

Elektroniikkajätteen käsittely typpihapolla ja metallien talteenotto metallisieppareiden avulla

Pro gradu-tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

30.12.2018

Anni Manninen

Tiivistelmä

Tämän työn tarkoitus oli kehittää sähkö- ja elektroniikkajätteen typpihappoliuotusta ja tutkia metallien talteenottoa silikapohjaisten SiliaMets[®]-metallisieppareiden avulla. Työssä testattiin lämpötilan nostamisen ja vetyperoksidin lisäämisen vaikutusta typpihappoliuotuksen tehokkuuteen. Työssä myös testattiin 13 metallisiepparin toiminta 6 M typpihappoliuoksessa, jolla oli käsitelty tuhkistettua ja jauhettua piirilevyjätettä. Liuoksen laimentamisen, pH:n nostamisen ja sekoitusajan vaikutusta testattiin metallisieppareiden toiminnan parantamiseksi. Lisäksi työssä tarkasteltiin sähkö- ja elektroniikkaromuun liittyviä direktiivejä, metallien eri talteenottomenetelmiä ja näiden ympäristövaikutuksia.

Lämpötilan kasvattaminen 60 °C asteeseen kasvatti alumiinin ja sinkin pitoisuuksia uuttoliuoksessa. Palladiumin pitoisuuden havaittiin tällöin kuitenkin pienenevän. Vetyperoksidilisäyksen ei havaittu merkittävästi vaikuttavan metallien liukenemiseen. Typpihappoliuoksen laimentamisen ja pH:n nostamisen NaOH-liuoksella huomattiin tehostavan useiden metallisieppareiden sitomiskykyä. Toisaalta NaOH-liuoksen käytön myötä liuoksesta saostui merkittävä määrä talteenotettavia metalleja.

Työssä havaittiin, että palladiumia, hopeaa ja tinaa pystytään ottamaan talteen yli 90 % saannolla metallisieppareiden avulla suhteellisen selektiivisesti. Jo 15-40 min jälkeen sekoituksen aloituksesta saavutettiin maksimisaantoprosentti. Palladiumin talteenottoon soveltuivat parhaiten Si-TAAcONa ja Si-Thiol, hopean Si-DMT ja Si-Thiourea ja tinan talteenottoon Si-AMPA ja Si-TsOH. Neljän ensimmäisen metallisiepparin määritetyt latauskapasiteetit kyseisten metallien suhteen olivat 0,3(Pd), 0,8(Pd), 1,5(Ag) ja 1,0(Ag) mmol g⁻¹. Si-AMPA ja Si-TsOH sieppareille ei pystytty määrittämään latauskapasiteetteja, sillä käytössä olevat reagenssit eivät todennäköisesti soveltuneet latauskäyrien määrittämiseen.

Esipuhe

Tämä filosofian maisterin pro gradu -tutkielma tehtiin vuoden 2017 lokakuun ja vuoden 2018 marraskuun välisenä aikana Jyväskylän yliopiston kemian laitoksella. Työn aiheena oli elektroniikkajätteen typpihappiliuotus ja metallien talteenotto metallisieppareiden avulla. Työssä tarkasteltiin myös sähkö- ja elektroniikkaromun käsittelyä ja sen ympäristövaikutuksia sekä metallien erilaisia talteenottomenetelmiä. Lähdemateriaalina käytettiin kirjoja ja tieteellisiä julkaisuja, jotka etsittiin Google Scholar-hakupalvelun avulla. Lähteinä käytettiin myös internetsivuja, joihin viittaamisessa käytettiin kuitenkin lähdekritiikkiä. Hakusanoina käytettiin muun muassa *WEEE*, *e-waste*, *nitric acid leaching*, *environmental effects*, *cementation*, *precipitation*, *electrolysis*, *ion-exchange materials*, *metal scavengers* ja *ICP-OES*. Englanninkielisen sanaston suomentamiseen käytettiin sanakirja.org-sivustoa. Työn ohjaajana toimi Ari Väisänen, jota haluan kiittää korvaamattomasta opastuksestaan. Haluan myös kiittää samassa ryhmässä työskennelleitä Joona Rajahalmea, Essi Korhosta ja Sanna Kangasta.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat	v
I Kirjallinen osa	1
1 Johdanto	2
2 Sähkö- ja elektroniikkaromu ja sen käsittely	3
2.1 Sähkö- ja elektroniikkaromun käsittelyyn liittyvät direktiivit	3
2.2 Sähkö- ja elektroniikkaromun käsittely Suomessa	6
2.3 Sähkö- ja elektroniikkaromu ja ympäristövaikutukset	10
2.4 Piirilevy	14
3 Metallien talteenoton pyro- ja hydrometallurgiset menetelmät	17
3.1 Pyrometallurgiset menetelmät	17
3.2 Hydrometallurgiset menetelmät	22
3.2.1 Syanidimenetelmä	22
3.2.2 Halidimenetelmä	23
3.2.3 Tioureamenetelmä	23
3.2.4 Tiosulfaattimenetelmä	24
3.2.5 Happouutto	24
3.3 Eri hydrometallurgisten menetelmien yhdistäminen	30
3.4 Elektroniikkajätteen kolmivaiheinen happoliuotus	32

4 Metallisiepparit	34
4.1 Smopex®	35
4.2 Rikkipohjaiset silikametallisiepparit	35
4.3 SiliaMetS®	36
5 Metallien talteenotto uuttoliuoksista	40
5.1 Sementointi, saostaminen, aktiivihiili ja neste-nesteuutto	40
5.2 Elektrolyysi	44
5.3 Metallisiepparit ja hartsit	45
6 Induktiivisesti kytketty plasma optinen emissio spektrometri	48
II Kokeellinen osa	57
7 Käytetyt laitteet, lähtöaineet ja yhtälöt	58
8 Typpihappoliuotuksen optimointi	61
9 SiliaMetS®-metallisieppari-testit	64
9.1 Talteenotto HNO ₃ -liuoksesta	64
9.1.1 6 M typpihappoliuotus	64
9.1.2 3 M typpihappoliuotus	70
9.1.3 4, 4,5 ja 5 M typpihappoliuotus	72
9.2 Latauskapasiteettien määrittäminen	73
9.3 Si-AMPA ja Si-TsOH vertailu	79
9.4 Kinetiikka	79
9.5 Happamuuden säätäminen	84
10 Yhteenveto	87
Kirjallisuusluettelo	90

Käytetyt lyhenteet ja vierasperäiset sanat

SER	Sähkö- ja elektroniikkaromu
WEEE	<i>Waste electric and electronic equipment</i> Sähkö- ja elektroniikkajäte
RosHS	<i>Restriction of Hazardous Substances</i> Vaarallisten aineiden käytön rajoittaminen
CRT	<i>Catod ray tube</i> Katodisädeputki
LCD	<i>Liquid crystal display</i> Nestekidenäyttö
PAH	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbon</i> Polysyklinen aromaattinen hiilivety
PHAH	<i>Polyhalogenated aromatic hydrocarbons</i> Polyhalogenoitu aromaattinen hiilivety
PCDD	<i>Polychlorinated dibenzodioxin</i> Polykloorattu dibentsodioksiini
PCDF	<i>Polychlorinated dibenzofuran</i> Polykloorattu dibentsofuraani
BDE	<i>Decabromodiphenyl ether</i> Dekabromifenyylietteri
PCB	<i>Printed circuit board</i> Piirilevy
THF	Tetrahydrofuraani

HSAB	<i>Hard and soft Lewis acids and bases</i> Kovat ja pehmeät Lewis hapot ja emäkset
ANOVA	<i>A statistical analysis of variance</i> Varianssin tilastollinen analyysi
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> Induktiivisesti kytketty plasma optinen emissio spektrometria
SVDV	<i>Synchronous Vertical Dual View</i> Synkroninen vertikaalinen kaksoistarkastelu
ETV	<i>Electrothermal vaporization</i> Sähköterminen haihdutus
USN	<i>Ultrasonic nebulization</i> Ultraäänisumutus
CVG	<i>Chemical vapor generation</i> Kemiallinen höyrymuodostus
PCVG	<i>Photochemical vapor generation</i> Fotokemiallinen kaasunmuodostusprosessi
SER-6M-HNO ₃ -liuos	6 M typpihappoliuos, jolla on käsitelty tuhkistettua ja jauhettua elektro- niikkajätettä. Osa kolmivaiheista happoliuotusprosessia.

I Kirjallinen osa

1 Johdanto

Consumer Technology Association raportoi vuonna 2014, että älypuhelimien keskimääräinen elinikä on 4,7 vuotta ja taulutelevision 7,4 vuotta¹. Eliniän päätyttyä useimmat kuluttajat haluavat korvata tuotteen samanlaisella laitteella, jonka ominaisuudet ovat edeltäjänsä verrattuna paremmat. Vuonna 2015 Euroopan unionin alueella markkinoille ilmestyi 9,8 miljoonaa tonnia uusia sähkö- ja elektroniikkatuotteita². Laitteiden nopeasta vaihtumisesta ja kehityksestä on tullut oleellinen osa sähkö- ja elektroniikkateollisuutta ja kuluttajakulttuuria.

Koska poisheitettyjä laitteita ei aina pystytä käyttämään sellaisenaan uudelleen, ne muodostavat vakavan jäteongelman. Maailmanlaajuisesti vuosittain muodostuu noin 30-50 miljoonaa tonnia sähkö- ja elektroniikkaromua. Tämän määrän arvioitu vuosikasvu on 3-5 %³. Romun kierrätystä tulee tukea ja kehittää eteenpäin, jotta tulevaisuudessa tätä jätemäärää pystytään hallitsemaan ja jätteen sisältämiä arvokkaita resursseja pystytään hyödyntämään uudelleen.

Sähkö- ja elektroniikkaromu (SER) sisältää huomattavia määriä metalleja, joiden talteenotto on yksi oleellinen osa romun kierrätyksestä. Metallipitoisuudet ovat joissain tapauksissa huomattavasti korkeampia kuin malmeissa, joten SER tarjoaa vartenotettavan metallien lähteen tulevaisuuden sähkö- ja elektroniikkateollisuudelle⁴. Romun sisältämien arvokkaiden metallien kuten kullan, hopean ja palladiumin ansiosta romun kierrätys on taloudellisesti kannattavaa. Perusmetallien kuten kuparin ja alumiinin kierrättäminen tukee kiertotaloutta. Haitallisten ja myrkyllisten metallien kuten lyijyn talteenotto minimoi jätteen haitallisia ympäristövaikutuksia kiertotalouden tukemisen ohella.

2 Sähkö- ja elektroniikkaromu ja sen käsittely

Perus- ja jalometallien talteenottoon SER-jätteestä liittyy merkittäviä ekonomisia, ympäristöllisiä ja resurssien säästämiseen liittyviä hyötyjä. Käsittelyprosessien optimioidussa tulee maksimoida kierrätettyjen metallien määrä ja minimoida negatiiviset ympäristövaikutukset ja käsittelyssä kuluvien taloudellisten resurssien suuruus. Tällöin tulee myös vertailla metallien kierrättämistä SER-jätteestä ja malmista.⁵

SER-jäte sisältää arvokkaita metalleja (Au, Ag, Pd ja Pt), perusmetalleja (esimerkiksi Cu, Al ja Ni), ympäristölle ja ihmiselle haitallisia metalleja (esimerkiksi Hg, Be ja In), halogeeneja ja herkästi palavia aineita, kuten muoveja ja orgaanisia nesteitä. Jos tällaista jätettä ei käsitellä asianmukaisesti, haitallisten ympäristövaikutusten riski kasvaa. Suurin osa jätteen haitallisista metalleista sijaitsevat komponenteissa. Toisaalta nämä sisältävät myös suurimman osan arvokkaimmista metalleista. Informaatioteknologiset sekä ääni- ja videolaitteet ovat tärkeimpiä arvokkaiden ja ei-rautapitoisten metallien lähteitä. Arvokkaiden metallien menetys kierrätysprosessissa alentaa merkittävästi kierrätyksen rahallista arvoa.⁵

2.1 Sähkö- ja elektroniikkaromun käsittelyyn liittyvät direktiivit

Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2012/19/EU sähkö- ja elektroniikkalaiteromusta (WEEE-direktiivi) määrittelee kyseisen jätteen lajitteluun, käsittelyyn ja varastointiin liittyviä ohjeita. Direktiivi määrittelee sähkö- ja elektroniikkalaitteet laitteiksi, jotka tarvitsevat sähkövirtaa tai sähkömagneettisia kenttiä toimiakseen, sekä laitteita, joita käytetään näiden virtojen mittaamiseen, siirtämiseen ja tuottami-

seen. Direktiivin tarkoituksena on ajaa Euroopan unionin ympäristöpolitiikan tavoitteita, joita ovat muun muassa ympäristön laadun säilyttäminen, suojelu ja parantaminen sekä luonnonvarojen käyttäminen harmitusti ja järkevästi.⁶

Sähkö- ja elektroniikkalaitteiden elinikä lyhenee vuosi vuodelta enemmän, jolloin myös jätteen määrä kasvaa nopeasti. Tehokas SER-jätteen kierrätysuunnitelma on siis oleellinen osa kiertotaloutta. WEEE-direktiivin tavoitteena on edesauttaa sähkö- ja elektroniikkatuotteiden tuotannon ja kulutuksen kestävyyttä minimoimalla jätteen syntymistä ja edistämällä uudelleenkäyttöä sekä kierrätystä. EU:n jäsenmaiden tulee edesauttaa SER-laitteiden suunnittelua ja valmistusta, jotka helpottavat laitteen uudelleenkäyttöä ja sen osien hyödyntämistä varsinaisen käyttöään loputtua. Tuottajat eivät esimerkiksi saa estää suunnittelu- tai valmistusmenetelmien avulla laitteiden uudelleenkäyttöä ellei kyseisellä menetelmällä saavuteta ympäristösuojeluun tai turvallisuuteen liittyvää merkittävää hyötyä. WEEE-direktiivi velvoittaa jäsenvaltioita edistämään SER-jätteen erilliskeräystä ja huolehtimaan loppukäsittelyn ja kuljetuksen toimivuudesta.⁶

Direktiivin vanhemman sähkö- ja elektroniikkalaitteiden luokittelun mukaan laitteet jaotellaan seuraavasti.

1. Suuret kodinkoneet
2. Pienet kodinkoneet
3. Tieto- ja teletekniset laitteet
4. Kuluttajaelektroniikka ja aurinkosähköpaneelit
5. Valaistuslaitteet
6. Sähkö- ja elektroniikkatyökalut
7. Lelut, vapaa-ajan ja urheiluvälineet
8. Lääkinnälliset laitteet
9. Tarkkailu- ja valvontalaitteet
10. Automaatit

Direktiivin mukaan 15.8.2018 lähtien sähkö- ja elektroniikkalaitteet jaetaan seuraaviin luokkiin

1. Lämmitys- ja jäähdytyslaitteet
2. Näyttöpäätteet, monitorit ja laitteet, joiden näyttöpäätteet ovat pinta-alaltaan suurempia kuin 100 cm²

3. Lamput
4. Suuret laitteet
5. Pienet laitteet
6. Pienet tieto- ja teletekniset laitteet (ei yhdeltäkään ulkomitaltaan yli 50 cm)

Laitteet voidaan jakaa myös kuluttaja- ja yritystuotteiksi. Kuluttajatuotteet muodostavat Suomessa 95 m-% kaikesta kerätystä romusta. Näitä ovat esimerkiksi tavalliset tietokoneet, valaisimet ja televisiot, eli tuotteet, joita voidaan käyttää kotitalouksissa. Muut tuotteet luokitellaan yritystuotteiksi, joita ovat muun muassa palvelimet, automaattit ja kotikäyttöön soveltumattomat tulostinlaitteet. Yritystuotteiden keräystavoitteita ei ole määritetty WEEE-direktiivissä, vaikka ne otetaan huomioon hyödyntämistavoitteiden arvioimisessa.⁷

2011/65/EU direktiivin (RoHS-direktiivi) tarkoituksena on rajoittaa joidenkin vaarallisten aineiden käyttöä sähkö- ja elektroniikkalaitteissa. Eri jäsenmaiden lainsäädännölliset erot vaarallisten aineiden käytössä voivat aiheuttaa esteitä kaupankäynnissä ja vääristää unionin sisäistä kilpailua. Tämän takia yhteinen säädstö, joka rajoittaa näiden aineiden käyttöä, on tarpeellinen. Direktiivin mukaan tehokkain tapa ehkäistä näiden aineiden aiheuttamia terveydellisiä ja ympäristöllisiä haittoja on korvata nämä aineet turvallisemmilla materiaaleilla. Rajoitus koskee seuraavia aineita. Sulkuihin on merkitty sallittu maksimipitoisuus painoprosenteina homogeenisessa materiaalissa.⁸

