

Jalometallit ja niiden talteenotto

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Epäorgaanisen ja analyttisen kemian osasto

30.12.2016

Elmeri Lahtinen

Tiivistelmä

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa käsitellään jalometallien ominaisuuksia ja esiintyvyyttä. Myös jalometallien yleisimpiä yhdisteitä ja käyttökohteita teollisuudessa selvitetään. Jalometallien talteenottomenetelmistä esitellään varsinkin klassiset saostusmenetelmät, neste-nesteuutto ja ioninvaihto. Näistä painotetaan ioninvaihtomenetelmien esittelyä, sillä tutkielman kokeellisessa osassa tutkittiin jalometallien talteenottoa ioninvaihdolla. Kirjallisessa osassa esitellään myös lyhyesti induktiivisesti kytketyn plasma-emissiospektrometrin (ICP-OES) rakennetta ja käyttöä.

Tutkielman kokeellisessa osassa tutkittiin jalometallien talteenottoa synteettisestä uuttoliuksesta, hyödyntäen erilaisia kollektorimateriaaleja. Kokeissa tutkittiin käsittelyolosuhteiden vaikutusta jalometallien talteenottoon. Myös jalometallien hapetusasteen ja käsittelykertojen määrän vaikutusta tutkittiin.

Esipuhe

Tämä pro gradu-tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolle vuoden 2016 loppupuolella. Graduun liittyvän ohjauksen antoi Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian tutkijatohtori Siiri Perämäki.

Tutkielmassa pääasiallisena lähdemateriaalina käytettiin SciFinder-hakuohjelman kautta haettuja tieteellisiä julkaisuja. Tämän lisäksi hyödynnettiin painettuja epäorgaanisen ja analyttisen kemian julkaisuja. Käytettyjä hakusanoja olivat muun muassa sanat noble metals, platinum group metals, selective, separation of, hydrometallurgy, liquid-liquid extraction, ion exchange ja resin.

Haluan kiittää ohjaajaani Siiri Perämäkeä upeasta ohjauksesta läpi gradun ajanjakson ja Jyväskylän yliopiston epäorgaanisen ja analyttisen kemian dosentti Ari Väisästä tuesta sekä tiedonjaosta opintojeni aikana. Tahdon kiittää myös Jyväskylän Energiaa ja Johnson Mattheyta tutkimuksen mahdollistamisesta.

Kiitos kuuluu myös Jyväskylän Yliopiston henkilökunnalle laadukkaasta opetuksesta ja ohjauksesta opintojeni aikana.

Jyväskylässä 30.12.2016

Elmeri Lahtinen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet	vi
Kirjallinen osa.....	1
1 Johdanto	1
2 Jalometallit	2
2.1 Yleiskatsaus.....	2
2.2. Ominaisuudet.....	2
2.3 Esiintyvyys maankuoressa.....	4
2.4 Sekundääriset lähteet	6
2.5 Käyttökohteet	6
2.6 Yhdisteet	8
2.6.1 Platinayhdisteet	8
2.6.2 Palladiumyhdisteet	9
2.6.3 Rodiumyhdisteet	10
2.6.4 Iridiumyhdisteet	10
2.6.5 Ruteniumyhdisteet.....	11
2.6.6 Osmiumyhdisteet.....	11
2.6.7 Kulta- ja hopeayhdisteet	11
3 Talteenotto	12
3.1 Konsentroiminen	12
3.2 Hydrometallurgia.....	13
3.2.1 Kuningasvesiliuotus	14
3.2.2 Vetykloridihapolla ja kloorilla liuottaminen.....	14
3.2.3 Vetykloridihapolla ja bromilla liuottaminen.....	15
3.2.4 Muut liuotusmenetelmät	15

3.2.5 Suolasulatteet	16
3.3 Saostaminen	17
3.4 Neste-nesteuutto	20
3.4.1 Tributyylifosfaatti	22
3.4.1 Cyanex 302 ja Cyanex 921	23
3.4.1 Alamine 308.....	26
3.5 Ioninvaihtomateriaalit ja niiden ominaisuudet.....	27
3.5.1 Ioninvaihtopolymeerien hiilivetyrakenne.....	29
3.5.2 Funktionaaliset ryhmät	31
3.5.2 Epäorgaaniset ioninvaihtomateriaalit	32
3.5.3 Ioninvaihtokapasiteetti	33
3.5.4 Fyysinen rakenne	34
3.5.4 Sovellukset.....	36
3.5.4.1. Anionvaihtajat	36
3.5.4.2. Kationinvaihtajat.....	39
4 ICP-OES.....	41
4.1 Yleisesti.....	41
4.2 Rakenne.....	41
4.3 Häiriöt	43
5 Kokeellinen osa.....	44
5.1 Käytetyt laitteet	44
5.2 Käytetyt reagenssit.....	44
5.3 Näytteiden analysointi	46
5.4 Tulosten laskeminen	48
6 Suoritetut kokeet.....	50
6.1 Smopex 269-kokeet	50
6.1.1 Yleinen työohje Smopex 269-kokeisiin.....	50
6.1.2 Hapetuskokeiden suoritus.....	51
6.1.3 Kaksivaiheinen metallien talteenotto	51

6.2 QuadraPure- ja QuadraSil-kokeet.....	52
6.2.1. Yleinen työohje QuadraPure- ja QuadraSil-kokeisiin	52
6.2.2 Hapetuskokeen suoritus.....	53
7 Kokeiden tulokset.....	54
7.1. Kokeet Smopex 269-kuiduilla.....	54
7.1.1 Käsittelyaika	54
7.1.2 Kuidun kierrättäminen useamman liuksen kautta	56
7.1.3 Kuidunkierrätys-kokeen suorittaminen yhdessä vaiheessa.....	58
7.1.4 Uttoliuksen hapettaminen ennen kuitukäsittelyä	59
7.1.5 Kaksivaiheinen metallien talteenotto	60
7.2 Kokeet QuadraPure-hartseilla ja QuadraSil-silikoilla.....	62
7.2.1. Alustavat kokeet.....	62
7.2.2. Liuos/harts-suhteen optimointi käytettäessä FP5502-hartsia.....	64
7.2.3. Liuos/harts-suhteen optimointi käyttäen kuivattua FP5502-hartsia	66
7.2.4 Uttoliuksen hapettaminen Cl ⁻ -ympäristössä ennen FP5502-hartsikäsittelyä.....	67
7.2.5. Liusoksen käsitteleminen useamman kerran FP5502-hartsilla.....	68
8 Yhteenveto.....	70
Kirjallisuusluettelo	72

Käytetyt lyhenteet

Alamine 308	Kauppanimi, Trioktyyliamini
Cyanex 302	Kauppanimi, Bis(2,2,4,trimetyylipentyyli)monotiofosfiinihappo
Cyanex 921	Kauppanimi, Trioktyylifosfiinioksidi
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria
IDL	<i>Instrument Detection Limit,</i> Toteamisraja
MDL	<i>Method Detection Limit,</i> Määrittäysraja
MFT	<i>Melamine-formaldehyde-thiourea resin,</i> Melamiini-formaldehydi-tiourea-harts
PGM	<i>Platinum Group Metal,</i> Platinaryhmän metalli
PPM	<i>Parts Per Million,</i> Miljoonasosa
TBP	<i>Tributyl Phosphate,</i> Tributyylifosfaatti
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency,</i> Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto

Kirjallinen osa

1 Johdanto

Jalometalleja käytetään yhä laajemmin teollisuudessa niin osana tuotantoprosesseja, kuin tärkeinä komponentteina teknologiassakin. Tästä johtuen erittäin puhtaiden jalometallien kysyntä on jatkuvassa kasvussa.¹ Maan kuoressa olevien jalometallien määrä on kuitenkin hyvin rajallinen ja ne ovat yleensä maaperässä hyvin pieninä pitoisuuksina. Tämän takia nykyisin kiinnitetään enemmän huomiota sekundäärisiin jalometallien lähteisiin ja niiden talteenottoon. Sekundäärisistä lähteistä kiinnostavia ovat varsinkin erilaiset teollisuuksien jätevirrat ja elektroniikkajäte.²

Jalometallien talteenotto sekundäärisistä lähteistä on kuitenkin hyvin erilaista, kuin niiden talteenotto louhitusta malmista. Sekundäärisissä lähteissä materiaalin kemiallinen koostumus voi olla hyvin hankala jalometallien talteenottoa varten. Materiaalit sisältävät usein suuria määriä perusmetalleja suhteessa jalometallien määrään.¹

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa tutustutaan jalometallien ominaisuuksiin ja erilaisiin talteenottoon käytettyihin menetelmiin, varsinkin ioninvaihtoon perustuvaan talteenottoon. Tarkastelussa painotetaan varsinkin platinaryhmän metalleja.

2 Jalometallit

2.1 Yleiskatsaus

Perinteisen määritelmän mukaan jalometalleina pidetään metalleja, jotka vastustavat korroosiota ja eivät hapetu herkästi.³ Jalometalleiksi määritellään platinaryhmän metallien lisäksi kulta ja hopea.⁴ Platinaryhmänmetallit koostuvat kuudesta metallista, jotka ovat toisella ja kolmannella rivillä ryhmissä 8-10 jaksollisessa järjestelmässä. Näitä metalleja ovat rutenium, rodium ja palladium, joiden atominumerot ovat 44-46, sekä osmium, iridium ja platina, joiden atominumerot ovat 76-78. Kulta ja hopea sijaitsevat platinaryhmän vieressä atominumeroilla 47 ja 79. Platinaryhmän metalleista platina löydettiin huomattavasti aikaisemmin kuin muut, jo 1500-luvulla Kolumbiasta. Eurooppaan platina kuitenkin tuli vasta 1700-luvun puolivälissä. Palladium, rodium, osmium ja iridium löydettiin noin 300 vuotta platinan jälkeen, 1800-luvun alussa.^{5,6}

Palladiumin ja rodiumin löysi W. H. Wollaston tutkiessaan platinan jalostusta vuonna 1803.⁷ Osmiumin ja iridiumin löysi S. Tennant, kun hän huomasi platinapitoisen materiaalin sisältävän metalleja, jotka eivät liukene kuningasveteen. Platinaryhmän viimeinen metalli, rutenium, löydettiin vuonna 1844 K. K. Klausin toimesta. Hän eristi ruteniumin tutkimalla kuningasveteen liukenemattomia jäännöksiä platinapitoisesta materiaalista.⁵ Kullan ja hopean käytöstä on viitteitä jo esihistoriallisilta ajoilta, joten niiden historiaan ei perehdytä tässä tarkemmin.⁴

2.2. Ominaisuudet

Samassa ryhmässä jaksollisessa järjestelmässä olevilla metallipareilla on hyvin toisiaan vastaavat ominaisuudet. Esimerkiksi platina ja palladium ovat molemmat hyvin muokattavissa olevia metalleja ja muodostavat aktiivisia katalyyttejä. Rhodium ja iridium taas tunnetaan heikosta hapettumiskyvystään ja hankalasta liuotettavuudestaan. Myös samoilla riveillä olevilla metallikolmikoilla on samankaltaisia ominaisuuksia. Toisella rivillä olevat rutenium, rodium ja palladium ovat yleisesti ottaen reaktiivisempia, kuin kolmannen rivin metallit.^{8,9}

Platinaryhmän metalleilla on niin sanotusti kaksi valenssiorbitaalia: *s*-orbitaali ja *d*-orbitaali. Niiden välisestä pienestä energiaerosta johtuen elektronit ovat jakautuneet

epäjohdonmukaisesti. Tästä johtuen osalla platinaryhmän metalleista yksi tai molemmat elektronit ulommalta $5s$ - tai $6s$ -orbitaalilta ovatkin $4d$ - tai $5d$ -orbitaaleilla. Valenssiorbitaalien pienestä energiaerosta johtuen platinaryhmän metalleilla on useita erilaisia hapetustiloja.²

Taulukko 1. Jalometallien elektronirakenne.^{2,4}

Metalli	Elektronirakenne			
Ru	[Kr]	$4d^7$	$5s^1$	
Rh	[Kr]	$4d^8$	$5s^1$	
Pd	[Kr]	$4d^{10}$		
Ag	[Kr]	$4d^{10}$	$5s^1$	
Os	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^6$	$6s^2$
Ir	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^7$	$6s^2$
Pt	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^9$	$6s^1$
Au	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^1$

Kaikkien platinaryhmän metallien atomisäteet ovat hyvin lähellä toisiaan. Myös kullan ja hopean atomisäteet ovat lähellä toisiaan. Yleensä jaksollisessa järjestelmässä alempana olevat alkuaineet ovat atomisäteeltään huomattavasti isompia, kuin niitä ylempänä olevat, mutta jalometallien tapauksessa tätä selittää $4f$ -orbitaalin täytyminen kokonaan niin sanottujen raskaiden platinaryhmän metallien (Os, Ir, Pt) ja kullan osalta. Ilmiö johtuu $4f$ -orbitaalin elektronien heikosta kyvystä varjostaa $6s$ -orbitaalien elektroneja ytimen positiiviselta varaukselta. Tästä johtuen $6s$ -orbitaalin elektronit vetäytyvät lähemmäksi ydintä, samalla pienentäen atomisädettä.²

Fysikaalisilta ominaisuuksiltaan platinaryhmän metallit ovat kohtuullisen samankaltaisia. Kaikki ovat metallisina kiiltävän hopeisia ja kaikilla metalleilla on korkeat sulamispisteet. Kulta ja hopea kuitenkin eroavat fysikaalisilta ominaisuuksiltaan huomattavasti platinaryhmän metalleista. Tämä huomataan jo niiden merkittävästi alhaisemmista sulamispisteistä.⁴ Platina on fysikaalisten ominaisuuksiensa puolesta laajalti käytetty referenssimateriaali muun muassa termodynaamisissa mittauksissa, joissa ilma/platina elektrodiä käytetään usein vertailukohtana.¹⁰ Tämä johtuu platinan stabiilisuudesta ja inertistä luonteesta sekä erittäin puhtaan platinan hyvästä saatavuudesta.⁵

Kaikki platinaryhmän metallit ovat kohtuullisen inerttejä kemiallisilta ominaisuuksiltaan. Jalometallien määritelmään pohjautuen kaikilla jalometalleilla on verrattain korkeat sublimaatioenergiat ja ionisaatiopotentiaalit.⁵ Jalometallit muodostavat myös herkästi komplekseja.²

Kulta ja hopea liukenevat molemmat tehokkaasti kuningasveteen.^{11,12} Platinaryhmän metalleista platina ja palladium liukenevat myös tehokkaasti kuningasveteen, mutta rodium, rutenium, iridium ja osmium eivät liukene juurikaan. Kaikki platinaryhmän metallit kuitenkin liukenevat alkalisuolasulatteisiin. Joitain platinaryhmänmetallien fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia on esitetty taulukossa 2.¹³

Taulukko 2. Jalometallien ominaisuuksia.^{2,5}

	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
Atomnumero	44	45	46	47	76	77	78	79
Atomipaino	101,1	102,9	106,4	107,9	190,2	192,2	195,1	196,9
Kiderakenne	hcp	fcc	fcc	fcc	hcp	fcc	fcc	fcc
Atomisäde (Å)	1,34	1,35	1,38	1,44	1,38	1,36	1,39	1,46
Tiheys (kg/m ³)	12,2	12,4	12,0	10,5	22,5	22,5	21,4	19,3
Sulamispiste (°C)	2310	1966	1552	960	3045	2410	1772	1064
Kiehumispiste (°C)	3900	3727	3140	2000	5027	4130	3827	2807
Yleisimmät hapetustilat	+2,+3,+4	+3	+2,+4	+1	+4	+3,+4	+2,+4	+1
Ionisaatioenerg. E ₀ → E ₁ (eV)	7,7	7,7	8,3	7,6	8,7	8,7	8,88	9,2

fcc = pintakeskinen kidehila, hcp = heksagonaalisesti tiivisti pakkautunut kidehila

2.3 Esiintyvyys maankuoressa

Platinaryhmän metalleja voitaisiin niiden atominumeron ja -painon perusteella olettaa löytyvän maaperästä noin 10⁻⁴ ppm (Parts Per Million). Ne ovat kuitenkin konsentroituneet ja paikoittain niitä voi löytyä 30 ppm pitoisuuksissa. Platinaryhmän metallit ovat yleisesti ottaen hyvin siderofiilisiä, eli niitä on yleisesti löydettävissä rautapitoisesta aineksestä, mistä johtuen iso osa maapallon platinaryhmän metalleista on

kerääntyneenä maapallon metalliseen ytimeen. Maapallon piipitoisen litosfäärin on arvioitu sisältävän 0,05-0,5 ppm pitoisuuksissa ryhmän metalleja. Suurimmat pintakerroksessa löytyvät pitoisuudet ovat aiheutuneet pintakerroksen tektonisista liikkeistä, joiden johdosta laava on päässyt kuljettamaan metallipitoista ainesta lähemmäksi maan pintaa.²

Platinaryhmän metalleja esiintyy useissa mineraaleissa. Yleisimpiä näistä ovat muun muassa sperryliitti (PtAs_2), stibiopalladiniitti (Pd_3Sb), ferroplatina (Fe-Pt) ja osmiridium (Os-Ir). Nämä mineraalit ovat usein niin sanottujen kantajamateriaalien seassa, jotka ovat itsessäänkin jo arvokkaita. Tällaisia ovat esimerkiksi rautapyriitti ja nikkelirautapyriitti. Varsinaisten platinaryhmän metalleja sisältävien mineraalien lisäksi ryhmän metalleja on löydettävissä hyvin pienissä pitoisuuksissa isomorfisissa yhdistelmissä esimerkiksi nikkelin, koboltin ja kuparin kanssa.²

Platinaryhmän metalleja tuottavat kaivokset ovat erittäin lokalisoituneita maailmassa. Tämä johtuu niiden esiintymisestä korkeissa pitoisuuksissa yleensä vain kohdissa, jonne niitä on päässyt siirtymään laavan mukana. Tärkein tällainen paikka on Etelä-Afrikassa sijaitseva Bushveld-kompleksi. Muita tärkeitä sijainteja ovat Venäjän Ural vuorilla sijaitsevat kaivannot sekä Amerikan Montanassa sijaitseva Stillwater-kaivos. Perinteisten kaivosten lisäksi Etelä-Afrikan Länsi-Kap provinssista on löydetty maa-ainesta, jossa platinaryhmän metallit ovat hematitiin seassa metallisessa olomuodossaan. Platinaryhmän metallien pitoisuuksien on arvioitu olevan jopa 5000 ppm tällä alueella. Maa-aineksen syntyperän ajatellaan olevan hydroterminen.²

Kulta on yleensä luonnossa metallisena, johtuen sen inertistä luonteesta ja sen yhdisteiden taipumuksesta pelkistyä. Kulta on myös hyvin tiheää ja siksi se muodostaakin usein suonimaisia esiintymiä luonnossa, jotka ovatkin tärkeässä roolissa kullan louhinnassa. Kulta ei reagoi hapen tai rikin kanssa, mutta telluurin kanssa se muodostaa erilaisia tellurideja, kuten kalaveriittiä (AuTe_2) ja krenneriittiä ($(\text{Au,Ag})\text{Te}_2$). Kuten platinaryhmän metallitkin, kultakin on siderofiilinen, mutta sillä on myös kalkofiilisiä ominaisuuksia eli sitä on löydettävissä yleisesti rikki- ja kalkopitoisista materiaaleista. Hopea on kultaakin enemmän kalkofiilinen ja sitä onkin löydettävissä yleisesti sulfidimineraaleista, joissa se on esimerkiksi argentiitin (Ag_2S) ja akantiitin (Ag_2S) muodossa.⁴

2.4 Sekundääriset lähteet

Jalometallien korkean hinnan vuoksi niitä ei hankita pelkästään kaivostoiminnalla, vaan myös useista erilaisista teollisuuden jätevirroista. Platinaryhmän metalleja hyödynnetään runsaasti esimerkiksi termopareina ja anodiin päällysteinä erilaisissa prosesseissa. Kun näiden käyttöikä lähenee loppuaan, metallit usein liuotetaan ja kierrätetään. Tämän jälkeen metallit voidaan prosessoida uudestaan ja ottaa käyttöön uusien tuotteiden muodossa. Yrityksille, jotka tarvitsevat toiminnassaan jatkuvasti näitä tuotteita, metallien kierrätys mahdollistaa tasaisen tarvikevirran. Tällöin yritykset eivät olisi niin riippuvaisia metallien markkinahintojen heilahteluista.²

Toinen tärkeä jätevirta, josta platinaryhmän metallit kerätään talteen, on katalyyttien kierrätys. Tähän liittyen suurin yksittäinen teollisuusala on öljyteollisuus, jossa tuotteen jalostuksessa käytetään runsaasti muun muassa platinaa. Katalyyteissä on kuitenkin pienissä määrin myös muun muassa palladiumia, rodiumia ja iridiumia. Myös esimerkiksi erilaisista polttojätteistä, kuten lentotuhkasta, voidaan liuottamalla kerätä talteen platinaryhmän metalleja.² Kullan ja hopean sekundäärisistä lähteistä varsinkin elektroniikkajäte vaikuttaa lupaavalta lähteeltä kullan ja hopean talteenottoa ajatellen.¹¹

Eräs haastavimmista platinaryhmän metallien lähteistä on radioaktiivinen jäte. Reaktoreissa käytettävä ²³⁵U esimerkiksi tuottaa fission tuloksena huomattavan määrän ryhmän metalleja: noin 1,2 kiloa palladiumia, 0,5 kiloa rodiumia ja 2,3 kiloa ruteniumia käytettyä polttoainetonnia kohti. Näiden ongelmana on kuitenkin niiden radioaktiivisuuden laskeminen hyväksyttävälle tasolle ja metallien erottelu toisistaan riittävän tehokkaasti.²

2.5 Käyttökohteet

Iso osa platinaryhmän metallien käyttökohteista liittyy niiden jalometalliluonteeseen tai katalyyttiominaisuuksiin. Platinaryhmän metallien jalometalliominaisuudet johtuvat niiden suuresta *d*-kuoren valenssielektronien määrästä, jotka ovat käytettävissä sidoksiin. Samoista *d*-kuoren elektroneista kuitenkin seuraavat myös niiden katalyyttiominaisuudet, sillä nämä valenssielektronit tarjoavat laajan skaalan orbitaaleja eri energioilla ja symmetrioilla. Tämä mahdollistaa monien yksinkertaisten yhdisteiden, kuten esimerkiksi hiilimonoksidin sitoutumisen.^{5,14}

Platinan suurimpia käyttökohteita ovat autojen katalysaattorit ja koruteollisuus. Myös elektroniikka ja kemianteollisuus käyttävät runsaasti platinaa. Kemianteollisuudessa sitä käytetään lähinnä katalyyttinä itsekseen tai lejeerinkinä muiden metallien kanssa.⁵ Se toimii esimerkiksi katalyyttinä typpihapon tuottamisessa ammoniakista. 1900-luvun alussa katalyyttinä käytettiin pelkkää platinaa, mutta nykyään käytetään lejeerinkiä, joka sisältää platinan lisäksi joko pelkkää rodiumia tai rodiumia ja palladiumia.^{15,16} Elektroniikkateollisuudessa platinaa käytetään sen jalometalliluonteen sekä pienen, mutta lämpötilariippuvaisen resistanssin vuoksi.⁵ Lämmönmittaustekniikassa käytetään usein platinasta valmistettuja termopareja.¹⁷ Myös lasiteollisuudessa platinalla on tärkeä merkitys. Sen korkean sulamispisteen vuoksi sitä käytetään tuotantolaitteiden suojaamiseen. Yleensä platinaa käytetään lejeerinkinä rodiumin kanssa. Näissä lejeeringeissä rodiumin pitoisuus on yleensä 5-10 %.¹⁸

Palladiumin tärkein käyttökohde on elektroniikkateollisuus, missä sitä käytetään muun muassa keraamisissa kondensaattoreissa ja liittimissä.¹⁷ Palladiumin edullisuus suhteessa kultaan on myös tehnyt siitä tärkeän metallin hampaiden paikkaamiseen tai kokonaan uuden hampaan valmistamiseen.¹⁹ Myös koru- ja kemianteollisuudessa on käyttöä palladiumille. Kemianteollisuudessa palladiumia käytetään esimerkiksi katalyyttinä.⁵

Rodiumin suurin käyttökohde on autojen katalysaattoreissa, joissa se on lejeerinkinä platinan ja palladiumin kanssa.⁵ Rodiumia käytetään myös katalysaattorina kemian teollisuudessa, jossa sitä hyödynnetään esimerkiksi olefiinien hydroformuloinnissa.²⁰ Rodiumkatalyyttejä käytetään myös etikkahapon tuotannossa. Siinä rodiumyhdisteellä katalysoidaan metanolin karbonylaatiota etikkahapoksi.²¹

Elektroniikkateollisuus on maailman suurin ruteniumin kuluttaja.⁵ Ruteniumia käytetään erityisesti erilaisten vastuksien valmistuksessa.¹⁷ Ruteniumpitoista päällystettä käytetään myös kloorialkaliteollisuudessa prosessin anodin päällysteenä, sillä se kestää liuoksen hyvin hapettavat olosuhteet.²² Ruteniumia käytetään myös katalyyttinä Fischer-Tropsch-prosessissa²³, jolla voidaan tuottaa esimerkiksi synteettistä öljyä kivihielestä.²⁴

Kuten ruteniumia, iridiumiakin käytetään jonkin verran kloorialkaliteollisuudessa päällysteenä.²⁵ Iridiumia käytetään myös elektrokemiallisessa teollisuudessa titaanielektrodien päällysteenä. Esimerkki tästä on iridiumilla päällystettyjen elektrodien käyttö elektrogalvanoinnissa, jossa teräksen päälle kiinnitetään sinkkikerros korroosion estämiseksi.²⁶ Iridiumin korkea sulamispiste (2410 °C) tekee siitä erinomaisen raaka-aineen erittäin kestävien upokkaiden valmistamiseen. Näitä upokkaita käytetään hyvin

korkean sulamispisteen omaavien oksidien kiteyttämiseen. Esimerkki tällaisesta oksidista on yttriumalumiinigranaatti ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), jota hyödynnetään esimerkiksi lasereissa.⁵

Platinaryhmän metalleista osmiumilla on vähiten käytännön sovellutuksia. Osmium tetraoksidia hyödynnetään lähinnä orgaanisissa hapetuksissa. Myös sen värjäysominaisuuksia hyödynnetään kudosten mikroskooppisessa tutkimuksessa. Yhdisteen ongelmana on kuitenkin sen myrkyllisyys.⁵

Koruteollisuudessa käytetään kultaa ja hopeaa laajalti. Niitä käytetään yleensä lejeerinkeinä, joissa on muitakin metalleja.^{27,28} Kultaa ja hopeaa käytetään myös piirilevyjen kontaktipinnoissa ja johtimissa. Tämän vuoksi elektroniikkajäte on hyvin kiinnostava sekundäärinen kullan ja hopean lähde.^{11,29} Kultayhdisteitä käytetään myös lääketieteellisyydessä reumasairauksien hoidossa.³⁰ Kullan katalyyksiominaisuuksia on tutkittu laajalti ja niiden sovellukset teollisuuden tarpeisiin näyttävät varsin mahdollisilta. Sen mahdollisuuksia esimerkiksi ilman puhdistamiseen hiilimonoksidin katalyyttisen hapetuksen kautta on tutkittu.³¹

2.6 Yhdisteet

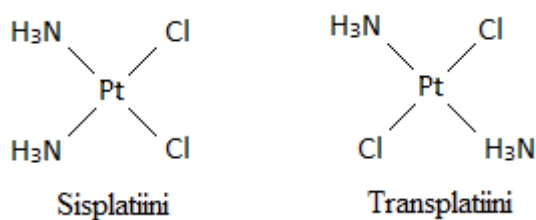
Jalometalleilla on useita mahdollisia hapetusasteita ja taipumus muodostaa komplekseja. Tämän vuoksi niillä on myös useita hyvinkin erilaisia yhdisteitä.

