

**Heikkoihin happoihin liukenevan ja vapaan
syanidin laskennallinen määrittäminen
vesinäytteistä**

Pro Gradu- tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

16.5.2018

Sasu Jaakkola

Tiivistelmä

Syanidi on useille eliöille akuutisti myrkyllinen yhdiste. Sitä esiintyy luontaisesti epäpuhtaan palamisen sivutuotteena, mutta myös joidenkin levien, kasvien ja bakteerien syntetisoimana. Moniin reaktioihin soveltuvana se on myös teollisuuden runsaasti käyttämä raaka-aine, jota käytetään paitsi monissa tuotannon sovelluksissa myös kaivosteollisuudessa. Tutkitut terveysvaikutukset ovat moninaisia, mutta toistaiseksi syanidin ei ole todettu aiheuttavan kroonisia oireita.

Runsaasta käytöstä ja myrkyllisyydestä johtuen syanidi on eräs analytiikassa yleisimmin seuratuista yhdisteistä. Runsas menetelmien valikoima mahdollistaa paitsi haitallisten syanidiyhdisteiden tunnistamisen, myös syanidin eri metallikompleksien ja suolojen reaktioherkkyyden tarkastelemisen. Kuitenkin huolimatta kattavista tutkimustuloksista yleistä ja sitovaa ohjetta syanidiyhdisteiden nimeämiselle niiden pysyvyyden mukaan ei ole luotu, vaan kulloinenkin standardi ja menetelmäohje määrittelee analyysinsä sisältämät syanidiyhdisteet erikseen. Tämän seurauksena joidenkin syanidiyhdisteiden luokittelussa ja nimeämisessä voi olla päällekkäisyyksiä.

Tässä työssä tarkasteltiin syanidiyhdisteiden määritelmiä ja koottiin niistä kattava määritelmäkokoelma perustuen yhdisteiden hajoamisherkkyydelle happamissa olosuhteissa. Tämän kokoelman avulla tarkasteltiin mahdollisuutta määrittää vapaan ja heikkoihin happoihin hajoavan (WAD) syanidin pitoisuudet laskennallisesti mittaamalla vain kokonais- ja helposti vapautuvan syanidin pitoisuudet. Kokonais- ja helposti vapautuvan syanidin pitoisuuksien määritykset suoritettiin SKALAR San++ jatkuvavirtausanalysaattorilla laitteiston käyttöönoton jälkeen marraskuun 2017 ja tammikuun 2018 välisenä aikana. Tulosten perusteella todettiin vapaan ja WAD- syanidin laskennallisen määrittämisen olevan mahdollista, mutta johtuen vaadittujen mittausten määrästä on tällä menetelmällä aikaansaadun tuloksen virhe laskettava neljän erillismittauksen virheet yhdistämällä antaen potentiaalisesti kokonaisvirheeksi 57 % ja tehden laskennallisesta tuloksesta lähinnä suuntaa-antavan ja suoraa määrittystä huomattavasti epäkäytännöllisemmän vaihtoehdon kaikilla paitsi aivan tarkimmilla mittauslaitteistoilla.

Esipuhe

Pro gradu- työn kokeellinen osuus suoritettiin SGS Finland Oy:n tilaamana yrityksen Kotkan toimipisteessä marraskuun 2017 ja tammikuun 2018 välisenä aikana. Kirjallisuuskatsaus tehtiin pääosin Jyväskylässä marraskuun 2017 ja huhtikuun 2018 välisenä aikana käyttäen lähdemateriaalin etsimiseen mm. Google Scholar ja SciFinder- hakutyökaluja.

Haluan kiittää SGS Finland Oy:n Kotkan toimipisteen ympäristöpuolen osastopäällikköä Olli-Pekka Jaakolaa mahdollisuudesta suorittaa erikoistyöni heille sekä ensimmäisenä koulun ulkopuolisena tarkastajana toimimisesta. Lisäksi vilpittömät kiitokseni laboratoriopäällikkö Marika Luhtaselle toisena tarkastajana toimimisesta sekä työn käytännön vaiheen aikana eteen tulleiden ongelmahetkien ratkaisemisessa. Jälkimmäisen osalta kiitokset myös kemisti Tytti Tuutille.

Jyväskylässä kiitokset ansaitsee gradun ohjaajanani toiminut Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen professori Kari Rissanen tehokkaasta ja joustavasta ohjauksesta kirjoitusprosessin aikana. Lisäksi kiitokset avopuolisolleni Marja-Terttu Näsille jatkuvasta henkisestä tuesta työn aikana.

Jyväskylässä 8.5.2018

Sasu Jaakkola

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	ii
Esipuhe.....	iii
Sisällysluettelo	iv
1 Johdanto	1
2 Kirjallinen osa.....	2
2.1 Syanidiyhdisteiden kemiaa.....	2
2.1.1 Syanidien esiintyminen.....	2
2.1.2 Syanidin tuotanto, kuljetus ja varastointi	6
2.1.3 Syanidin haittavaikutukset ihmisille.....	8
2.1.4 Syanidin kertyminen ja reaktioreitit maa- ja vesiympäristöissä.....	11
2.1.5 Vaikutukset eliöstölle	15
2.1.6 Ferro- ja ferrisyanidi	17
2.1.7 Kilianin reaktio	19
2.2 Kaivosteollisuus	20
2.2.1 Johdanto.....	20
2.2.2 Malmin esikäsittely.....	21
2.2.3 Syanidin käyttö liuottimena rikastusprosessissa.....	21
2.2.4 Vaihtoehtoisia menetelmiä	26
2.3 Syanidin määritysmenetelmiä	28
2.3.1 Syaniditermistö	31
2.3.2 Syanidianalytiikalle asetetut lakivaatimukset.....	32
2.3.3 Foto- ja titrimetrinen menetelmä	33
2.3.4 Ionikromatografinen menetelmä.....	36

2.3.5 Virtausinjektioanalysointilaite FIA	38
2.3.6 Jatkuvirtausanalysointilaite CFA	40
2.3.7 Ioniselektiivinen elektrodi ISE	42
2.3.8 Atomiabsorptiospektrofotometria AAS.....	43
2.3.9 Diskreettisanalysointilaite	44
3 Käytännön osuus.....	45
3.1 Näyttematriisit	46
3.1.1 Jäte- ja luonnonvesi	46
3.1.2 Pätevyyskoenäytteet	47
3.1.3 Kaivosten prosessivedet	47
3.2 Laitteisto.....	50
3.2.1 Käytetyt reagenssit	50
3.3 Suoritetut mittaukset	51
3.4 Tulosten tarkastelu	53
4 Loppupäätelmät.....	62
5 Viitteet.....	65
6 Liitteet	70

1 Johdanto

Syanidi on ympäristössä luontaisesti esiintyvä ja herkästi reagoiva anioninen yhdiste. Se esiintyy emäksisissä ympäristöissä erilaisina suoloina ja vesiliuoksina, neutraaleissa ympäristöissä heikkoina metallikomplekseina tai kaasuna ja happamissa ympäristöissä kaasuna tai voimakkaihin metallikomplekseihin sitoutuneena. Heikompien kompleksien pysyvyyden riippuessa happamuuden muutoksista, vahvojen metallikompleksien kuten raudan muodostamien ferro- ja ferrisyanidien pysyvyyteen vaikuttavat myös muut ympäristötekijät kuten ultravioletti säteily.¹⁻⁶

Syanidi on useimmille eliöille myrkyllistä. Huolimatta useimpien eliöiden kehittämistä vastustus- ja myrkytyksensietokeinoista luonnossa esiintyville syanidipitoisuuksille, jo varsin vähäinen nousu tämän kynnyksen yli aiheuttaa merkittäviä oireita. Voimakkaammin sitoutuneet syanidikompleksit saattavat myös kertyä maaperään tai pohjasedimentteihin altistaen ympäristönsä jatkuvalla syanidimyrkytykselle. Syanidille altistumisen ei kuitenkaan ole havaittu aiheuttavan kroonisia oireita, ja tutkimuksissa ei-kuolettavalle syanidimyrkytykselle altistetut koe-eläimet ovat osoittaneet täydellistä terveydentilan palautumista.^{3,7-10}

Runsaasta soveltuvuudestaan ja laajasta reaktioskaalastaan johtuen syanidia käytetään teollisuudessa runsaasti niin muovin tuotannossa, sidos- ja palonestoaineena, kosmetiikassa, lääketeollisuudessa kuin myös paakkuuntumisenestoaineena.^{11,12} Merkittävä käyttökohde on myös kaivosteollisuus, jossa syanidia käytetään jalometallien erotteluun malmista niin kutsutussa syanisointiprosessissa.^{2,5} Runsaan käytön ja akuutin myrkyllisyytensä vuoksi syanidille on kehitetty monia analysointimenetelmiä paitsi käsittelyn turvallisuuden, myös ympäristövaikutusten minimoinnin varmistamiseksi.^{13,14} Näihin menetelmiin lukeutuvat värjäykseen perustuvat menetelmät, kuten esimerkiksi perinteisiksi käsitetyt foto- ja titrimetriset manuaaliset menetelmät¹⁵⁻¹⁷ sekä automatisoidut virtausinjektio- ja jatkuvavirtaus - analyysimenetelmät^{18,19}, sekä suoraan analysointiin lukeutuvat menetelmät, kuten ioniselektiiviset elektrodit¹⁵ ja atomiabsorptiospektrofotometria²⁰.

2 Kirjallinen osa

2.1 Syanidihdisteiden kemiaa

2.1.1 Syanidien esiintyminen

Syanidilla tarkoitetaan yleisesti “yksinkertaisesti” varautunutta anionia CN^- , joka koostuu kolmoissidoksella toisiinsa sitoutuneista hiili- ja typpiatomista. Syanidin myrkyllisin muoto on vetysyanidi tai niin kutsuttu vapaa syanidi HCN joko kaas- tai nestefaasissa. Johtuen syanidin heikon hapon luonteesta (pK_a -arvo 9,24 (25 °C)) happamuusalueella pH 9,3 - 9,5 CN^- ja HCN ovat tasapainotilassa yhteneväisellä esiintymistodennäköisyydellä tasapainoreaktion (1) mukaisesti. Happamuusalueella $\text{pH} > 11$ yli 99 % syanidista esiintyy liuenneena anionina CN^- kun taas happamuusalueella $\text{pH} < 7$ yli 99 % esiintyy vetysyanidin HCN muodossa. Vaikka vetysyanidi onkin voimakkaasti vesiliukoinen, liukoisuus kuitenkin putoaa merkittävästi lämpötilan nousun sekä suolapitoisuuden kasvamisen seurauksena. Vetysyanidin kaas- ja nestefaasi ovat molemmat värittömiä sekä omaavat karvasmantelin tuoksun, vaikka kaikki eivät tätä kykenekään haistamaan.¹



Syanidi on herkästi reagoivaa ja muodostaa maa-alkalimetallien kanssa yksinkertaisia suoloja sekä useiden metallikationien kanssa raskaampia ionisia komplekseja. Näiden kompleksien lujuus riippuu kationista ja ympäristön happamuudesta. Natriumin, kaliumin ja kalsiumin muodostamat syanidisuolat ovat yleisesti haitallisimpia, sillä voimakkaasti vesiliukoisina ne reagoivat herkästi vetysyanidiksi. Kaivosteollisuudessa tyypillisesti syntyviä syanidisuoloja ovat kiinteät natriumsyanidi NaCN ja kalsiumsyanidi Ca(CN)_2 . Heikot ja keskivahvat syanidien ioniset kompleksit, kuten esimerkiksi kadmiumin, kuparin ja sinkin muodostamat kompleksit, luokitellaan heikoiksi, happamissa olosuhteissa hajoaviksi komplekseiksi eli niin kutsutuiksi WAD-syanideiksi (Weak Acid Dissociable). Vaikka metalli-syanidi kompleksit itsessään ovatkin vapaata syanidia huomattavasti vähemmän haitallisia, niiden hajoaminen johtaa vetysyanidin vapautumiseen. Myös vapautuva metallikationi voi huonoimmissa tapauksissa olla ympäristölleen myrkyllinen. Pintavesiin päätynyt tai niissä esiintyvä WAD-

syanidi voi osoittautua ympäristölle haitalliseksi jopa neutraaleissa happamuusolosuhteissa mikäli niiden pitoisuus vain on riittävän suuri.¹⁻³

Kullan, elohopean, koboltin ja raudan muodostamat syanidikompleksit ovat niin kutsuttuja vahvoja komplekseja, sillä ne pysyvät suhteellisen vakaina myös epäedullisemmissä kuten hieman happamissa olosuhteissa. Kuitenkin esimerkiksi raudan muodostamat ferro- ja ferrisyaniidien vesiliuokset hajoavat altistettaessa suoralle ultraviolettisäteilylle. Reaktio on vastaavasti käänteinen pimeässä. Syanidisuolojen ja -kompleksien pysyvyys ja kestävyys on voimakkaasti riippuvainen ympäristön happamuudesta ja täten niiden kasautuminen, haitallisuus ympäristölle sekä välittömät terveyshaitat voivat vaihdella runsaasti.^{1,3,4}

Metallisyaniidien kompleksit muodostavat myös suolojen kaltaisia yhdisteitä alkali- ja raskaiden metallikationien kanssa. Näiden yhdisteiden, kuten esimerkiksi heksasyanidi ferraatin kaliumsuolan $K_4Fe(CN)_6$ ja heksasyanidi ferraatin kuparisuolan $Cu_2Fe(CN)_6$, liukoisuus riippuu voimakkaasti kulloinkin kyseessä olevasta metallisyanidista ja kationista. Kuitenkin lähes kaikki rautasyaniidien alkalisuolat ovat veteen helposti liukenevia, ja vapauttavat liuetessaan vetysyanidia. Raskasmetallien muodostamat suolat syaniidien rautakompleksien kanssa voivat tietyillä happamuusalueilla myös muodostaa liukenemattomia sakkautumia.^{1,3,4}

Syanidi-ionit voivat myös sitoutua rikkiin muodostaen tiosyanaattia SCN^- . Tiosyanaatti hajoaa miedosti happamissa olosuhteissa mutta ei tyypillisesti ole katsottu kuuluvan WAD-syanideihin johtuen sen syanidin kanssa samankaltaisista kompleksoitumisominaisuuksista. Vetysyanidin haitallisuus on tiosyanaattiin nähden jopa 7-kertainen, mutta tiosyanaatin tiedetään silti aiheuttavan voimakasta keuhkoärsytystä johtuen sen taipumuksesta hapettua niin kemiallisesti kuin biologisesti karbonaatiksi, sulfaatiksi ja ammoniakiksi.^{1,3,4}

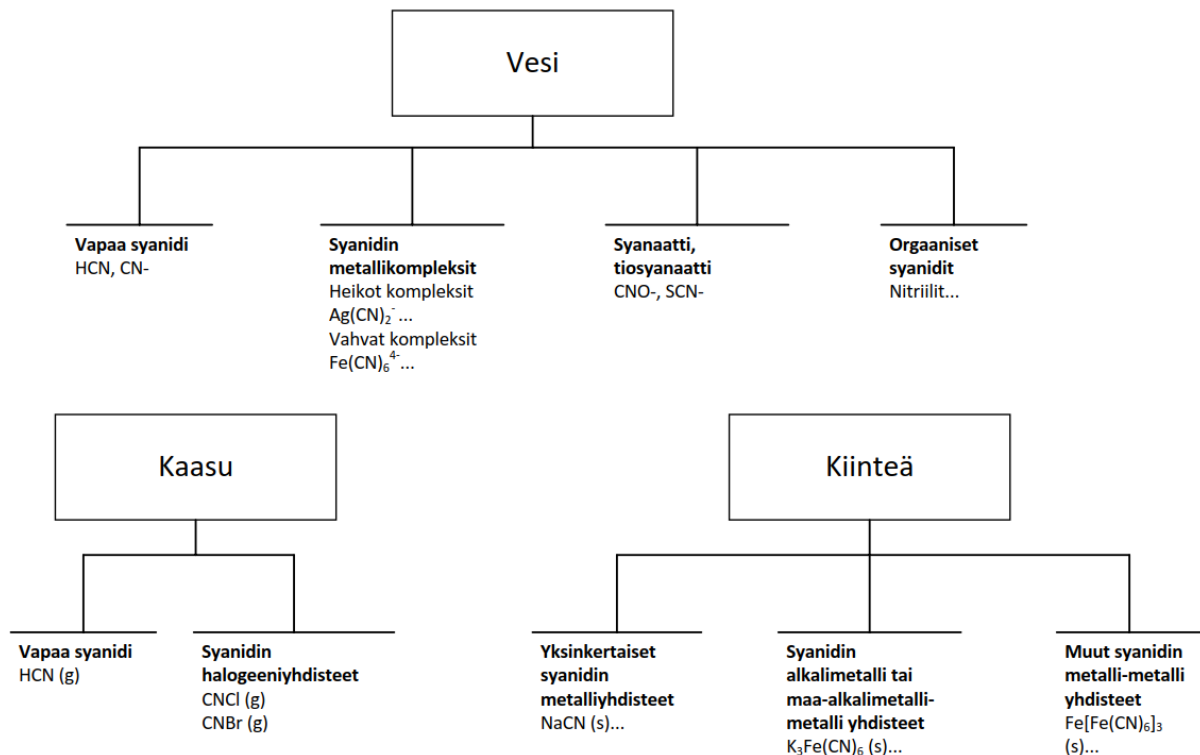
Syanidin hapettuminen niin luonnollisten prosessien kuin aktiivisen käsittelyn seurauksena voi tuottaa syanaattia OCN^- . Syanaatti ei ole yhtä haitallista kuin vetysyanidi, ja syanaattiyhdisteet hajoavat itsestään reaktioyhtälön



osittamalla tavalla ammoniakiksi ja hiilidioksidiksi. Reaktio on varsin ympäristöriippumaton, sillä tapahtumisen edellytyksinä ovat vain ympäristön neutraali happamuus ja

reaktiotuotteiden haihtumisen mahdollisuus reaktiotasapainon pitämiseksi tuotteiden puolella.⁴

Johtuen syanidin moninaisista sitoutumistavoista ja -vaihtoehdoista on syanidin mahdollista esiintyä sitoutuneena kaikkiin luonnossa normaaliolosuhteissa tavattaviin näytematriiseihin. Tämä osaltaan selittää syanidin teollisen mittakaavan käytön yleisyyttä ja suosiota puhtaan syanidin kyetessä toimimaan esimerkiksi hapettumista inhiboivana suojaavana ryhmänä tai ligandina mitä erilaisimmissa reaktioympäristöissä. Vaihtoehtoisesti syanidia voidaan käyttää sitoutumiseltaan spesifinä metallisiepparina esimerkiksi jalometallien uutossa. Sitoutumisvaihtoehtojen runsaus vaikuttaa myös syanidin analytiikassa käytettävien menetelmien runsauteen, sillä tarkan pitoisuuden määrittämiseksi on kulloisenkin matriisin häiritsevä vaikutus saatava suljetuksi määrittämyksen ulkopuolelle. Syanidiyhdisteiden esiintymistä näytematriiseittain on pyritty havainnollistamaan kuvassa 1, josta on selkeästi havaittavissa paitsi yhdistekirjon moninaisuus myös matriisien välisen syanidiyhdisteiden siirtymisen mahdollisuus esimerkiksi jokien pohjasedimenttien kaltaisissa ympäristöissä.⁴



Kuva 1. Syanidin esiintymismuodot näytematriiseittain.⁴

Kompleksien pysyvyyttä kuvataan yleisesti tasapaino- eli kompleksien tapauksessa pysyvyydevakiolla K. Yleensä näitä vakioita määritettäessä pidetään ympäristön happamuus mahdollisimman neutraalina helpon vertailtavuuden aikaansaamiseksi. Taulukossa 1 on esitetty muutamien syanidikompleksien logaritmisia pysyvyydevakioita vahvoiksi komplekseiksi luettaessa arvon $\log K = 35$ ylittävät kompleksit. Nämä luvut voivat vaihdella hieman lähteestä riippuen antaen kuitenkin selkeän suunnan kulloisenkin kompleksin pysyvyydestä.^{21–23}

Taulukko 1. Syanidin metallikompleksien pysyvyydevakioita ($\log K$, 25 °C), muokattu²¹

Syanidin metallikompleksi	Pysyvyydevakio ($\log K$ 25 °C:ssa)	Kompleksin pysyvyys
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	64	Vahva
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	43,6	Vahva
$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$	42,4	Vahva
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	40	Vahva
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	39	Vahva
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	37	Vahva
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	35,4	Vahva
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	30,2	Heikko
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	23,1	Heikko
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	20,5	Heikko
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	19,6	Heikko
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	17,9	Heikko

Taulukon mukaisesti koboltin, raudan, platinan, elohopean ja kullan muodostamat syanidikompleksit ovat vahvoja komplekseja. Kuten aiemmin todettu on jaottelu ympäristövaikutusten arvioinnin kannalta oleellista, sillä vahvoihin komplekseihin sitoutuneen syanidin vapautuminen edellyttää joko voimakkaan hapanta ympäristöä (rauta (II)-kompleksit hajoavat, kun $\text{pH} < 2$), runsaasti aikaa (kobolttikompleksit hajoavat hitaasti ympäristöstä riippumatta) tai ulkoista, hajottavan ärsykkeen vaikutusta (esimerkiksi ferri- ja ferrosyanidien taipumus hajota ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta). Huomionarvoista on myös vahvojen kompleksien hajoamattomuus emäksisessä kloorauksessa, joka on eräs teollisuuden käyttämä syanidin hävitystekniikka.^{21,24}

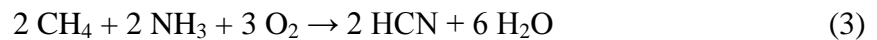
Heikot syanidin metallikompleksit, kuten nikkelin, kuparin, hopean, sinkin ja kadmiumin muodostamat kompleksit, hajoavat jo happamuusalueella $\text{pH} \approx 3-6$. Kompleksien hajoaminen ei happamuuden muutoksen lisäksi edellytä muita muutoksia ympäristössä. Kompleksien suolojen liukoisuus riippuu kompleksista ja kationista, mutta myös liuoksen happamuudesta ja konsentraatiosta.^{21,24}

2.1.2 Syanidin tuotanto, kuljetus ja varastointi

2.1.2.1 Tuotanto

Maailmanlaajuisesti tuotetaan vuosittain noin 1,1 miljoonaa kuutiotonnaa vetysyanidia vastaava määrä syanidiyhdisteitä käytettäväksi niin kaivosteollisuudessa kullan ja hopean erottelemiseksi malmista kuin myös esimerkiksi muovin tuotannossa, sidos- ja palonestoaineena, kosmetiikassa, lääketeollisuudessa sekä paakkuuntumisenestoaineena. Valmistettava syanidi voi olla esimerkiksi natrium- tai kalsiumsuolaksi stabiloituna ja olla fyysiseltä rakenteeltaan niin puristebriketti, hiutale kuin nestemäinen riippuen pitkälti tarkoitetusta käyttökohteesta ja vaaditusta säilyvyydestä. Näiden syanidireagenssien pitoisuus vaihtelee jopa 98 % natriumsyanidipuristebriketeistä 44-50 % kalsiumsyanidihiuksiin ja vain 15-18 % kalsiumsyanidinesteeseen asti, joissa molaarisuus määritetään joko natrium- tai kalsiumsyanidina.^{11,12}

Syanidia tuotetaan edelleen pääsääntöisesti niin kutsutun Andrussowin prosessin avulla (reaktioyhtälö 3).



Prosessi perustuu metaanin ja ammoniakkin reaktioon happirikkaassa ympäristössä. Reaktion käynnistyminen ja ylläpito edellyttää platinapintakatalyyttiä ja melko korkeaa lämpötilaa 1200 °C. Vaadittu energia syntyy pääosin metaanin ja ammoniakkin osittaisesta hapettumisesta. Syntyvä kaasumainen vetysyanidi-vesihöyry-seos ohjataan runsaasti natriumhydroksidia sisältävään talteenottoliuokseen, jossa syanidin esiintymistasapaino ohjataan korkealla emäksisyydellä natriumsyanidin puolelle talteenoton mahdollistamiseksi.^{25,26}

Vähäisemmissä määrin käytetään myös BMA- prosessia (tai Degussa- prosessia menetelmän patentoineen saksalaisyhtiön mukaisesti), jossa reaktioon ei syötetä happea vaan energia reaktioon tuodaan reaktorin seinien läpi lämmittämällä. Reaktion voimakkaasta endotermisyydestä johtuen se ei ole yhtä laajassa käytössä kuin Andrussowin prosessi.²⁷

2.1.2.2 Kuljetus ja varastointi

Yleisesti syanidin kuljetus- ja varastointimuodon määrittää käyttökohde sekä kuljetettava etäisyys. Nestemäiset syanidiliuokset kuljetetaan säiliövaunuilla tai -rekoilla ja säilötään erillisessä nestesäiliössä, kun taas kiinteässä olomuodossa esimerkiksi kuljetusrummuissa tai ISO-astioissa kuljetetut syanidiyhdisteet liuotetaan kohteessa emäksisissä olosuhteissa haluttuun konsentraatioon. Emäksisyyden on liuotuksen aikana pysyttävä yli pH- arvon 12 vetysyanidin muodostumisen välttämiseksi. Tuotettu syanidiliuos siirretään nestesäiliöön, josta sitä voidaan esimerkiksi kaivosteollisuudessa pumpata kulloinkin tarpeellinen, malmin kuivamassaan suhteutettu määrä kontrolloidusti optimaalisen syanidipitoisuuden ja malminerottelun aikaansaamiseksi.^{11,12}

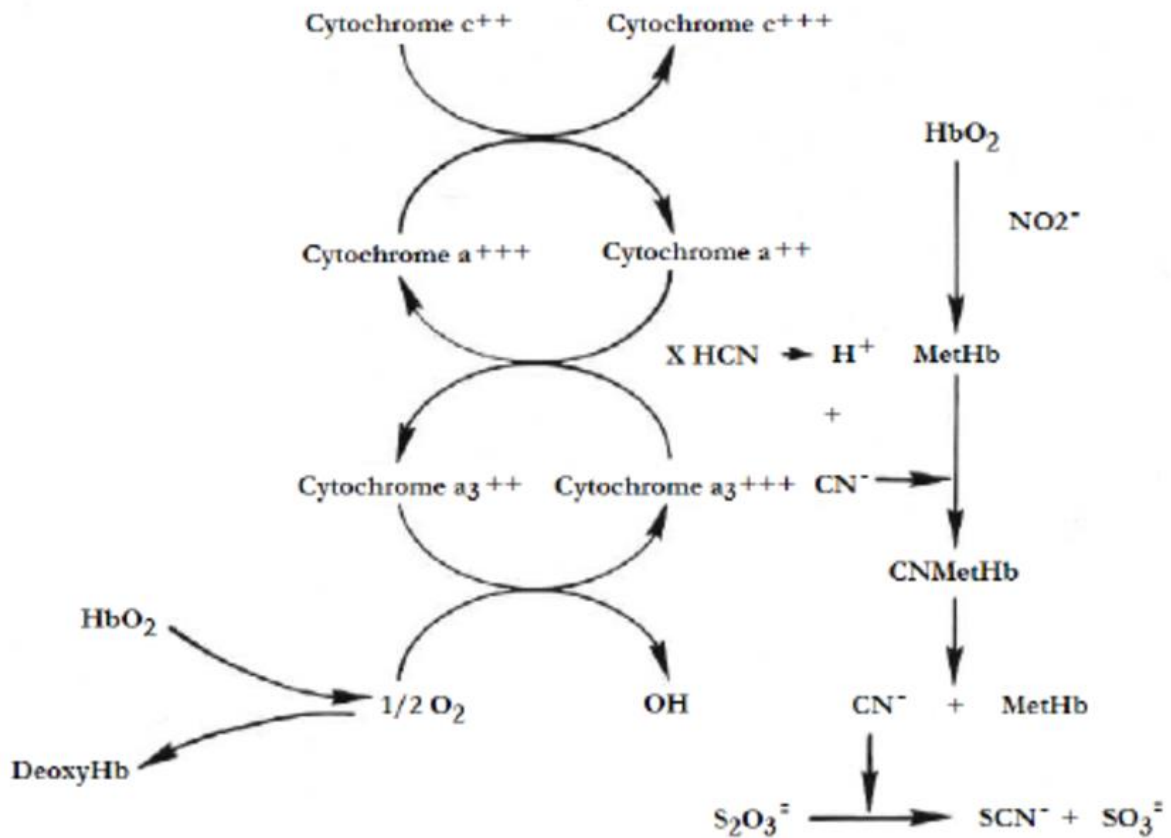
Natriumsyanidia säilöittäessä ja laboratorio-olosuhteissa käytettäessä yleiset turvallisuusohjeet edellyttävät sopivan tuuletusjärjestelmän sekä vetokaappien olemassaoloa. Myös aineen käsittelijöiden henkilökohtaiset turvavälineet syanidin iho- ja silmäkontaktin ehkäisemiseksi,

eli siis suojalasit ja -käsineet, on oltava ajan tasalla. Itse säilytys on toteutettava viileässä ja kuivassa tilassa, jossa ei säilötä syanidin kanssa haitallisesti reagoivia yhdisteitä kuten herkästi höyrystyviä happoja. Muita varastoinnissa huomioitavia yhdisteitä ovat vesi, hiilidioksidi ja voimakkaat hapettimet. Syanidin kanssa reagoidessaan räjähdysvaaraa aiheuttaviin yhdisteisiin lukeutuvat lisäksi nitraatit, kloraatit, peroksidit ja typpihappo.¹²

2.1.3 Syanidin haittavaikutukset ihmisille

Vaikka myös ihmiskehossa syntyykin hyvin pieniä määriä syanidia, se on jo verrattain pienissä pitoisuuksissa ihmisille tappavan myrkyllinen sekä ympäristölle vähintään haitallinen. Kuitenkin altistumisen tyyppi vaikuttaa myrkyllisyyteen merkittävästi ihmisille määritettyjen LD50-arvojen ollessa hengitetylle vetysyanidille 100-300 ppm, niellylle vetysyanidille 1-3 mg/henkilön painokilo ja suoralle ihokontaktille vetysyanidin kanssa noin 100 mg/henkilön painokilo. Tappaville pitoisuuksille altistuminen johtaa kuolemaan tyypillisesti 10-60 minuutin aikana altistumisesta, mutta esimerkiksi 2000 ppm HCN hengittäminen voi johtaa kuolemaan jo minuutissa. Altistuminen tapahtuu helpoiten kehon limakalvojen läpi imeytymällä sekä ihon mahdollisista haavoista, jolloin syanidi pääsee helpoiten verenkiertoon.⁷

Syanidin myrkyllisyys perustuu kuvan 2 esittämällä tavalla sen soluhengitystä inhihoivaan reagoimiseen solujen sytokromioksidaasin kanssa, jonka tehtävänä solussa on elektronien kuljetus elektroninsiirtoketjussa mitokondrioissa ATP-synteesin aikana. Tällöin muodostuva stabiili kompleksi ei osallistu reaktioon, jolloin solu ei kykene hyödyntämään verenkierron happea siirtyen hapenpuutteen vuoksi aerobisesta anaerobiseen soluhengitykseen. Verenkiertoon alkaa kertyä laktaattia, joka yhdessä happikadon kanssa johtaa keskushermoston lamaantumiseen ja tätä kautta hengityksen pysähtymiseen ja kuolemaan. Suuremmat syanidipitoisuudet voivat johtaa myös muiden elimien kuten sydämen toimintahäiriöihin.^{7,28}