1. Lyijy (0,1 %)
2. Elohopea (0,1 %)
3. Kadmium (0,01 %)
4. Kuudenarvoinen kromi (0,1 %)
5. Polybromibifenyylit, PBB (0,1 %)
6. Polybromidifenyylieetterit, PBDE (0,1 %)

Lyijy, elohopea ja kadmium ovat raskasmetalleja, jotka ovat myrkyllisiä pienissä pitoisuuksissa. Raskasmetallit kerääntyvät ravintoketjussa ja aiheuttavat monia terveydellisiä haittoja. 10-20 µg dl⁻¹:n lyijypitoisuus veressä on yhdistetty ihmisillä alenevaan kasvuun, hemoglobiiniin ja D vitamiinin määrään sekä keskushermoston toiminnan häiriöihin. Tätä korkeammassa pitoisuuksissa elimistössä ilmenee her-

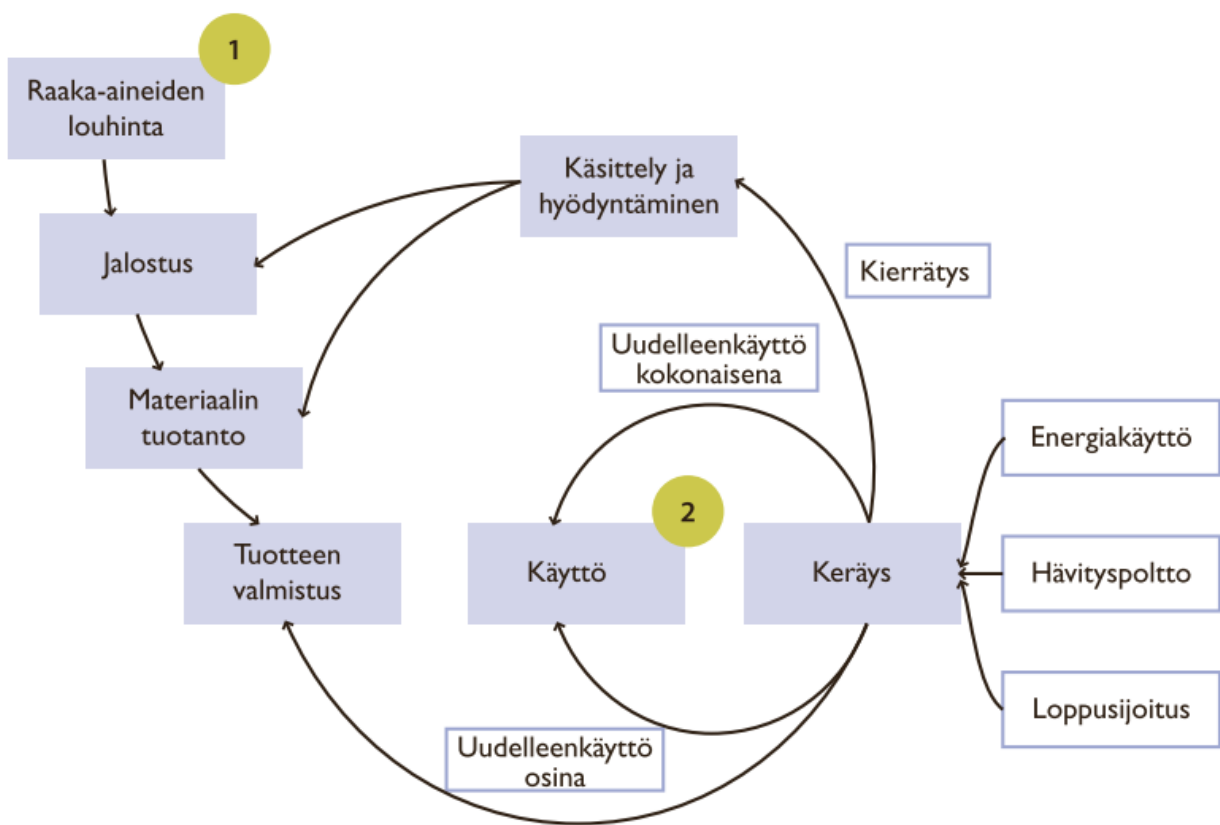
moston nopeuden hidastumista ja vakavaa anemiaa.⁹ Elohopea-altistuminen voidaan yhdistää vakaviin sairauksiin ja oireisiin kuten CP-oireyhtymään, sokeuteen ja kehitysvammaisuuteen.¹⁰ Krooninen kadmiummyrkytys saattaa johtaa munuaisten toiminnan häiriintymiseen, osteoporoosiin ja syöpäriskiin.¹¹

2.2 Sähkö- ja elektroniikkaromun käsittely Suomessa

Suomen ympäristökeskuksen raportin (20/2009) mukaan Suomessa syntyy vuodessa 20-23 kiloa sähkö- ja elektroniikkaromua henkilöä kohti. Eurooppalaisten tutkimusten mukaan romua kertyy vuodessa 14-24 kilogrammaa henkilöä kohti vanhoissa EU-jäsenvaltioissa. Romun määrän vuosittaiseksi kasvuvauhdiksi on arvioitu 2,5-5 %. Kuvassa 1 on esitetty tyypillisen tuotteen, esimerkiksi sähkö- ja elektroniikkalaitteen, elinkaari. Kuvan numerot merkitsevät kohdat, joista elinkaariajattelu aloitetaan. Numero 1 kuvaa tavanomaista elinkaaritarkastelua ja numero 2 jätehuollon elinkaaritarkastelua.⁷

Suomessa sähkö- ja elektroniikkalaitteita tuottavat yritykset voivat liittyä tuottajayhteisöihin, jotka huolehtivat jäsenten puolesta SER-jätteen keräyksen, kuljetuksen ja käsittelyn järjestämisestä. Näitä yhteisöjä ovat esimerkiksi ERP Finland ry, SER-tuottajayhteisö ry (Serty) ja SELT ry. Yhteisöt keräävät romun seurantatiedot jäseniltä ja toimittavat ne Pirkanmaan ympäristökeskukselle. Huomattava osa tuottajista on liittynyt johonkin tuottajayhteisöön eli hoitanut tuottajavastuunvelvoitteensa, mutta edelleen on satoja yrityksiä, jotka eivät ole näin tehneet.⁷

Taulukossa 1 on esitetty Pirkanmaan ympäristökeskuksen mukaiset kerättyjen sähkö- ja elektroniikkajätteen määrät eri luokissa vuonna 2007. Romua kerättiin kyseisenä vuonna yhteensä 49000 tonnia. Vuonna 2016 sähkö- ja elektroniikkaromun yhdyskuntajätekeräys oli noin 57000 tonnia¹². Noin puolet tästä romusta koostuu suurista kodinkoneista, jotka ovat arvokasta kierrätysmateriaalia metallipitoisuutensa ja vähäisten esikäsittelyvaatimustensa takia. Ne saattavat päätyä kierrätykseen romupihoilta romukauppiaiden kautta muun metallijätteen mukana. Näiden keräysreittien kautta kulkeneet laitteet eivät välttämättä näy Pirkanmaan ympäristökeskuksen raportoimissa luvuissa.⁷



Kuva 1: Tuotteen elinkaari⁷

Taulukko 1: Kerätyn sähkö- ja elektroniikkaromun määrät Suomessa eri luokissa vuonna 2007⁷

Luokka	Kerätty määrä (t)	Osuus (p-%)
Suuret kodinkoneet	24580	51
Pienet kodinkoneet	1526	3
Tieto- ja teletekniset laitteet	10375	21
Kuluttajaelektroniikka	10050	21
Valaistuslaitteet	1149	2
Sähkö- ja elektroniikkatyökalut	433	1
Lelut, vapaa-ajan ja urheiluvälineet	22	0
Lääkinnälliset laitteet	23	0
Tarkailu- ja valvontalaitteet	78	0
Automaatit	397	1
Yhteensä	48633	100

Myös tieto- ja teletekniset laitteet muodostavat merkittävän osan sähkö- ja elektroniikkaromusta (21 p-%). Tähän luokkaan kuuluvat muun muassa kuvaputkilaitteet, joista suuri osa on myyty yrityksille. Yritykset saattavat myös tilata oman kuljetus- ja käsittelypalvelun. Tätä kautta kulkeva materiaali ei kulje virallisen SER-keräysjärjestelmän kautta, eivätkä siten välttämässä näy Pirkanmaan raportissa.⁷

Kerätyn SER- materiaalin käsittelyssä pyritään uudelleenkäyttöön, materiaalihyödyntämiseen, energiahyödyntämiseen ja lopuksi loppukäsittelyyn. Taulukossa 2 on esitetty näiden eri vaihtoehtojen osuudet vuonna 2007 Suomessa. Uudelleenkäytössä laitteita tai niiden komponentteja käytetään samaan tarkoitukseen, joihin ne on suunniteltu. Uudelleenkäytettyjen laitteiden osuus on pieni verrattuna materiaali- tai energiahyödyntämiseen päätyvien laitteiden määrään. Uudelleenkäyttö on yleisintä lääkinnällisten laitteiden (7 p-%) ja lelujen, vapaa-ajan ja urheiluvälineiden kohdalla (3 p-%). Tieto- ja teleteknisten laitteiden tapauksessa uudelleenkäyttöaste on yli 2 p-%. Kodinkoneiden ja kuluttajaelektroniikan uudelleenkäyttö on vähäisempää. Uudelleenkäytön ongelmana on se, että ihmiset eivät aina halua ostaa käytettyjä laitteita. Uudelleenkäytön avulla pystytään toisaalta pidentämään laitteiden elinkaarta ja vähentämään ympäristökuormaa.⁷

Taulukko 2: SER:n hyötykäyttö Suomessa vuonna 2007 Pirkanmaan ympäristökeskuksen raportin mukaan⁷

Luokka	Uudelleen- käyttö (p-%)	Materiaalihyödyn- täminen (p-%)	Energiahyödyn- täminen (p-%)	Varastointi tai loppukäsittely (p-%)
Suuret kodinkoneet	0	89	5	9
Pienet kodinkoneet	1	68	4	28
Tieto- ja teletekniset laitteet	2	71	4	23
Kuluttajaelektro- niikka	1	70	4	26
Valaistuslaitteet	2	83	3	13
Lamput	0	94	1	5
Sähkö- ja elektro- niikkatyökalut	0	1	3	25
Lelut, vapaa-ajan ja urheiluvälineet	3	0	6	21
Lääkinnälliset laitteet	7	0	0	3
Tarkailu- ja valvontalaitteet	2	0	9	28
Osuus kaikesta	1	79	4	16

Materiaalihyödyntämisessä materiaalin puhtaus on tärkeää, koska tämä vaikuttaa sen käyttömahdollisuuksiin raaka-aineena. Romun heterogeenisyys vaikeuttaa käsittelyä ja materiaalien erottelua, jolloin kierrätyksen kustannukset myös kasvavat. Yleensä tehokkaimmin pystytään hyödyntämään niin sanottu valkoinen romu, johon kuuluvat esimerkiksi liedet, pesukoneet ja kylmälaitteet. Tämä romu koostuu suhteellisen homogeenisesta runsaasti metalleja sisältävistä laitteista. Suurista kodinkoneista suurin osa päätyykin materiaalihyödyntämiseen (taulukko 2). Vuonna 2016 kaikki kerätty sähkö- ja elektroniikkaromumateriaali pystyttiin kierrättämään¹². Heterogeeninen ja runsaasti eri muoveja sisältävä romu, eli niin sanottu ruskea romu, on materiaalihyödyntämisen kannalta haasteellista käsitellä. Tähän romuun kuuluu muun muassa kuluttajaelektroniikkaa, lejuja, vapaa-ajan ja urheiluvälineitä sekä tieto- ja teleteknisiä laitteita. Näiden laitteiden hyödyntämistä vaikeuttavat erityisesti muoviin lisätyt halogeenit. Kuluttajaelektroniikasta ja tieto- ja teleteknisistä laitteista pystytään kuitenkin hyödyntämään jopa noin 70 p-%.⁷

SER:ä voidaan myös polttaa muiden jätteiden kanssa tai erikseen ja hyödyntää tässä syntyvä lämpö. Tätä käytetään yleensä orgaanisen aineen, kuten muovien, tapauksessa. Muovien energiahödyntämistä kuitenkin vaikeuttavat muovien sisältämät lisäaineet, jotka palaessaan muodostavat vaarallisia yhdisteitä. Energiahödyntämisen osuus on suhteellisen pieni verrattuna muihin menetelmiin kaikissa SER-luokissa. Korkeimmillaan se on tarkkailu- ja valvontalaitteiden kohdalla (9 p-%).⁷

SER:n loppukäsittely voi olla hävityspolttoa tai loppusijoittamista kaatopaikalle. Tähän käsittelyyn pääsyvät yleensä runsaasti muovia sisältävät SER-luokat. Toisaalta öljyn hinnan nousu on houkuttellut jätteenkäsittelijöitä kehittämään kierrätysmenetelmiä myös SER:n muoviosille. Tieto- ja teleteknisistä laitteista yli 20 % joutuu varastoon tai loppukäsittelyyn.⁷

2.3 Sähkö- ja elektroniikkaromu ja ympäristövaikutukset

Tarkasteltaessa sähkö- ja elektroniikkajätteen ympäristövaikutuksia tulee ottaa huomioon kyseisten tuotteiden koko elinkaari. Jätteen käsittelyn ja metallien talteenoton tehokkuuden kasvattamisen avulla välteään resurssien tuhlaamista ja luonnolle haitallisten aineiden pääsyä kaatopaikoille. Tekemällä muutoksia

tuotteiden suunnittelu- ja valmistusvaiheisiin, voidaan helpottaa metallien kierrätystä ja vähentää jätteen haitallisia ympäristövaikutuksia. Jokaisen resurssin kohdalla on tärkeää tutkia, mitkä muutokset johtavat ekologisimpaan, mutta toisaalta myös teollisuuden kilpailukykyä rajoittamattomaan ratkaisuun.

Suurin osa SER-jätteestä koostuu metalliseoksista, erityisesti kuparia, alumiinia ja rautaa sisältävistä, joita peittävät tai joihin on kiinnitetty muovisia tai keraamisia osia. Raskaammat SER-laitteet, kuten pesukoneet ja jääkaapit saattavat sisältää vähemmän ympäristölle haitallisia aineita kuin kevyemmät tuotteet, kuten tietokoneet, jotka yleensä sisältävät palonestoaineita ja raskasmetalleja suurissa pitoisuuksissa.¹³

Melkein kaikki SER-jäte sisältää kuparia, mikä yleensä ajaa kierrättämismotivaatiota. Platinaryhmän metallit, kuten platina, iridium ja palladium ovat kemiallisesti stabiileja ja johtavat hyvin sähköä, joten niitä käytetään esimerkiksi piirilevyissä. Arvokkaiden metallien, kuten hopean ja kullan, pitoisuudet piirilevyissä ovat yli kymmenkertaisia verrattuna malmeihin.¹³ Taulukossa 3 on esitetty SER-jätteen eri materiaaliosien massaprosentit. Tästä nähdään, että jäte koostuu suurimmalta osin raudasta, teräksestä ja palonestoaineettomasta muovista. Piirilevyjen massaprosentti kaikesta SER-jätteestä on vähän yli 3 %.

