har tagit fram riktvärden för och att ta med både tyngre och lättare ämnen. Vid samtliga försök utom provbearbetning gjordes 20 XRF-analyser per uppställning. Alla analyser kördes under 60 nominella sekunder.

3.3.1 Vattenkvot

Tillverkaren av instrumentet uppger att analyser på fuktiga prov ej bör göras om vattenkvoten överstiger 20 % och att tyngre ämnen såsom bly påverkas mindre än lättare ämnen. Vattenkvoten definieras enligt ekvation 2. För att undersöka hur olika ämnen påverkas av vattenkvoten gjordes i detta försök analyser vid kvoter på 0, 10, 20, 30 och 40 %. Det jordprov som undersöktes innehöll metallerna bly, zink och koppar. För att undvika variationer på grund av skiftande kornstorlek siktades jordprovet ned till 0,125 mm. Sedan tillsattes vatten till provet för att uppnå önskad vattenkvot. Analyser kördes med provet i provpåse.

$$\text{Vattenkvot} = \frac{m_v}{m_j} \quad (2)$$

m_v = massa vatten

m_j = massa jord

3.3.2 Kornstorlek

För att kontrollera om det är någon skillnad i uppmätt koncentration mellan olika fraktioner av ett prov gjordes en undersökning av ett prov separerat genom siktning. Även varianserna studerades för att avgöra om variansen mellan mätningarna skiljer sig åt i olika fraktioner. De fraktioner som kontrollerades var <0.125, 0.125-0.25, 0.25-2.00 samt <2.00mm. Provet innehöll tungmetallerna bly och zink. Analyserna gjordes med fraktionerna i provpåse.

3.3.3 Provpåsar

För att kontrollera om analys genom olika sorters provpåsar påverkar resultaten gjordes försök med olika påsar och plaster. Tillverkaren av instrumentet rekommenderar 6µm mylarfilm. Här undersöktes en diffusionstät plastpåse från Scantec lab, geoteknisk provpåse från AB Geoskandia samt Nitons 6µm mylar film. Den diffusionstätta påsen är den som främst används vid provtagning av förorenad mark eftersom den även är duglig för lättflyktiga föroreningar. Provpåsen från Geoskandia används framförallt vid geotekniska undersökningar, men kan användas vid provtagning då man vet att inga lättflyktiga substanser ska analyseras. Den diffusionstätta påsen har kraftigast material och mylarfilmen det tunnaste materialet. Alla analyserna utfördes i provkopp.

3.3.4 Provbearbetning

För att utröna hur olika former av probbearbetning påverkar resultaten gjordes analyser på ett flertal prover preparerade i olika steg. Tillverkaren av instrumentet rekommenderar följande probbearbetning för mest tillförlitliga resultat. Om provet är fuktigt ska det först torkas och sedan mortlas. Därefter siktas det genom 2mm sikt för att få bort större partiklar och sedan stegvis ned till 0.125mm. Av det som passerat alla siktarna tas en välblandad del ut och placeras i provkopp. Provkoppen täcks med mylarfilm varefter den placeras i en med instrumentet medföljande provhållare. Häri analyseras sedan provet.

Detta försök lades upp på ett sätt som motsvarar de steg som normalt görs från obearbetat prov i påse till provkopp, se tabell 7. För att kontrollera hur XRF mätningar korrelerar med laborationsanalys skickades proverna även till externt laboratorium för analys. Proverna delades upp efter homogeniseringen i steg 2. Cirka 100 gram skickades till laboratorium och resterande cirka 600 gram analyserades vidare med XRF. Genom vägning före och efter torkningen bestämdes vattenkvoten i proverna. Torkningen gjordes i ugn vid 105°C över natten.

Tab. 7 Provbearbetningsmetoder. Numreringen av de olika metoderna går igen i resten av rapporten.

1.	Provpåse	Ingen bearbetning.	Ej torkat	Ej siktat
2.	Provpåse	Homogeniserat genom klämning och skakning i påse under 1 minut.	Ej torkat	Ej siktat
3.	Provpåse	Homogeniserat genom klämning och skakning i påse under 1 minut.	Torkat	Ej siktat
4.	Provpåse	Grovmortlat	Torkat	Siktat <2,00mm
5.	Provkopp med mylarfilm	Grovmortlat	Torkat	Siktat <0,125mm
6.	Analys vid externt laboratorium med ICP-AES eller ICP-MS.			

Vid jämförande laboratorieanalys skickades proverna till AnalyCen Nordic AB. Proverna upparbetades där enligt Svensk standard (SS028150-2) (Olsson, muntligt 2004). Analysen gick till så att av varje prov som kom in till laboratoriet togs 5-6 gram ut. Ingen homogenisering eller siktning av proven gjordes på laboratoriet innan dess, men större stenar togs ej med. Därefter kokades den uttagna mängden i 7 M HNO₃ i 120°C under 30 min. Resultaten från ICP-MC alternativt ICP-AES analysen byggde sedan på den mängd som extraherats vid kokningen.

Försöken med probbearbetning gjordes i samband med två projekt. Vid projektet Typografen (se prover och provplatser) togs sex prover. Vid de XRF-analyser som gjordes genom provpåse användes geotekniska provpåsar. 20 upprepningar gjordes för varje försöksupställning.

Vid projektet Block 5 (se prover och provplatser) gjordes provbearbetningsförsök på 13 olika prover. Vid analys genom påse av proverna från Block 5 användes diffusionstäta provpåsar. Här gjordes tre upprepningar på varje försöksuppställning, vilket är det antal som normalt görs vid XRF-undersökningar.

För att undersöka om kornstorleksfördelningen för ett prov kan ställas i samband med påverkan av provbearbetning siktades proverna från kvarteret Typografen och siktcurvor ritades upp.

3.3.5 Batterikapacitet och självkalibrering

I syfte att utreda huruvida mätresultaten påverkas av batterikapacitet och självkalibrering av instrumentet gjordes en undersökning med olika batterikapaciteter, batteribyten och självkalibreringar. Undersökning utfördes efter att det funnits en tendens till varierande resultat vid kontroll mot standarder efter självkalibrering vid olika batterikapaciteter. Analyserna gjordes på Nitons mediumstandardprov i provkopp. Detta prov uppges innehålla 1162,0 mg bly/kg ± 30 % och 350,4 mg zink/kg $\pm 4,8$ %. Provet placerades i provhållare och läget på provkoppen ändrades inte under försöken för att i möjligaste mån undvika avvikelser utanför instrumentet.

Ett första försök gjordes med tre olika kapaciteter 35 %, 70 % och 100 %. Instrumentet självkalibrerades före varje batterikapacitet.

Ett andra försök gjordes med konstant batterikapacitet på 100 %. Tre olika uppställningar gjordes. Mellan uppställning ett och två byttes batteri utan att självkalibrering gjordes. Vid uppställning två och tre användes samma batteri, men nu utfördes självkalibrering före körningarna

3.4 STATISTIK

För att utreda skillnader i mätresultat mellan olika försöksuppställningar gjordes en del statistiska analyser. Till exempel vid experimenten med olika provpåsar gjordes analys för att se om det verkligen var de olika påsarna som gav upphov till skillnad i resultat. Alternativet skulle vara experimentella fel ledde till en skenbar skillnad i mätresultat mellan olika provpåsar.

3.4.1 Normalfördelning

Då de statistiska test som användes i detta arbete bygger på att mätvärdena är normalfördelade gjordes en kontroll av detta. En grafisk teknik användes där mätvärdena från en undersökning plottades mot korresponderande Z-värde. Z-värdet är en funktion av mätvärdet, medelvärdet i gruppen av mätvärden samt standardavvikelsen i gruppen. Om de plottade värdena är normalfördelade kommer de att följa rak linje, se figur 6.

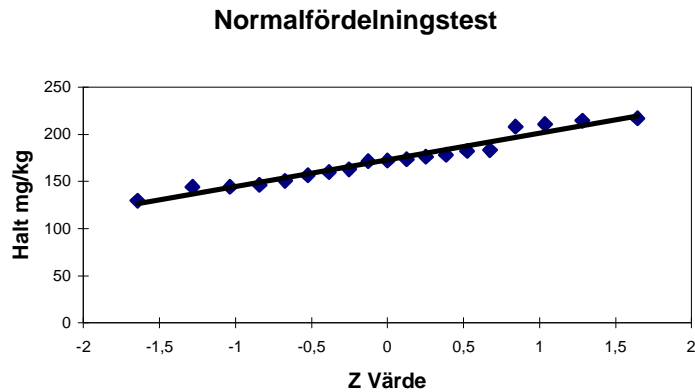


Fig. 6 Exempel på normalfördelningstest. Detta exempel kommer från försöket med olika provpåsars inverkan på uppmätt blyhalt. Här är det mätningarna på mylarfilm som plottats, och värdena bildar en så pass rak linje att de kan anses vara normalfördelade.

3.4.2 Hypotestest

Hypoteser

Nollhypotes (μ_0) kallas den hypotes som testas och alternativhypotes (H_1) är vad som gäller om nollhypotesen förkastas (Levine et al, 2001). I detta arbete testas om en skillnad finns mellan medelvärden från olika försök. Nollhypotesen är att ingen skillnad finns mellan medelvärdena bland de grupper som jämförs. En grupp utgörs av en samling mätvärden från samma försöksupställning. Till exempel utgör de 20 mätningarna med en vattenkvot på 20 % från vattenkvotsförsöken en grupp. En allmän uppställning av nollhypotesen ser ut så här:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_c$$

c är antalet grupper som jämförs. Alternativhypotesen (H_1) är att inte alla medelvärden är lika.

$$H_1: \text{Alla } \mu_j \text{ är inte lika (j= 1, 2, \dots, c)}$$

Exempelvis ser nollhypotesen från försöket med provpåsar ut så här:

$$H_0: \mu_{\text{mylarfilm}} = \mu_{\text{diffusionstät påse}} = \mu_{\text{geoteknisk påse}}$$

Där μ är medelvärdet av de 20 mätningar som gjordes på varje påse.

Risk att dra felaktiga slutsatser

Risken att förkasta nollhypotesen trots att den är sann benämns signifikansnivå (α) (Levine et al, 2001). Signifikansnivån bestäms innan testet genomförs och är på så sätt kontrollerad. I detta arbete sattes $\alpha=0,05$. Detta innebär alltså att man med 95 % sannolikhet ej gör detta fel. Risken att godta nollhypotesen fastän den är falsk beror av hur nära nollhypotesen ligger sanningen. I detta arbete innebär detta att denna risk är större om medelvärdena är nästan lika varandra än om dessa markant skiljer sig åt.

3.4.3 Variansanalys

Envägs variansanalys ANOVA (analysis of variance) syftar till att utreda huruvida skillnader mellan medelvärden beror på experimentella fel eller på behandlingseffekter (Levine et al, 2001). Den totala variansen delas upp i varians mellan grupper, räknas som behandlingseffekt, och varians inom grupper, räknas som experimentellt fel. Uppdelningen illustreras av figur 7.

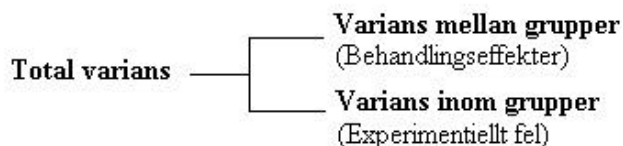


Fig. 7 Uppdelning av den totala variansen i envägs variansanalys.

Dessa varianser beräknas och behandlas efter hur många frihetsgrader de har. Därefter görs ett test utifrån varianserna för att kontrollera om nollhypotesen ska förkastas eller inte på en vald signifikansnivå. Om nollhypotesen förkastas krävs vidare test för att utreda vilka av medelvärdena som signifikant skiljer sig åt. I detta arbete användes Tukey-Kramer metoden. Denna metod jämför alla medelvärden i de olika grupperna parvis med varandra. Om skillnaden mellan medelvärden överstiger en kritisk nivå, bestämd av signifikansnivå och antal frihetsgrader, räknas skillnaden som signifikant.

En förutsättning för variansanalysen är att mätningarna är oberoende, normalfördelade och att varianserna är lika. Om de olika grupperna har samma antal värden, vilket i detta arbete är fallet med 20 mätningar på varje uppställning, är det ej nödvändigt att varianserna är lika för att testet ska fungera.

3.4.4 Regressionsanalys

Regressionsanalys används till att anpassa en modell efter en oberoende och en beroende variabel (Kalnicky & Singhvi, 2001). I detta arbete innebär det att en modell anpassas mellan XRF mätningar och laborationsanalyser. Målet är att utifrån XRF mätningar kunna beräkna värden som motsvarar de man får vid laboratorieanalys. Regressionsanalysen förklarar om ett samband finns mellan variablerna och om sambandet är signifikant. I analysen beräknas en förklaringskoefficient R^2 som varierar mellan 0 och 1, där 0 innebär att inget samband finns och 1 att ett samband finns som modellen förklarar till 100 %. Om till exempel en R^2 koefficient på 0,60 erhålls vid en linjäranpassning mellan XRF värden och laboratorieanalysvärden innebär detta att 60 % av variationen i laboratorievärden kan förutsägas med regressionsmodellen och XRF-värdena (Levine et al, 2001). Om R^2 värdet är högt ($>0,7$) räknas modellen som signifikant (Kalnicky & Singhvi, 2001). En regressionsmodell bör generellt sett helst konstrueras av 8 datapunkter eller fler. Figur 8 visar ett exempel på en regressionsanalys.

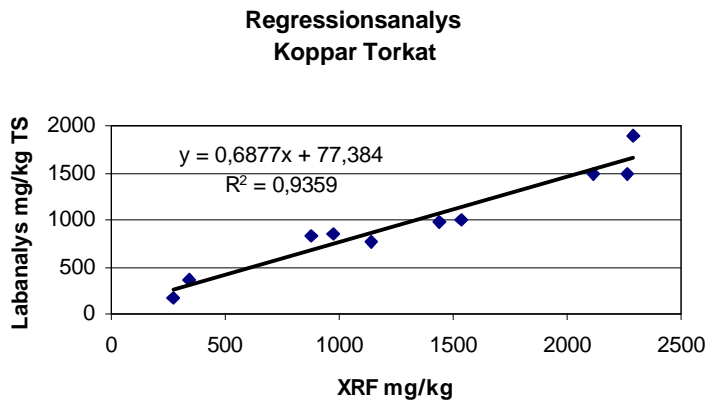


Fig. 8 Exempel på regressionsanalys. XRF mätvärden har plottats mot laboratorieanalysvärden för samma prov och en linjäranpassning mellan dessa har gjorts. Ekvationen för linjäranpassningen och förklaringskoefficienten visas i grafen. Regressionsmodellen är i detta fall signifikant. Exemplet kommer från försök med mätning på torkat prov från Block 5.