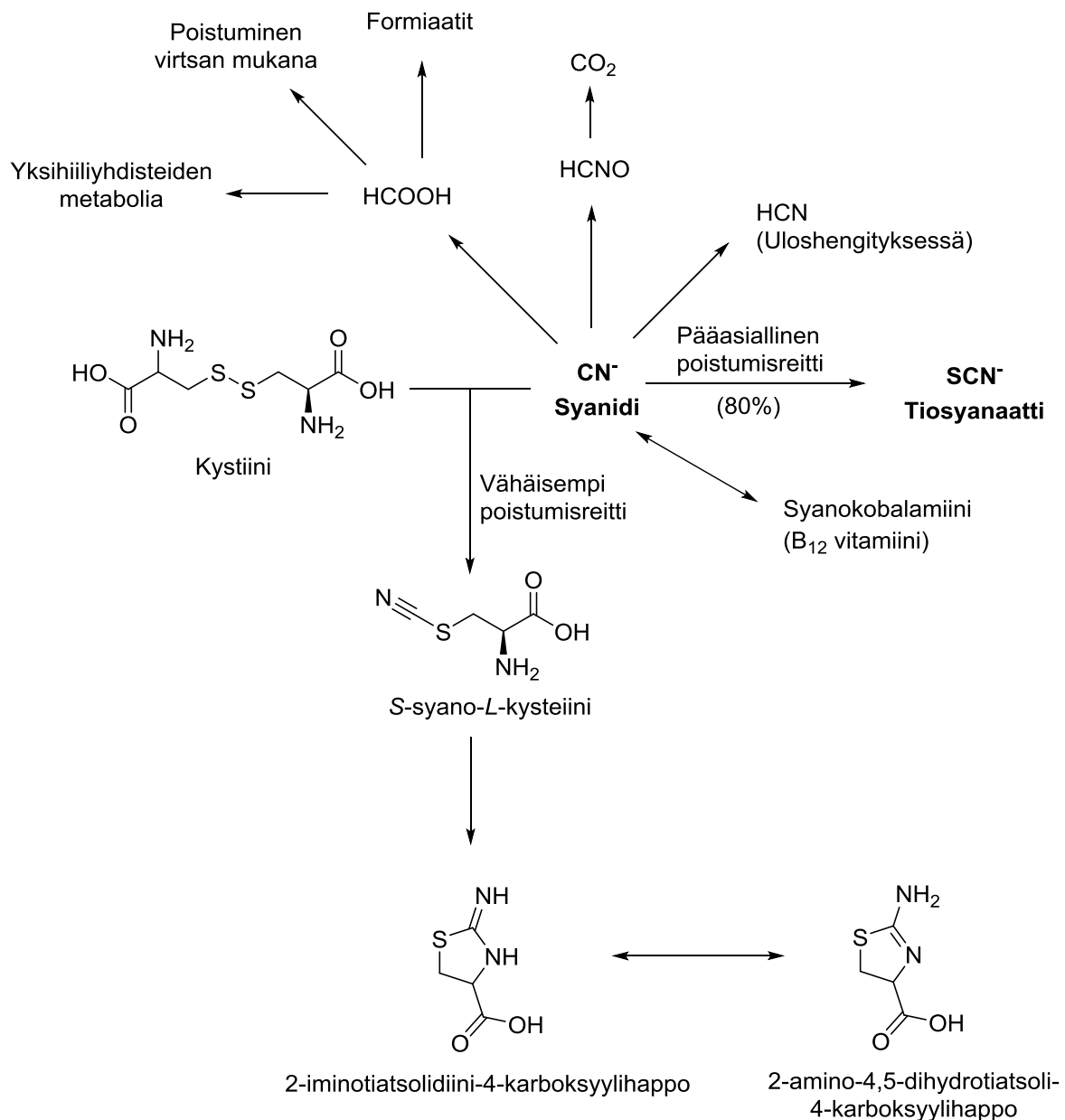


Kuva 2. Syanidin sitoutuminen soluhengityksessä²⁸

Syanidimyrkytyksen ensioireisiin kuuluvat päänsärky, huimaus, uneliaisuus, sydämentykytys, kiihtynyt hengitys, kasvojen punoittaminen, pahoinvointi sekä oksentelu. Näitä seuraavat laajentuneet pupillit, katkonainen hengitys sekä epäsäännöllinen pulssi, ja viimeisessä vaiheessa voimakkaat sydämen rytmivaihtelut, kehonlämmön lasku, kasvojen sinertyminen, koomaan vajoaminen sekä kuolema. Oireilu voi alkaa jo 20-40 ppm kaasumaisen vetysyanidin pitoisuuksille altistuttaessa ja poiketa voimakkaasti yksilöiden välillä viimeisen vaiheen oireiden voidessa ilmetä jo tappamaan kykenemättömissä pitoisuuksissa.⁷

Kehon syanidimyrkytyksestä toipuminen tapahtuu spontaanisti pääasiallisen kehosta poistumisreitit ollessa syanidin reaktio tiosulfaatin kanssa tiosyanaatiksi (kuva 3) rikin kuljetusentsyymien kuten rodaneesin (engl. rhodanese) katalysoimana. Syntynyt tiosyanaatti poistuu kehosta virtsan mukana. Vaikka vähemmän myrkyllinen kuin puhdas syanidi, myös tiosyanaatti voi kohonneina pitoisuuksina olla tappavaa syanidin sitoutumisen tapahtuessa hemoglobiiniin sytokromioksidaasin sijaan. Yhdistettynä kehon vähäisempiin syanidimyrkytystä torjuviin reaktiomekanismeihin, kuten syanidin reagoituttamiseen 2-

aminotiatsoliini-4-karboksyylihapoksi, voi keho kuitenkin toipua syanidialtistumisesta, mikäli altistuman voimakkuus ja aika vain eivät ylitä kehon torjuntakykyä.^{7,29}



Kuva 3. Syanidin kehosta poistumisen reittejä, muokattu²⁹

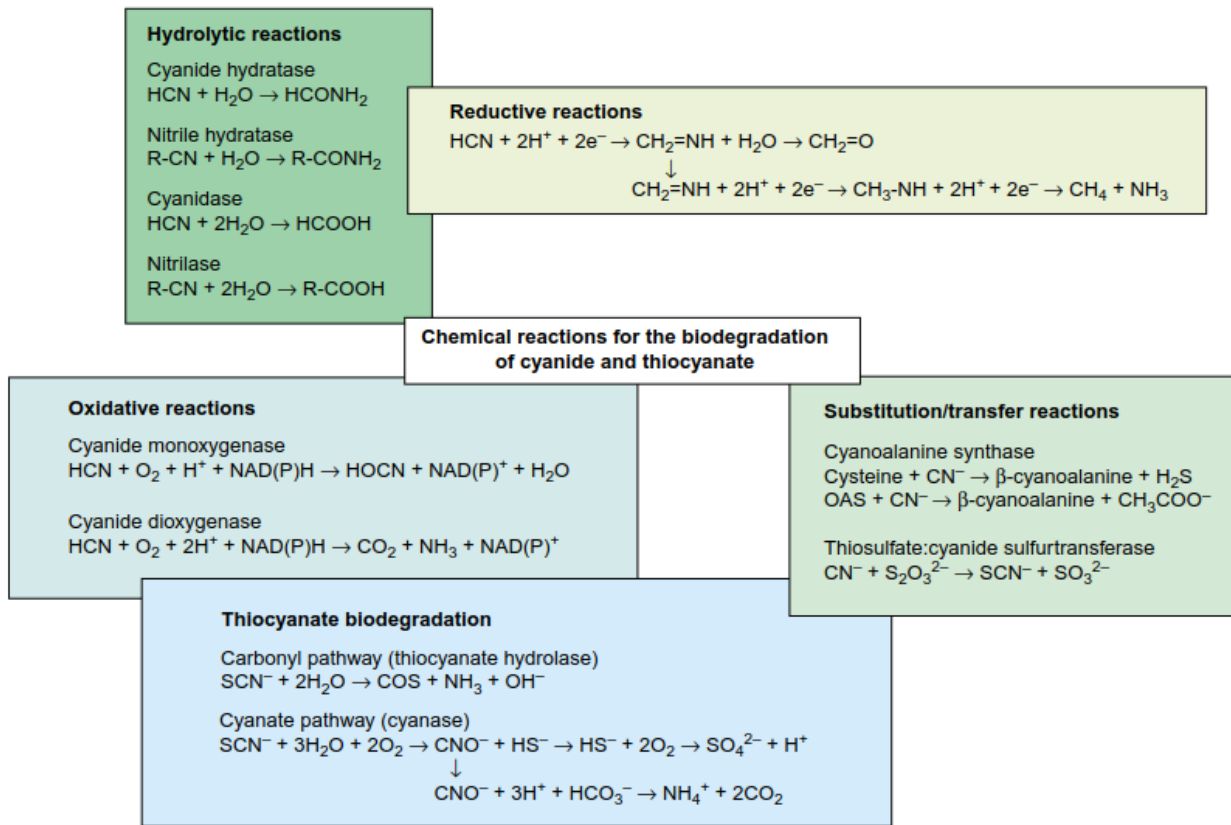
Useat syanidimyrkytyksen vastalääkkeet, kuten suonensisäisesti annosteltu natriumtiosulfaatti, perustuvat kehon luontaisiin syanidin poistomekanismeihin. Tällöin kehoon annosteltu lisärikki kiihdyttää transferaasi-entsyymien toimintaa ja ohessa annostellut amyyli- ja natriumnitriitti sekä dimetyyliaminofenoli nostavat veren hemoglobiinipitoisuutta

syntyvän tiosyanaatin ylimäärän torjumiseksi. Näidenkin kohdalla on kuitenkin huomioitava annostelukoko nitriitin ja dimetyyliaminofenolin ollessa myös myrkyllisiä.⁷

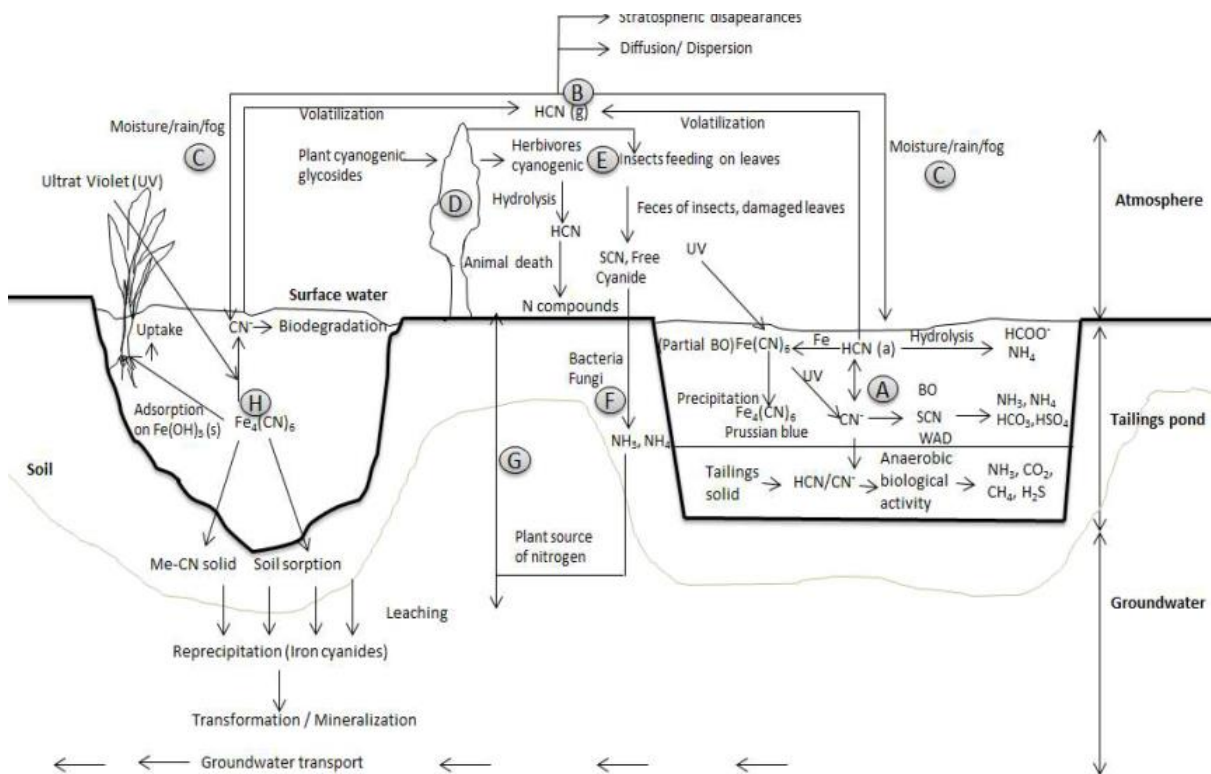
Kehon luontaisista poistomekanismeista johtuen syanidi ei kerry kehoon, joten ei-tappaville annostuksille altistuminen ei aiheuta pitkäaikaisvaikutuksia. Kuitenkin krooninen syanidimyrkytys esimerkiksi liiallisen maniokin syömisen seurauksena voi johtaa esimerkiksi kilpirauhasen vajaatoimintaan tai näköhermojen rappeutumaan. Krooniseen syanidialtistuman ei kuitenkaan ole todettu aiheuttavan muta- tai karsinogeenisia vaikutuksia.⁷

2.1.4 Syanidin kertyminen ja reaktioreitit maa- ja vesiympäristöissä

Syanidia muodostuu luonnossa useiden kasvien, sienien, levien ja bakteerien toimesta. Sitä voi syntyä myös esimerkiksi nylonkuidun epäpuhtaasta palamisesta sekä päätyä luontoon kaivosteollisuuden jätevesien mukana. Huolimatta ympäristöön päätyneen syanidin alkuperästä se voi reaktiivisuutensa vuoksi vaikuttaa usein eri tavoin. Näihin lukeutuvat esimerkiksi kuvassa 4 esitetyt sekä kompleksinmuodostuksen, adsorption ja saostumisen kaltaiset syanidin kasautumista edesauttavat vaihtoehdot, kuin myös syanaattiyhdisteiden muodostumisen, biohajoamisen ja hydrolyysin kaltaiset syanidin vaarallisia muotoja neutraloivat reagoimisvaihtoehdot. Syanidin kokonaiskiertoa luonnossa on havainnollistettu kuvassa 5.^{3,7,30}



Kuva 4. Syanidin luontaisten hajoamisreittien yleiskategoriat³¹



Kuva 5. Syanidin luonnonkiertoa hallitsevien prosessien kaavakuva³²

Syanidien esiintymisen yleisyydestä johtuen useat bakteerit ovat erikoistuneet joko selviämään syanidipitoisilla alueilla tai jopa hyödyntämään syanidiyhdisteitä yhtenä energianlähteenään. Näiden bakteerien toimintaan vaikuttavat muun muassa ympäristön happamuus, lämpötila sekä saatavilla olevat ravintoaineet. Pääsääntöisesti nämä bakteerit elävät eriasteisissa symbiooseissa syanidia tuottavien kasvien ja bakteerikantojen kanssa, mutta teollisuuden päästöjen seurauksena kohonneiden syanidipitoisuuksien alueilla on havaittu näiden kantojen suhteellisen määrän kasvua. Esimerkkejä näistä bakteerikannoista on koottuna taulukossa 2.³²

Taulukko 2. Joidenkin bakteerien syanidiyhdisteiden hyödyntämis- ja hajotusnopeuksia, muokattu³²

Bakteeri	Entsyymi	Esiintymisalue	Reagoiva syanidiyhdiste	Ihanteelliset olosuhteet	Hajoamisen tehokkuus	Lopputuote
<i>Thiobacillus intermedius</i>	Rodaneesi	Suolaiset suot ja vesialueet	CN ⁻ /50 mM	Suot: pH 8,1 Vesialueet: T 25 °C	0,015-0,042 µmol/min	SCN, sulfiitti
<i>Thiobacillus thioparus</i> THI115	Tiosyanaatti hydrolaasi	Järvivesi	SCN ⁻	T 30 °C	93 % (38 h)	Karboxylisulfidi
<i>Micromonospora braunna</i>	Syanidi hydrataasi	Puutarhamulta	KCN	T 30 °C, aerobinen	98,79 %/100 ppm (18 h)	HCOOH, NH ₃
<i>Klebsiella pneumoniae</i> + <i>Ralstonia sp.</i>	Tiosyanaatti hydrolaasi	Teollisuuden jätevedet	KSCN	T 37 °C, pH 6,0	500 - 2000 mg/(l*vrk)	H ₂ S
<i>Bacillus sp.</i> CN-22	Syanidi dihydrataasi	Teollisuuden jätevedet	HCN 700 mg/l	T 31 °C, pH 10,3	200 - 6,62 mg/(l*72 h)	HCOOH, NH ₃
<i>Bacteria + cassava peels</i>	-	Jätevesi	KCN	T 25-37 °C, pH 6-7,5	400 mg/(l*vrk)	HCOO ⁻ , NH ₃

2.1.4.1 Kompleksinmuodostus

Syanidi voi muodostaa ionisia komplekseja useiden eri maaperän metallien kanssa. Useimmat näistä komplekseista ovat huomattavasti puhdasta syanidia vaarattomampia, mutta esimerkiksi kuparin ja sinkin kanssa muodostuvat WAD-kompleksit ovat sitoutumiseltaan tarpeeksi heikkoja reagoidakseen pieniinkin ympäristömuutoksiin vapauttaen näin vetysyanidia. Raudan syanidikompleksit puolestaan ovat kemiallisesti vakaampia, sekä maaperän yleensä runsaamman rautapitoisuuden vuoksi yleisempiä, mutta hajoavat

fotokemiallisesti altistuessaan ultraviolettisäteilylle. Myös reaktiot muiden metallien kanssa ovat mahdollisia.^{3,30}

Lisäksi jotkin bakteerit kykenevät hajottamaan liuennutta syanidia. Esimerkiksi *Pseudomonas*-suvun bakteerien on todettu kykenevän hajottamaan veteen liuennutta syanidia, ja jopa vaikeasti hajotettavat ferrosyanidikompleksit on saatu muutaman päivän viiveellä hajoamaan *Pseudomonas aeruginosa* tai *E. coli* -bakteereja hyväksikäyttäen. Tutkimuksien merkitys ympäristöön päätyneen syanidin hajoamisen selvittämisessä on kuitenkin kiistanalainen, sillä jäte- ja luonnonvesien syanidipitoisuus on yleensä huomattavasti alhaisempi kuin tutkimuksissa tarkastellut reaktioseokset.^{3,7}

2.1.4.2 Saostuminen ja adsorptio

Raudan syanidikompleksit muodostavat veteen liukenemattomia saostumia raudan, kuparin, nikkelin, mangaanin, lyijyn, kadmiumin, tinan sekä hopean kanssa. Raudan, kuparin, magnesiumin, kadmiumin ja sinkin kanssa saostumista tapahtuu happamuusvälillä pH 2-11. Lisäksi syanidi sekä sen metallikompleksit voivat adsorboitua sekä orgaanisten että epäorgaanisten maa-ainesten pinnalle. Näihin lukeutuvat esimerkiksi alumiinin oksidit, jotkin savilaadut, maasälpä sekä orgaanisen hiilen yhdisteet. Etenkin orgaanisiin yhdisteisiin syanidin sitoutuminen on voimakasta.^{1,3}

2.1.4.3 Syanaatti ja tiosyanaatti

Syanidin hapettuminen vaarattomammaksi syanaatiksi vaatii yleensä voimakkaan hapettimen kuten otsonin tai vetyperoksidin. Kuitenkin adsorboitumisen niin orgaaniselle kuin epäorgaaniselle pinnalle on havaittu katalysoivan syanidin hapettumista jo luonnon asettamassa reaktioympäristössä. Syanidi voi myös reagoida rikin kanssa tiosyanaatiksi. Rikin lähteenä voi toimia niin maaperän vapaa rikki kuin myös kuparikiisun CuFeS_2 , kuparihohteen Cu_2S tai magneettikiisun FeS kaltaiset rikkipitoiset mineraalit. Myös erilaiset hapettuneet polysulfidit sekä tiosulfaatit voivat toimia rikin lähteinä.^{1,3,30}

2.1.4.4 Haihtuminen, biohajoaminen ja hydrolyysi

Happamissa ympäristöissä, joissa pH <7, syanidin hallitseva esiintymismuoto on kaasumainen vetysyanidi. Myös voimakas ilmavirtaus sekä lämpötilan nousu katalysoivat vetysyanidin muodostumista. Lisäksi aerobisissa olosuhteissa mikrobitoiminta voi hajottaa jopa 200 ppm pitoisuuksia syanidia ammoniakiksi, joka voi edelleen hapettua nitraatiksi. Anaerobisissa olosuhteissa nämä mikro-organismit kuitenkin kuolevat jo 2 ppm syanidipitoisuuksissa. Tämänkaltaisissa anaerobisissa olosuhteissa merkittäväksi syanidin luontaisen poistumisen reaktiovaihtoehdoksi on arveltu vetysyanidin hydrolyysiä. Vetysyanidi voi hydrolysoitua muurahaishapoksi CH_2O_2 tai ammoniumformiaatiksi CHO_2NH_4 . Reaktio on huomattavan hidas, mutta sen on arveltu olevan merkittävässä roolissa esimerkiksi pohjavesien ympäristön asettamissa anaerobisissa olosuhteissa.^{1,3,30}

2.1.5 Vaikutukset eliöstölle

Johtuen syanidin elimistöön kertymättömyydestä varsinaisia pitkäaikaisvaikutuksia eliöillä kohonneiden syanidipitoisuuksien ympäristöissä ei ole havaittu. Akuutisti myrkyllisenä ja silti runsaasti käytettynä yhdisteenä syanidille on kuitenkin suoritettu kattavia myrkyllisyyskokeita niin tappavien annostuksien kuin myös eri eliötyyppien myrkytystilaan reagoimisen kartoittamiseksi. Tarkkailemalla myrkytystilojen vaikutuksia eliöiden käyttäytymisessä sekä niille aiheutuneissa oireissa on mahdollista kartoittaa kohonneiden syanidipitoisuuksien alueita ja täten ympäristölle haitallisia syanidilähteitä ilman jatkuvaa analyttis-kemiallista tarkastelua muualla kuin tunnetuissa suuren pitoisuuden syanidilähteissä kuten tuotantolaitoksissa ja kaivostoiminta-alueilla.⁸⁻¹⁰

2.1.5.1 Vesieliöt

Kalat ja vesieläimet ovat erityisen herkkiä syanidille. Jo 5-7,2 μg CN/l altistuma heikentää monien kalalajien liikkumiskykyä merkittävästi sekä häiritsee niiden lisääntymistä. Muita oireita vesialueen vähäisestä syanidialtistumasta ovat esimerkiksi vesieliöstön suora kuolleisuus sekä eliöiden hengitysvaikeudet, nestetasapainon säätelyn vaikeudet sekä

muuttuneet kasvumallit. Vesialueen altistuminen 20-76 µg CN/l pitoisuuksille johtaa useiden kalalajien kuolemaan, ja yli 200 µg CN/l on tappavan myrkyllinen lähes kaikille kalalajeille. Vesieliöistä useimmat kärsivät myrkytysoireista pitoisuusalueella 18-43 µg CN/l tappavan pitoisuusalueen vaihdellessa välillä 30-100 µg CN/l.⁸

Levät ja makrofytyt kestävät huomattavasti suurempia syanidipitoisuuksia merkittävien oireiden alkaessa ilmetä vasta yli 160 µg CN/l pitoisuuksissa ja useat vesikasvilajit kestävät helposti kaloille ja vesieliöille tappavia pitoisuuksia. Eriävät syanidinsieto-ominaisuudet voivat kuitenkin muokata kasvuston ekosysteemiä laaja-alaisemmin suosimaan syanidia parhaiten sietäviä lajeja. Yleisesti niin kalojen, kasvien ja muiden vesieliöiden herkkyyteen syanidille vaikuttaa paitsi ympäristön happamuus, lämpötila sekä happipitoisuus, myös kulloisenkin altistuneen eliön kehitysvaihe eli ikä ja kunto.⁸

Huomionarvoista on myrkyllisen syanidin muoto. Syanidi-ionilla tai metallikomplekseihin sitoutuneella syanidilla ei ole havaittu merkittävää myrkyllisyyttä vesieliöille, poisluettuna luonnollisesti keskusmetallien mahdollinen myrkyllisyys. Tällöin myrkyllisyyden merkittävimmäksi tekijäksi ei asetu veden kokonaissyanidipitoisuus vaan siinä esiintyvän vetysyanidin eli vapaan syanidin pitoisuus. Näin korostuu syanidin vaikutus myös kaloilla hengityssolukon entsyymejä kovalenttisella sitoutumisella lamauttavana yhdisteenä.⁸

2.1.5.2 Linnut

Lintujen syanidimyrkytysten LD50-arvo nielun kautta nautittuna vaihtelee lajiriippuvaisesti välillä 0,8-11,1 mg/kg. Altistuman aiheuttamat lähes välittömät oireet 1,5-10 minuutin sisällä altistumasta lajista riippuen sisältävät huohottamista, silmien räpyttelyä, syljeneritystä sekä uneliaisuutta. Suuremmille pitoisuuksille altistuminen aiheuttaa työlästä, syvää hengitystä jota seuraa katkonainen ja pinnallinen hengenhaukkominen. Kuolleisuus keskittyy 15-30 minuutin päähän altistumasta. Kuitenkin yli tunnin selviävät yksilöt useimmiten paranevat, minkä syyksi arvellaan linnuille tyypillistä nopeaa aineenvaihduntaa.⁹

WAD-syanidit aiheuttavat viivästyneen myrkytystilan. Linnut kykenevät juomaan tappavan pitoisuuden WAD-syanideja sisältävää vettä kärsimättä oireista välittömästi, mutta

vatsalaukun happojen vaikutuksesta vapautuva vetysyanidi voi riittää aiheuttamaan syanidipitoisuuden nousun elimistössä myrkylliselle tasolle.⁹

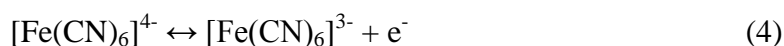
2.1.5.3 Nisäkkäät

Syanidin aiheuttamat myrkytystilat ovat nisäkkäille melko yleisiä johtuen syanogeenisten viljelykasvien, kuten durran ja maissin, yleisyydestä. Esimerkiksi kuivat kasvuolosuhteet sekä kukintakausi edesauttavat syanogeenisten glykosidien kertymistä näihin kasveihin. Nisäkkäiden syanidin LD50-arvot vaihtelevat välillä 2,1-10 mg/kg. Nielun kautta saadun myrkytyksen oireet alkavat ilmenemään noin 10 minuutin sisällä altistumasta. Ensioireisiin lukeutuvat lihasjännitykset, limaneritys, kynelehtiminen, ulostaminen, virtsaaminen sekä työläs hengittäminen, joita seuraavat koordinaation heikkeneminen, hengenaukkominen sekä kouristelu.¹⁰

Vaikka syanidia esiintyykin luonnossa runsaasti, sen aiheuttamat myrkytystapaukset ovat kuitenkin harvinaisia. Syynä tähän on muun muassa syanidin lyhytikäisyys ympäristössä, sen kertymättömyys elimistöön ja tätä kautta ravintoketjuun sekä myrkytystilan hetkellisyys. Koska myrkytystila ei aiheuta kroonisia seurauksia elimistöön tai heikennä selvinneen yksilön toleranssia voivat useimmat lajit sietää useita perättäisiä ei-tappavia altistumia ja silti toipua täydellisesti.¹⁰

2.1.6 Ferro- ja ferrisyanidi

Raudan muodostama yksinkertainen neutraali yhdiste $\text{Fe}(\text{CN})_2$ on epästabiili, joten kaikki raudan ja syanidin muodostamat tunnetut ja pysyvät yhdisteet ovat komplekseja. Nämä varautuneet koordinaatioluvun 6 kompleksit ovat järjestäytyneet oktaedriseen rakenteeseen keskusatomina toimivan raudan ympärille, ja tunnetaan yleisesti nimillä ferrosyanidi $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ja ferrisyanidi $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Kompleksien välillä vallitsee myös hapetus-pelkistyspotentiaali tasapainoyhtälön (4) mukaisesti.⁵



Johtuen kompleksien ulkoisesta varauksesta esiintyvät kiinteät ferro- ja ferrisyanidikompleksit suoloina. Taulukoissa 3 ja 4 on esitelty näiden suolojen liukoisuustietoja yleisesti sekä lämpötilan vaikutusta kaliumsuola kompleksien liukoisuuteen.