Palonestoaineita lisätään helposti palaviin materiaaleihin, jolloin voidaan estää materiaalin palaminen, rajoittaa palon leviämistä tai minimoida palon vahinkoja.¹⁵ Polybromatut difenyylietterit (PBDE) ovat palonestoaineita, joita sekoitetaan SER-tuotteiden muoveihin ja komponentteihin. PBDE:t eivät ole kemiallisesti sitoutuneet näihin, joten ne huuhtoutuvat helposti SER-jätteen komponenteista ja päätyvät ympäristöön. PBDE:t ovat rasvaliukoisia, joten ne kerääntyvät ravintoketjussa ja häiritsevät eläimien hormonitoimintaa.¹³

SER-jätteen koostumus muuttuu teknologian kehittyessä ja valmistussäädösten muuttuessa. Katodisädeputkinäyttöjen (CRT) korvaaminen nestekidenäyttöillä (LCD) vähentää lyijyn pitoisuutta SER-jätteessä, mutta toisaalta kasvattaa elohopean, indiumin, tinan ja sinkin pitoisuutta. Samoin valokuitu saattaa korvata jotain kuparijohdoksia, mutta se sisältää taas toisaalta fluoria, lyijyä, yttriumia ja zirkoniumia. Uudelleen ladattavien pattereiden rakenne on muuttunut nikkeli-kadmiumpohjaisesta litium-ionipohjaiseen. Halogeenivapaiden komponenttien käyttäminen vähentäisi polykloorattujen bifenyylien ja dioksiinien määrää SER-jätteessä, mutta niiden valmistaminen on kalliimpaa. Bromatut palonestoaineet voidaan korvata ympäristöystävällisemmällä fosforipohjaisilla aineilla.¹³

Taulukko 3: SER-jätteen koostumus massaprosentteina¹⁴

Materiaali	Massaprosentti (m-%)
Rauta ja teräs	47,9
Palonestoaineeton muovi	15,3
Kupari	7
Lasi	5,4
Palonestoaineellinen muovi	5,3
Alumiini	4,7
Piirilevyt	3,1
Muut	4,6
Puu	2,6
Betoni ja keramiikka	2
Muut ei-rautapitoiset metallit	1
Kumi	0,9

Lyijytön juotomateriaali voisi huomattavasti vähentää kyseisen myrkyllisen metallin pääsyä luontoon. Korvaavat materiaalit, joita nykyään käytetään tai kehoitetaan käyttämään, eivät kuitenkaan ole kannattavia teollisuuden näkökulmasta. Useimmat vaativat korkeampia prosessilämpötiloja, jotka voivat joutaa juotoksen muodon vääristymiin ja komponenttien hajoamiseen. Suurempi osa prosessoiduista osista joudutaan hylkäämään ja tuoton energiankulutus kasvaa. Tämän takia olisi oleellista kehittää lyijyn talteenottoa käytetystä juotomateriaalista, jotta sitä ei päätyisi kaatopaikalle, heikentämättä kuitenkaan valmistusprosessin tehokkuutta.^{13, 16}

SER-jätteen kierrätyksellä on monia taloudellisia ja kierrätykseen liittyviä hyötyjä, mutta eri käsittelyprosessien suunnittelussa tulee ottaa huomioon myös jätteen käsittelyn ympäristövaikutukset. SER-jätteen käsittelyn aiheuttamien ympäristösaasteiden minimoimiseksi käsittelyprosessien tarkkailu on tärkeässä asemassa. Esimerkiksi jätteen polttaminen vapauttaa kaasuja, jotka ovat terveydelle vaarallisia, mikä tulee ottaa huomioon käsittelylaitosten suunnittelussa. Hydrometallurgiset menetelmät taas tuottavat liuoksia, jotka tulee puhdistaa ja käyttää uudelleen.

SER-jätteen polttamisessa syntyy esimerkiksi polysyklisiä ja -halogenoituja aromaattisia hiilivetyjä (PAH ja PHAH) sekä polykloorattuja dibentsodioksiineja (PCDD) ja dibentsofuraaneja (PCDF). Eristetyn johdon polttaminen tuottaa 100 kertaa enemmän dioksiineja kuin tavallisen kotitalousjätteen polttaminen.¹³ Guangdongin maakunnassa Etelä-Kiinassa on tutkittu palonestoaineiden pitoisuuksia sisäilmapölyssä kylissä, jotka sijaitsevat lähellä SER-jätteen käsittelypaikkoja. Useiden palonestoaineiden pitoisuuksien huomattiin olevan merkittävästi korkeampia sisäilmapölyssä kuin keskimäärin piirilevyissä. Pölyn halogenoidut palonestoaineet olivat suurimmalta osin BDE 209-yhdistettä ja dekabromodifenyylietaania. Tutkimuksessa tarkastel¹³ tiin myös palonestoaineiden keskimääräisiä altistumismääriä aikuisissa ja pienissä lapsissa. Esimerkiksi polybromattujen difenyyliettereiden altistumismäärä oli 1,1-24,1 mg/kg/vrk aikuisille ja pienille lapsille 16,2-352 mg/kg/vrk.¹⁷

Guangdongin maakunnassa on tutkittu myös SER-jätteen polttopaikkojen ja lähialueen riisipeltojen maaperän sekä lähistöllä tuotettujen kasvien raskasmetallipitoisuuksia. Poltto suoritetaan avoimessa ilmassa. Tutkimuksessa huomattiin, että polttopaikoissa kadmiumin, kuparin, lyijyn ja sinkin pitoisuudet olivat huomattavasti normaalia korkeammalla. Myös läheisten peltöjen kadmium- ja kuparipitoisuudet oli-

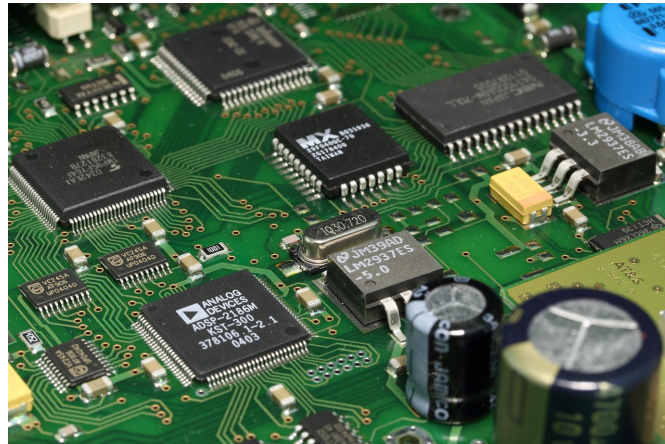
vat suhteellisen korkeita. Useimmissa kasvisnäytteissä kadmiumin ja lyijyn pitoisuudet ylittivät Kiinassa määritetyn maksimimäärän. Ruotsalaisessa Rönnskårin sulattamossa ja kanadalaisessa Norandaprosessissa nämä ympäristöriskit eivät ole yhtä suuria, koska polttoa ei suoriteta avoimessa ilmassa.¹⁸

Rocchetti *et al.* on tutkinut sähkö- ja elektroniikkajätteen hydrometallurgisten kierrätysprosessien ympäristövaikutuksia. Tutkimuksessa tarkasteltiin liikuteltavaa prototyypilaitosta, jossa pystyttiin käsittelemään fluoresenssilamppuja, katodiakkuja ja piirilevyjä. Talteenotettuihin metalleihin kuluivat yttrium, sinkki, koboltti, litium, kupari, kulta ja hopea. Jätteen käsittelyssä käytettiin rikkihappouuttoa, jota seurasi metallien (Cu, Y, Zn, Li, Co) selektiivinen saostaminen. Piirilevyjen tapauksessa rikkihappokäsittelyä seurasi myös tioureautto, jonka avulla voitiin ottaa talteen kultaa ja hopeaa. Tutkimuksessa arvioitiin jätteen käsittelyprosessin tuottaman hiilidioksidikaasun määrää talteenotettua metallikiloa kohti. Fluoresenssilamppujen kohdalla tämä luku oli 13,3 kg/kg, katodisädeputkien 19,2 kg/kg, litiumioniakkujen 27,0 kg/kg ja 25,9 kg/kg piirilevyjen tapauksessa.¹⁹

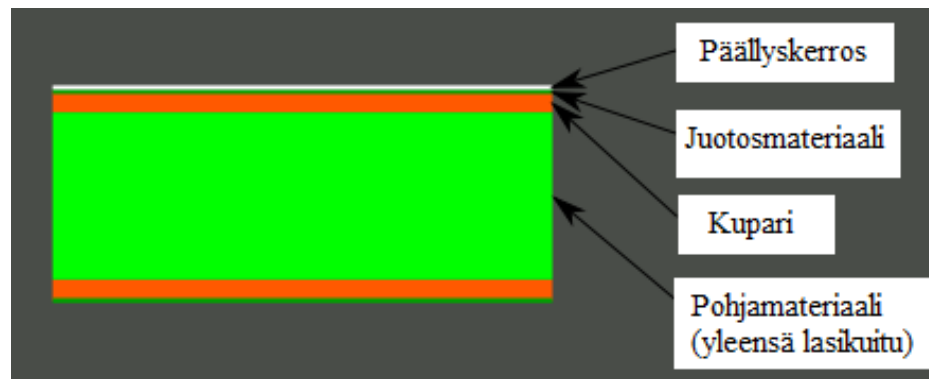
2.4 Piirilevy

Kuvassa 2 on piirilevy (*eng. printed circuit board PCB*), johon on liitetty erilaisia komponentteja. Piirilevy mahdollistaa signaalien kuljetuksen näiden komponenttien välillä. Juotosmetalli yhdistää piirilevyn pinnan ja komponentit sähköisesti. Juotos toimii myös voimakkaana sidosaineena. Piirilevy muodostuu monista kerroksista, jotka on esitetty kuvassa 3. Kahden kuparikerroksen välissä on yleensä paksu lasikuitukerros, joka tekee levystä jäykän. Kuparikerros taas mahdollistaa sähköisten signaalien kuljetuksen. Kuparikerroksen päällä on juotomaski, joka eristää kuparikerroksen muista metallikontakteista, juotoksesta ja muista sähköä johtavista osista. Tämän päälle painetaan kerros, jossa on kirjaimia, numeroita ja symboleita, mikä helpottaa komponenttien lisäämistä ja piirilevyn toiminnan ymmärtämistä.²⁰

Taulukossa 4 on esitetty joidenkin metallien massaprosentuaalisia määriä erilaisissa piirilevyissä. Taulukkoon on myös listattu eri metallien käyttötarkoitus piirilevyissä. Kuparin prosentuaalinen osuus (10-36 m-%) on huomattavasti suurempi verrattuna muihin metalleihin. Juotosmetallit, joista yleisimpiä ovat tina ja lyijy, muodostavat alle 7 m-% pöytä tietokoneiden ja matkapuhelimien piirilevyissä. Johdinmetal-



Kuva 2: Piirilevy



Kuva 3: Piirilevyn eri kerrokset.²⁰ Kuvan tekstit on suomennettu alkuperäisen englanninkielisen version mukaan.

lien kuten hopean, kullan ja palladiumin osuus on suhteellisen pieni verrattuna muihin metalleihin, mutta ne ovat myös huomattavasti arvokkaampia. Erilaisten piirilevyjen väliset erot saattavat johtua piirilevyn tyypistä, tutkimuksissa käytetyistä menetelmistä tai piirilevyjen koostumuksen muuttumisesta.^{21,22}

Taulukko 4: Piirilevyjen metallikoostumus massaprosentteina pöytätietokoneissa ja matkapuhelimissa

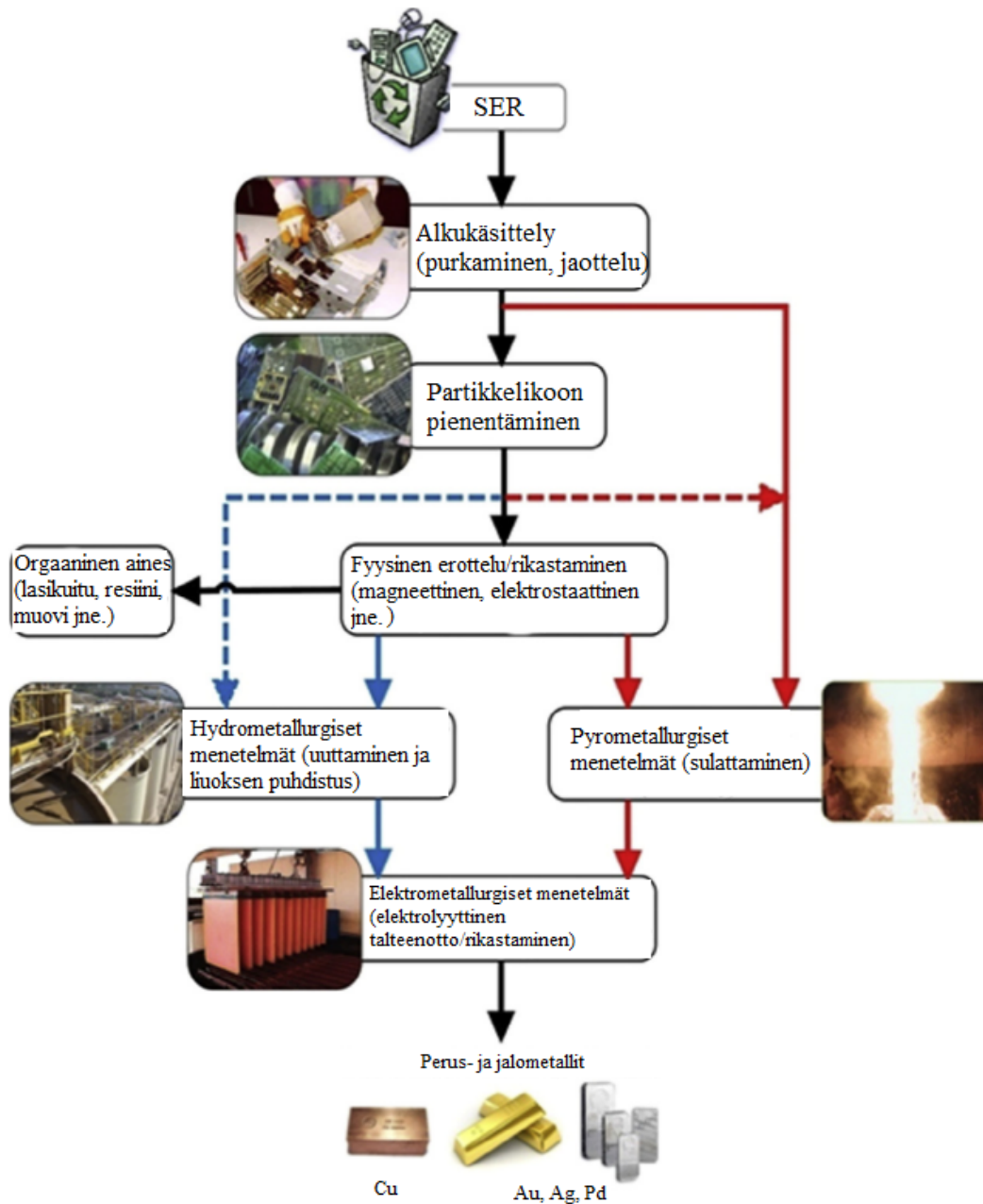
Käyttötarkoitus	Metalli	PC ²³ (m-%)	PC ²¹ (m-%)	Matkapuhelin ²⁴ (m-%)	Matkapuhelin ²¹ (m-%)
Virtapiiri	Cu	14,6	23,79	13	35,50
Juotos	Sn	5,62	6,23	1	3,39
	Pb	2,96	4,19	0,6	1,87
Rakennusmateriaali	Fe	4,79	5,28	7	12,49
	Ni	1,65	0,37	1,5	3,41
	Cr	0,356	-	-	-
	Mo	0,016	-	-	-
Johtimet	Ag	0,045	0,13	0,363	0,21
	Au	0,0205	0,15	0,0347	-
	Pd	0,022	-	0,0151	-

3 Metallien talteenoton pyro- ja hydrometallurgiset menetelmät

Metallien talteenotto sähkö- ja elektroniikkaromusta on monimutkaista tämän heterogeenisen rakenteen vuoksi. Jätteen alkuainekoostumus voi vaihdella huomattavasti jopa samasta lähteestä peräisin olevan jätteen sisällä. Talteenotossa voidaan käyttää mekaanisia, fyysisiä, pyrometallurgisia ja hydrometallurgisia menetelmiä. Kuvassa 4 on esitetty nämä eri menetelmät ja niiden suhde toisiinsa. Ennen varsinaisia talteenottoprosesseja jäte tulee esikäsitellä mekaanisesti. Tällöin jätteen eri komponentit erotellaan toisistaan, jotta saadaan esimerkiksi metalli-, muovi- ja keraamiset osiot. Lajittelu mahdollistaa tehokkaamman ja tuottoisamman jatkokäsittelyn, koska esimerkiksi arvokkaita metalleja sisältävien osien erottelu omaan fraktioonsa mahdollistaa tehokkaamman talteenoton. Esimerkiksi piirilevyjäte sisältää runsaasti metalleja, niin jalometalleja kuin myös perusmetalleja. Jaottelun jälkeen piirilevyjäte jauhetaan hienoksi jauheeksi, mikä helpottaa pyro- ja hydrometallurgisia prosesseja. Tässä tutkielmassa käsitellään lyhyesti pyrometallurgisia menetelmiä, mutta tutkielma keskittyy hydrometallurgisiin menetelmiin ja erityisesti jätteen typpihappoliuotukseen.⁴

3.1 Pyrometallurgiset menetelmät

Pyrometallurgia on perinteinen ei-rautapitoisten metallien talteenottomenetelmä, jota hyödynnetään useissa SER-jätettä käsittelevissä laitoksissa ympäri maailmaa. Pyrometallurgisiin prosesseihin kuuluvat muun muassa poltto, sulatus ja kuonaus. Prosessissa murskattu jäte poltetaan, minkä avulla voidaan poistaa jät-