För att en regressionsmodell ska bli så korrekt som möjligt bör man ta bort värden som tydligt avviker från trenden, så kallade outliers. Outliers identifieras enklast på grafisk väg. I detta arbete används plottning av residualer för att identifiera outliers, se figur 9. Residualerna beräknas som skillnaden mellan det laborativvärde som beräknas med regressionsmodellen och det uppmätta laborativvärdet. De avvikande värdena kan sedan identifieras genom att de har betydligt större residualer än övriga. Då outliers plockas bort erhålls ett nytt medelvärde. Om man har få datapunkter bör man vara försiktig vid borttagande av outliers eftersom man då påverkar resultatet i större utsträckning.

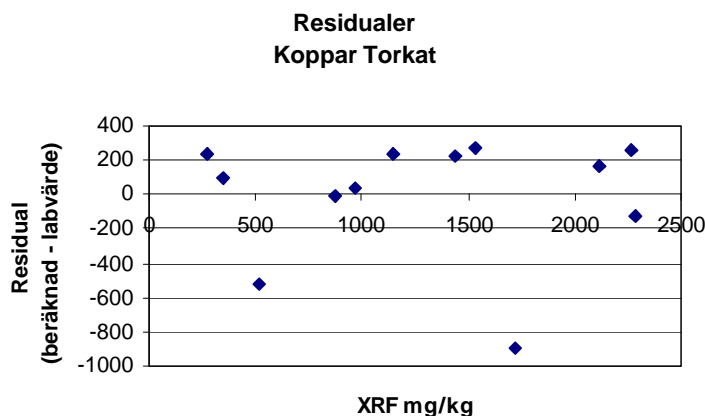


Fig. 9 Exempel på plot av residualer i syfte att identifiera och ta bort outliers. I detta fall bestämdes att de två värdena med absoluta residualer över 300 skulle plockas bort. Exemplet kommer från mätning på torkade prov från Block 5.

4 RESULTAT

I resultaten från försöken med vattenkvot och provbearbetning med prover från Block 5 ingår metallerna bly, zink och koppar. I övriga försök ingår endast bly och zink.

4.1 VATTENKVOT

Undersökningen om påverkan av vattenkvot visar att en ökad vattenhalt ger lägre mätvärden för samtliga undersökta metaller (figur 10). Vid omräkning till koncentration per kilo torrsubstans erhöles värden nära mätvärdet på torrt prov, se ekvation 3 för omräkning. Omräkningen bygger på antagandet att den effekt vattnet har på resultaten beror av den extra massa som vattnet tillför provet. Mängden förorening späds alltså ut på en större massa.

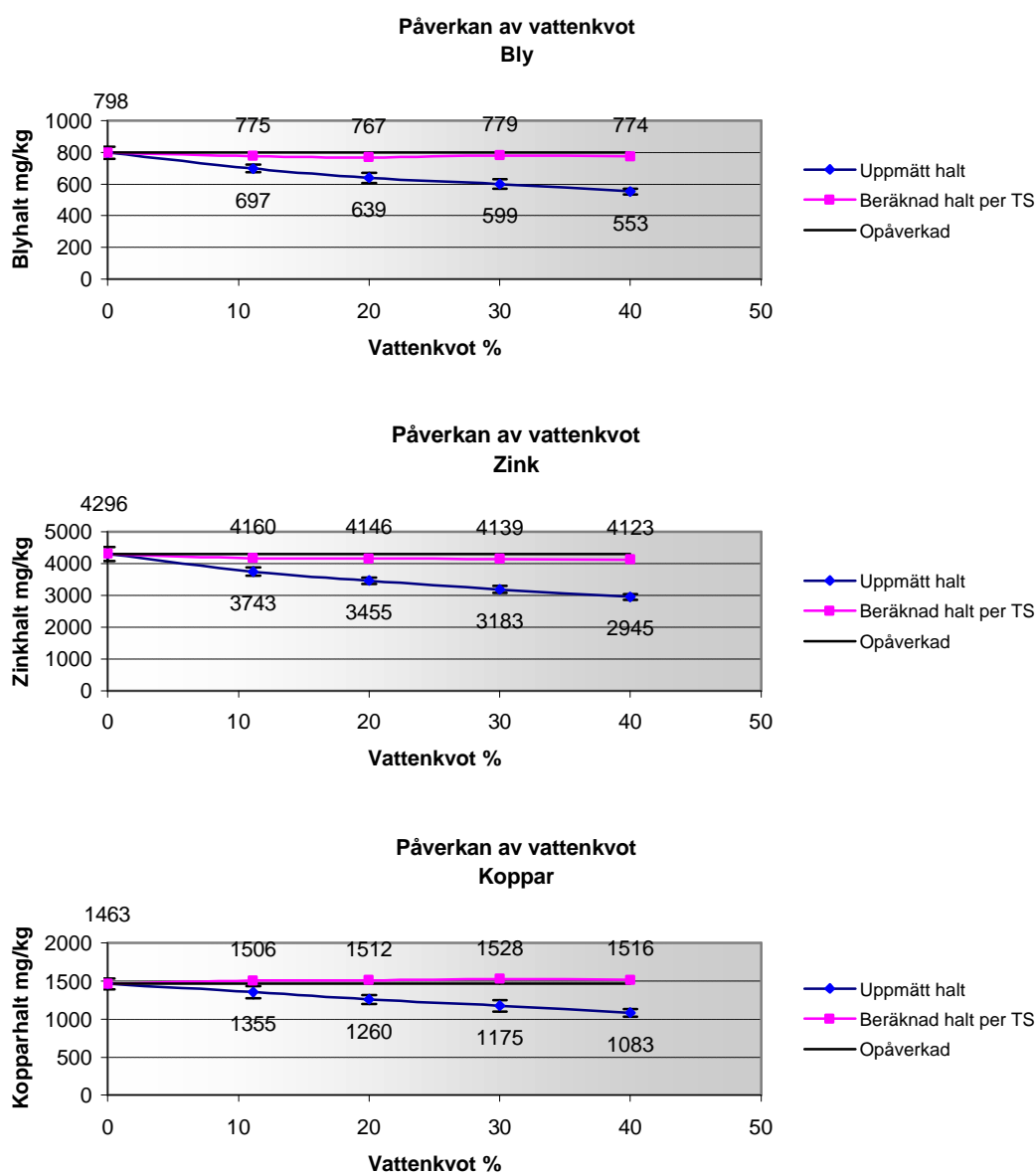


Fig. 10 Påverkan av vattenkvot på bly, zink och kopparhalter. Felstaplarna visar ± 1 standardavvikelse.

Koppar påverkas i detta försök något mindre av vattenkvoten än bly och zink. Den procentuella avvikelser jämfört med torrt prov är mindre vid samtliga vattenkvoter, se tabell 8.

Tab. 8 Procentuell avvikelse av mätresultat vid fuktigt prov jämfört med torrt prov vid olika vattenkvoter.

Vattenkvot %	Avvikelse från torrt prov %		
	Pb	Zn	Cu
11	13	13	7
20	20	20	14
30	25	26	20
40	31	31	26

Variansanalysen av mätningar på fuktiga prov visar att en signifikant påverkan av vattenkvoten finns mellan samtliga undersökta vattenkvoter och för samtliga undersökta ämnen.

För att kontrollera hur väl omräkningen till halt per torrsubstans stämde gjordes variansanalys även på detta. Här var nollhypotesen alla medelvärden var lika efter omräkning. För bly kunde alla medelvärden sägas vara lika förutom mellan torrt prov och omräknat värde vid 20 %. Vid kontroll av zink kunde alla medelvärden sägas vara lika förutom 0 och 20 %, 0 och 30 %, 0 och 40 %. För koppar kunde inga medelvärden signifikant skiljas från varandra. I de fall där medelvärden var signifikant skilda åt, låg de ändå nära gränsen för att betecknas som lika. Detta kan även ses i figur 10.

Exempel på omräkning från koncentration i fuktigt prov till halt per torrsubstans:
Man mäter en zinkkoncentration på 500mg/kg i ett jordprov och vet att vattenkvoten är 15 %. Omräkning av detta till koncentration per torrsubstans görs enligt ekvation 3.

$$C_V * (1 + K) = C_T \quad (3)$$

C_V = Koncentration i fuktigt prov

K = Vattenkvot

C_T = Koncentration per torrsubstans

I detta exempel blir alltså resultatet:

$$500 * (1 + 0.15) = 575 \text{ mg / kgTS}$$

Detta resultat är då en god approximation av den koncentration man hade fått om man först torkat provet och sedan gjort en ny mätning.

4.2 KORNSTORLEK

Försöket med analys av olika fraktioner av ett prov visar på ett tydligt samband med högre halter i finare fraktioner, se figur 11. Variansen är påtagligt större i grövre fraktioner än i finare. Siktkurva för provet ges av figur 12.

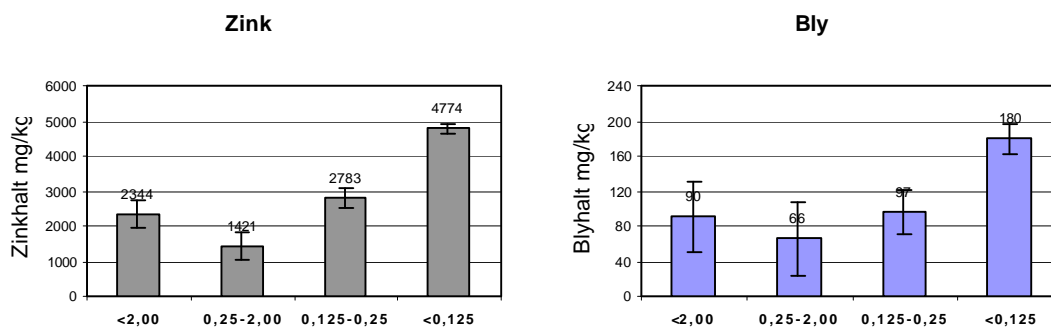


Fig. 11 Kornstorleken inverkan på uppmätt zink och blyhalt. Stapelhöjd visar medelvärde och felstaplarna visar ± 1 standardavvikelse.

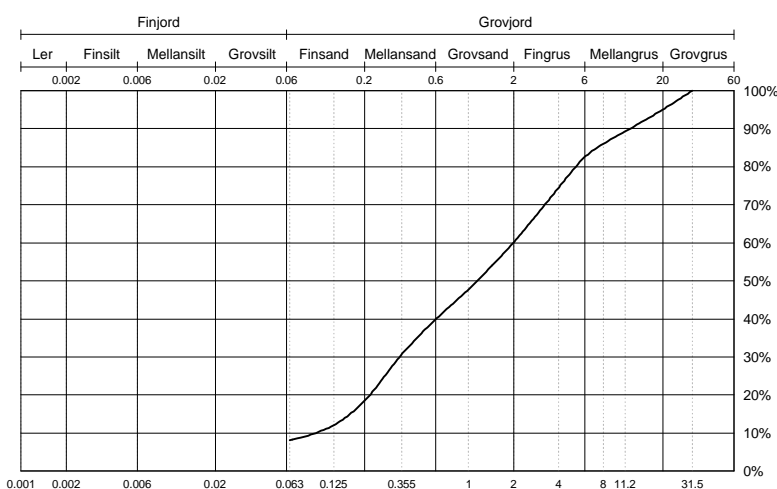


Fig. 12 Siktkurva för provet som delats upp i fraktioner i detta försök, betecknas som grusig sand.

Variansanalys på zink ger att halterna i de olika fraktionerna är signifikant skilda åt. Mellan fraktionerna <2,00mm och <0,125mm skiljer en faktor på 2,0.

Vad det gäller bly är det en signifikant skillnad mellan alla fraktionerna utom mellan <2,00mm och 0,125-0,25mm. Mellan fraktionerna <2,00mm och <0,125mm skiljer även för bly en faktor på 2,0.

För att studera om något samband kunde ses mellan specifik yta och uppmätt koncentration konstruerades en korrelationsgraf mellan dessa (figur 13). Specifik yta är kvoten mellan en partikels yta och vikt. Beräkningen av specifik yta baserades på mycket förenklad modell med en antagen medeldiameter i respektive fraktion, en partikeldensitet på $2,65 \text{ g/cm}^3$, samt antagandet att alla korn är klotformade (tabell 9).

Tab. 9 Beräkning av specifik yta genom antagen medeldiameter i fraktionerna.

Fraktion (mm)	Antagen medeldiameter (mm)	Beräknad specifik yta (m^2/g)
0,25-2,00	1,125	0,00201
0,125-0,25	0,1875	0,0121
0-0,125	0,0625	0,0362

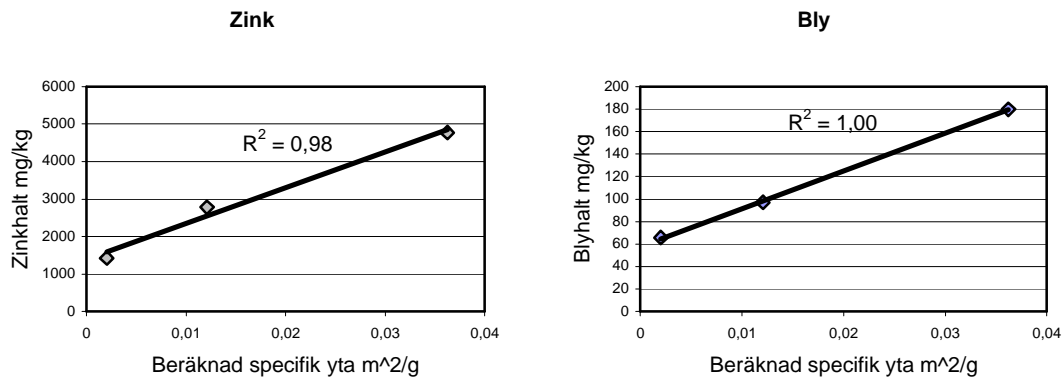


Fig. 13 Korrelation mellan beräknad specifik yta och uppmätt koncentration zink och bly.