Taulukko 3. Ferro- ja ferrisyanidikompleksien suolojen liukenevuustietoja⁶

Aine		Liukenevuus veteen:		Lisätietoja:
		g / 100 g (H ₂ O)	Lämpötila (C°)	
Ammonium ferrisyanidi 3-hydraatti	(NH ₄) ₃ Fe(CN) ₆ · 3H ₂ O			Liukenee H ₂ O (ei tietoja), ei liukene EtOH
Ammonium ferrosyanidi 3-hydraatti	(NH ₄) ₄ Fe(CN) ₆ · 3H ₂ O			Liukenee H ₂ O (ei tietoja), ei liukene EtOH
Barium ferrosyanidi 6-hydraatti	Ba ₂ Fe(CN) ₆ · 6H ₂ O			Ei liukene H ₂ O, EtOH
Kaliumferrisyanidi	K ₃ Fe(CN) ₆	48,8	25	
Kaliumferrosyanidi 3-hydraatti	K ₄ Fe(CN) ₆ · 3H ₂ O	36	25	Ei liukene EtOH, etyylieetteriin
Kalsium ferrosyanidi 12-hydraatti	Ca ₂ Fe(CN) ₆ · 12H ₂ O	87	25	Ei liukene EtOH
Koboltti(II)ferrisyanidi	Co ₃ [Fe(CN) ₆] ₂			Ei liukene H ₂ O, HCl, liukenee NH ₄ OH
Kupari(II)ferrosyanidi	Cu ₂ Fe(CN) ₆			Ei liukene H ₂ O, happoon, org. liuottimiin
Natrium ferrisyanidi monohydraatti	Na ₃ Fe(CN) ₆ · H ₂ O			Liukenee H ₂ O (ei tietoja), ei liukene EtOH
Natrium ferrosyanidi 10-hydraatti	Na ₄ Fe(CN) ₆ · 10H ₂ O	20	20	Ei liukene org. liuottimiin
Rauta(III)ferrosyanidi	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃			Ei liukene H ₂ O, heikkoon happoon, org. liuottimiin
Strontium ferrosyanidi 15-hydraatti	SrFe(CN) ₆ · 15H ₂ O	50	25	

Taulukko 4. Ferro- ja ferrisyanidien kaliumsuolojen liukoisuus veteen eri lämpötiloissa, liukenevan aineen massa sataan grammaan vettä (g/100 g H₂O)⁶

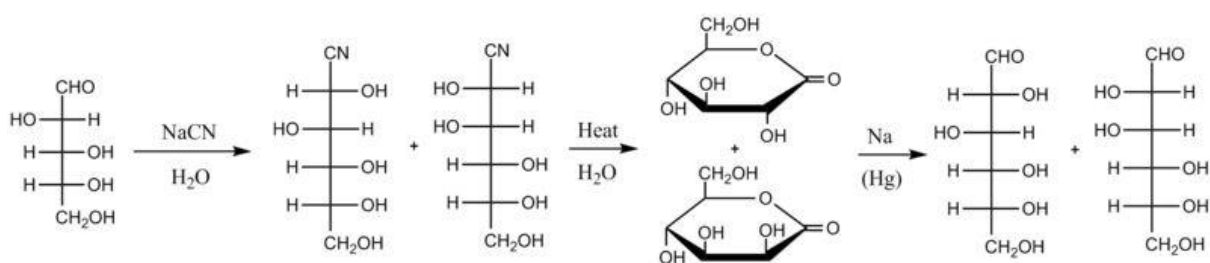
Lämpötila (C°)	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
K ₃ Fe(CN) ₆	31,4	38,1	45,1	48,8	52,2	59,2	65,6	71,5	77,0	81,8	85,5	88,7
K ₄ Fe(CN) ₆	14,3	20,9	28,2	31,4	34,4	41,2	48,1	55,0	61,8	68,4	70,6	75,7

Raudan muodostamat syanidiyhdisteet ovat äärimmäisen stabiileja eli niukkaliukoisia. Pysyvyyteen vaikuttavat esimerkiksi liuoksen pH, sillä ferri- ja ferrosyanidit liukenevat vasta erittäin happamissa olosuhteissa (pH < 2), ja konsentraatio, sillä laimeat liuokset ovat väkeviä epästabiilimpia. Myös hapetus-pelkistyspotentiaali vaikuttaa pysyvyyteen.^{22,33}

Merkittävää on ferro- ja ferrisyanidien kompleksien taipumus hajota ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta. Ultraviolettisäteilyn alueella 280-315 nm tapahtuva energian absorptio riittää pelkistämään kompleksien keskusatomina toimivan raudan johtaen syanidille alkuasetelmassa toissijaisten sitoutumismuotojen ja yhdisteiden kuten vetysyanidin muodostumiseen. Ympäristön niin mahdollistaessa myös heikompien syanidin metallikompleksien muodostuminen on mahdollista suosituimman reaktioreitin pysyessä yksinkertaisemmissa syanidiyhdisteissä.^{22,23}

2.1.7 Kilianin reaktio

Kilianin reaktio, tai Kiliani-Fischer synteesi, on syanidin hydrolyysiin perustuva monosakkaridien muodostumisreaktio. Reaktiossa yksinkertainen syanidiyhdiste hydrolysoituu ja liittyy sokerirakenteeseen nukleofiilisella additioreaktiolla. Reaktioseosta lämmitettäessä hiiliketjun päähän jäänyt syanidiryhmä hydrolysoituu karboksyylihapoksi, joka puolestaan muodostaa pysyvemmän laktoonirakenteen. Laboratorio-olosuhteissa syntyvästä reaktioseoksesta on natriumamalgamalla mahdollista erotella syntyneet diastereomeerit toisistaan. Reaktiomekaniikan pääpiirteet voidaan ilmaista kuvan 6 esittämän alkuperäisen Kiliani-Fischerin synteesin avulla.³⁴



Kuva 6. Kiliani-Fischer synteesi³⁴

Merkittävän syanidiyhdisteiden käsittelyn kannalta reaktiosta tekee sokeriympäristö. Johtuen syanidin vastaavankaltaisesta taipumuksesta reagoida sokeriyhdisteiden aldehydi- ja ketoniryhmien kanssa on alati kasvavaa kiinnostusta herättäneiden bakteeripohjaisten syanidin puhdistusmenetelmien kohdalla kiinnitettävä etenevässä määrin huomiota syanidin todelliseen lopputuotteeseen. Hiiliketjuihin sitoutuneena syanidia ei havaita kaikilla analyysimenetelmillä, jolloin voidaan vetää laskeneista pitoisuustuloksista väärä johtopäätöksiä kulloisenkin bakteerin todellisesta kyvystä hajottaa syanidiyhdisteitä vähemmän haitallisiin muotoihin.³⁵

2.2 Kaivosteollisuus

2.2.1 Johdanto

Johtuen malmin sisältämän kullan ja hopean pienistä pitoisuuksista, yleensä alle 10 grammaa per louhittu malmitonni, on vesipohjainen nesteutto ainoa taloudellisesti järkevä tapa näiden jalometallien teollisen mittakaavan erottelumenetelmäksi. Tyypillinen hydrometallurginen talteenotto sisältää liuottamisvaiheen, jossa metalli liuotetaan nestemäiseen välivaiheeseen. Metallin talteenotto toteutetaan puhdistamalla liuos usean uuton avulla ja lopulta nestefaasi pois haihduttamalla, tai adsorboimalla kulta ja/tai hopea aktiivihiehen pinnalle. Aktiivihiehen pinnalta elutoitu metalli konsentroidaan saostamalla tai sähkövirran avulla.^{2,13,36}

Kulta ja hopea eivät itsessään ole vesiliukoisia. Erottelun mahdollistamiseksi tarvitaan liukoisuutta edistävä, kultaa ja hopeaa stabiloiva kompleksinmuodostaja kuten syanidi sekä hapetin. Liukenemisen mahdollistava syanidipitoisuus voi olla reaktioympäristöstä riippuen vain 350 mg/l ilmaistuna 100-prosenttisena natriumsyanidina NaCN. Voimakkaalla hapettimella, kuten perklorateilla tai radikaloidulla hapella, aikaansaadaan muuten inerteissä kultapartikkeleissa aikaan tarvittava hapettuminen herkästi reagoivan syanidin sitomiseksi, jolloin syntyvän kompleksin liukoisuusominaisuudet saadaan jatkokäsittelyn kannalta suotuisiksi.^{2,36}

Korvaavat reagenssit, kuten erilaiset kloori-, bromi-, tiourea- sekä tiosulfaattiyhdisteet, muodostavat syanidia epävakaampia komplekseja. Tällöin vaaditaan voimakkaammat reaktio-olosuhteet esimerkiksi lämpötilan osalta sekä happea voimakkaampi hapetin kullan ja hopean liuottamiseksi malmista, joka puolestaan heijastuu välittömästi vaihtoehtoisina ympäristövaikutuksina sekä prosessin kohonneina kustannuksina. Hintaa ja vaikeammin ympäristössä käyttäytyvät vaihtoehtoiset kemikaalit ovat suurin syy syanidin suosiolle kulta- ja hopeakaivosteollisuuden malmin liuottimena.^{2,36}

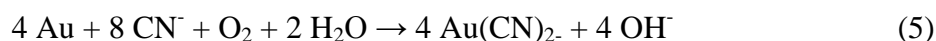
2.2.2 Malmin esikäsitteily

Ennen liuottamista suoritettava malmin esikäsitteily sisältää hienontamisen ja karkean esierottelun suurimpien kulta- ja hopeakappaleiden poistamiseksi ominaispainoerotella prosessoitavasta malmista. Hienontaminen toteutetaan murskaamalla ja jauhamalla malmikappaleet halkaisijaltaan maksimissaan noin 1000 µm kokoisiksi yksiköiksi, minkä jälkeen jauheesta erotellaan raskaimmat, varmuudella vapaasta kullasta (tai hopeasta) koostuvat kiteet, joiden liukeneminen nesteuuttovaiheessa veisi huomattavan kauan.^{2,13,36}

Malmin sisältäessä korkeita orgaanisen hiilen tai sulfidin pitoisuuksia on lisäksi suoritettava näiden yhdisteiden erillinen poisto. Syanidi reagoi orgaanisen hiilen ja sulfidien yhdisteiden kanssa herkemmin kuin kullan tai hopean, muodostaen esimerkiksi ei-haluttua tiosyanaattia. Syanidihävikin välttämiseksi nämä yhdisteet pyritään poistamaan reaktioliemestä esimerkiksi sitouttamalla niitä erilaisten puhdistusaineiden kanssa. Lisäksi yhdisteiden hapettaminen vähentää sulfidien reaktiivisuutta syanidin kanssa sekä inhiboi orgaanisen hiilen sitoutumista kultaan ja hopeaan kanssa. Hiilyhdisteiden sitoutumista kultaan ja hopeaan on mahdollista estää myös hiilen aktivoivalla prosessimuunnoksella, jolloin sitoutumista suotuisammaksi reaktiosuunnaksi tulee kultaan ja hopeaan adsorptio. Jäljelle jäävälle, suurimman osan metallista sisältävälle malmimassalle suoritetaan syanidiliuotus.^{2,13,36}

2.2.3 Syanidin käyttö liuottimena rikastusprosessissa

Kullan erottelu malmista rikastusprosessissa tapahtuu syanidiin liuottamisen avulla. Elsnerin yhtälönä tunnettu reaktio noudattaa reaktioyhtälöä



Vaikka syanidin sitoutuminen kultakationeihin onkin suotuisin reaktio, voi syanidi muodostaa komplekseja myös muiden malmin metallien kuten kuparin, raudan ja sinkin kanssa. Vahvoiksi komplekseiksi esimerkiksi kuparin ja raudan kanssa sitoutunut syanidi poistuu muutoin kultaa liuottavasta kierrosta vaatien näin lisäsyanidin reaktioon tuomista prosessin jatkamiseksi.²

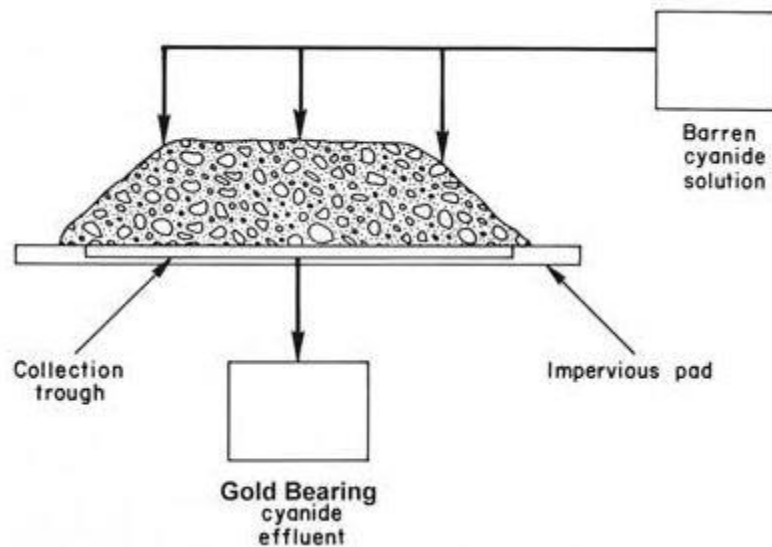
Kuparin muodostamat syanidiyhdisteet ovat ympäristön sekä prosessinhallinnan kannalta eräitä haitallisimmista, sillä niiden sitoutumisen voimakkuus mahdollistaa kulkeutumisen jäte- ja päästövesien mukana paitsi prosessivaiheiden yli myös ympäristöön. Kuparin muodostamat syanidiyhdisteet voivat keskivahvoina komplekseina aiheuttaa huomattavaa ympäristöön kertymistä, ja etenkin pitkällä aikavälillä tämänkaltaisen heikkoihin komplekseihin sitoutuminen johtaa kasvaviin ympäristövaikutuksiin. Malmin korkea kuparipitoisuus vaikuttaa myös suoraan prosessin vaatiman syanidin määrään kupariyhdisteiden sitoessa kullan liuottamiseen tarkoitettua syanidia laskien hyötysuhdetta ja nostaen kustannuksia. Myös malmin sisältämät rikkimineraalit sekä vapaa rikki voivat häiritä syanidiliuotusprosessia ja nostaa kokonaiskustannuksia syanidin reagoiessa tiosyanaatiksi. Tiosyanaatin muodostumisreaktiot lisäksi katalysoivat pelkistyneiden rikkiyhdisteiden hapettumista johtaen ympäristön emäksisyyden laskuun, jolloin vetysyanidin muodostumisen ja vapautumisen välttämiseksi on tarpeellista kasvattaa käytetyn lipeän määrää.²

2.2.3.1 Syanidin vesiliuoksiin liuottaminen

Kullan tai hopean liuetessa syanidin vesiliuokseen ne muodostavat metallisyaniidikompleksin. Tällöin tapahtuva kompleksinmuodostus perustuu keskusmetallin hapettumiseen liuoksessa olevan hapettimen, kuten vapaan hapen, vaikutuksesta. Muodostuva stabiili kompleksi vaatii teoriassa vain vähäisen syanidin stoikiometrisen ylimäärän, mutta johtuen prosessiin väistämättä päätyvistä syanidia kuluttavista epäpuhtauksista on syanidin määrää yleensä säädettävä vaadittua suuremmaksi halutun liukoisuuden saavuttamiseksi. Tyypillinen syanidipitoisuus kaivosteollisuuden liuotusliemissä vaihtelee välillä 300-500 mg NaCN/l, eli puhtaana syanidina ilmaistuna noin välillä 160-255 mg CN/l, riippuen malmin mineraalikoostumuksesta.^{2,14}

Malmin sisältämä kulta tai hopea uutetaan syanidiliuokseen joko niin kutsutulla kasaliuotuksella (heap leaching, kuva 7) tai aktiivisemmalla, malmiseoksen jatkuvaan sekoittamiseen, esimerkiksi paineilmaa hyväksikäyttäen, perustuvalla menetelmällä (agitated pulp leaching). Kasaliuotuksessa jauhattu malmi kasataan läpäisemättömällä kalvolla päällystetylle alustalle, jonka päälle syanidiliuos suihkutetaan. Malmimassan läpi kulkiessaan syanidiliuos uuttaa kulta- ja hopeapartikkelit malmista, ja metallit sisältävä liuos kerätään

jatkokäsittelyä varten kalvon päältä. Menetelmän etuna on edullinen alkuinvestointi, mutta selkeimpinä heikkouksina prosessin hitaus sekä huono, vain 50-75 % uuttotehokkuus.^{2,14}



Kuva 7. Kaavakuva syanidin kasaliuotuksesta³⁷

Konventionaalisessa jauhatus- ja aktiiviuuttomenetelmässä malmitahnaa hienonnetaan pidempään, kunnes koostumus on lähes jauhemainen. Jauhe sekoitetaan syanidiliuokseen ja ohjataan liuotintankkeihin, joissa esimerkiksi jatkuvan ilmapuhalluksen avulla malmitahnaa sekoitetaan syanidin ja kullan (tai hopean) kontaktiajan maksimoimiseksi ja uuttoprosessin tehostamiseksi. Peroksidin tai puhtaan hapen käyttö paineilman sijaan tehostaa haluttua stabiilien kulta- ja/tai hopeakompleksien muodostumista ja ehkäisee syanidihävikkiä hapettamalla malmitahnan sisältämiä muita syanofiilisiä yhdisteitä.^{14,36}

Syanidin vesiliukoisuuden ylläpitämiseksi malmitahnan emäksisyys pidetään ennen liuotustankkeihin ohjaamista lisättävän lipeän avulla vähintään välillä pH 10-11. Myös mahdolliset, käytetystä prosessista riippuvat, malmitahnaa esihapettavat toimenpiteet suoritetaan ennen syanidiliuoksen lisäämistä vetysyanidin vapautumisen välttämiseksi.³⁶

Liuotettu kulta ja hopea kerätään liuoksesta aktiivihiekin avulla joko lisäämällä aktiivihieki suoraan liuokseen niin kutsutun CIL-menetelmän (carbon-in-leach) mukaisesti tai lisäämällä se liuotustankeista eriytyneessä tankissa CIP-menetelmän (carbon-in-pulp) tavoin. Menetelmästä riippumatta aktiivihiekin tehtävänä on adsorboida ja täten konsentroida liuenneet metallit liuostahnasta. Metallin adsorboinut hiili erotetaan liuostahnasta esimerkiksi

suodattamalla, ja näin saadusta niin kutsutusta kylläisestä liuksesta (pregnant solution) hiilen adsorboima metalli kerätään talteen.^{2,14}

Syntyvää kullasta ja hopeasta puhdistettua malmitahnaa kutsutaan yleisesti ylijäämäksi tai jäännösaineeksi. Jäännösaine kuivataan ja käsitellään joko syanidin neutraloimiseksi tai talteen keräämiseksi, tai siirretään jäännösaineelle varattuun loppusijoituspaikkaan.^{2,14}

2.2.3.2 Liunneen kullan ja hopean talteenotto

Liennut kulta ja hopea kerätään liuksesta joko pelkistämällä jalometallit sinkkijauheella tai sitten aktiivihieillä adsorboimalla, eluomalla ja lopulta pelkistämällä sinkillä tai sähköuttamalla. Tehokkaan sementoitumisen aikaansaamiseksi on liuksesta saatava esimerkiksi suodattamalla tai vastavirtadekantoimalla kirkas.^{14,36}

Taloudellisin prosessivaihtoehto on adsorboida kulta tai hopea aktiivihieiden pinnalle luoden helpot olosuhteet partikkelikoon perusteella toteutettavalle kiinteiden faasien erottelulle. Yleensä tällöin malmipartikkelit pyritään pitämään halkaisijaltaan alle 100 µm kokoluokassa hiilen yksiköiden halkaisijoiden ollessa vähintään 500 µm. Aiemmin esitellyn CIL-menetelmän etu on aktiivihieiden lisääminen liuotustahnaan aiemmassa vaiheessa, jolloin malmin sisältämien hiilyyhdisteiden aika sitouttaa kultaa ja hopeaa lyhenee. Se on kuitenkin menetelmänä kalliimpi heikomman adsorption, kasvavien tilavaatimuksien sekä prosessissa vääjäämättä kuluvan aktiivihieiden määrän vuoksi.^{14,36}

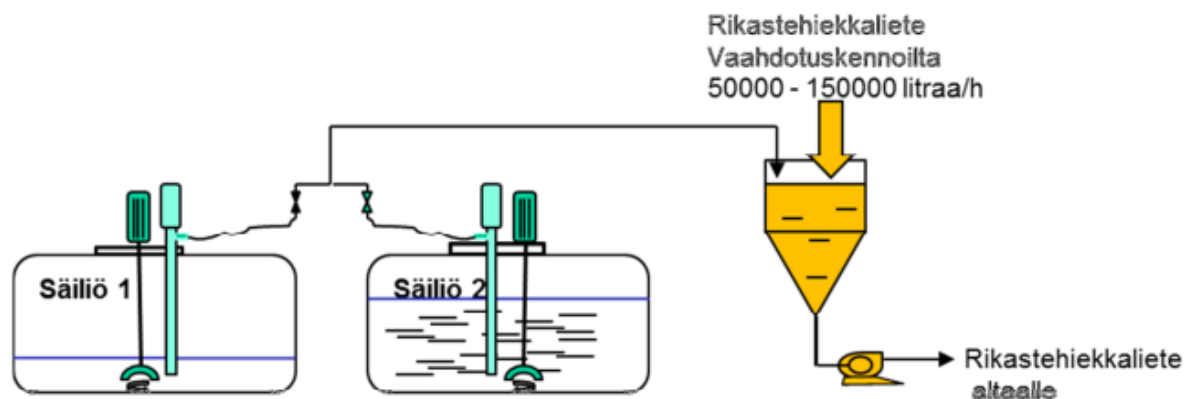
Tyypillisesti kultaa ja/tai hopeaa sisältävän malmin kanssa kontaktissa oleva aktiivihieitä kykenee sitouttamaan itseensä yli 99,5 %:a seoksen metalleista 8-24 tunnin adsorptioajan sisällä. Aika on hyvin pitkälle riippuvainen sekoituksen tehokkuudesta sekä hiilen määrästä ja reaktiivisuudesta. Metallia adsorboinut hiili erotellaan siivilöillä, joita huuhdellaan ilmalla tai vedellä metalli-hiilipartikkeleita suurempien malmipartikkelien poistamiseksi. Malmin jäännöstahnaa konsentroidaan ja se ohjataan jatkokäsittelyyn joko syanidin neutraloimiseksi tai palauttamiseksi liuotuskiertoon.^{14,36}

Kulta ja hopea erotellaan aktiivihieistä yleensä eluomalla kuumalla, syövyttävällä syanidin vesiliuoksella. Aktiivihieitä regeneroidaan ja ohjataan takaisin kiertoon, kun taas metallit

erotellaan eluaatista joko sinkkisementoinnilla tai sähköuutolla. Runsaasti perusmetalleja sisältävä tuoteseos jatkopuhdistetaan kalsinoimalla tai sulatetaan 70-90 % jalometalleja sisältäviksi harkkoiksi. Harkkoja yleensä jatkokäsitellään klorinoimalla, sulattamalla ja sähkökäsittelmällä kunnes jalometallipitoisuus on joko 99,99 % tai 99,999 %. Mikäli jalometallipitoisuus on valmiiksi korkea, voidaan talteenotto suorittaa nykytekniikalla jo aktiivihiilieluaatista niin kutsutulla liuotinuutolla.^{1,3,14,36}

2.2.3.3 Syanidijätteen käsittely

Yleinen menetelmä syanidijätteen käsittelemiseksi on esimerkiksi Endominen käyttämä DTOX- menetelmä. Menetelmässä syanidi neutraloidaan lisäämällä syanidijätteen keruuastiaan DTOX- liuosta, jonka vaikutusta tarkkaillaan WAD- syanidi määrittämällä. DTOX- liuoksen tehtävänä on neutraloida syanidi ja saostaa raskasmetallit. Mikäli pitoisuus ylittää 5 mg CN/l, suoritetaan neutralointitoimenpide uudestaan ja annetaan neutralointiliuoksen vaikuttaa vuorokauden ajan. WAD- syanidipitoisuuden laskettua alle vaaditun 5 mg/l rajan, sekoitetaan säiliön sisältö rikastehiekkajätteeseen ja pumpataan edelleen rikastehiekka-altaalle kuvan 8 havainnollistamalla tavalla.^{38,39}



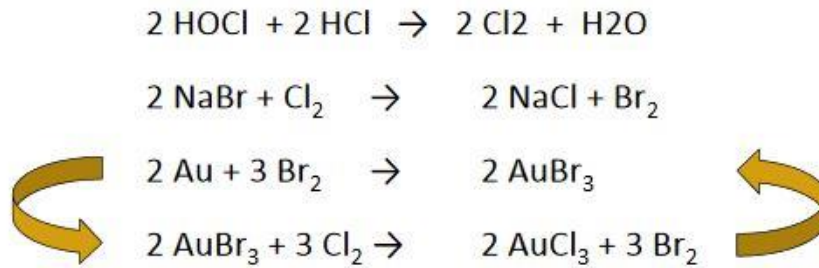
Kuva 8. Syanidiliuosten käsittelyn periaatekuva³⁸

2.2.4 Vaihtoehtoisia menetelmiä

Johtuen syanidiliuotuksen melko suuresta epäselektiivisyydestä ja tämän vuoksi syntyvästä syanidihävikistä on niin taloudellisesti kuin myös ympäristön kannalta mielekäästä pyrkiä löytämään vaihtoehtoisia tapoja jalometallien uuttamiseksi malmimassasta. Eräs lähestymistapa orgaanisten yhdisteiden ja ei-haluttujen metallien muodostamien syanidiyhdisteiden karsimiseksi on suoran syanidin malmimassaan lisäyksen korvaaminen kohdistetulla syanidin vapauttamisella halutun jalometallin pinnalla esimerkiksi bakteerien toimesta. Tästä esimerkkinä syanogeenisen eli syanidia soluhengityksen sivutuotteena tuottavan bakteerin *Chromobacterium violaceum* on havaittu nostavan biologista aktiivisuuttaan kultapartikkelien pinnalla. Tutkimuksissa tämän bakteerin on havaittu kykenevän vapauttamaan jopa 38 mg CN/l pitoisuuksia soveliaassa ravintoympäristössä (13,3 tilavuusprosentista ”Swine fecal material” eli sian ulostetta) kultapartikkelien pintoihin kiinnittyneenä, ja kykenevän liuottamaan täydellisesti lasisille koelustoille sirotellut kultapartikkelit 4-7 päivän sisällä bakteerien lisäyksestä. Tämän kaltainen prosessi voisi tutkimusten mukaan mahdollistaa jopa 50 % talteenoton syanidiliukoisista kultayhdisteistä hapetetuista sulfidimalmikonsentraateista ollen täten metallin talteenoton tehokkuudeltaan täysin vertailukelpoinen yleisemmin käytettyjen suoran syanidilisäyksen menetelmien kanssa. Biologinen malmin pinnalla tapahtuva syanidisyntetisointi karsisi lisäksi syanidin kuljetuksen kuluja ja riskejä mahdollistaen aiemmin saavuttamattomien malmiesiintymien tehokkaamman hyväksikäytön. Menetelmän laajemman käytön esteenä on kuitenkin pidentynyt liuotusaika, vaaditut alkuinvestoinnit sekä kyvyttömyys olla varma bakteerin elinvoimaisuudesta esimerkiksi malmin aiheuttaman elinympäristön muutoksen seurauksena.⁴⁰

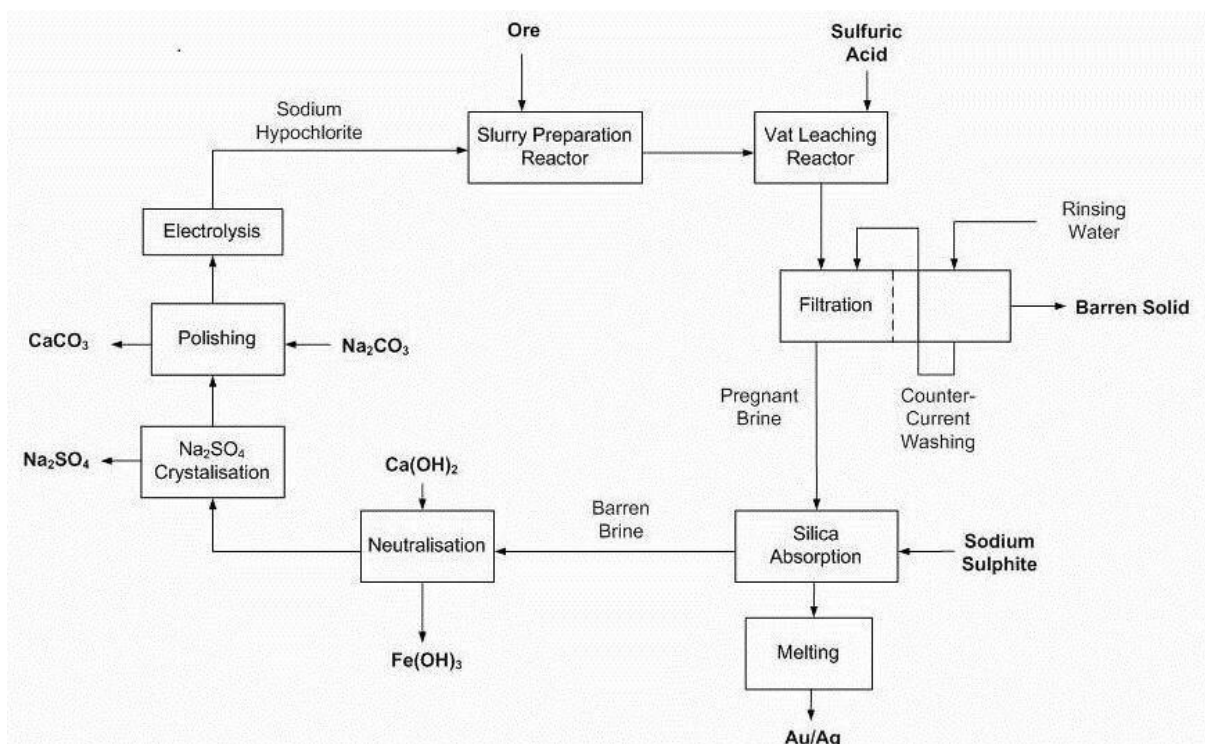
Toinen lähestymistapa on syanidin poistaminen prosessista kokonaan. Tästä on esimerkkinä niin kutsuttu Dundeen metodi, jossa jalometallien uuttaminen malmimassasta perustuu syanidin käytön sijaan klooraukseen. Tässä Dundee Sustainable Technologiesin patentoimassa menetelmässä sulfidipitoinen malmi hapetetaan kontrolloidusti rikin poistamiseksi rikkihappona. Seuraavan vaiheen happouutossa malmimassasta poistetaan perusmetallit yrityksen mukaan jopa niin suurella tarkkuusasteella, että kuparin, sinkin ja platinaryhmän metallien talteenotto happoliuoksesta on erillisessä prosessissa mahdollista. Sulfideista ja metalleista puhdistettu malmiliuos ohjataan tämän jälkeen kloorauskiertoon, jossa kulta erotellaan kuvan 9 osoittamalla tavalla hyödyntämällä sen nopeaa reaktiota

bromin kanssa. Kloorin kykyä pelkistää bromia hyödynnetään kullan sitouttamisessa kultakloridiyhdisteiksi mahdollistaen käytetyn bromin määrän vähentämisen katalyyttisiin määriin.⁴¹



Kuva 9. Dundeen metodin kloorauskierto⁴¹

Kuva 10 havainnollistaa klooraus/bromauskierron laitteistoa. Dundeen prosessin toiminnan kannalta oleellisin välivaihe on kloorin ja bromin regenerointi prosessia katkaisematta. Molemmat tuodaan prosessiin hypohalideina ja saatetaan reaktiiviseen muotoon happaman ympäristön avulla. Regenerointi toteutetaan elektrolyysin avulla ilman tarvetta eritellä halideja toisistaan.⁴¹

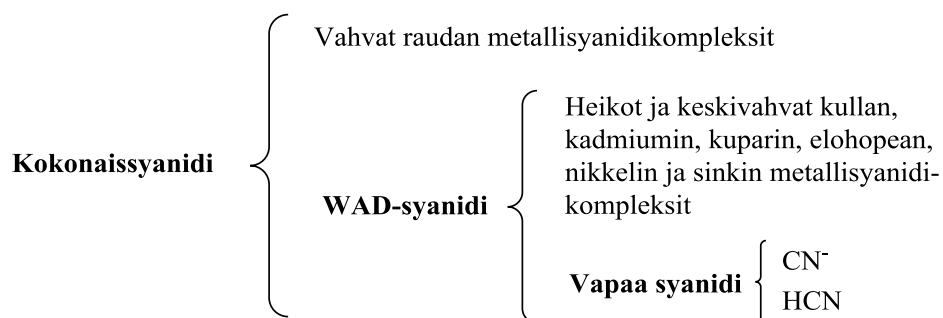


Kuva 10. Dundeen metodin kloorauskierron kaavakuva⁴¹

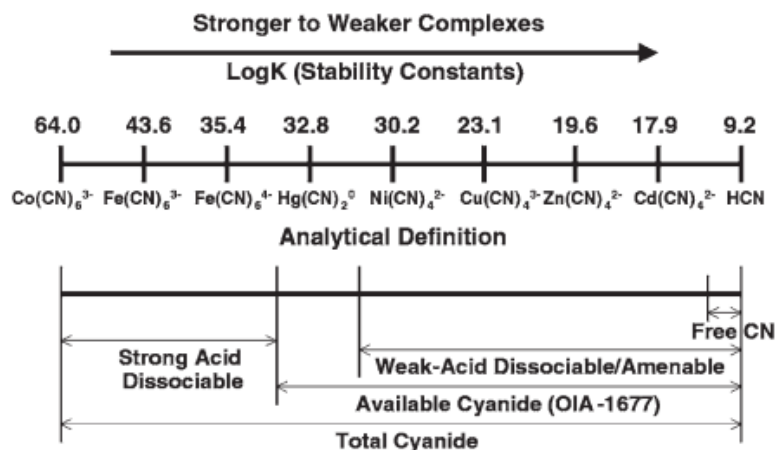
Suljettu kierto mahdollistaa uuttoreagenssien tehokkaan talteenoton ja kierrätyksen tehden prosessista lähes päästöttömän. Lisäksi yhdistämällä prosessiin käänteisosmoosiin perustuva veden kierrätysyksi voidaan haitallisten jätevesien syntyminen välttää käytännössä kokonaan. Yleisesti prosessin ainoa merkittävä haitta on halogeenien laajamittainen käyttö syanidin korvaajana tehden prosessin päästöttömyyden valvonnasta ja täten halogeenipäästöjen analytiikasta oman prioriteettinsa. Lisäksi muodostuvien klooriyhdisteiden vakaus ei ole yhtä vahva kuin konventionaalisessa syanidiuutossa johtaen mahdollisiin lisähaasteisiin esimerkiksi syanidipitoisen malmin käsittelyssä huolimatta esikäsittelytekniikoiden kehityksestä.^{2,36,41}