2.6.1 Platinayhdisteet

Platinan yhdisteistä heksakloroplatinaatti(IV)happo, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, on kaikkein tärkein, sillä se on lähtöaineena usealle eri platinayhdisteelle ja platinaa sisältävälle tuotteelle. Heksakloroplatinaatti(IV)happo valmistetaan liuottamalla metallinen platina väkevää vetykloridihappoa ja klooria sisältävään liuokseen. Saatua liuosta haihdutetaan ja jäädytettäessä saadaan tuotteena kiinteää heksakloroplatinaatti(IV)happoa, jossa on noin 40 % platinaa. Saatava tuote on hyvin hygroskooppinen. Yhdistettä käytetään yleisesti katalyyttien valmistamisen lähtöaineena.³² Yhdiste voidaan myös muuttaa platina(IV)kloridiksi, PtCl_4 , kuivattamalla varovasti noin 300 °C lämpötilassa. Saadun kloridin terminen stabiilisuus on kuitenkin varsin rajallista, sillä jo 380 °C lämpötilassa yhdiste hajoaa klooria vapauttaen ja muodostaa platina(II)kloridia, PtCl_2 .²

Platinan oksideista teollisuudelle tärkein on platina(IV)dioksidi, PtO_2 . Yhdiste valmistetaan haihuttamalla 9:1 seos natriumnitraattia ja heksakloroplatinaatti(IV)happoa kuivaksi asti. Lopputuote jauhetaan ja se lisätään natriumnitraattisulatteeseen $520\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. Tuote liuotetaan veteen ja kuivataan, jolloin saadaan ruskea jauhe, joka ei liukene kuningasveteen.² Platina(IV)dioksidin tärkein käyttökohde on katalyyttinä orgaanisten yhdisteiden hydrogenaatioissa.³³

Muista platinayhdisteistä kiinnostavin on varmaankin diklorodiammiiniplatina(IV), $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Yhdisteen kiinnostavuus tulee sen historiasta. Yhdiste syntetisoitiin jo vuonna 1845 ja se tunnettiin vuosikymmeniä Peyronen kloridina. Yhdisteen planaarin rakenne esiteltiin vuonna 1893 julkaisussa, jossa esiteltiin myös yhdisteen trans-isomeeri. Dikloroammiiniplatinan(IV) cis-isomeeria kutsutaan sisplatiiniksi ja trans-isomeeria transplatiiniksi. Vuoden 1965 julkaisussa käsiteltiin sisplatiinin biologisia ominaisuuksia. Sisplatiinia käytetään syöpähoidoissa vielä nykypäivänäkin. Näiden rakenteet on esitetty kuvassa 1.³⁴



Kuva 1. Sisplatiini ja transplatiini.³⁴

2.6.2 Palladiumyhdisteet

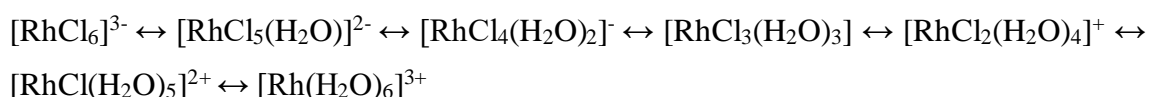
Kuten platinankin kohdalla, tetrakloropalladium(II)happo, $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, on teollisuudelle tärkein palladiumyhdiste sen laajan käytettävyyden takia. Tetrakloropalladium(II)happo on kuitenkin stabiili vain liuoksessa. Kaupallisissa liuoksissa on usein noin 20 % palladiumia. Yhdiste valmistetaan aivan kuten platinaversiokin: liuottamalla metallista palladiumia vetykloridihappoon ja klooriin. Palladiumin liukenemisprosessi on nopeampi kuin platinan.² Yhdiste on teollisuudelle tärkeä, sillä yhdiste on hyvin usein lähtöaineena palladiumkatalyyttien valmistuksessa.^{2,35} Tetrakloropalladium(II)happo pystytään muuttamaan palladium(II)kloridiksi, PdCl_2 , pyöröhaihuttimessa.²

Muista platinayhdisteistä tärkeimpiä ovat palladiumin amiinikompleksit. Ammoniakin lisääminen palladiumkloridiliuokseen aiheuttaa vaaleanpunaisen sakan muodostumisen.

Tämä sakka on binukleaarinen kompleksi $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{PdCl}_4]$, joka tunnetaan Vauquelinin suolana. Se voidaan muuttaa liukoiseksi tetra-ammiinipalladium(II)kloridiksi, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, lisäämällä vielä enemmän ammoniakkia. Tämän yhdisteen liuottaminen happoon tuottaa kohtuullisen niukkaliukoisen trans-diammiinidikloropalladiumin(II), $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Nämä yhdisteet ovat tärkeitä palladiumin erottelussa teollisuudessa.²

2.6.3 Rodiumyhdisteet

Rodiumia sisältävien materiaalien erottelu tai suolasulatteeseen liuottaminen tuottaa usein ammoniumheksaklororodaatti(III), $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$, tai natriumheksaklororodaatti(III), $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, kiteitä. Molemmat yhdisteet muodostavat tummanpunaisia kiteitä, jotka ovat hyvin liukoisia veteen. Vapaata heksaklororodium(III)happoa, $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$, voidaan valmistaa kationinvaihdolla tai liuottamalla hienoksi jauhattua rodiumia käyttämällä vetykloridihappoa ja kloorikaasua. Rodiumin klorokompleksien rakenne riippuu merkittävästi käytetyn vetykloridihapon pitoisuudesta, lämpötilasta, reaktioajasta ja liuoksen aikaisemmista käsittelyistä. Aloittamalla hyvin happamalla liuksella, seuraavanlaiset muutokset ovat mahdollisia:²



Lämmittämällä metallista rodiumia 700°C lämpötilassa klooriatmosfäärissä, saadaan vedetöntä rodium(III)kloridia, RhCl_3 . Rodium(III)kloridi ei liukene veteen eikä mineraalihappoihin. Niin kutsuttua liukoista rodium(III)kloridia, jonka rakenne on likimain $\text{RhCl}_3 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$, saadaan haihduttamalla liuosta, joka sisältää heksaklororodium(III)happoa vetykloridihapossa. Tämä liukoinen rodium(III)kloridi on teollisesti kaikkein tärkein rodiumyhdiste, sillä se toimii lähtöaineena monille muille rodiumyhdisteille ja -katalyyteille.²

2.6.4 Iridiumyhdisteet

Heksakloroiridium(IV)happo, $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, on kaikkein merkittävin iridiumin yhdisteistä. Yhdistettä käytetään prekursorina anodien pinnoituksen valmistamisessa teollisuudessa. Heksakloroiridium(IV)happoa voidaan valmistaa samalla tavoin, kuin heksaklororodium(III)happoa. Yhdisteen hapetusilaa on suhteellisen helppo muuttaa

kumpaan tahansa suuntaan. Esimerkiksi muutos $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ ja $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ on helposti toteutettavissa ja muutos havaitaan värin muutoksena tumman ruskeasta vaaleampaan.²

2.6.5 Ruteniumyhdisteet

Ruteniumin yhdisteistä rutenium(VIII)oksidi, RuO_4 , muodostuu rutenaattien vesiliuoksen hapettumisesta. Yhdisteen sulamispiste on $25,5^\circ\text{C}$ eli se on nesteenä huoneenlämpötilassa. Yhdiste on myrkyllinen ja räjähdysherkkä. Niin kutsuttu liukoinen rutenium(IV)kloridi valmistetaan antamalla rutenium(VIII)oksidin reagoida vetykloridihapon kanssa ja haihduuttamalla liuos. Liukoisen rutenium(IV)kloridin koostumus on sekoitus $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ja $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ruteniumklorideja vetykloridihapossa käytetään teollisuudessa pinnoitettujen anodien valmistamisessa.²

2.6.6 Osmiumyhdisteet

Osmiumin ehdottomasti tärkein yhdiste on osmium(VIII)tetraoksidi, OsO_4 . Sitä muodostuu jo huoneenlämpötilassa, jos ilma pääsee kosketuksiin metallisen osmiumin kanssa. Tehokkaampi tuottaminen taas tapahtuu lämmittämällä osmiumia $500\text{--}800^\circ\text{C}$ lämpötilaan ja syöttämällä prosessiin happea. Yhdisteen sulamispiste on $40,6^\circ\text{C}$ ja kiehumispistekin vain $131,2^\circ\text{C}$. Yhdiste sublimoituu jopa huoneenlämpötilassa. Osmium(VIII)tetraoksidia käytetään lähinnä katalyyttinä tai värjäysaineena.²

2.6.7 Kulta- ja hopeayhdisteet

Kullan yhdisteistä esimerkiksi kulta(I)tiolaatteja käytetään reumasairauksien oireiden hoitoon. Yhdisteen toimintaperiaate ei ole täysin selvillä, mutta tämä johtunee myös reumasairauksien alkuperän suhteellisen huonosta ymmärtämisestä.³⁰ Muista kultayhdisteistä esimerkiksi 1,1,1-tris(2-difenyylifosfeniittometyyli)-etaanikulta(I)kloridia hyödynnetään luminesenssiin perustuvien happisensorien valmistuksessa.³⁶ Hopean yhdisteistä hopeahalideja käytetään röntgenfilmien valmistuksessa. Hopean oksideja taas hyödynnetään esimerkiksi pattereissa ja katalyyteissä.²⁹ Useita hopeayhdisteitä, kuten esimerkiksi hopea(I)nitraattia, on myös käytetty ihon haavojen ja palovammojen hoidossa.³⁷

3 Talteenotto

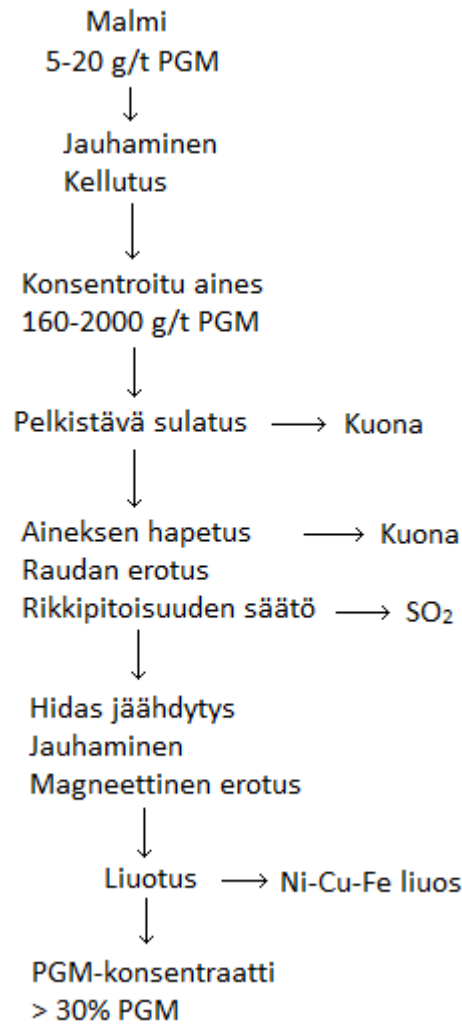
Jalometalleista varsinkin platinaryhmän metallit usein esiintyvät luonnossa yhdessä toistensa kanssa ja teollisuudessakin niitä käytetään usein lejeerinkeinä. Niiden tuottamisen ja kierrättämisen vuoksi on ollut tärkeää kehittää tehokkaita tapoja liuottaa erilaisista lähteistä saatavat metallit. Tähän liittyen on myös pitänyt kehittää keinoja erottaa ryhmän metallit toisistaan, mahdollisimman puhtaiden metallien tuottamiseksi. Raaka-aineiden kustannustehokas käsittely vaatii myös pitoisuuksien konsentroidin ennen jatko-käsittelyä.² Alla on esitelty joitain yleisimmin käytettyjä menetelmiä.

3.1 Konsentroidin

Kustannustehokkaan toiminnan edellytys on korkean metallipitoisuuden omaavan raaka-aineen käsittely. Maaperässä platinaryhmän metallit ovat kuitenkin yleensä pieninä pitoisuuksina, joten malmin konsentroidin on tarpeellista. Ryhmän metallit esiintyvät usein sulfidipitoisen malmin seassa, joten tässä esimerkissä käydään läpi menetelmä, jolla sulfidipitoinen malmi voidaan konsentroida ainekseksi, josta yli 30 % on platinaryhmän metalleja. Tämä prosessi on esitetty kuvassa 2.²

Prosessi alkaa louhitun malmin jauhamisella ja kelluttamisella. Kellutuksen ideana on erottaa platinaryhmän metallit sisältävä sulfidimalmi louhinnan sivukivistä. Tämä konsentroidin platinaryhmän metallien pitoisuuksia 10-50 kertaaisesti. Kelluttamisen lopussa aines suodatetaan pyörivällä suodattimella ja tuloksena on ainesta, jossa ryhmän metallien pitoisuudet ovat moninkertaiset lähtötilanteeseen verrattuna. Mukana on myös pääasiassa rikkiä, kuparia, nikkeliä ja rautaa.²

Materiaali sulatetaan sulatusuunissa, jonka jälkeen suoritetaan hapettava vaihe syöttämällä ilmaa sulatusuuniin. Tämän johdosta rautasulfidi muuttuu rautaoksidiksi ja se voidaan poistaa kuonana. Ilman puhaltamisen säätelyllä säädetään myös materiaalin rikkipitoisuutta. Prosessin seuraava vaihe on hidas jäähdytys, jonka aikana platinaryhmän metallit kiteytyvät kuparin, nikkelin ja vähäisen raudan kanssa omaan faasiin. Tuote jauhetaan ja haluttu faasi kerätään talteen magneettisesti. Lopuksi magneettinen jae liuotetaan halutulla menetelmällä ja tuloksena saadaan konsentraatti, jossa platinaryhmän metallien pitoisuus on yli 30 %.²



Kuva 2. Esimerkki sulfidipitoisen malmin esikäsittelystä.²

Myös kulta ja hopea esiintyvät yleensä yhdessä toistensa kanssa. Mukana esiintyy yleensä myös kuparia. Louhittuja materiaaleja konsentroidaan hyvin vastaavilla menetelmillä kuin platinaryhmän metallejakin. Konsentroinnissa hyödynnetään muun muassa jauhamista ja kellutusta. Tuloksena saadaan usein konsentraatteja, joissa on kuparia, kultaa ja hopeaa.³⁸ Ennen kullan ja hopean konsentroinnissa ja tuottamisessa hyödynnettiin elohopea-amalgaameja. Tämä toiminta on kuitenkin lopetettu elohopean merkittävien ympäristöriskien vuoksi.³⁹

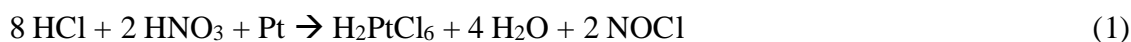
3.2 Hydrometallurgia

Konsentroinnin jälkeen metallien saaminen liukoiseen muotoon on yleensä ensimmäinen vaihe niiden talteenotossa ja jalostuksessa. Suurin osa platinaryhmän metalleja sisältävästä materiaalista on liuotettavissa hapettaviin happoihin. Liuottaminen voidaan

suorittaa normaalissa ilmanpaineessa tai korkeammassa paineessa. Liuottamisen tehostamiseksi voidaan käyttää esimerkiksi ultraäänihajotusta, mikroaaltouunia tai pienoisautoklaavia. Liuotusprosessin hinta voi olla kohtuullisen suuressa osassa prosessin kokonaishinnassa, niinpä toimivimman ja kustannustehokkaimman liuotusmenetelmän valinta on tärkeää.²

3.2.1 Kuningasvesiliuotus

Yksi yleisimmistä liuotusvaihtoehdoista on kuningasveteen liuottaminen. Kuningasvesi on väkevän vetykloridin ja typpihapon 3:1 seos. Kuningasvedessä tapahtuvat seuraavat reaktiot:



Tehokkainta liukeneminen on kuningasveden kiehumispisteessä (109 °C). Happojen pitoisuuden vaihtelu välillä 6-12 mol L⁻¹ vaikuttaa vain vähän liukenemisnopeuteen. Myöskään liuenneiden platinaryhmän metallien läsnäolo ei vaikuta liukenemisnopeuteen. Kuningasvesiliuotusta suositellaan varsinkin metalliselle platinalle ja lejeeringeille, joissa platinapitoisuus on korkea.²

3.2.2 Vetykloridihapolla ja kloorilla liuottaminen

Toinen mahdollinen liuotuskeino on vetykloridihapon ja kloorin seos. Tässä vaihtoehdossa reaktio liuoksen ja platinan välillä on:



Varsinkin platinan ja platinapitoisten seosten liukeneminen on nopeinta lämpötilan ollessa 80 - 90 °C. Lähestyttäessä vetykloridihapon kiehumispistettä, 110 °C, liukeneminen hidastuu merkittävästi. Esimerkiksi palladiumille liukenemisnopeus taas on huomattavasti korkeampi. Liuenneet platinaryhmän metallit eivät hidasta liukenemisprosessia. Kokonaisuudessaan näille liuotuksille 6-8 mol L⁻¹ vetykloridihappo toimii parhaiten, sillä tällä pitoisuusalueella sekä hapon kulutus että jätekaasuihin päätyvän vetykloridihapon määrä ovat huomattavasti alhaisempia. Vaihtoehtoisena

hapettimena kloorin tilalla voidaan käyttää vetyperoksidia. Vetyperoksidin ongelmana on sen optimaalisen pitoisuuden ylläpitäminen liuoksessa, johtuen sen hajoamisesta vedeksi ja hapeksi. Tästä johtuen liukenemisprosessi on yleensä hitaampi, mikäli kloorin tilalla käytetään vetyperoksidia. Menetelmä soveltuu parhaiten helposti sekoitettaville jauheille ja konsentraateille.²

3.2.3 Vetykloridihapolla ja bromilla liuottaminen

Kolmas vaihtoehto on käyttää vetykloridihappoa ja bromia. Esimerkiksi palladium liukenee tähän liuokseen tehokkaammin kuin vetykloridihapon ja kloorin yhdistelmään. Bromi on liukoisempaa vetykloridihappoon kuin kloori, minkä vuoksi tällä menetelmällä voidaan käyttää korkeampia halogeenipitoisuuksia. Mikäli käsittelyn lämpötila pidetään alle bromin kiehumispisteen (59 °C), on jätteenkäsittelyn kautta menetettävän bromin määrä erittäin pieni. Liuotusreaktiossa muodostuva bromidi voidaan hapettaa bromiksi esimerkiksi kloorilla. Näin muodostunut bromi saadaan talteen tislamalla ja voidaan käyttää uudestaan. Bromidin hapettaminen bromiksi voi tapahtua yhtä aikaa liukenemisprosessin kanssa. Tästä johtuen bromia voidaan käyttää myös alle stoikiometrinen määrä. Bromidin muutos bromiksi tapahtuu joko



tai



Platina ja sen seokset, joissa on rodiumia tai iridiumia ovat huomattavasti huonompia liukenemaan vetykloridihapon ja bromin yhdistelmään kuin vetykloridihapon ja kloorin yhdistelmään.²

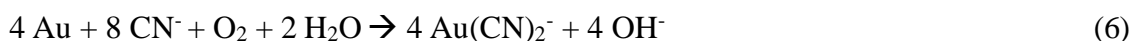
3.2.4 Muut liuotusmenetelmät

Muista hapoista väkevä typpihappo on tehokas liuottamaan palladiumia. Väkevä rikkihappo taas liuottaa hienojakoisen rodiumin tehokkaasti lämpötilan ollessa noin 300 °C. Korkeissa lämpötiloissa rodium ei taas liukene rikkihappoon. Bromivetyhappo on ainoa reagenssi, joka pystyy suoraan liuottamaan platinaryhmän metallien oksideja. Myös

metallinen rodium liukenee kohtuullisen hyvin väkevään bromivetyhappoon, lähellä sen kiehumispistettä.²

Rutenium ja osmium voidaan muuttaa rutenaatiksi(VI), RuO_4^{2-} , ja osmaatiksi(VI), $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$, käsittelemällä niitä emäksisellä kaliumperoksidisulfaattiliuoksella, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Happamassa liuoksessa taas osmium voidaan hapettaa peroksidirikkihapolla, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, tai kromihapolla, H_2CrO_4 , osmium(VIII)tetraoksidiksi, OsO_4 . Perkloorihapon, HClO_4 , on todettu olevan hyvä liuotin platinalle ja sen seoksille. Sen on todettu liuottavan myös ruteniumia ja osmiumia.²

Kullan liuottaminen varsinkin kaivosteollisuudessa on perinteisesti tehty hyödyntämällä syanidia. Sitä on käytetty yli 100 vuotta suurella osalla kultakaivoksista, johtuen sen tehokkuudesta kullan liuotuksessa ja halvasta hinnasta. Prosessissa käytetään yleensä noin 0,01-0,05 % natriumsyanidiliuosta. Liukeneminen tapahtuu reaktioyhtälön 6 mukaisesti.⁴⁰



Samalla prosessilla liuotetaan myös malmin sisältämä hopea. Syanidin vaikutuksista ympäristöön ja ihmisille on kuitenkin huolestuttu ja tälle prosessille on kehitetty ympäristöystävällisempiä vaihtoehtoja. Tiourea-uutto on eräs kehitetyistä menetelmistä. 1 % tiourealiuoksella saadaan jopa 99 % kullasta liuotettua. Menetelmän ongelma on kuitenkin, että se toimii vain hyvin happamissa olosuhteissa (pH 1-2). Hapan ympäristö luodaan käyttämällä rikkihappoa.⁴⁰

3.2.5 Suolasulatteet

Kaikkien materiaalien liuottaminen ei kuitenkaan aina onnistu vesiliuoksissa. Toinen vaihtoehto on erilaiset suolasulatteet. Sulatteet ovat joissain tapauksissa myös hyvin selektiivisiä, jolloin niitä voidaan käyttää myös metallien erotteluun toisistaan. Esimerkiksi rodium voidaan muuntaa vesiliukoiseksi rodium(III)sulfaatiksi sulattamalla se natrium- tai kaliumvetysulfaatin kanssa noin 600 °C lämpötilassa. Tämä voidaan muuttaa pyrosulfaatiksi, poistamalla vesi. Tämä reaktio toimii rodiumin erotukseen platinasta, iridiumista ja ruteniumista.²

Rutenium voidaan muuttaa vesiliukoiseksi kaliumrutenaatiksi(VI), $\text{K}_2[\text{RuO}_4]$, reagoittamalla sitä kaliumhydroksidin ja kaliumnitraatin kanssa. Osmium reagoi samalla

tavalla. Tätä keinoa voidaan käyttää esimerkiksi osmiridiumin käsittelyyn. Varsinkin jos ennen prosessia osmiridiumia on käsitelty sulalla sinkillä. Tällöin iridium jää kiinteään ainekseen ja osmium liukenee. Tässä reaktiossa kaliumsuolat ovat yleensä tehokkaampia, kuin natriumsuolat. Myös alkalimetallikarbonaatteja voidaan käyttää alkalimetallihydroksidien tilalla. Rutenium ja osmium voidaan helposti muuttaa sulatteenksi myös natriumperoksidilla. Reaktio on kuitenkin usein erittäin voimakas ja sen hillitsemiseksi kannattaa käyttää natriumhydroksidia tai natriumkarbonaattia.²

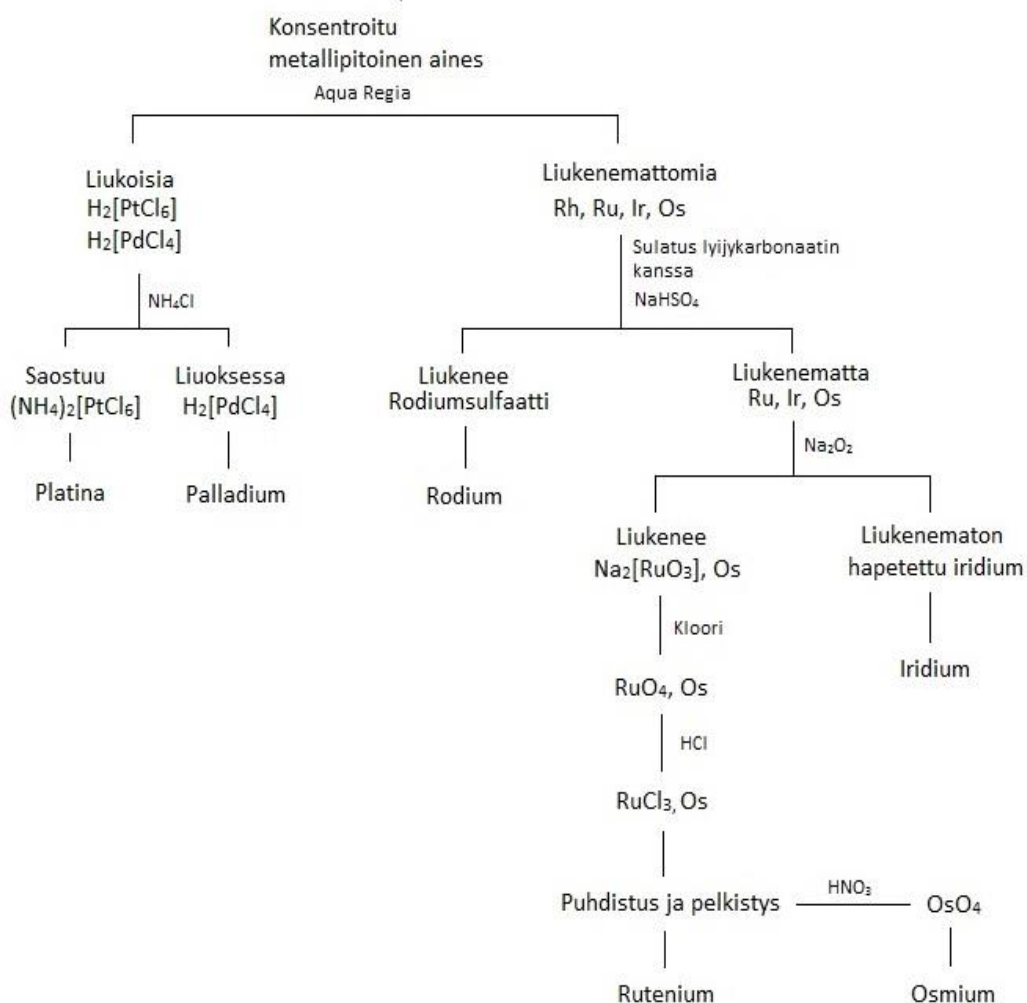
Myös iridiumin liuottamiseen voidaan käyttää natriumperoksidia. Sen kanssa iridiumista saadaan happoihin liukenevaa iridaattia. Iridium voidaan muuttaa iridaatiksi myös käsittelemällä sitä bariumoksidilla tai bariumoksidin ja bariumnitraatin seoksella. Tässä etuna on kationin poistamisen helppous. Se voidaan yksinkertaisesti saostaa esimerkiksi bariumsulfaattina. Tällä menetelmällä voidaan käsitellä myös osmiridiumia, mutta ongelmana on osmiumin muuttuminen osmium(VIII)tetraoksidiksi, joka on kerättävä jätekaasuista talteen.²