Med de antaganden som gjorts uppnås en bra korrelation mellan beräknad specifik yta och uppmätt koncentration. En linjäranpassning gjordes och R^2 värde beräknades, trots endast tre värden. För zink erhöles ett R^2 värde på 0,98 och för bly 1,00. Tre punkter är dock egentligen för lite för att göra en säker regressionsanalys. Linjär anpassningen går ej genom origo vilket teoretiskt skulle kunna förklaras med att allt zink och bly ej är adsorberat till partiklar.

4.3 PROVPÅSAR

Resultaten vid försöket med provpåsar visar att dessa påverkar mätresultaten (figur 14). Båda provpåsarna ger lägre mätvärden än den rekommenderade mylarfilmen.

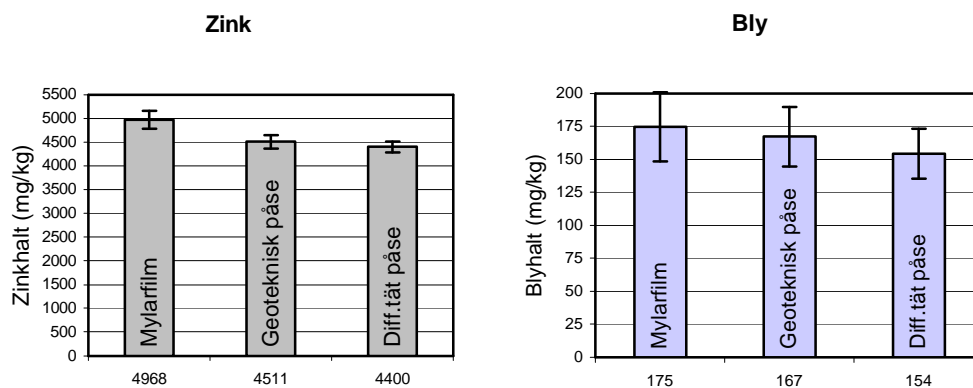


Fig. 14 Provpåsars inverkan på uppmätt zink och blyhalt. Stapelhöjd visar medelvärde och felstaplarna visar ± 1 standardavvikelse. Medelvärdet (mg/kg) visas under respektive stapel.

Variansanalys visar att för zink finns på 95 % nivå en signifikant skillnad mellan mylarfilmen och båda provpåsarna. Den geotekniska provpåsen gav 9 % lägre värde än Mylarfilm och den diffusionstäta påsen gav 11 % lägre värde än Mylarfilm. Skillnaden mellan provpåsarna är ej signifikant.

För bly ger variansanalysen en signifikant skillnad mellan mylarfilm och den diffusionstäta provpåsen. Den diffusionstäta påsen ger här 12 % lägre uppmätt blyhalt än mylarfilmen.

4.4 PROVBEBARBTNING

Försöket med olika provbearbetningsmetoder visar att provbearbetningen har en betydande påverkan på mätresultaten. En ökad provbearbetning enligt de steg (1-5) som tidigare beskrivits (tabell 7) tenderar att ge högre mätresultat och mindre varians mellan mätningarna.

Prover från områdena Typografen och Block 5 visar lite olika resultat. I området Typografen är korrelationen med laborationsvärden bra för samtliga provbearbetningsmetoder ($R^2 > 0,7$), se figur 15 och tabell 10. Här togs endast sex prover och vid zink plockades en outlier bort. Här kan skönjas en trend till bättre korrelation med laborationsanalys vid en ökad provbearbetning. Storleksmässigt ligger värdena vid mätning på icke bearbetat prov närmast laboratorieanalysen, ungefär i samma storleksordning. Mest skiljer sig det sista steget med torkat och finsiktat i provkopp från laboratorieanalys. XRF analys i provkopp ger här värden i storleksordningen tre gånger högre än laborationsvärdet. Genomsnittliga kvoter av XRF värde genom laborationsvärde finns med i tabell 10. Kvoterna är ett sätt att förenklat se ungefär hur XRF förhåller sig till laborationsanalys. Ekvationerna i samma tabell ger en mer exakt beskrivning av korrelationen. Kvoten XRF/lab är genomgående i alla bearbetningsstegen högre för bly än för zink. Siktcurvor redovisas i bilaga 1 tillsammans med XRF resultat för samtliga prover vid de olika bearbetningsstegen. På grund av att siktcurvorna för de olika proven är mycket lika varandra är det svårt att bygga något resonemang på denna undersökning om påverkan av siktcurva. Medelkvoten av mätning på prov före och efter torkning var i detta område 0,83. Den genomsnittliga vattenkvoten i proven var 14 %. En vattenkvot på 14 % skulle, omräknat med ekvation 3, motsvara en kvot på 0,88 mellan prover före och efter torkning. Mätning på torkade prover istället för fuktiga tycks alltså inverka mer på resultaten än om bara vattnets spädningseffekt påverkade. Ingen påtaglig skillnad i påverkan av vattenkvot vid mätning av olika metaller kunde ses.

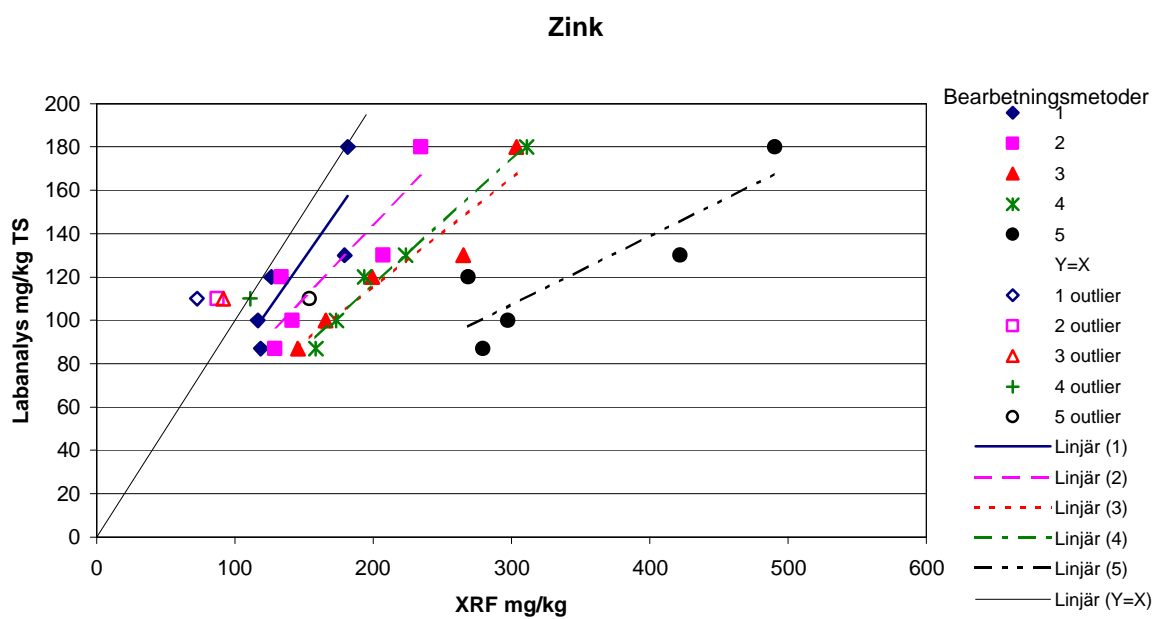
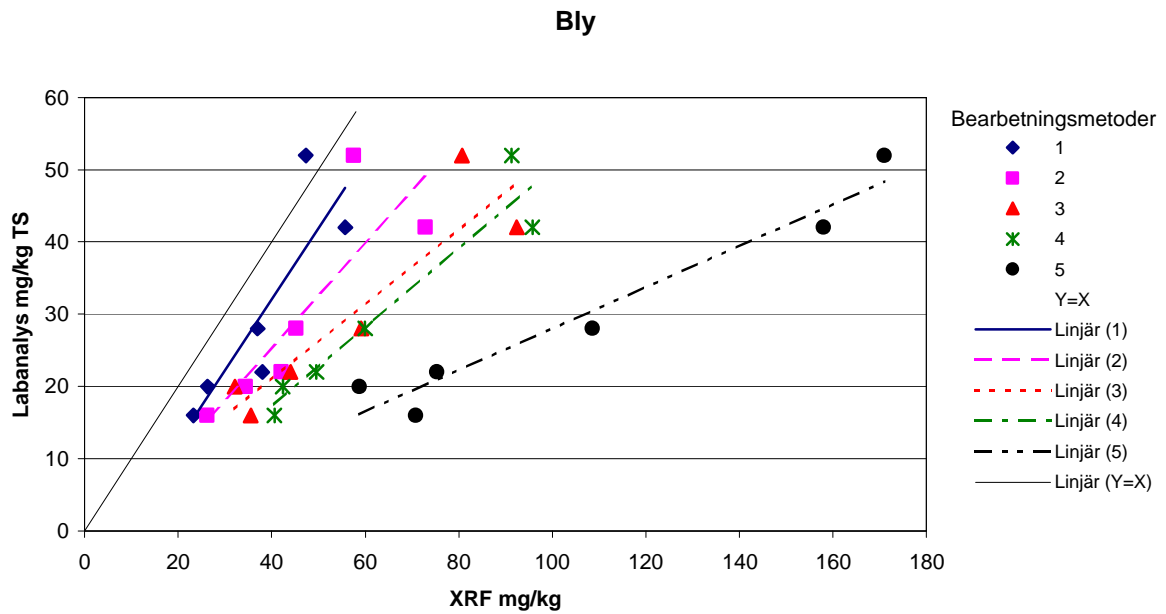


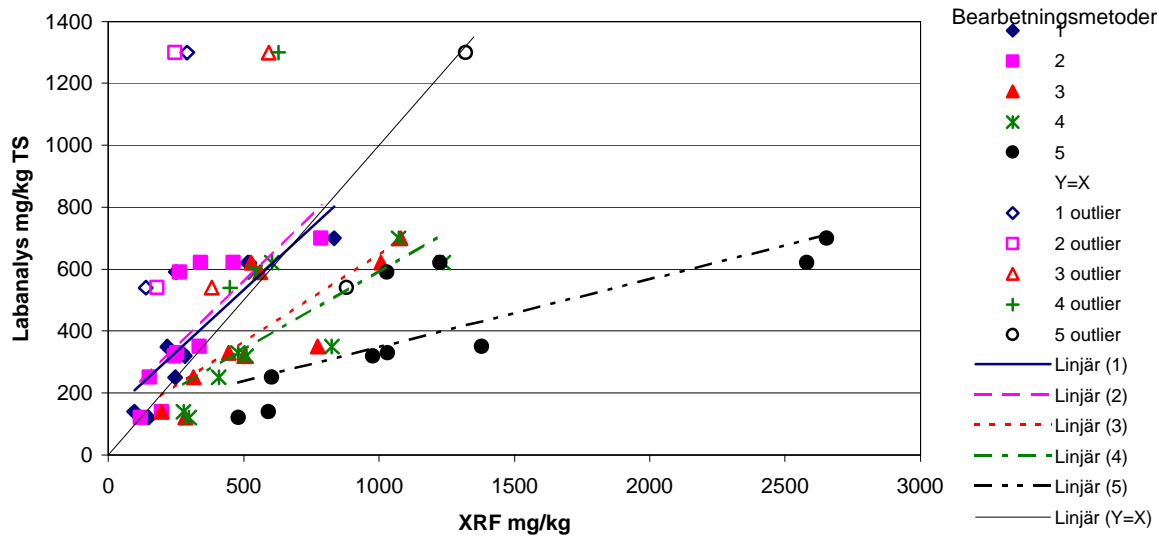
Fig. 15 Regressionsanalys mellan XRF analys och laboratorieanalys för bly respektive zink vid Typografen. Vid linjäranpassningarna är outliers bortplockade. Numreringen i symbolförklaringen syftar till beskrivningen i tabell 7.

Tab. 10 Sammanställning av medelkvoter och regressionsanalys mellan XRF och laboratorieanalys i Typografen. Alla värden är beräknade efter att eventuella outliers tagits bort. XRF/Lab är en medelkvot för alla proverna i området. Ekvationen beskriver korrelationen mer noggrant.

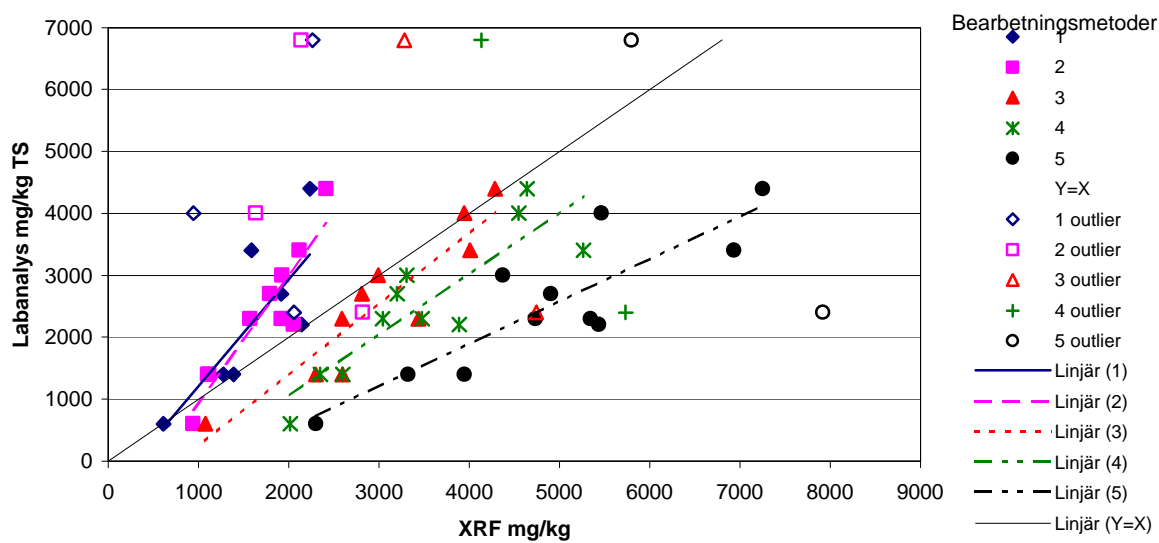
Typografen						
	Bly			Zink		
Bearb.	Kvot XRF/Lab	Ekvation	R ²	Kvot XRF/Lab	Ekvation	R ²
1.	1,3	$y = 0,98x - 7$	0,74	1,1	$y = 0,91x - 8$	0,80
2.	1,6	$y = 0,72x - 3$	0,73	1,3	$y = 0,66x + 12$	0,80
3.	1,9	$y = 0,52x$	0,84	1,6	$y = 0,51x + 14$	0,90
4.	2,2	$y = 0,55x - 5$	0,92	1,6	$y = 0,59x - 1$	0,98
5.	3,6	$y = 0,29x - 1$	0,94	2,6	$y = 0,32x + 11$	0,78

Resultaten från området Block 5 visar på lite sämre korrelation än vid Typografen, se figur 16 och tabell 11. Här togs mellan två och fyra outliers bort per linjäranpassning då laboratorievärdena skilde sig mycket från trenden. Ingen direkt trend till någon skillnad i korrelation med någon viss bearbetningsmetod kunde här skönjas. För att utröna huruvida den sämre korrelationen kunde tänkas bero på felaktiga XRF värden eller ickerepresentativa laborationsvärden gjordes en regressionsanalys där XRF analys vid de olika bearbetningsstegen jämfördes med varandra. Här erhöles en bättre korrelation, i samtliga fall R² över 0,7 med totalt endast en outlier på bearbetningssteg 1 bortplockad. Detta tillsammans med att flera outliers identifierades vid laboratorieanalys kan tyda på att den sämre korrelationen beror på att laboratorieanalysresultaten dåligt speglar genomsnittshalten i provet. Kvoten XRF/lab är genomgående i alla bearbetningsstegen högst för bly. Koppar har i de flest fall lägst kvot. Medelkvoten av mätning på prov före och efter torkning var i detta område 0,57. Den genomsnittliga vattenkvoten i proven var 47 %. En vattenkvot på 47 % skulle, omräknat med ekvation 3, motsvara en kvot på 0,68 mellan prover före och efter torkning. Torkningen av prover tycks alltså även här inverka mer på resultaten än om bara vattnets spädningseffekt påverkade. Ingen påtaglig skillnad kunde i detta försök ses mellan vattnets påverkan på olika metaller. Detaljerad redovisning av resultat vid bearbetningsstegen för de olika proven ges i bilaga 2.