2.3 Syanidin määritysmenetelmiä

Analyttisesti määritettävä syanidi jaotellaan yleisellä tasolla joko kuvan 11 osoittamalla tavalla vapaaseen, heikkoon happoon liukenevaan (WAD) ja kokonaissyanidiin tai kuvan 12 osoittamalla tavalla ottaen huomioon lisäksi helposti vapautuva syanidi. Vapaalla syanidilla tarkoitetaan liuennutta vetysyanidia ja syanidi-ioneja, eli liuksesta heti vapautumaan kykenevää syanidia. WAD- syanideihin luetaan kuuluvaksi, tosin hieman määritelmästä riippuen, kaikki pH <4,5 hajoavat kompleksit sisältäen esimerkiksi hopean, kadmiumin, kuparin, elohopean, nikkelin ja sinkin muodostamat syanidikompleksit sekä muut alhaisen pysyvyysvakion syanidiyhdisteet. Helposti vapautuvan syanidin määritelmä puolestaan sisältää kaikki paitsi voimakkaasti sitoutuneet syanidien metallikompleksit.^{19,42}



Kuva 11. Syanidien analyttinen jaottelu O.I. Analyticalin mukaan⁴³



Kuva 12. Syanidien jaottelu mukaan luettuna helposti vapautuva (saatavilla oleva) syanidi⁴²

Kokonaissyänidin määrittämisessä määritetään nimen mukaisesti niin vapaa syanidi, kaikki syanidikompleksit sekä vahvat metallisyänidit. Kokonaissyänidin määrittelyyn ei kuitenkaan lueta kuuluvaksi syanaatteja CNO^- tai tiiosyanaatteja SCN^- , sillä syanidin luontaisten hajoamisreittien tuotteina näitä ei pidetä jätteenkäsittelyn edellyttämän analytiikan kannalta merkittävänä. Ferro- ja ferrisyänidien lisäksi määritettäviä vahvoja syanidikomplekseja ovat esimerkiksi kullan ja platinan muodostamat syanidikompleksit.^{7,18,19,43}

Vapaan syanidin määrittämisessä tarkastellaan sitoutumatonta eli liuokseen puhtaasti liuenneen syanidin määrää. Vapaa syanidi haihtuu helposti, joten luotettava näytteenotto voi olla haastavaa. Lisäksi näytteiden pitoisuus ja näytteen analyysien luotettavuus muuttuu herkästi lämpötilan ja näytteenotosta kuluneen ajan seurauksena tehden tuoreudesta kriittisen tekijän analyysin luotettavuuden arvioinnissa.^{18,19,44}

WAD- syanidit eli helposti hajoavat syanidiyhdisteet ja -kompleksit hajoavat lievästi happamissa olosuhteissa (lähteestä ja määrittelmästä riippuen välillä pH 3-6, yleisimmin kuitenkin pH 4,5) helpottaen näytteenottoa ja mahdollistaen kestävännin nostamalla emäksisyyttä arvoon pH >11. Määrittelmästä riippuen näihin luetaan kuuluvaksi heikot ja keskivahvat syanidikompleksit. Määrittäminen toteutetaan mittaamalla vapaata syanidia pH-arvoon 4,5 happamoidusta näytteestä.^{18,19}

Yleisesti käytössä ovat myös analyysimenetelmät emäksiselle klooraukselle⁴⁵ alttiille syanidille sekä helposti vapautuvalle syanidille⁴⁶. Emäksiselle klooraukselle alttiin syanidin (CATC) määrittämisessä mitataan näytteen kokonaissyänidin pitoisuus suorasta näytteestä sekä

kalsiumhypokloriitilla käsitelystä näytteestä. Näiden erotuksesta saadaan selville klooraukselle alttiin syanidin eli klooraukseen reagoivan vapaan ja WAD- syanidin määrä. Helposti vapautuvalla syanidilla puolestaan tarkoitetaan vapaan ja heikosti happamissa olosuhteissa (pH 3-6) hajoavan syanidin yhteismäärää.^{43,46}

Kokonaissyanidin määrittäminen tapahtuu pääasiassa vapauttamalla sitoutunut syanidi esimerkiksi tislamalla ja/tai UV- käsittelemällä. Tämä esikäsittely voidaan suorittaa joko manuaalisesti tai se voi olla automatisoitu osa laitteistoa. Vapaan syanidin menetelmissä tärkeää on puolestaan heikkojen kompleksien pitäminen stabiileina, jotta määritetty pitoisuus todella sisältäisi vain liuoksessa jo valmiiksi liuenneena olleen vapaan syanidin. Myös korkea muiden syanidimuotojen pitoisuus voi olla menetelmille häiriöksi ja haitata määrittäystä.^{18,19,47}

Tiosyanaatti ja syanaatti voivat häiritä kokonaissyanidin menetelmiä tuloksia merkittävästi nostoen. Tämä on osittain seurausta yhdisteiden alttiudesta reagoida reversiibelisti syanidiksi ultraviolettisäteilylle altistettaessa, sekä vähemmissä määrin fotometrinen värjäystekniikoiden epäselektiivisyydestä tiosyanaattiyhdisteiden osalta. Tulosten tarkkuuden kannalta oleellista on kyetä määrittämään kulloinkin vallitseva, tiosyanaatin ja syanaatin aiheuttama virhemarginaali menetelmän ilmoittamassa tuloksessa. Yleensä tähän hyödynnetään tunnetun tiosyanaatti- pitoisuuden referenssimateriaalia, jonka avulla voidaan esimerkiksi kokonaissyanidin määrittämismenetelmissä tarkkailla ultraviolettisäteilytyksessä hajoavan tiosyanaatin pitoisuuksia.^{3,18}

2.3.1 Syaniditermistö

Kuten kansainvälisesti hyväksytyistä standardeista, esimerkkeinä ASTM D4282⁴⁴, ASTM D2036-B⁴⁵, ISO 14403:1-2¹⁸ sekä ISO 6703^{46,47}, havaitaan, on käytetyn syaniditermistön sisältö määritelty hyvin pitkälle kulloisenkin standardin sisäisesti. Tällöin esimerkiksi vapaaksi syanidiksi voidaan standardin sisällä määrittää analyysiolosuhteiltaan muista julkaisuista hyvinkin poikkeavia syanidimuotoja.^{18,19} Vedoten aiemmin esiteltyyn sekä taulukossa 1 ja kuvassa 2 havainnollistettuun jaotteluun käytetään työssä tästä eteenpäin vain seuraavien määritelmien mukaisia termejä:

Vapaa syanidi: Syanidin ioni-muodon CN^- ja vetysyanidin HCN summa.⁴⁴

WAD-syanidi: Syanidin muodostamat heikot metallikompleksit nikkelin, kuparin, hopean, sinkin sekä kadmiumin kanssa, sekä kaikki pH-arvoa 4,5 emäksisemmissä olosuhteissa eli heikkojen happojen toimesta hajoavat syanidiyhdisteet ja -suolat.¹⁹

Klooraukselle altis syanidi: Käsittelemättömästä näytteestä määritetyn kokonaissyanidin sekä hypokloriitille altistetusta näytteestä määritetyn kokonaissyanidin erotus. Sisältää siis kaikki kokonaissyanidin määritelmän syanidiyhdisteet, jotka kykenevät reagoimaan kloorin kanssa.⁴⁵

Helposti vapautuva syanidi: Syanidin muodostamat heikot metallikompleksit nikkelin, kuparin, hopean, sinkin sekä kadmiumin kanssa, sekä kaikki pH-arvoa 3,8 emäksisemmissä olosuhteissa 125 °C lämpötilassa tislatussa hajoavat syanidiyhdisteet ja -suolat.^{17,18,46}

Kokonaissyanidi: Kaikki syanidin ultravioletisäteilyssä ja pH-arvoa 3,8 emäksisemmissä olosuhteissa 125 °C lämpötilassa tislatussa hajoavat syanidiyhdisteet ja -suolat pois lukien syanaatti- CNO^- ja tiosyanaattiyhdisteet SCN^- .^{16,18,47}

Esimerkkejä standardien määritelmistä syanideille on esillä liitteessä 12.

2.3.2 Syanidianalytiikalle asetetut lakivaatimukset

Suomessa syanidipäästöjä valvotaan vaatimalla teollisilta toimijoilta, kuten kaivostoiminnalta, jätteen loppusijoituksesta ympäristönsuojelulain (86/2000) nojalla annettua ympäristölupaa. Lisäksi vaaditaan ympäristöluvut kaivokselle sekä rikastamolle. Mahdolliset pohjaveteen tai vesistöihin aiheutuvat vaikutukset edellyttävät lisäksi vesilain (587/2011) mukaista ympäristölupaa ja vaarallisiksi luokiteltujen kemikaalien, kuten syanidin, varastointi kemikaalilain (744/1989) mukaista varastointilupaa.¹³

Syanidijätteelle asetettuja lain määrittämiä pitoisuuden raja-arvoja on esitetty taulukossa 5. Esimerkiksi vetysyanidin suoloja koskee lainsäädännöllinen raja-arvo välittömästi myrkyllisiä kaasuja vapauttavana aineena.⁴⁸

Taulukko 5. Syanidijätteen lakisääteisiä pitoisuusarvoja

syanidijätteen luokka	näytematriisi	pitoisuudelle asetettu raja-arvo
Välittömästi myrkyllisiä kaasuja vapauttava aine HP12 ⁴⁸	Vetysyanidin suolat, kiinteä näyte	0,1 % syanidia näytemassasta, eli natriumsyanidille noin 500 mg CN/kg kuiva-ainetta
Välittömästi myrkyllisiä kaasuja vapauttava aine HP12 ⁴⁸	Kadmiumsyanidi, kiinteä näyte	0,2 % syanidia näytemassasta, eli noin 375 mg CN/kg kuiva-ainetta
Talousveden laatuvaatimus ⁴⁹	Talousvesi	50 ug CN/l
Jäteveden laatuvaatimus ⁵⁰	Jätevesi	500 ug CN/l

Kokeita suorittavien laboratorioden on oltava ympäristönsuojelulain (§209) mukaisesti päteviä, luotettavia ja toteutettava tutkimukset tarkoituksenmukaisin menetelmin. Suomen ympäristökeskus järjestää vertailulaboratorion avulla pätevyys- ja vertailukokeita ympäristötietoja tuottaville yksiköille tulosten oikeellisuuden varmistamiseksi. Eräänä laadunvarmistuksen parametrina pidetään myös standardin SFS-EN ISO/IEC 17025 perustuvaa laatujärjestelmää, jolloin laboratorion kykyä varmentaa tulostensa oikeellisuus pidetään hyvänä.⁴⁸

2.3.3 Foto- ja titrimetrinen menetelmä

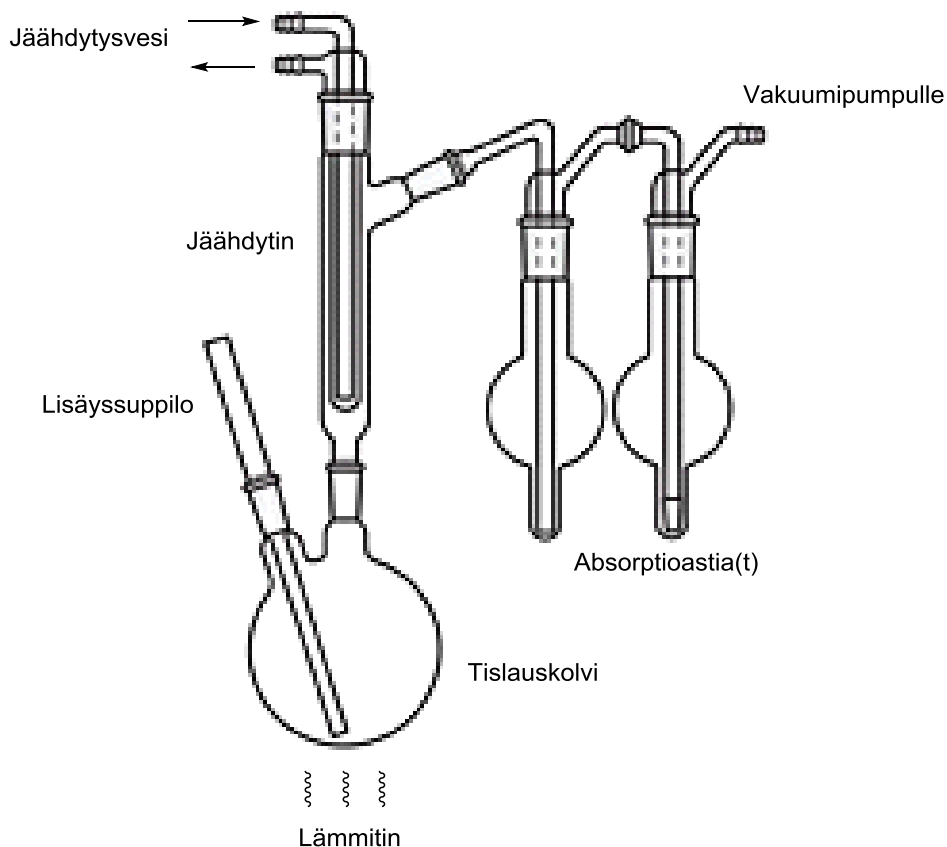
2.3.1.1 Esikäsittely

Foto- ja titrimetrinen syanidin määrittäminen perustuu natriumhydroksidilla kestäväidyn näytteen sisältämän syanidin vapauttamiseen tislamalla happamissa olosuhteissa. Kestävyöity näyte siirretään tislaukseen ja siihen lisätään tina(II)kloridia estämään syanidin hapettumista. Mitatessa vapaata tai WAD- syanidia lisätään liuokseen sinkkisulfaattia estämään ferro- ja/tai ferrisyaniidien hajoaminen, sekä ehkäisemään sulfidien saostumista ja täten häiritsevää vaikutusta. Näyte tislataan taulukon 6 mukaisesti määritettävän syanidin laadusta riippuvaisissa olosuhteissa.^{16,17}

Taulukko 6. Foto- ja titrimetrin menetelmän esikäsittelyolosuhteet tislauksessa¹⁶⁻¹⁹

Reagenssi/olosuhde	Vapaa syanidi	WAD-syanidi	Kokonaissyaniidi
Lämmitys	ei	ei	137 °C
Suolahappo	ei	ei	kyllä
Puskuriliuos	pH 6,0	pH 4,5	ei
Kupari(II)sulfaatti	kyllä	kyllä	kyllä
Tina(II)kloridi	kyllä	kyllä	kyllä

Tislauksen aikana liuoksessa muodostuu sulfidiakseptoreina toimivia kupari (I)- ioneja tinan pelkistäessä kuparia. Vapautunut vetysyanidi, josta häiriötekijät on poistettu, johdetaan ilmavirran avulla jäähdyttimeen, josta edelleen natriumhydroksidiliuoksella täytettyyn absorptioastiaan.^{16,17}



Kuva 13. Syanidin tislauslaitteiston kaavakuva, muokattu¹⁶

Menetelmät soveltuvat useimmille näytematriiseille. Kuitenkin yli 100 mg/l syanidipitoisuudet on laimennettava jo ennen kestäväointiä näytehävikin välttämiseksi. Mikäli näytteen pitoisuus on alle 0,2 mg/l, voidaan määrittäminen suorittaa fotometristä menetelmää käyttäen. Suuremmat pitoisuudet voidaan joko laimentaa tai määrittää titrimetrisesti.¹⁶

2.3.1.2 Fotometrinen määrittäminen

Spektrofotometrisessä määrittämisessä tarkastellaan näytematriisin absorptiomaksimin eli tunnetun absorptioaallonpituuden muutosta näytteen pitoisuuden määrittämiseksi UV/Vis-spektrofotometrillä. Käytännössä siis mitataan näytteiden absorptiota tunnetun pitoisuuden standardeilla määritettyä kalibrointisuoraa vasten. Monokromatisoidun valon absorbanssin aineille yksilöllisen muutoksen avulla voidaan määrittää näytteen aineen pitoisuus näytteessä.¹⁵

Natriumhydroksidiliuokseen johdettu syanidi värjätään lisäämällä kloramiini-T:tä sekä pyridiinin ja barbituurihapon seosta. Kloramiini-T reagoi syanidin kanssa muodostaen syanokloridia, joka puolestaan reagoi pyridiinin kanssa muodostaen glutakondialdehydiä. Barbituurihapon reagoi glutakondialdehydin kanssa muodostuu taas punaista väriainetta, jonka pitoisuus saadaan mittaamalla UV/Vis-spektrofotometrillä kalibrointisuoraa vasten aallonpituudella 580 nm. Menetelmän määrittämissä on noin 10 ug CN/l.¹⁶

2.3.1.3 Titrimetrinen määrittäminen

Titrimetrisessä syanidin pitoisuuden määrittämisessä suoritetaan menetelmän nimen mukaisesti värjätyn näytteen titraus tunnettua pitoisuutta vasten. Määritettävään näyteliuokseen lisätään hopeanitraattia, jonka kanssa reagoi syanidi muodostaa hopeasyanidikompleksin $[Ag(CN)_2]^-$. Hopeanitraatin ylimäärä puolestaan muodostaa indikaattorina toimivan 5-(4-dimetyyliaminobentsylideeni)rodaniinin kanssa punaisen väriaineen, jonka pysyvyys on muutamia minutteja.^{16,24}

Sameiden ja värillisten näyttematriisien tapauksessa voidaan suorittaa myös potentiometrinen titraus. Tällöin värinmuodostuksen sijaan tarkkaillaan näytteeseen asetetun kennon jännitettä joko millivolteina mV tai pH-arvona. Runsaan titrantin alkulisäyksen jälkeen tasaisesti hidastuva lisääminen johtaa elektrodin potentiaalın jyrkempään kasvuun, ja näytteen syanidipitoisuus voidaan näin määrittää ekvivalenttipisteen avulla huomattavasti värinmuodostukseen perustuvaa titrausta tarkemmin.^{16,24}

2.3.1.4 Häiriötekijät

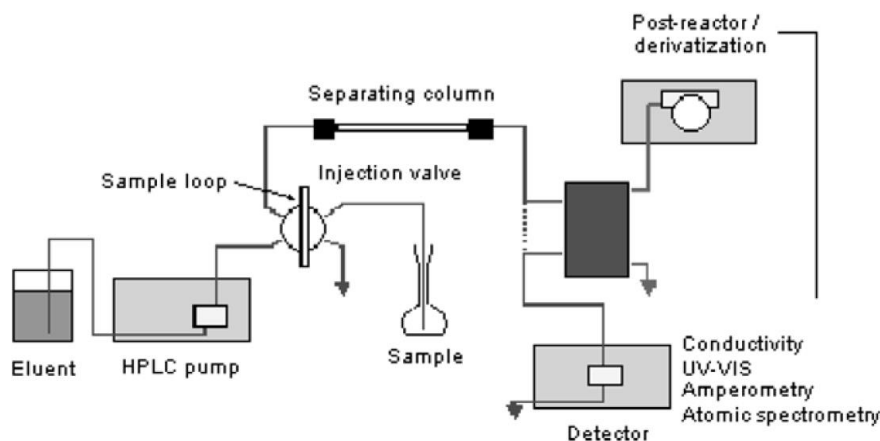
Fotometrisen määrittämissä tunnettuja häiriötekijöitä on runsaasti. Esimerkiksi rasvahapot voivat muodostaa alkalisessa absorptioluoksessa saippuonia, värinmuodostusta voi tapahtua myös useiden syanidia sisältämättömien aineiden ja yhdisteiden kanssa ja värilliset tai sameat näyteliuokset voivat aiheuttaa mittaustuloksen vääristymistä. Yleisesti potentiometrinen titraus suositellaan käytettäväksi pienemmän virhemarginaalin ja suuremman häiriönsiedon vuoksi, ja etenkin vetysulfidia sisältämättömille näytteille.¹⁶

2.3.4 Ionikromatografinen menetelmä

2.3.2.1 Yleistä

Ionikromatografinen menetelmä erottaa ioniset yhdisteet toisistaan soveltuen täten vapaiden tai vapautettujen syanidi-ionien mittaamiseen. Kyseessä on korkean erotuskyvyn nestekromatografian (HPLC) alalaji, jossa yhdisteiden erottaminen perustuu ioninvaihtoon, ionipareihin ja ioniekskluusioon. Ionien erottaminen tapahtuu siis kiinteään ja liikkuvan faasin kilpaillessa kolonniin ohjatuista ioneista sitoutumisen voimakkuuden ja täten retentioajan vaihdellessa ioniriippuvaisesti. Menetelmänä ionikromatografia on syanidin määrittämisessä erinomainen, sillä se vaatii vähän esikäsittelyä tai aiempia välivaiheita.¹⁵

Käytännössä eluenttiin (tai ajoliuokseen) uutettu näyte pumpataan korkean paineen avulla erottelukolonniin läpi. Johtuen ionien vaihtelevasta sitoutumisesta kolonniin seinämien kiinteään faasiin kulkeutuvat ne eri nopeuksilla detektorille, eli niiden retentioajat poikkeavat toisistaan spesifisti ollen tunnistettavissa kulloistakin vastinfaasiaan ja standardiliuoksen retentioaikaa vasten. Laitteiston rakennetta on havainnollistettu kuvassa 14.^{15,24}

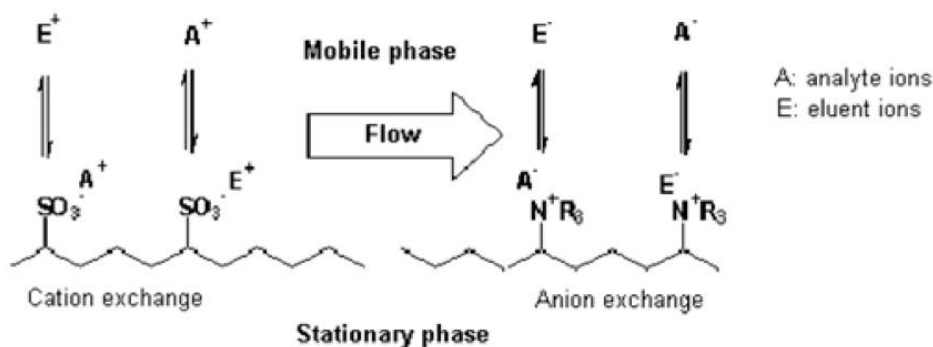


Kuva 14. Ionikromatografin kaaviokuva⁵¹

Näytteiden kestävänti natirumhydroksidilla toteutetaan näytteenoton jälkeen aivan kuin foto- ja titrimetristen menetelmienkin kohdalla. Vapaan syanidin haihtumisen vuoksi on varastotilan lämpötila oltava vähintään 4-6 °C, ja rautasyanidien hajoamisen vuoksi on varaston oltava UV-säteilyltä suojattu.

2.3.2.2 Ionikromatografia UV-detektorilla

UV-detektorin liittäminen ionikromatografiin mahdollistaa syanidin metallikompleksien erottamisen toisistaan. Esimerkiksi raudan, koboltin, hopean, kullan, kuparin ja nikkelin syanidikompleksit muodostavat eriteltävissä olevat piikkinsä menetelmän määritysrajan vaihdella metallista riippuen välillä 0,06-1,48 mg/l.²¹ Menetelmä perustuu kuvassa 15 havainnollistettuun erotuskolonnin positiivisesti varautuneen stationaarifaasin suorittamaan eluentin ja näytteen anioninvaihtoon. Voimakkaammin varautuneet ionit sitoutuvat kiinteään faasiin pidemmäksi aikaa mahdollistaen ionien retentioaikojen erottelun kuitenkin paineen vaikutuksesta kolonnissa jatkuvasti edeten.¹⁵



Kuva 15. Ionikromatografian ioninvaihtoprosessi⁵¹

Beer-Lambertin lakiin perustuva UV/Vis-detektori on suhteellisen herkkä antaen selkeän vasteen aallonpituusalueellaan valoa absorboiville aineille ja yhdisteille. Myöskään eluentin koostumuksen vaihtelu ei vaikeuta merkittävästi tarkasteltavien yhdisteiden määrittämistä.^{15,52}

2.3.2.3 Häiriötekijät

Merkittävin muista menetelmistä poikkeava häiriötekijä on karbonaatin kertyminen ioninvaihtohartsiin heikentäen kolonnin toimintakykyä ja vaikuttaen merkittävästi yhdisteiden retentioaikoihin. Tämän vuoksi käytettäessä natriumhydroksidia eluenttina on vältettävä eluentin suojaamatonta seisottamista, sillä karbonaattia muodostuu natriumhydroksidiliuoksiin ilman hiilidioksidin kanssa reagoimalla.⁵³

Muut huomioitavat häiriötekijät ovat näytteiden sama alttius niin lämpötilalle kuin UV-säteilylle. Lisäksi niin eluutin kuin standardiliuosten valmistuksessa mahdollisesti käytetty natriumsyanidi saattaa sisältää määritystä haittaavia epäpuhtauksia.^{21,53}

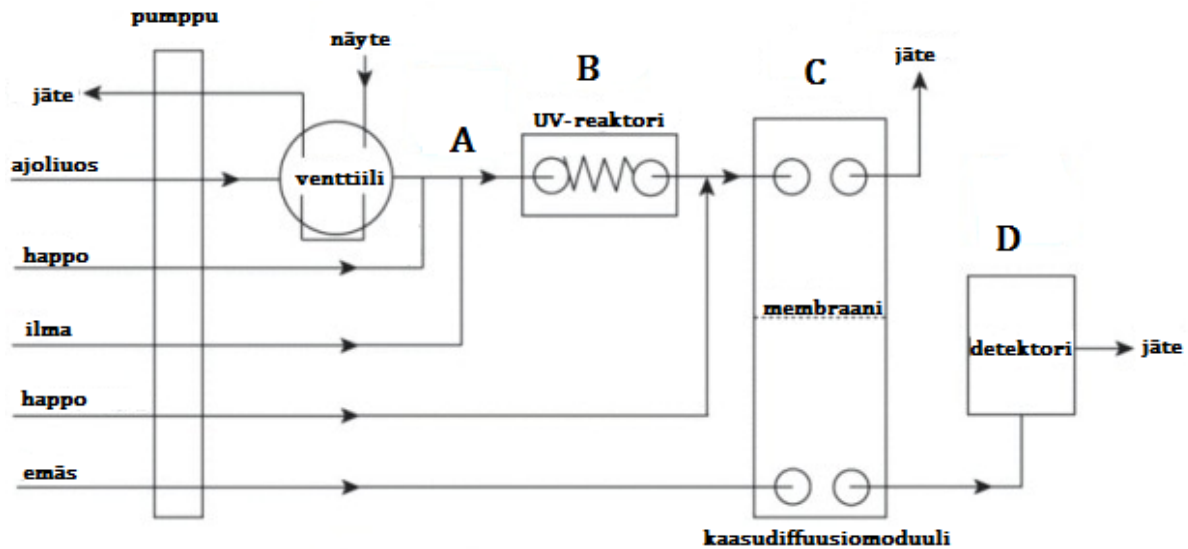
2.3.2.4 ICE-PAD, ionieksklusiokromatografi pulssiamperometrisella detektorilla

Donnannin ekskluusion perustuvassa menetelmässä sulfonoitu ioninvaihtohartsin toimii puoliläpäisevänä, molekyyliä erottelevana kalvona. Ekskluusion seurauksena vahvojen happojen anionit, kuten kloridi ja sulfaatti, huuhtoutuvat kolonnista nopeasti heikkojen happojen vastaavien, kuten syanidin ja sulfidin, protonoitua ja sitoutua stationaarifaasina toimivan hartsin muodostamiin huokosiin. Erottelu tapahtuu happovakioiden, molekyylikoon ja hydrofobisuuden aiheuttamien retetioaikojen erojen perusteella. Menetelmä mahdollistaa ioninvaihtokromatografiaan verrattuna alhaisemmat määritysrajat sekä syanidin tehokkaamman talteenoton, sillä menetelmä erottaa kloridin ja erotuskyky sulfidin ja syanidin välillä on parempi. Kloridien ja sulfidien mittausta häiritsevä vaikutus voidaan myös poistaa käyttämällä työelektrodina platinaelektrodi hopeaelektrodin sijaan.⁵⁴

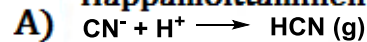
2.3.5 Virtausinjektioanalysaattori FIA

Virtausinjektioanalysaattorin toiminta perustuu näytteen syöttämiseen jatkuvana virtaavaan ajoliuokseen. Näyte liukenee ajoliuokseen tasaiseksi vyöhykkeeksi mahdollistaen muiden reagenssivirtojen yhdistämisen reaktiolinjastoon. Näytteen ja reagenssien dispersiota kontrolloidaan tarpeeksi kapealla reaktiolinjastolla ja virtauksen laminaarisuudella. Reagenssit muodostavat linjastossa näytteen kanssa detektorilla havaittavan yhdisteen, jonka avulla näytteen alkuperäinen pitoisuus voidaan laskea. Näytteen tarkka sekoittuminen ajoliuokseen aikaansaadaan tarkalla injektioilla ja pulssittomalla pumpulla, jolloin esimerkiksi ilmapatsailla tapahtuvaa näytevyöhykkeiden erottelua ei tarvita. Laitteiston rakennetta on havainnollistettu kaaviokuvassa 16.^{18,55,56}

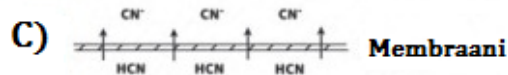
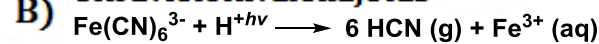
Automatisoituna ja suljettuna systeeminä virtausinjektioanalyysointilaitteisto on analyysimenetelmänä nopea ja helppokäyttöinen sekä kontaminaatoriskiltään pieni. Myös työskentelyolosuhteet ovat turvallisemmat reagenssien suoran käsittelyn ollessa minimoitu. Oikein käytettynä menetelmä on myös reagenssikulutukseltaan ja täten ympäristövaikutuksiltaan manuaalista työskentelyä tehokkaampi ja parempi vaihtoehto.⁵⁶



A) Happamoittaminen



B) Ultraviolettivalohajotus



Kuva 16. Virtausinjektioanalyysointilaitteiston kaaviokuva, muokattu. Vapaa ja WAD-syanidi vapautetaan happamilla olosuhteilla ja vahvat metallisyanidikompleksit UV-säteilyllä.⁵⁷

2.3.3.1 Menetelmä

SFS-EN ISO 14403:1 standardin mukaiset veden kokonaissyänidin ja vapaan syanidin pitoisuudet voidaan määrittää virtausinjektioanalyysointilaitteistolla. Natriumhydroksidilla pH-arvoon >12 kestävä näyte joko suodatetaan tai dekantoidaan yli 0,1 mm kiinteiden partikkelien poistamiseksi. Mahdollisia muita epäpuhtauksia tai häiriötekijöitä, kuten

hapettavia yhdisteitä, sulfidia, sulfiittia, nitriittiä, karbonyyliyhdisteitä tai ylimäärää tiosyanaattia, epäiltäessä suoritetaan kulloisellekin epäilylle häiriötekijälle ominainen poistotoimenpide standardin määräämällä tavalla.¹⁸