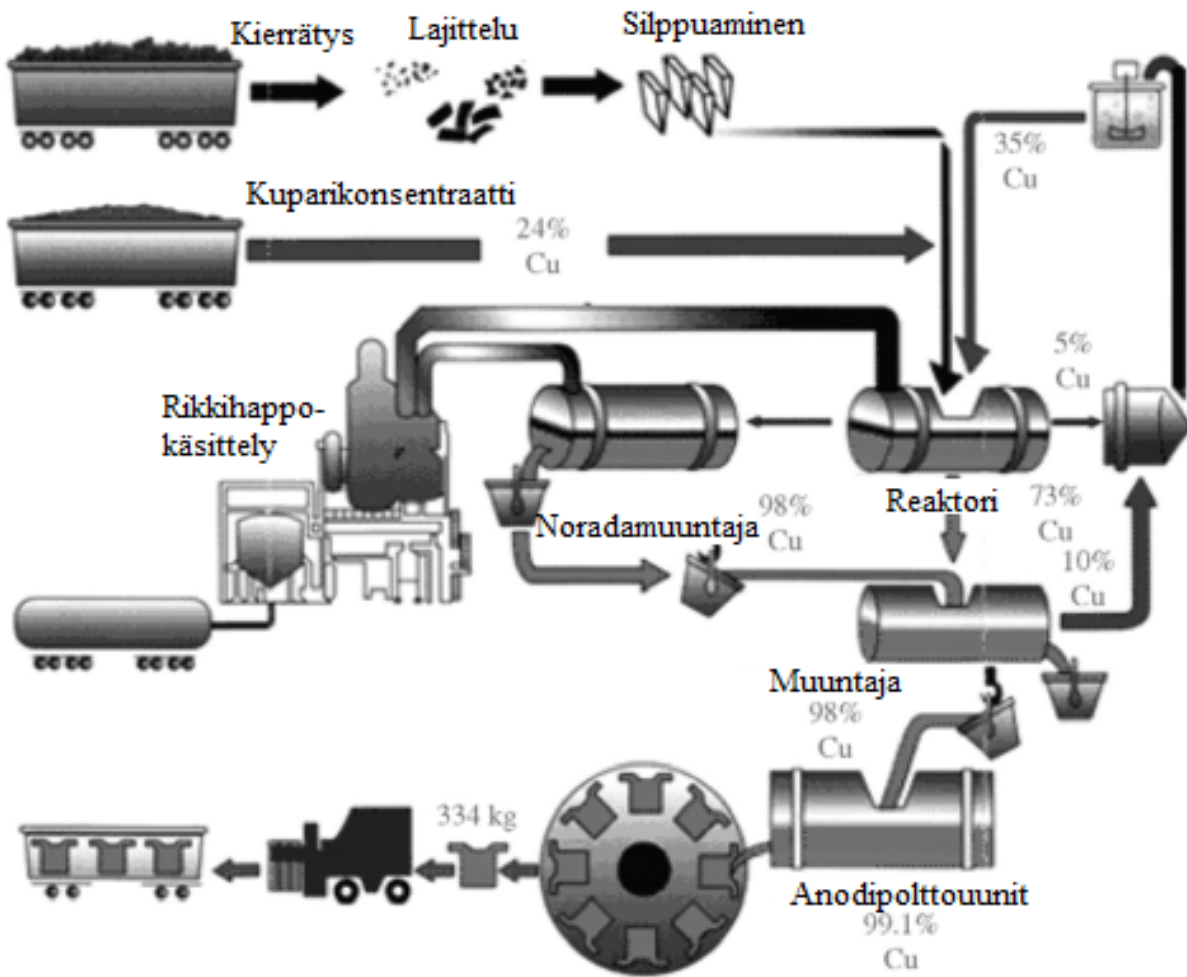
Kuva 4: Sähkö- ja elektroniikkajätteen käsittely eri menetelmillä.²⁵ Kuvan tekstit on suomennettu alkuperäisen englanninkielisen version perusteella.

teessä olevat muoviosat. Tämän jälkeen prosessissa yleensä keskitytään tuottamaan suuri kuparimassa, joka sisältää useita eri metalleja. Kuparimassa saadaan sulattamalla esikäsitelty metallirikas jäte. Kuparimassan puhtautta voidaan kasvattaa elektrolyyttisillä menetelmillä, jolloin saadaan myös eroteltua muita arvokkaita metalleja. Näitä ovat esimerkiksi hopea, kulta, platina, palladium, rodium, rutenium ja iridium.^{4, 26}

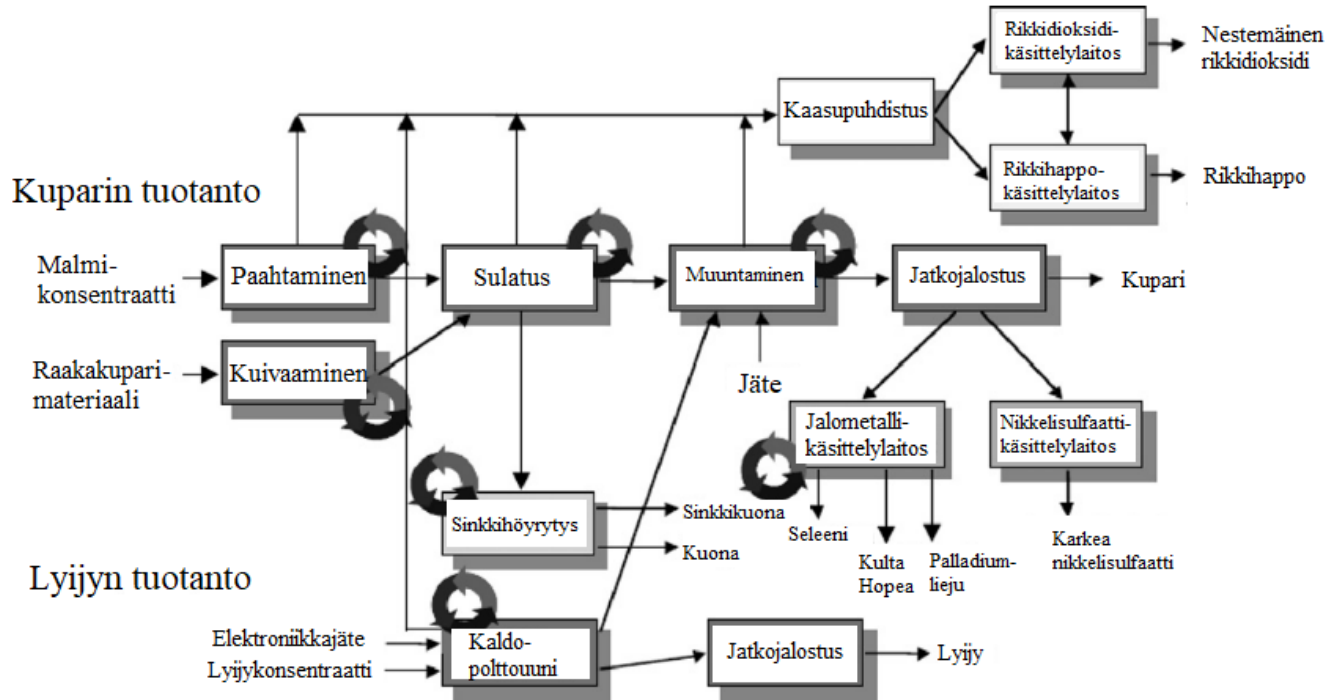
Kuvassa 5 on esitetty Quebecissa käytettävä Noranda-prosessi, jossa hyödynnetään pyrometallurgisia menetelmiä elektroniikkajätteen kierrättämisessä. Sulattamo käsittelee noin 100 000 tonnia elektroniikkajätettä vuodessa. Prosessin energiahäviötä pienennetään polttamalla ensin materiaalin sisältämät muovit ja muut helposti syttyvät osat, minkä jälkeen materiaali siirretään sulametallikylpyyn. Sulan metallimassan epäpuhtaudet (muun muassa rauta, lyijy ja sinkki) hapetetaan oksideiksi, jotka kiinnittyvät silika-pohjaiseen kuonaan. Jäähtynyt kuona jauhetaan ja siitä otetaan talteen metalleja. Jalometalleja sisältävä kuparimassa puhdistetaan anodisulatusuunissa, jolloin saavutetaan 99,1 % puhdasta kuparia. Anodien rikastamisen avulla jalometalleja ja muun muassa seleeniä, telluuria ja nikkeliä pystytään ottamaan talteen.²⁶

Ruotsissa sijaitsee Rönnskårin sulattamo, joka käyttää pyrometallurgisia menetelmiä kuparin ja lyijyn talteenotossa SER-jätteestä. Rönnskårin käsittelylaitoksessa käsitellään noin 100 000 tonnia romua vuodessa. Kuvassa 6 on esitetty kyseisen käsittelylaitoksen prosessi. Kuvasta nähdään, että SER-jäte voidaan syöttää systeemiin eri kohdissa riippuen sen koostumuksesta. Kuparia runsaasti sisältävä materiaali syötetään systeemiin suoraan ja vähemmän kuparia sisältävä materiaali laitetaan Kaldo-sulatusuuniin. Kaldoreaktori tuottaa runsaasti kuparia sisältävän metalliseoksen, joka siirretään kuparimuuntajaan, jossa pystytään ottamaan talteen muun muassa hopeaa, kultaa ja palladiumia.²⁶

Lyijyä voidaan ottaa talteen SER-jätteestä prosessilla, johon kuuluu sintraus-, pelkistys- ja jalostusvaiheet. Sintrauksen avulla pienennetään rikkipitoisuutta. Pelkistys suoritetaan koksien avulla masuunissa, jonka pohjalta 85 % sula lyijymassa pystytään erottamaan. SER-romun muovit korvaavat koksien pelkistäjänä ja jätteen sisältämä metalli päätyy metallifaasiin. Jalostusvaiheessa kuparikuona erotetaan lyijykuonasta ja jatkokäsitellään uunissa. Lyijykuona käsitellään lisäämällä haketta, koksia ja rikkiä. Tästä syntyvä rikkikuona erotetaan ja jatkokäsitellään. Lyijykuonan kuumennus erottaa lyijyä-, kuparia- sekä arseenia ja antimonia sisältävät osiot toisistaan. Lyijyä sisältävästä osasta voidaan erottaa arvokkaat me-



Kuva 5: Noranda -prosessi²⁶. Kuvan tekstit on suomennettu alkuperäisen englanninkielisen version perusteella.



Kuva 6: Rönnskär-prosessi²⁶. Kuvan tekstit on suomennettu alkuperäisestä englanninkielisestä versiosta.

tallit Parkes -prosessilla, jossa sinkki muodostaa liukenemattoman yhdisteen kullan ja hopean kanssa. Muista epäpuhtauksista päästään eroon jatkojalostuksen avulla. Lopulta saadaan 99,99 % lyijyä, arvokkaita metalleja ja muita alkuaineita.²⁷

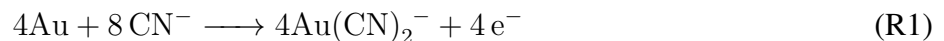
Pyrometallurgiset menetelmät ovat usein taloudellisesti kannattavampia verrattuna muihin metallien talteenottomenetelmiin, mutta niillä on myös monia rajoitteita. Muovien talteenotto ei ole mahdollista, koska ne korvaavat kaksin pelkistysvaiheessa. Raudan ja alumiinin talteenotto ei ole mahdollista, koska ne päätyvät kuona-ainekseen oksideina. Sulatusvaiheessa muodostuu haitallisia kaasuja kuten dioksiineja, koska käsiteltävä materiaali sisältää halogenoituja palonestoaineita. Tämä tulee ottaa huomioon käsittelykeskuksen suunnittelussa, jotta ympäristön saastuminen voidaan minimoida. SER-jätteen sisältämän hienojakoisen orgaanisen aineksen palaminen saattaa tapahtua ennen kuin jäte saapuu metallisulattamoon. Tämä saattaa vaatia agglomeraatiota, jonka avulla pystytään tehokkaasti ottamaan talteen energiaa ja minimoimaan pienten kaasupartikkeleiden aiheuttamat terveyshaitat. Jätteen sisältämät keraamiset osat saattavat kasvattaa masuunissa muodostuvat kuona-aineksen tilavuutta, mikä taas heikentää metallien talteenoton tehokkuutta.²⁷

3.2 Hydrometallurgiset menetelmät

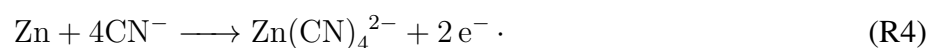
Hydrometallurgiset menetelmät aiheuttavat huomattavasti pyrometallurgisia vähemmän ympäristövaikutuksia, sillä ne eivät tuota haitallisia kaasuja tai pölyjä. Lisäksi metallien saannot ovat yleisesti parempia ja taloudelliset kulut pienempiä hydrometallurgisissa menetelmissä. Yksi oleellisimmista hydrometallurgisista menetelmistä on uutto, jossa liuokseen liuennut aine siirtyy faasista toiseen²⁸. Riippuen eri faasien muodoista uuttoa voidaan kutsua neste-nesteuutoksi tai kiinteä-nesteuutoksi. SER-jätteen käsittelyssä kiinteää näytettä uutetaan uuttoliuoksella, johon halutut metallit siirtyvät. Metallirikkaan aineksen, esimerkiksi metallimalmin, kiinteä-nesteuutossa on jo vuosisadan ajan käytetty syanidimenetelmää. Kuitenkin syanidin myrkyllisyyden takia esimerkiksi halidi-, tiourea- ja tiosulfaattimenetelmiä on tutkittu mahdollisina korvaajina. Metallien eristämiseen uuttoliuoksesta voidaan käyttää esimerkiksi sementointia, neste-nesteuuttoa, aktiivihiihtä ja ioninvaihtoa.^{4,26}

3.2.1 Syanidimenetelmä

Syanidimenetelmää on käytetty kaivosteollisuudessa kullan eristämiseen jo yli vuosisadan. Kyseinen prosessi perustuu reaktioyhtälöihin



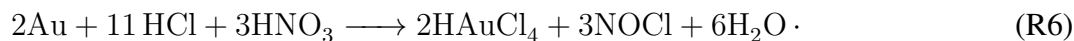
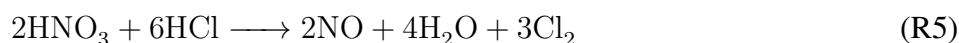
Samanlaisella prosessilla voidaan ottaa talteen myös muita jalometalleja, kuten hopeaa, palladiumia ja platinaa. Kulta voidaan eristää syanidiliuoksesta esimerkiksi Merill-Crowe-prosessilla, joka perustuu kultan pelkistymiseen ja sinkin hapettumiseen



Jos syanidikonsentraatio laskee liian alhaiseksi, liuoksessa alkaa muodostua sinkkihydroksidia, mikä hidastaa kullan pelkistymistä. Kullan sementointi on vakaata pH välillä 8-11, mutta muun muassa lyijy-, kupari- ja nikkeli epäpuhtaudet hankaloittavat prosessia. Syanidin ympäristövaikutukset useiden kaivosonnettomuuksien jälkeen ovat kuitenkin herättäneet huolta syanidin käytöstä metallien talteenotossa. Halidi-, tiourea- ja tiosulfaattiuuttoja pidetään realistisina syanidiuuton korvaajina.²⁶

3.2.2 Halidimenetelmä

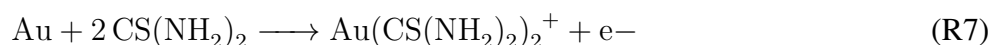
Halidi-ionit ovat halogeeni-ioneita, joiden varaus on negatiivinen. Halidi-ioneista vain kloridia on käytetty suuressa mittakaavassa teollisuudessa. Kloridin käyttö esimerkiksi kullan talteenotossa perustuu kuningasvesiuuttoon, jota voidaan kuvata reaktioyhtälöillä



Kloridin käyttö on kuitenkin vaikeampaa kuin syanidin, koska sen käytössä tarvitaan erikoisvälineitä, jotka suojaavat erittäin syövyttäviltä ja hapettavilta olosuhteilta. Lisäksi kloorikaasu on hyvin myrkyllistä, joten sen muodostumista tulee kontrolloida.²⁶

3.2.3 Tioureamenetelmä

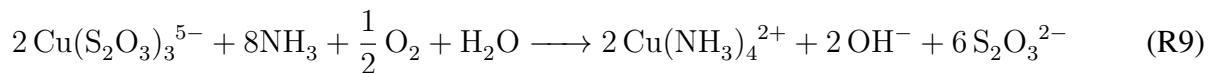
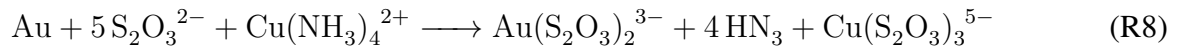
Tiourea $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ on osoittautunut lupaavaksi tavaksi ottaa talteen kultaa malmeista. Happamissa olosuhteissa tiourea muodostaa kullan kanssa kationikompleksin. Prosessi perustuu nopeaan reaktioon



jonka avulla on saatu jopa 99 %:n talteenotto kullalle. Tehokkuudestaan huolimatta tioureaa käyttäviä uuttoprosesseja ei käytetä merkittävästi teollisuudessa. Käytön vähäisyys johtuu siitä, että tiourea on kalliimpaa kuin syanidi, sitä kuluu paljon uuttoprosessissa ja kullan talteenottovaihe vaatii vielä lisäkehittelyä. Tioureaan käyttö vaatii siis vielä kehittämistä.²⁶