Bly



Zink



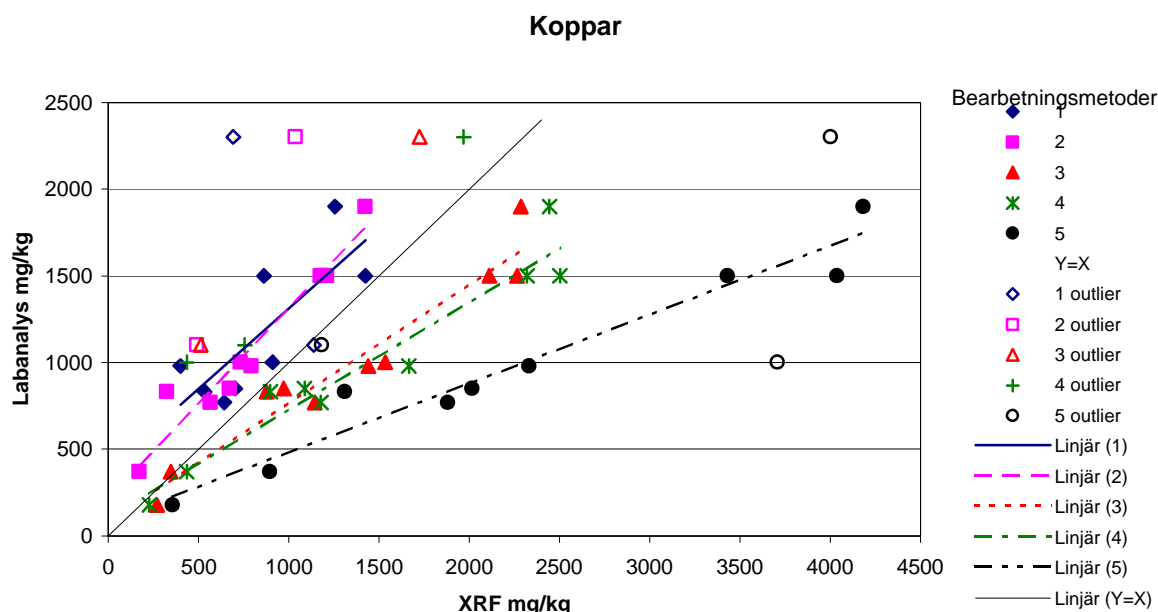


Fig. 16 Regressionsanalys mellan XRF analys och laboratorieanalys för bly, zink och koppar vid Block 5. Vid linjäranpassningarna är outliers bortplockade. Numreringen i symbolförklaringen syftar till beskrivningen i tabell 7.

Tab. 11 Sammanställning av medelkvoter och regressionsanalys mellan XRF och laboratorieanalys vid Block 5. Alla värdena är beräknade efter att eventuella outliers tagits bort. Kvoten XRF/Lab är en medelkvot för alla proverna i området. Ekvationen beskriver korrelationen mer noggrant.

Block 5									
	Bly			Zink			Koppar		
Bearb.	Kvot XRF/Lab	Ekvation	R ²	Kvot XRF/Lab	Ekvation	R ²	Kvot XRF/Lab	Ekvation	R ²
1.	0,9	$y = 0,80x + 132$	0,71	1,0	$y = 1,73x - 522$	0,60	0,7	$y = 0,93x + 386$	0,62
2.	0,8	$y = 0,86x + 132$	0,61	0,8	$y = 2,03x - 1065$	0,84	0,7	$y = 1,09x + 225$	0,94
3.	1,5	$y = 0,57x + 79$	0,65	1,4	$y = 1,15x - 911$	0,85	1,3	$y = 0,69x + 77$	0,94
4.	1,7	$y = 0,51x + 87$	0,59	1,6	$y = 0,99x - 931$	0,77	1,4	$y = 0,62x + 102$	0,93
5.	3,3	$y = 0,22x + 128$	0,64	2,2	$y = 0,69x - 855$	0,75	2,3	$y = 0,40x + 81$	0,95

Resultaten visar att analys med XRF på finsiktad fraktion i provkopp ger mätvärden ungefär i storleksordningen 2,5 gånger laboratorieanalysvärden. Mätning i påse på torkade prov eller torkade prov siktade mindre än 2,00 mm i påse ger i snitt mätvärden ungefär 1,5 gånger laboratorieanalysresultat. XRF analys direkt på påse med obearbetat prov eller homogeniserat prov ger värden i, grovt uppskattat, ungefär samma storleksordning som laboratorieanalys.

Varianserna mellan mätningarna skiljer sig åt i de olika bearbetningsstegen. I figur 17 redovisas den genomsnittliga procentuella standardavvikelsen vid de olika stegen för områdena Typografen och Block 5. Den största skillnaden i standardavvikelse fås vid

homogeniseringen i steg 2 och finsiktningen till provkopp i steg 5. I båda fallen fås ungefär en halvering av standardavvikelsen vid bearbetningssteget. Halter närmare detektionsgränsen ger en högre procentuell standardavvikelse.

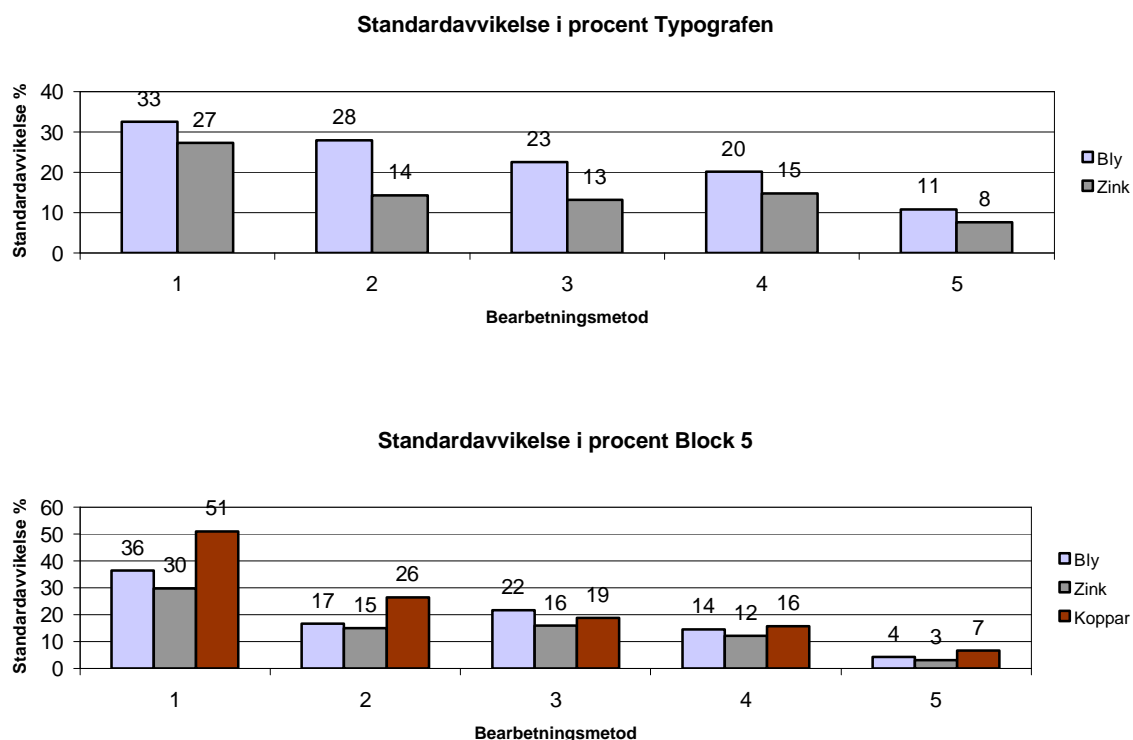


Fig. 17 Standardavvikelser i procent vid områdena Typografen och Block 5. Standardavvikelserna är ett genomsnitt av alla proven i respektive område.

4.5 BATTERIKAPACITET OCH SJÄLVKALIBRERING

Detta försök tyder på att en skillnad i mätresultat finns då instrumentet självkalibrerats vid olika batterikapaciteter (figur 18). Batteribyte till ett annat batteri med samma kapacitet tycks ej påverka resultaten och ej heller självkalibrering vid oförändrad kapacitet.

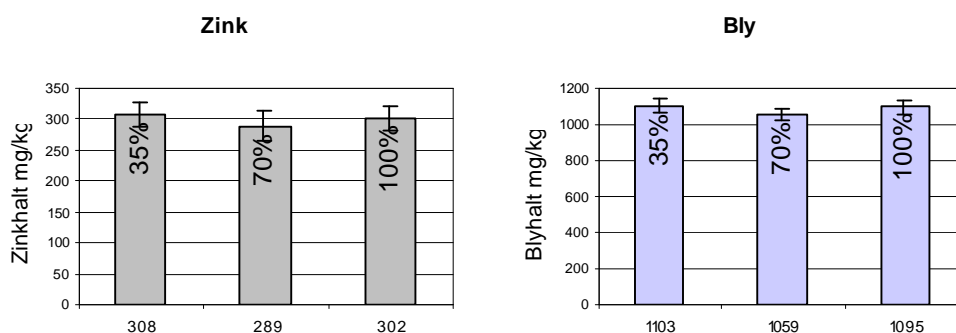


Fig. 18 Påverkan av batterikapacitet och omkalibrering. Instrumentet självkalibrerat vid varje batterikapacitet. Stapelhöjd visar medelvärde och felstaplarna visar ± 1 standardavvikelse. Medelvärdet (mg/kg) visas under respektive stapel.

Vid variansanalys på mätresultaten för zink fås en signifikant skillnad mellan 35 % och 70 %, övriga skillnader är ej statistiskt säkerställda. För bly visar variansanalysen en signifikant skillnad mellan 35 % och 70 %, samt mellan 70 % och 100 %. De signifikanta differenserna rörde sig mellan 2 % och 6 %. Skillnaderna i mätresultat är ej i stigande eller fallande ordning, vilket tyder på att det inte finns något direkt samband mellan batterikapacitet och mätresultat. Dock tycks det skilja lite mellan instrumentets självkalibrering från en gång till en annan vid olika batterikapaciteter.

Vid det andra försöket med byte mellan två batterier utan självkalibrering, båda med kapaciteten 100 %, erhöles ingen signifikant skillnad mellan resultaten. Ej heller blev det någon signifikant skillnad då instrumentet kalibrerades om med samma batteri på 100 % kapacitet.

5 DISKUSSION

5.1 ALLMÄNNA FELKÄLLOR

På grund av höga järnhalter i flera av jordproven har antalet metaller som undersökts blivit begränsat. Som beskrivits i bakgrunden kan höga järnhalter störa mätningen av andra ämnen och i resultaten redovisas därför bara de metaller som efter spektrumstudie visat sig vara tydligt opåverkade av järnhalterna. Till exempel har nickel förekommit i ett flertal prov, men mätvärdena har varit osäkra på grund av störningar från järns K β linje.

I försöken med påverkan av kornstorlek och provpåsar förekom bly i förhållandevis låga halter. De låga nivåerna gav upphov till en tämligen stor varians mellan mätningarna då XRF instrumentet är mer osäkert vid låga halter. Detta innebar att signifikanta skillnader mellan olika försöksupställningar inte alltid erhöles, trots att de vid högre halter av bly kanske skulle ha varit signifikanta.

Vid regressionsanalys är det rekommenderat att minst 8 datapunkter används för att få en säker regressionsmodell. Vid resonemanget om specifik yta vid kornstorleksförsöket användes endast tre punkter. Man bör därför ta denna analys för vad den är, och inte dra alltför stora växlar på resonemanget. Vid regressionsanalys vid provbearbetningsförsöket Typografen användes 5 respektive 6 värden för de två analyserna. Detta är också i underkant för att ge en riktigt säker regressionsmodell.