Kun platinaryhmän metalleja lämmitetään 700 °C lämpötilassa, klooriatmosfäärissä, muodostuu happoon liukenevia platina- ja palladiumklorideja. Myös happoihin liukenemattomaa rodium(IV)kloridia muodostuu. Tämän lisäksi lämmitys tuottaa epästoikiometrisissa suhteissa happoihin liukenemattomia iridium- ja ruteniumyhdisteitä. Kaikki platinaryhmän metallit kuitenkin muodostavat vesiliukoisia komplekseja, kun niitä käsitellään natriumkloridin kanssa klooriatmosfäärissä.²

3.3 Saostaminen

Saostaminen ja kiteyttäminen ovat klassisia menetelmiä metallien erotteluun ja puhdistamiseen. Prosessi perustuu, varsinkin platinaryhmän metallien osalta, pääasiassa metallien anionisten klorokompleksien erilaisiin kemiallisiin ominaisuuksiin. Saostusprosessien suurin ongelma on niiden viemä aika. Vie usein jopa kuukausia saada kaivetusta maa-aineksesta käyttökelpoisia platinaryhmän metalleja. Pitkän keston ja useiden eri vaiheiden vuoksi menetelmä on myös kohtuullisen kallis. Tyypillisesti platinaryhmän metalleja koskeva prosessi aloitetaan liuottamalla maa-aines kuningasveteen. Ennen tätä liuotusta, on aineen metallipitoisuuksia konsentroitunut muun muassa sulattamalla ja magneettisella erotuksella.⁴¹ Tällä tavoin platina ja palladium saadaan liukenemaan. Loput platinaryhmän metallit saadaan käsittelyyn sulattamalla ne

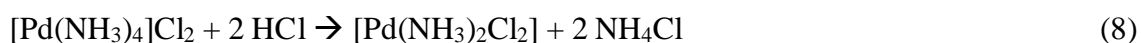
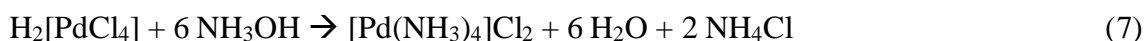
lyijykarbonaatin kanssa, jonka jälkeen useiden erotusten ja suodatusten jälkeen metallit on saatu eroteltua. Tyypillinen erotteluprosessi on esitetty kuvassa 3.⁵



Kuva 3. Platinaryhmän metallien tyypillinen erotteluprosessi.⁵

Erottelun jälkeen metallit jalostetaan yksitellen. Epäpuhdas ammoniumheksakloroplatinaatti(IV), $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, muutetaan veteen liukenevaksi natriumheksakloroplatinaatiksi(IV), $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, polttamalla se ja liuottamalla lopputuote kuningasveeteen, josta typpihappo ja nitrosyyliyhdisteet poistetaan natriumkloridilla ja vetykloridihapolla. Tätä suolaa käsitellään natriumbromaatilla epäpuhtauksien hapettamiseksi. Seuraavaksi suolaa keitetään vetykloridihappoylimäärässä, ylimääräisen bromaatin poistamiseksi. Tästä liuoksesta platina saostetaan lisäämällä ammoniumkloridia, jotta saadaan tuotteena puhdasta ammoniumheksakloroplatinaattia(IV). Pesun, suodatuksen ja hitaan lämmityksen 1000°C lämpötilaan jälkeen tuloksena on erittäin puhdasta platinaa.⁵

Epäpuhdas vetytetrakloridipalladaatti(II), $H_2[PdCl_4]$, käsitellään laimealla ammoniakilla (reaktioyhtälö 7). Tämän jälkeen se saostetaan dikloridodiammiinipalladiumina(II), $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$, hyödyntäen vetykloridihappoa reaktioyhtälön 8 mukaisesti. Tämä pelkistetään käyttämällä metaanihappoa ja se kuumennetaan erittäin puhtaan palladiumin saamiseksi tuotteena.⁵



Erottelussa rodium saadaan rodium(III)sulfaattina, $Rh_2(SO_4)_3$. Tämä käsitellään natriumhydroksidilla, jonka seurauksena saostuu rodium(III)hydroksidia, $Rh(OH)_3$. Saatu hydroksidi liuotetaan vetykloridihappoon sulfaatti-ionien poistamiseksi. Tuotteena syntynyt rodium(III)kloridi, $RhCl_3$, liuos neutralisoidaan natriumkarbonaatilla ja käsitellään natriumnitriitillä. Lisäämällä tähän ammoniakkia, saadaan ammoniumrodi(III)nitriittiä $(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]$. Käsittelemällä tämä tuote edelleen vetykloridihapolla saadaan ammoniumheksaklororodaattia(III), $(NH_4)_3[RhCl_6]$. Lopulta keittämällä tätä metaanihapossa ja lämmittämällä tuote $1000\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilaan vetyatmosfäärissä, saadaan todella puhdasta rodiumia (99,9 %).⁵

Ruteniumkloridiliuosta keitetään typpihapon kanssa, jotta siitä saadaan poistettua osmium. Ruteniumin sisältävä liuos käsitellään ammoniumkloridilla, jolloin siitä saostuu ammonium heksaklororutenaattia(III), $(NH_4)_3[RuCl_6]$. Tämä sytytetään ja lopputulos pelkistetään $1000\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa, vetyatmosfäärissä, jolloin saadaan erittäin puhdasta ruteniumia. Typpihappopitoinen liuos, jossa osmium on natriumosmaattina(VI) $Na_2[OsO_2(OH)_4]$ ja osmium(VIII)tetraoksidina, OsO_4 , käsitellään kaliumhydroksidilla, jolloin saadaan kaliumosmaattia(VI), $K_2[OsO_2(OH)_4]$. Osmiumia yleensä säilytetään tässä muodossa, sillä ilman happi hapettaa metallisen osmiumin osmiumtetraoksidiksi, joka on hyvin myrkyllistä. Osmaatti voidaan muuttaa metalliseksi osmiumiksi pelkistämällä se vetyatmosfäärissä. Vaihtoehtoisesti osmaatti voidaan käsitellä etanolipitoisella ammoniumkloridiliuoksella vetykloridihapossa, jolloin saadaan ammoniumheksakloro-osmaattia(IV), $(NH_4)_2[OsCl_6]$, jota voidaan säilyttää turvallisesti. Tämä tuote saadaan muutettua metalliseksi osmiumiksi lämmittämällä sitä vetyatmosfäärissä $1000\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa.⁵

Iridium oli ainoa metalli, joka jäi kiinteäksi kuvan 1. menetelmässä. Iridium saadaan liukenemaan natriumperoksidisulatteeseen. Tätä käsitellään ensin typpihapolla ja sen

jälkeen ammoniumkloridilla, jolloin saadaan mustia ammoniumheksakloroiridaatti(IV), $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, kiteitä. Epäpuhtaat kiteet liuotetaan laimeaan ammoniumsulfidiliuokseen, josta epäpuhtaudet kiteytyvät ja iridium jää liuokseen. Liuos käsitellään typpihapolla ja ammoniumkloridilla. Tuloksena saadaan puhdasta ammoniumheksakloroiridaattia(IV). Tästä metallinen iridium saadaan suorittamalla pelkistys vetyatmosfäärissä 1000 °C lämpötilassa.⁵

Klassinen menetelmä kullan ja hopean erottamiseen uuttoliuoksista on niiden saostaminen sinkin avulla. Menetelmä perustuu elektrokemialliseen reaktioon, jossa syanidiliuoksessa anodilla sinkki hapettuu ja katodilla kulta sekä hopea saostuvat pelkistyessään. Vastaava menetelmä on kehitetty myös alumiinia käyttäen, mutta sitä ei ole käytetty laajemmassa teollisessa mittakaavassa.⁴²

3.4 Neste-nesteuutto

Neste-nesteuutto on yksi yleisimmin käytetyistä erotusmenetelmistä, niin jalometalleille, kuin monille muillekin metalleille. Menetelmän ideana on halutun metallin uuttaminen orgaaniseen faasiin, vesifaasista, hyödyntäen sopivaa orgaanista liuotinta. On myös otettava huomioon, että metalli on lopuksi pystyttävä uuttamaan takaisin vesifaasiin.⁴³ Verrattuna klassiseen saostamismenetelmään, neste-nesteuutto tuo mukanaan useita hyötyjä. Keskeisimpiä näistä ovat huomattavasti nopeampi prosessi ja metallien tehokkaampi talteenotto.⁵

Neste-nesteuutossa kaksi eri faasia muodostuvat valituista nesteistä, jotka eivät ole ainakaan kokonaan liukoisia toisiinsa. Uutossa liuotettavan aineen partikkelit vuorovaikuttavat liuottimien molekyylien kanssa ja nämä vuorovaikutukset vaikuttavat liuotettavan aineen jakautumiseen faasien välille. Tätä jakautumista kuvataan jakautumissuhteella D :

$$D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}}, \quad (1)$$

jossa $[A]_{org}$ merkitsee liuotettavan aineen pitoisuutta orgaanisessa faasissa ja $[A]_{aq}$ liuotettavan aineen pitoisuutta vesifaasissa. Uuttoon valittavien liuottimien ominaisuuksilla voidaan vaikuttaa liuotettavan aineen jakautumiseen. Näistä ominaisuuksista esimerkiksi liuottimien polaarisuudella tai kyvyllä muodostaa vetysidoksia on usein suuri merkitys liuotettavan aineen jakautumisen kannalta.⁴⁴

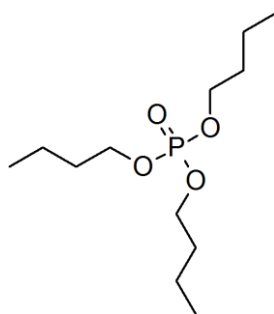
Uuttoprosessiin vaikuttavat useat eri tekijät. Keskeisimpiä näistä ovat valittava uuttoreagenssi, käytettävien faasien koostumukset ja suhteet sekä häiritsevien metallien siirtyminen tavoitellun metallin mukana orgaaniseen faasiin. Uuttoreagenssin valitsemisen jälkeen onkin usein tehtävä paljon prosessin optimointia ja testattava eri muuttujien vaikutusta lopputulokseen. Muita usein vaikuttavia tekijöitä ovat vesifaasin happotaustan määrä ja laatu sekä orgaanisen faasin laimentamiseen mahdollisesti käytettävä orgaaninen liuotin. Tuloksiin voi vaikuttaa myös käsittelyn lämpötila. Lämpötilan vaikutus voi olla todella monitahoinen. Toisaalta lämpötilan nostaminen voisi nopeuttaa uuttoprosessia, mutta toisaalta korkea lämpötila saattaa myös vähentää kompleksin stabiilisuutta, mikä taas huonontaa halutun metallin talteenottoa. Tämän ilmiön vuoksi prosessien testaukset yleensä aloitetaan kohtuullisen matalissa lämpötiloissa.⁴⁵

Prosessin vaatimuksena on usein jalometallien erottaminen muista perusmetalleista, mutta luonnollisesti myös toisistaan. Kloorikomplekseihin perustuva systeemi on yleensä kaikkein tehokkain varsinkin platinaryhmän metalleja eroteltaessa. Syynä tähän on platinaryhmän kloorikompleksien stabiilius verrattuna monien muiden metallien kloorikompleksien stabiilisuuteen. Tämä mahdollistaa platinaryhmän metallien erottamisen muista metalleista. Myös rikkikomplekseja on käytetty metallien erottamiseen, ja niiden kyky erottaa metallit onkin erinomainen, mutta reaktiot ovat usein hyvin hitaita ja metallien talteenotto orgaanisesta faasista on hankalaa. Kloorikompleksien systeemien erotuskyky ei ole yhtä hyvä, kuin rikkikompleksien, mutta se on kuitenkin hyväksyttävällä tasolla.⁴³

Platinaryhmän metallien kloorikompleksien neste-nesteuuttoon on raportoitu käytettävän useita erilaisia yhdisteitä, mutta suurin osa näistä yhdisteistä on kuitenkin rajattavissa kahteen tyyppiin: organofosforiyhdisteisiin tai amiiniyhdisteisiin. Esimerkkejä näistä organofosforiyhdisteistä ovat muun muassa tributyylifosfaatti (TBP), trioktyylifosfiinioksidi (Cyanex 921) ja bis(2,2,4-trimetyylipentyyli)monotiofosfiinihappo (Cyanex 302). Amiiniyhdisteistä yleisimpiin kuuluu trioktyyliamiini, joka tunnetaan myös tuotenimellä Alamine 308. Amiiniyhdisteitä pidetään mielenkiintoisina varsinkin, koska ne erottavat platinan liuoksista ilman, että perusmetallit häiritsevät prosessia.⁴⁶

3.4.1 Tributyylifosfaatti

Tributyylifosfaatti on teollisuudessa yleisesti käytetty yhdiste varsinkin iridiumin, platinan, palladiumin ja rodiumin erottamiseen. Sen rakenne on esitetty kuvassa 4. Sitä käytetään varsinkin metallien klorokompleksien erotteluun ja käsittelyt tapahtuvat yleensä $3\text{--}7\text{ mol L}^{-1}$ vetykloridihapossa. Tätä alhaisemmat ja korkeammat vetykloridihappopitoisuudet usein heikentävät metallien erottumista, kun käytetään tributyylifosfaattia. TBP:ä käytetään usein 1:3 suhteessa, jonkin orgaanisen liuottimen kanssa, mutta sitä voidaan käyttää myös laimentamatta. Orgaaninen liuotin on usein keroseni. Menetelmän ongelmana voi kuitenkin olla se, että liuoksessa ei saa olla liian paljon eroteltavia metalleja, tai erottelu ei ole tehokasta. Tästä johtuen tributyylifosfaatti ei ole paras reagenssi liuoksien käsittelyyn, joissa platina on pääkomponentti ja muita ryhmän metalleja on pienempinä pitoisuuksina.²



Kuva 4. Tributyylifosfaatin rakenne.

Neste-nesteuutoissa halutun metallin uuttaminen takaisin vesifaasiin, orgaanisesta faasista voi osoittautua ongelmalliseksi. Tutkittaessa tätä vaihetta platinan kohdalla Sanuki *et al.* havaitsivat, että sen erottaminen orgaanisesta faasista käyttämällä 2 mol L^{-1} ammoniumkloridiliuosta oli erittäin tehokasta. Orgaaninen faasi koostui pelkästään tributyylifosfaatista. Orgaanisessa faasissa ollut Pt(IV) saatiin poistettua orgaanisesta faasista ammoniumheksakloroplatinaattina(IV).⁴⁷

Uutoissa myös muiden niin sanottujen perusmetallien kulkeutuminen haluttujen metallien mukana orgaaniseen faasiin voi olla ongelma. Lee *et al.* tutkivat tätä palladiumille käyttäen tributyylifosfaattia kerosiinissa. Kokeessa käytettiin liuosta, jossa oli palladiumin lisäksi muun muassa platinaa, kromia, rautaa ja nikkeliä. Koe suoritettiin käyttäen eri TBP pitoisuuksia välillä $0,0018\text{ -- }0,183\text{ mol L}^{-1}$. Palladiumin paras erottuminen saatiin käyttämällä $0,0054\text{ mol L}^{-1}$ TBP liuosta. Tällä pitoisuudella muiden metallien pitoisuudet orgaanisessa faasissa olivat alle 1 %. TBP pitoisuuden

kasvattaminen kuitenkin lisäsi muiden metallien pitoisuutta.⁴⁸

Tämän testin tuloksia tarkasteltiin vielä teorian pohjalta tarkemmin tekemällä talteenottoisotermit. Kokeessa käytettiin $0,0054 \text{ mol L}^{-1}$ TBP liuosta ja erilaisia faasisuhteita testattiin kasvattamalla vesifaasin määrää suhteessa orgaaniseen faasiin välillä 1:3 – 9:1. Talteenottoisotermeistä selvisi, että vesifaasin ja orgaanisen faasin suhteen ollessa 3:1, on mahdollista kaksivaiheisella uutolla siirtää 99,99 % palladiumista orgaaniseen faasiin. Koe suoritettiin näissä olosuhteissa ja tuloksena oli, että 99,99 % palladiumista siirtyi orgaaniseen faasiin. Sen mukana orgaaniseen faasiin kuitenkin päätyi myös 5,9 % platinasta. Menetelmää parannettiin ja havaittiin, että vesi- ja orgaanisen faasin suhteen ollessa 3,75, orgaaniseen faasiin kulkeutui palladiumin mukana vain 0,5 % platinasta. Palladiumin takaisinuuhto orgaanisesta faasista onnistui käyttämällä 2 mol L^{-1} vetykloridihappoa. Tällä saatiin 99,9 % palladiumista siirtymään pois orgaanisesta faasista.⁴⁸

Rodiumin ja iridiumin erottelussa Wilson ja Jacobs huomasivat tributyylifosfaatin toimivan erinomaisesti. Käsiteltäessä rodiumia ja iridiumia sisältävää vetykloridihappoliuosta tributyylifosfaatilla, siirtyy iridium orgaaniseen faasiin ja rodium jää vesifaasiin. Menetelmän on todettu tuottavan erittäin puhdasta iridiumia ja rodiumia jo kahden uuttokerran jälkeen. On kuitenkin otettava huomioon, että iridiumin tehokas erottaminen vaatii sen olemisen hapetusasteella +4. Tämän takia hapettamiseen käytetään yleensä esimerkiksi vetyperoksidia, joka voidaan poistaa liuksesta keittämällä.⁴⁹

3.4.1 Cyanex 302 ja Cyanex 921

Bis(2,2,4,-trimetyylipentyyli)monotiofosfiinihappo tunnetaan myös tuotenimellä Cyanex 302. Sitä käytetään teollisuudessa varsinkin platinan ja palladiumin erotteluun ja puhdistukseen muista metalleista. Kumar *et al.* suorittamien tutkimusten mukaan Cyanex 302:lle vetykloridihappo ei välttämättä ole paras vaihtoehto näytetaustaksi erotteluprosessin kannalta. Rikkihappoa käyttämällä on todettu käsittelyn olevan hieman nopeampi ja metallin talteenoton parempi. Rikkihapon ja vetykloridihapon pitoisuuden vaikutusta tutkittaessa havaittiin, että kasvatettaessa hapon pitoisuutta välillä $0,01\text{-}3 \text{ mol L}^{-1}$, paranee platinan talteenotto prosentti orgaaniseen faasiin. Tätä väkevämmillä hapoilla talteenotto taas heikkeni. Koe suoritettiin käyttämällä $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ Pt(IV) liuosta ja faasien suhde oli 1:1. Käsittelyn kesto oli 30 minuuttia.⁴⁵

Erilaisten liuottimien, joilla Cyanex 302 laimennetaan, vaikutusta talteenotto-kykyyn on myös tutkittu. Edellä kuvatuissa koeolosuhteissa parhaimpia liuottimia olivat muun muassa kloroformi, heksaani, bentseeni ja bentsonitriili. Kaikilla näillä liuottimilla oli myös havaittavissa, että rikkihappoa sisältävä vesifaasi antoi paremmat tulokset, kuin vetykloridi- tai typpihappoa sisältänyt vesifaasi. Usein testeissä käytetään kuitenkin kerosiinia, koska se on edullinen kemikaali ja laajalti tarjolla riittävän puhtaana.⁴⁵

Teollisuuden kannalta on tärkeää myös tietää reagenssien kyky ladata metalleja, jos suoritetaan useampi uutto peräkkäin. Yleisesti ottaen $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Cyanex 302 kerosiinissa on todettu olevan kohtuullisen tehokas lataamaan metalleja myös käsittelyjä toistettaessa. Myös reagenssin kierrätystä on tutkittu ja sen on todettu onnistuvan 100 % saannolla ainakin 10 kierrätyksen ajan. Yhdisteen suurin ongelma on kuitenkin platinan uuttaminen pois orgaanisesta faasista. Tämä johtuu metallin vahvasta sidoksesta ligandien kanssa. Parhaiten takaisinuuhto orgaanisesta faasista onnistuu käyttäen typpihappoa ja tioureaa.⁴⁵

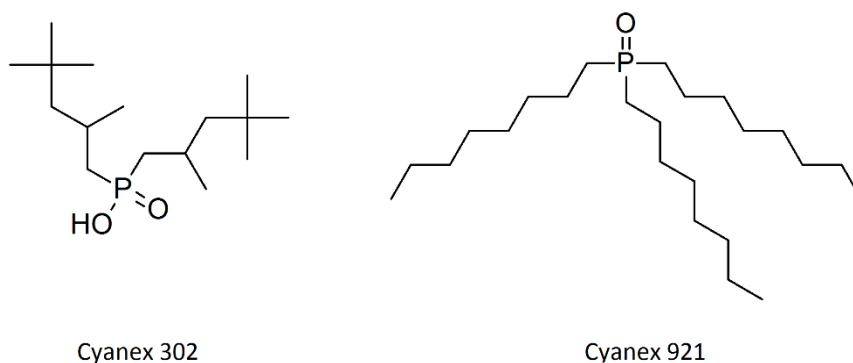
Cyanex 302 käyttöä on tutkittu myös palladiumin talteenotossa Dhadken ja Sarkarin toimesta. $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ Cyanex 302 tolueenissa on todettu pystyvän uuttamaan 1 mol L^{-1} vetykloridihappoliuoksesta palladium lähes täydellisesti. Käsittelyn kesto oli 3 minuuttia ja vesi- ja orgaanisen faasin suhde oli 1:1. Kokeessa oli testattu eri orgaanisia liuottimia ja parhaat tulokset, tolueenin lisäksi, oli saatu kloroformilla ja bentseenillä. Menetelmän on raportoitu pystyvän erottamaan palladium muun muassa rodiumista, ruteniumista, raudasta ja nikkelistä.⁵⁰

Trioktyylifosfiinioksidista käytetään myös tuotenimeä Cyanex 921. Mhaske ja Dhadke ovat raportoineet sen olevan tehokas ainakin rodiumin, platinan ja palladiumin erottamiseen. Eräässä suoritettussa kokeessa testattiin eri muuttujien vaikutusta rodiumin, platinan ja palladiumin uuttamiseen liuoksesta. Koe suoritettiin käyttämällä $0,0075 \text{ mol L}^{-1}$ Cyanex 921 tolueenissa. Vesi- ja orgaanisen faasin suhde oli 1:1 ja käsittelyn kesto oli 5 minuuttia. Testaaminen aloitettiin vetykloridihapon pitoisuuden vaikutuksesta. Kaikilla kolmella metallilla paras tulos oli saavutettavissa vetykloridihapon pitoisuuden ollessa $4,5 - 7 \text{ mol L}^{-1}$. Seuraavaksi testattiin tinakloridin lisäämistä liuokseen. Yleisesti ajatellaan, että tinakloridi vähentäisi klorokompleksien inerttisuutta ja näin ollen parantaisi uuton tulosta. Koe tehtiin lisäämällä liuokseen $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ tinakloridia. Kun tinakloridin sisältävällä liuoksella testattiin vetykloridihapon pitoisuuden muuttamisen vaikutusta, havaittiin, että kunhan vetykloridihapon pitoisuuden ollessa alle mol L^{-1} , oli kaikkien kolmen metallin talteenotto lähes täydellistä (>98 %). Myös tinakloridin pitoisuuden vaikutusta testattiin ja optimaalisen pitoisuuden todettiin olevan välillä 0.01-

0,025 mol L⁻¹.⁵¹

Kokeessa myös optimoitiin tarvittava Cyanex 921 pitoisuus. Koe suoritettiin laimentamalla Cyanex 921 liuosta toluenilla. Rodiumille optimaalisen määrän todettiin olevan 0,075 mol L⁻¹, kun taas platinalle riitti 0,010 mol L⁻¹. Palladiumin uuttaminen vaati kaikkein pienimmän pitoisuuden, sillä sille parhaaksi pitoisuudeksi todettiin 0,0075 mol L⁻¹. Takaisinuuttoa varten testattiin useita erilaisia uuttoliuoksia. Platinalle parhaaksi todettiin 4-6 mol L⁻¹ typpihappo. Palladiumille ainoa toimiva takaisinuuttoliuos oli 2 mol L⁻¹ vetykloridihapon ja 2 mol L⁻¹ perkloorihapon 1:1 seos. Rodiumille saavutettiin yli 98 % takaisinuutto suorittamalla kaksi uuttoa 4-6 mol L⁻¹ typpihapolla. Liuoksen lämmittäminen 60 °C lämpötilaan todettiin parantavan rodiumin takaisinuuttoa.⁵¹

Mhaske ja Dhadke hyödynsivät jalometallien erottamisessa niiden erilaista uuttokäyttäytymistä, kun olosuhteita muutetaan. Edellä esitettyjen tutkimusten perusteella parhaaksi liuoksen käsittelymenetelmäksi muodostui aloittaminen 6 mol L⁻¹ vetykloridihappoa sisältävällä jalometalliliuoksella, johon lisätään 0,0075 mol L⁻¹ Cyanex 921 toluenissa. Liuosta sekoitetaan 5 minuuttia, jonka jälkeen orgaanisessa faasissa on palladium. Palladium saadaan erotettua orgaanisesta faasista vetykloridihapon ja perkloorihapon seoksella. Vesifaasiin lisätään 0,01 mol L⁻¹ tinakloridi-liuosta ja 0,01 mol L⁻¹ Cyanex 921-liuosta. Minuutin käsittelyn jälkeen orgaanisessa faasissa on platina, joka saadaan kerättyä 4 mol L⁻¹ typpihapolla. Tämän jälkeen vesifaasiin jäi vain rodium. Menetelmällä saavutetaan yli 98 % uuttoprosentti kaikille kolmelle metallille.⁵¹



Kuva 5. Cyanex 302 ja Cyanex 921.