Kokonaissyänidin analyysissä komplekseihin sitoutunut syanidi vapautetaan sekä happaman ympäristön, eli ajoliuoksena toimivan puskuriliuos pH 3,8 avulla, että UV- säteilyttämällä linjastoon kuuluvassa, UV- lampulla varustetussa reaktorissa. Hajoamista edesautetaan nostamalla lämpötila 85 °C:seen. Menetelmän mukainen vapaa syanidi voidaan määrittää samalla linjastolla UV-lamppu sammuttamalla.¹⁸

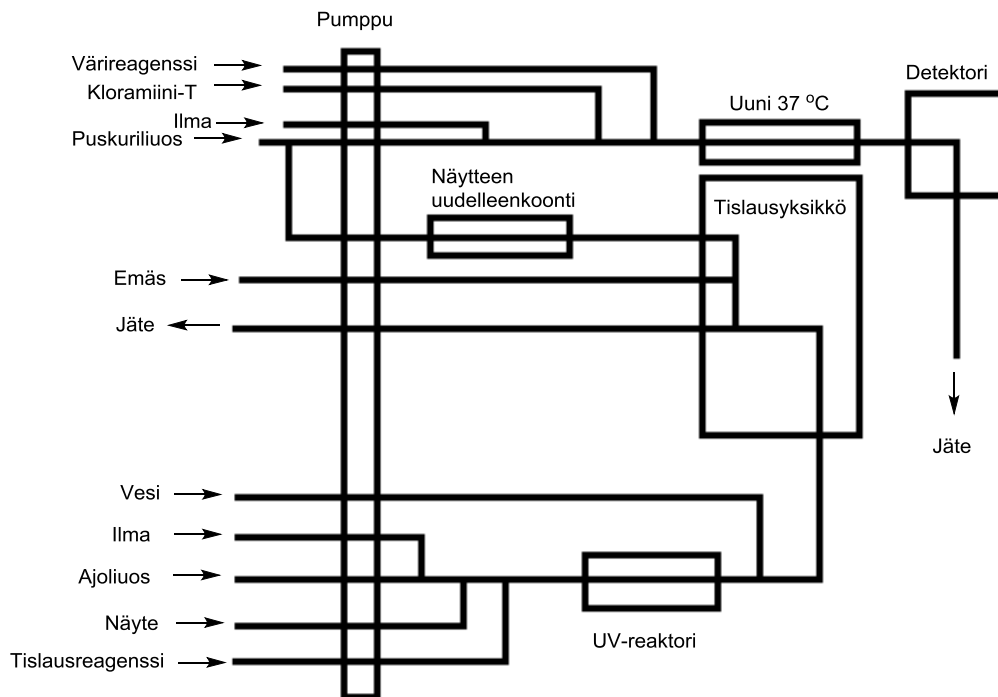
Syanidia analysoitaessa käytetään yksinkertaisesta virtausinjektioanalyysistä poiketen kaasun diffuusion perustuvaa menetelmää. Kaasudiffuusiomodulissa määritettävä syanidi kiehutetaan 30-40 °C lämpötilassa ja absorboidaan vain kaasuja lävitseen päästävän, huokoisen ja hydrofobisen kalvon läpi natriumhydroksidiliuokseen. Näytevirtaan ei siis suoraan injektoida värjäysreagensseja, vaan ne tuodaan kiertoan vasta syanidin diffundoitua puhtaaseen ja täten häiriötekijöistä vapaampaan emäsluokseen.¹⁸

Menetelmän detektorina voidaan käyttää joko fotometrasta tai amperometrasta detektoria. Fotometrasta detektointia varten suoritettava värjäys tapahtuu reagoittamalla analysoitava vetysyanidi ensin kloramiini-T:n kanssa syanokloridiksi ja lisäämällä tähän pyridiiniä glutakondialdehydin muodostamiseksi. Barbituurihapon kanssa reagoidessaan glutakondialdehydi muodostaa punaisen väriaineen, joka ohjataan detektorille. Fotometrisella detektorilla saavutettu menetelmän määrittäysraja on noin 3 ug/l, vaihtoehtoisella amperometrisella detektorilla voidaan saavuttaa jopa 0,5 ug/l määrittäysraja.^{7,18}

2.3.6 Jatkuvirtausanalysointimenetelmä CFA

Jatkuvan virtauksen analyysimenetelmässä CFA (Constant Flow Analysis) näyte injektoidaan virtausinjektioanalyysin tapaan jatkuvasti virtaavaan ajoliuokseen, johon voidaan ajon aikana ohjata kulloinkin tarpeellisia reagenssivirtoja. Merkittävin ero virtausinjektioanalyysiin FIA on näytteen ja reagenssien dispersion toteutus linjastoon syötettävien ilmakuplien avulla, jotka myös erottavat näytteet toisistaan. Kuten FIA, myös kuvan 17 havainnollistama

jatkuvavirtausanalyysointilaitteisto on täysin automatisoitu ja suljettu systeemi pyrkien karsimaan reaktioseoksen ulkopuoliset häiriötekijät minimiin.^{18,55}



Kuva 17. Jatkuvavirtausanalyysointilaitteen kaavakuva (muokattu), syanidinin vuokaavio^{58,59}

Kuten virtausinjektioanalyysointilaitteistossa, myös jatkuvavirtausanalyysointilaitteistossa syanidinin yhdisteet hajotetaan happaman ympäristön (pH = 3,8) ja UV-säteilyn avulla. Vetycyanidi erotellaan näytematriisista joko tislamalla tai kaasudiffuusion avulla ja absorboidaan emäksiseen puskuriliuokseen. Menetelmän mukainen vapaa eli siis helposti vapautuva syanidi voidaan analysoida ultraviolettilaivo sammuttamalla. Liuoksen sisältämän syanidinin konsentraatio mitataan joko fotometrisellä tai amperometrisellä detektorilla. Amperometrisen detektorin tapauksessa työelektrodina toimii hopeaelektrodi ja vertailuelektrodina hopea/hopeakloridi. Menetelmällä saavutettavat määrittämissrajat ovat fotometrisellä detektoinnilla noin 10 µg/l ja amperometrisellä noin 3 µg/l luokissa laitteistosta ja validoinnista riippuen.¹⁸

2.3.7 Ioniselektiivinen elektrodi ISE

Ioniselektiivinen elektrodi on yhdenlaisiin ioneihin reagoiva sähkökemiallinen sensori, joka muuntaa ionien kemiallisen aktiivisuuden sähköiseksi potentiaaliksi. Mittauslaitteistona ioniselektiivisen elektrodin sähköparina toimii potentiaaliltaan vakio vertailuelektrodi. Näiden elektrodien välinen jännite mittaamalla voidaan päätellä mitattavassa liuoksessa vallitseva, ioniselektiivisen elektrodin potentiaaliin vaikuttava ionikonsentraatio. Yksinkertaisena ja helppona toteuttaa ioniselektiiviseen elektrodiin perustuva määrittäminen soveltuu hyvin kenttämittauksiin.⁶⁰

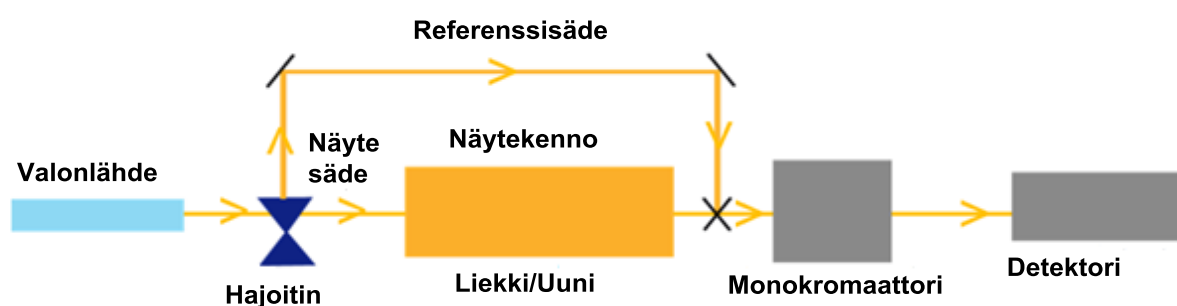
2.3.5.1 Menetelmä & häiriötekijät

Syanidin potentiometrinen määrittäminen toteutetaan käyttämällä syanidi-ioneille selektiivistä kiinteäkalvoelektrodia vertailuelektrodin sähköparina. Määrittämisessä käytetään joko syanidille kalibroituja ISE- mittaria tai laajennetun millivolttiasteikon sisältävää pH-mittaria. Näytteeseen lisätään tarkasteltavasta ionista riippuvaista ionivahvuuden säätäjäluiosta ISA määrittämisjärjestelmän kvantitatiivisuuden varmentamiseksi. ISA valitaan niin, ettei se osallistu reagenssien tai elektrodien reaktioihin. Kokonaissyänidin määrittämisessä näyte on esikäsiteltävä tislamalla näyteliuos happamissa olosuhteissa komplekseihin sitoutuneen syanidin vapauttamiseksi ja absorboitava natriumhydroksidiliuokseen. Menetelmän mukaisen vapaan syanidin määrittämisessä näytettä ei tislata.⁶⁰

Menetelmä on altis virheille ja sisältää paitsi monia häiriötekijöitä myös käytön rajoitteita. Alle 50 ug/l tulosten vääristymismahdollisuus on suuri ja yli 30 mg/l pitoisuuksien näytteitä mitattaessa ISE- sensorin hopeayhdisteet alkavat liukenemaan. Lisäksi elektrodi voi vaurioitua tai häiriintyä joidenkin aineiden vaikutuksesta, kuten rikkihapon H_2SO_4 sekä kloorin, bromin sekä rikin ionien vaikutuksesta. Vapaata syanidia mitattaessa myös syanidin metallikompleksit voivat häiritä määrittäystä.⁶⁰

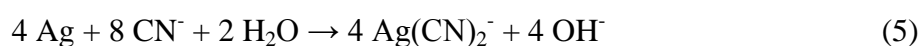
2.3.8 Atomiabsorptiospektrofotometria AAS

Atomiabsorptiospektrofotometria on näytteen sisältämien alkuaineiden kvantitatiiviseen määrittämiseen soveltuva analyysimenetelmä. Laitteeseen, jota havainnollistetaan kuvassa 18, syötetty näytevirta saatetaan atomimuotoon esimerkiksi liekki-, grafiittiuuni- tai kylmähöyrytekniikalla hieman analysoitavasta näytteestä riippuen, minkä jälkeen höyrystyneeseen näytteeseen suunnataan valoa tutkittavan aineen absorboimalla aallonpituudella. Vertaamalla absorbanssia tunnetun pitoisuuden vastaavaan voidaan määrittää näytteen alkuainepitoisuus.¹⁵



Kuva 18. Kaksisäde atomiabsorptiospektrofotometrin kaavakuva, muokattu⁶¹

Syanidin pitoisuus on mahdollista määrittää atomiabsorptiospektrofotometrisesti epäsuoran menetelmän avulla. Tällöin ei määritetä syanidin pitoisuutta, vaan syanidin kanssa reagoivan metallin, kuten erittäin spesifisti reagoivan hopean, määrä. Tällöin reaktioyhtälön



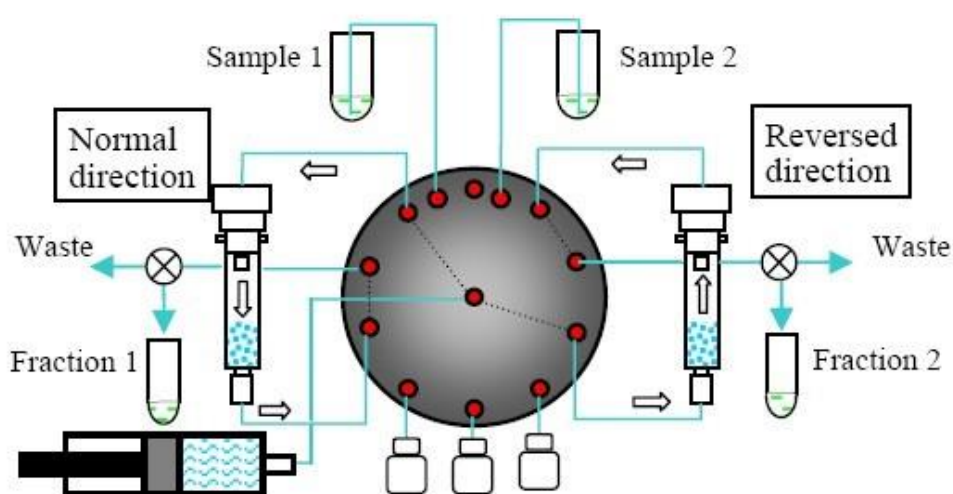
mukaisesti syntyneen hopeasyanidin määrittämisestä on laskettavissa näytteen sisältäneen syanidin pitoisuus. Tällöin näyte on esikäsiteltävä UV-säteilyllä ja lämmittämällä syanidin hopeakomplekseja stabiilimpien metallikompleksien hajottamiseksi, ja ohjattava hopeamembraanille hopeasyanidin muodostamiseksi. Vastaavasti menetelmän mukaista vapaata syanidia määritettäessä ultraviolettisäteilytys jätetään pois metallikompleksien hajoamisen ehkäisemiseksi.²⁰

AAS- menetelmällä on mahdollista päästä hopean osalta hyvin alhaisiin määrittämissärajoihin, jopa 10 ug Ag/l. Tämä heijastuu luonnollisesti syanidin vastaaviin antaen määrittämissärajaksi noin 3-3,5 ug CN/l. Huomionarvoista on tosin virheen mahdollisuus verrattain runsaan esikäsitteilyn vuoksi.²⁰

2.3.9 Diskreettialyysaattori

Diskreetillä analyysaattorilla tarkoitetaan täydellisesti automatisoitua spektrofotometriä. Laite kykenee tällöin ajo-ohjelmansa mukaisesti siirtämään näytteen ja reagenssit kyvetiin, sekoittamaan ne ja mittaamaan analyytin pitoisuuden spektrofotometrisesti. Menetelmä on nopea, toistovarma ja taloudellinen näyte- ja reagenssimäärien vähäisyyden vuoksi, mutta edellyttää kokonaissanidin määrittämiseksi edelleen esikäsittelyn tislamalla kompleksisten syanidiyhdisteiden hajottamiseksi. Lisäksi menetelmä on altis häiriötekijöille, kuten rikin yhdisteille, aldehydeille, nitriiteille, nitraateille sekä erilaisille hapettimille, kuten kloorille, tiosyanaatille ja tiosulfaatille. Vapaan syanidin määrittämisessä diskreetti analyysaattori ei kuitenkaan vaadi näytteen esikäsittelyä. Kyseessä on vajavaisuuksistaan huolimatta tehokas menetelmä noin 10 ug CN/l määrittämissä etenkin puhtaiden näytematriisien syanidianalytiikassa.^{62,63}

Itse laitteisto on huomattavan samankaltainen virtausinjektioanalyysaattorin FIA ja jatkuvavirtaus- analyysaattorin CFA kanssa. Kuten käy ilmi kuvasta 19, on diskreettialyysaattorin merkittävin eroavaisuus edellä mainituista laitteistoista reagenssien annostelussa. Siinä missä jatkuvavirtauslaitteistot syöttävät näytteen reagenssivirtaukseen, diskreettialyysaattori sekoittaa kunkin reagenssin menetelmän mukaisesti näyteputkeen. Vähäisemmän reagenssikulutuksen hintana on tällöin detektointiin asti kulkeutuvat, menetelmän määrittämissä nostavat matriisin epäpuhtaudet.⁶²⁻⁶⁴



Kuva 19. Diskreettialyysaattorin kaavakuva⁶⁴

3 Käytännön osuus

Työn käytännön osuuden tavoitteena oli SGS Finland Oy:n toimeksiannosta selvittää jatkuvavirta-analysointimenetelmien soveltuvuutta vapaan ja WAD- syanidin määrittämisessä jäte-, talous- ja luonnonvesimatriiseista. Työn avulla pyritään luomaan luotettava malli vapaan ja WAD- syanidin määrittämiseen laskennallisesti, sekä luomaan selvyyttä käytettyihin analyysien kaupananimikkeisiin.

Määrittämiseen käytettiin SKALAR San++ Constant Flow Analyzer- laitteistoa. Kokonaissyänidin menetelmä perustuu aiemmin läpikäydyn mukaisesti liuenneen syanidin, syanidin suolojen ja sen kompleksien hajottamiseen happamalla ympäristöllä sekä ultraviolettisäteilyllä vetysyanidiksi tai syanidi-ioniksi, ja syanidin vapauttamiseen näytematriisista tislamalla. Natriumhydroksidiliuokseen johdettu vetysyanidi värjätään kloramiini-T:n, pyridiinin ja barbituurihapon avulla punertavaksi kompleksiksi, joka on spektrofotometrisesti määritettävissä aallonpituudella 600 nm. Helposti vapautuvan syanidin menetelmässä vahvat ferro- ja ferrisyänidit jätetään määrittämättä UV-säteilytys pois kytkemällä ja saostamalla ne tislauksesta sinkkisulfaattiliuoksen avulla.¹⁸

Määrittämisen suorittamiseksi tehtiin laitteiston käyttöönotto tarkastus sekä kokonais- ja helposti vapautuvan syanidin menetelmien validointi ja akkreditointi marraskuun 2017 ja huhtikuun 2018 välisenä aikana.

3.1 Näytematriisit

3.1.1 Jäte- ja luonnonvesi

Jäte- ja luonnonvesien matriisin ominaiset häiriötekijät riippuvat täysin näytteenottoaikasta ja tähän vaikuttavista ympäristötekijöistä. Tyypillisimpinä esimerkkeinä voidaan käsitellä hapettavia tekijöitä, sulfidin, nitriitin ja karbonyyliyhdisteiden aiheuttamia häiriöitä sekä värjäävien tai sakeiden liuosten muodostamia mahdollisia häiriötekijöitä.^{18,46,47}

Hapettavien tekijöiden kuten vapaan kloorin aiheuttamia häiriöitä epäiltäessä on näytteen analysointi suoritettava mahdollisimman nopeasti näytteenoton jälkeen. Hapettimien testaamiseksi voidaan myös pisara näytettä pudottaa kaliumjodidi-paperille, jolloin mahdollisesti muodostuva sininen väri kertoo esikäsittelyn tarpeellisuudesta. Tällöin näytteeseen lisätään natriumtiosulfaattia muutama kide kerrallaan näytteen väri lisäysten välissä tarkistaen. Kiteiden lisääminen voidaan lopettaa värinmuodostuksen loppuessa, ja näytteeseen lisätään 0,6 g askorbiinihappoa jokaista 1000 millilitraa näytettä kohti. Näyte on kuitenkin analysoitava 24 tunnin sisällä haponlisäyksestä happamuuden nousun aiheuttaman syanidihävikin välttämiseksi.^{1,3,18}

Sulfidi aiheuttaa häiriöitä vasta verrattain korkeissa pitoisuuksissa (>100 mg/l), mutta häiritsee etenkin värinmuodostukseen perustuvia menetelmiä voimakkaasti. Mikäli lyijyasetaattipaperille pudotettu näytepisara tummentaa paperin, on sulfidipitoisuus tarpeeksi korkea häiritäkseen määrittystä. Tällöin näytteeseen lisätään lyijykarbonaattia sulfidien saostamiseksi lyijysulfideina. Lyijykarbonaatin lisääminen voidaan lopettaa, kun lyijyasetaattipaperi ei enää osoita tummumista. Saostuma erotetaan näytteestä suodattamalla.^{1,3,18}

Nitriitti voi häiritä määrittystä, mikäli sen pitoisuus ylittää 5 mg/l. Korkeaa nitriittipitoisuutta epäiltäessä lisätään tislattavaan puskuriliuokseen pH3,8 sulfamiinihappoa H_3NSO_3 .^{1,3,18}

Karbonyyliyhdisteillä tarkoitetaan näytematriisista mahdollisesti löytyviä aldehydi- ja/tai ketoniyhdisteitä, jotka menetelmän asettamissa reaktio-olosuhteissa voivat nukleofiilisen addition kautta sitoa syanidia. Tätä voidaan inhiboida lisäämällä näytteeseen etyleenidiamiinia $C_2H_8N_2$. Osa aldehydeistä voi myös katalysoida syanidin reaktiota

nitriitiksi. Tällöin aldehydit voidaan poistaa näytteestä lisäämällä hopeanitraattia AgNO_3 , mutta tällöin on huomioitava myös lisäyksen vaikutus näytteen sisältämän helposti vapautuvan ja kokonaissyänidin suhteeseen.^{1,3,18}

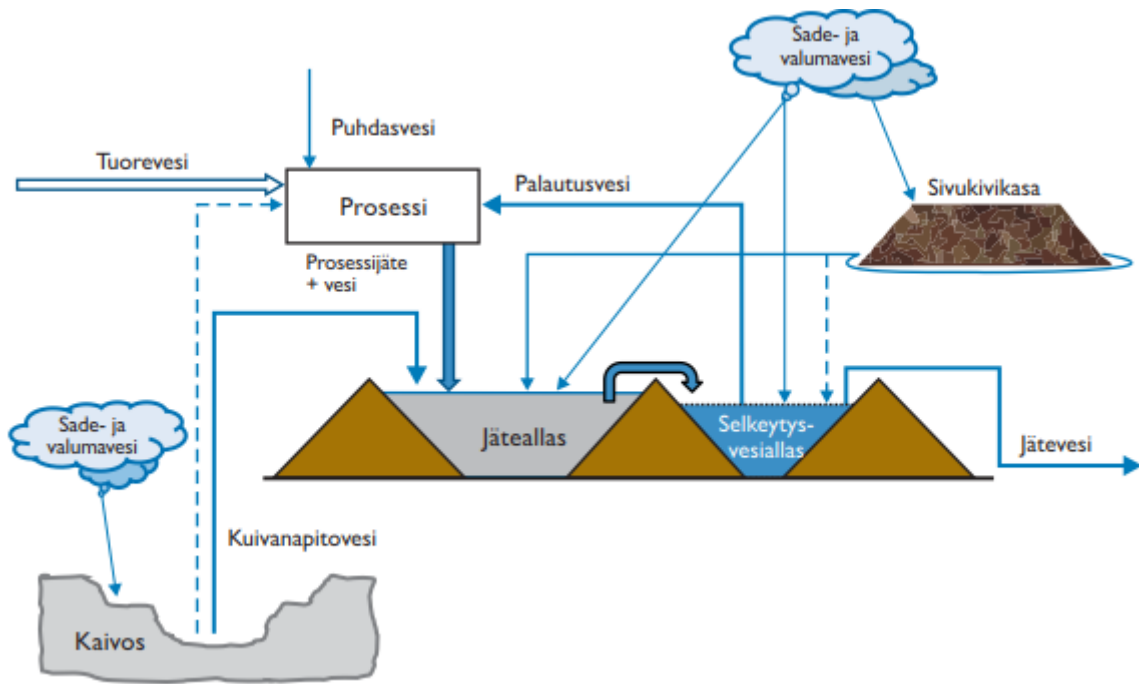
Jatkuvavirta-analysoattorien häiriötekijäksi voi osoittautua myös linjaston tukkeutuminen. Linjaston sisäisiä kiteytymiä voi syntyä joko näytematriisin sisältämien pienpartikkelien kasautumisesta tai suolan kiteytymisestä tislaukskäämeihin. Mikäli näytteen uskotaan sisältävän yli 10 g/l suolapitoisuuksia, on suositeltavaa suorittaa laimennus linjaston tukkeutumisen välttämiseksi. Halkaisijaltaan yli 0,1 μm pienpartikkelit on mahdollista poistaa suodattamalla näyte ennen ajoa.^{1,3,18}

3.1.2 Pätevyyskoeäytteet

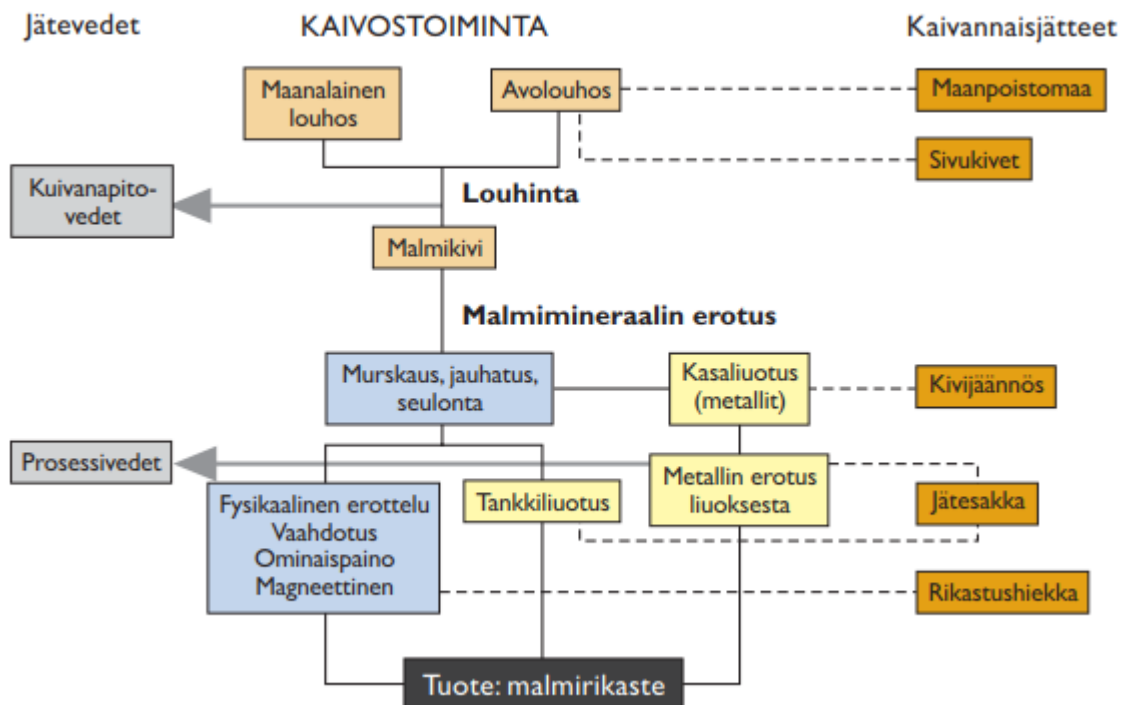
Pätevyyskokeet ovat ympäristöalan laboratoriopalveluja tarjoaville yrityksille suunnattuja testejä, joilla voidaan tarkkailla laboratorioiden tulosten oikeellisuutta ja keskinäistä vertautuvuutta. Suomessa pätevyyskokeita vesimatriisien, esimerkiksi luonnonvesi- ja liukoisuustestimatriisien, syänidipitoisuudelle järjestää Suomen ympäristökeskus SYKE. Kyseessä on tuntemattomia häiriötekijöitä sisältävä tai sisältämätön näyte, joka käsitellään kuin mikä tahansa laboratoriossa testattava näyte ja raportoidaan pätevyyskokeen järjestäjälle.

3.1.3 Kaivosten prosessivedet

Kaivosten kuivanapito- ja prosessivedet käsittävät kuvien 20 ja 21 osoittamalla tavalla niin itse kaivoskuiluista löytyvän ja sinne valuvan veden, prosessiin sisään tuotavat puhtas- ja tuorevedet, jäte-, selkeytys- ja neutralointialtaiden tai -varastojen vedet kuin myös ulos prosessista pumpattavat jätevedet. Prosessiin otettavat vedet käyvät läpi kaivoksen tarpeellisiksi katsomat puhdistusprosessit ollen täten ulkopuolisen analytiikan kannalta mitäänsanomattomampia, mutta ympäristöön vaikuttavat poistovedet puolestaan edellyttävät Suomen ympäristönsuojelu- ja kaivostoimintalain mukaista ulkopuolisen ja akkreditoitun toimijan vahvistamaa tarkkailua.^{13,48}



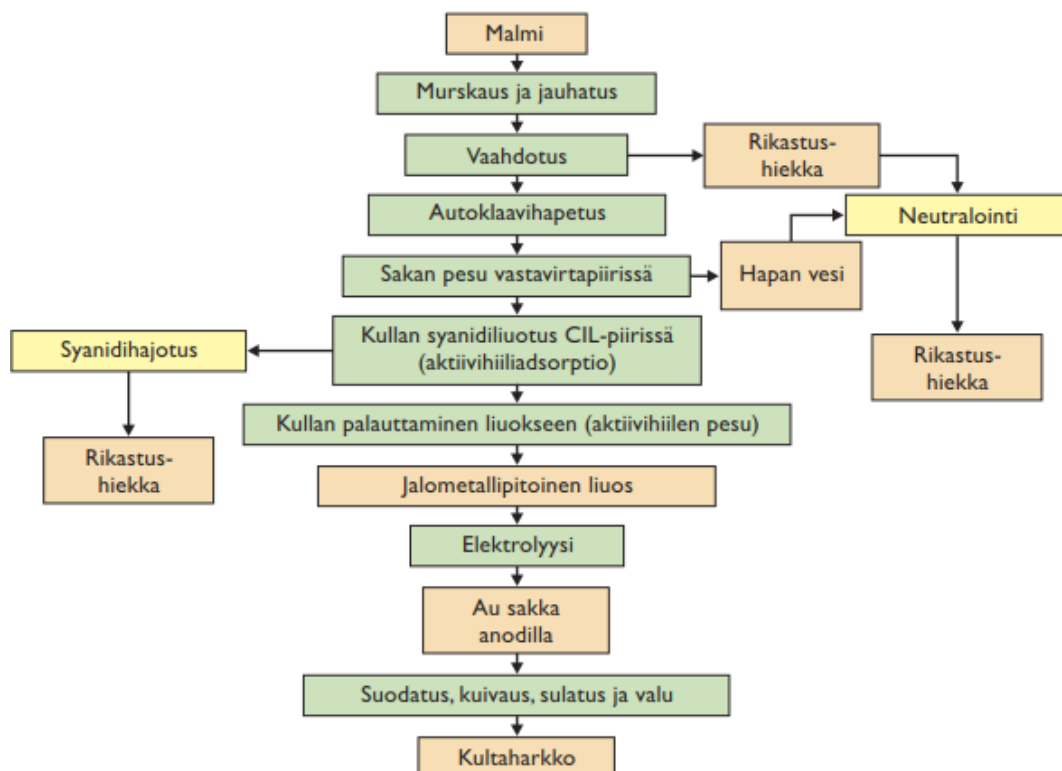
Kuva 20. Esimerkki kaivoksen perinteisestä vesikaaviosta.¹³



Kuva 21. Kaivostoiminnan yleisprosessien kaaviokuva¹³

Kuivanapitovesillä tarkoitetaan pääasiassa kaivoskuiluihin maanpinnalta valunutta tai pohjavesistä seinämien läpi tihkunutta vettä. Tätä vesifraktiota voidaan hyödyntää metallimalmin murskauksen yhteydessä liuotinvetenä malmin saattamiseksi helpommin käsiteltävään lietemäiseen muotoon. Myös jäädytysvetenä käyttäminen on mahdollista, mikäli käytetty prosessi sellaista edellyttää. Pääasiassa kaivostunneleista pumpattu vesi ohjataan kuitenkin jätealtauksiin niihin mahdollisesti liuenneen malminsaakan erottamiseksi ja malminerotteluprosessin läpikäyneiden prosessivesien neutraloimiseksi.¹³

Prosessivedet sisältävät niin vaahdotus-, liuotus-, pesu-, suodatus- sekä elektrokemiallisen erottelun läpikäyviä vesiä. Esimerkiksi aktiivihiihliuuton läpikäyvä CIL-piirin emäksinen jätevesi voi teoriassa sisältää uuteen kiertoon siirtymätöntä syanidia huomattavia määriä, ja vastavirtapiirissä tapahtuva malminsaakan pesu puolestaan voi tuottaa voimakkaan hapanta jätevettä. Johtuen tästä kemiallisen ympäristön voimakkaasta vaihtelusta malminerotteluprosessin vaiheesta riippuen on näitä poistovesiä tarkkailtava erillisinä virtoina ennen yleiseen jätealtaukseseen pumppaamista. Oleellista on kuitenkin huomata, että varsinaisia tuntemattomia häiriötekijöitä ei näistä näytematriiseista löydy. Kuva 22 havainnollistaa kultamalmin käsittelystä syntyviä prosessivesivirtoja.¹³



Kuva 22. Kultamalmin käsittely Kittilän kaivoksella¹³

3.2 Laitteisto

Määrittelyksissä käytettiin SKALAR San++ CFA- laitteistoa. Laitevalmistajan ilmoittama suorituskky varmennettiin niin laitevalmistajan edustajien kuin laboratoriossa suoritettun validoinnin yhteydessä. Validoinnin yhteydessä menetelmät myös sovitettiin laboratorion asettamien rajoitusten ja tehokkuusvaatimusten puitteissa toimiviksi. Laitteiston detektorina käytettiin fotometristä detektoria.