Vid mätning genom provpåse har det alltid en viss påverkan hur instrumentet hålls eller hur hårt det trycks mot provet. En viss variation från sådana orsaker finns förmodligen med i dessa försök. Vid mätning på torkade prov med blandade kornstorlekar i påse tenderar jorden att fraktionera sig. Till exempel kan finare korn hamna på nedsidan av påsen och grövre på ovansidan där man oftast mäter. Det kan även hända att mycket fina korn klistras sig mot plasten. Sådana faktorer kan ha en viss påverkan på resultaten vid jämförelse mellan fuktiga och torkade prover vid provbearbetningsförsöken. Att skillnaden mellan mätning på fuktiga och torkade prov var större än om bara vattnets spädande effekt fanns kan mycket väl bero på sådana faktorer. Att koppar tycks vara mindre påverkad av vattenkvot än övriga metaller kan förmodligen också härröras till mätfel. Vid övergång från mätning på torrt prov till fuktigt prov i påse får jorden en stabilare struktur. Detta gör att den inte på samma sätt formas efter instrumentets mätöppning. Varierande resultat kan därför fås beroende på hur instrumentet trycks mot påsen.

Vid den teoretiska beräkningen av detekterbarhet vid olika gränsvärden (tabell 12) antas att alla metaller följer ungefär samma trend som de som undersökts här. Detta är inget som visats i denna undersökning utan är bara ett antagande. Dock kan det nog sägas vara en kvalificerad gissning att trenden med högre uppmätta koncentrationer i torkade och siktade prover gäller även för övriga metaller.

Vid försöket med påverkan av batterikapacitet och självkalibrering är det svårt att veta om orsaken till variationerna är batterikapacitet, självkalibrering eller kombinationen av dessa. Det statistiska underlaget är lite för litet. Fler försök borde göras, bland annat med olika batterikapaciteter utan självkalibrering, för att kunna veta vad som orsakar variationerna.

5.2 TOLKNING AV RESULTATEN

5.2.1 Vattenkvot

Vattenkvoten har en tydlig påverkan på resultaten. Högre vattenkvot ger lägre mätvärden. Försöken med vattenkvoter mellan 0 och 40 % visar att man utifrån mätningar på fuktigt prov med gott resultat kan räkna om värdet till halt per torrsubstans. Man får då värden som inte skiljer sig mer än någon procent från mätning på torkat prov. Vid provbearbetningsförsöken som bättre representerar verkliga prov blev skillnaden större vid omräkning, förmodligen beroende på varierande kornstorlek i proven (se allmänna felkällor).

Om man bör torka prov eller ej beror på vilken precision i mätningarna man söker. Att teoretiskt beräkna en koncentration per torrsubstans från koncentration på fuktiga prover är i verkligheten svårt. Det är svårt att uppskatta vattenkvoten i prover, då den kan variera mycket från ett prov till ett annat.

Någon tydlig skillnad i påverkan mellan olika metaller kunde inte ses i denna undersökning. Teorin om att påverkan på tyngre ämnen, såsom bly, skulle vara försumbar vid låga kvoter får inget stöd här. Samtliga undersökta metaller påverkas redan vid låga halter, dock ökar påverkan i samma takt som vattenkvoten ökar. Huruvida riktigt lätta ämnen som vanadin och krom skulle påverkas mer än andra kan inte sägas något om eftersom de inte undersökts. Om orsaken till minskad uppmätt koncentration vid fuktiga prover främst är en spädningseffekt, där en ökad massa av vatten ger lägre mängd metall per kilo, då finns heller ingen orsak till att lätta ämnen skulle påverkas mer än tyngre. Om däremot absorptionsfenomen spelar en väsentlig roll kan det finnas skäl till att ämnen med låga energilinjer påverkas mer.

5.2.2 Kornstorlek

Kornstorleken har en stor inverkan på mätresultaten. Små partiklar har en större specifik yta än stora partiklar och såtillvida större förmåga att adsorbera metaller. Detta samband tycks väl förklara varför en högre koncentration uppmäts i finare fraktioner. Siktning av prov till <2,00 mm gav inte någon större effekt på vare sig varians eller uppmätt koncentration jämfört med osiktat prov. Däremot vid siktningen till partiklar mindre än 0,125 mm erhöles en tydlig minskning i variansen mellan mätningarna och en kraftig förhöjning av mätresultaten. Om man bestämmer sig för att sikta proverna är det därför mest meningsfullt att gå ner till de riktigt fina fraktionerna. Något samband mellan siktkurva och påverkan av provbearbetning kunde inte ses i denna undersökning, då provernas kornstorleksfördelningar var alltför lika. I teorin kan man tänka sig att påverkan av provbearbetning borde vara större i de fall där prover är heterogena med både grova och fina fraktioner. Om till exempel ett prov innehåller en liten andel finkornigt material och en stor andel grövre material borde siktningen ned till fina fraktioner ge en stor överskattning av den genomsnittliga koncentrationen i provet.

5.2.3 Provpåsar

Mätning genom provpåsar ger lägre mätvärden än mätning genom mylarfilm. Någon signifikant skillnad mellan de två typer av provpåsar som testats här kunde inte ses, men man bör kanske ändå var konsekvent och använda samma typ av påse om man ska korrelera XRF värden med laborativa värden. Då det inte är ovanligt att tungmetaller

förekommer tillsammans med lättflyktiga föroreningar, se tabell 3, så kan det vara en bra rutin att använda diffusionstäta provpåsar vid provtagning.

Vid provbearbetning hela vägen till siktkopp kombineras effekten av jordbearbetningen och övergången till mylarfilm vilket ger en extra stor höjning av mätresultaten.

5.2.4 Provbearbetning, XRF analys kontra laboratorieanalys

Regressionsanalys

Vilken grad av provbearbetning som är lämplig får man ta ställning till från sammanhang till sammanhang. Riktvärden för förorenad mark är utarbetade efter laboratorieresultat där proverna upparbetas enligt standardiserad metod. Det mest intressanta är hur XRF mätningarna förhåller sig till laboratorieanalyser och inte hur "rätt" XRF mätningarna är i förhållande till den verkliga koncentrationen metall. Vid laboratorieanalys extraheras inte all metall ur jordprovet. Hur mycket som extraheras varierar från metall till metall och är beroende på i vilken form metallen förekommer. Om andelen metall som är geokemiskt hårt bunden är stor kommer en mindre del att extraheras. Det finns även "totala" laboratorieuppslutningsmetoder, men här avses med laboratorieanalys endast den standardiserade uppslutningsmetoden som tidigare beskrivits och analys med ICP eller AES. XRF analys är en totalmetod där alla förekommande former av metallen mäts. På grund av detta kan man inte förvänta sig att laboratorieanalys och XRF analys ska ge samma svar. Däremot kan man förvänta sig en korrelation mellan XRF och laboratorieanalys, vilket gör det möjligt att beräkna värden utifrån XRF mätningar som kan jämföras med de riktvärden som gäller för förorenad mark. Om ingen korrelationsanalys görs bör man vara försiktig vid tolkningen av XRF mätningar. Dock tycks man enligt de undersökningar som gjorts i denna rapport sällan underskatta halten speciellt mycket med XRF. Vid höga vattenkvoter och opreparerade prov kan dock XRF ge något lägre mätvärden än laboratorieanalys, men oftast är det tvärtom. Detta är en viss trygghet om man är tvingad att bygga beslut på enbart XRF-mätningar, då det säkerhetsmässigt är bättre att sanera för mycket än för lite. Kostnadsmässigt är det mindre bra med överskattning av halter, då en sanering kan bli onödigt dyr. Därför bör man även av ekonomiska skäl kontrollera hur XRF resultaten korrelerar med laboratorieanalys.

Bly visar i denna undersökning den största skillnaden vid XRF mätning jämfört med laboratorieanalys. Koppar ligger i de flesta fall närmast laboratorieanalys. Detta kan bero på att koppar saknas, eller är svagast bundet, i mineralkornen. Vid bly kan istället en stor del vara hårt bundet. Samma trend konstaterades av SGU och Naturvårdsverket då en undersökning av bakgrundshalter av tungmetaller i mark gjordes (Naturvårdsverket, 1997a). De fann då att skillnaden mellan XRF mätning och ICP-AES analys på lakat extrakt var störst för bly och kobolt och minst för koppar. Undersökta ämnen var i den studien de vanliga så kallade miljömetallerna, samma ämnen som beskrivits i bakgrunden i min rapport. Att bly och koppar är ytterligheterna är särskilt intressant då det innebär att extremmetallerna vad det gäller överensstämmelse med laboratorieanalys förmodligen fångats in i den undersökning jag nu har gjort.

De regressionsanalyser som gjorts i detta arbete visar på problemen med ickerepresentativa värden vid laboratorieanalys. Vid projektet Typografen där

jordproven var någorlunda homogena erhöles en god korrelation mellan XRF och laboratorium. Vid projektet Block 5 var korrelationen mindre bra vilket förmodligen till största delen berodde på ickerepresentativa värden vid laboratorieanalysen. Problemet är med stor sannolikhet ofullständig homogenisering av proverna. Laboratorieanalys är mycket exakt på de 5-6 gram som analyseras, men om ingen homogenisering av prover görs innan dessa gram tas ut är risken stor att de inte är särskilt representativa för provet. På laboratoriet görs normalt ingen homogenisering och den homogenisering som denna undersökning gjordes innan proverna skickades, 1 minuts klämning och skakning på påsen, visade sig vara otillräcklig. Ett sätt att avhjälpa problemet är att göra en noggrann homogenisering innan proverna skickas in. Detta skulle dock vara tidskrävande och såtillvida dyrt eftersom man förmodligen måste köra proverna i någon sorts mixer för att få bra resultat.

Skillnader i regressionsanalys mellan olika bearbetningsmetoder motiverar inte att proverna alltid torkas och siktas. Dock bör man alltid homogenisera proverna i viss mån innan XRF mätningar görs. Resultaten tyder på att om en fullgod homogenisering görs kan man uppnå tillräckligt bra regression vid samtliga bearbetningsmetoder. Den förhållandevis enkla homogeniseringen som gjorts i detta arbete, homogenisering genom klämning och skakning på provpåsen under 1 minut, visade sig halvera standardavvikelsen. Gör man endast tre upprepningar ökar homogenisering medelvärdeets representativitet betydligt. I arbetet har det också visat sig att klart avvikande värden kan fås om ingen homogenisering görs, men inga sådana värden erhöles efter att homogenisering hade gjorts. I vissa fall där man har stora variationer i vattenhalt kan det även vara motiverat att torka proverna för att kunna beskriva en allmängiltig korrelation mellan XRF och laboratorieanalys. Vid provbearbetningens sista steg, finsiktning och provkopp, erhöles också en halverad standardavvikelse jämfört med föregående steg. Vid tillfällena då det krävs mycket hög precision i mätningarna kan det kanske vara motiverat med provkopp av detta skäl, men i de flesta fall inte. På grund av att laborationsvärdena ej var riktigt representativa för proven i denna undersökning är det svårt att utläsa om någon skillnad i korrelation finns mellan olika bearbetningsmetoder. I vissa fall kan man dock se en trend till bättre korrelation då XRF analys gjorts på mer bearbetade prover.

Största fördelen med torkning och siktning

Jag anser att den största vinsten med att torka och sikta prover är att man då kan undersöka mark med genomsnittligt lägre halter. Analys på siktat prov ger mindre varians mellan mätningarna vilket ger lägre detektionsgräns. Mylarfilm som används vid analys i provkopp ger högre mätvärden än analys genom provpåse. Torkning och siktning innebär en koncentrerings av metallerna vilket gör att högre halter uppmäts. Kombinationen av dessa faktorer gör att man kan analysera jordprover med betydligt lägre halter än om ingen bearbetning görs. Enbart torkning ger också en möjlighet till detektion av lägre halter, men mest effekt ger analys i provkopp. I tabell 12 sammanfattas en teoretisk jämförelse mellan de olika bearbetningsstegen vad det gäller detekterbarhet av olika ämnen. Jämförelsen visar vilka metaller som kan detekteras med XRF ned till Naturvårdsverkets generella riktvärden för förorenad mark. Den teoretiska beräkningen bygger på generaliserade antaganden om hur XRF värden förhåller sig till laboratorieanalys, och att samma förhållande gäller för alla metaller.

Att kunna analysera prover med lägre halter är en stor vinst i XRF sammanhang eftersom detektionsgränsen ofta är gränssättande för XRF instruments användbarhet. Tabell 12 visar på denna fördel av provbearbetning. Tabellen bör ses mer som en indikation på att det kan löna sig med provbearbetning än som en uppslagstabell för vilka ämnen som kan detekteras eftersom detta varierar mellan olika områden. Som exempel på att provbearbetning kan löna sig kan nämnas att i området Typografen var halterna av koppar låga. Här gick XRF värdena inte att överhuvudtaget tolka innan bearbetning till provkopp gjorts. Vid mätningar i provkopp låg merparten över detektionsgränsen, fullgott för att kunna använda XRF mätningarna som hjälp vid undersökningen.

Tab. 12 Teoretisk beräkning av vilka ämnen XRF klarar av att detektera vid naturvårdsverkets generella riktvärden med de olika bearbetningsmetoderna. Detektionsgränserna är Nitons uppgifter för instrumentet Niton XLt 700 vid 60s mätning på ett genomsnittligt jordprov. Beräkningarna är baserade på antagandet att mätning vid steg 1 och 2 ger samma resultat som laborationsanalys. Mätning vid steg 3 och 4 ger värden 1,5 gånger högre än laborationsvärden och mätning med XRF i provkopp ger ett 2,5 gånger högre värde. Detta varierar i verkligheten beroende på metall och provmatrisens sammansättning.

Riktvärde	KM			MKM GV			MKM		
Metod	1,2	3,4	5	1,2	3,4	5	1,2	3,4	5
Under DG XRF	Cd, Co, Cu, Cr, Hg, Ni	Cd, Co, Hg, Cr, Ni	Cd, Co, Hg, Cr, Ni	Cd, Co, Cr, Hg	Cd, Co, Hg	Cd, Co, Hg	Cd, Cr, Hg	Cd, Hg	Cd
Gränsfall	As			As					Hg
Över DG XRF	Pb, Zn	As, Pb, Cu, Zn	As, Pb, Cu, Zn	Pb, Cu, Ni, Zn	As, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn	As, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn	As, Pb, Co, Cu, Ni, Zn	As, Pb, Co, Cu, Cr, Ni, Zn	As, Pb, Co, Cu, Cr, Ni, Zn

XRF kontra laboratorieanalys i olika sammanhang

Nyttan av XRF är begränsad i sammanhang där detektionsgränsen för XRF ligger över farliga halter av metaller. Detta inträffar oftast vid mycket farliga metaller såsom kadmium och kvicksilver där gränsvärdena är lågt satta (se beskrivning av tungmetaller under bakgrund). Vad det gäller friklassning av mark är XRF inte användbar i sådana sammanhang, utan prover måste skickas till laboratorium där låga halter kan detekteras. Däremot i sammanhang där antingen lite högre halter är tillåtna eller där endast lättdetekterbara metaller finns, exempelvis bly och koppar, kan XRF i stor utsträckning ersätta laboratorieanalyser. Dock bör man alltid kontrollera hur XRF förhåller sig till laboriemätningar och vid varje enskild undersökning avgöra om XRF analys är lämpad för det området.