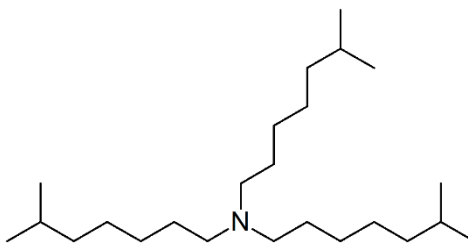
3.4.1 Alamine 308

Tri-iso-oktyyliamiinista käytetään myös nimeä Alamine 308. Sitä käytetään teollisuudessa ainakin palladiumin, platinan ja rodiumin erotuksessa. Tutkittaessa Alamine 308:n kykyä erottaa varsinkin platina ja palladium toisistaan, Nguyen *et al.* havaitsivat, että optimaalinen pitoisuus Alamine 308:lle on $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Pitoisuuden kasvattaminen tämän korkeammaksi ei merkittävästi parantanut talteenottoa. Koe suoritettiin käsittelemällä platina- ja palladiumpitoista, 6 mol L^{-1} vetykloridihappotaustaista liuosta. Liuos sisälsi myös rodiumia. Alamine 308 seassa käytettiin 5 tilavuusprosenttia dekanolia modifikaattorina. Testit suoritettiin käyttämällä 10 ml sekä orgaanista- että vesifaasia ja käsittely kesti 30 minuuttia. Kokeessa havaittiin myös, että platinan talteenottoprosentti oli hieman parempi ($>99 \%$), kuin palladiumin ($>90 \%$). Tämän oletettiin johtuvan platinan klorokompleksin suuremmasta varaustiheydestä. Käsittelyn ei havaittu uuttavan rodiumia orgaaniseen faasiin.⁵²

Tutkimuksessa selvitettiin myös teoreettisten tasojen määrä platinan ja palladiumin uuttamiselle. Tämä suoritettiin tekemällä koe, jossa muutettiin vesi- ja orgaanisen faasin suhteita välillä 1:5 – 5:1. Näistä tuloksista tehdystä McCabe-Thiele diagrammeista havaittiin, että käyttämällä orgaanisen- ja vesifaasin suhteena 3:2, voitaisiin suurin osa platinasta uuttaa yhdellä uutolla. Palladiumille taas todettiin, että suorittamalla neljä uuttoa samalla faasikoostumuksella on paras vaihtoehto. Suoritettiin koe, jossa testattiin edellä saatuja teoreettisia tuloksia. Tuloksena oli lähes täydellinen ($99,99 \%$) platinan ja palladiumin uutto orgaaniseen faasiin.⁵²

Seuraavaksi tutkimuksessa testattiin platinan ja palladiumin selektiivistä takaisinuuttoa orgaanisesta faasista. Tiedetään, että platina ja palladium muodostavat yleensä hyvin vahvan sidoksen amiinipohjaisten yhdisteiden kanssa, joten tioureaa ja vetykloridihappoa tarvitaan metallien takaisinuuuttoon. Kokeessa testattiin takaisinuuuttoa muuttamalla vesifaasin suhdetta orgaaniseen väliin välillä 5:1 – 1:5. Palladiumin takaisinuuuton todettiin olevan täydellistä kaikilla faasisuhteilla. Suuremmilla vesifaasin suhteilla kuitenkin myös platina kulkeutui palladiumin mukana. Käyttämällä 1:5 suhdetta saatiin palladiumin uutto täydelliseksi ja platinasta mukana kulkeutui vain $4,6 \%$. Vastaavasti 5:1 suhteella platinasta kolmannes tuli palladiumin mukana vesifaasiin. Paras tulos saadaan siis käyttämällä 1:5 suhdetta vesifaasin ja orgaanisen faasin välillä.⁵²

Alamine 308 voidaan käyttää myös iridiumin erottamiseen rodiumista. Rodiumin ja iridiumin tapauksessa Nguyen *et al.* raportoivat, että liian suuri vetykloridihappopitoisuus vähentää talteenottoa. Tämän oletetaan johtuvan siitä, että uuton aikana amiinin kloridi-ionit vaihtuvat metallin anionisen yhdisteen kanssa, joten korkea kloridi-ionipitoisuus liuoksessa hidastaa tätä reaktiota. Toinen vaihtoehto on, että liuoksessa muodostuu HCl_2^- -ioni, joka voi kilpailla metallin kanssa ja näin ollen heikentää metallin uuttoa orgaaniseen faasiin. Testeissä iridiumilla oli myös huomattavasti parempi talteenottoprosentti. Tämä perustuu metalli-ionin varaustiheyteen. Liuoksesta olevista IrCl_6^- - ja RhCl_6^- -ioneista, RhCl_6^- -ionilla on suurempi varaustiheys. Tästä johtuen sillä on vahvempi taipumus liueta veteen, mikä kasvattaa liunneen ionin efektiivistä sädettä. Pienemmän säteen omaava IrCl_6^- reagoi herkemmin käytetyn amiinin kanssa.⁵³



Kuva 6. Tri-iso-oktyyliamiinin rakenne.

3.5 Ioninvaihtomateriaalit ja niiden ominaisuudet

Ioninvaihto on ekvivalenssin mukainen ionien vaihto, kahden tai useamman ionisen aineen välillä, jotka ovat eri faaseissa ja joista vähintään toinen on ioninvaihtaja. Oleellista on, että prosessi tapahtuu ilman kemiallisten sidosten muodostumista. Ioninvaihtaja on faasi, joka sisältää osmoottisesti inaktiivisen, liukenemattoman, elektronisen varausmatriisin kantajan. Osmoottisella inaktiivisuudella tarkoitetaan, että kantaja ei pysty siirtymään pois faasista, jossa se on. Ioninvaihdosta puhuttaessa käytetään usein termejä ioninvaihtajat ja ioninvaihtopolymeerit. Erona on, että ioninvaihtajat ovat liukenemattomia materiaaleja, joihin on reversiibelisti kiinnitetty ioneja. Nämä ionit voivat stoikiometrisesti vaihtua toisiin ioneihin. Ioninvaihtopolymeerit tarkoittavat toisiinsa linkittyneitä polymeerejä, joissa on kiinni funktionaalisia ryhmiä.⁵⁴

Ioninvaihtoa käytetään yleensä tilanteissa, joissa tavoiteltujen metallien pitoisuudet liuoksissa ovat hyvin pienet tai jos suurien tuotemäärien käsittely esimerkiksi perinteisillä

saostusmenetelmillä ei olisi kustannustehokkaasti tai ympäristöystävällisesti mahdollista. Ioninvaihtoa käytetään myös tilanteissa, joissa halutaan tuottaa äärimmäisen puhdasta tuotetta. Yleisin käyttökohte on ultrapuhdas vesi, jonka tuotantoon termi ioninvaihtomateriaalit yleensä yhdistetäänkin. Ioninvaihtomateriaaleja käytetään kuitenkin monissa muissakin sovellutuksissa.⁵⁴ Menetelmän etuina ovatkin sen kyky tuottaa äärimmäisen puhtaita tuotteita, mutta myös sen selektiivisyys ja nopeus verrattuna esimerkiksi perinteisiin saostusprosesseihin.⁵⁵

Menetelmälle on sovellutuksia useilla eri aloilla. Veden puhdistus on näistä yleisin ja laaja-alaisin, mutta myös lääke- ja elintarviketeollisuus käyttää ioninvaihtimia laajalti. Varsinkin näiden teollisuuden alojen kannalta menetelmän etuina on, että vaikka ioninvaihtomateriaalit ovat kemiallisesti aktiivisia, ovat ne myös erittäin stabiileja niin fysikaalisessa, kuin kemiallisessakin mielessä. Ne eivät siis kontaminoi tuotetta, jonka puhdistamiseen niitä käytetään. Ioninvaihtomateriaaleja käytetään runsaasti myös muun muassa jalometallien ja uraanin talteenotossa.⁵⁴

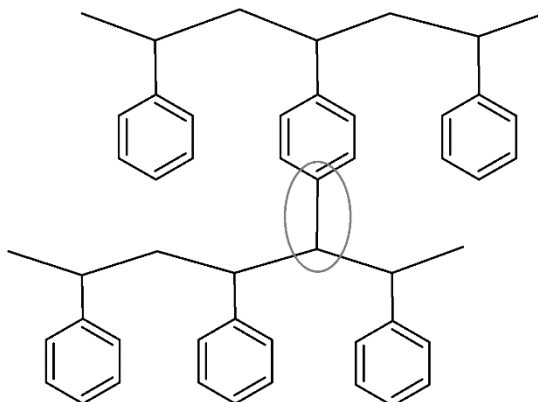
Ioninvaihdon tarkoituksena on käyttää liukenemattomaan, orgaaniseen, matriisiin kiinnitettyjä negatiivisia tai positiivisia ioneja keräämään liuoksesta halutut metallit hyödyntämällä ioninvaihtoa näiden kanssa. Kationi-ioninvaihtajassa vaihdettavat ionit ovat varaukseltaan positiivisia, kun taas anioni-ioninvaihtajassa ne ovat negatiivisia. Kun ioninvaihtajamateriaali viedään kosketuksiin suolaliuoksen kanssa, voivat materiaalin ionit vaihtua liuoksen suolojen ionien kanssa. Yleisesti ottaen ioni, jolla on suurempi varaus, korvaa pienemmän varauksen omaavan ionin. Jos ioneilla on sama varaus, ioni, jolla on suurempi ionisäde, korvaa pienemmän ionin.⁵⁶

Tyypillisessä ioninvaihtoprosessissa otetaan ioninvaihtomateriaali, joka on kyllästetty kationilla A. Tämä sekoitetaan liuokseen, jossa on suola, joka sisältää toisen kationin B. Sekoitusta jatketaan, kunnes kationit ovat tasaisesti jakautuneet ja liuokseen on syntynyt tasapaino. Käytännössä saavutettu tasapaino ei kuitenkaan yleensä vielä ole niin sanottu täydellinen tasapaino. Tällä tarkoitetaan, että saavutettu tilanne ei ole sama, mikä saavutettaisiin jos ioninvaihtimessa kiinni olleet kationit olisivat olleet kationi B ja liuoksen suolassa ollut kationi olisi ollut kationi A. Yleensä ioninvaihtomateriaalissa alun perin ollut kationi pyrkii pysymään materiaalissa. Tämä hystereesi, eli systeemin lähtötilanteen vaikutus lopputulokseen, vaikuttaa varsinkin yhdenarvoisten kationien vaihtumisessa kahdenarvoisten kationien, tai muiden yhdenarvoisten kationien kanssa. Ilmiöön vaikuttaa myös käytetty ioninvaihtomateriaali. Esimerkiksi alumiinisilikaattigeelin rakenteen on todettu muuttuvan hieman siihen kiinnittyneiden

kationien perusteella. Tämä rakenteen muuttuminen vie yleisesti ottaen huomattavasti kauemmin aikaa, mitä normaalit käsittelyt kestävät. Kuten tästä on oletettavissa, hystereesi ei juurikaan vaikuta ioninvaihtomateriaaleihin, joilla on hyvin jäykkä rakenne.⁵⁷

3.5.1 Ioninvaihtopolymeerien hiilivetyrakenne

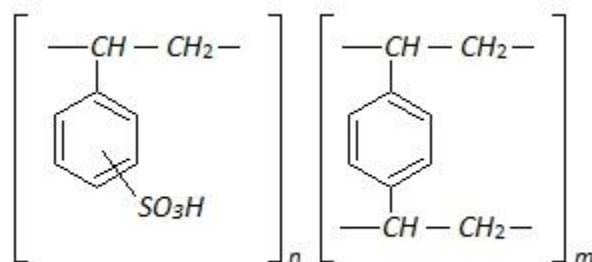
Orgaanisilla ioninvaihtomateriaaleilla on yleensä kolmiulotteinen polymeerirakenne. Tätä verkkoa kutsutaan matriisiksi. Funktionaalisia ryhmiä kuten $-COOH$ tai $-NH_2$ yleensä liitetään tähän matriisiin, tai ne ovat jo valmiiksi osa sitä. Yleensä matriisi rakentuu ketjumaisista polymeereistä, jotka ovat liittyneet toisiinsa. Polymeerit linkittyvät toisiinsa usein lyhyillä hiilivetyksilloilla. Polymeerimatriiseissa ei usein ole säännöllistä rakennetta. Muodostuvat matriisit ovat yleensä sellaisenaan suhteellisen tiukkarakenteisia, mikä estää tehokkaasti ioninvaihdon, koska ionit pääsevät kosketuksiin vain ulkopinnalla olevien funktionaalisten ryhmien kanssa. Veden vaikutuksesta polymeerirakenteet kuitenkin usein turpoavat, mikä mahdollistaa veden ja ionien kulkeutumisen myös rakenteen sisällä.⁵⁴ Kuvassa 7 on esimerkki polystyreeniketjujen linkittymisestä toisiinsa.



Kuva 7. Esimerkki polystyreeniketjujen linkittymisestä toisiinsa.

Tyypillinen esimerkki ioninvaihtopolymeeristä, eli ioninvaihtohartsista, on sulfooitu polystyreeni linkittyneenä divinyylibentseeniin (Kuva 8). Tämän polymeerin SO_3H -ryhmä voi vaihtaa vety-ionin lähes mihin tahansa kationiin. Styreeni-divinyylibentsyylimatriisiin voidaankin liittää hyvin paljon erilaisia funktionaalisia ryhmiä. Kyseinen polymeeri on hyvin käytännöllinen, koska se on kemiallisesti ja mekaanisesti hyvin stabiili. Paljon muitakin erilaisia polymeerejä on kuitenkin käytössä.

Hyvin yleisiä ovat myös fenolin ja formaldehydin muodostamat polymeerit sekä polyakryylihapon ja divinyylibentseenin yhdistelmät.⁵⁴



Kuva 8. Sulfooitu polystyreeni ja divinyylibentseeni.⁵⁴

Erilaisten ketjurakenteiden lisäksi diversiteettiä rakenteisiin tuodaan käyttämällä erilaisia ristiinlinkittymisyhdisteitä. Divinyylibentseeni on käytetyin yhdiste, mutta sen linkittämien polymeeriketjujen sidokset ovat usein hyvin lyhyitä. Mikäli halutaan avoimempia matriisirakenteita, voidaan käyttää esimerkiksi trimetyyliakrylaattia. Avoimempi rakenne helpottaa ionien ja veden kulkemista matriisin rakenteen sisällä. Avoimemman rakenteen omaavilla matriiseilla voidaan tavoitella esimerkiksi isompien orgaanisten molekyylien ioninvaihtoa. Avoimemman matriisirakenteen ongelmana on kuitenkin tuotteen kokonaispainon lisääminen, lisäämättä sen funktionaalisten ryhmien määrää. On myös otettava huomioon, että erilaiset yhdisteet, joilla polymeerit liitetään toisiinsa, eivät vaikuta funktionaalisten ryhmien toimintaan.⁵⁴

Suurimmassa osassa polymeerimatriiseja, mutta varsinkin styreeni-divinyylibentseenissä, linkittäytymisillat ovat hyvin epätasaisesti jakautuneet. Epätasaisuus voi aiheuttaa epäkäytännöllisiä vaikutuksia materiaalien ominaisuuksille. Synteettisillä menetelmillä voidaan kuitenkin edesauttaa tasaisempaa siltojen jakautumista. Näiden liitoksien tiheydellä on vaikutusta muun muassa polymeerimatriisin elastisuuteen ja turpoamiskykyyn. Materiaalit, joissa on enemmän ristiliitoksia, ovat usein fyysisesti huomattavasti jäykempiä ja näin ollen myös stabiilimpejä. Materiaalien, joissa ristiliitoksia on vähän, rakenne on yleensä geelimäinen. Ristiliitoksien määrä ilmaistaan yleensä synteetivaiheessa käytetyn liitosyhdisteen prosentuaalisena määränä. Vaikka polymeeriketjujen, liitoksien ja funktionaalisten ryhmien jakautuminen matriiseissa ei ole täydellistä, voidaan niitä kuitenkin pitää kohtuullisen homogeenisinä rakenteensa puolesta.⁵⁴

On myös olemassa ioninvaihtopolymeerejä, joissa ei ole ollenkaan ristiliitoksia polymeeriketjujen välillä. Liukenemattomuus ja fyysinen kestävyys näihin ketjuihin tulee polymeeriketjujen fyysisestä sekoittumisesta ja solmurakenteiden muodostamisesta. Myös esimerkiksi vetysidokset ja erilaiset elektrostaattiset vuorovaikutukset vaikuttavat rakenteen jäykkyyteen. Näiden vastakohtana on olemassa hyperlinkitettyjä polymeerejä. Ne valmistetaan käyttämällä paljon ristiliitosyhdistettä ja hyvin liuotuskykyistä liuotinta syntetisointivaiheessa. Hyperlinkitettyissä rakenteissa on yleensä hyvin paljon vapaata tilaa matriisiin sisällä. Näiden uniikki ominaisuus on, että ne pystyvät turpoamaan sekä polaarissa, että poolittomassa liuotimessa.⁵⁴

3.5.2 Funktionaaliset ryhmät

Pääasiallinen ero ioninvaihtopolymeereissä ja ei-funktionaalisissa polymeereissä on funktionaalisten ryhmien läsnäolo ioninvaihtopolymeereissä. Erilaisia funktionaalisia ryhmiä, joita ioninvaihtopolymeereihin on liitetty, on todella laajalti. Kaupallisia tuotteita tarkasteltaessa huomataan, että funktionaalisten ryhmien kirjo ei olekaan enää niin laaja. Käytettyjen funktionaalisten ryhmien kemialliset ominaisuudet määrittelevät ioninvaihtomateriaalin. Funktionaaliset ryhmät voidaan erotella anionisuutensa ja kationisuutensa perusteella, mutta ryhmät voidaan myös jakaa vahvoihin ja heikkoihin ioninvaihtajiin.⁵⁴

Yleisimmät kationinvaihtajat ovat vahvasti happamat hartsit, joissa on sulfonihapporyhmiä ($-SO_3^-$) ja heikosti happamat hartsit, joissa on karboksyylihapporyhmiä ($-COO^-$). Muita yleisiä funktionaalisia ryhmiä kationinvaihtajissa ovat muun muassa fosfonaatti- ja fosfiinihapot. Suurimmassa osassa anioninvaihtomateriaaleja käytetään typpipohjaisia funktionaalisia ryhmiä. Kuten pienen molekyyli­massan amiineissa, on näissäkin olemassa heikkoja ja vahvoja emäksiä. Typpipohjaisten funktionaalisten ryhmien lisäksi anioninvaihtajissa käytetään muun muassa kvaternäärisiä fosforiryhmiä ja tertiäärisiä sulfoniryhmiä. Erilaiset ioninvaihtomateriaalit, joissa on kiinnittyneenä samanlaiset funktionaaliset ryhmät, voivat olla ominaisuuksiltaan hyvin erilaiset. Tämä johtuu hiilivetyrakenteen vaikutuksesta funktionaalisten ryhmien toimintaan.⁵⁴

3.5.2 Epäorgaaniset ioninvaihtomateriaalit

Myös monilla epäorgaanisilla materiaaleilla on kyky vaihtaa ioneja stoikiometrisissä suhteissa. Funktionaaliset polymeerit ovat usein yleisin valinta ioninvaihtomateriaaliksi niiden hyvän mekaanisen ja kemiallisen stabiiliuden vuoksi, mutta epäorgaanisten materiaalienkin suosio on kasvanut viime aikoina. Epäorgaanisten materiaalien etuna on niiden kyky sietää korkeita lämpötiloja ja säteilyä. Näiden ominaisuuksien takia epäorgaaniset ioninvaihtomateriaalit toimivat hyvin radioisotooppien erotukseen ja ydinjätteen käsittelyyn. Niitä hyödynnetään myös monissa katalyyttisissä sovellutuksissa.⁵⁴

On olemassa runsaasti erilaisia epäorgaanisia ioninvaihtomateriaaleja, mutta tyypillisesti ne ovat metallioksiedeja, liukenemattomia happamia metallien suoloja ja hydroksiedeja tai liukenemattomia metalliferrosyanideja. Tähän laajaan skaalaan kuuluu luonnossa olevia mineraaleja sellaisinaan ja käsiteltyinä sekä erilaisia synteettisiä yhdisteitä. Materiaalit voivat olla amorfisia, mutta yleensä ne ovat epäorgaanisia, kiteisiä, polymeerejä, joilla on huokoinen rakenne. Epäorgaaniset materiaalit ovat myös lähes aina kationinvaihtajia.⁵⁴

Yksi käytännöllisimmistä tällaisista materiaaleista on zeoliitti. Sitä on luonnossa, mutta sitä myös syntetisoidaan useina erilaisina variaatioina. Zeoliitti on hydratoitua alumiinisilikaattia, jolla on kiteinen, mutta huokoinen rakenne. Sen rakenne on kuvattavissa epäorgaanisena polymeerinä, joka on rakennettu tetraedrisistä MeO_4 -yksiköistä, joissa Me on Si^{4+} - tai Al^{3+} -ioneja. Jokainen happi on sijoitettu rakenneyksikön nurkkaan ja se on jaettu kahden Me-atomin kesken, näin muodostaen jatkuvan kolmiulotteisen rakenteen. Rakenteen kohtuullisen tiukka rakenne päästää sisäänsä vain tarpeeksi pienet ionit ja tästä johtuen zeoliitti mielletäänkin tietynlaiseksi molekulaariseksi suodattimeksi.⁵⁴

Ioninvaihtoreaktiot toimivat epäorgaanisissa materiaaleissa aivan kuten orgaanisissakin. Epäorgaanisissa materiaaleissa on kuitenkin joitain hyötyjä ja haittoja orgaaniseen ioninvaihtomateriaaliin verrattuna. Esimerkiksi luonnossa esiintyvä zeoliitti on tehokas ioninvaihtaja sellaisenaan, mutta se ei ole mitenkään erityisen selektiivinen ionien suhteen. Tätä voidaan kyllä parantaa synteettisesti ja parhaimmillaan synteettiset epäorgaaniset ioninvaihtomateriaalit ovatkin äärimmäisen selektiivisiä. Yksi suurimmista ongelmista materiaaleilla on niiden kapea pH-alue, jolla ne toimivat. Tämä johtuu varsinkin alumiinin ja silikaatin liukenemisesta rakenteesta, mikäli pH-olosuhteet ovat

hyvin rajut. Toinen negatiivinen puoli on suhteellisen hidas ionien diffuusio materiaalin rakenteen sisällä, joka taas heikentää materiaalin kokonaistalteenottokykyä merkittävästi.

54

3.5.3 Ioninvaihtokapasiteetti

Ioninvaihtoa suoritettaessa on muistettava, että prosessi etenee ekvivalenttien määrien mukaan. Jos yksi ekvivalentti kationeja kiinnittyy kationinvaihtajaan, täytyy yksi ekvivalentti kationeja irrota tästä kationinvaihtajasta. Tämä vaaditaan, jotta elektroneutraalisuus säilyy, sillä kationinvaihtaja ei juurikaan sido liuoksen anioneja itseensä. Kationinvaihtajassa, kationit yleensä säilyttävät varauksensa. Niinpä tosiasiasa ioninvaihtomateriaali on kuin hyvin ionisoitunut suola.⁵⁷ Ioninvaihtoreaktio voidaan myös mieltää vastaionien kilpailuksi materiaalissa tarjolla olevista funktionaalisista ryhmistä. Tämä kilpailu voidaan ilmaista yhtälönä 2



jossa esitettyjen ionien pitoisuudet esitetään ekvivalentilla pitoisuusskaalalla ja Q kuvastaa ioninvaihtomateriaalin sisällä olevien ionien kokonaismäärää. Yhtälö 2 määrittelee pääasiallisen eron ioninvaihtofaasin ja niin sanottujen perinteisten liuosten välillä, joissa ionien kokonaispitoisuutta rajoittaa vain liuoksen komponenttien liukoisuus.⁵⁴

Ioninvaihtokapasiteetti on ioninvaihtomateriaalille keskeinen suure. Käytännön kannalta katsoen ioninvaihtomateriaalia voidaan pitää eräänlaisena varastona, jossa on vaihdettavia vastaioneja. Vastaionien määrä voidaan määrittellä kiinteänä määränä varauksia, jotka vastaionien on kompensoitava. Tätä määrää voidaan siis pitää kohtuullisen vakiona. Näin ollen ioninvaihtomateriaalit voidaan kvantitatiivisesti määrittellä niiden ioninvaihtokapasiteetin mukaan, joka on tietty määrä vastaioniekvivalentteja tietyssä määrässä materiaalia.⁵⁴

Yllä esitetty määritelmä antaa hyvän perusidean kapasiteetista, tarkasteltuna ioninvaihtomateriaalin kemiallisten ominaisuuksien kannalta. Se ei kuitenkaan ota huomioon esimerkiksi fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia ollenkaan. Kapasiteetin tarkemmassa määrittelyssä on kuitenkin ongelmana tutkijoiden tapa käyttää hyvin erilaisia määritelmiä kapasiteetille. Tästä johtuen tietyn materiaalin kapasiteetilla voi olla

hyvin monia eri arvoja, riippuen kuinka se on määritelty. Tätä hankaloittaa entisestään, jos tarkastellaan olosuhteista riippuvaa kapasiteettia, jota usein käytetäänkin materiaalien vertailussa.⁵⁴

Kapasiteetin määrittelyssä on kaksi perustavanlaatuista haastetta. Ensinnäkin ionien kyky tavoittaa kaikki funktionaaliset ryhmät ei tule ikinä olemaan täydellinen. Ioninvaihtoon käyttökelpoisten funktionaalisten ryhmien määrä riippuu muun muassa materiaalin makrorakenteesta, rakenteen turpoamisesta ja vaihdettavien ionien koosta. Toinen ongelma liittyy materiaalin massan määrittämiseen. Ioninvaihtomateriaaleissa on usein epäselvää, mihin ioninvaihtomateriaalin faasin ja ympäröivän aineen faasin raja vedetään. Eli mikä osa esimerkiksi ympäröivästä vedestä tai vastaioneista pitäisi ottaa huomioon massan määrittämisessä. Tämä ongelma yleensä kierretään kaupallisella tasolla ilmoittamalla kapasiteetti niin sanotusta ilma-kuivasta materiaalista, jossa on häviävän pieni määrä vettä. Tämä arvo kuitenkin usein määrittää ennemminkin markkinoitavan tuotteen arvoa kuin itse materiaalin ioninvaihtokapasiteettia.⁵⁴

Ainut käytännössä tehokas määritelmä ioninvaihtokapasiteetille saadaan määrittelemällä se materiaalin sisältämien vastaionien määrän kautta. Eli niin sanotusti ionien ja materiaalin, joka sisältää ionit, suhteena.

$$Q = \frac{m_{ioni} \times Z_{ioni}}{m_{ioninvaihtaja}}, \quad (3)$$

jossa Z_{ioni} on ionin varaus. Termin m_{ioni} määritelmälle taas on useita yleisiä vaihtoehtoja. Yleisin keino on ehkä määritellä m_{ioni} funktionaalisten ryhmien tai vastaionien kokonaismääränä. $m_{ioninvaihtaja}$ – termi voidaan myös ajatella monella tavalla. Sitä määriteltäessä on vain päätettävä millaisen kosteusprosentin sisältävästä materiaalista haluaa arvon laskea. Erilaisia määritelmiä on kuitenkin hyvin monia. Termi ioninvaihtomateriaalin kapasiteetti ei kerrokaan materiaalin ominaisuuksista juuri mitään, ilman riittävää määritelmää käytetylle arvolle.⁵⁴