3.2.4 Tiosulfaattimenetelmä

Myös tiosulfaattia on ehdotettu syanidin korvaajaksi metallien talteenotossa. Sen käyttö perustuu reaktioyhtälöihin

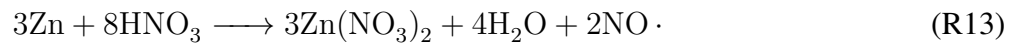
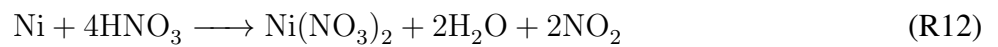
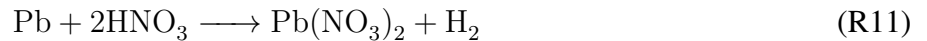
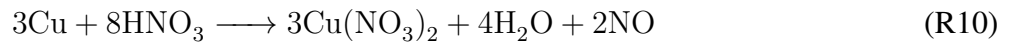


joista nähdään kupari(II)-ionien rooli kulta-atomien hapettamisessa. Tiosulfaatin käytössä on kuitenkin havaittu, että tiosulfaattia kuluu merkittäviä määriä ja menetelmä on kohtuullisen hidas, vaikkakin kupari(II)ionien katalysoiva vaikutus nostaa reaktionopeuden hyväksyttävälle tasolle. Tiosulfaattia kuluu kuitenkin niin paljon, minkä takia prosessi ei ole vielä taloudellisesti kannattava. Kullan eristämistä tiosulfaattiliuoksesta neste-nesteuuton avulla on tutkittu laajasti ja uuttoliuokseksi on ehdotettu muun muassa organofosforeita, guanidiiniyhdisteitä ja amiiniorganofosforiseoksia. Jin *et al.* ovat tutkineet kullan uuttoa tiosulfaattiliuoksista alkyylifosforiestereiden avulla. Tutkimuksessa huomattiin, että kullan saanto kasvoi tiosulfaatin konsentraation kasvaessa. Sama ilmiö huomattiin, kun alkyylifosforiestereiden konsentraatio kasvoi. Liuoksen happamuudella havaittiin olevan merkittävä vaikutus kullan saantoon, sillä vain, kun pH oli suurempi kuin 9, liuoksesta pystyttiin eristämään kultaa.^{26,29}

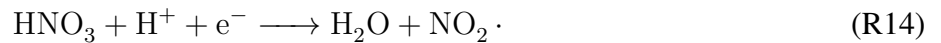
3.2.5 Happouutto

Happoliuotusta käytetään laajasti kuparin ja muiden perusmetallien eristämisessä piirilevyjätteestä. Muun muassa vetykloridi, rikki- ja typpihappojen sekä kuningasveden käyttöä on tutkittu. Uuttoprosessin suunnitteluun vaikuttaa merkittävästi se, että SER-jätteessä metallit ovat atomimuodossaan tai metalliseoksissa. Lisäämällä uutteseokseen vetyperoksidia, voidaan tehostaa hapettumista ja siten metallien liukene- mista. Esimerkiksi kuparin talteenottoa piirilevyjätteen rikkihappouutossa voidaan merkittävästi tehostaa vetyperoksidin avulla³⁰. Typpihappouuton käyttöä on tutkittu esimerkiksi kuparin, lyijyn, tinan ja hopean talteenotossa.⁴

Piirilevyjätteen typpihappouuton aikana kupari, lyijy, nikkeli ja sinkki reagoivat typpihapon kanssa, muodostaen vesiliukoisia nitraatteja³¹



Tinan korroosion typpihapossa on reportoitu tapahtuvan autokatalyyttisen mekanismin kautta, jolloin muodostuu myös HNO_2 -yhdistettä eli typpihapoketta. Vesipitoisessa HNO_3 -liuoksessa (4 M konsentraatioon asti) typpihappo pelkistyy muodostaen vettä ja typpidioksidia



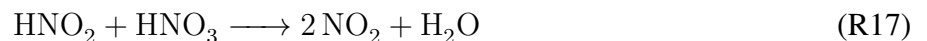
Typpidioksidi taas pelkistyy metallin pinnalla muodostaen nitriitti-ioneja.



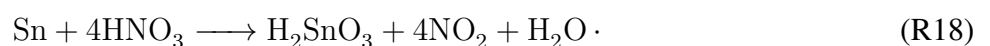
Alhaisessa pH:ssa nitriitti-ionit muodostavat typpihapoketta,



joka taas reagoi typpihapon kanssa.



Tällöin yksi NO_2 molekyyli johtaa kahden muodostumiseen. NO_2 -konsentraation kasvu taas johtaa tina liukenemiseen. HNO_3 -konsentraation ollessa yli 4 M tina alkaa saostumaan. Suojaavan β - SnO_2 kerroksen muodostuminen johtaa tina liukenemisen hidastumiseen ja vetytinatrioksidisaostuman muodostumiseen³¹



Long Le *et al.* ovat tutkineet kuparin selektiivistä talteenottoa piirilevyistä käyttäen typpihappouuttoa. Ennen varsinaisia uuttoa näyte jauhettiin. Näyte sisälsi 49,3 % kuparia, 3,83 % rautaa, 1,51 % nikkeliä, 5,45 % tinaa, 4,71 % lyijyä ja 1,85 % sinkkiä. 99 % kuparista liukeni 3,5 mol l⁻¹typpihappoon 323 K lämpötilassa yhden tunnin jälkeen. Tutkimuksessa kiinteän aineen ja uuttoliuoksen suhde oli 120 g l⁻¹. Kuparin konsentraatio uuttoliuoksessa oli 42,11 g l⁻¹, raudan 2,12 g l⁻¹, lyijyn 4,02 g l⁻¹, sinkin 1,58 g l⁻¹ ja nikkelin 0,4 g l⁻¹.³²

Mecucci ja Scott ovat tutkineet kuparin, lyijyn ja tinan talteenottoa piirilevyjätteestä typpihappouuton ja ionivaihtamisen avulla. Tutkimuksessa tarkasteltiin lämpötilan (23 °C ja 80 °C) ja typpihapon konsentraation (1-6 M) vaikutusta. Korkeamman lämpötilan tarkoituksena oli poistaa piirilevyjen ulompi epoksikerros, jotta typpihappo pääsisi sisempiin kerroksiin. HNO₃-uuton tuloksia verrattiin kuningasve-siuttoon, jolloin pystyttiin laskemaan prosentuaalinen uuton tehokkuus. Huomattiin, että lyijyn ja kuparin liukenemisnopeus kasvoi HNO₃-konsentraation kasvaessa. Lähes kaikki jätteessä ollut lyijy ja kupari oli liuennut 6 M HNO₃-liuokseen 6 tunnin liuotusajan jälkeen. Lyijyn liukenemisen ei huomattu merkittävästi riippuvan lämpötilasta. Tämän oletettiin johtuvan siitä, että piirilevyissä lyijy on suurimmalta osin juotoksissa, jotka sijaitsevat piirilevyjen uloimissa kerroksissa. Lämpötilalla näytti olevan merkittävä vaikutus kuparin uuttoon käytettäessä alle 6 M typpihappoa. Tämän oletettiin johtuvan siitä, että ulomman epoksikerroksen hajotessa enemmän kuparia liukenee typpihappoon.³¹

Mecucci ja Scott huomasivat, että tinan liukenemisnopeus ei kasvanut hapon konsentraation kasvaessa. Tinaa liukeni eniten 2 M happoon, noin 65 % 6 tunnin jälkeen. Tinan uuton huomattiin siis noudattavan reaktioyhtälöitä R14-R18. Muodostunut vetytinatrioksidi saostuma suodatettiin pois liuoksesta ja se saatiin liukenemaan 0,5 M vetykloridiin.³¹

Bas *et al.* ovat tutkineet typpihapon käyttöä elektroniikkajätteen käsittelyssä ja erityisesti kuparin ja hopean poistamista jätteestä. Tutkimuksessa analysoitiin ensin typpihapon konsentraation, lämpötilan sekä jätteen ja hapon suhteen vaikutusta kuparin saannon suuruuteen. Nämä kolme muuttujaa olivat tutkimuksen regressiotekijät. Tutkimuksen suunnittelussa käytettiin Box-Behnken mallia, jossa typpihapon konsentraation pienin arvo oli 0,2 M ja suurin arvo 0,6 M. Näytteen ja liuoksen suhteen vastaavat arvot olivat 2 ja 10 w/v-% ja lämpötilalle 30 ja 70 °C. Liuotusaika oli 120 min. Mittausdatan avulla muodostettiin regressiomalli, jonka avulla voitiin tilastollisesti analysoida eri tekijöiden vaikutusta kuparin saannon

suuruuteen. Varianssianalyysi (ANOVA) osoitti, että malli oli tilastollisesti merkitsevä 95 % luottamustasolla. Regressiotekijöistä typpihapon konsentraatiolla oli suurin absoluuttinen arvo eli sillä oli merkittävin vaikutus kuparin saantoon. Mittausdatan analysoinnissa huomattiin myös, että lämpötilan nosto kasvatti kuparin saantoa kun taas näytteen ja liuoksen suhteen kasvattaminen pienensi sitä. Regressiomallin analyysi osoitti, että suurempi HNO_3 -konsentraatio voisi johtaa vielä suurempaan kuparin saantoon. Tutkimuksessa testattiinkin vielä suurempaa typpihapon konsentraatiota ja tämän vaikutusta saantoon. Typpihapon konsentraatio oli jatkotesteissä 1-5 M, näytteen ja liuoksen suhde oli 6 w/v-% ja lämpötila 70 °C. Liuotusaika oli edelleen 2 tuntia. Tutkimuksessa tarkasteltiin myös konsentraation vaikutusta hopean saannon suuruuteen. Havaittiin, että HNO_3 -konsentraation kasvattaminen kyseisellä välillä johti kuparin saannon kasvamiseen 47,3 %:sta 99,7 %:iin. Hopean saannon havaittiin nousevan 14,4 %:sta 68,2 %:iin.³³

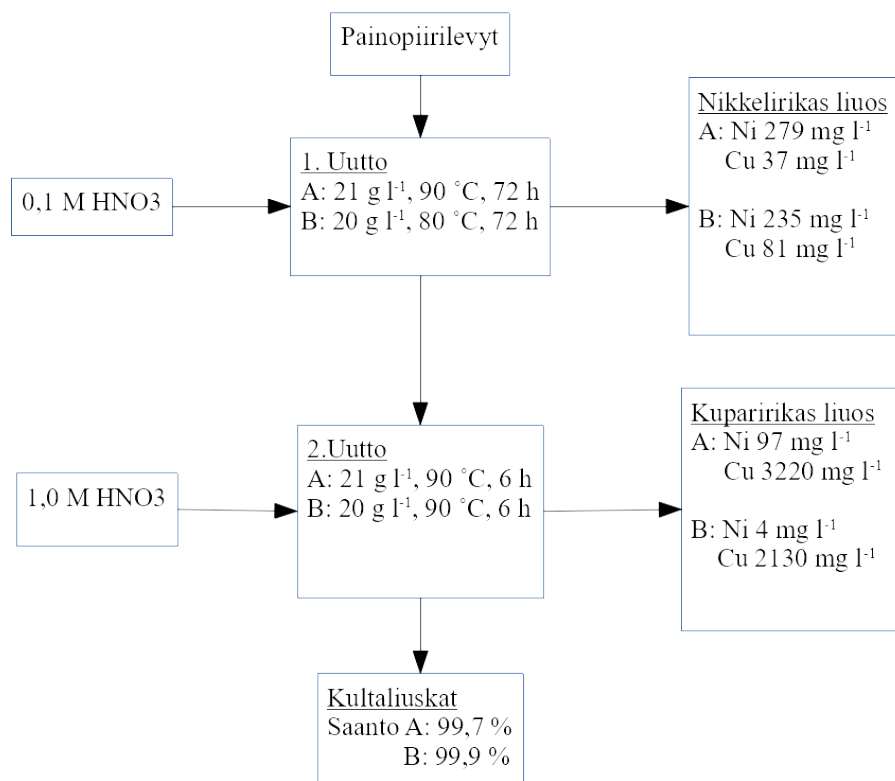
Jha *et al.* ovat tutkineet lyijyn uuttamista piirilevyjätteen juotosmateriaalista vetykloridi-, rikki- ja typpihapon avulla. Aluksi testattiin käyttämättömän juotosmateriaalin avulla eri happojen tehokkuutta. Juotosmateriaali sisälsi 47,36 % lyijyä ja loput tinaa. Typpihappo osoittautui selkeästi tehokkaimmaksi hapoksi. Uutetun lyijyn määrä kasvoi 8,17 %:sta 99,99 %:iin kahden tunnin aikana käytettäessä 0,2 M typpihappoa. Vetykloridi- ja rikkihappoa käytettäessä havaittiin vain 0,28 % ja 0,21 % lyijysaannot. Tutkimuksessa testattiin tämän jälkeen lämpötilan, massan ja tilavuuden suhteen, ajan ja hapon konsentraation vaikutusta lyijyn saantoon käyttämättömän juotosmateriaalin avulla. 0,2 M typpihapolla, lämpötilassa 90 °C ja näytteen ja liuoksen suhteella 1:100 (g/ml) saavutettiin 99,99 % saanto lyijylle 120 minuutin jälkeen. Tutkimuksessa testattiin seuraavaksi, kuinka tehokkaasti lyijyä pystyttäisiin ottamaan talteen piirilevyjätteestä eristetystä juotosmateriaalista. Eristäminen tehtiin käsittelemällä piirilevyjätettä *n*-metyyli-2-pyrrolidonilla, joka tunkeutuu metallikerrokseen, tätä peittävien komponenttien ohi, jolloin kuparikerros ja epoksihartsin ulompi kalvo irtoavat. Epoksihartsin ulompi kalvo koostuu suurimmalta osin juotosmateriaalista. Havaittiin, että 99,99 % lyijystä pystyttiin uuttamaan jo 45 minuutin jälkeen lämpötilassa 90 °C 0,2 M typpihapon avulla. Tämän uuton jälkeisestä epoksihartsimateriaalista pystyttiin uuttamaan 98,74 % tinasta 3,5 M rikkihapolla 90 °C lämpötilassa ja näytteen ja liuoksen suhteella 1:20.³⁴

Kinoshita *et al.* ovat tutkineet nikkelin, kuparin ja kullan talteenottoa painopiirilevyistä typpihappouutolla. Tutkimuksessa tarkasteltiin happokonsentraation, lämpötilan, ajan ja kiinteä-neste suhteen vaikutusta metallien saantoon. Levyt leikattiin pieniksi paloiksi ennen uuttoa. Painopiirilevyjen metallipitoisuus määritettiin liuottamalla pieni määrä näytettä kuningasveteen, minkä jälkeen liuoksen metallipitoisuudet analysoitiin induktiivisesti kytketyn plasma spektrometrian (ICP-OES) avulla. Metallien täydellinen liukeneminen kuningasveteen pystyttiin vahvistamaan, koska käytettyjen piirilevyjen selvästi nähtävissä olevat metalliliuskat hävisivät. Kullan, kuparin, nikkelin ja sinkin pitoisuudet piirilevymateriaalissa olivat 6700, 100000, 9700 ja 80mg kg⁻¹. Typpihappouutto tehtiin 1,0 M typpihappoliuoksella.³⁵

Lämpötilan huomattiin vaikuttavan merkittävästi kuparin ja nikkelin liukenemiseen. Alle 50 °C lämpötilassa osa kuparista ja nikkelistä liukeni typpihappoliuokseen, mutta kullan liukenemistä ei havaittu lainkaan. Kun lämpötila nostettiin 80 °C asteeseen kyseisten metallien saannot nousivat yli 94 %:iin. Kullan havaittiin irtoavan piirilevyistä hiutaleina korkeammassa lämpötilassa. Tämän oletettiin johtuvan metallisuikaleiden kerrostuneisuudesta painopiirilevyissä. Talteenotetun kullan puhtaus oli jopa 98 % ja saantoprosentti yli 98 %. Samanlainen käytös havaittiin myös 90 °C lämpötilassa.³⁵