Ett annat sammanhang där XRF ej fungerar bra är när ämnen stör varandra. Det vanligaste är att bly stör mätning av arsenik och att höga järnhalter stör mätning av metaller med liknande energilinjer. I projektet Block 5 var järnhalten hög och till exempel nickel och kobolt kunde inte mätas med säkerhet med XRF. I sammanhang där

aktuella metaller störs är man tvungen att göra laboratorieanalyser för att kontrollera resultaten.

I de fall där XRF analys ger tillräcklig noggrannhet för att detektera aktuella ämnen anser jag att användning av XRF är att föredra framför enbart laboratorieanalys både av kostnadsmässiga och tillförlitlighetsmässiga skäl. På grund av den korta analystiden har man möjlighet att göra tätare och fler analyser med XRF. Vid analys av ett jordprov kan man göra upprepade mätningar och så tillvida få en betydligt rättvisare bild av genomsnittshalten i provet. Som exempel kan nämnas att vid området Typografen visade laboratorieanalys hög halt av bly, 800 mg/kg, i ett prov och hög halt av koppar i ett annat, 280 mg/kg. Övriga prover hade halter långt under riktvärdena för det området. Med XRF där flera analyser på varje prov gjordes uppmättes inga prover med förhöjda medelhalter. På grund av detta skickades samma prover åter en gång iväg för analys. Denna gång gav laboratorieanalys inga förhöjda halter, bly 20 mg/kg och koppar 54 mg/kg i respektive prov. En avsevärd skillnad alltså! Förmodligen har vid den första analysen någon enstaka metallflaga kommit med bland de 5-6 grammen som analyserats med den följden att, om inte XRF använts, skulle en stor jordvolym ha schaktats bort till deponi i onödan. Man bör följaktligen ha en sund skepsis till de svar man får från laboratorium. Som tidigare antytts är den mest osäkra länken i provtagningskedjan sällan precisionen vid analysen, utan snarare den analyserade jordmängdens representativitet.

Undersökningsstrategi

XRF och laboratorieanalys står närmast i ett komplementärt förhållande till varandra. Ett vettigt sätt att undersöka ett förorenat område kan vara att först ta några samlingsprov som analyseras både med XRF och på laboratorium. Om området då visar sig innehålla metaller som ej kan detekteras med XRF och dessa metaller är gränssättande för eventuella åtgärder är XRF analys i det närmaste meningslös. Om halterna ligger nära detektionsgränsen för XRF bör man bearbeta proverna genom siktning och torkning, eventuellt bara torkning, för att kunna detektera tillräckligt låga halter. Visar sig XRF analys vara möjlig i området är det vid ett större projekt idé att göra regressionsanalys mellan XRF och laboratorieanalys. Lämpligt är att göra denna på 8 prover eller fler och vara noggrann med homogeniseringen av de prov som skickas till laboratorium. Då en korrelationsekvation beräknats kan man sedan använda omräknade XRF-mätningar vid resten av undersökningen. Som extra kontroll av XRF mätningarna bör en del extra prover skickas in till analys under arbetets gång, även här viktigt att dessa homogeniseras. Om projektet/området är relativt litet kanske det inte är ekonomiskt försvarbart att ta åtta prover för att göra regressionsanalys. Då kan man ta färre antal prover att jämföra med XRF, men då ta till en viss säkerhetsmarginal vid utvärderingen av XRF mätningarna. Man bör dock undvika att bygga några beslut på enbart XRF- mätningar i ett område som inte kontrollerats med laboratorieanalys.

Kostnader XRF analys och provbearbetning

Kostnadsmässigt med tanke på arbetstid är det billigast att göra mätningar direkt på påse. Dyrast är att finsikta och göra mätning i provkopp. Tabell 13 visar en beräkning av analyskostnad för de olika bearbetningsstegen. Endast arbetstidskostnad är medtagen. Antaganden om arbetstid kan naturligtvis variera från hur många prover som analyseras och andra omständigheter. Kostnaderna är beräknade på ett arvode på 600

kronor per timme och på tre upprepade analyser på vardera 1 minut. En ökad provbearbetning medför högre kostnader. Detta innebär att man bör överväga om provbearbetning är nödvändigt eller inte i olika fall, och undvika detta om det ej tillför något. Även om man jämför den mest ingående provbearbetningen med att skicka prover till laboratorium är XRF analys en kostnadseffektiv metod där den fungerar. Att skicka prover till laboratorium innebär förutom fraktkostnad och laboratoriets avgift även en hanteringskostnad, speciellt om proverna homogeniseras innan.

Tab. 13 Uppskattad arbetskostnad för analys med olika provbearbetningar.

Bearbetningsteg	Tidsåtgång per prov (min)	Kostnad per prov (kr)
1.	4	40
2.	5	50
3.	8	80
4.	11	110
5.	15	150

Vilken provbearbetningsmetod är då bäst?

Detta varierar från situation till situation. Om halter av aktuella gränssättande metaller ligger väl över detektionsgränsen för XRF är det tillräckligt att endast homogenisera provet. Den vinst man gör i form av mindre varians mellan mätningarna med preparerat prov i provkopp är sällan värd arbetet eftersom variansen ändå ofta är liten i jämförelse med avvikelser i jordvolymen provet representerar. Skulle vattenkvoten variera mycket och man har tid kan man dock tänka sig att homogenisera och torka proverna för att undvika variationer på grund av vattenhalten. Om halterna ligger nära detektionsgränsen för XRF och torkning och siktning, eller enbart torkning, innebär att man kan detektera aktuella metaller ned till de riktvärden som gäller på platsen, då bör man göra den bearbetningen. I de lägen XRF inte kan detektera aktuella gränssättande metaller ned till deras gränsvärden bör man välja en annan analysmetod (se tabell 4 för alternativa metoder). Att analysera prov som ej är homogeniserade innebär stora osäkerheter på grund av risk för ickerepresentativa värden, såvida man inte gör väldigt många upprepningar. Då är det dock mer tidseffektivt att ägna en minut åt homogenisering genom att klämma och skaka på provpåsen. Siktning till mindre än 2 mm visade sig inte göra någon större skillnad på vare sig varians mellan mätningar eller uppmätt halt jämfört med enbart torkning. Det är därför mer tidseffektivt att stanna vid enbart torkning, om man inte behöver gå hela vägen till provkopp för att komma ned i detektionsnivå. Vid problem med för hög detektionsgräns vid mätningar bör man även prova att köra längre mätningar, 120 sekunder eller längre. Detta medför att man kommer ned ytterligare i detektionsnivå.

5.2.5 XRF instrumentet

Det XRF instrument som Bjerking AB köpt, Niton Xlt 700, har inte upplevts som helt stabilt. På instrumentet som först köptes in gick röntgenröret sönder första dagen instrumentet användes. Röntgenröret byttes då på garantin. Då instrumentet provkördes efter bytet visade det orimliga halter av metaller och självkalibreringen gjorde ingen förbättring. Instrumentet skickades då tillbaka igen och byttes nu mot ett nytt på garantin. Det nya har sedan fungerat bra förutom att displayen har krånglat vid några tillfällen. Då XRF:en använts utomhus, ca +10°C, och sedan tagits inomhus för att användas samma dag har displayen varit blank när instrumentet startats. Detta har hänt

vid flera tillfällen och kunnat avhjälpas genom att justera upp kontrasten på displayen, som av någon anledning nollställts. Dock har man först varit tvungen att stänga av instrumentet och ta ur och i batteriet innan justering kunnat göras. Upplevelsen av att XRF:en gav lite olika värden efter självkalibrering vid annan batterikapacitet visade sig vara riktig i undersökningen. Detta känns inte helt tillförlitligt. Skillnaden var ej stor, mellan två och sex procent vid undersökningen, och vid många tillfällen är detta oväsentligt. Ibland vill man dock ha hög precision, till exempel då man gör analyser i provkopp nära gränsvärden. Dessa variationer vid självkalibreringen känns då onödiga och tråkiga. Då det köpta instrumentet var på reparation erbjöds ett ersättningsinstrument under tiden. Detta var modellen Niton Xli 700 och den användes vid ett par undersökningar. Fördelen med denna modell är att den är mindre och lättare då strålningskällan här utgörs av radioisotoper. Nackdelen är att radioisotoperna tappar effekt när de åldras och att analyserna då tar längre tid. Med det lånade instrumentet motsvarade analystiden 60 nominella sekunder 110 reella sekunder. En tid som inte är oväsentlig då många analyser görs. XLt modellen behåller sin kraft så länge röntgenröret fungerar och 60 nominella sekunder är också 60 reella sekunder. Kostnadsmässigt är det svårt att säga vilken av modellerna som blir mest fördelaktigt i längden innan man vet livslängden på röntgenrören. Radioisotoperna måste bytas oftare, men röntgenrör är dyrare när de väl ska bytas.

6 SLUTSATS

Slutsatserna gäller för de metaller som analyserats i undersökningen.

Högre vattenkvot ger lägre uppmätta koncentrationer. Vid vetskap om vattenkvoten kan en god approximation av halt per torrsubstans göras utifrån mätningar på fuktigt prov. Om kravet på precisionen i mätningarna är stort och vattenkvoten okänd och varierande bör man torka proverna. Någon större skillnad mellan metaller med olika tyngd har ej kunnat urskiljas.

Mätning på fina fraktioner ger högre uppmätt koncentration än grövre fraktioner. Mätning på fina fraktioner ger dessutom mindre varians mellan mätningarna.

Mätning genom provpåsar ger lägre mätvärden än mätning genom mylarfilm. Skillnaden rör sig i storleksordningen 10 %.

Vilket sätt man bör bearbeta proverna på varierar från situation till situation. Då aktuella metaller kan detekteras vid analys direkt genom påse är detta den mest kostnadseffektiva metoden. Dock bör provet homogeniseras innan analys, men 1 minuts bearbetning genom klämning och skakning är då oftast tillräcklig. Vid problem med halter under och i närheten av XRF instrumentets detektionsgräns bör analyser på provet göras i provkopp, siktat och torkat, om detta innebär att man kan detektera aktuella ämnen. I de fall där enbart torkning ger tillräcklig höga halter för detektion kan man stanna här. Har korrelationsanalys mot laborativvärden gjorts ska man konsekvent göra samma provbearbetning som där använts i fortsättningen, eftersom skillnaderna kan vara stora mellan olika bearbetningsmetoder.

Det är viktigt att försöka få representativa mätvärden. Detta gäller inte minst vid laborativanalys. För att få representativa mätvärden från ett prov måste provet vara ordentligt homogeniserat, viktigare ju färre analyser som görs på provet.

XRF analys är en kostnadseffektiv och tidseffektiv analysmetod. Använd i rätt sammanhang utgör den ett utmärkt komplement till laborativanalys. Vid metallhalter under XRF instrumentets detektionsgräns, eller då olika ämnen stör varandra, bör andra metoder väljas före XRF analys. I sammanhang där XRF klarar av att detektera aktuella ämnen är användning av XRF att föredra framför enbart laborativanalys. Detta på grund av att de snabba och kostnadseffektiva mätningarna möjliggör fler analyser. Fler analyser ger en säkrare kartläggning av förorenad mark då akilleshälen vid undersökningar oftast är provens representativitet och inte de enskilda analysernas precision. Dock bör XRF mätningar alltid verifieras med en viss andel laborativanalyser.

7 REFERENSER

Litterära källor

Alloway B J, 1990, *Heavy metals in soils*, Blackie and Son Ltd, Glasgow.

Banwell C N, McCash E M, 1994, *Fundamentals of molecular spectroscopy*, fourth edition, McGraw-Hill International (UK) Limited.

Gustavsson JP, Jacks G, Simonsson M, Nilsson I, 2001, *mark- och vattenkemi teori*, SLU Uppsala.

Hawthorne FC, 1988, *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*, Reviews in mineralogy volume 18, BookCrafters, inc., Chelsea, Michigan.

Jönsson G, 2002, *atomfysikens grunder, del ett*, fjärde upplagan, Teach support, Lund.

Kalnicky D J, Singhvi R, 2001, *Field portable XRF analysis of enviromental samples*, Journal of hazardous materials 83 (2001) 93-122, Elsevier Science B V.

Levine D M, Ramsey P P, Smidt R K, 2001, *Applied statistics for engineers and scientists: using Microsoft Excel and Minitab*, ISBN 0-13-488801-4, Prentice Hall, London.

Naturvårdsverket, 1987, *Monitor 1987 Tungmetaller - förekomst och omsättning i naturen*, ISBN 91-620-1027-1, Naturvårdsverket, Solna.

Naturvårdsverket, 1996, *Rätt datakvalitet - vägledning i kvalitetssäkring vid miljötekniska markundersökningar*, rapport 4667, ISBN 91-620-4311-0, Naturvårdsverket, Stockholm.

Naturvårdsverket, 1997a, *Bakgrundshalter i mark*, rapport 4640, ISBN 91-620-4640-3, Naturvårdsverket, Stockholm.

Naturvårdsverket, 1997b, *Generella riktvärden för förorenad mark*, rapport 4638, ISBN 91-620-4638-1, Naturvårdsverket, Stockholm.

Naturvårdsverket, 2003, *Reparation pågår – om sanering av förorenad miljö*, ISBN 91-620-8091-1, Naturvårdsverket, Stockholm.

Piorek S, 1997, *Field portable x-ray fluorescence spectrometry: past, present, and future*, Field analytical chemistry and technology 1(6):317-329 1997, John Wiley & Sons, Inc.

Skoog D A, Holler F J, Nieman T A, 1998, *Principles of instrumental analysis*, fifth edition, Thomson Learning, USA.

Smith L A, Means J L, Chen A, Alleman B, Chapman C C, Tixier J S, Brauning S E, Gavaskar S E, Royer M D, 1995, *Remedial options for metals-contaminated sites*, CRC Press Inc, USA.

Svenska Geotekniska Föreningen, 2001, *Fälthandbok Miljötekniska markundersökningar*, rapport 1:2001, Linköping.