3.2.1 Käytetyt reagenssit

Tunnetun pitoisuuden syanidiliuosten valmistamiseen käytetyt reagenssit:

Kaliumsyaniidi: VWR Chemicals, CAS 151-50-8, purity >98,0 %

Product 26802.234, Batch 14B070905

$K_2[Zn(CN)_4]$: Merck, Certipur^R Cyanide standard solution 1000 mg CN/l in H₂O

Traceable to SRM from NIST

$K_4[Fe(CN)_6]$: Merck, EMSURE^R, CAS 13746-66-2, purity >99,0 %

ACS, Reag. Ph Eur

Ajoreagensseina käytettiin laitteistovalmistajan menetelmässään ilmoittamia ja standardin ISO 14403:2 mukaisesti valmistettuja reagensseja. Ajoreagenssien valmistuksessa käytettiin:

Natriumhydroksidi NaOH

Sitruunahappo C₆H₈O₇·H₂O

Suolahappo 1M HCl

Kaliumvetyftalaatti C₈H₅KO₄

Brij 35 (30 %) Laitevalmistajan toimittama valmis liuos

Kloramiini-T	$C_7H_7CINNaO_2S \cdot 3H_2O$
1,3-Dimetyylibarbituurihappo	$C_6H_8O_3N_2$
4-pyridiini karboksyylihappo	$C_6H_5NO_2$ (=iksonikotiinihappo)
Sinkkisulfaatti	$ZnSO_4 \cdot H_2O$

3.3 Suoritetut mittaukset

Menetelmien soveltuvuutta tarkasteltiin valmistamalla tunnetun pitoisuuden standardiliuokset syanidin eri vahvuisista suoloista ja komplekseista kaliumsyanidista KCN, kalium sinkkisyanidista $K_2[Zn(CN)_4]$ ja kalium heksasyanoferraattista $K_4[Fe(CN)_6]$. Näitä standardiliuoksia sekoitettiin keskenään ja laimennettiin milli-Q-, talous- ja luonnonvesimatriiseihin kokonaissyanidin pitoisuuteen 100 µg CN/l matriisin vaikutuksen tarkastelemiseksi ja/tai poissulkemiseksi. Lisäksi tarkasteltiin ympäristön happamuuden avulla tapahtuvaa syanidipitoisuuden muutosta laskennallisten tulosten luotettavuuden arvioimiseksi mittaamalla pH-arvoihin 4,5 ja 6,0 säädettyjen standardi- ja näyteliuosten kokonais- ja helposti vapautuvan syanidin pitoisuutta.

Standardiliuos 100 µg CN/l valmistettiin sekoittamalla eri komplekseista valmistettujen syanidistandardien 1000 mg CN/l kantaliuosten laimennoksia suhteessa 50:30:20 (kalium heksasyanoferraatti $K_4[Fe(CN)_6]$: kalium sinkkisyanidi $K_2[Zn(CN)_4]$: kaliumsyanidi KCN) kulloiseenkin näytematriisiin. Hypoteettisesti 100 µg CN/l spiikattujen standardiliuosten tulisi antaa alla esitetyn taulukon 7 esittämät tulokset matriisista riippumatta.

Taulukko 7. Syanidistandardi 100 µg CN/l teoreettiset tulokset

	Käsittelemätön	pH 6,0	pH 4,5
Kokonaissyanidi	100	80	50
Helposti vapautuva syanidi	50	30	0

Verrokkikomplekseiksi ja -suolaksi valikoituivat kaliumsyaniidi KCN, kaliumsinkkisyanidi $K_2[Zn(CN)_4]$ ja kaliumheksasyanoferraatti $K_4[Fe(CN)_6]$ selkeän erottuvuuden ja luokittelueron vuoksi. Rautakompleksit ovat selkein esimerkki sekä luonnossa että teollisen mittakaavan prosesseissa toistuvasti esiintyvistä voimakkaasti sitoutuneesta syanidikompleksista. Sinkkisyanidi puolestaan edustaa hyvin heikoissa hapoissa liukenevia syanidikomplekseja liukoisuuden ekvivalenttipisteen ollessa happamuuden suhteen noin arvossa $pH = 4,9$ taulukossa 1 esitetyn pysyvyysvakion mukaisesti laskettuna, ja kaliumsyaniidi edustaa kattavasti vapaata syanidia välittömästi emäksiseen veteen liukenevana suolana. Yhdenkään valitun kompleksien ei lisäksi ole kirjallisuuden mukaan^{18,46,47} havaittu aiheuttavan häiriötekijöitä itsestään, joten mahdolliset virheet määrittelyissä johtuvat siis puhtaasti kulloinkin tarkastellusta matriisista.

Happamuudensäätö toteutettiin valmistamalla puskuriliuokset seuraavasti:

1) Asetaattipuskuriliuos $pH = 4,5 \pm 0,1$

Liutetaan 410 g natriumasetaatin trihydraattia $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ noin 500 ml RO-vettä. Lisätään noin 400 ml väkevää etikkahappoa CH_3COOH ja tarkistetaan pH. Lisätään etikkahappoa tipoitain kunnes saavutetaan $pH 4,5 (\pm 0,1)$ ja laimennetaan litran tilavuuteen.

2) Puskuriliuos $pH 6,0 \pm 0,1$

Liutetaan 2,5 g NaOH noin 500 ml milli-Q vettä yhden litran mittapullossa. Lisätään 25 g natrium vetyftalaattia ja 10 ml etikkahappoa CH_3COOH , liutetaan ja täytetään noin 900 ml:aan milli-Q vedellä. Säädetään $pH 6,0 (\pm 0,1)$ joko 1M HCl tai 1M NaOH-liuoksella.

Happamuussäädetyt näytteet valmistettiin mittaamalla 100 ml mittapulloon 20 ml 100 μg CN/l standardia tai näytettä ja täyttämällä puskuriliuoksella merkkiin. Happamuuden varmistettiin pysyvän puskuriliuokselle määritetyllä alueella ja näytteiden annettiin seistä vetokaapissa avoimissa astioissa 24 tuntia asetetulle ympäristölle alttiin syanidin hajottamiseksi ja haihduttamiseksi. Seisotettuja näytteitä ei kestäväyty ennen mittausta natriumhydroksidia lisäämällä, sillä puskuriliuoksen emäksiseksi tekemisen katsottiin

vaikuttavan liikaa aikaansaadun 5-kertaisen laimennoksen luotettavuuteen kuitenkin merkittävää lisäinformaatiota tuottamatta.

Lisäksi laboratorion toimesta pyydettiin kaivostoimintayritykseltä vertailunäytteitä. Saatujen sakeutusaltaan RIMMI- ja syanidiliuotuksen CIL- näytteiden tuoreena määritettyjen kokonais- ja helposti vapautuvan syanidin pitoisuuksien varmistettiin olevan yrityksen tulosten kanssa yhteneväisiä ja täten luotettavia tarkastelukohteita. Nämä näytteet käsiteltiin standardien rinnalla happamuutta puskuriliuosten $\text{pH} = 4,5$ ja $\text{pH} = 6,0$ avulla säädellen happamuusparametrin vaikutuksen tarkastelemiseksi.

3.4 Tulosten tarkastelu

Työn ensimmäisessä vaiheessa määritettiin kokonais- ja helposti vapautuvan syanidin pitoisuus puhtaan matriisin eli 0,01 M NaOH- liuokseen valmistetuille standardeille sekä kaivostoimintayrityksen näytteille. Näiden käsittelemättömien standardien tulosten osoitettua noudattavan taulukossa 6 esitettyjä teoreettisia arvoja ja kaivostoimintayrityksen ilmoitettua tulosten samankaltaisuudesta laitteistolle hyväksytyin virheen puitteissa suoritettiin varsinaiset mittaukset seuraavasta päivästä alkaen talous- ja luonnonvesimatriiseihin laimennetuille standardeille sekä kaivostoimintayrityksen näytteille. Samalla mitattiin myös happamuudeltaan säädetyt talous- ja luonnonvesimatriisien standardit ja kaivostoimintayrityksen näytteet. Mittausten tuloksista karsittiin kuvaajakäyrän perusteella virheelliset tulokset ja kalibrointisuoran ylittäneet pitoisuudet varmennettiin laimentamalla mittausalueelle. Taulukoissa 8 ja 9 esitetään kootusti standardiliuosten kaikkien mittauspäivien tulokset yhdistämällä määritetty keskiarvo keskihajontoineen ja liitteessä [11] on esillä esimerkki mittaustapahtuman käyrästä.

Taulukko 8. Tunnetun pitoisuuden standardien kokonaissyanidin tulokset

(n = 48, liitteet [1]-[5]).

Matriisi	Teoreettinen tulos (µg CN/l)	Kokeellinen tulos (µg CN/l)	Keskihajonta
Talousvesi, käsittelemätön	100	90	2,10
Talousvesi, pH 6,0	80	43	2,00
Talousvesi, pH 4,5	50	36	4,16
Luonnonvesi, käsittelemätön	100	97	0,27
Luonnonvesi, pH 6,0	80	58	2,34
Luonnonvesi, pH 4,5	50	55	5,27

Taulukko 9. Tunnetun pitoisuuden standardien helposti vapautuvan syanidin tulokset

(n = 32, liitteet [6]-[10]).

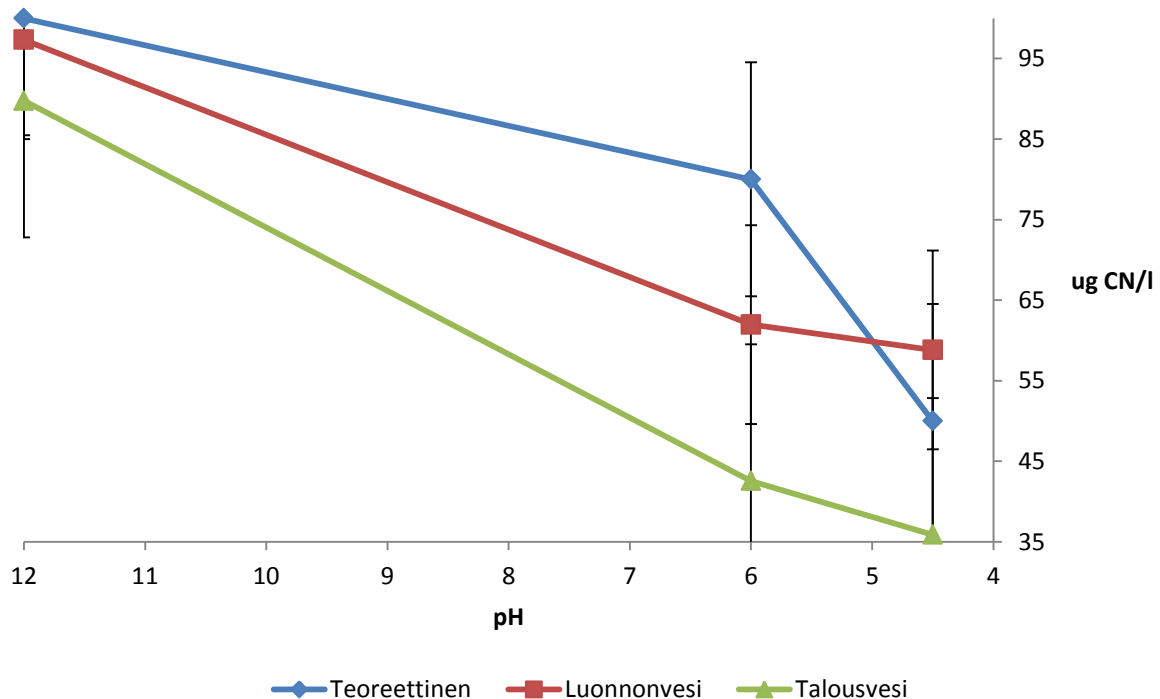
Matriisi	Teoreettinen tulos (µg CN/l)	Kokeellinen tulos (µg CN/l)	Keskihajonta
Talousvesi, käsittelemätön	50	54	3,14
Talousvesi, pH 6,0	30	3,4	1,80
Talousvesi, pH 4,5	0	8,5	2,12
Luonnonvesi, käsittelemätön	50	53	1,16
Luonnonvesi, pH 6,0	30	9,5	4,24
Luonnonvesi, pH 4,5	0	8,0	1,37

Talousveden muodostamassa matriisissa havaittiin päivästä riippumatonta kokonaissyanidin tulosten heikkenemistä. Mahdolliseksi virheen aiheuttajaksi epäiltiin matriisin luontiin käytetyn vesijohtoveden kovuutta, eli syynä olisi ollut syanidin kulkeutuminen veden sisältämien hivenaineiden mukana tislauslaitteistosta virheellisesti jätelinjastoon. Tämä ei kuitenkaan alueellisen vedenjakelun laaturaportin mukaan ole todennäköistä veden kovuuden ollessa 3,3 °dH:n luokkaa.⁶⁵ Toinen vaihtoehto havaitulle syanidihävikille on jostain syystä vain talousveden matriisissa ilmenevä vapaan syanidin osittainen haihtuminen. Tämäkään ei

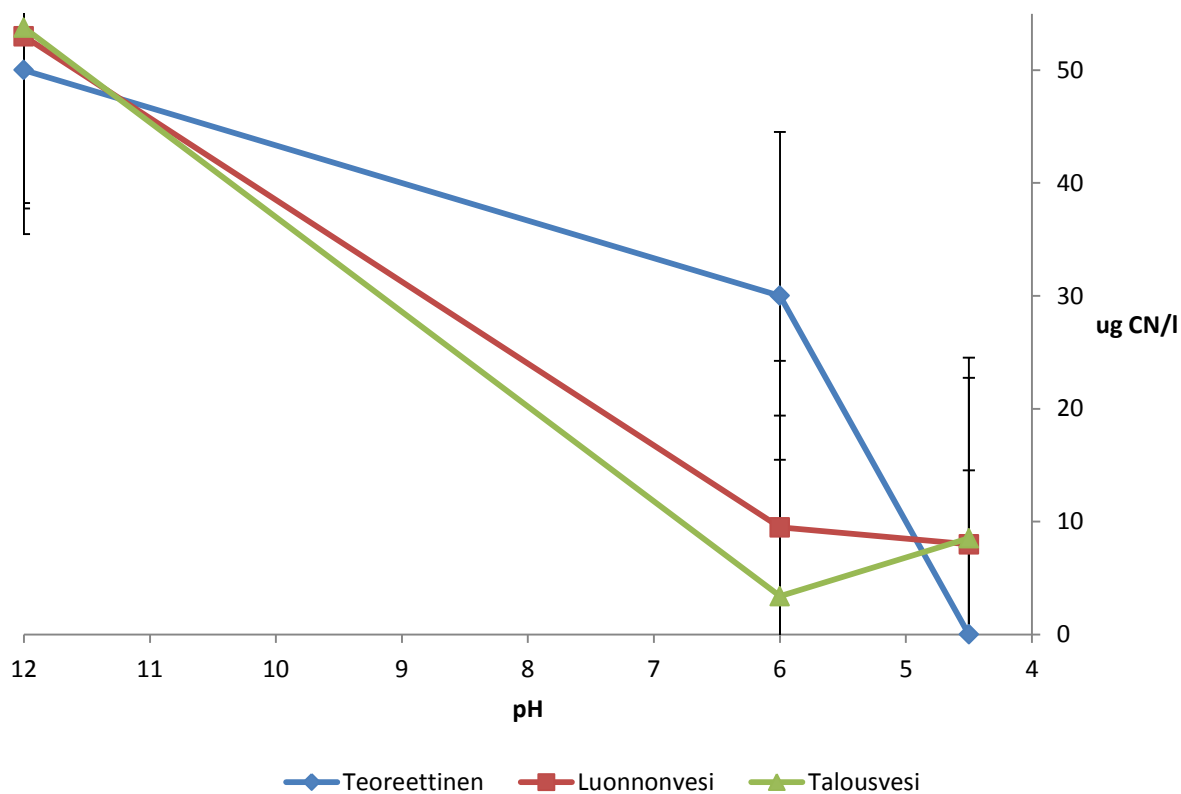
kuitenkaan selittäisi happamien mittauspisteiden pH = 6,0 ja pH = 4,5 alle 50 µg CN/l tuloksia, sillä rautakompleksien pitoisuuden pitäisi pysyä puskuriliuoskäsittelystä huolimatta alarajana. Lopulta päädyttiin vedenjakelun laaturaportin pohjalta oletamaan vaikutuksen juontuvan syanidin rautayhdisteiden reagoimisesta tiosyanaatiksi veden sisältämän sulfaattipitoisuuden vaikutuksesta.⁶⁵

Huomionarvoista on myös määrittämissä aiheuttama virheellisyys helposti vapautuvan syanidin määrittämissä lähestyttäessä pitoisuutta 5 µg CN/l. Käytetyille laitteistolle varmistettiin validoinnissa määrittämissä 1 µg CN/l, ja johtuen puskuriliuosten tuottamasta 5-kertaisesta laimennoksesta useat pienen pitoisuuden tuloksista alittivat tämän rajan. Asia ratkaistiin mittaamalla koesarjat puskuriliuoskella vain 2-kertaiseksi laimennetuilla näytteillä määrittämissä tulokset alittaneiden standardien kohdalla. Kohonnut pitoisuus pH 4,5 näytteiden teoreettisten nollatulosten kohdalla on todennäköisimmin seurausta näytematriisin taustavaikutuksesta esimerkiksi sulfaattien ja nitriittien aiheuttamana.⁶⁵

Kuvissa 23 ja 24 esitettyjen tuloksista koostettujen kuvaajien avulla voidaan helposti hahmottaa WAD- syanidien muodostamaa ongelmallisuutta analysoitaessa pH- säädelyjä liuoksia.



Kuva 23. Kokonaissyänidin pitoisuus happamuuden funktiona (liitteet [1]-[5]).



Kuva 24. Helposti vapautuvan syanidin pitoisuus happamuuden funktiona (liitteet [6]-[10]).

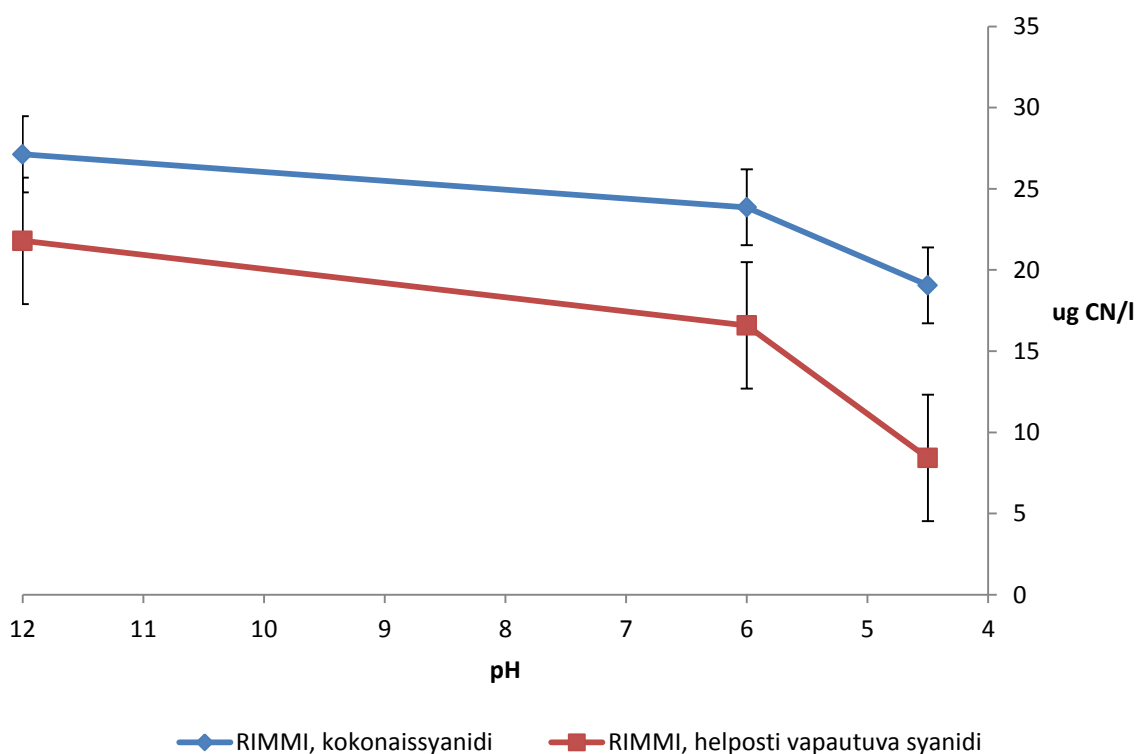
WAD- syanidit osoittivat teoriasta huomattavasti poikkeavaa käytöstä kompleksien alkaessa hajota jo verrattain miedossa pH = 6,0 happamuusympäristössä. Tämän pääteltiin johtuvan reaktiokinetiikan epätasapainosta, jonka puskuriliuoksen käyttö aiheuttaa. Koska osa sinkkisyanidi- komplekseista hajoaa koejärjestelyjen puitteissa irreversiibelisti jo neutraaleissa olosuhteissa, on uskottavaa, että puskuriliuoksen ylläpitämä happamuus työntää reaktion tasapainoa hajoamistuotteiden puolelle. Lisäksi kaasumaisen reaktiotuotteen HCN sallittiin poistua reaktioseoksesta kiihdyttämällä syanidikompleksien hajoamisprosessia.

Toinen merkittävä havainto koskee matriisin vaikutusta syanidikompleksien hajoamiseen. Luonnonvesi edesauttoi syanidiyhdisteiden pysyvyyttä suurimmassa osassa mittaustapahtumia. Asiaa tarkasteltaessa ei havaittu tämän johtuvan satunnaisvirheestä tai keskihajonnan mahdollistamasta harhakäsityksestä, vaan kyseessä todettiin olevan systemaattinen matriisin vaikutus mittaustapahtumiin. Aiemmin esitetyt hypoteesit veden kovuuden ja hivenainepitoisuuden vaikutuksesta ovat epämääräisiä, mutta silti parhaiten tilannetta ja tuloksia selittäviä vaihtoehtoja.

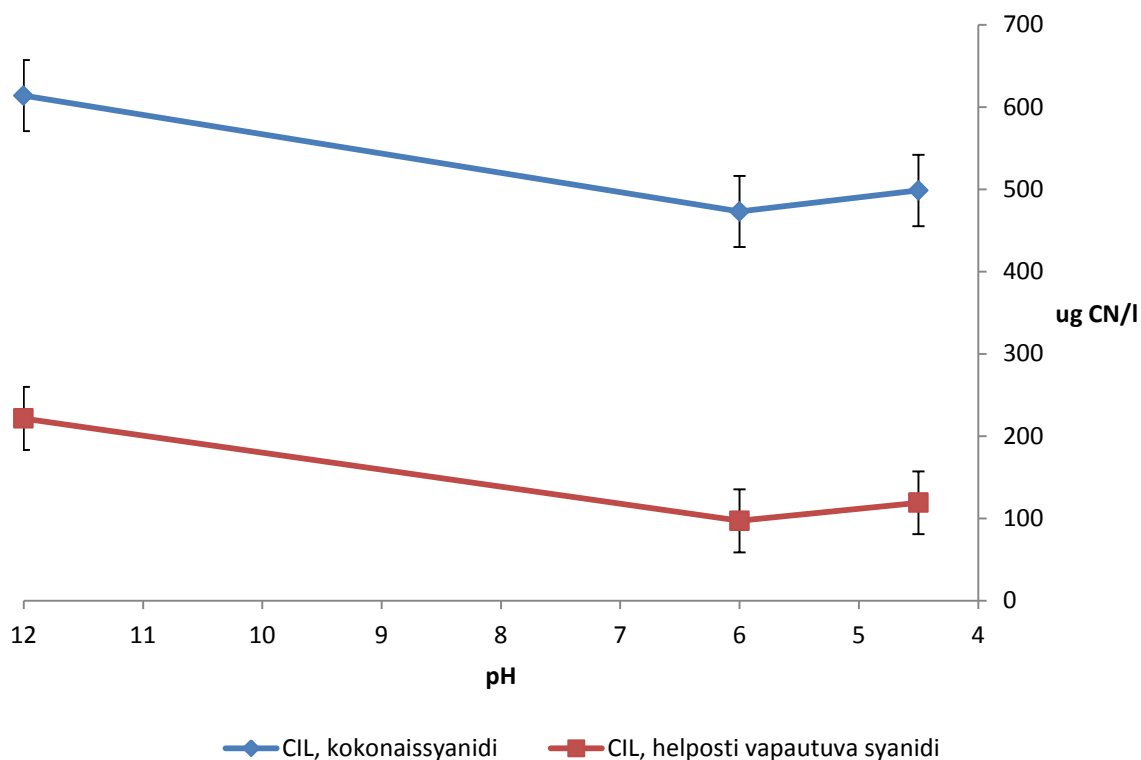
Kaivostoimintayrityksen toimittamat näytteet käsiteltiin standardien tavoin ja mitattiin standardisarjojen yhteydessä. Näille näytteille määritetyt kokonais- ja helposti vapautuvan syanidin tulokset ovat esillä taulukossa 10 sekä kuvissa 25 ja 26.

Taulukko 10. Kaivostoimintayrityksen näytteille mitatut kokonais- ja helposti vapautuvan syanidin tulokset $\mu\text{g CN/l}$ ($n(\text{kokonaissyaniidi}) = 74$, $n(\text{helposti vapautuva syaniidi}) = 66$), liitteet [1]-[10]).

Matriisi	Kokonaissyaniidi		Helposti vapautuva syaniidi	
	Tulos	Keskihajonta	Tulos	Keskihajonta
RIMMI, käsittelemätön	27	1,84	22	0,77
RIMMI, pH 6,0	24	2,76	17	0,41
RIMMI, pH 4,5	19	3,84	8,4	0,45
CIL, käsittelemätön	610	18,03	220	5,96
CIL, pH 6,0	470	13,50	97	1,53
CIL, pH 4,5	500	11,69	120	1,43



Kuva 25. RIMMI- näytteiden kokonais- ja helposti vapautuvan syanidin pitoisuudet happamuuden funktiona (liitteet [1]-[10]).



Kuva 26. CIL- näytteiden kokonais- ja helposti vapautuvan syanidin pitoisuudet happamuuden funktiona (liitteet [1]-[10]).

Kuten kuvaajista on havaittavissa, käyttäytyvät syanidien pitoisuudet oletusten mukaisesti niin pitoisuudeltaan kuin keskenäänkin. Kokonaissyanidin pitoisuudessa tapahtuva muutos heijastuu suoraan helposti vapautuvan syanidin pitoisuuden muutokseen. Tulosten selkein epäkohta näkyy CIL- näytteen happamimmalla mittauspisteellä, joka säännönmukaisesti osoitti korkeampaa pitoisuutta kuin neutraalimpi vertailupisteensä mittauspäivästä riippumatta. Havaittu syanidipitoisuuden kasvu johtunee raudan happamassa ympäristössä kasvavasta reaktiivisuudesta, joka sallii suuremman syanidi-ionien pitoisuuden liukenemisen nestefaasiin kuitenkin voimakasta sitoutumista tai vahvoja komplekseja muodostamatta.

Näytteistä ja tunnetun pitoisuuden standardeista määritetyn datan perusteella ruvettiin tarkastelemaan mahdollisuuksia määrittää laskennallisesti WAD- ja vapaan syanidin pitoisuuksia. Helposti vapautuvan syanidin määritelmä sisältää kaikki WAD- tai vapaaksi syanidiksi luettavat yhdisteet, joten teoriassa tämän pitoisuuden muutoksilla pH:n suhteen voidaan määrittää laskennallisesti vähintäänkin luotettava arvio näytteen WAD- ja/tai vapaan syanidin pitoisuudesta.

Vapaan syanidin laskemiseksi on näytteestä määritettävä kokonais- ja helposti vapautuva syanidi kestäväidystä eli käsittelemättömästä näytteestä sekä puskuriliuoksella pH 6,0 käsitellystä näytteestä. Tällöin helposti vapautuvan syanidin tulosten erotuksen pitäisi vastata näytteen sisältämää vapaan syanidin määrää. Kokonaissyanidin määrittämisellä varmistetaan hajoavan ja haihtuvan syanidin lähde, sillä kokonaissyanidin ja helposti vapautuvan syanidin erotuksen tulisi säilyä muuttumattomana vahvojen kompleksien säilyessä liuoksessa hajoamatta. Vastaavasti WAD- syanidin pitoisuus on laskettavissa määrittämällä näytteen kokonais- ja helposti vapautuva syanidi kestäväidystä ja puskuriliuoksella pH 4,5 käsitellystä näytteestä. Standardeille ja näytteille laskennallisesti määritettyjä WAD- ja vapaan syanidin tuloksia on esillä taulukoissa 11 ja 12.