Typpihappouuton kiinteä-nestesuhteen ollessa 20-100g l⁻¹ kuparin ja nikkelin saannot olivat yli 90 %. Korkean metallipitoisuuden omaava liuos saatiin suhteella 100g l⁻¹. Kultahiutaleet pystyttiin ottamaan hyvällä saannolla talteen suhteen suuruudesta riippumatta. Ajan huomattiin vaikuttavan merkittävästi kuparin ja nikkelin saantoon. Kyseisten metallien melkein täydellinen saanto havaittiin 24 tunnin jälkeen. Kullaliuoskojen irtoaminen havaittiin kuuden tunnin jälkeen, kun lämpötila oli yli 80 °C.³⁵

Happokonsentraation pienentäminen kymmenesosaan johti huomattavaan kuparin liukenemisen heikkenemiseen verrattuna nikkeliin. 70 tunnin jälkeen nikkelin saanto oli 80 °C asteessa lähes 100 % käytetäessä 0,1 M typpihappoliuosta. Tämän eron oletettiin johtuvan näiden metallien ionisoitumiseroista, joita pystyttiin hyödyntämään kehitetyssä selektiivisessä uuttoprosessissa, joka on esitetty kuvassa 7. Kuvassa on esitetty kahden erän (A ja B) tulokset. Nikkelin saanto 0,1 M typpihappouutolla oli korkeimmillaan 74 % (279 mg l⁻¹), kun taas samassa erässä kuparin saanto oli 1,1 %. Uutto vahvemmallalla typpihappoliuoksella johti huomattavasti parempaan kuparin saantoon. Kultaliuskat pystyttiin ottamaan talteen uuton toisessa vaiheessa korkealla puhtausasteella.³⁵



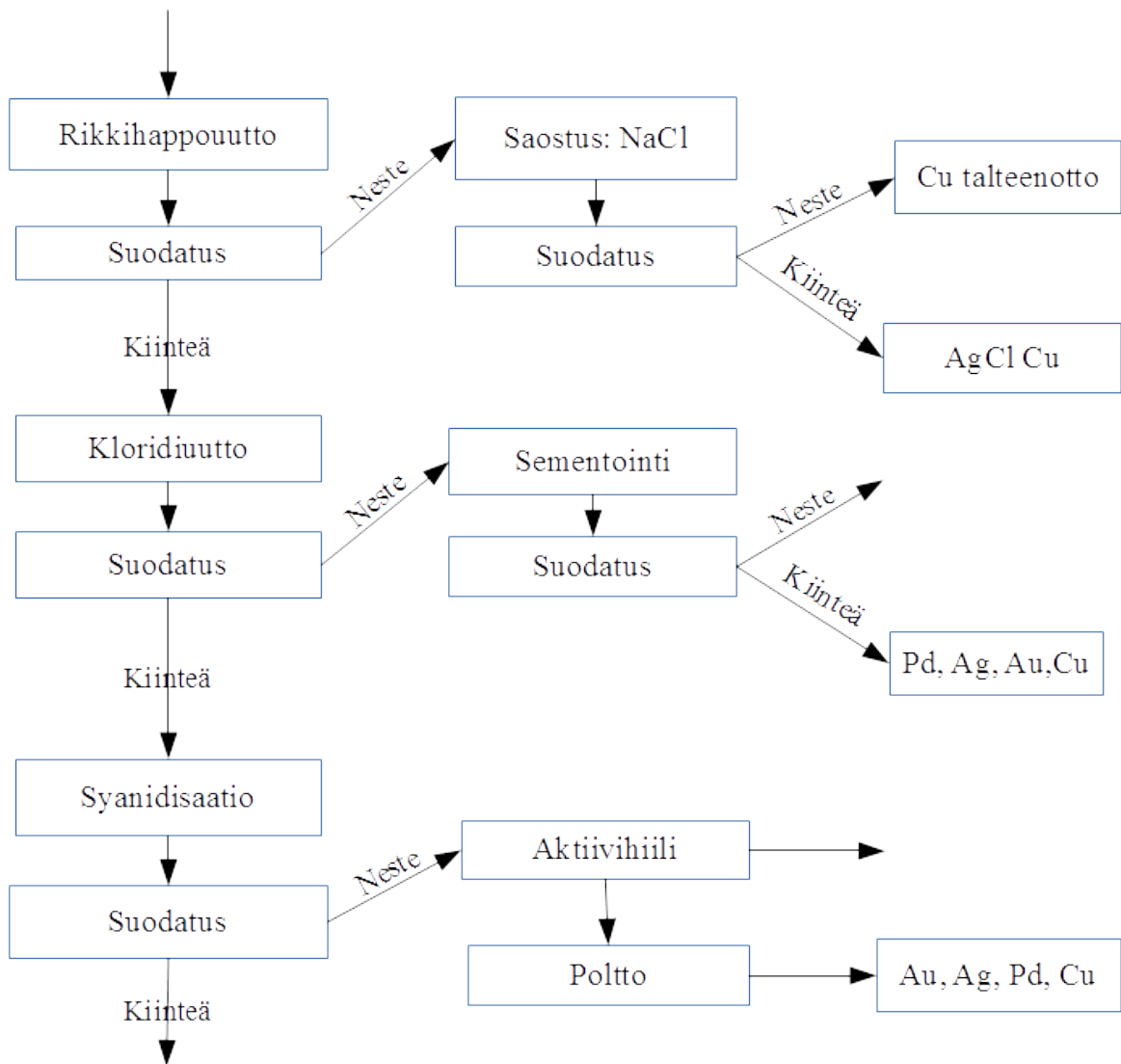
Kuva 7: Kinoshitan *et al.* ehdottama selektiivinen typpihappouuttoprosessi nikkelin ja kuparin talteenottoon. Erien (A ja B) kohdalla on kerrottu kiinteä-nestesuhde, lämpötila ja uutto aika.

3.3 Eri hydrometallurgisten menetelmien yhdistäminen

Quinet *et al.* on tutkinut erilaisten hydrometallurgisten menetelmien yhdistämistä kuvan 8 mukaisella tavalla. Tutkimuksen lähtömateriaalina käytettiin piirilevyjätettä, joka sisälsi 27,37 % kuparia, 0,52 % hopeaa, 0,06 % kultaa ja 0,04 % palladiumia. Menetelmän uuttovaiheeseen kuului rikkihappo-, kloridi- ja syaniduuutto. Tutkimuksessa tutkittiin myös tioureauuttoa syaniduuuton tilalla, mutta sen avulla ei saatu yhtä suuria saantoja. Rikkihappouutolla pyrittiin uuttamaan jätteen sisältämä kupari ja osa hopeasta. Kloriduuuton tarkoituksena oli uuttaa palladiumia ja kuparia. Syaniduuuton avulla taas pyrittiin liuottamaan kultaa, hopeaa ja palladiumia. Metallien talteenotossa käytettiin sementointia, saostamista, neste-kiinteä ionivaihtoa ja aktiivihiihtä. Optimoidun prosessin talteenotto prosentit olivat 93 % hopealle, 95 % kullalle ja 99 % palladiumille.³⁶

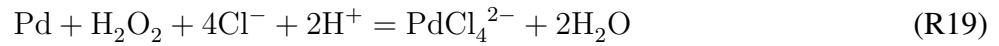
Koska kupari liukeni suhteellisen hyvin tutkimuksessa käytettyihin uuttoliuoksiin, sen suuri määrä piirilevyjätteessä aiheutti vaikeuksia menetelmän eri vaiheissa, esimerkiksi arvokkaiden metallien talteenotossa. Syanidi- ja tioureauuton aikana kupari kulutti huomattavan määrän uuttoliuoksia. Rikkihappouuton avulla pyrittiin pienentämään kuparin pitoisuutta muissa uuttoliuoksissa. Rikkihappouutto suoritettiin 80 °C lämpötilassa 1,2-2 M hapolla. Metallien hapettumista edistettiin rauta(III)-ioneilla, happivirtauksella ja vetyperoksidilla, jota lisättiin jatkuvasti liuokseen uuton aikana. 368 kg/t vetyperoksidilisäys nosti kuparin saannon 38,2 %:sta 96,5 %:iin ja hopean saannon 0,1 %:sta 30,6 %:iin. Tutkimuksessa huomattiin myös, että ajalla oli merkittävä vaikutus hopean uuttoon, sillä 3 tunnin jälkeen hopean saanto oli 13,8 % ja 4,5 tunnin jälkeen jopa 32,1 %.³⁶

Kloriduuutto suoritettiin 75 °C lämpötilassa käyttäen 2 M NaCl-liuosta sekä 2 ja 1,4 M HCl-liuosta. Hapettumista edistettiin typpihapolla tai vetyperoksidilla, jota lisättiin jatkuvasti liuokseen uuton aikana. Kloriduuuttossa käytettiin piirilevyjätettä, jota oli jo käsitelty rikkihapolla. Typpihapon ja vetyperoksidin hapetuskyvyssä ei huomattu merkittävää eroa, kun tarkasteltiin palladiumin saantoa. Vetyperoksidi on suhteellisen kallis reagenssi verrattuna typpihappoon, mutta typpihapon käyttö johtaa nitraatteja sisältävään liuokseen ja NO-kaasun muodostumiseen. Tämän takia on suositeltavampaa käyttää vetyperoksidia. Tutkimuksessa huomattiin, että HCl-liuos oli huomattavasti tehokkaampi uuttamaan palladiumia verrattuna NaCl-liuokseen. Jälkimmäinen johti 67 % palladiumsaantoon kun taas ensimmäinen 93 % saantoon.



Kuva 8: Quinet *et al.* ehdottama prosessi metallien talteenottamiseksi. Kuva on muokattu alkuperäisestä englanninkielisestä versiosta³⁶

Tätä havaintoa tukee palladiumin hapettumista kuvaava reaktioyhtälö



jossa nähdään H^+ -ionien rooli palladiumin uutossa käytettäessä vetyperoksidia hapettumista edistävänä reagenssina. Palladiumin liukeneminen vaatii siis happamat olosuhteet, joita NaCl ei pysty tarjoamaan. Tutkimuksessa tarkasteltiin myös HCl-liuoksen konsentraation vaikutusta uuton tehokkuuteen. Palladiumin saanto nousi 80,1 %:sta 93,1 %:iin ja kuparin 67,2 %:sta 87,6 %:iin, kun HCl-liuoksen konsentraatio kasvatettiin 1,4 M:sta 2 M:seen.³⁶

Syanidiuutto suoritettiin 20 °C lämpötilassa, kun pH oli säädetty arvoon 8,5. Uutossa käytettiin 0,1 M syanidiliuosta. Tiourea-uutossa kloridiuuton ja suodatuksen jälkeistä kiinteää ainesta kuumennettiin 70 °C lämpötilassa 1,5 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ liuoksessa, minkä jälkeen liuoksen pH arvoksi asetettiin 1 rikkihapolla. Tämän jälkeen lisättiin 0,65 M tiourealiuos. Hapettumista edistettiin vetyperoksidilla, jota lisättiin jatkuvasti.³⁶

Tutkimuksessa havaittiin, että syanidiliuoksen käyttö johti selkeästi korkeampiin metallien saantoihin verrattuna tiourealiuokseen. Kullan saanto oli ensimmäisessä 97,1 % ja jälkimmäisessä 42,6 %. Hopealle vastaavat luvut olivat 95,2 % ja 73,7 %. Syanidiuutossa testattiin happivirtauksen vaikutusta metallien saantoprosentteihin. Virtauksella ei huomattu olevan merkittävää vaikutusta.³⁶

3.4 Elektroniikkajätteen kolmivaiheinen happoliuotus

Järvinen on tarkastellut pro gradu-tutkielmassaan elektroniikkajätteen käsittelyä typpihapolla. Tutkielma tehtiin osana Jyväskylän yliopiston SERRA-projektia, jossa pyrittiin kehittämään elektroniikkajätteen kolmivaiheista liuotusprosessia. Prosessin eri vaiheet olivat rikkihappo-, typpihappo- ja kuningasvesikäsitteily. Tarkoituksena oli saada mahdollisimman paljon hyödyllisiä metalleja talteen. Kyseisessä menetelmässä piirilevymurska tuhkiestettiin posliiniupokkaassa 950°C lämpötilassa 4 tuntia. Tuhkiestettu näyte jauhettiin huhmareessa hienoksi jauheeksi. Näytettä liuotettiin 4 tuntia 4 M rikkihapossa, minkä jälkeen

seos suodatettiin. Suodatuksen jälkeistä kiinteää materiaalia liuotettiin 4 tuntia 6 M typpihapossa, minkä jälkeen tehtiin jälleen suodatus. Suodatuksen jälkeistä liuosta kutsutaan tässä tutkielmassa SER-6M-HNO₃-liuokseksi. Kiinteää materiaalia käsiteltiin vielä 4 h kuningasvedessä.³⁷

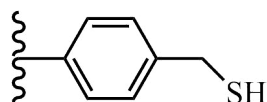
ICP-OES analyysin perusteella SER-6M-HNO₃-liuos sisälsi huomattavan määrän kuparia. Liuos sisälsi myös merkittävästi hopeaa, palladiumia, nikkeliä ja sinkkiä. Tämän perusteella typpihappoliuoksen jatkokäsittelyssä pyrittiin erityisesti hopean, palladiumin ja kuparin selektiiviseen talteenottoon. Liuos haluttiin myös puhdistaa muista metalleista, jotta happo voitaisiin käyttää uudelleen.³⁷

4 Metallisiepparit

Tässä kappaleessa käsitellään muutamien metallisieppareiden rakenteita, toimintaperiaatteita ja kapasiteettia sitoa metalleja. Silikametallisieppareja voidaan käyttää monissa eri liuotinmatriiseissa ja ne ovat myös erittäin stabiileja. Silikapohjaiset metallisiepparit eivät turpoa käytettäessä ja niiden partikkelikoko voidaan kontrolloida tarkasti toisin kuin polymeeripohjaisten metallisieppareiden tapauksessa. Vaikka polymeerisieppareilla saattaa olla korkeampi latauskapasiteetti kuin silikapohjaisilla, ne eivät yleensä ole yhtä selektiivisiä.³⁸

Metallikatalyyttejä käytetään laajasti eri teollisuusalojen synteeseissä. Esimerkiksi hiili-hiili-sidoksen muodostuksessa, suojausten poistossa ja hydrausreaktioissa hyödynnetään metallikatalyyttejä. Lääketeollisuudessa palladium on oletettavasti laajimmin käytetty arvokas metalli, jota käytetään esimerkiksi Suzuki-kytkentäreaktiossa ja Buchwald-Hartwig aminoinnissa. Metallikatalyytit mahdollistavat korkean saannon ja yksinkertaisen synteeseireitin. Kyseisten katalyyttien käyttö johtaa kuitenkin myrkyllisiin metallijäämiin, jotka ovat sitoutuneet syntetisoituun molekyyliin. Näiden jäämien poistamiseen on käytetty useita menetelmiä, kuten tislausta, uuttamista, adsorptiota ja kiteyttämistä. Kuitenkin jotkut menetelmät, esimerkiksi aktiivihiihi- ja uudelleenkiteyttäminen, voivat johtaa merkittävään tuotemenetyksiin ja usein ne eivät johda tarpeeksi alhaisiin metallipitoisuuksiin.³⁹

Funktionaalisoitujen materiaalien käyttö on yksi vaihtoehto metallien talteenottamiseen lääketieteellisten synteesituotteista tai katalyyttijäänteiden sitomiseen jätevirtauksista. Nämä materiaalit voidaan usein suunnitella erittäin selektiiviksi. Kun metallikatalysoitu reaktio on saatettu loppuun, reaktioseokseen jäänyt metalli saattaa olla useissa hapetusmuodoissa, esimerkiksi Pd(0) ja Pd(II). Metallien sitomiseen käytetyn materiaalin tulee siis pystyä sitomaan näitä eri hapetusmuodoissa olevia metalliatomeja.³⁹



Kuva 9: Smopex[®]-111 metallisiepparin rakenne

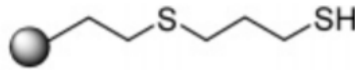
4.1 Smopex[®]

Smopex[®]-metallisiepparit ovat Johnson Mattheyn kehittämiä polymeeripohjaisia orgaanisia molekyyliä.⁴⁰ Runko koostuu 0,3 mm pitkistä polymeerikuidusta, joka on olefinia tai luonnonkuitua. Tämä on poikkeavaa verrattuna yleisempiin huokoisiin ympyränmuotoisiin hartseihin.⁴¹ Smopex[®]-metallisieppareita voidaan käyttää lääketeollisuudessa esimerkiksi palladiumin poistamiseen reaktioseoksista. Tioli-pohjaisen Smopex[®]-111-metallisiepparin avulla reaktioseoksen palladiumpitoisuus on saatu laskemaan 100 ppm:stä alle 2 ppm:ään.⁴² Kyseisen siepparin funktionaalinen ryhmä on esitetty kuvassa 9. Smopex[®] metallisiepparit soveltuvat myös metallien talteenottoon jätevesistä.⁴³