3.5.4 Fyysinen rakenne

Kuten edellä todettiin, suurin osa orgaanisista ioninvaihtomateriaaleista koostuu epäsäännöllisestä makromolekulaarisesta, kolmiulotteisesta hiilivetyverkostosta, johon on kiinnittynyt funktionaalisia ryhmiä. Matriisi ja funktionaaliset ryhmät määrittelevät materiaalin kemialliset ominaisuudet, mutta myös sen fyysisellä rakenteella on suuri

merkitys. Fyysinen rakenne määrittää muun muassa pinta-alan ja mekaanisen stabiilisuuden. Jopa materiaalin termodynaamiset ja kineettiset ominaisuudet riippuvat sen fyysisestä rakenteesta.⁵⁴

Nykyään yleisimmin käytetyt materiaalit ovat niin sanottuja makrohuokoisia hartseja. Niiden rakenne on heterogeeninen ja koostuu kahdesta faasista. Toinen faasi on geelimäiset alueet, jotka sisältävät tiiviitä polymeeriketjuja ja pieniä määriä liuotinta. Toinen faasi taas on makroskooppiset pysyvät huokokset, jotka sisältävät ympäröivää liuosta. Tärkeä ominaisuus näillä makrohuukoilla materiaaleilla on, että niiden huokoinen rakenne ei painu kasaan kuivuessaan, toisin kuin geelimäisten hartsiensa rakenne. Makroskooppiset, pysyvät huokokset nopeuttavatkin ioninvaihtoa näillä hartseilla merkittävästi, sillä ioninvaihto voi tapahtua näiden huokosten nestefaasissa, eikä tiiviimmässä geelimäisessä alueessa. Makrohuukoisten hartsiensa toinen merkittävä etu on, että niiden avoin rakenne mahdollistaa isompien molekyylien diffuusion. Tämän tyyppisistä hartseista voidaan myös käyttää termiä makroretikulaariset hartsit.⁵⁴

Nykyään monia funktionaalisia polymeerejä myydään myös kuitujen muodossa. Kuitumainen rakenne tuo mukanaan monia etuja. Merkittävä etu on esimerkiksi ionien lyhyemmät diffuusiomatkat, joka nopeuttaa ionien adsorptiota merkittävästi verrattaessa perinteisiin huokoisiin hartseihin. Kuitumaiset materiaalit ovat myös osmoottisesti stabiilimpia. Tämän takia ne ovat mekaanisesti huomattavasti kestävämpiä esimerkiksi kierrätettäessä niitä liuksesta toiseen. Merkittävä etu on myös, että kuitumaisten rakenteiden yhdistäminen esimerkiksi verkkorakenteiksi voi mahdollistaa uuden teknologian kehityksen.⁵⁴

Käytettävän materiaalin rakenteella on vaikutusta myös siihen, missä ioninvaihto konkreettisesti tapahtuu. Jos käytettävä materiaali on hyvin huokoinen, tapahtuu suurin osa ioninvaihdosta materiaalin sisällä. Tällaisia huokoisia ioninvaihtomateriaaleja ovat esimerkiksi aluminosilikaatit ja rikkihapolla käsitellyt hiilipohjaiset materiaalit. Toinen vaihtoehto on materiaalit, joiden hiukkausten pieni koko mahdollistaa sen, että suurin osa ioninvaihdosta tapahtuu niiden ulkopinnalla. Tällaisia materiaaleja on esimerkiksi savi. Huokoisissa materiaaleissa on helppoa erottaa selvästi, mitkä ioneista kuuluvat ioninvaihtomateriaaliin ja mitkä liukseen. Materiaaleissa, joissa ioninvaihto tapahtuu pitkälti sen ulkopinnalla, on hankalampi erottaa missä materiaalin ionit loppuvat ja missä liuos alkaa. Huokoisten materiaalien ominaisuudet helpottavat analysointia, sillä esimerkiksi materiaalin kevyt huuhtonta ei häiritse niin paljon vaihtuneita ioneja. Käytettäessä huokoisia materiaaleja hyvin suolapitoisten liuosten kanssa, voi ongelmaksi

kuitenkin muodostua liuenneen suolan jääminen huokoiseen rakenteeseen käsittelyn jälkeen.⁵⁷

3.5.4 Sovellukset

Kuten aikaisemmin mainittiin, ioninvaihtoa käytetään laaja-alaisesti eri teollisuuden aloilla ja eri tarkoituksissa. Seuraavassa kappaleessa on esitelty esimerkkejä ioninvaihtomateriaaleista, joita voidaan käyttää jalometallien talteenottoon ja puhdistamiseen. Tarkastelu jaetaan anioninvaihtajamateriaaleihin ja kationinvaihtajamateriaaleihin.

3.5.4.1. Anionvaihtajat

Eräs käytetyistä anioninvaihtajahartseista on MFT eli melamiini-formaldehydi-tiourea-hartsit. Se on luonteeltaan kelatoiva anioninvaihtaja. Birinci *et al.* ovat testanneet sen ominaisuuksia muun muassa palladiumin erotukseen perusmetalleista käsittelemällä liuosta, jossa oli 100 mg L^{-1} palladiumia(II), kuparia(II) ja sinkkiä(II). Kokeessa käytettiin 1 gramma MFT-hartsia kohti 100 ml liuosta. Testi aloitettiin optimoimalla liuoksen pH. Ennen testin aloittamista liuokseen lisättiin vetykloridihappoa, palladiumin klorokompleksin tuottamiseksi. Paras palladiumin adsorptio hartsiin saavutettiin pH välillä 3-5 vetykloridihappopitoisuuden ollessa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.⁵⁸

Palladium pystyy muodostamaan useita erilaisia stabiileja kloro- ja hydroksidikomplekseja. Kun kyseessä on hapan liuos, jossa kloridipitoisuus on yli $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, on PdCl_4^- hallitseva muoto. pH:n ollessa yli 8 alkaa muiden kompleksien muodostus merkittävässä määrin. Palladiumin adsorptio MFT-hartsiin voi aiheutua protonoidun amiinin ja palladiumin klorokompleksin välillä. On myös mahdollista että kelaatti-efekti vaikuttaa adsorptioon. Kokonaisuudessaan testin tuloksena oli, että MFT-hartsilla on potentiaalia selektiivisesti erottaa palladium liuoksesta, jossa on kuparia ja sinkkiä. Tämän perusteella Pearsonin kovien ja pehmeiden happojen ja emästen-teorian⁵⁹ mukaan palladium(II) voitaisiin erottaa myös muista kovista metalli-ioneista (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+}).⁵⁸

Palladiumin talteenottoa on tutkittu myös simuloituista ydinvoimalan polttoaineliuoksista Zhang *et al.* toimesta. Ydinvoimalan prosessin kannalta uraanin ja plutoniumin talteenottoa ajatellen on tärkeää, että palladium pystytään luotettavasti poistamaan liuoksesta, ettei se saostu prosessissa käytettävien elektrodien päälle. Kokeessa käytettiin silikapohjaista anioninvaihtajamateriaalia, SiPyR-N3, jonka funktionaalisenä ryhmänä toimii pyridiini. Testit suoritettiin käyttämällä typpihappotaustaa liuoksessa.⁶⁰

Tiedetään, että palladium(II) omaa typpihappoliuoksessa vahvan taipumuksen adsorboitua anioninvaihtajamateriaaleihin, joiden funktionaaliset ryhmät ovat heikkoja happoja. Yleensä nämä materiaalit ovat kuitenkin hyvin hitaita adsorboimaan palladiumia. Kokeessa käytetyn SiPyR-N3 on kuitenkin todettu olevan adsorptiokinetiikkansa puolesta parempi vaihtoehto käytännön sovelluksiin. Käsiteltävä liuos sisälsi palladiumin lisäksi muita yleisiä fissiotuotteita kuten esimerkiksi lantaania ja praseodyymiä. Käytetyn materiaalin todettiin adsorboivan Pd(II) tehokkaasti jo 30 minuutin kontaktiajalla käytettäessä 6 mol L⁻¹ typpihappopitoisuutta. Muiden liuosten metallien ei todettu adsorboituvan materiaaliin merkittävässä määrin.⁶⁰

Palladiumin adsorboituminen anioninvaihtajamateriaaliin heikkeni huomattavasti, kun typpihappopitoisuutta kasvatettiin. Tämä viittaisi adsorboitumisen tapahtuvan liuoksen palladiumin kompleksoituessa anioninvaihtomateriaalin funktionaalisen ryhmän kanssa. Typpihapossa, funktionaalisen ryhmän heikko emäs protonoituu ja palladiumin adsorboituminen voi tapahtua joko suoraan Pd²⁺-ionin liittymisenä funktionaaliseen ryhmään tai sitten liittyminen tapahtuu palladiumin ollessa nitraattokompleksina. Typpihapon lisäämisen negatiivinen vaikutus adsorptioon liittyyne liuoksen protonien kilpailuun palladiumista anioninvaihtajan kanssa.⁶⁰

Eräs käytetty anioninvaihtajahartsin on Amberlite IRA-35. Sen kykyä adsorboida kultaa, palladiumia ja platinaa on tutkittu Matsubara *et al.* toimesta käyttäen kolonnikromatografiaa. Metallien erottamista on tutkittu liuoksesta, jossa oli perusmetalleina muun muassa alumiinia, kuparia, rautaa ja sinkkiä. Koe suoritettiin käyttämällä vetykloridihappoliuosta, jossa metallit olivat. Parhaaksi vetykloridihappopitoisuudeksi todettiin 0,1 mol L⁻¹. Eluenttina kolonnissa käytettiin tiourea liuosta, jonka pitoisuuden vaikutusta metallien desorptioon hartsista testattiin. Pitoisuudella 0,1 mol L⁻¹ hartsista saatiin 96,5-100 % kaikista kolmesta jalometalleista kerättyä talteen. Tämän tuloksen merkittävyyttä lisää se, että metallien tehokas desorptio on usein varsin hankala vaihe. Kokeessa todettiin, että jopa 1 µg kyseisiä jalometalleja

voidaan erottaa kvantitatiivisesti liuoksesta, jossa perusmetallien kokonaismassa on 4-10 mg.⁶¹

Myös Amberlite IRA-93 on yleisesti käytössä oleva anioninvaihtajahartsia. Gaita ja Al-Bazi tutkivat sen käyttöä varsinkin palladiumin, platinan ja rodiumin talteenotossa hyödyntäen kolonnikromatografiaa. Tutkimuksen tarkoituksena oli kehittää menetelmä autojen katalysaattoreiden platinan, palladiumin ja rodiumin tehokkaaseen talteenottoon. Tutkimuksessa käytettiin synteettistä vetykloridihappopitoista liuosta, joka sisälsi jalometallien lisäksi suuria määriä alumiinia, rautaa, ceriumia ja lyijyä. Hartsilla saavutettiin platinan ja palladiumin osalta erinomaiset talteenotto prosentit (99 % ja 97 %). Rodiumista saatiin kuitenkin talteen vain 61 %. Tämän arveltiin johtuvan RhCl_6^{3-} hajoamisesta liuoksessa $[\text{RhCl}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x-3}$ tyyppisiksi komplekseiksi.⁶²

Samassa kokeessa testattiin myös jalometallien desorptiota käytetystä Amberlite IRA-93 hartsista. Yli 80 % rodiumista saatiin selektiivisesti otettua talteen hartsista käyttämällä 6 mol L^{-1} vetykloridihappoa. Palladiumille käytettiin 5 % ammoniumliuosta, jolla saatiin 98 % palladiumista talteenotettua. Sen mukana desorpoitui myös 7 % platinasta. Ammoniumliuoksen pitoisuuden laskeminen 2 %:iin paransi palladiumin selektiivistä talteenottoa entisestään. Platinan talteenottoa tutkittaessa havaittiin, että lämpötilan nostaminen edisti sen desorptiota huomattavasti. Tätä hyödyntäen voitaisiin platina ottaa talteen selektiivisesti.⁶²

Saman Amberlite-sarjan tuotteista on tutkittu myös Amberlite IRA-400-hartsia. Sen suhteen Berman ja McBryde kiinnittivät huomiota varsinkin rodiumin ja iridiumin erotuskykyyn. Kokeet suoritettiin kolonnikromatografialla käyttämällä synteettistä liuosta, jossa oli platinaa, palladiumia, iridiumia ja rodiumia. Näistä jalometalleista kaikki saatiin adsorboitumaan tehokkaasti hartsiin. Iridiumin talteenotto kuitenkin vaati sen pelkistämisen hapetusasteelle +4 tilalle hydroksyyliamiinilla ennen liuoksen syöttämistä kolonniin. Varsinainen rodiumin ja iridiumin erotus saavutettiin suorittamalla kolonnin ajo synteettisellä liuoksella, josta platina oli jätetty pois. Kolonnia pestiin 2 mol L^{-1} vetykloridihapolla, jolloin iridium ja rodium saatiin liukoiseen muotoon. Tämän jälkeen suoritettiin kolonnin ajo uudestaan, mutta kolonnin sisältämä Amberlite IRA-400-hartsia oli esikäsitelty 0,001 mol L^{-1} ceriumsulfatilla. Ceriumsulfatti pitää iridiumin +4 hapetusasteella. Käsittelyn jälkeen rodium saadaan selektiivisesti liuotettua 2 mol L^{-1} vetykloridihapolla. Iridium saadaan liukoiseen muotoon esimerkiksi Soxhlet-utolla 6 mol L^{-1} vetykloridihapolla.⁶³

Purolite A-100 on heikosti emäksinen anioninvaihtajaharts, jonka ominaisuuksia varsinkin kullan talteenottoon on tutkittu Gomes *et al.* toimesta. Kokeessa tutkittiin kullan syanidikompleksin adsorptiota hartsin. Käytetyssä synteettisessä liuoksessa oli mukana myös hopeaa. Harts oli selvästi selektiivinen kullan suhteen. Selektiivisyyden ajatellaan johtuvan siitä, että kullan syanidikompleksi $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ vie vain yhden ioninvaihtopisteen hartsista kiinnittyessään, kun taas hopean syanidikompleksit vievät kahdesta kolmeen pistettä. Usein menetelmänä metallien talteenottoon hartsista käytetään hartsin polttamista, sillä metallien arvo on usein moninkertainen suhteessa hartsin arvoon. Tämä ei kuitenkaan aina ole taloudellisesti ja ympäristön kannalta järkevää. Kokeessa testattiinkin hartsin regenerointia 4 % natriumhydroksidilla. Havaittiin, että harts pitää fyysiset ja kemialliset ominaisuutensa erittäin hyvin. Regenerointi suoritettiin 25 kertaa menettämättä hartsin kullan adsorptiokykyä.⁶⁴

3.5.4.2. Kationinvaihtajat

Anioninvaihtajat ovat yleisemmin käytettyjä puhuttaessa jalometallien käsittelystä ioninvaihdolla. Tämä johtuu lähinnä niiden klorokompleksien laajasti tutkituista ominaisuuksista ja taipumuksesta sitoutua useisiin anioninvaihtajamateriaaleihin. Jalometallien erottelu on kuitenkin mahdollista myös kationinvaihtajilla. Esimerkiksi Dowex 50 WX-8-hartsia on Leśniewska *et al.* toimesta käytetty platinan ja palladiumin erottamisen tutkimiseen. Tutkimuksessa materiaalina käytettiin tiepölyn sertifioitua referenssimateriaalia BCR-723. Materiaali liuotettiin käyttämällä kuningasvettä. Matriisialkuaineina materiaalissa oli muun muassa kuparia, nikkeliä, kobolttia, rautaa ja lyijyä. Palladiumin ja platinan erotus tapahtui käyttämällä valittua hartsia kolonnikromatografiassa.⁶⁵

Palladium ja platina muodostavat hyvin stabiileja anionisia komplekseja vetykloridihappoliuoksessa. Näin ollen on selvää, että kationinvaihtajamateriaali ei pysty sitomaan palladiumia ja platinaa niiden nykyisessä muodossa. Tarkoituksena määrityksessä olikin poistaa liuoksesta häiritsevät matriisialkuaineet, jolloin liuokseen jää vain tavoitellut jalometallit. Käytetyn referenssimateriaalin lisäksi erotuskykyä tutkittiin liuoksella, jossa oli 250 ng jalometalleja ja 0,25-1 mg kutakin matriisialkuainetta. Kationinvaihtohartsin todettiin pystyvän erottamaan jalometallit häiritsevistä matriisialkuaineista.⁶⁵

Berg ja Senn käyttivät Dowex 50 WX 8-hartsia iridiumin erotukseen rodiumista. Menetelmän ideana oli muodostaa ensiksi metallien tioureakompleksit. Iridiumin tioureakompleksi toimii liuoksessa anionina ja ei näin ollen kiinnity hartsiin. Rodiumin tioureakompleksi on kuitenkin kationinen liuoksessa ja kiinnittyy käytettyyn hartsiin tehokkaasti. Menetelmän huonona puolena on, että iridiumin tioureakompleksin huuhtominen kolonnin läpi vaatii kohtuullisen suuren määrän eluenttia (100 ml 3 mol L⁻¹ vetykloridihappoa). Suuri eluentin määrä ei juurikaan vaikuttanut rodiuminkompleksin pysyvyyteen hartsissa. Rodiumin desorptio hartsista tapahtui lopulta 74 °C lämpötilassa käyttämällä 6 mol L⁻¹ vetykloridihappoa. Kokonaisuudessaan iridiumin ja rodiumin erotus käytetyllä menetelmällä oli tehokasta.⁶⁶

Ely *et al.* tutkivat kationinvaihtomateriaalien käyttöä jalometallien erottamisessa muista metalleista kivinäytteistä. Kivinäyte liuotettiin käyttäen vetyfluoridia ja typpihappoa. Kokeessa käytettiin AG 50 WX-8-hartsia, joka on vahva kationinvaihtaja. Suurin osa platinaryhmän metalleista pystyy muodostamaan laimeassa vetykloridihappoliuoksessa komplekseja, joilla on hyvin matala negatiivinen, tai peräti hieman positiivinen varaus. Niinpä kokeessa käytettiin 0,6 mol L⁻¹ vetykloridihappoa. Myös jotkin perusmetallit voivat muodostaa anionisia komplekseja vetykloridihappoliuoksessa, jotka eivät siis adsorboituisi kationinvaihtajan sisältävään kolonniin. Näiden muodostuminen ja kolonnin läpi kulkeutuminen on kuitenkin huomattavasti hitaampaa kuin jalometallien anionisten kompleksien.⁶⁷

Suoritettaessa liuotetun kivinäytteen ajo kolonnin läpi, joka oli ladattu AG 50 WX-8-hartsilla, saavutettiin kaikille kokeessa käytetyille platinaryhmän metalleille ja kullalle 90-100 % talteenotto. Kokeessa käytettiin platinaryhmän metalleista kaikkia muita paitsi osmiumia. Kivinäytteen lisäksi haluttiin vielä testata vaikuttaako häiritsevien matriisialkuaineiden läsnäolo prosessia. Tätä testattiin synteettisellä näytteellä, jossa oli edellä käytettyjä jalometalleja 10 ng g⁻¹ ja muun muassa piitä, kalsiumia, rautaa, alumiinia ja mangaania 10 µg g⁻¹. Tämän liuoksen käsittelyssä kaikkien jalometallien talteenottoprosentti oli 85-100 %. Alhaisin prosentti (85 %) oli kullalla. Kokonaisuudessaan menetelmä toimii siis hyvin jalometallien analysointiin kivinäytteistä.⁶⁷

4 ICP-OES

4.1 Yleisesti

ICP-OES eli induktiivisesti kytketty plasma – emissiospektrometri on laajasti käytetty analyysimenetelmä, jonka erityiset ominaisuudet ovat peräisin käytetystä virityslähteestä, induktiivisesti kytketystä plasmasta. Plasma on käytännössä ionisoitua argon kaasua, jonka sytyttäminen suoritetaan Tesla-purkauksella. Plasmaa ylläpidetään elektromagneettista kenttää hyödyntämällä.⁶⁸

ICP-OES:n ehkä suurin etu on sen kyky mitata useita alkuaineita yhtäaikaaisesti. Tämä nopeuttaa analyysien suorittamista huomattavasti verrattuna muihin yleisiin analyysimenetelmiin. Laitteen määritysrajat ovat yleensä todella alhaiset. Suurimmalle osalle alkuaineista ne ovat luokassa 1-100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Teoriassa laitetta voitaisiin käyttää kaikkien alkuaineiden analysointiin, jotka Ar^+ pystyy virittämään. Käytännön tasolla tämä ei kuitenkaan aivan ole mahdollista.⁶⁸

4.2 Rakenne

ICP-OES:n rakenne voidaan jakaa kahteen osaan. Signaalin tuottavaan ja signaalin lukevaan osaan. Signaalin tuottavaan osaan kuuluu näytteensyöttösystemi ja plasma. Signaalin lukevaan osaan kuuluu käytetty spektrometri. Näytteensyöttö alkaa liuoksen syöttämisestä plasmaan. Liuos on kuitenkin ennen syöttämistä muutettava erittäin hienojakoiseksi aerosoliksi. Yleisin menetelmä tähän on näytteen suihkuttaminen pneumaattisella sumuttimella sumutinkammioon.⁶⁸

Sumuttimia ja sumutinkammioita on olemassa erilaisia. Sopivan valinta tehdään lähinnä näytteen ominaisuuksien perusteella. Sumuttimia on olemassa muun muassa konsentroivia ja GemCone-tyyppisiä. Konsentroiva sumutin on hyvä valinta vesinäytteille. GemCone- sumutin taas on sopiva hyvin suolapitoisille- sekä orgaanisille näytteille, sillä se ei tukkeudu yhtä helposti. Sumutinkammioista yksi yleisimpiä on sykloninen sumutinkammio. Suurin mittausherkyys saavutetaan yleensä käyttämällä syklonista sumutinkammiota yhdessä konsentroivan sumuttimen kanssa. Syklonisen sumutinkammion lisäksi on olemassa esimerkiksi Scott double-pass kammio. Se on valmistettu rytonista ja kestää erityisen hyvin happoja ja jopa vetyfluoridia. Se on yleensä

varustettu ristivirtaussumuttimella. Scott on suunniteltu erittäin suolapitoisille näytteille, mutta se soveltuu suurimmalle osalle näytetyypejä. Myös orgaanisille näytteille on olemassa omanlaisensa sumutinkammio.⁶⁹

Sumutinkammion tehtävä on poistaa suurimmat sumuttimelta tulevat sumupisararat. Näin plasmaan päätyy vain kaikkein hienojakoisin näyteaerosoli. Näytteen sumuttamiseen käytettävän kaasun virtauksen on erittäin tärkeää olla vakio. Vakaa sumutinkaasun virtaus on tärkeässä osassa ICP-OES:n tulosten toistettavuudessa. Sumuttimelle tulevan näytteen virtauksella ei ole aivan yhtä suurta vaikutusta tuloksiin, mutta tulosten optimoimiseksi tämänkin virtauksen olisi oltava vakio. Tämä hoidetaan yleensä käyttämällä peristalttista pumppua näytteen syötössä.⁶⁸

Sumutinkammion jälkeen näyteaerosoli sumutetaan plasmaan. Sumutus tapahtuu laitteen soihdun kautta. Soihdun kautta plasmaan syötetään myös sen muodostava argonkaasu. Kaasun virtaus on yleensä suuruusluokaltaan noin 15 l min^{-1} . Käytettävän plasman tehon määrä vaihtelee yleisesti välillä 1-1,5 kW. Plasman lämpötila on korkeimmillaan jopa 10000 K. Plasman lämpötila on kuitenkin erilainen sen eri alueilla. Plasman korkeasta lämpötilasta johtuen ICP-OES mittauksissa kemialliset häiriöt ovat yleensä varsin harvinaisia mittauksissa, mutta mittauksissa voi esiintyä matriisihäiriöitä ja spektraalisia häiriöitä.⁶⁸

Virittyneiden atomien tuottama valo täytyy muuttaa elektroniseksi signaaliksi, jotta se voidaan mitata kvantitatiivisesti. Tämä tehdään jakamalla valo komponentteihinsa ja mittaamalla valon intensiteetti valituilla aallonpituusalueilla. Näytteen emissiosignaalin mittaaminen voidaan suorittaa tarkastelemalla näytettä aksiaalisesti tai radiaalisesti. Radiaalisella mittauksella voidaan yleisesti ottaen mitata suurempia pitoisuuksia. Syynä tähän on, että aksiaalisessa mittauksessa detektorille tulee suurempi määrä emissiosäteilyä samassa ajassa. Jokaisella alkuaineella on spektrissään useita eri aallonpituusviivoja, joista parhaan valitseminen voi olla haastavaa.⁶⁸

ICP-OES laitteissa käytetään yleensä spektrometrina joko polykromaattoria tai skannaavaa monokromaattoria. Polykromaattori mittaa kaikki aallonpituudet yhtä aikaa, kun taas monokromaattori mittaa vain yhden aallonpituuden kerrallaan. Monokromaattorin mittaaminen on siis huomattavasti hitaampaa, mutta sen tulokset ovat usein häiriöttömämpiä. Vaikka nämä kaksi systeemiä ovat luonteeltaan hyvin erilaiset, on niiden suorituskykyyn vaikuttavat asiat kuitenkin hyvin samanlaisia. Hyvä resoluutio ja häiritsevän, signaalin kuulumattoman, valon välttäminen ovat keskeisiä hyvälle

mittaustarkkuudelle. Hyvä resoluutio mahdollistaa esimerkiksi osittain päällekkäin olevien piikkien erottelun toisistaan.⁶⁸

4.3 Häiriöt

Häiriöt voidaan jakaa neljään eri ryhmään. Nämä ryhmät ovat näytteensyötöstä aiheutuvat-, kemialliset-, ionisaatio- ja spektraaliset häiriöt. Näytteensyötöstä aiheutuvat häiriöt johtuvat yleensä sumuttuneen näytemäärän muutoksesta. Sumuttumiseen saattaa vaikuttaa orgaaniset yhdisteet, epäorgaaniset suolat tai käytetty liuotin. Ne voivat muuttaa esimerkiksi näytteen viskositeettiä tai pintajännitystä, mikä taas vaikuttaa näytteen sumuttumisominaisuuksiin. Myös esimerkiksi suurilla mineraalihappopitoisuuksilla on vaikutusta edellä mainittuihin ominaisuuksiin.⁶⁹

Kemiallisia häiriöitä voi ilmetä, jos näytteessä muodostuu termisesti stabiileja yhdisteitä tai radikaaleja. Kemialliset häiriöt ovat kuitenkin varsin harvinaisia ICP-OES:lla. Tämä aiheutuu plasman hyvin korkeasta lämpötilasta, näytteen pitkistä viipymäajasta plasmassa ja laitteessa olevasta inertistä argonkaasukehästä. Ionisaatiohäiriöitä taas aiheuttavat helposti ionisoituvat alkuaineet. Tällaisia ovat varsinkin alkali- ja maa-alkalimetallit. Näiden ionisaatio usein muuttaa määritettävien alkuaineiden emissioden intensiteettejä. Ionisaatiohäiriö voidaan kuitenkin poistaa muuttamalla tarkasteltua kohtaa plasmassa tai muuten optimoimalla mittausolosuhteita.⁶⁹

ICP-OES tekniikassa plasman avulla tuotetussa emissiospektrissä on erittäin paljon erilaisia aallonpituusviivoja. Spektri siis koostuu kaikkien aineiden emissioviivoista. Tämän takia spektraaliset häiriöt ovat yleisiä ICP-OES tekniikassa. Erilaisia spektraalisia häiriöitä ovat peittämä, leventynyt emissioviiva, jatkuva emissio mitattavalla aallonpituudella ja spektrometrinäsiroava valo. Näitä häiriöitä voidaan korjata esimerkiksi parantamalla spektrometrin resoluutiota tai säätämällä standardien ja näytteiden taustat samankaltaisiksi. Myös inter-element korjausta ja multilineaarista regressiota voidaan käyttää.⁶⁹

5 Kokeellinen osa

5.1 Käytetyt laitteet

Työssä mitattiin jalometalleja ja matriisialkuaineita. Jalometalleista mitattiin erityisesti kultaa, iridiumia, palladiumia ja platinaa. Tässä työssä matriisialkuaineilla tarkoitetaan alumiinia, rautaa, kalsiumia, natriumia, kaliumia ja piitä.