Taulukko 11. Kaivostoimintayrityksen näytteiden sekä tunnetun pitoisuuden standardien laskennallisesti määritettyjä vapaan syanidin pitoisuuksia ($\mu\text{g CN/l}$) määrittämiskeinoineen

Näyte	Standardi, luonnonvesi	Standardi, talousvesi	RIMMI	CIL
Kokonaissyanidi, käsittelemätön ($\mu\text{g CN/l}$)	97(100)*	90(100)*	27	610
Helposti vapautuva syanidi, käsittelemätön ($\mu\text{g CN/l}$)	53(50)*	54(50)*	22	220
Erotus, käsittelemättömät ($\mu\text{g CN/l}$)	44(50)*	36(50)*	5	390
Kokonaissyanidi, pH 6,0 ($\mu\text{g CN/l}$)	58(80)*	43(80)*	24	470
Helposti vapautuva syanidi, pH 6,0 ($\mu\text{g CN/l}$)	9,5(30)*	3,4(30)*	17	97
Erotus, pH 6,0 ($\mu\text{g CN/l}$)	48,5(50)*	39,6(50)*	7	373
Erotuksista havaittava virhe** (%)	9,7	9,5	33	4,5
Laskennallinen vapaa syanidi ($\mu\text{g CN/l}$)	43,5(20)*	50,6(20)*	5,00	123

*suluissa esitetyt arvot teoreettisia arvoja

**erotuksista havaittavalla virheellä tarkoitetaan kestävyöityjen ja pH-säädettyjen näytteiden mitattujen kokonais- ja helposti vapautuvan syanidin tulosten erotusten välistä muutosta, jonka tulokset eivät saa lähtökohtaisesti ylittää laskennallisen menetelmän potentiaalista kokonaisvirhettä

Taulukko 12. Kaivostoimintayrityksen näytteiden sekä tunnetun pitoisuuden standardien laskennallisesti määritettyjä WAD- syanidin pitoisuuksia ($\mu\text{g CN/l}$) määrittäkeinoineen

Näyte	Standardi, luonnonvesi	Standardi, talousvesi	RIMMI	CIL
Kokonaissyaniidi, käsittelemätön ($\mu\text{g CN/l}$)	97(100)*	90(100)*	27	610
Helposti vapautuva syaniidi, käsittelemätön ($\mu\text{g CN/l}$)	53(50)*	54(50)*	22	220
Erotus, käsittelemättömät ($\mu\text{g CN/l}$)	44(50)*	36(50)*	5	390
Kokonaisyaniidi, pH 4,5 ($\mu\text{g CN/l}$)	55(50)*	36(50)*	19	500
Helposti vapautuva syaniidi, pH 4,5 ($\mu\text{g CN/l}$)	8,0(0)*	8,5(0)*	8,4	120
Erotus, pH 4,5 ($\mu\text{g CN/l}$)	47(50)*	27,5(50)*	10,6	380
Erotuksista havaittava virhe** (%)	6,6	27	72	2,6
Laskennallinen WAD- syaniidi ($\mu\text{g CN/l}$)	45,0(50)*	45,5(50)*	13,6	100

*suluissa esitetyt arvot teoreettisia arvoja

**erotuksista havaittavalla virheellä tarkoitetaan kestävyöityjen ja pH-säädettyjen näytteiden mitattujen kokonais- ja helposti vapautuvan syanidin tulosten erotusten välistä muutosta, jonka tulokset eivät saa lähtökohtaisesti ylittää laskennallisen menetelmän potentiaalista kokonaisvirhettä

Määritelmien mukaan WAD- syanidin määritelmä sisältää myös vapaan syanidin pitoisuuden, joten WAD- syanidin tuloksen tulisi olla korkeampi kuin vapaan syanidin vastaavien. Suoritetuissa käytännön tuloksissa näin ei kuitenkaan ole osoitettu olevan. Havaittu teorian vastainen poikkeama juontuu kuitenkin standardien osalta yhdisteiden yllättävästä käyttäytymisestä happamassa ympäristössä tehden tässä suoritetuista mittauksista ja saaduista tuloksista kyseenalaisia. Myös CIL- näytteen käyttäytyminen on teorian vastaista, mutta ilman luotettavaa ja kattavampaa analyysiä havaitun ilmiön syistä on kyseenalaista alkaa tekemään tämänkään perusteella poissulkevia johtopäätöksiä. Nyt saatujen tulosten potentiaalisesti virheeksi voidaan arvioida neljän mittaustapahtuman aiheuttama kokonaisvirhe, eli

$$\Delta = (1,12^4 - 1) \times 100 \% = 57 \% \quad (5)$$

laitteiston mittausepävarmuuden ollessa $\pm 12 \%$ ja luottamusvälin 95% . Vaihtoehtoinen mittausepävarmuuden määrittäminen hajontojen tarkastelulla on nyt mitattujen standarditulosten perusteella harhaanjohtavaa, sillä WAD- syanideja edustamaan valitun standardin odottamattoman käyttäytymisen seurauksena luotettava tarkastelupiste heikosti happamalta alueelta puuttuu.

4 Loppupäätelmät

Johtuen näytteiden ja standardien syanidiyhdisteiden edellä käsiteltyä käyttäytymisen teoriaa vastaan selkeästi taistelevista tuloksista on lopullisten johtopäätösten vetäminen haastavaa. Määrityksen haasteista huolimatta RIMMI- ja CIL- näytteiden mittausten perusteella voidaan koota taulukkojen 13 ja 14 osoittamalla tavalla näytteiden sisältämien syanidiyhdisteiden hajonta sitoutumisen voimakkuuden ja kompleksien kestävyden perusteella.

Taulukko 13. RIMMI- näytteen syanidiyhdisteiden jaottelu sidosvahvuuden ja kompleksien kestävyden perusteella WAD- ja vapaa syanidi laskennallisesti määritettynä virherajoiheen

Syanidin määritelmäluokka	Pitoisuus ($\mu\text{g CN/l}$)
Kokonaissyanidi	$27 \pm 3,2$
Helposti vapautuva syanidi	$22 \pm 2,6$
WAD- syanidi	$13,6 \pm 7,8$
Vapaa syanidi	$5,00 \pm 2,85$

Taulukko 14. CIL- näytteen syanidiyhdisteiden jaottelu sidosvahvuuden ja kompleksien kestävyden perusteella WAD- ja vapaa syanidi laskennallisesti määritettynä virherajoiheen

Syanidin määritelmäluokka	Pitoisuus ($\mu\text{g CN/l}$)
Kokonaissyanidi	610 ± 73
Helposti vapautuva syanidi	220 ± 26
WAD- syanidi	100 ± 57
Vapaa syanidi	123 ± 70

Molempien näytteiden varmistettiin olevan kaivostoimintayrityksen omien määritysten kanssa yhteneväisiä. RIMMI- näyte on todennäköisimmin selkeytysaltaasta, jolloin syanidiin liuenneena on eniten puhdistusprosessin läpi kulkeutuneita, voimakkaasti sitoutuneita syanidiyhdisteitä. Myös vähäinen määrä heikkoja syanidiyhdisteitä tukee käsitystä. CIL- näyte puolestaan on nimensä mukaisesti syanidin uuttoprosessin valvontanäyte korkealla syanidipitoisuudella sekä suurella voimakkaasti sitoutuneiden metallikompleksien määrällä.

Näiden tulosten perusteella vaikuttaisi olevan mahdollista määrittää sekä WAD- että vapaa syanidi laskennallisesti ilman erillistä määrittämistä. Huomionarvoista on kuitenkin suoritettujen laskennallisen määrittämisen epätarkkuus eli virhemarginaali ja vaadittujen mittaustapahtumien määrä sekä niiden kuluttama aika. Huolimatta jatkuvavirtausanalyysointilaitteen tarjoamasta mahdollisuudesta mitata pitkiä näytesarjoja ilman vaadittuja välitoimenpiteitä, tarvittaisiin luotettavaan laskennalliseen määrittämiseen vähintään tässäkin työssä suoritettuja mittauksia niin kokonais- kuin helposti vapautuvan syanidin menetelmillä käsittelemättömille sekä pH- säädetyille näytteille tehden prosessista vaadittuine laitteiston välihuhteluineen aivan yhtä pitkän kuin manuaalisilla menetelmillä suoraan suoritettua määrittämistäkin. Lisäksi laitteistolle ominaisen virhemarginaalin vuoksi laskennallisten tulosten virhe olisi huomioitava vaadittujen neljän mittauksen kootusta virheestä, jolloin virhemarginaali kohoaisi esimerkiksi 12 % mittausvirheen laitteistolla jo 57 %:n laskennalliseen mittausvirheeseen. Pelkkä mittausvirheen kasvu riittää tekemään laskennallisesta määrittämisestä kelvollisen lähinnä suuntaa-antavana tuloksena kaikilla muilla paitsi aivan tarkimmilla laitteistoilla ollen näiden tutkimusten mukaan moninkertainen laitteiston suoraan mittausvirheeseen nähden.

Työssä tarkastelluiksi standardien matriiseiksi valikoituivat talous- ja luonnonvesi yleensä vähäisten häiriötekijöiden ja helpon toistettavuuden vuoksi. Valitettavasti kuitenkin suoritettuja mittauksia eivät osoittaneet tämän kaltaista odotettua ennustettavuutta, vaan herättivät useita kysymyksiä mahdollisista virhelähteistä. Koska matriisin vaikutuksia ei saatu tyhjentävästi tarkasteltua, olisi jatkotutkimuksissa syytä tarkastella vaihtoehtoisia WAD- komplekseja ja näiden käyttäytymistä tässä työssä käytetyissä matriiseissa. Menetelmän muihin matriiseihin soveltuvuutta ei tarkasteltu eikä täten voida aukottomasti osoittaa, mutta virhemarginaalin kokoluokan vuoksi ei ole syytä epäillä laskennallisen menetelmän soveltuvuutta esimerkiksi jätevesille. Kuitenkin jatkotutkimusten kannalta vapaan ja WAD- syanidin laskennallisen määrittämisen menetelmän varmentaminen myös muille matriiseille olisi valmiiksi suunnitellulla menetelmällä helppoa ja täten suositeltavaa. Yleisestikin tässä esitetty laskennallinen menetelmä on vasta yleisellä tasolla, ja luotettavan laskennallisen menetelmän kehitys käytännössä hyväksyttävällä virherajalla vaatisi huomattavasti laajemmat mittaukset.

Talousveden muodostamassa matriisissa havaittu, päivästä riippumaton kokonaissyanidin tulosten heikkeneminen vaatii myös lisäselvityksiä. Tyhjentävän vastauksen selvittämiseksi olisi suoritettava uudet mittaussarjat talousveden matriisille useiden päivien aikana

ajoreagenssien vaikutuksen poissulkemiseksi, sekä vaihdeltava talousveden matriisin lähdettä koesarjoittain. Mikäli lopputulos pysyisi nyt havaitun kaltaisena, olisi ainoa vaihtoehto eristää näytteet ilmasta mahdollisimman tehokkaasti esimerkiksi näytteenottaja (autosampler) suojakaappiin sijoittamalla. Taloudellisesti edullisempi vaihtoehto olisi kokeilla näyteputkien sulkemista parafilmin avulla mahdollisen, vaikkakin epätodennäköisen, ilman kautta kulkeutuvan kontaminaation, kuten hapon, ehkäisemiseksi. Tällöin pitäisi luonnollisesti kuitenkin varmistaa näytteenottajan neulan kyky läpäistä putken sulkeva parafilmikerros. Kuitenkin ilman uusia mittauksia on aiemmin esitetty hypoteesi talousveden sulfaattipitoisuuden (13 mg/l) vaikutuksesta paras yksittäinen selittävä tekijä havaitulle tulosten heikkenemiselle.

5 Viitteet

1. Brickell, R. H. *Chemistry of Cyanide Solutions*. (C-I-L Inc., 1981).
2. Dorr, J.; Bosqui, F. *Cyanidation and Concentration of Gold and Silver Ores*. (McGraw-Hill, 1950).
3. Carusco, S. C. *The Chemistry of Cyanide Compounds and Their Behavior in the Aquatic Environment*. (Carnegie Mellon Institute of Research, 1975).
4. Dzombak, D.A.; Ghosh, R.S.; Wong-Chong, G. M. . *Cyanide in Water and Soil: Chemistry, Risk and Management*. (CRC Press, 2005).
5. Patnaik, P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. (McGraw-Hill Professional, 2002).
6. Haynes, W. M. *Physical Constants of Inorganic Compounds, CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press/Taylor & Francis, 2017).
7. Gerberding, J. L. *Toxicological profile of cyanide*. (U.S. Department of Health and Human Services, 2006).
8. Cairns, J.; Scheier, A. Environmental Effects Upon Cyanide Toxicity to Fish. *Not. Nat. Acad. Nat. Sci.* **361**, 1–11 (1963).
9. Wiemeyer, S. N.; Scott, J. M.; Anderson, M. P.; Bloom, P. H.; Stafford, C. J. Acute Oral Toxicity of Sodium Cyanide in Birds. *J. Wildl. Dis.* **22**, 538–546 (1986).
10. Philbrick, D. J.; Hopkins, J. B.; Alexander, J. C.; Thompson, R. G. Effects of Prolonged Cyanide and Thiocyanate Feeding In Rats. *J. Toxicol. Environ. Heal.* **5**, 579–592 (1979).
11. Young, C.A.; Tidwell, L.G.; Anderson, C. G. Cyanide: Just The Facts, in Proceedings of Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. (2001).
12. Fact sheet - Cyanide and its use by the mineral industry. (2005).
13. Kauppila, Päivi; Räisänen, M-L.; Myllyoja, S. *Metallimalmikaivostoiminnan parhaat ympäristökäytännöt*. (Suomen Ympäristökeskus, 2011).
14. Flynn, C. M.; McGill, S. L. *Cyanide Chemistry - Precious Metals Processing and Waste Treatment*. (U.S. Bureau of Mines, NTIS Publication PB96-117841, 1995).
15. Jaarinen, Soili; Niiranen, J. *Laboratorion analyysitekniikka*. (Edita, 2006).

16. SFS 5747 - Veden kokonaissyänidin määrittäminen. (2000).
17. SFS 5734 - Veden helposti vapautuvan syänidin määrittäminen. (2000).
18. SFS-EN ISO14403:1-2 Water Quality, Determination of total cyanide and free cyanide using flow analysis (FIA and CFA). (2012).
19. Analysis of Cyanide (Total, Weak Acid Dissociable, and Free) - PBM. *Inorganics (DRAFT)* (2017). Saatavissa: https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/environment/research-monitoring-and-reporting/monitoring/emre/methods/bc_moe_cyanide_analysis_method_pbm_08mar2017_draft.pdf. (Viitattu: 2. marraskuuta 2017)
20. Rosentreter, Jeffrey J.; Skogerboe, R. K. Trace Determination and Speciation of Cyanide Ion by Atomic Absorption Spectroscopy. *Anal. Chem.* **63**, 682–688 (1991).
21. Thomas, D.; Rohrer, J. Direct Determination of Metal Cyanides by Ion Chromatography with UV Absorbance Detection. (2014). Saatavissa: https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/6760-AU147_LPN1570.pdf. (Viitattu: 13. maaliskuuta 2018)
22. Meeussen, J.C.L.; Keizer, M. G. . D. H. F. A. M. Chemical stability and decomposition rate of iron cyanide complexes in soil solutions. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 511–516 (1992).
23. Beck, M. T. Critical Survey of Stability Constants of Cyano Complexes. *Pure Appl. Chem.* **58**, 1703–1720 (1987).
24. Patnaik, P. *Handbook of Environmental Analysis: Chemical Pollutants in Air, Water, Soil and Solid Wastes*. (CRC Press, 2010).
25. Andrussow, L. About the quick catalytic processes in flowing gases and the ammonia oxidation (V). *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **60**, 2005–2018 (1927).
26. Andrussow, L. About the catalytic oxidation of ammonia-methane mixtures to cyanide. *Angew. Chemie* **48**, 593–595 (1935).
27. Degussa. BMA Process. (2012).
28. Reilly, E. F. & Stawicki, S. P. High-yield toxicology : Essential facts for the critical care boards. **2**, 33–38 (2008).
29. Astepaway.com. Cyanide Poisoning Mechanism. *Pinterest* Saatavissa:

- <https://www.pinterest.dk/pin/341640321706447360/>. (Viitattu: 16. toukokuuta 2018)
30. Beyer, W. N. Evaluating Soil Contamination. *Biol. Rep.* **90**, (1990).
 31. Ebbs, S. Biological degradation of cyanide compounds. *Curr. Opin. Biotechnol.* **15**, 231–236 (2004).
 32. Lovasoa, C. R., Hela, K., Harinaivo, A. A. & Hama, Y. Bioremediation of soil and water polluted by cyanide: A review. *African J. Environ. Sci. Technol.* **11**, 272–291 (2017).
 33. Kolthoff, I.M.; Pearson, E. A. Stability of potassium ferrocyanide solutions. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **3**, 381–382 (1931).
 34. Carey, F. A. *Organic Chemistry*. (McGraw-Hill, 2006).
 35. Luque-Almagro, V.M.; Huertas, M.-J.; Martinez-Luque, M.; Moreno-Vivan, C.; Roldan, M.D.; Garcia-Gil, L.J.; Blasco, R. . Bacterial Degradation of Cyanide and Its Metal Complexes under Alkaline Conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **71**, 940–947 (2005).
 36. Adamson, R. J. *The Chemistry of the Extraction of Gold from its Ores - Gold Metallurgy in South Africa*. (Cape and Transvaal Printers, Ltd., 1972).
 37. Ralph, C. The Basics of Small-Scale Heap Leaching with Cyanide Part I - History, Suitability and Permitting. *ICMJ's Prospecting and Mining Journal* (2007).
 38. Tahvanainen, H. Laboratorion syanidipitoisen jätteen neutralointi ja siirto rikastushiekka-altaalle, Toimintaohje nro 8/2011. (2011).
 39. Anttila, R. Syanidiliuoksen neutralointi DTOX menetelmällä.
 40. Campbell, S. C., Olson, G. J., Clark, T. R. & McFeters, G. Biogenic production of cyanide and its application to gold recovery. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **26**, 134–139 (2001).
 41. Cyanide-Free Gold Leaching Alternative. *Dundee Sustainable Technologies* (2014).
 42. Ghosh, R. S., Nakles, D. V., Murarka, I. P. & Neuhauser, E. F. Cyanide Speciation in Soil and Groundwater at Manufactured Gas Plant (MGP) Sites. *Environ. Eng. Sci.* **21**, 752–767 (2004).
 43. Cyanide Analysis Guide. Saatavissa: <https://www.xylemanalytics.co.uk/media/pdfs/oi-analytical-cyanide-analysis-guide.pdf>. (Viitattu: 12. maaliskuuta 2018)

44. ASTM D4282 - Standard Test Method for Determination of Free Cyanide in Water and Wastewater by Microdiffusion. (2015).
45. ASTM D2036-B - Cyanide amenable to chlorination. (2015).
46. ISO 6703/2 - Determination of easily liberatable cyanide. (1984).
47. ISO 6703/1 - Determination of total cyanide. (1984).
48. Häkkinen, E. *Jätteen luokittelu vaaralliseksi jätteeksi*. (Ympäristöministeriö, 2016).
49. Valvira. Talousveden laatuvaatimukset. Saatavissa: https://www.valvira.fi/documents/14444/22511/Liitteet_talousveden_laatu_2011_2101_2014.pdf. (Viitattu: 16. maaliskuuta 2018)
50. *Ympäristölupapäätös A 1014*. (Kaakkois-Suomen Ympäristökeskus, 2008).
51. Eith, Claudia; Kolb, Maximilian; Rumi, Achim; Seubert, Andreas; Viehweger, H. *Practical Ion Chromatography; An Introduction. Metrohm Monograph* (Metrohm Monograph, 2009).
52. Riekkola, M-L.; Hyötyläinen, T. *Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat*. (Yliopistopaino, 2002).
53. EPA. Method 9015: Metal Cyanide Complexes in Waters and Waste Extracts Using Anion Exchange Chromathography and UV Detection. (2014).
54. Christison, Terri; De Borbra, Brian; Rohrer, J. Determination of Total Cyanide in Municipal Wastewater and Drinking Water Using Ion-Exclusion Chromatography with Pulsed Amperometric Detection (ICE-PAD). Saatavissa: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN-227-IC-Cyanide-Municipal-Wastewater-Drinking-Water-AN70902-EN.pdf>. (Viitattu: 14. maaliskuuta 2018)
55. Li, Yuncong; Migliaccio, K. *Water Quality Concepts, Sampling and Analyses*. (CRC Press, 2011).
56. Yebra-Birrun, M. C. *Flow Injection Analysis of Marine Samples*. (Nova Science Publishers, 2009).
57. Analyzing Cyanide in Wastewater Samples Generated During Fluid Catalytic Cracking and Hydrocracking Operations. *OI Analytical* (2016). Saatavissa: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12820>. (Viitattu: 14. maaliskuuta 2018)
58. SKALAR. San++ Automated Wet Chemistry Analyser - Continuous Flow Analyzer

- (CFA). Saatavissa: <http://www.skalar.com/analyzers/automated-wet-chemistry-analyzers>. (Viitattu: 14. maaliskuuta 2018)
59. Lipps, W. Flow Injection Analysis or Segmented Flow Analysis - which method to use for your application. (2009). Saatavissa: <https://www.slideshare.net/wlipps/microsoft-powerpoint-flow-analysis-webinar-april-2009>. (Viitattu: 14. maaliskuuta 2018)
 60. EPA. Method 9213: Potentiometric determination of cyanide in aqueous samples and distillates with ion-selective electrode. (1996). Saatavissa: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9213.pdf>. (Viitattu: 13. maaliskuuta 2018)
 61. Bhanot, D. Introduction to AAS component parts. (2013). Saatavissa: <http://lab-training.com/2013/05/08/introduction-to-aas-component-parts/>. (Viitattu: 14. maaliskuuta 2018)
 62. Discrete Analyser. *Analytical Solutions* Saatavissa: https://www.analyticalsolns.com.au/product/discrete_analyser_professional.html. (Viitattu: 14. maaliskuuta 2018)
 63. SKALAR. BluVision Discrete Analyzer - Automation of basic colorimetric parameters. Saatavissa: <http://www.skalar.com/analyzers/bluvision-discrete-analyzer/>. (Viitattu: 14. maaliskuuta 2018)
 64. SPE-06 Mini SPE. *Shenzhen E-Zheng tech Co. Ltd.* Saatavissa: <http://www.e-zheng.com/englishbgs/webasp/cpxy.asp?id=996&dttitle=&did=451>. (Viitattu: 15. toukokuuta 2018)
 65. *Veden laatu 2017.* (2017).

6 Liitteet

[1] Kokonaissyänidin tulokset 16.11.2017

[2] Kokonaissyänidin tulokset 21.11.2017

[3] Kokonaissyänidin tulokset 24.11.2017

[4] Kokonaissyänidin tulokset 3.11.2017

[5] Kokonaissyänidin tulokset 3.1.2018

[6] Vapaan syänidin tulokset 16.11.2017

[7] Vapaan syänidin tulokset 21.11.2017

[8] Vapaan syänidin tulokset 24.11.2017

[9] Vapaan syänidin tulokset 3.11.2017

[10] Vapaan syänidin tulokset 3.1.2018

[11] Vapaan syänidin tulostkäyrä kalibrointituloksineen 3.1.2018

[12] Syänidin standardeja syänidimuotojen määritelmiseen

Liite 1

NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	Cyanide- Results[µg/l CN]
1	0	IW	IW	InitialWash	-0.1136
1	1	ST5	T	Tracer	104.5585
1	2	WT	WI	Washignore	-0.9456
1	3	WT	W	Wash	-0.1136
1	4	ST5	D	Drift	106.1375
1	5	WT	WI	Washignore	0.5529
1	6	ST1	S1	5	5.1576
1	7	ST1	S1	5	5.1158
1	8	ST1	S1	5	4.8886
1	9	ST1	S1	5	4.8470
1	10	ST1	S1	5	4.6202
1	11	ST2	S2	10	9.5777
1	12	ST2	S2	10	9.4407
1	13	ST2	S2	10	9.3038
1	14	ST2	S2	10	9.4443
1	15	ST2	S2	10	9.5846
1	16	ST3	S3	20	19.8750
1	17	ST3	S3	20	20.1928
1	18	ST3	S3	20	20.5103
1	19	ST3	S3	20	22.4851
1	20	ST3	S3	20	20.0395
1	21	ST4	S4	60	62.5748
1	22	ST4	S4	60	62.9562
1	23	ST4	S4	60	62.4186
1	24	ST4	S4	60	63.0750
1	25	ST4	S4	60	62.9049
1	26	ST5	S5	100	105.4604
1	27	ST5	S5	100	106.8211
1	28	ST5	S5	100	108.0886
1	29	ST5	S5	100	106.7921
1	30	ST5	D	Drift	107.9267
1	31	WT	WI	Washignore	0.1076
1	32	WT	W	Wash	-0.1136
1	33	B1	U	RIMML_tot_1	28.6635
1	34	B1	U	RIMML_tot_1	28.3284
1	35	B2	U	RIMML_tot_2	27.9919
1	36	B2	U	RIMML_tot_2	27.8392
1	37	B3	U	RIMML_tot_3	27.8714
1	38	B3	U	RIMML_tot_3	27.5318
1	39	WT	W	Wash	-0.1136
1	40	B4	U	CIL_tot_1	584.2838
1	41	B4	U	CIL_tot_1	613.0230
1	42	B5	U	CIL_tot_2	614.2183
1	43	B5	U	CIL_tot_2	612.8812
1	44	B6	U	CIL_tot_3	615.8708
1	45	B6	U	CIL_tot_3	616.5136
1	46	WT	WI	Washignore	3.7644
1	47	B7	U	recCHK_50	2.0530
1	48	B7	U	recCHK_50	5.2739
1	49	B8	U	recCHK_<5	8.5087
1	50	B8	U	recCHK_<5	5.0791
1	51	ST5	D	Drift	103.2268
1	52	WT	WI	Washignore	2.6700
1	53	WT	W	Wash	-0.1136
1	54	B9	U	482_1u	463.3293
1	55	B9	U	482_1u	464.6522
1	56	B10	U	482_2u	466.7335
1	57	B10	U	482_2u	466.9099
1	58	B11	U	482_3u	468.3202
1	59	B11	U	482_3u	468.5895
1	60	WT	WI	Washignore	2.4685
1	61	WT	W	Wash	-0.1136
1	62	B12	U	49.2_1	19.3674
1	63	B12	U	49.2_1	21.7100
1	64	B13	U	49.2_2	22.7266
1	65	B13	U	49.2_2	23.8355
1	66	B14	U	49.2_3	23.8118
1	67	B14	U	49.2_3	23.9764
1	68	WT	WI	Washignore	5.0569
1	69	WT	W	Wash	-0.1136
1	70	B15	U	98.4_1	40.3011
1	71	B15	U	98.4_1	46.6118
1	72	B16	U	98.4_2	49.0708
1	73	B16	U	98.4_2	50.2153
1	74	B17	U	98.4_3	50.7968
1	75	B17	U	98.4_3	51.4705
1	76	WT	WI	Washignore	8.4909
1	77	WT	W	Wash	-0.1136
1	78	B18	U	246_1	130.8314
1	79	B18	U	246_1	151.8731
1	80	B19	U	246_2	158.3797
1	81	B19	U	246_2	161.4394
1	82	B20	U	246_3	160.9694
1	83	B20	U	246_3	161.0561
1	84	WT	WI	Washignore	12.5078
1	85	WT	W	Wash	-0.1136
1	86	B21	U	492_1	313.3834
1	87	B21	U	492_1	360.4119
1	88	B22	U	492_2	371.5791
1	89	B22	U	492_2	383.7378
1	90	B23	U	492_3	380.8748
1	91	B23	U	492_3	412.3055
1	92	B24	U	linearisusCHK_1000	1168.1769
1	93	B24	U	linearisusCHK_1000	1161.6317
1	94	ST5	D	Drift	107.6807
1	95	WT	WI	Washignore	2.4986
1	96	WT	W	Wash	-0.1136
1	97	E	E	EndRun	-0.1136

Lite 2

NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	Cyanide- Results[µg/1 CN]
1	0 IW	IW	InitialWash		0.2565
1	1 ST11	T	Tracer		100.8338
1	2 WT	WI	Washignore		0.7200
1	3 WT	W	Wash		0.2565
1	4 ST11	S1	2		2.4763
1	5 ST11	S1	2		3.3438
1	6 ST11	S1	2		2.2670
1	7 ST11	S1	2		2.2047
1	8 ST2	S2	4		4.5936
1	9 ST2	S2	4		4.0240
1	10 ST2	S2	4		4.3843
1	11 ST2	S2	4		3.9838
1	12 ST3	S3	6		6.0346
1	13 ST3	S3	6		5.8031
1	14 ST3	S3	6		5.8253
1	15 ST3	S3	6		6.0165
1	16 ST4	S4	8		8.2363
1	17 ST4	S4	8		8.2585
1	18 ST4	S4	8		8.2806
1	19 ST4	S4	8		8.5563
1	20 ST5	S5	10		9.8484
1	21 ST5	S5	10		9.8685
1	22 ST5	S5	10		9.9752
1	23 ST5	S5	10		9.9128
1	24 ST6	S6	15		14.6685
1	25 ST6	S6	15		14.8597
1	26 ST6	S6	15		15.1354
1	27 ST6	S6	15		15.4112
1	28 ST7	S7	20		20.0824
1	29 ST7	S7	20		19.9354
1	30 ST7	S7	20		19.8730
1	31 ST7	S7	20		20.0642
1	32 ST8	S8	40		39.6124
1	33 ST8	S8	40		39.8881
1	34 ST8	S8	40		39.6567
1	35 ST8	S8	40		40.0169
1	36 ST9	S9	60		60.0722
1	37 ST9	S9	60		60.7706
1	38 ST9	S9	60		60.0320
1	39 ST9	S9	60		59.7160
1	40 ST10	S10	100		88.0551
1	41 ST10	S10	100		87.8236
1	42 ST10	S10	100		88.7756
1	43 ST10	D	Diff		88.1215
1	44 WT	WI	Washignore		0.7406
1	45 WT	W	Wash		0.2565
1	46 B1	U	CHK100		98.1962
1	47 B1	U	CHK100		97.5923
1	48 B1	U	CHK100		97.7445
1	49 B2	U	CHK1000		1068.1884
1	50 B2	U	CHK1000		1053.5201
1	51 B2	U	CHK1000		1063.4879
1	52 WT	WI	Washignore		1.5147
1	53 WT	W	Wash		0.2565
1	54 B3	U	RIMMI_tot_1		30.0502
1	55 B3	U	RIMMI_tot		27.6314
1	56 B4	U	RIMMI_tot_2		27.2862
1	57 B4	U	RIMMI_tot		25.3753
1	58 B5	U	RIMMI_tot_3		24.6236
1	59 B5	U	RIMMI_tot		24.2033
1	60 B6	U	CL_tot_1		460.7080
1	61 B6	U	CL_tot_1		475.6672
1	62 B7	U	CL_tot_2		478.6388
1	63 B7	U	CL_tot_2		478.5806
1	64 B8	U	CL_tot_3		475.2638
1	65 B8	U	CL_tot_3		474.0729
1	66 ST10	D	Diff		91.7329
1	67 WT	WI	Washignore		1.8392
1	68 WT	W	Wash		0.2565
1	69 B9	U	RIMMI_pH6.0_1		37.4744
1	70 B9	U	RIMMI_pH6.0_1		28.4506
1	71 B10	U	RIMMI_pH6.0_2		25.3711
1	72 B10	U	RIMMI_pH6.0_2		23.5032
1	73 B11	U	RIMMI_pH6.0_3		22.4371
1	74 B11	U	RIMMI_pH6.0_3		21.5376
1	75 B12	U	CL_pH6.0_1		443.1202
1	76 B12	U	CL_pH6.0_1		473.5288
1	77 B13	U	CL_pH6.0_2		479.0422
1	78 B13	U	CL_pH6.0_2		474.2142
1	79 B14	U	CL_pH6.0_3		477.3938
1	80 B14	U	CL_pH6.0_3		472.9250
1	81 ST10	D	Diff		99.2502
1	82 WT	WI	Washignore		2.5145
1	83 WT	W	Wash		0.2565
1	84 B15	U	RIMMI_pH4.5_1		50.9031
1	85 B15	U	RIMMI_pH4.5_1		32.9562
1	86 B16	U	RIMMI_pH4.5_2		25.3031
1	87 B16	U	RIMMI_pH4.5_2		21.8612
1	88 B17	U	RIMMI_pH4.5_3		19.9235
1	89 B17	U	RIMMI_pH4.5_3		18.8893
1	90 B18	U	CL_pH4.5_1		472.1002
1	91 B18	U	CL_pH4.5_1		499.7752
1	92 B19	U	CL_pH4.5_2		503.3863
1	93 B19	U	CL_pH4.5_2		498.6532
1	94 B20	U	CL_pH4.5_3		501.2064
1	95 B20	U	CL_pH4.5_3		497.2985
1	96 ST10	D	Diff		97.7907
1	97 WT	WI	Washignore		3.1248
1	98 WT	W	Wash		0.2565
1	99 B21	U	AG537_totCN		38.8436
1	100 B21	U	AG537_totCN		39.3085
1	101 B21	U	AG537_totCN		38.7591
1	102 WT	W	Wash		0.2565
1	103 B9	U	RIMMI_pH6.0_1		49.7618
1	104 B12	U	CL_pH6.0_1		490.8016
1	105 B15	U	RIMMI_pH4.5_1		70.4994
1	106 B18	U	CL_pH4.5_1		534.5308
1	107 WT	WI	Washignore		4.3420
1	108 E	E	EndRun		0.2565