Internetkällor

Kemikalieinspektionen, *Arsenik*, 2004-05-20,
<http://www.kemi.se/Kemi/Kategorier/Statistik/Kortstatistik/1048864394.html>

Niton, *Method 6200*, 2004-05-20, http://www.niton.com/XLiXLt700_meth6200.asp

Elemental Controls, *Niton periodic table*,
<http://www.elementalcontrols.com/download/NITON/NITON%20Periodic%20Table%20No%20BG.pdf>

Muntliga källor

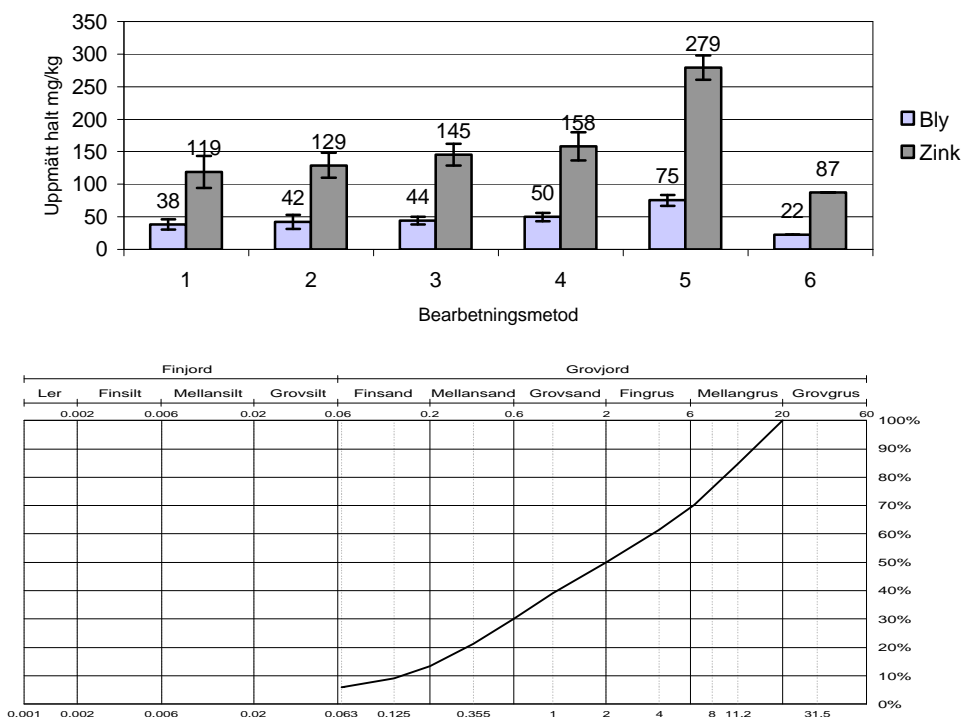
Boox, Connie, Ingenjörsgéolog Bjerking AB, Uppsala, 2004, möte.

Olsson, Bo, AnalyCen Nordic AB, Lidköping, 2004, telefon.

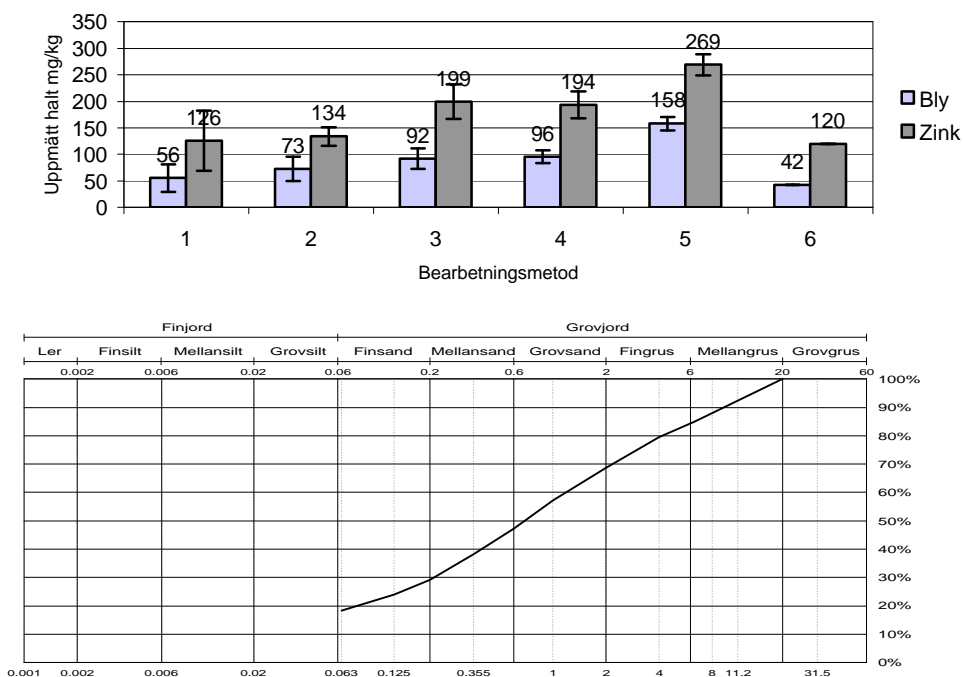
Bilaga 1

Påverkan av provbearbetning och siktkurva - Typografen. Provbearbetningsmetoderna 1-6 finns beskrivna under materiel och metoder. Stapelhöjderna visar medelvärdet av 20 mätningar och felstaplarna visar ± 1 standardavvikelse. Siktkurva för respektive prov är placerad under stapeldiagrammet.

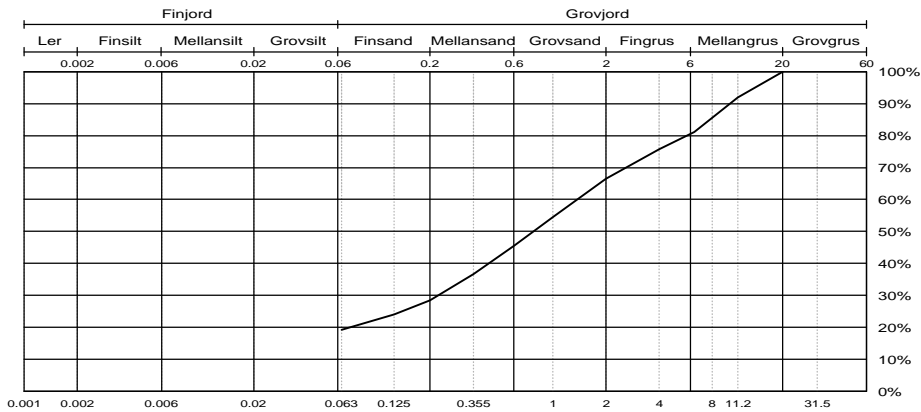
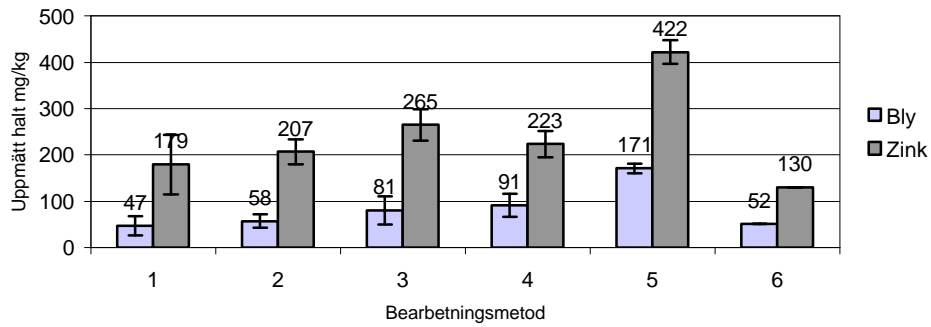
Kv Typografen 1, Vattenkvot 6%



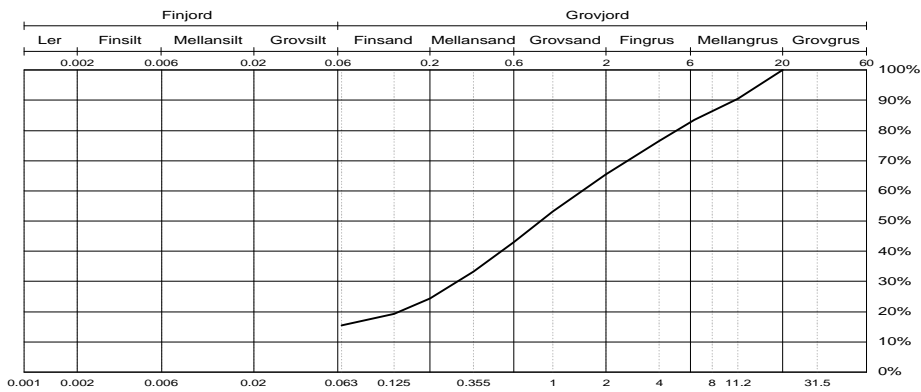
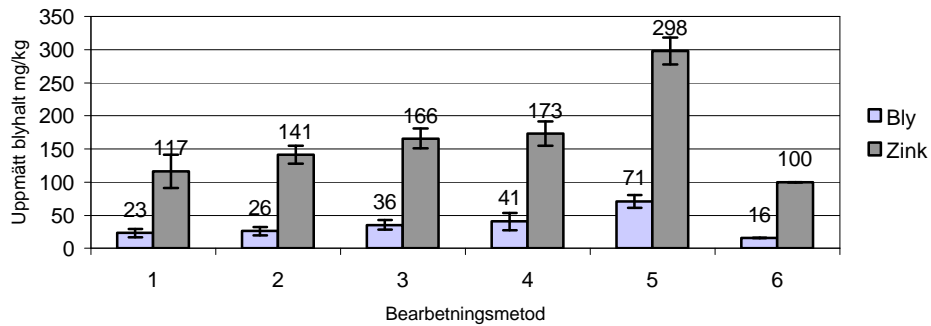
Kv Typografen 2, Vattenkvot 16%



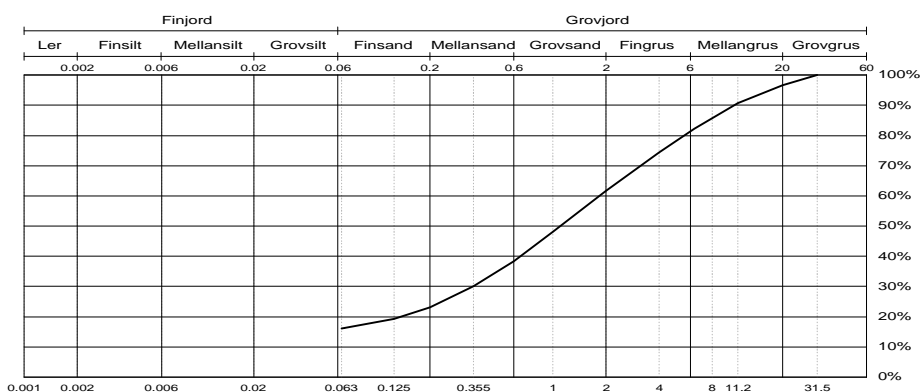
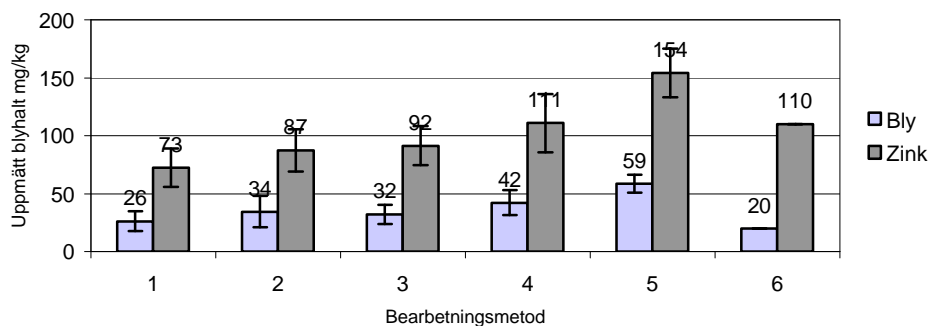
Kv Typografen 3, Vattenkvot 13%



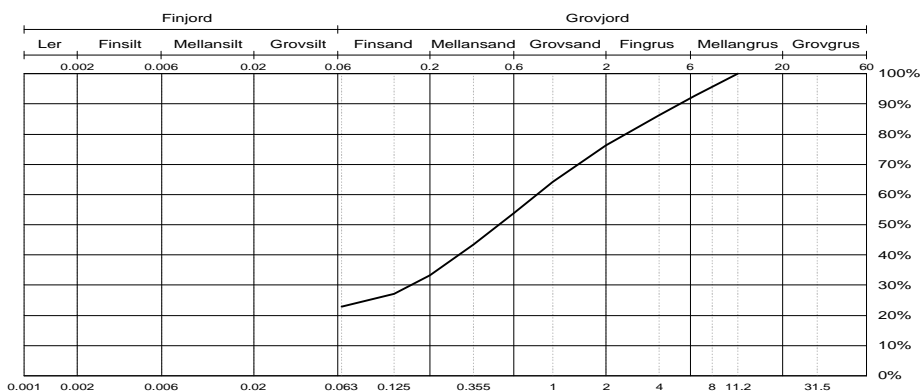
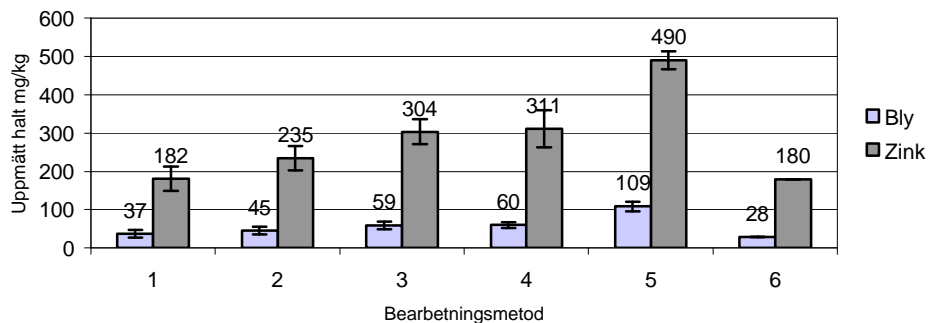
Kv Typografen 4, Vattenkvot 16%