Mittaukset suoritettiin Perkin Elmer Optima 8300 ICP-OES:llä. Sumuttimena oli GemCone-sumutin ja sumutinkammio oli sykloninen.

Näytteidenkäsittelyssä ultraäänihauteena oli Bandelin Sonorex, jonka ultraäänen taajuus on 35 kHz.

Kokeissa käytetty ultrapuhdas vesi tuotettiin ELGA Purelab Ultra-laitetta käyttäen. Se hyödyntää käänteistä osmoosia ja ultraviolettivaloa ionivaihdetun veden puhdistuksessa.

5.2 Käytetyt reagenssit

Näytteenä käytettiin taulukon 3 mukaista synteettistä oksaalihappouuttoliuosta. Uuttoliuoksen valmistukseen käytettiin Perkin Elmerin standardeja (Perkin Elmer Atomic Spectroscopy Standards), sekä joitain itse valmistettuja standardiliuoksia. Käytetyt standardit on esitetty taulukossa 4.

Näytteiden käsittelyssä käytettiin vetykloridihappoa (≥ 37 %, Sigma-Aldrich), typpihappoa (≥ 65 %, Sigma-Aldrich) ja vetyperoksidia (30 %, VWR).

Taulukko 3. Uttoliuoksen pitoisuudet.

Alkuaine	Pitoisuus (mg L ⁻¹)
Au	5
Ir	5
Pd	5
Pt	5
Al	2000
Fe	2000
Ca	200
Na	200
K	200
Si	100
Oksaalihappo	0,5 mol L ⁻¹

Taulukko 4. Käytetyt reagenssit ja niiden valmistajat

Alkuaine	Pitoisuus (mg L ⁻¹)	Valmistaja
Kulta, Iridium, Palladium, Platina, Pii, Magnesium, Kupari, Rikki, Rubidium	1000	Perkin Elmer
Alumiini	10000	89,4837 g AlCl ₃ ·6 H ₂ O/ 1000 ml 5 % HNO ₃
Rauta	10000	36,1709 g Fe(NO ₃) ₃ / 500 ml 1% HNO ₃
Kalsium	10000	24,9739 g CaCO ₃ / 1000 ml 1% HNO ₃
Natrium	10000	25,4201 g NaCl/ 1000 ml 1% HNO ₃
Kalium	10000	19,0670 g KCl/ 1000 ml 1% HNO ₃
Fosfori	1000	4,3934 g KH ₂ PO ₄ / 1000 ml 1% HNO ₃
Oksaalihappo		J.T. Baker

5.3 Näytteiden analysointi

Näytteistä analysoitiin pääasiassa jalometalleja, mutta myös matriisialkuaineiden pitoisuuksia seurattiin, jotta havaittaisiin eroja niiden kertymisessä kollektoreihin erilaisten näytteenkäsittelyjen aikana. Jalometallien ja matriisialkuaineiden mittaukseen käytettiin eri metodeja. Jalometalleista mitattiin kultaa, iridiumia, platinaa ja palladiumia. Mitattuja matriisialkuaineita olivat alumiini, rauta, kalsium, natrium, kalium ja pii.

Matriisialkuaineita valittiin mittausmetodiin useampia, kuin synteettisessä uuttoliuoksessa, sillä oikeista oksaalihappouuttoliuoksista haluttiin seurata useampien alkuaineiden pitoisuuksia. Tutkielmassa käsitellään vain synteettisten näytteiden tuloksia, ja oikeiden näytteiden tulokset on jätetty tutkielman ulkopuolelle.

Näytteiden analysointia varten tehtiin kalibraatioliuokset, joiden koostumukset on esitetty taulukoissa 5 ja 6. Kalibraatioon käytettiin kolmea standardiliuosta ja nollaliuosta. Nollaliuoksena jalometallimittauksiin käytettiin 20 % kuningasvesiliuosta. Myös näytteiden ja standardien happotaustana oli 20 % kuningasvesi. Matriisialkuainemittauksissa happotaustana oli 10 % kuningasvesi. Myös nollaliuoksena käytettiin tällöin 10 % kuningasvettä. Osalle analysoiduista alkuaineista käytettiin mittauksessa useampaa aallonpituutta. Näistä parhaimmaksi havaitut on ilmoitettu taulukoissa 5 ja 6.

Kalibraatioliuosten valmistamiseen käytettiin pääasiassa Perkin Elmerin standardeja (Perkin Elmer Atomic Spectroscopy Standards). Alumiinin, raudan, kalsiumin, kaliumin, natriumin ja fosforin kohdalla käytettiin kuitenkin itse valmistettuja standardiliuoksia, jotka on esitetty taulukossa 4.

Jalometallinäytteille tehtiin yleensä kymmenkertainen laimennos ennen mittaamista. Mitattaessa matriisialkuaineita uuttoliuoksesta, tehtiin niille kaksikymmenkertainen laimennos. Tuhkistetuista kuiduista mitattaessa matriisialkuainenäytteille ei tehty laimennosta.

Jalometallien ja matriisialkuaineiden mittauksessa käytettiin plasman argonkaasuvirtauksena 8 l min⁻¹. Apukaasuvirtaus oli 0,2 l min⁻¹. Sumuttimen kaasuvirtauksena käytettiin 0,6 l min⁻¹. Käytetty RF-teho oli 1500 W.

Jalometalleille määritettiin myös IDL- ja MDL-arvot käyttäen Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston (USEPA, United States Environmental Protection Agency)

metodia 200,7.⁷⁰ IDL-arvo tarkoittaa pienintä analyytin pitoisuutta, jonka havaitsemalla voidaan luotettavasti todeta näytteen sisältävän analyyttiä. MDL-arvo on kvantitatiivisen määrittelyn pitoisuusraja. Nämä arvot laskettiin seuraavasti:

$$IDL = 3 \times S, \quad (4)$$

jossa S on tulosten keskihajonta. IDL mittaukset suoritettiin mittaamalla nollanäytettä kymmenen kertaa. Näiden tulosten keskihajontaa hyödynnettiin IDL-arvon laskemisessa. Saatujen arvojen perusteella valmistettiin liuos, jossa metallien pitoisuudet olivat noin kaksi kertaa niiden IDL-arvon verran. Liuosta mitattiin ICP-OES:llä seitsemän kertaa ja tulosten keskihajonnasta laskettiin MDL-arvot seuraavan kaavan mukaisesti

$$MDL = t \times S, \quad (5)$$

jossa t on 3,14. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Mitattujen jalometallien IDL- ja MDL-arvot, aallonpituudet, mittaussuunta ja kalibraatioalue.

Jalometalli	IDL ($\mu\text{g L}^{-1}$)	MDL ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Mittausaallonpituus (nm)	Mittaussuunta	Kalibraatioalue (mg L^{-1})
Pd	2,08	1,34	340,458	Aksiaalinen	0,08-2
Ir	3,41	1,42	267,595	Aksiaalinen	0,08-2
Au	2,91	2,44	224,268	Aksiaalinen	0,08-2
Pd	3,27	2,35	214,423	Aksiaalinen	0,08-2

Taulukko 6. Matriisialkuainemittauksien mittausaallonpituudet, mittaussuunta ja kalibraatioalue.

Alkuaine	Mittausaallonpituus	Mittaussuunta	Kalibraatioalue (mg L ⁻¹)
Na	589,592	Radiaalinen	5-50
K	766,490	Radiaalinen	5-50
Mg	285,213	Radiaalinen	5-50
Ca	317,933	Radiaalinen	10-100
Fe	238,204	Radiaalinen	10-100
Cu	327,393	Aksiaalinen	0,2-2
Al	396,153	Radiaalinen	10-100
Si	251,611	Radiaalinen	5-50
P	178,221	Aksiaalinen	5-50
S	181,975	Aksiaalinen	5-50
Rb	780,023	Aksiaalinen	1-10

5.4 Tulosten laskeminen

Tulososiossa esitettävät jalometallien talteenotto prosentit laskettiin vertaamalla synteettisestä uuttoluoksesta mitattua jalometallin pitoisuutta näytteen sisältämään jalometallipitoisuuteen.

$$\text{Talteenotto prosentti} = \frac{c_{\text{Synteettinen}} - c_{\text{Näyte}}}{c_{\text{Synteettinen}}} \times 100, \quad (6)$$

jossa $c_{\text{Synteettinen}}$ on synteettisestä uuttoluoksesta mitattu jalometallipitoisuus ja $c_{\text{Näyte}}$ on näytteestä mitattu jalometallipitoisuus.

Esitettävät massaprozentit laskettiin vertaamalla mitattujen jalometallien tai matriisialkuaineiden määrää käytetyn kollektorin määrään.

$$\text{Massaprocentti} = \frac{m_{\text{mitattu}}}{m_{\text{kolektori}}} \times 100, \quad (7)$$

jossa m_{mitattu} on havaitun jalometallin tai matriisialkuaineen määrä ja $m_{\text{kolektori}}$ on käytetyn kollektorin määrä.

Työssä päädyttiin seuraamaan matriisialkuaineiden siirtymistä kuituihin tuhkistetuista kuiduista mitattujen matriisialkuaineiden määrien perusteella. Tähän päädyttiin, koska liuoksesta mitattaessa siirtyvä matriisialkuainepitoisuus on niin pieni suhteessa liuoksen sisältämään kokonaismäärään, että tulokset eivät ole luotettavia.

Matriisialkuaineiden talteenotto prosentit laskettiin vertaamalla tuhkistetuista kuiduista mitattujen matriisialkuaineiden määrää synteettisen uuttoliuoksen sisältämään matriisialkuaineiden määrään.

$$Talteenotto\text{prosentti} = \frac{m_{\text{Synteettinen}} - m_{\text{Kuidut}}}{m_{\text{Synteettinen}}} \times 100, \quad (8)$$

jossa $m_{\text{Synteettinen}}$ tarkoittaa käytetyn näytemäärän sisältämää matriisialkuaineiden määrää. m_{Kuidut} taas tarkoittaa tuhkistetuista kuiduista mitattujen matriisialkuaineiden määrää.

6 Suoritetut kokeet

6.1 Smopex 269-kokeet

Smopex-kuidut ovat polypropyleenikuituja, joihin on liitetty funktionaalisia ryhmiä. Smopex 269-kuiduissa funktionaalisena ryhmänä toimii bentsyylikloridi. Jyväskylän Yliopiston kemian laitoksella on tutkittu Smopex-kuituja aikaisemminkin, jolloin todettiin Smopex 269-kuidun toimivan parhaiten tähän käyttötarkoitukseen. Kokeissa käytetty kuitu/liuos-suhde saatiin näistä aiemmista kokeista. Nyt haluttiin tutkia Smopex 269-kuitujen toimivuutta tarkemmin. Kaikissa Smopex 269-kokeissa on otettu huomioon valmistajan ilmoittama kosteusprosentti siten, että ilmoitettavalla massalla tarkoitetaan käytetyn kuidun kuivaa massaa. Kuitujen valmistaja on Johnson Matthey.

Kokeissa, joissa kollektorina käytettiin Smopex 269-kuituja, testattiin metallien siirtymisnopeutta kuituun 80 °C:ssa. Lisäksi testattiin kuitujen kierrättämisen vaikutusta metallien talteenottoon. Iridiumin talteenoton parantamiseksi tutkittiin uuttoliuoksen hapettamisen vaikutusta.

6.1.1 Yleinen työohje Smopex 269-kokeisiin

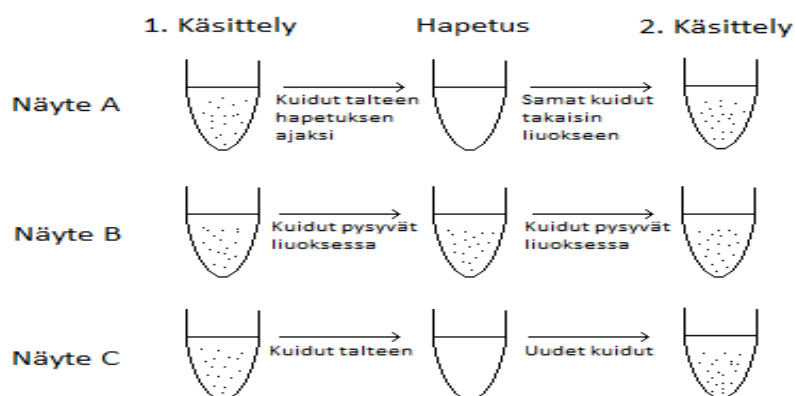
Alkuaineiden siirtymisnopeutta Smopex 269 – kuituun tutkittiin käyttämällä synteettistä oksaalihappouuttoliuosta. Tämä tehtiin käsittelemällä näytteitä sekä kontrollinäytteitä 15-60 minuuttia. Kontrollinäytteitä käsiteltiin muuten aivan kuten muitakin näytteitä, mutta niissä ei käytetty kuituja. Näin ollen niiden tuloksia voidaan pitää nollassa, johon muiden näytteiden tuloksia voidaan verrata. Kokeissa käytettiin 69 mg Smopex 269-kuitua 100 ml:aa synteettistä uuttoliuosta kohti. Käsitelyt tapahtuivat 80 °C lämpötilassa magneettisekoituksen kanssa. Käsitelyn jälkeen kuidut kerättiin suodattamalla näytteet (Whatman 41) ja laimentamalla ne 100 ml tilavuuteen. Kuidut sisältävät suodatinpaperit tuhkistettiin 1000 °C lämpötilassa 2 tunnin ajan. Tuhkistusjäännökset liuotettiin kuningasveteen ja niitä käsiteltiin ultraäänihauteessa 3×5 minuuttia. Näytteille tehtiin tarvittavat laimennukset ja ne mitattiin ICP-OES:llä.

6.1.2 Hapetuskokeiden suoritus

Hapetuskokeissa näytteet hapetettiin lisäämällä 15 ml 30% vetyperoksidia ja keittämällä näytteitä 30 minuuttia ennen kuitukäsittelyä. Osassa kokeista näytteisiin lisättiin myös 10 ml väkevää vetykloridihappoa ennen hapettamista Cl⁻-ympäristön luomiseksi. Kontrollinäytteitä käsiteltiin aivan kuten muitakin näytteitä. Muuten kokeet suoritettiin 6.1.1 kohdassa esitetyn menetelmän mukaan.

6.1.3 Kaksivaiheinen metallien talteenotto

Lisäksi suoritettiin koe, jossa testattiin kaksivaiheista metallien talteenottoa uuttoliuoksesta, sekä kannattaako kuituja pitää liuoksen hapetuksen aikana uuttoliuoksessa. Kokeessa valmistettiin neljä näytettä (A-D), joista yksi oli kuiduton kontrolli (D). Koejärjestely on havainnollistettu kuvassa 9. Smopex 269-kuitua käytettiin 69 mg 100 ml uuttoliuosta kohti. Ensimmäisessä vaiheessa näytteitä käsiteltiin 80 °C lämpötilassa sekoituksen kanssa 30 minuuttia. Tämän jälkeen yhteen näytteeseen B jätettiin sen sisältämät kuidut ja kahdesta muusta näytteestä (A ja C) ne kerättiin talteen suodattamalla. Kaikki näytteet hapetettiin lisäämällä 10 ml väkevää vetykloridihappoa ja 15 ml 30 % vetyperoksidia ja niitä keitettiin 30 minuuttia. Seuraavaksi suodatettuun näytteeseen C lisättiin täysin uudet 69 mg Smopex 269-kuituja. Suodatettuun näytteeseen A laitettiin takaisin kuidut, jotka siitä oli kerätty talteen liuoksen hapetuksen ajaksi. Kolmannessa näytteessä B samojen kuitujen annettiin siis olla koko käsittelyn ajan. Tämän jälkeen näytteitä käsiteltiin Smopex 269-kuidun kanssa 80 °C lämpötilassa sekoituksen kanssa 30 minuuttia. Kuidut kerättiin suodattamalla liuos ja laimentamalla näytteet 100 ml tilavuuteen. Kuidut sisältävä suodatinpaperi tuhkistettiin 1000 °C:ssa kahden tunnin ajan. Tästä jäänyt kiinteä aines liuotettiin kuningasveteen ja sitä käsiteltiin ultraäänihauteessa 3x5 minuuttia. Näytteille tehtiin tarvittavat laimennukset ja ne mitattiin ICP-OES:llä.



Kuva 9. Kaksivaiheisen metallien talteenoton koetilanne.

6.2 QuadraPure- ja QuadraSil-kokeet

QuadraPure- ja QuadraSil-kollektorit ovat polymeeri- ja silikapohjaisia materiaaleja, joihin on kiinnitetty funktionaalisia ryhmiä. Kollektoreiden funktionaaliset ryhmät on esitetty taulukossa 7. Nämä olivat ensimmäisiä Jyväskylän Yliopiston kemian laitoksella suoritettuja kokeita, joissa käytettiin QuadraPure- ja QuadraSil-kollektoreita. Kaikissa kokeissa on otettu huomioon valmistajan ilmoittama kosteusprosentti siten, että ilmoitettavalla massalla tarkoitetaan käytetyn kollektorin kuivaa massaa. Kollektorien valmistaja on Johnson Matthey.

Kokeissa testattiin QuadraPure-hartseja ja QuadraSil-silikoita. Näistä parhaiten toimivan kollektorin liuos/kollektori-suhteen optimointia tutkittiin. Iridiumin talteenoton parantamiseksi tutkittiin käsittelyn toistamista uudella kollektorilla ensimmäisen käsittelyn jälkeen. Myös uuttoliuoksen hapettamisen vaikutusta testattiin.

6.2.1. Yleinen työohje QuadraPure- ja QuadraSil-kokeisiin

Alkuaineiden siirtymistä QuadraPure ja QuadraSil-kollektoreihin tutkittiin käyttämällä synteettistä oksaalihappouuttoliuosta. Tämä tehtiin käsittelemällä näytteitä sekä kontrollinäytteitä tunnin ajan. Kontrollinäytteitä käsiteltiin muuten aivan kuten muitakin näytteitä, mutta niissä ei käytetty kollektoreita. Näin ollen niiden tuloksia voidaan pitää nollatasona, johon muiden näytteiden tuloksia voidaan verrata. Kontrollinäytteen tulos

kuvaa metallihäviötä, joka aiheutuu muun muassa lämmittämisestä ja suodatuksesta. Kokeissa käytettiin 10-200 mg kollektoria 50-100 ml:aa synteettistä uuttoliuosta kohti. Käsittelyt tapahtuivat 60 °C lämpötilassa magneettisekoituksen kanssa. Käsittelyn jälkeen kollektorit kerättiin suodattamalla näytteet (Whatman 41) ja laimentamalla ne 50 tai 100 ml tilavuuteen. Kollektorit sisältävät suodatinpaperit tuhkistettiin 1000 °C lämpötilassa 2 tunnin ajan. Tuhkistusjäännökset liuotettiin kuningasveteen ja niitä käsiteltiin ultraäänihauteessa 3 × 5 minuuttia. Näytteille tehtiin tarvittavat laimennukset ja ne mitattiin ICP-OES:llä.

Taulukko 7. Tutkittujen hartsien ja silikoiden funktionaaliset ryhmät ja tyyppi.

Tuotenimi	Funktionaalinen ryhmä	Hartsi/Silika
FP5403	Rikkiligandi	Hartsi
FP5501	Rikkiligandi	Hartsi
FP5502	Rikkiligandi	Hartsi
FP5503	Tert. amiini	Hartsi
CuWram	Pikolyyli	Silika

6.2.2 Hapetuskokeen suoritus

Hapetuskokeessa kontrollinäytteeseen ja varsinaisiin näytteisiin lisättiin 10 ml väkevää vetykloridihappoa ennen hapettamista Cl⁻-ympäristön luomiseksi. Tämän jälkeen lisättiin 15 ml 30% vetyperoksidia ja näytteitä keitettiin 30 minuuttia ennen kollektorien lisäämistä liuokseen. Koe suoritettiin loppuun kohdassa 6.2.1 esitetyn ohjeen mukaisesti.

7 Kokeiden tulokset

Mittauksissa seurattiin sekä liuksesta poistuneiden että tuhkistetuista kollektoreista mitattujen alkuaineiden määriä. Näistä todettiin, että jalometallien talteenottoa on luotettavinta seurata tarkastelemalla liuksesta poistuneiden jalometallien määrää. Tämä johtui iridiumin huonosta liukenevuudesta kuningasveteen liuotettaessa tuhkistettuja kuituja. Heikko liukenevuus pienensi havaittavan iridiumin määrää ja näin ollen väärästi tuloksia.

Tarkastelemalla liuksesta poistuneiden matriisialkuaineiden määriä saatiin tuloksia, joiden hajonta oli merkittävän suurta. Mittaamalla matriisialkuaineiden määrät tuhkistetuista kuiduista, tulokset olivat huomattavasti luotettavampia. Päädyttiin siis seuraamaan matriisialkuaineiden määrää tuhkistetuista kuiduista mitattujen pitoisuuksien kautta.

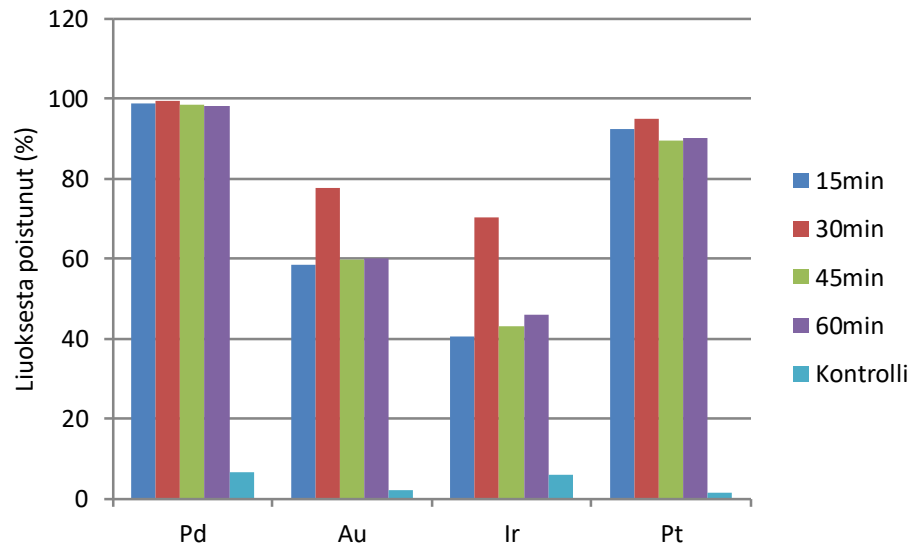
7.1. Kokeet Smopex 269-kuiduilla

7.1.1 Käsittelyaika

Kokeessa haluttiin tutkia käsittelyajan vaikutusta metallien talteenottoon. Erityisesti haluttiin tutkia parantaako pidempi käsittelyaika talteenottoa. Kokeessa myös selvitettiin vaikuttaako käsittelyaika matriisialkuaineiden kertymiseen kuituihin. Kokeessa näytteiden käsittelyaikaa muutettiin välillä 15-60 minuuttia.

Kuvassa 10 on esitetty jalometallien poistuminen synteettisestä liuksesta. Vertailukohtana on kontrollinäyte, joka kuvaa paljonko jalometalleja menetetään käsittelyn yhteydessä johtuen esimerkiksi lämmityksestä. Kaikilla jalometalleilla siirtymisprosentti on suurin 30 minuutin käsittelyllä. Tämä voi johtua esimerkiksi metallien irtoamisesta kuidusta pidemmällä käsittelyajalla. On myös mahdollista että tutkimuksen suorittamisessa on tapahtunut jonkinlainen häiriö, joka vääristää 30 minuutin käsittelyn tuloksia. Pois lukien 30 minuutin tulos, käsittelyajan pituudella ei tuntuisi olevan merkittävää vaikutusta metallien poistumiseen liuksesta, sillä 15 minuutin tulokset ovat pääasiassa samantasoisia, kuin pidempien sekoitusaikojen tulokset. Palladium saadaan siirtymään Smopex 269-kuituihin liuksesta lähes 100 %:sti. Kullasta käsittelyssä kuituun siirtyy noin 60 %. Liuoksen iridiumista ja platinasta 40 % ja 90%

saadaan käsittelyllä siirtymään kuituun. Kontrollinäytteestä poistui palladiumia ja iridiumia noin 6 %. Kulta ja platinaa taas poistui noin 2 %.



Kuva 10. Jalometallien siirtyminen Smopex 269-kuituihin, sekä kuiduttomaan kontrolliin, eri käsittelyajoilla.

Taulukossa 8 on esitetty liuoksesta poistuneiden jalometallien määrät ja massaprosentit sekä tuhkistetuista kuiduista mitattujen matriisialkuaineiden määrät ja massaprosentit. Jalometallien ja matriisialkuaineiden massaprosentit kuidussa ovat merkittäviä, koska niiden avulla pystytään vertailemaan paljonko alkuaineita suhteessa käytettyyn kuituun saadaan kerätyä. Massaprosenttien avulla voidaan esimerkiksi selvittää, kuinka taloudellista jalometallien talteenotto Smopex 269-kuiduilla on. Massaprosentit ovat kiinnostavia myös, koska niiden avulla voidaan verrata jalometallien ja matriisialkuaineiden sitoutumistehokkuutta kuituihin.

Kokeissa käytettävä synteettinen uuttoliuos sisältää yhteensä 20 mg jalometalleja litraa kohti. Smopex 269-kokeissa käytettävä näytemäärä on 100 ml, jolloin kukin näyte sisältää 2 mg jalometalleja. Tätä voidaan verrata taulukon 8 poistuneiden jalometallien määrään.