Johnson Matthey Plc on tutkinut seleenin poistoa teollisista jätevesistä Smopex[®] ionivaihtomateriaalien avulla. Öljynkäsittelylaitoksien jätevedet voivat sisältää milligrammoja litrassa seleeniä, joka on yleensä SeCN^- tai SeO_4^{2-} muodossa. Tutkimuksen tuloksien perusteella kyseiset materiaalit sopivat hyvin seleenisyanaatin, selenaanin ja seleniitin sitomiseen. Niiden erityinen rakenne mahdollistaa korkeat ioninvaihtonopeudet verrattuna joihinkin DOWEX[™] ja Amberlite[™] ioninvaihtohartseihin.⁴¹

4.2 Rikkipohjaiset silikametallisiepparit

Galaffu *et al.* ovat tutkineet rikkipohjaisen silikametallisiepparin (kuva 10) käyttöä palladiumjäänteiden poistamisessa yleisimpien lääketeollisuuden reaktioiden tuotteista. Kyseisten metallisieppareiden latauskapasiteetti on yleensä noin 1,0 mmol g⁻¹. Aminohappojen suojauksen poistoreaktiossa käytetyn palladiumin pitoisuus pystyttiin pienentämään 300 ppm:stä alle 1 ppm:ään. Aminopiperidiinin synteesissä käytetyn palladiumkatalyytin pitoisuus saatiin laskemaan 1000 ppm:stä 7 ppm:ään.³⁹




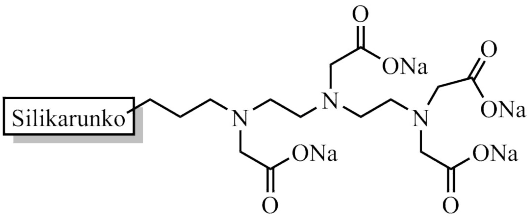
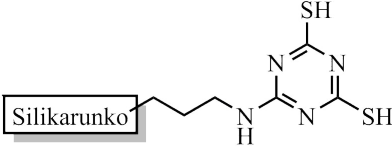
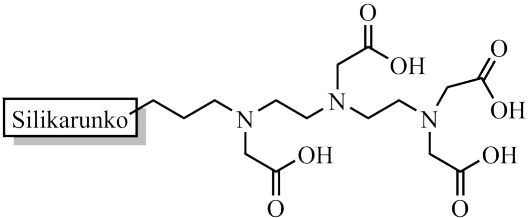
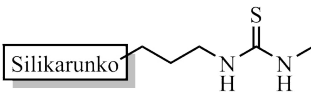
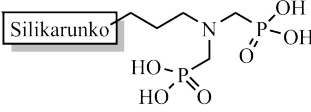
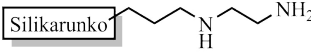
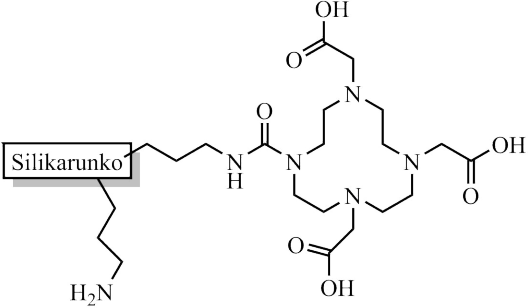
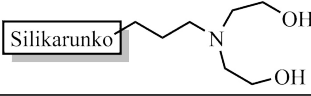
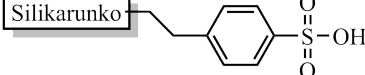
Kuva 10: Rikkihijainen silikametallisieppari³⁹

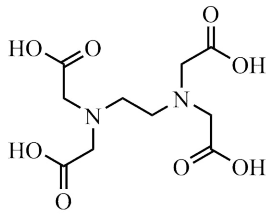
4.3 SiliaMetS[®]

SiliaMetS[®]-metallisiepparit ovat SiliCyclen valmistamia silikageelipohjaisia molekyyliä, joiden avulla voidaan sitoa erilaisissa liuoksissa olevia metalleja. Metalli sitoutuu metallisiepparin funktionaaliseen ryhmään, jonka jälkeen sieppari ja siihen sitoutunut metalli voidaan suodattaa liuoksesta pois. Niitä käytetään muun muassa lääketeollisuudessa. Metallisieppareiden avulla poistetaan reaktioseoksiin jääneitä katalyyttimetalleja, jotka muuten päätyisivät lääkeaineisiin. Taulukossa 5 on esitetty tämän työn kannalta tärkeimpien SiliaMetS[®]-metallisieppareiden rakenteet.

Si-Thiol metallisiepparin funktionaalinen ryhmä on -SH eli tioli. Tämä sopii hyvin metallien talteenottoon Lewis happo-emäs vuorovaikutusten takia. Metallisiepparin on havaittu laskevan palladiumpitoisuuden 1000 ppm:stä alle 10 ppm:ään tetrahydrofuraaniliuoksessa (THF).³⁸ Kyseisen ryhmän käyttöä metallien talteenotossa vesipohjaisesta näytteestä on tutkittu magneettisessa mesohuokoisessa silikamateriaalissa, jonka rakenne on SH–mSiFe₃O₄. Mesohuokoisilla materiaaleilla on suuri ulkopinta-ala ja yhtenäinen huokosjakauma ja niiden käyttöä esimerkiksi adsorptiossa, katalyyteissä ja puolijohteissa on tutkittu laajasti. Kiinnittämällä ligandi eli funktionaalinen ryhmä materiaalin pinnalle voidaan saavuttaa selektiivisempi ja tehokkaampi adsorptio. Tutkimuksessa huomattiin, että pH-välillä 5-7, Ag⁺- ja Hg²⁺-ioneilla on suurinpiirtein samanlainen taipumus adsorboitua kyseiseen materiaaliin, Pb²⁺-ioneilla taipumus on pienempi kuin näillä ja Cu²⁺-ioneilla taipumus on kaikista pienin. Tämä selitettiin HSAB-teorialla (*eng. hard and soft Lewis acids and bases*), jonka mukaan pehmeät ligandit kuten tioli-ryhmä sitoutuvat todennäköisemmin pehmeiden metallien kanssa. Tutkimuksessa huomattiin myös, että suurempi pH johti yleensä suurempaan metallien adsorptioon. Tämän oletettiin johtuvan siitä, että metallikationeilla on korkeissa pH arvoissa taipumus käydä läpi hydrataatio. Hydratoituneiden metallikationien efektiivinen

Taulukko 5: Merkittävimpien SiliaMetS[®]-metallisieppareiden rakenteet⁴⁴

Metallisieppari	Rakenne
Thiol	
TAAcONa	
DMT	
TAAcOH	
Thiourea	
AMPA	
Diamine	
DOTA	
DEAM	
Tosic Acid	



Kuva 11: EDTA-molekyylin rakenne

koko noudattaa epäyhtälöä $M^{2+} > M(OH)^+ > M(OH)_2$, joka riippuu kuitenkin kationien varauksista. Pienen efektiivisen koon omaavilla kationeilla on suurempi liikkuvuus, mikä johtaa tehokkaampaan adsorptioon.^{45;46}

Si-TAAcOH metallisiepparin funktionaalinen ryhmä on triamiinitetraetikkahappo, joka soveltuu alhaisilla hapetustiloilla olevien metallien talteenottoon. Si-TAAcONa:n funktionaalinen ryhmä on taas kyseisen hapon natriumsuola, joka soveltuu paremmin korkeilla hapetustiloilla olevien metallien talteenottoon. Triamiinitetraetikkahappo on variaatio EDTA-molekyylistä, jonka rakenne on esitetty kuvassa 11. Etyleenidiamiinitetraetikkahappo eli EDTA on yhdiste, joka muodostaa metallikomplekseja useimpien metallien kanssa. EDTA:ta käytetään laajasti metallien sitomiseen teollisuudessa ja tuotteissa kuten pesuaineissa ja elintarvikelisiäaineissa. EDTA:n etikkahapporyhmät deprotonoituvat, jolloin muodostuu EDTA⁴⁻-ligandi, joka muodostaa metalli-ionin kanssa metallikompleksin. Metallioni sitoutuu neljään happiatomiin ja kahteen typpiin.^{28,47}

Si-DMT metallisieppari on silikaan sitoutunut versio 2,4,6-trimerkaptotriatsiinista (TMT), joka sopii erityisesti iridiumin, nikkelin, osmiumin, palladiumin, platinan, rodiumin, seleenin ja ruteniumin sitomiseen.⁴⁸ TMT:n on huomattu olevan hyvä keino sitoa katalyyttinä käytettyä palladiumia orgaanisista reaktioseoksista. Palladiumin määrän on huomattu laskevan 600-650 ppm:stä 20-60 ppm:ään.⁴⁹ TMT:n trinitriumsuolaa käytetään kaupallisesti elohopean ja muiden raskasmetallien sitomiseen jätevedestä ja saastuneista luonnonvesistä.⁵⁰

Si-Thiourea soveltuu Silicyclen mukaan hyvin kaikkien palladiummuotojen talteenottamiseen ja sitä käytetään laajasti lääketeollisuudessa. Kyseisen metallisiepparin funktionaalinen ryhmä on tiourea, jonka rakenne vastaa ureaa, mutta happiatomin tilalla on rikkiatomi. Eräänlaista silikaan sitoutunutta tioureaa (TuSG) on käytetty hopean, kullin ja palladiumin eristämiseen virtausinjektioanalyyseissä. Virtausin-

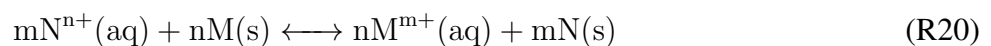
jektioanalyysissä nestemäinen näyte ruiskutetaan jatkuvasti virtaavaan liuokseen, joka sisältä näytteen kanssa reagoivan lähtöaineen. Virtaava liuos liikkuu injektorilta detektorille, joka havaitsee näytteen ja lähtöaineen reaktion tuloksena syntyneen yhdisteen²⁸. Tutkimuksessa määritettiin, että TuSG:n latauskapasiteetti oli 24,5, 50,9 ja 30,3 mg g⁻¹ hopean, kullan ja palladiumin suhteen.⁵¹

5 Metallien talteenotto uuttoliuoksista

Metallien talteenotto uuttoliuoksista, joilla on käsitelty elektroniikkajättemurskaa, voidaan tehdä esimerkiksi saostamalla, sementoinnilla, aktiivihieillä, neste-nesteuutolla, elektrolyysillä, metallisieppareilla tai hartseilla. Taulukkoon 6 on kerätty tässä työssä käsiteltävien tutkimusten muutamia talteenottoprosesseja ja metallien talteenotto prosentteja. Kuparin talteenotossa on tutkittu esimerkiksi neste-nesteuuton ja elektrolyysin käyttöä. Hopean ja palladiumin talteenotossa on taas tutkittu saostamista ja aktiivihieitä sekä erilaisia hartsimateriaaleja ja silkapohjaisia metallisieppareita. Saostaminen, sementointi, aktiivihieili ja elektrolyysi ovat perinteisiä menetelmiä metallien talteenotossa ja metalliseosten puhdistuksessa. Modernimpia menetelmiä ovat hartsit ja metallisiepparit, jotka ovat osoittautuneet lupaaviksi talteenotto-menetelmiksi.

5.1 Sementointi, saostaminen, aktiivihieili ja neste-nesteuutto

Saostaminen tarkoittaa prosessia, jossa liuokseen liuennut aine muuttuu kiinteään olomuotoon. Saostaminen voidaan esimerkiksi tehdä lisäämällä happoliuokseen emäksistä liuosta, jolloin liuoksen pH kasvaa ja talteenotettavien metallien liuokoisuus pienenee. Saostamisen yksi muoto on sementoiminen, joka tarkoittaa jalometallin saostamista epäjalometallin avulla. Yleinen sementointireaktio on



jossa N edustaa jalometallia ja M epäjalometallia. Sementointia käytetään laajasti teollisuudessa metallien talteenottoon ja elektrolyysiliuosten puhdistamiseen. Temur *et al.* ovat tutkineet kuparin sementointiprosessia kalkopyriitin kloorausliuoksista rautajätteen avulla. Kalkopyriitin kemiallinen kaava on

Taulukko 6: Eri talteenottoprosesseihin liittyviä tutkimuksia ja eri metallien talteenottoprosentteja

	Metalli	Talteenottoprosessi ja -prosentti (%)
Quinet <i>et al.</i> ³⁶	Hopea	Sementointi (60,47), saostaminen (99,26), aktiivihiili (95)
	Palladium	Amberlite IRA-400 (99,05), aktiivihiili (100)
	Kulta	Aktiivihiili (99)
Lee <i>et al.</i> ⁵²	Kupari	Elektrolyysi (98)
	Tina	Saostaminen (puhtausprosentti 95 %)
	Lyijy	Sementointi(95)
Long Lee <i>et al.</i> ³²	Kupari	LIX 984N (99,7)
Kinoshita <i>et al.</i> ³⁵	Kupari	LIX 984 (98)
Järvinen ³⁷	Hopea	Smopex®-122v (61), FP5403 (98), Si-Thiourea (yli 40)
	Palladium	Smopex®-122v (64), FP5403 (69), Si-DMT (yli 70)
	Kupari	Elektrolyysi (99)

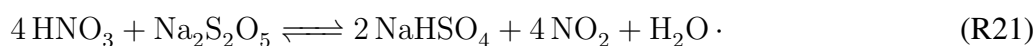
CuFeS₂. Prosessi optimointiin lämpötilan, uuttoliuoksen kuparipitoisuuden, sekoitusnopeuden ja reaktioajan suhteen. Optimoitu lämpötila oli 40 °C, kuparin pitoisuus 5 g l⁻¹, reaktioaika 40 min ja sekoitusnopeus 450 rpm. Näissä olosuhteissa kuparin saanto oli 98,35 %.⁵³

Quinet *et al.* on tutkinut hopean, palladiumin ja kullan talteenottoa rikkihappo-, kloridi- ja syanidiliuoksista. Sovelletun menetelmän kaavio on esitetty kuvassa 8. Hopean talteenotossa rikkihappoliuoksesta käytettiin sementointia ja saostamista. Sementoinnissa liuos lämmitettiin 60 °C lämpötilaan ennen kupari-, alumiini- tai sinkkijauheen lisäämistä. Saostaminen suoritettiin lämmittämällä rikkihappoliuos 55 °C lämpötilaan ja lisäämällä liuokseen natriumkloridia. Saostaminen johti huomattavasti korkeampaan hopean saantoon (99,26 %) verrattuna sementointiin (korkeimmillaan 60,47 %). Palladiumin talteenotto kloridiliuoksesta suoritettiin Amberlite IRA-68 ja IRA-400 anionisilla hartseilla. Jälkimmäisen avulla saatiin 99,05 % palladiumin saanto, kun taas ensimmäisellä 80,46 %. Aktiivihiilen avulla pyrittiin ottamaan talteen kultaa, hopeaa ja palladiumia syanidiliuoksesta. Viiden peräkkäisen kontaktin jälkeen aktiivihiilen alkukonsentraation ollessa 8,3 g l⁻¹ kultaa, hopeaa ja palladiumia pystyttiin ottamaan talteen 99, 95, ja 100 %. Kuparin saanto oli aktiivihiilen avulla 30 %. Optimoidun prosessin talteenottoprosentit olivat 93 % hopealle, 95 % kullalle ja 99 % palladiumille.³⁶

Piirilevyjen valmistuksessa käytetään etsaukseksi kutsuttua menetelmää, jossa hapon avulla levystä poistetaan ylimääräinen kupari. Piirilevyn päälle asetetaan peite, joka suojaa piirilevyn muita osia ja jättää kuparikerroksen paljaaksi. Happokäsittelyn tuloksena syntyy etsausliuos, jonka kupari-, tina- ja lyijypitoisuudet ovat 30-40g l⁻¹ ja raudan 20-25g l⁻¹. Happona voidaan käyttää esimerkiksi typpihappoa. Yleensä etsausliuokset neutraloidaan NaOH-liuoksella, minkä jälkeen liuokseen muodostunut liete poltetaan. Koska polttoprosessissa muodostuu NO kaasua, ja polttoprosessin jäännöksestä voi huuhtoutua raskasmetalleja, etsausliuokset luokitellaan ongelmajätteeksi. Tämän takia arvokkaiden metallien talteenotto etsausliuoksesta ja typpihappoliuoksen regenerointi ovat tärkeitä tutkimuskohteita.^{52,54}

Lee *et al.* on tutkinut kuparin, tinan ja lyijyn talteenottoa synteettisestä typpihappopohjaisesta etsausliuoksesta, joka sisälsi 30g l⁻¹ kuparia, 40g l⁻¹ lyijyä, 40g l⁻¹ tinaa ja 20g l⁻¹ rautaa sekä 250g l⁻¹ typpihappoa. Tutkimuksessa käytettiin neste-nesteuuttoa, strippausta, elektrolyysiä, saostamista ja sementointia. Typpihaposta pystyttiin eristämään 95 % selektiivisesti TBP-uuton avulla. Uutossa orgaanisen ja vesifaasin suhde oli 3:1. TBP:n strippauksessa käytettiin tislattua vettä, jolloin suurinosa typpihaposta

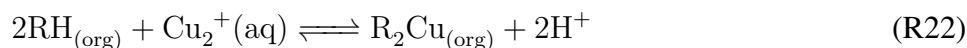
saatiin siirtymään vesifaasiin orgaanisesta faasista, joka sisälsi 80g l⁻¹ typpihappoa. Elektrolyysin avulla saatiin 98 % kuparin saanto. Tinaionit saostettiin säätämällä liuoksen pH Pb(OH)₂:n avulla arvoon 1,5. Suurin osa tinaioneista saostui 30 minuutin aikana lämpötilassa 80 °C. Liuoksen suodatuksen jälkeen määritettiin, että tinan massaprosentti liuoksen muodostuneessa sakassa oli 95 %. Tämän jälkeen lyijy saatiin eristettyä sementoimalla. Koska typpihappo on voimakas hapetin, metalli-ionien sementoiminen typpihappoliuoksesta oli hankalaa. Tämän vaikutuksen kumoamiseksi liuokseen lisättiin myös natrium pyrosulfiittia, jolloin typpihappo pelkistyy typpidioksidiksi.