Lite 3

NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	Cyanide- Results[µg/ l CN]
1	0 IW	IW		InitialWash	0,2565
1	1 ST10	T		Tracer	112,6479
1	2 ST10	D		Drift	114,1696
1	3 WT	WI		Washignore	0,4098
1	4 WT	W		Wash	0,2565
1	5 D1	U		AQ537_tot_1	47,2890
1	6 D1	U		AQ537_tot_1	47,9090
1	7 D2	U		AQ537_tot_2	47,2701
1	8 D2	U		AQ537_tot_2	49,0589
1	9 D3	U		AQ537_tot_3	48,0862
1	10 D3	U		AQ537_tot_3	48,0338
1	11 WT	WI		Washignore	0,8909
1	12 WT	W		Wash	0,2565
1	13 D4	U		CHK100_pH4.5	26,6032
1	14 D4	U		CHK100_pH4.5	32,6637
1	15 D5	U		CHK100_pH4.5	33,9936
1	16 D5	U		CHK100_pH4.5	34,1643
1	17 D6	U		Luonto100_pH4.5	73,9380
1	18 D6	U		Luonto100_pH4.5	60,0662
1	19 D7	U		Luonto100_pH4.5	56,6628
1	20 D7	U		Luonto100_pH4.5	54,6636
1	21 D8	U		RIMMI_pH4.5	42,1229
1	22 D8	U		RIMMI_pH4.5	36,6454
1	23 D9	U		RIMMI_pH4.5	33,5499
1	24 D9	U		RIMMI_pH4.5	32,4174
1	25 D10	U		CIL_pH4.5	395,5271
1	26 D10	U		CIL_pH4.5	406,9162
1	27 D11	U		CIL_pH4.5	411,0632
1	28 D11	U		CIL_pH4.5	410,5906
1	29 ST10	D		Drift	119,6290
1	30 WT	W		Wash	0,2565
1	31 D12	U		CHK100_pH6.0	40,3593
1	32 D12	U		CHK100_pH6.0	41,7300
1	33 D13	U		CHK100_pH6.0	41,2437
1	34 D13	U		CHK100_pH6.0	42,2117
1	35 D14	U		Luonto100_pH6.0	60,8874
1	36 D14	U		Luonto100_pH6.0	58,9521
1	37 D15	U		Luonto100_pH6.0	59,6046
1	38 D15	U		Luonto100_pH6.0	59,8529
1	39 D16	U		RIMMI_pH6.0	34,9163
1	40 D16	U		RIMMI_pH6.0	30,2132
1	41 D17	U		RIMMI_pH6.0	28,0189
1	42 D17	U		RIMMI_pH6.0	27,4443
1	43 D18	U		CIL_pH6.0	387,7233
1	44 D18	U		CIL_pH6.0	400,3543
1	45 D19	U		CIL_pH6.0	401,2252
1	46 D19	U		CIL_pH6.0	400,3915
1	47 ST10	D		Drift	118,7837
1	48 WT	W		Wash	0,2565
1	49 D20	U		CHK100	88,3509
1	50 D20	U		CHK100	91,2409
1	51 D21	U		Luonto100	97,4389
1	52 D21	U		Luonto100	97,0003
1	53 D22	U		RIMMI	49,1355
1	54 D22	U		RIMMI	41,7463
1	55 D23	U		CIL	382,0739
1	56 D23	U		CIL	385,0779
1	57 ST10	D		Drift	120,2019
1	58 WT	W		Wash	0,2565
1	59 E	E		EndRun	0,2565

Liite 4

NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	Cyanide- Results[µg / l CN]
1	0	IW	IW	InitialWash	0,2092
1	1	ST10	T	Tracer	96,7113
1	2	ST10	D	Drift	97,8487
1	3	WT	WI	WashIgnore	0,9739
1	4	WT	W	Wash	0,2092
1	5	A18	U	AQ539_10_tot_x100	8,7756
1	6	A18	U	AQ539_10_tot_x100	9,2326
1	7	A19	U	AQ539_17B_tot_x100	112,2856
1	8	A19	U	AQ539_17B_tot_x100	112,4351
1	9	A20	U	CHK200	197,0538
1	10	A20	U	CHK200	196,8811
1	11	A21	U	RIMMI_pH4.5_tot	32,0142
1	12	A21	U	RIMMI_pH4.5_tot	13,8354
1	13	A22	U	CIL_pH4.5_tot	73,6052
1	14	A22	U	CIL_pH4.5_tot	70,7381
1	15	A23	U	luonto100_pH4.5_tot	7,9301
1	16	A23	U	luonto100_pH4.5_tot	8,4361
1	17	A24	U	talous100_pH4.5_tot	7,3517
1	18	A24	U	talous100_pH4.5_tot	8,0435
1	19	ST10	D	Drift	96,6439
1	20	WT	WI	WashIgnore	0,6051
1	21	WT	W	Wash	0,2092
1	22	A25	U	RIMMI_pH6.0_tot	48,6354
1	23	A25	U	RIMMI_pH6.0_tot	48,7113
1	24	A26	U	CIL_pH6.0_tot	357,2604
1	25	A26	U	CIL_pH6.0_tot	355,1821
1	26	A27	U	luonto100_pH6.0_tot	11,4892
1	27	A27	U	luonto100_pH6.0_tot	10,7899
1	28	A28	U	talous100_pH6.0_tot	9,4715
1	29	A28	U	talous100_pH6.0_tot	8,7720
1	30	A29	U	RIMMI_tot	48,7786
1	31	A29	U	RIMMI_tot	50,7120
1	32	A30	U	CIL_tot	838,8160
1	33	A30	U	CIL_tot	616,9478
1	34	A31	U	luonto100_tot	76,5596
1	35	A31	U	luonto100_tot	79,9650
1	36	A32	U	talous100_tot	79,5777
1	37	A32	U	talous100_tot	80,3516
1	38	A21	U	RIMMI_pH4.5_tot	2,7066
1	39	A22	U	CIL_pH4.5_tot	92,2732
1	40	A23	U	luonto100_pH4.5_tot	9,5129
1	41	A24	U	talous100_pH4.5_tot	7,9615
1	42	ST10	D	Drift	96,5561
1	43	WT	WI	WashIgnore	0,5945
1	44	WT	W	Wash	0,2092
1	45	E	E	EndRun	0,2092

Liite 5

NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	Cyanide- Results[µg/ l CN]
1	0	IW	IW	InitialWash	0,0449
1	1	ST10	T	Tracer	96,7229
1	2	ST10	D	Drift	98,0343
1	3	WT	WI	WashIgnore	0,8684
1	4	WT	W	Wash	0,0449
1	5	A18	U	AQ539_10_tot_x100	8,7025
1	6	A18	U	AQ539_10_tot_x100	9,0838
1	7	A19	U	AQ539_17B_tot_x10	112,6997
1	8	A19	U	AQ539_17B_tot_x10	112,5446
1	9	A20	U	CHK200	197,1623
1	10	A20	U	CHK200	196,7626
1	11	A21	U	RIMMI_pH4.5_tot	123,8655
1	12	A21	U	RIMMI_pH4.5_tot	15,4934
1	13	A22	U	CIL_pH4.5_tot	73,9087
1	14	A22	U	CIL_pH4.5_tot	73,5191
1	15	A23	U	luonto100_pH4.5_tot	10,9179
1	16	A23	U	luonto100_pH4.5_tot	8,5197
1	17	A24	U	talous100_pH4.5_tot	7,2788
1	18	A24	U	talous100_pH4.5_tot	8,1271
1	19	ST10	D	Drift	96,7893
1	20	WT	WI	WashIgnore	0,4416
1	21	WT	W	Wash	0,0449
1	22	A25	U	RIMMI_pH6.0_tot	48,6516
1	23	A25	U	RIMMI_pH6.0_tot	48,6500
1	24	A26	U	CIL_pH6.0_tot	359,0797
1	25	A26	U	CIL_pH6.0_tot	356,9392
1	26	A27	U	luonto100_pH6.0_tot	11,4910
1	27	A27	U	luonto100_pH6.0_tot	10,7097
1	28	A28	U	talous100_pH6.0_tot	9,3852
1	29	A28	U	talous100_pH6.0_tot	8,7587
1	30	A29	U	RIMMI_tot	48,7938
1	31	A29	U	RIMMI_tot	51,0381
1	32	A30	U	CIL_tot	849,3126
1	33	A30	U	CIL_tot	645,6343
1	34	A31	U	luonto100_tot	76,6570
1	35	A31	U	luonto100_tot	80,2298
1	36	A32	U	talous100_tot	79,8433
1	37	A32	U	talous100_tot	80,6991
1	38	A21	U	RIMMI_pH4.5_tot	14,5310
1	39	A22	U	CIL_pH4.5_tot	72,4966
1	40	A23	U	luonto100_pH4.5_tot	9,5490
1	41	A24	U	talous100_pH4.5_tot	7,9117
1	42	ST10	D	Drift	96,5551
1	43	WT	WI	WashIgnore	0,4342
1	44	WT	W	Wash	0,0449
1	45	E	E	EndRun	0,0449

Liite 6

NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	Cyanide- Results[µg/1 CN]
1	0	IW	IW	InitialWash	-0,1136
1	1	ST5	T	Tracer	108,4744
1	2	WT	WI	WashIgnore	0,1554
1	3	WT	W	Wash	-0,1136
1	4	ST5	D	Drift	112,9333
1	5	WT	WI	WashIgnore	0,9406
1	6	WT	W	Wash	-0,1136
1	7	B25	U	RIMMI_vapaa_1	22,0509
1	8	B25	U	RIMMI_vapaa_1	22,2569
1	9	B26	U	RIMMI_vapaa_2	22,1835
1	10	B26	U	RIMMI_vapaa_2	21,8307
1	11	B27	U	RIMMI_vapaa_3	21,4776
1	12	B27	U	RIMMI_vapaa_3	22,1497
1	13	WT	W	Wash	-0,1136
1	14	B28	U	CIL_vapaa_1	232,5392
1	15	B28	U	CIL_vapaa_1	224,3624
1	16	B29	U	CIL_vapaa_2	219,5402
1	17	B29	U	CIL_vapaa_2	219,3823
1	18	B30	U	CIL_vapaa_3	217,2636
1	19	B30	U	CIL_vapaa_3	216,8248
1	20	WT	WI	WashIgnore	1,9768
1	21	WT	W	Wash	-0,1136
1	22	ST5	D	Drift	112,3444
1	23	WT	WI	WashIgnore	0,6949
1	24	WT	W	Wash	-0,1136
1	25	B31	U	23.3_1	23,5550
1	26	B31	U	23.3_1	23,3912
1	27	B32	U	23.3_2	23,0429
1	28	B32	U	23.3_2	22,9731
1	29	B33	U	23.3_3	23,3643
1	30	B33	U	23.3_3	22,7423
1	31	WT	WI	WashIgnore	0,4601
1	32	WT	W	Wash	-0,1136
1	33	B34	U	46.6_1	43,8919
1	34	B34	U	46.6_1	44,0171
1	35	B35	U	46.6_2	43,9596
1	36	B35	U	46.6_2	44,0841
1	37	C1	U	46.6_3	43,9360
1	38	C1	U	46.6_3	44,0601
1	39	ST5	D	WashIgnore	116,2500
1	40	WT	WI	WashIgnore	0,7586
1	41	WT	W	Wash	-0,1136
1	42	C2	U	116.5_1	111,6301
1	43	C2	U	116.5_1	112,3539
1	44	C3	U	116.5_2	111,9089
1	45	C3	U	116.5_2	112,0029
1	46	C4	U	116.5_3	109,1417
1	47	C4	U	116.5_3	108,7024
1	48	WT	WI	WashIgnore	0,6344
1	49	C5	W	Wash	-0,1136
1	50	C5	U	233_1	201,3867
1	51	C5	U	233_1	198,2535
1	52	C6	U	233_2	204,9042
1	53	C6	U	233_2	203,3722
1	54	C7	U	233_3	211,7729
1	55	C7	U	233_3	206,6060
1	56	ST5	D	Drift	118,7647
1	57	WT	W	Wash	-0,1136
1	58	E	E	EndRun	-0,1136

Liite 7

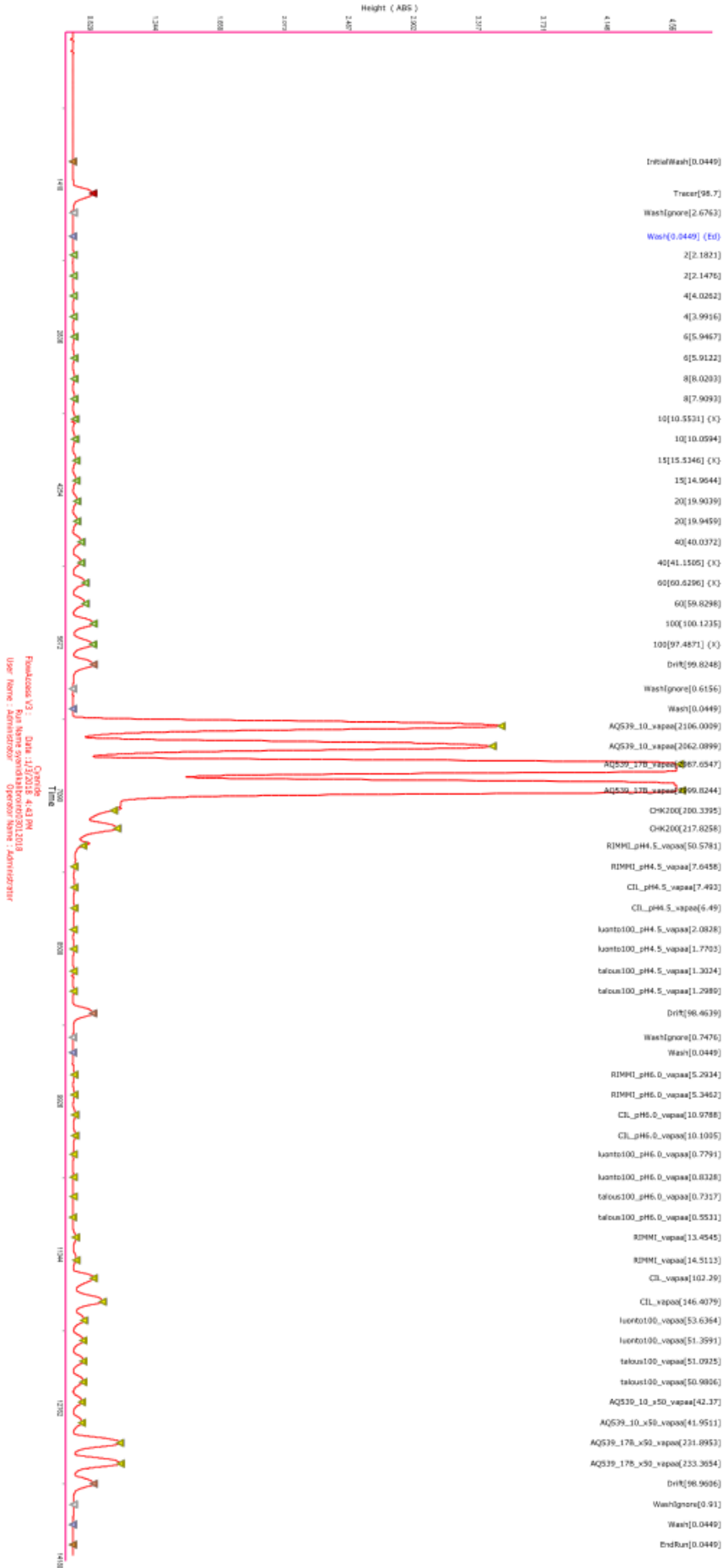
NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	Cyanide- Results[$\mu\text{g}/\text{l CN}$]
1	0	IW	IW	InitialWash	0,2565
1	1	ST11	T	Tracer	106,5635
1	2	ST11	D	Drift	107,7083
1	3	WT	WI	WashIgnore	1,4059
1	4	WT	W	Wash	0,2565
1	5	B22	U	CHK100	107,3114
1	6	B22	U	CHK100	106,8465
1	7	B23	U	CHK1000	1106,3498
1	8	B23	U	CHK1000	1109,1815
1	9	WT	WI	WashIgnore	2,2429
1	10	WT	W	Wash	0,2565
1	11	B24	U	RIMMI_vapaa	20,6047
1	12	B24	U	RIMMI_vapaa	18,2994
1	13	B24	U	RIMMI_vapaa	17,6846
1	14	B25	U	RIMMI_pH6.0	16,6473
1	15	B25	U	RIMMI_pH6.0	17,4695
1	16	B25	U	RIMMI_pH6.0	17,0238
1	17	B26	U	RIMMI_pH4.5	16,3245
1	18	B26	U	RIMMI_pH4.5	16,4705
1	19	B26	U	RIMMI_pH4.5	16,1094
1	20	WT	WI	WashIgnore	0,7867
1	21	WT	W	Wash	0,2565
1	22	B27	U	CIL_vapaa	146,2366

Lite 8

NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	Cyanide- Results[µg/ I CN]
1	0 IW	IW		InitialWash	0,2565
1	1 ST10	T		Tracer	113,7119
1	2 ST10	D		Drift	113,7305
1	3 WT	WI		WashIgnore	0,5287
1	4 WT	W		Wash	0,2565
1	5 C1	U		AQ537_vapaa_1	39,7830
1	6 C1	U		AQ537_vapaa_1	40,1528
1	7 C2	U		AQ537_vapaa_2	41,5385
1	8 C2	U		AQ537_vapaa_2	40,8931
1	9 C3	U		AQ537_vapaa_3	40,5861
1	10 C3	U		AQ537_vapaa_3	40,0248
1	11 WT	WI		WashIgnore	0,4047
1	12 WT	W		Wash	0,2565
1	13 C4	U		CHK100_pH4.5	2,1167
1	14 C4	U		CHK100_pH4.5	2,5364
1	15 C5	U		CHK100_pH4.5	2,9564
1	16 C5	U		CHK100_pH4.5	2,2737
1	17 C6	U		Luonto100_pH4.5	7,8701
1	18 C6	U		Luonto100_pH4.5	7,5278
1	19 C7	U		Luonto100_pH4.5	7,6099
1	20 C7	U		Luonto100_pH4.5	7,7770
1	21 C8	U		RIMMI_pH4.5	9,2183
1	22 C8	U		RIMMI_pH4.5	9,2159
1	23 C9	U		RIMMI_pH4.5	9,1285
1	24 C9	U		RIMMI_pH4.5	8,9561
1	25 C10	U		CIL_pH4.5	116,9475
1	26 C10	U		CIL_pH4.5	118,9295
1	27 C11	U		CIL_pH4.5	120,4020
1	28 C11	U		CIL_pH4.5	118,6415
1	29 ST10	D		Drift	112,9372
1	30 WT	W		Wash	0,2565
1	31 C12	U		CHK100_pH6.0	1,8690
1	32 C12	U		CHK100_pH6.0	0,8428
1	33 C13	U		CHK100_pH6.0	1,3487
1	34 C13	U		CHK100_pH6.0	1,0035
1	35 C14	U		Luonto100_pH6.0	12,4875
1	36 C14	U		Luonto100_pH6.0	13,2482
1	37 C15	U		Luonto100_pH6.0	12,4770
1	38 C15	U		Luonto100_pH6.0	12,6420
1	39 C16	U		RIMMI_pH6.0	7,1911
1	40 C16	U		RIMMI_pH6.0	7,6115
1	41 C17	U		RIMMI_pH6.0	7,6065
1	42 C17	U		RIMMI_pH6.0	7,7716
1	43 C18	U		CIL_pH6.0	99,0505
1	44 C18	U		CIL_pH6.0	95,3837
1	45 C19	U		CIL_pH6.0	96,9913
1	46 C19	U		CIL_pH6.0	96,6423
1	47 ST10	D		Drift	113,0217
1	48 WT	W		Wash	0,2565
1	49 C20	U		CHK100	56,8001
1	50 C20	U		CHK100	56,5131
1	51 C21	U		Luonto100	54,1829
1	52 C21	U		Luonto100	53,2142
1	53 C22	U		RIMMI	14,0945
1	54 C22	U		RIMMI	14,4805
1	55 C23	U		CIL	137,7957
1	56 C23	U		CIL	183,0240
1	57 ST10	D		Drift	112,8057
1	58 WT	W		Wash	0,2565
1	59 E	E		EndRun	0,2565

NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	Cyanide- Results[µg/ l CN]
1	0 IW	IW		InitialWash	0,2092
1	1 ST10	T		Tracer	98,6278
1	2 WT	WI		WashIgnore	2,6835
1	3 WT	W		Wash	0,2092
1	4 ST1	S1		2	2,1237
1	5 ST1	S1		2	2,0992
1	6 ST2	S2		4	3,9847
1	7 ST2	S2		4	3,9601
1	8 ST3	S3		6	5,9220
1	9 ST3	S3		6	5,8975
1	10 ST4	S4		8	8,0122
1	11 ST4	S4		8	7,9113
1	12 ST5	S5		10	10,5608
1	13 ST5	S5		10	10,0779
1	14 ST6	S6		15	15,5541
1	15 ST6	S6		15	14,9948
1	16 ST7	S7		20	19,9363
1	17 ST7	S7		20	19,9882
1	18 ST8	S8		40	40,0568
1	19 ST8	S8		40	41,1783
1	20 ST9	S9		60	60,6358
1	21 ST9	S9		60	59,8473
1	22 ST10	S10		100	100,0855
1	23 ST10	S10		100	97,4634
1	24 ST10	D		Drift	99,8073
1	25 WT	WI		WashIgnore	0,7689
1	26 WT	W		Wash	0,2092
1	27 A1	U		AQ539_10_vapaa	2102,6757
1	28 A1	U		AQ539_10_vapaa	2058,8134
1	29 A2	U		AQ539_17B_vapaa	2982,7989
1	30 A2	U		AQ539_17B_vapaa	2994,9131
1	31 A3	U		CHK200	200,1625
1	32 A3	U		CHK200	217,6165
1	33 A4	U		RIMMI_pH4.5_vapaa	50,6551
1	34 A4	U		RIMMI_pH4.5_vapaa	7,7968
1	35 A5	U		CIL_pH4.5_vapaa	7,6442
1	36 A5	U		CIL_pH4.5_vapaa	6,6429
1	37 A6	U		luonto100_pH4.5_vapaa	2,2434
1	38 A6	U		luonto100_pH4.5_vapaa	1,9315
1	39 A7	U		talous100_pH4.5_vapaa	1,4644
1	40 A7	U		talous100_pH4.5_vapaa	1,4609
1	41 ST10	D		Drift	98,4685
1	42 WT	WI		WashIgnore	0,9105
1	43 WT	W		Wash	0,2092
1	44 A8	U		RIMMI_pH6.0_vapaa	5,4481
1	45 A8	U		RIMMI_pH6.0_vapaa	5,5008
1	46 A9	U		CIL_pH6.0_vapaa	11,1231
1	47 A9	U		CIL_pH6.0_vapaa	10,2464
1	48 A10	U		luonto100_pH6.0_vapaa	0,9421
1	49 A10	U		luonto100_pH6.0_vapaa	0,9957
1	50 A11	U		talous100_pH6.0_vapaa	0,8947
1	51 A11	U		talous100_pH6.0_vapaa	0,7165
1	52 A12	U		RIMMI_vapaa	13,5943
1	53 A12	U		RIMMI_vapaa	14,6492
1	54 A13	U		CIL_vapaa	102,2680
1	55 A13	U		CIL_vapaa	146,3055
1	56 A14	U		luonto100_vapaa	53,7030
1	57 A14	U		luonto100_vapaa	51,4299
1	58 A15	U		talous100_vapaa	51,1638
1	59 A15	U		talous100_vapaa	51,0520
1	60 A16	U		AQ539_10_x50_vapaa	42,4572
1	61 A16	U		AQ539_10_x50_vapaa	42,0390
1	62 A17	U		AQ539_17B_x50_vapaa	231,6372
1	63 A17	U		AQ539_17B_x50_vapaa	233,1046
1	64 ST10	D		Drift	98,9644
1	65 WT	WI		WashIgnore	1,0728
1	66 WT	W		Wash	0,2092
1	67 E	E		EndRun	0,2092

NeedleNumber	ResultID	Position	SampleType	SampleIdentity	Cyanide- Results[ug/l CN]
1	0 IW	IW		InitialWash	0,0449
1	1 ST10	T		Tracer	98,7000
1	2 WT	WI		WashIgnore	2,6763
1	3 WT	W		Wash	0,0449
1	4 ST1	S1		2	2,1821
1	5 ST1	S1		2	2,1476
1	6 ST2	S2		4	4,0262
1	7 ST2	S2		4	3,9916
1	8 ST3	S3		6	5,9467
1	9 ST3	S3		6	5,9122
1	10 ST4	S4		8	8,0203
1	11 ST4	S4		8	7,9093
1	12 ST5	S5		10	10,5531
1	13 ST5	S5		10	10,0594
1	14 ST6	S6		15	15,5346
1	15 ST6	S6		15	14,9644
1	16 ST7	S7		20	19,9039
1	17 ST7	S7		20	19,9459
1	18 ST8	S8		40	40,0372
1	19 ST8	S8		40	41,1505
1	20 ST9	S9		60	60,6296
1	21 ST9	S9		60	59,8298
1	22 ST10	S10		100	100,1235
1	23 ST10	S10		100	97,4871
1	24 ST10	D		Drift	99,8248
1	25 WT	WI		WashIgnore	0,6156
1	26 WT	W		Wash	0,0449
1	27 A1	U		AQ539_10_vapaa	2106,0009
1	28 A1	U		AQ539_10_vapaa	2062,0899
1	29 A2	U		AQ539_17B_vapaa	2987,6547
1	30 A2	U		AQ539_17B_vapaa	2999,8244
1	31 A3	U		CHK200	200,3395
1	32 A3	U		CHK200	217,8258
1	33 A4	U		RIMMI_pH4.5_vapaa	50,5781
1	34 A4	U		RIMMI_pH4.5_vapaa	7,6458
1	35 A5	U		CIL_pH4.5_vapaa	7,4930
1	36 A5	U		CIL_pH4.5_vapaa	6,4900
1	37 A6	U		luonto100_pH4.5_va	2,0828
1	38 A6	U		luonto100_pH4.5_va	1,7703
1	39 A7	U		talous100_pH4.5_va	1,3024
1	40 A7	U		talous100_pH4.5_va	1,2989
1	41 ST10	D		Drift	98,4639
1	42 WT	WI		WashIgnore	0,7476
1	43 WT	W		Wash	0,0449
1	44 A8	U		RIMMI_pH6.0_vapaa	5,2934
1	45 A8	U		RIMMI_pH6.0_vapaa	5,3462
1	46 A9	U		CIL_pH6.0_vapaa	10,9788
1	47 A9	U		CIL_pH6.0_vapaa	10,1005
1	48 A10	U		luonto100_pH6.0_va	0,7791
1	49 A10	U		luonto100_pH6.0_va	0,8328
1	50 A11	U		talous100_pH6.0_va	0,7317
1	51 A11	U		talous100_pH6.0_va	0,5531
1	52 A12	U		RIMMI_vapaa	13,4545
1	53 A12	U		RIMMI_vapaa	14,5113
1	54 A13	U		CIL_vapaa	102,2900
1	55 A13	U		CIL_vapaa	146,4079
1	56 A14	U		luonto100_vapaa	53,6364
1	57 A14	U		luonto100_vapaa	51,3591
1	58 A15	U		talous100_vapaa	51,0925
1	59 A15	U		talous100_vapaa	50,9806
1	60 A16	U		AQ539_10_x50_vapaa	42,3700
1	61 A16	U		AQ539_10_x50_vapaa	41,9511
1	62 A17	U		AQ539_17B_x50_vapaa	231,8953
1	63 A17	U		AQ539_17B_x50_vapaa	233,3654
1	64 ST10	D		Drift	98,9606
1	65 WT	WI		WashIgnore	0,9100
1	66 WT	W		Wash	0,0449
1	67 E	E		EndRun	0,0449



Liite 12

Standardi	Ilmoitettu syanidimuoto	Määritelmä
ASTM D4282 - Standard Test Method for Determination of Free Cyanide in Water and Wastewater by Microdiffusion	Vapaa syanidi	Happamuudessa pH >6 ja huoneenlämmössä tislatessa vapautuvan syanidin määrä
ISO 17690 Determination of Available Free Cyanide (pH 6) using Flow Injection Analysis (FIA), Gas Diffusion and Amperometric Detection	Vapaa syanidi	Happamuudessa pH >6 ja huoneenlämmössä tislatessa vapautuvan syanidin määrä
ASTM D6888-04 Standard Test Method for Available Cyanide with Ligand Displacement and Flow Injection Analysis (FIA) Utilizing Gas Diffusion Separation and Amperometric Detection	WAD- syanidi	Vapaa syanidi sekä heikosti happamissa olosuhteissa hajoavat syanidien metalliyhdisteet pois lukien klooraukselle alttiit voimakkaat metalliyhdisteet
ASTM D2036-B - Cyanide amenable to chlorination	Klooraukselle altis syanidi	Käsittelemättömän ja hypokloriitilla käsitellyn näytteen kokonaissyänidin mittausten erotus

Liite 12

ISO 6703/3 Determination of cyanogen chloride	Klooraukselle altis syanidi	Kloorautuvan/kloorautuneen syanidin pitoisuus
SFS 5734 - Veden helposti vapautuvan syanidin määrittäminen	Helposti vapautuva syanidi	Sinkkisulfaattilla käsitellystä näytteestä happamissa olosuhteissa (pH <2) huoneenlämmössä tislautuvan syanidin pitoisuus
ISO 14403:2 - Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis	Vapaa syanidi (tarkennettu määritelmässä helposti vapautuvaksi syanidiksi)	Sinkkisulfaattilla käsitellyn, happamuudessa pH 3,8 ja lämpötilassa 125 °C tislautun näytteen syanidipitoisuus
ISO 6703/2 Determination of easily liberatable cyanide	Helposti vapautuva syanidi	Sinkkisulfaattilla käsitellyn, happamuudessa pH 4 (3,9 ± 0,1) huoneenlämmössä 4h tislautuvan syanidin pitoisuus
SFS 5747 - Veden kokonaissyänidin määrittäminen	Kokonaissyänidi	Happamissa olosuhteissa (pH <2) 125 °C lämpötilassa tislautuvan syanidin pitoisuus
ISO 14403:2 - Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis	Kokonaissyänidi	UV-säteilyllä käsitellyn, happamuudessa pH 3,8 ja lämpötilassa 125 °C tislautun näytteen syanidipitoisuus pois lukien tiiosyanaattiyhdisteet