Taulukosta 8 nähdään, että 30 minuutin käsittelyllä liuoksesta poistui hieman enemmän jalometalleja. Kuten edellä mainittiin, on myös havaittavissa, että käsittelyn pituus ei muuten vaikuta jalometallien sitoutumiskykyyn merkittävästi. Jalometallien massaprosentit kuiduissa olivat välillä 2,1-2,5 % kaikissa kokeen näytteissä.

Matriisialkuaineiden kohdalla 30 minuutin käsittelyllä kuidusta mitattiin huomattavasti enemmän matriisialkuaineita, kuin muilla käsittelyajoilla. Tämä antaa aihetta epäillä, onko näytteen mittauksessa ollut häiriötä, tai kokeen suorituksessa jokin virhe.

100 ml uuttoliuosta sisältää yhteensä 470 mg matriisialkuaineita. Jos tätä verrataan taulukon 8 matriisialkuaineiden tuloksiin, havaitaan, että kokonaisuudessaan matriisialkuaineita sitoutui kuituihin erittäin vähän.

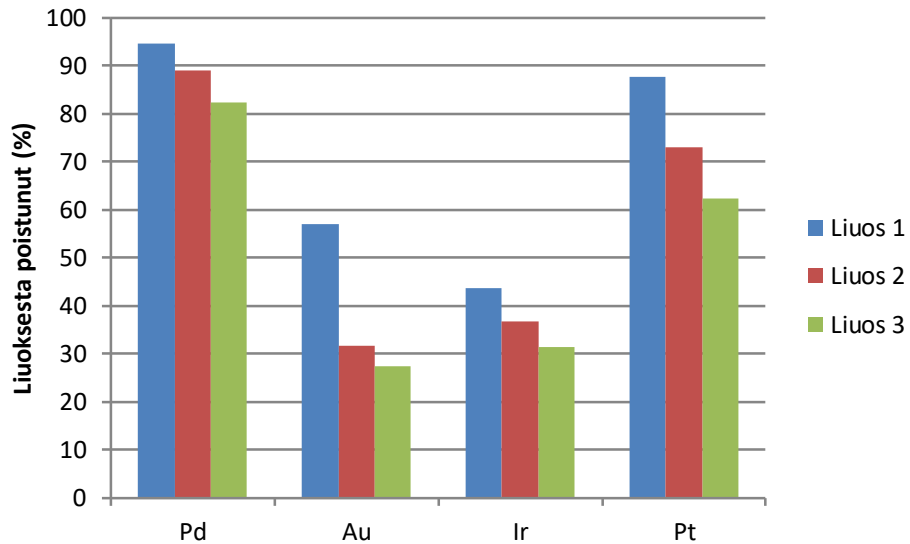
Taulukko 8. Uuttoliuksesta poistuneiden ja Smopex 269-kuiduista ($m = 69$ mg) mitattujen jalometallien, sekä matriisialkuaineiden massat.

	Poistuneet jalometallit (mg)	Massaprosentti kuidussa (%)	Kuiduista mitatut matriisialkuaineet (mg)	Massaprosentti kuidussa (%)
15 min	1,51	2,2	1,73	2,5
30 min	1,73	2,5	3,99	5,8
45 min	1,47	2,1	1,06	1,5
60 min	1,49	2,2	1,61	2,3

7.1.2 Kuidun kierrättäminen useamman liuoksen kautta

Kokeessa haluttiin tutkia, miten saman Smopex 269-kuidun käsitteleminen useammassa liuoksessa vaikuttaa sen kykyyn sitoa jalometalleja ja matriisialkuaineita. Tavoitteena oli tutkia myös, kuinka eri jalometallien talteenotto muuttuu käsittelykertojen välillä. Tutkimuksessa myös selvitettiin saadaanko useammalla käsittelyllä kuituun sidottua enemmän jalometalleja, kuin yhdellä käsittelykerralla.

Jalometallien siirtymisprosentit liuoksista kuituun on esitetty kuvassa 11. Tuloksista on havaittavissa, että jalometallien siirtyminen kuituun heikkenee, kun käsittelykertoja lisätään. Kaikkein eniten siirtyminen heikkenee kullan osalta: toisella käsittelykerralla liuoksesta poistuu 26 prosenttiyksikköä vähemmän kultaa, kuin ensimmäisellä käsittelykerralla. Palladiumin ja iridiumin latautuminen heikkenee noin 6 prosenttiyksikköä jokaisessa käsittelyssä. Platinan osalta jalometallien siirtyminen heikkenee ensimmäisen käsittelyn jälkeen 15 % ja 10 % toisen käsittelyn jälkeen.



Kuva 11. Jalometallien siirtymisprosentit liuoksista, kun kaikki liuokset käsiteltiin samalla Smopex 269-kuidulla.

Taulukossa 9 on esitetty eri käsittelykertojen määrillä poistuneet jalometallit ja niiden massaprosentit, sekä tuhkitetuista Smopex 269-kuiduista mitattujen matriisialkuaineiden määrät ja massaprosentit. Kolmella käsittelyllä jalometallien massaprosentti kuidussa saatiin kasvatettua 2,1 %:sta 4,4 %:n. Käsittelykertojen lisääminen siis selvästi kasvattaa kuituihin sitoutuvien jalometallien kokonaismäärää. Jalometallien sitoutuminen kuituihin vaikuttaisi kuitenkin olevan tehokkainta ensimmäisessä käsittelyssä. Käsittelykertojen lisääminen heikentää jalometallien kiinnittymistä kuituihin.

Matriisialkuaineiden tulokset eivät ole aivan yhtä johdonmukaisia. Kerran käsitellyn kuidun tulos on huomattavasti korkeampi, kuin kahdesti tai kolmesti käsitellyn kuidun tulos. On mahdollista, että matriisialkuaineiden sitoutuminen on tehokkaampaa kuituun ensimmäisellä käsittelykerralla. On kuitenkin myös mahdollista, että ensimmäisellä käsittelykerralla kuituihin sitoutuneet matriisialkuaineet liukenevat takaisin uuttoliuokseen, kun kuitua käsitellään toisen ja kolmannen kerran. Kuiduista mitattujen matriisialkuaineiden määrät ovat hyvin vähäisiä, kun otetaan huomioon synteettisen uuttoliuoksen korkeat matriisialkuainepitoisuudet.

Kokonaisuudessaan kuidut sisälsivät massaprosenttiltaan suuremman määrän jalometalleja kaikissa muissa näytteissä, kuin kerran käsitellyssä näytteessä. Tämän tuloksen vaikuttavuutta parantaa edelleen se, että uuttoliuos sisältää moninkertaisesti enemmän matriisialkuaineita, kuin jalometalleja.

Taulukko 9. Eri käsittelykertojen määrillä poistuneet jalometallit ja niiden massaprocentit, sekä tuhkistetuista Smopex 269-kuiduista (m= 69 mg) mitatut matriisialkuaineiden massat ja niiden massaprocentit.

Käsittelyjen määrä	Poistuneet jalometallit (mg)	Massaprocentti kuidussa (%)	Kuiduista mitatut matriisialkuaineet (mg)	Massaprocentti kuidussa (%)
1.	1,42	2,1	3,87	5,6
2.	2,30	3,3	1,40	2,0
3.	3,05	4,4	2,31	3,3

7.1.3 Kuidunkierrätys-kokeen suorittaminen yhdessä vaiheessa

Kokeen tarkoituksena oli selvittää saavutetaanko kierrättämällä kuituja eri liuosten kautta merkittävää hyötyä. Haluttiin siis tutkia, miten talteenottoon vaikuttaisi tilanne, jossa käsiteltäisiinkin 300 ml uuttoliuosta samalla määrällä (69 mg) Smopex 269-kuituja.

Kokeen tulokset on ilmoitettu taulukossa 10. Jos verrataan jalometallien massaprocenttia kuiduissa edellisen kokeen tuloksiin (7.1.2), jossa kuitua kierrätettiin kolmen eri 100 ml liuoksen kautta, voidaan havaita tulosten samankaltaisuus. Kierrättämällä kuituja jalometallien massaprocentti oli kolmen käsittelyn jälkeen 4,4 %. Myös tämän kokeen vastaavaksi tulokseksi saatiin 4,4 %. Matriisialkuaineiden massaprocentti kuidussa oli 3,3 %, kun taas kierrätyskokeissa se oli 3,4 %.

Tuloksista on pääteltävissä, että kuidun kierrättämisestä useamman liuoksen kautta, ei saavuteta merkittävää hyötyä, jos tarkastellaan kollektoreilla talteenotettujen jalometallien kokonaismäärää. Esimerkiksi iridiumin talteenotto on kuitenkin kierrätysmenetelmällä huomattavasti tehokkaampaa. Edeltävissä kokeissa iridiumista saatiin talteen reilu kolmannes ja nyt liuoksesta poistui vain noin 13,6 %. Tässä kokeessa kullasta saatiin kuitenkin talteen noin 63 %, joka on huomattavasti parempi tulos, kuin kierrätyskokeessa kolme kertaa käsitellyllä kuidulla saavutettu tulos (27,4 %). Yksittäisten jalometallien talteenotossa on siis eroavaisuuksia menetelmien välillä.

Taulukko 10. Matriisialkuaineiden ja jalometallien massat ja talteenotto-% kun Smopex 269-kuidulla (m=69 mg) käsiteltiin 300 ml uuttoliuosta.

Matriisialkuaineet	m(mg)	Talteenotto-%	Jalometallit	m(mg)	Talteenotto-%
Na	0,26	0,43	Pd	1,12	76,17
K	0,30	0,50	Au	0,95	63,23
Ca	0,47	0,78	Ir	0,19	13,56
Fe	0,16	0,03	Pt	0,74	56,29
Al	1,14	0,20			
Summa	2,33	0,17		3,00	52,31
Massa-% kuidussa	3,3			4,4	

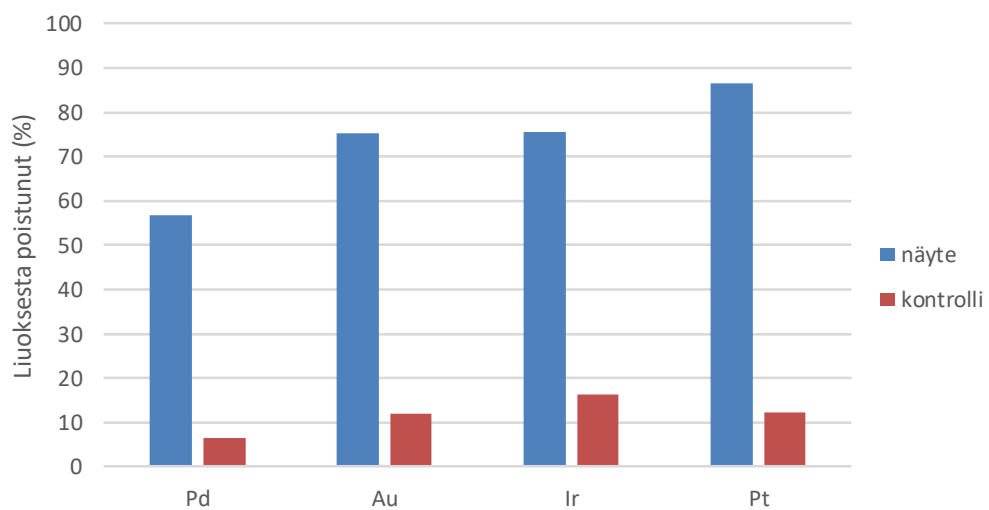
7.1.4 Uuttoliuoksen hapettaminen ennen kuitukäsittelyä

Iridiumin kohtuullisen heikon talteenoton vuoksi päätettiin tutkia uuttoliuoksen hapettamisen vaikutusta jalometallien talteenottoon. Hapetuskokeiden tavoitteena oli nimenomaan tutkia hapettamisen vaikutusta iridiumin talteenottoon. Ensin suoritettiin hapetuskoel käyttäen pelkästään vetyperoksidia, jolloin tulokset olivat vastaavia kuin aiemmissa kokeissa. Seuraavaksi suoritettiin koel, jossa näytteisiin lisättiin 10 ml väkevää vetykloridihappoa ennen liuoksen hapettamista ja kuitukäsittelyä.

Kuvassa 12 on esitetty jalometallien siirtymisprosentit kuituihin, sekä kuiduttomaan kontrolliin, kun uuttoliuos hapetettiin Cl⁻-ympäristössä ennen sen käsittelyä Smopex 269-kuiduilla. Hapettaminen paransi selvästi iridiumin talteenotto-%:n (75 %) verrattuna edellisiin kokeisiin. Platinan talteenotto-% (86 %) on lähes ennallaan. Hapettaminen Cl⁻-ympäristössä ei siis vaikuttanut juurikaan sen talteenottoon. Kullan poistuminen liuoksesta on tehostunut. Aikaisemmissa kokeissa se oli noin 65 % ja tässä kokeessa se on 75 %. Palladiumin talteenotossa on havaittavissa suuri muutos. Aikaisemmissa kokeissa talteen saatiin noin 95 % palladiumista, tässä kokeessa vain 57 % palladiumista poistui liuoksesta. Liuoksen hapettaminen Cl⁻-ympäristössä siis selvästi heikentää palladiumin talteenottoa.

Vaikuttaisi, että Smopex 269-kuidussa funktionaalisenä ryhmänä oleva bentsyylikloridi sitoisi herkemmin alemmalla hapetusasteella olevaa palladiumia. Iridiumin sitoutuminen bentsyylikloridiin vaikuttaisi kuitenkin olevan huomattavasti tehokkaampaa, kun iridium on korkeammalla hapetusasteella.

Kokeen kontrollin tulokset ovat myös hieman korkeammalla tasolla kuin aikaisemmissa kokeissa. Tähän voi vaikuttaa se, että näytteitä keitetään hapetusvaiheessa, jolloin esimerkiksi käsittelyn jälkeen tapahtuva metallien saostuminen voi olla merkittävämpää. Myös käsittelyn kesto on kokonaisuudessaan pidempi, kuin aikaisemmissa kokeissa.



Kuva 12. Jalometallien siirtyminen kuituihin, sekä kuiduttomaan kontrolliin, kun uuttoliuos hapetettiin Cl⁻-ympäristössä ennen käsittelyä.

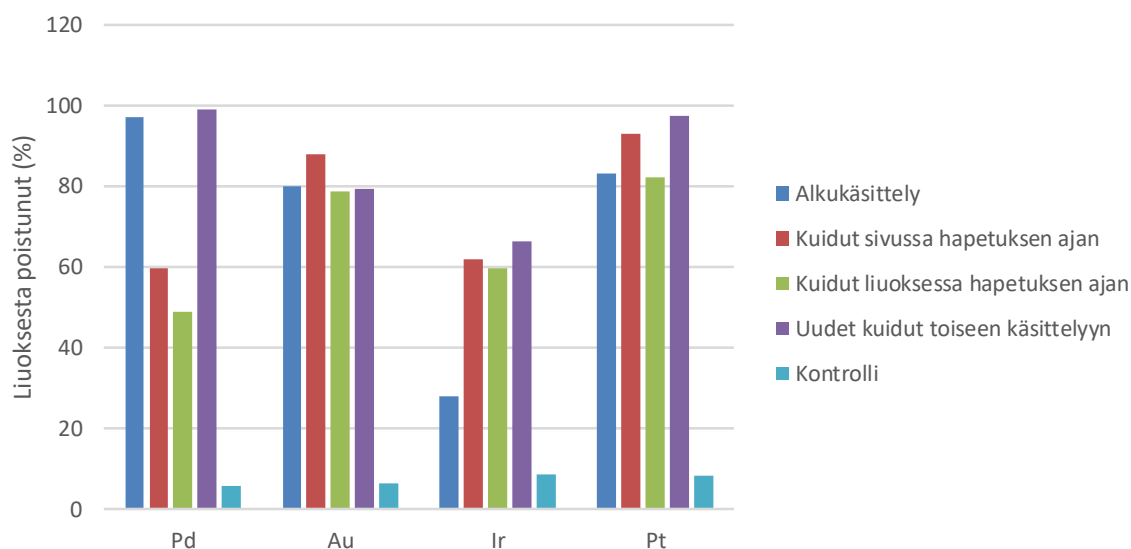
7.1.5 Kaksivaiheinen metallien talteenotto

Tuloksista havaittiin, että osa jalometalleista saadaan tehokkaasti talteen normaalilla kuitukäsittelyllä, kun taas osa saadaan paremmin talteen käyttämällä hapetusmenetelmää. Tämän vuoksi päätettiin tutkia olisiko jalometallien talteenotto toteutettavissa käyttämällä kaksivaiheista talteenottoa, jossa ensimmäinen vaihe olisi normaali kuitukäsittely, jonka jälkeen liuos hapetettaisiin ja käsiteltäisiin uudestaan. Samalla testattiin myös, miten kuitujen pitäminen liuoksessa käsittelyn ajan vaikuttaa tuloksiin. Kuvassa 13 on esitetty kokeen tulokset. Ensimmäisen vaiheen käsittely (80 °C, 30 min) oli kaikille samanlainen, joten näiden tuloksista on otettu keskiarvo, ja tulos on kuvassa nimetty alkukäsittelyksi.

Tarkastellaan ensin näytteen tuloksia, josta kuidut otettiin liuksesta talteen suodattamalla, hapetuksen ajaksi, ja laitettiin takaisin liukseen toista käsittelyä varten. Palladiumin osalta on selvästi havaittavissa, että samojen kuitujen käsitteleminen uudestaan, näissä olosuhteissa, vapauttaa niihin sitoutuneesta palladiumista osan takaisin liukseen. Ensimmäisen käsittelyn jälkeen liuksista oli poistunut keskimäärin 97 % palladiumista. Toisen käsittelyn jälkeen palladiumista oli kuitenkin poistunut vain 60 %, kun samat kuidut käsiteltiin uudestaan, mutta pidettiin sivussa hapetuksen ajan. Kullan tuloksiin toinen käsittely ei juuri vaikuttanut, sillä siitä poistui ensimmäisen käsittelyn jälkeen 80 % ja toisen käsittelyn jälkeen oli näillä kuiduilla poistunut 87 %. Platinan tilanne on samankaltainen kuin kullan, toinen käsittely paransi talteenottoa vain noin 5 prosenttiyksikköä. Iridiumin talteenottoon toinen käsittely selvästi auttaa, sillä sen talteenotto parani toisella käsittelyllä yli 30 prosenttiyksikköä. Talteen saatiin lopulta 62 %.

Käsitellään seuraavaksi tulokset näytteelle, jossa samat kuidut olivat liuksessa koko käsittelyn ajan. Kuituja ei siis poistettu hapetuksen ajaksi. Palladiumin tuloksissa on havaittavissa, että ensimmäisen käsittelyn jälkeen kuituihin sitoutuneesta palladiumista osa liukenee takaisin liukseen. Toisen käsittelyn jälkeen talteen saatiin palladiumista vain 48 %. Kullan tai platinan tuloksiin toinen käsittely ei juurikaan vaikuttanut. Ensimmäisen käsittelyn jälkeen liuksesta oli poistunut sama määrä kultaa, kuin toisenkin käsittelyn jälkeen (80 %). Iridiumin kohdalla on taas havaittavissa hapetuksen merkitys sen talteenotossa. Toinen käsittely paransi talteenottoa noin 30 prosenttiyksikköä ja talteen saatiin kokonaisuudessaan 60 %.

Lopulta tarkastellaan näytettä, jossa molemmat käsittelyt tehtiin uusilla kuiduilla. Merkittävin ero on huomattavissa palladiumin kohdalla. Muissa näytteissä sama kuitu käsiteltiin kahteen kertaan, jolloin palladium liukeni takaisin uuttoliukseen. Tässä näytteessä näin ei käynyt, koska molemmat kuidut käsiteltiin vain kerran. Kullan osalta uusien kuitujen käyttämisellä ei ollut merkitystä. Iridiumissa on havaittavissa sama trendi, kuin muissakin näytteissä: Cl⁻-ympäristössä suoritettava hapetus parantaa iridium talteenottoa huomattavasti. Iridiumista saatiin talteen 66 %. Platinan talteenottoa uusien kuitujen käyttäminen paransi noin 15 prosenttiyksikköä. Kokonaisuudessaan platinasta saatiin talteen 97 %.



Kuva 13. Jalometallien siirtyminen Smopex 269-kuituihin, sekä kuiduttomaan kontrolliin, kaksivaiheisessa käsittelyssä, kun uuttoliuos hapetettiin Cl⁻-ympäristössä ennen toista käsittelyä.

Yhteenvedona kokeesta voidaan todeta, että palladiumin talteenottoa ajatellen samoja kuituja ei kannata käsitellä uudestaan, ainakaan näissä olosuhteissa, sillä palladium vaikuttaisi liukenevan Smopex 269-kuiduista takaisin uuttoliuokseen. Platinan talteenottoa toinen hapetus ja toinen käsittelykerta tuntuisivat parantavat jonkin verran. Iridiumin kannalta on selvää, että hapettaminen Cl⁻-ympäristössä parantaa talteenottoa merkittävästi.

Matriisialkuaineita kokeen kuiduista mitattiin kohtuullisen vähän. Näytteessä, jossa kuidut olivat koko käsittelyn ajan, oli suhteessa eniten matriisialkuaineita (2,3 mg). Näytteestä, josta kuidut otettiin sivuun hapetuksen ajaksi ja laitettiin takaisin sen jälkeen, mitattiin 1,9 mg matriisialkuaineita. Viimeisen näytteen ensimmäisen käsittelyn kuiduissa oli 1,8 mg matriisialkuaineita, kun taas toisen käsittelyn kuiduissa vain 0,4 mg.

7.2 Kokeet QuadraPure-hartseilla ja QuadraSil-silikoilla

7.2.1. Alustavat kokeet

Alustavien kokeiden tarkoituksena oli kartoittaa, mikä kollektoreista olisi paras jatkotutkimuksia varten. Kokeissa käytettiin 200 mg kollektoria 100 ml:aan uuttoliuosta.

Kokeessa testattiin erilaisia QuadraPure-hartseja ja QuadraSil-silikoita. Tulokset on esitetty taulukossa 11.

Tuloksista huomataan FP5502-hartsin olevan tehokkain lataamaan jalometalleja uuttoluoksesta. Sen lataamiskyky palladiumin, kullan ja platinan suhteen on 96,8-100 %. Iridiumista latautuu kuitenkin vain noin kolmannes.

CuWram-silikan tulokset ovat kauttaaltaan pienempiä, kuin FP5502-hartsin. CuWram-silika sitoo palladiumia kiitettävästi (78,3%), mutta kullasta ja platinasta se sitoo vain noin kolmanneksen. Iridiumin osalta sen talteenotto prosentti on heikko (16,0%).

Muista hartseista FP5503 ja FP5403 ovat keskimääräisiltä talteenotto prosentteiltaan kohtuullisen samankaltaisia, kun taas FP5501 vaikuttaa varsinkin iridiumin (4,8 %) ja platinan (14,1 %) talteenotto prosentteiltaan heikoimmalta valinnalta jalometallien talteenottoa ajatellen. Kontrollinäytteestä kokeessa poistui 1,1-2,7 % jalometallien pitoisuudesta.

Taulukko 11. Hartsien ja silikoiden, sekä kontrollinäytteen jalometallien talteenotto prosentit.

	Poistunut Pd (%)	Poistunut Au (%)	Poistunut Ir (%)	Poistunut Pt (%)
CuWram	78,3	36,9	16,0	34,4
FP5502	100	98,3	33,7	100
FP5503	48,6	79,3	27,6	77,5
FP5403	69,7	61,0	30,7	55,3
FP5501	71,5	62,5	4,82	14,1
Kontrolli	1,6	2,7	1,5	1,1

Taulukossa 12 on esitetty liuoksesta poistuneiden ja tuhkistetuista hartseista, sekä silikoista mitattujen jalometallien ja matriisialkuaineiden massat, sekä näiden massaprozentit kollektorissa. Näistäkin tuloksista on havaittavissa, että korkeimmat jalometallien massaprozentit hartsissa ovat FP5502:lla (0,86 %). Taulukon 12 tulokset luonnollisesti seuraavat edellä olleen taulukon 11 tuloksia trendeiltaan. Massaprozenttien suuruusluokkaan vaikuttaa kokeessa käytetty, suhteellisen suuri, hartsi- ja silikamäärä (200 mg).

Matriisialkuaineiden tulokset ovat välillä 1,55-2,65 massaprosenttia hartsissa tai silikassa. Ainut poikkeama on FP5501, jossa matriisialkuaineiden massaprosentti on 4,45 %. Vähiten matriisialkuaineita löydettiin hartseista käytettäessä kollektorina FP5503:a.

Kokonaisuudessaan FP5502-hartsin vaikutus parhaalta vaihtoehdolta. Sen kyky sitoa jalometalleja on huomattavasti parempi, kuin muiden hartsi- ja silikoiden, joita kokeessa käytettiin. Kokonaisuudessaan FP5503 ja FP5403 ovat kohtuullisen lähellä toisiaan jalometallien ja matriisialkuaineiden osalta. Alhaisimmat tulokset ovat CuWram:lla ja FP5501:lla.

Taulukko 12. Uuttoliuoksesta poistuneiden ja hartseista, sekä silikoista (m=200 mg) mitattujen jalometallien, sekä matriisialkuaineiden massat ja massaprosentit kollektorissa.

	Poistuneet jalometallit (mg)	Massaprosentti (%)	Mitatut matriisialkuaineet (mg)	Massaprosentti (%)
CuWram	0,86	0,43	3,48	1,74
FP5502	1,70	0,86	5,30	2,65
FP5503	1,24	0,62	3,09	1,55
FP5403	1,12	0,43	4,83	2,42
FP5501	0,81	0,41	8,89	4,45
Kontrolli	0,03	0,02	0,82	0,41

7.2.2. Liuos/hartsin-suhteen optimointi käytettäessä FP5502-hartsia

Kokeessa vaihdeltiin käytettävän FP5502-hartsin määrää 50 ml:ssa uuttoliuosta. Hartsin määrää vaihdeltiin välillä 10-75 mg. Tämän avulla pyrittiin selvittämään, miten kollektorin ja liuoksen suhteen muuttaminen vaikuttaa talteenottoon, ja mikä olisi optimaalinen suhde.