Kv Typografen 5, Vattenkvot 9%



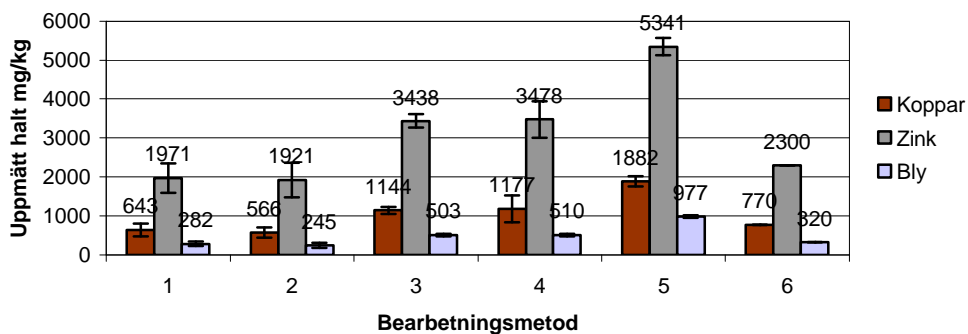
Kv Typografen 6, Vattenkvot 22%



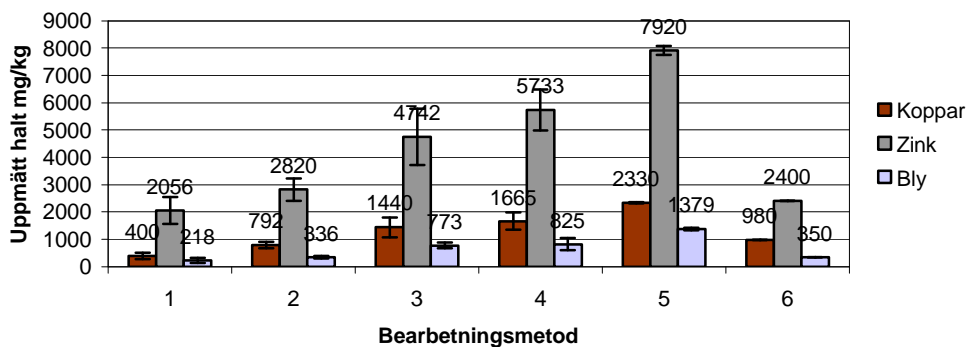
Bilaga 2

Påverkan av provbearbetning - Block 5. Provbearbetningsmetoderna 1-6 finns beskrivna under materiel och metoder. Stapelhöjderna visar medelvärdet av tre mätningar och felstaplarna visar ± 1 standardavvikelse. I de fall stapel över kopparhalten saknas beror detta på att minst en av mätningarna låg under detektionsgränsen för XRF.

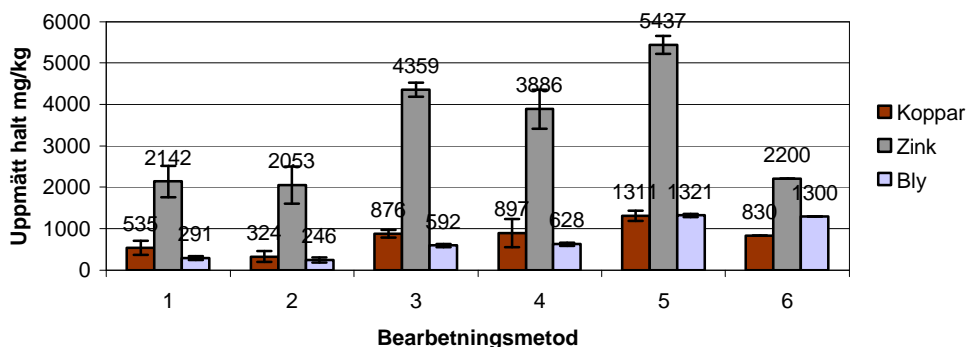
Block 5 prov 1, Vattenkvot 43 %



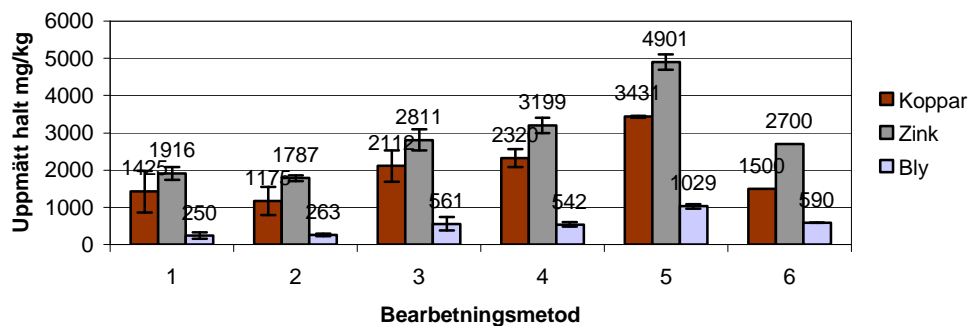
Block 5 prov 2, Vattenkvot 30 %



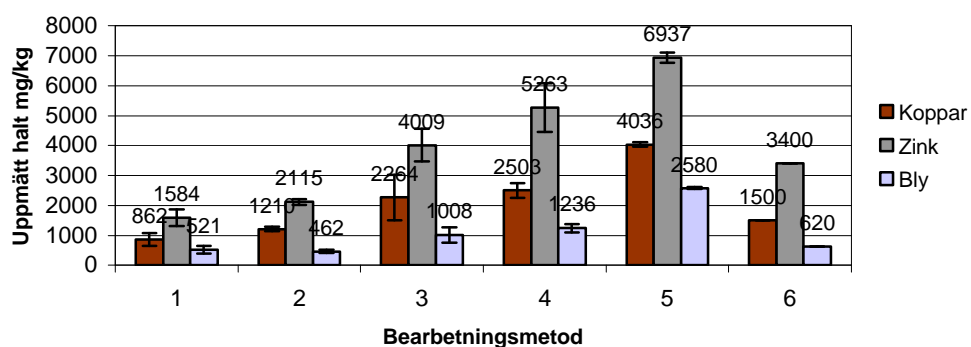
Block 5 prov 3, Vattenkvot 66 %



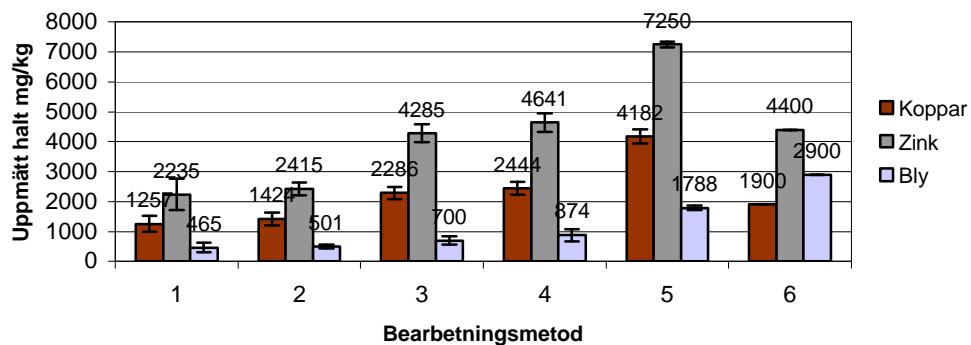
Block 5 prov 4, Vattenkvot 29 %



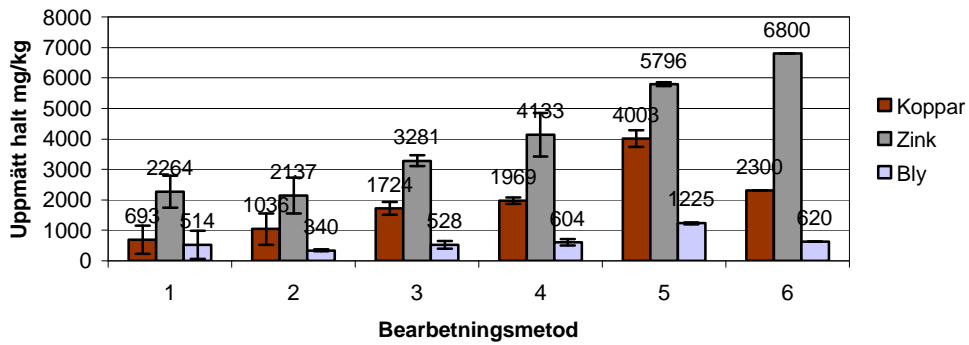
Block 5 prov 5, Vattenkvot 50 %



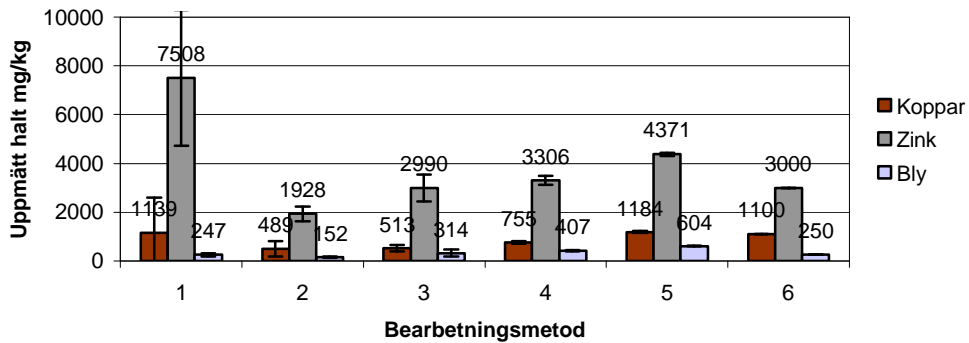
Block 5 prov 6, Vattenkvot 58 %



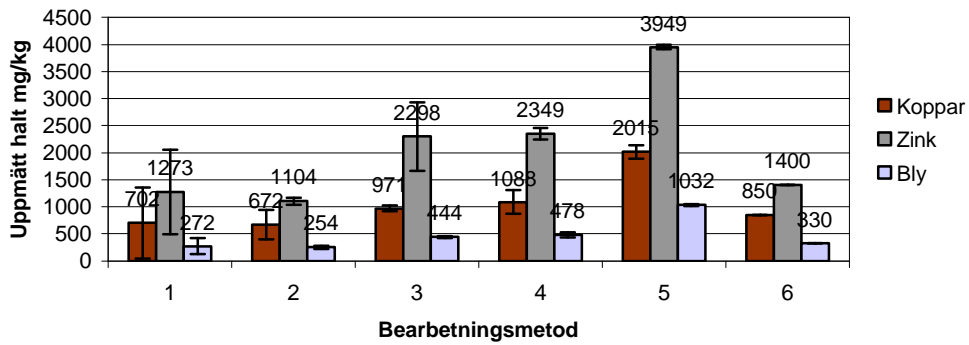
Block 5 prov 7, Vattenkvot 31 %



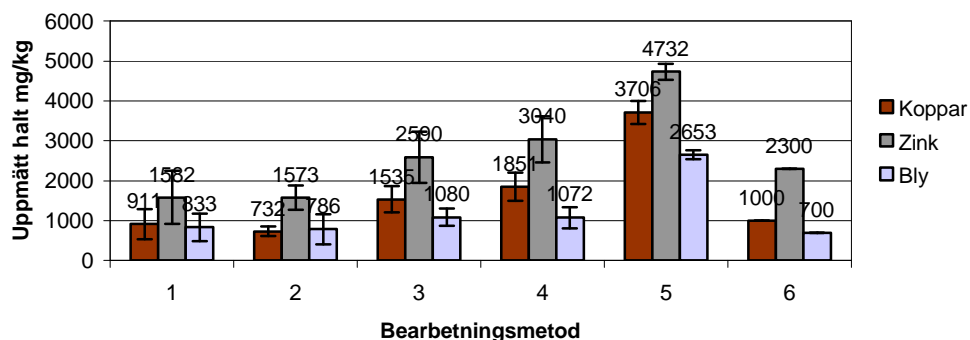
Block 5 prov 8, Vattenkvot 54 %



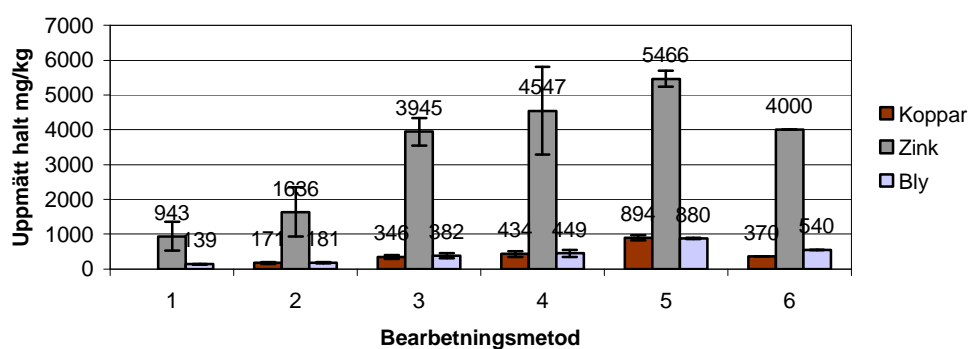
Block 5 prov 9, Vattenkvot 49 %



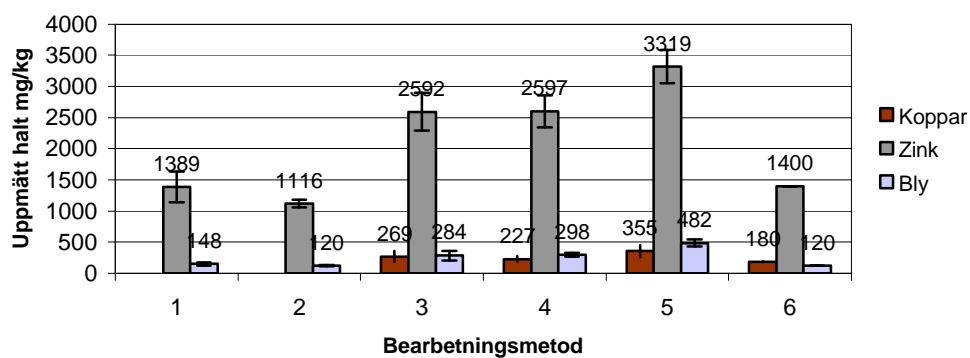
Block 5 prov 10, Vattenkvot 42 %



Block 5 prov 11, Vattenkvot 57 %



Block 5 prov 12, Vattenkvot 59 %



Block 5 prov 13, Vattenkvot 45 %