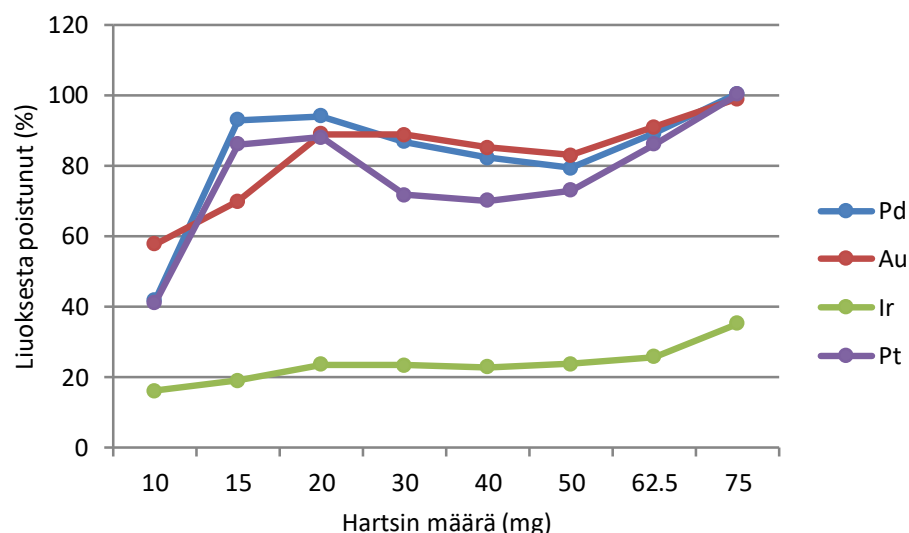
Kuvassa 14 on esitetty jalometallien poistumisprosentit, kun kokeessa käytettiin eri määriä FP5502-hartsia. Kun käytetty määrä oli 75 mg 50 ml uuttoliuosta kohti, vastaavat tulokset hyvin testin 6.2.1, jossa käytettiin 200 mg hartsia 100 ml uuttoliuosta kohti, tuloksia. Kun hartsin määrää vähennetään 62,5 mg kohti 50 ml uuttoliuosta, huomataan tulosten olevan keskimäärin 10 prosenttiyksikköä pienempiä. Iridiumia lukuun ottamatta

sama trendi jatkuu myös näytteessä, jossa hartsin määrä oli 50 mg. Käytettäessä 40 mg ja 30 mg hartsia 50 ml uuttoliuosta kohti, ovat tulokset hyvin toisiaan vastaavia.

Näytteen, jossa käytettiin 20 mg hartsia, tulokset ovat hieman edellisistä poikkeavia. Sen iridium tulokset ovat uskottavalla tasolla, mutta palladiumin, kullan ja platinan tulokset ovat hieman korkeita verrattaessa näytteisiin, joissa käytettiin enemmän FP5502-hartsia. Sama trendi on myös näytteen, jossa käytettiin 15 mg hartsia, tuloksissa. Suurimpana erona 15 mg ja 20 mg hartsia sisältäneiden näytteiden tuloksissa on 15 mg näytteen noin 20 prosenttiyksikköä pienempi kultan talteenotto prosentti. Myös iridiumin talteenotto prosentti (19 %) on hieman pienempi, kuin 20 mg hartsia sisältäneen näytteen tulos (23 %). 10 mg hartsia sisältäneelle näytteelle talteenotto prosentit taas ovat huomattavasti pienempiä kaikkien jalometallien osalta. Kullasta poistui vain noin 60 % ja platinasta ja palladiumista noin 40 %. Iridiumista talteen saatiin 18 %.

Kontrollinäytteistä poistui 4-10 % kutakin jalometallia. Tämä on hieman suurempi määrä, kuin aikaisemmissa kokeissa. Kokonaisuudessaan talteenotto prosentit pienenevät kohtuullisen lineaarisesti hartsin määrän muuttuessa liuoksessa. Trendinä myös näkyy, että jo suhteellisen pienet hartsimäärät riittävät jalometallien tehokkaaseen talteenottoon. 15 mg ja 20 mg hartsia sisältäneet näytteet ovat pieni poikkeus tähän trendiin.

Paras talteenotto on saavutettavissa käyttämällä 75 mg FP5502-hartsia 50 ml uuttoliuosta kohti, mutta tuloksista on kuitenkin havaittavissa, että jalometallien talteenotto olisi kohtuullisen tehokasta myös huomattavasti pienemmällä hartsimäärällä. Esimerkiksi 20 mg/50 ml-suhde näyttäisi olevan myös hyvin tehokas jalometallien talteenottoa ajatellen. Käyttämällä tätä suhdetta esimerkiksi 100 litran uuttoliuosta käsittely vaatisi 40 g FP5502-hartsia.



Kuva 14. Poistuneiden jalometallien määrä FP5502-hartsin massan funktiona.

Mitattujen matriisialkuaineiden määriin ei hartsin määrällä tuntunut olevan suurta merkitystä. Näytteistä mitattiin matriisialkuaineita 4,77-11,2 mg. Eniten matriisialkuaineita mitattiin 30 mg FP5502-hartsia sisältäneestä näytteestä. Vähiten taas mitattiin näytteestä, jossa käytettiin 50 mg FP5502-hartsia.

7.2.3. Liuos/hartsin-suhteen optimointi käyttäen kuivattua FP5502-hartsia

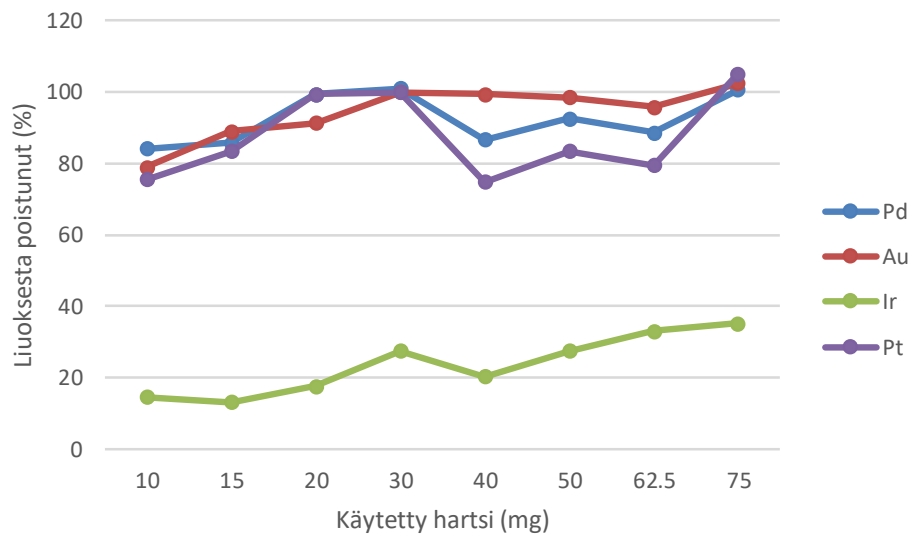
Kuivatun FP5502-hartsin käyttämistä kollektorina haluttiin tutkia, jotta voitaisiin selvittää, vaikuttaako hartsin sisältämä kosteus tässä mittakaavassa suoritettavissa kokeissa esiintyvään pieneen epävarmuuteen. Kokeessa käytettiin 200 mg kuivattua FP5502-hartsia 100 ml uuttoliuosta kohti.

Kuvassa 15 on esitetty liuoksesta poistuneiden jalometallien määrä käytetyn hartsin määrän funktiona, kun hartsia kuivattiin 4 tuntia 60 °C lämpötilassa ennen käyttöä. Yleisenä trendinä on havaittavissa, että hartsin määrän lisääminen kasvattaa liuoksesta poistuneiden jalometallien määrää eniten, kun hartsin määrä on vähäinen. Suuremmilla hartsimäärillä merkittävää hyötyä ei enää saavuteta.

40-62,5 mg hartsia sisältäneiden näytteiden tulokset ovat palladiumin ja platinan osalta pienempiä kuin esimerkiksi 30 mg kuivattua FP5502-hartsia sisältäneen näytteen tulokset. 30 mg hartsia sisältäneen näytteen tulos on kuitenkin hieman trendistä poikkeava. Hartsin kuivaaminen ennen sen käyttöä ei tunnu vähentävän tässä mittakaavassa suoritetuissa kokeissa esiintyvää epävarmuutta. Erona kuivaamattomilla

hartseilla suoritettuihin kokeisiin on, että jalometallien talteenotto prosentit eivät laskeneet pienimmillä hartsimäärillä yhtä merkittävästi.

Kokeen kontrollien tulokset olivat välillä 1,1-4,2 %. Nämä tulokset ovat hieman matalammalla tasolla, kuin aikaisempien kokeiden kontrollien tulokset. Myös matriisialkuaineita mitattiin hieman vähemmän, kuin aikaisemmissa kokeissa. Matriisialkuaineita mitattiin 2,89-4,58 mg. Eniten matriisialkuaineita mitattiin 62,5 mg kuivattua FP5502-hartsia sisältäneestä näytteestä. Mitattavien matriisialkuaineiden määrä ei vaikuta korreloivan käytetyn hartsin määrän kanssa.



Kuva 15. Liuoksesta poistuneiden jalometallien massan kehitys kuivatun FP5502-hartsin määrän funktiona.

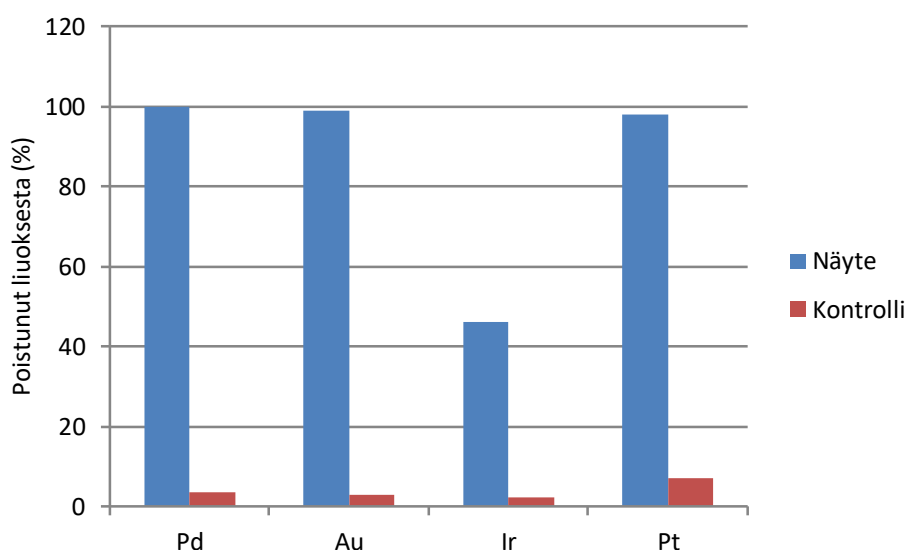
7.2.4 Uuttoliuoksen hapettaminen Cl^- -ympäristössä ennen FP5502-hartsikäsitelyä

Aikaisemmissa kokeissa, joissa käytettiin kollektorina Smopex 269-kuitua, havaittiin uuttoliuoksen hapettamisen Cl^- -ympäristössä parantavan iridiumin talteenottoa merkittävästi. Tässä kokeessa tutkittiin vuorostaan vastaavan hapetusmenetelmän vaikutusta FP5502-hartsin kykyyn sitoa erityisesti iridiumia.

Kuvassa 16 on esitetty jalometallien poistumisprosentit synteettisestä uuttoliuoksesta, kun liuos hapetettiin Cl^- -ympäristössä ennen hartsikäsitelyä. Palladiumista, kullasta ja platinasta saadaan talteen lähes kaikki. Iridiumista saadaan kuitenkin talteen vain noin 46 %. Mikäli verrataan tuloksia aikaisemman kokeen tuloksiin, jossa vastaava koe suoritettiin

käyttäen Smopex 269-kuitua, havaitaan, että hapettaminen Cl⁻- ympäristössä ei vaikuta merkittävästi FP5502-hartsin talteenotto-kykyyn. Kokonaisuudessaan FP5502-hartsin kyky sitoa jalometalleja liuoksesta on kuitenkin erinomainen.

Matriisialkuaineita tuhkistetuista hartseista mitattiin 6,46 mg. Liuoksen hapettaminen Cl⁻-ympäristössä ei siis tunnu merkittävästi vaikuttavan mitattujen matriisialkuaineiden määrään. FP5502-hartsin funktionaalisen ryhmän jalometallien sitomiskykyyn ei siis tunnu vaikuttavan uuttoliuoksen jalometallien hapetusaste.



Kuva 16. Jalometallien siirtyminen hartseihin, sekä hartsittomaan kontrolliin, kun uuttoliuos hapetettiin Cl⁻-ympäristössä ennen käsittelyä.

7.2.5. Liuoksen käsitteleminen useamman kerran FP5502-hartsilla

Smopex 269-kuiduilla käytetty hapetus ei toiminut FP5502-hartsin kohdalla, joten päätettiin testata uuttoliuoksen käsittelyä useampaan kertaan FP5502-hartsilla. Tällä pyrittiin parantamaan varsinkin iridiumin talteenottoa.

Taulukossa 13 on esitetty tulokset kokeesta, jossa sama uuttoliuos käsiteltiin kolme kertaa FP5502-hartsilla. Palladiumin tuloksiin lisäkäsittelyt eivät vaikuttaneet, koska jo ensimmäinen käsittely poisti liuoksesta kaiken palladiumin. Kullan osalta toisen jatko käsittelyn vaikutus oli minimaalinen, sillä ensimmäinen käsittely poisti 95% liuoksen kullasta. Toisen ja kolmannen käsittelyn jälkeen liuoksesta oli poistunut 99 % kullasta. Iridiumin kohdalla toinen käsittely vaikutti merkittävästi tuloksiin. Ensimmäinen

käsittely poisti 47,4 % uuttoliuoksen iridiumista. Toisen käsittelyn jälkeen näytteestä oli poistunut 70,8 % iridiumia. Kolmannen käsittelyn jälkeen liuoksesta oli kuitenkin poistunut vain 63,7 %. Tämä kertoo pienestä epävarmuudesta kokeen tuloksissa.

Saman liuoksen käsittely useampaan kertaan FP5502-hartsilla selvästi siis kuitenkin parantaa iridiumin talteenottoa. Platinan tuloksiin toinen ja kolmas käsittely ei juurikaan vaikuttanut, sillä jo ensimmäinen käsittely poisti lähes kaiken platinan uuttoliuoksesta. Kontrolliliuoksien tulokset kaikkien jalometallien osalta ovat hyvällä tasolla.

Matriisialkuaineita ensimmäisen käsittelyn tuhkistetuista hartseista mitattiin 3,17 mg. Toisen käsittelykerran tuhkistetuista hartseista mitattiin 3,08 mg matriisialkuaineita. Kolmannen käsittelykerran hartseista mitattiin selvästi enemmän matriisialkuaineita (6,66 mg). Tämä kuitenkin vaikuttaa loogiselta, sillä jalometallit sitoutuvat pääasiassa jo kahdessa ensimmäisessä käsittelyssä, jolloin kollektori alkaa sitoa enemmän matriisialkuaineita.

Taulukko 13. Kokonaisuudessaan uuttoliuoksesta poistuneiden jalometallien määrät, kun sama uuttoliuos käsiteltiin useamman kerran FP5502-hartseilla ($m = 200\text{mg}$).

	Poistunut Pd (%)	Poistunut Au (%)	Poistunut Ir (%)	Poistunut Pt (%)
Käsittely 1	100	95	47,4	98,8
Käsittely 2	100	99	70,8	100
Käsittely 3	100	99	63,7	100
Kontrolli	2,5	3,5	4,0	5,5

8 Yhteenveto

Smopex 269-kuidun kokeiden osalta on nähtävissä, että käsittelyajan muuttaminen välillä **15-60** minuuttia ei tuo merkittävää parannusta jalometallien talteenottoon. Palladium saadaan talteen lähes täydellisesti Smopex 269-kuitua käyttämällä. Platinasta kuituihin sitoutuu noin 90 % ja kullasta 60 %. Liuoksen iridiumista kuituihin sitoutuu reilu kolmannes. Käsittelyajan ja tuhkistetuista kuiduista mitattujen matriisialkuaineiden määrän välillä ei vaikuta olevan korrelaatiota. Smopex 269-kuidun kierrättäminen useamman liuoksen kautta ei kokeiden perusteella tuo merkittävää hyötyä. Tärkeämpää olisi optimoida liuoksen ja hartsin suhde.

Hapetetun uuttoliuoksen käsitteleminen Smopex 269-kuiduilla ei parantanut jalometallien talteenottoa. Kun liuokseen luotiin Cl⁻-ympäristö ennen hapetusta, parani iridiumin talteenotto kuitenkin huomattavasti. Tällöin iridiumista saatiin talteen noin 75 %. Myös kullan talteenotto (75 %) parani hapettamalla uuttoliuos Cl⁻-ympäristössä ennen kuitukäsittelyä. Hapettaminen kuitenkin johtaa heikkoon palladiumin talteenottoon (n. 50 %). Platinan talteenottoon hapettamisella ei ollut merkittävää vaikutusta.

Palladiumin heikentynyt talteenotto olisi vältettävissä suorittamalla metallien talteenotto kahdessa vaiheessa ja käyttämällä molemmissa vaiheissa uusia kuituja, koska palladium vaikuttaisi liukenevan uudelleen liuokseen, mikäli sen sisältämät kuidut käsitellään uudelleen. Tällä kaksivaiheisella, molemmissa vaiheissa uusia Smopex 269-kuituja käytävällä menetelmällä, saavutettaisiin kokeiden mukaan lähes täydellinen palladiumin ja platinan talteenotto. Kullasta saataisiin talteen noin 80 % ja iridiumista reilu 60 %.

Testatuista QuadraPure-hartseista ja QuadraSil-silikoista FP5502-hartsi vaikuttaa hyvin lupaavalta jalometallien talteenottoa ajatellen. Alustavissakin kokeissa sillä saavutettiin lähes täydellinen platinan, kullan ja palladiumin talteenotto. Iridiumista saatiin alustavissa kokeissa talteen reilu kolmannes. FP5502-hartsi sitoo tutkimusten perusteella jalometalleja tehokkaasti jo pienilläkin kollektoripitoisuuksilla. Käyttämällä esimerkiksi 20 mg/50 ml-suhdetta 100 litran käsittely vaatisi 40 g FP5502-hartsia. Uuttoliuoksen hapettaminen Cl⁻-ympäristössä ei vaikuta parantavan iridiumin talteenottoa käytettäessä FP5502-hartsia.

Alustavien kokeiden perusteella iridium on ainut jalometalli, jota ei saatu vielä tehokkaasti sidottua hartsiin. Iridiumin talteenottoa huomattiin kuitenkin pystyttävän parantamaan käsittelemällä uuttoliuos useampaan kertaan FP5502-hartsilla. Kahdella

käsittelyllä liuksesta pystyttiin poistamaan 100 % platinasta ja palladiumista, 99 % kullasta ja noin 70 % iridiumista. Tutkimuksissa havaittiin tämän menetelmän olevan kokonaisuudessaan tehokkain jalometallien talteenottoon.

Kirjallisuusuusluettelo

1. J. H. Potgieter, S. S. Potgieter, R. K. K. Mbaya ja A. Teodorovic, *J. South African Inst. Min. Metall.*, **2004**, *104*, 563–571.
2. H. Renner, G. Schlamp, I. Kleinwächter, E. Drost, H. M. Lüscho, P. Tews, P. Panster, M. Diehl, J. Lang, T. Kreuzer, A. Knödler, K. A. Starz, K. Dermann, J. Rothaut, R. Drieselmann, C. Peter ja R. Schiele, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
3. Q. Jiang, S. Zhang ja M. Zhao, *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, *82*, 225–227.
4. R. R. Brooks, *Noble Metals and Biological Systems: Their Role in Medicine, Mineral Exploration and the Environment*, CRC Press, **1992**.
5. F. R. Hartley, *Chemistry of the Platinum Group Metals: Recent Developments*, Elsevier, **2013**.
6. L. B. H. Donald McDonald, *A History of Platinum and its Allied Metals*, Johnson Matthey Plc, **1982**.
7. W. H. Wollaston, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1805**, *95*, 316–330.
8. R. J. Seymour ja J. I. O'Farrelly, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
9. C. M. Giandomenico, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
10. C. Mallika, O. M. Sreedharan ja R. Subasri, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2000**, *20*, 2297–2313.
11. P. M. H. Petter, H. M. Veit ja A. M. Bernardes, *Waste Manag.*, **2014**, *34*, 475–482.
12. F. Habashi, *Hydrometallurgy*, **2005**, *79*, 15–22.
13. C. R. M. Rao ja G. S. Reddi, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2000**, *19*, 565–586.
14. G. C. Bond, *Platin. Met. Rev.*, **1979**, *23*, 46–53.
15. W. Ostwald, *Berg- und Hüttenm.*, Rsch., **1906**.
16. V. A. Sadykov, L. A. Isupova, I. A. Zolotarskii, L. N. Bobrova, A. S. Noskov, V. N. Parmon, E. A. Brushtein, T. V Telyatnikova, V. I. Chernyshev ja V. V Lunin, *Appl. Catal., A*, **2000**, *204*, 59–87.
17. R. J. Davey, N. M.; Seymour, *Platin. Met. Rev.*, **1985**, *29*.
18. C. Couderc, *Platin. Met. Rev.*, **2010**, *54*, 186–191.
19. R. Rushforth, *Platin. Met. Rev.*, **2004**, *48*, 30–31.
20. P. W. N. M. Van Leeuwen ja C. Claver, *Rhodium catalyzed hydroformylation*, Springer Science & Business Media, **2002**, vol. 22.

21. C. M. Thomas ja G. Süß-Fink, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *243*, 125–142.
22. Y. Takasu, W. Sugimoto, Y. Nishiki ja S. Nakamatsu, *J. Appl. Electrochem.*, **2010**, *40*, 1789–1795.
23. H. Schulz, *Appl. Catal. A*, **1999**, *186*, 3–12.
24. E. Iglesia, S. L. Soled ja R. A. Fiato, *J. Catal.*, **1992**, *137*, 212–224.
25. R. F. Savinell, R. L. Zeller ja J. A. Adams, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*, 489–494.
26. Y. Kamegaya, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, H. Kobayashi ja T. Mitamura, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 889–895.
27. E. Drost ja J. Haußelt, *Interdiscip. Sci. Rev.*, **1992**, *17*, 271–280.
28. P. K. Sethi, D. Khandelwal ja N. Sethi, *J. Med. Toxicol.*, **2006**, *2*, 14–15.
29. T. W. Purcell ja J. J. Peters, *Environ. Toxicol. Chem.*, **1998**, *17*, 539–546.
30. R. V Parish ja S. M. Cottrill, *Gold Bull.*, **1987**, *20*, 3–12.
31. C. W. Corti, R. J. Holliday ja D. T. Thompson, *Appl. Catal. A*, **2005**, *291*, 253–261.
32. M. Azomoza, T. Lopez, R. Gomez ja R. D. Gonzalez, *Catal. Today*, **1992**, *15*, 547–554.
33. J. Cossy, F. Bargiggia ja S. BouzBouz, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 459–462.
34. S. J. Lippard, *Science (80-.)*, **1982**, *218*, 1075–1082.
35. H. B. Copelin, Pd/SiO₂ Hydrogenation catalyst suitable for H₂O₂ manufacture, *Us Pat.* 4,258,025 A, **1980**.
36. A. Mills, A. Lepre, B. R. C. Theobald, E. Slade ja B. A. Murrer, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 2842–2847.
37. H. J. Klasen, *Burns*, **2000**, *26*, 131–138.
38. S. H. Castro ja M. Sánchez, *J. Clean. Prod.*, **2003**, *11*, 207–213.
39. L. D. De Lacerda ja W. Salomons, Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb?, *Springer Science & Business Media*, **2012**.
40. G. Hilson ja A. J. Monhemius, *J. Clean. Prod.*, **2006**, *14*, 1158–1167.
41. F. L. Bernardis, R. A. Grant ja D. C. Sherrington, *React. Funct. Polym.*, **2005**, *65*, 205–217.
42. J. Marsden ja I. House, *The chemistry of gold extraction*, SME, **2006**.
43. P. Charlesworth, *Platin. Met. Rev.*, **1981**, *25*, 106–112.
44. J. Rydberg, Solvent extraction principles and practice, revised and expanded, *CRC Press*, **2004**.
45. J. R. Kumar, H.-I. Lee, J.-Y. Lee, J.-S. Kim ja J.-S. Sohn, *Sep. Purif. Technol.*,

- 2008**, 63, 184–190.
46. R. S. Marinho, J. C. Afonso ja J. W. S. D. da Cunha, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 179, 488–494.
 47. S. Sanuki, Y. Matsumoto ja H. Majima, *Metall. Mater. Trans. B*, **1999**, 30, 197–203.
 48. J. Y. Lee, B. Raju, B. N. Kumar, J. R. Kumar, H. K. Park ja B. R. Reddy, *Sep. Purif. Technol.*, **2010**, 73, 213–218.
 49. R. B. Wilson ja W. D. Jacobs, *Anal. Chem.*, **1961**, 33, 1650–1652.
 50. P. M. Dhadke ja S. G. Sarkar, *Indian J. Chem. Technol.*, **2000**, 7, 109–111.
 51. A. A. Mhaske and P. M. Dhadke, *Hydrometallurgy*, **2001**, 61, 143–150.
 52. T. H. Nguyen, B. N. Kumar ja M. S. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **2016**, 33, 2684–2690.
 53. T. H. Nguyen, C. H. Sonu ja M. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2016**, 36, 245–250.
 54. A. A. Zagorodni, Ion exchange materials: properties and applications, *Elsevier*, **2006**.
 55. A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny ja E. Robens, *Chemosphere*, **2004**, 56, 91–106.
 56. S. Perämäki, *Method Development for Determination and Recovery of Rare Earth Elements from Industrial Fly Ash*, väitöskirja, Jyväskylän yliopisto, **2014**.
 57. F. C. Nachod, Ion exchange: theory and application, *Elsevier*, **2012**.
 58. E. Birinci, M. Gülfen ja A. O. Aydın, *Hydrometallurgy*, **2009**, 95, 15–21.
 59. G. R. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533–3539.
 60. A. Zhang, Y. Wei, T. Arai ja M. Kumagai, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2006**, 24, 447–462.
 61. I. Matsubara, Y. Takeda ja K. Ishida, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, **2000**, 366, 213–217.
 62. R. Gaita and S. J. Al-Bazi, *Talanta*, **1995**, 42, 249–255.
 63. S. S. Berman ja W. A. E. McBryde, *Can. J. Chem.*, **1958**, 36, 845–852.
 64. C. P. Gomes, M. F. Almeida ja J. M. Loureiro, *Sep. Purif. Technol.*, **2001**, 24, 35–57.
 65. B. A. Leśniewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A. Ruszczyńska, E. Bulska ja A. Hulanicki, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 564, 236–242.
 66. E. W. Berg ja W. L. Senn, *Anal. Chem.*, **1955**, 27, 1255–1256.
 67. J. C. Ely, C. R. Neal, J. A. O'Neill Jr. ja J. C. Jain, *Chem. Geol.*, **1999**, 157, 219–234.
 68. M. Thompson, Handbook of inductively coupled plasma spectrometry, *Springer*

Science & Business Media, **2012**.

69. A. Väisänen, ICP-OES Workshop luentomateriaali, Jyväskylän yliopiston kemian laitos, Jyväskylä, **2016**.
70. T. D. Martin, C. A. Brockhoff, J. T. Creed ja S. E. Long, Methods Determ. Met. Environ. samples. *CRC Press Inc., Boca Rat.*, **1992**, 33–91.