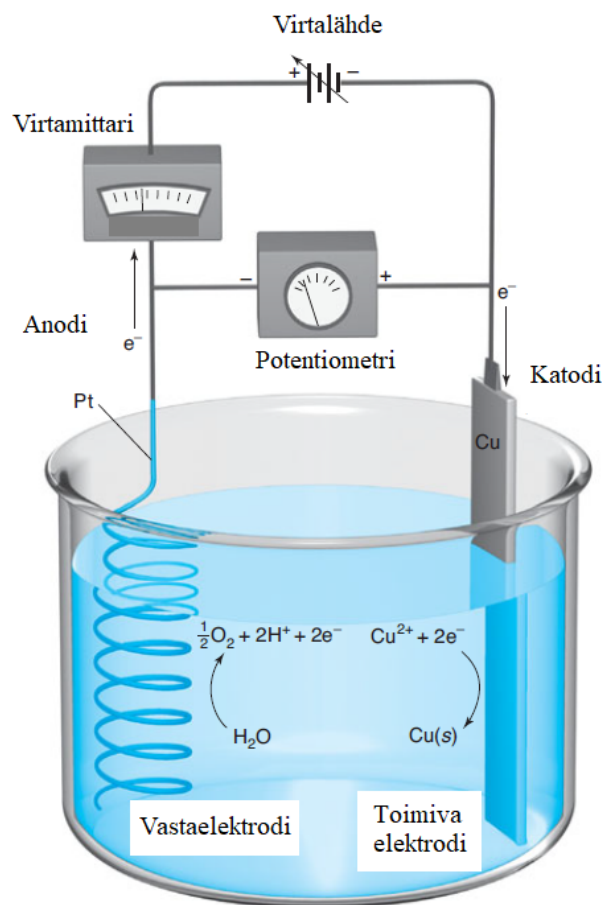
Kun liuokseen oli lisätty natrium pyrosulfiittia 6,0g l⁻¹ 75 °C lämpötilassa ja rautajauhetta, 95 % lyijystä pystyttiin sementoimaan.⁵²

Kinoshita *et al.* on tutkinut keroseenilla laimennetun LIX948 reagenssin käyttöä kuparin ja nikkelin selektiivisessä talteenotossa typpihaposta, jolla oli käsitelty piirilevyjä. LIX948 koostuu 1:1 LIX860IC reagenssista ja LIX841 reagenssista. Talteenotto suoritettiin neste-nesteuuton avulla. Ensin typpihappoa ja orgaanista faasia (LIX948) ravistettiin sekoituslaitteessa. Tämän jälkeen sekoitettiin käytettyä orgaanista faasia ja puhdasta typpihappoa. Tutkimuksessa huomattiin, että kuparin eristäminen uuttoliuoksesta onnistui huomattavasti paremmin pH alueella 0-2 verrattuna nikkeliin. Kuparin saantoprosentti uuton aikana oli jopa 98 % nikkelin saantoprosentin ollessa vain 4,3 %. Kupari pystyttiin kokonaan takaisinuttamaan 4,0 M typpihappoliuokseen, josta se mahdollisesti pystyttäisiin ottamaan talteen elektrolyysin avulla. Nikkelipitoisuus 4,0 M typpihappoliuoksessa oli erittäin alhainen, mikä viittaa kuparin onnistuneeseen selektiiviseen talteenottoon.³⁵

Long Le *et al.* on tutkinut kuparin talteenottoa typpihappoliuoksesta, jolla oli käsitelty piirilevymurskaa. Tutkimuksessa testattiin 30, 40 ja 50 v/v-% LIX 984N reagenssia, jolloin faasisuhteet olivat 1:3, 1:2 ja 1:1,5. Liuoksen pH oli tutkimuksen aikana 1,5. LIX 984N muodostaa metalli-ionien kanssa veteen niukkaliukoisia komplekseja seuraavan reaktioyhtälön mukaan⁵⁵



Kuparista saatiin otettua talteen 99,7 %, kun käytettiin 50 v/v-% suhdetta.³²



Kuva 12: Elektrolyysilaitteisto.²⁸ Kuvan tekstit on suomennettu alkuperäisestä englanninkielisestä versiosta.

5.2 Elektrolyysi

Elektrolyysissä kaksi virtapiiriin yhdistettyä elektrodia upotetaan liuokseen, kuvan 12 mukaisella tavalla. Elektrodien välille asetetaan virta, jolloin elektroneja siirtyy anodilta katodille. Kuvan esimerkissä liuoksesta otetaan talteen kuparia, joka pelkistyy liuoksesta anodilla ja muuttuu kiinteään olomuotoon. Vastaelektrodi toimii elektronien lähteenä, sillä sen pinnalla tapahtuu vastaavasti pelkistyminen. Kuitenkin käsiteltäessä monimutkaisempia elektroniikkajätteen uuttoliuoksia, jotka sisältävät myös muita metalleja, kuparin talteenotto monimutkaistuu. Kuparin lisäksi myös muut metallit pelkistyvät katodilla, jolloin talteenotettu metalliseos ei ole täysin puhdasta eli sen jatkohyödyntäminen muuttuu vaikeammaksi.²⁸

Järvinen on tutkinut pro gradu-tutkielmassaan kuparin talteenottoa elektrolyyttisesti typpihappoliuoksesta, jolla oli käsitelty piirilevyjätettä. Elektrolyysilaitteistoon kuului verkko- ja spiraalielektrodi. Elektrodit laitettiin SER-6M-HNO₃-liuokseen ja jännitteeksi asetettiin 2,8 V. Liuoksesta otettiin 30 min välein näytteitä, kunnes liuoksen väri oli muuttunut kirkkaaksi eli 2 tuntia elektrolyysin aloituksesta. Tutkimuksen aikana huomattiin lämpötilan nousevan ja virran suuruuden kasvavan. Kupari alkoi liukenemaan takaisin liuokseen, jonka pääteltiin johtuvan typpihapokkeen muodostumisesta. Liuokseen lisättiin tämän takia ureaa ja lämpötilaa pyrittiin alentamaan jäähauteen avulla. Tämän avulla typpihapoke saatiin hajoamaan ja kuparia alkoi taas pelkistyä elektrodille. Havaittiin, että palladium ja hopea pelkistyivät tehokkaasti verkkoelektrodille kuparin lisäksi, joten niiden talteenottoa ennen kuparin elektrolyysiä pidettiin kannattavana. Lyijyn havaittiin pelkistyvän spiraalielektrodille eli sen talteenotto samanaikaisesti kuparin kanssa oli mahdollista. Yli 99 % kuparista pelkistyi verkkoelektrodin pinnalle.³⁷

5.3 Metallisieparit ja hartsit

Järvinen on tutkinut pro gradu- tutkielmassaan metallien talteenottoa typpihappoliuoksesta, jolla on käsitelty elektroniikkajätettä. Palladiumin ja hopean talteenotossa kokeiltiin Smopex®-122v- ja FS1A-kuituja, jotka ovat polypropyleenipohjaisia. Kuitua punnittiin 50 mg ja näytettä mitattiin 40 ml. Kuitujen annettiin vaikuttaa 60 min 40 °C lämpötilassa magneettisekoituksessa. Smopex®-122v kuitu sitoi 56 % hopeaa, 19 % palladiumia ja tinaa 27 %. Smopex®-122v-kuidun havaittiin sitovan palladiumia ja tinaa paremmin kuin FS1A-kuitu, joten sen testaamista jatkettiin. Nyt punnittiin 50 mg kuitua ja mitattiin 20 ml näyteliuosta. Hopean ja palladiumin talteenottoprosentit kasvoivat 61 %:iin ja 64 %:iin, eli erityisesti palladiumin talteenotto tehostui.³⁷

Palladiumin ja hopean talteenotossa kokeiltiin myös FP5502, FP5503 ja FP5403 Quadrapure®-hartseja. Kyseiset hartsit ovat polymeeripohjaisia kollektorimateriaaleja, joissa on erilaisia funktionaalisia ryhmiä. 100 mg hartseja ja 20 ml SER-6M-HNO₃-liuosta lisättiin erlenmeyerastiaan, jota pidettiin ravistelulaitteessa 2 tuntia huoneenlämmössä. FP5503- hartsi sitoi pienempiä määriä metalleja kuin muut hartsit. FP5502 sitoi tehokkaimmin palladiumia, mutta myös huomattavasti muita metalleja. Näitä kahta hartseja ei käytetty jatkotutkimuksissa. Parhaimmaksi kuiduksi osoittautui hartsi FP5403, joka sitoi noin 98 % hopeaa

ja 69 % palladiumia. Muita metalleja sitoutui alle 5 %, paitsi tinaa ja kromia, joita sitoutui noin 14 %. Seuraavaksi selvitettiin optimaalinen hartsin massa. Tutkimuksessa kokeiltiin massoja väliltä 50-110 mg liuoksen tilavuuden ollessa 20 ml. Hopean talteenotto prosentti kasvoi yli 94 %:iin kun hartsin massa kasvoi yli 50 mg, mutta ei enää merkittävästi muuttunut tämän jälkeen. Palladiumia sitoutui enimmillään noin 65 %, kun hartsin massa oli 90 mg. Talteenotto prosenttien erot olivat kuitenkin kokonaisuudessaan pieniä kyseisellä massavälillä.³⁷

Metallien talteenotossa kokeiltiin myös erilaisia SiliaMetS®-metallisieppareita. Metallisiepparit Si-Thiol, Si-Thiourea, Si-DMT, Si-Cysteine, Si-TAAcOH, Si-TAAcONa, Si-Triamine ja Si-Imidazole testattiin. Testeissä tarkasteltiin metallisiepparien kykyä ottaa talteen nikkeliä, alumiinia, kromia, lyijyä, sinkkiä, palladiumia, tinaa, hopeaa, rautaa ja kuparia. Testeissä havaittiin, että erityisesti palladium ja hopea sitoutuivat metallisieppareihin. Si-TAAcONa ja Si-TAAcOH sitoivat yli 60 % palladiumista ja Si-Thiol, Si-Thiourea ja Si-DMT sitoivat yli 70 %. Si-Cysteine, Si-Triamine ja Si-Imidazole sitoivat huomattavasti vähemmän palladiumia tai muita tarkasteltavia metalleja. Selektiivisimmäksi kuiduksi palladiumin osalta osoittautui TAAcONa, joka ei sitonut merkittävästi muita metalleja. Si-Thiourea taas satoi hopeaa yli 40 %, Si-DMT yli 30 % ja TAAcOH noin 24 %. Kuitujen joukosta ei löydetty selkeää selektiivisyyttä hopean suhteen.³⁷

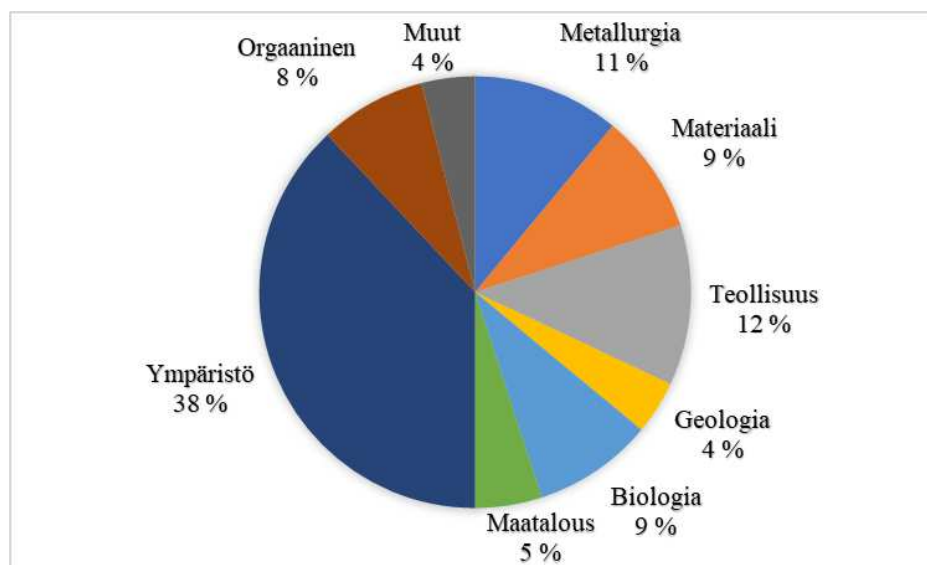
Palladiumin, hopean ja kuparin talteenoton jälkeen pyrittiin ottamaan talteen nikkeli ionivaihtohartsien avulla. Typpihappoliuos haluttiin myös puhdistaa muista metalleista, jotta se voitaisiin käyttää uudelleen. Tutkimuksessa testattiin Dowex™ M4195, Dowex™ 50Wx8, Lewatit® TP207, Amberlite IRA-400 ja Amberlite IR-120. Erilaisten ionimuotojen(OH⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ ja Cl⁻) vaikutusta talteenoton tehokkuuteen testattiin. Muoto pystyttiin vaihtamaan käsittelemällä harsia NaOH-, HNO₃-, H₂SO₄- tai HCl-liuoksella. Parhaimmaksi ionivaihtohartsiksi osoittautui Dowex™ M4195 hartsin OH⁻-muoto, jonka avulla pystyttiin ottamaan talteen 20,98 % nikkeliä ja 16,49 % sinkkiä. Kyseisellä hartsilla tehtiin myös kaksi kolonnitestiä. Ensimmäisessä testissä harsia lisättiin byrettiin, jonka läpi päästettiin NaOH-liuosta. Hartsia huuhdottiin ultrapuhtaalla vedellä, minkä jälkeen sen läpi päästettiin 20 ml elektrolysoitua typpihaponäyteliuosta. Liuos valutettiin byretin läpi 5 kertaa, minkä jälkeen liuoksen metallipitoisuudet määritettiin. Nikkeliä ja tinaa pystyttiin ottamaan talteen yli 90 %. Alumiinin, sinkkin ja rautan talteenotto prosentit olivat noin 60 %. Toisessa testissä käytettiin viittä kolonnia, joihin kaikki lisättiin Dowex™

M4195 hartsia. Ionimuodon vaihto ja huuhtelu suoritettiin kaikille kolonneille. Tämän jälkeen ensimmäisen kolonnin läpi päästettiin 20 ml elektrolysoitua 6 M typpihapponäyteliuosta. Sama liuos laskettiin kaikkien muidenkin kolonnien läpi, minkä jälkeen mitattiin liuoksen metallipitoisuudet. Nikkelin, alumiinin, sinkin ja raudan talteenotto prosentit olivat vain noin 30 %. Lyijyn ja tinan kohdalla tämä oli noin 45 %. Kuparin talteenotto prosentiksi saatiin yli 100 %.³⁷

6 Induktiivisesti kytketty plasma optinen emissio spektrometri

Induktiivisesti kytketty plasma optinen emissio spektrometri (ICP-OES) on yksi tärkeimmistä ja laajimmin käytetyistä analyysimenetelmistä. Sen avulla pystytään määrittämään noin 70 alkuainetta. ICP-OES:n oleellisin osa on plasma, jonka lämpötila nousee tuhansiin kelvineihin, minkä ansiosta näyte hajoaa atomeiksi ja ioneiksi. Näyte hajoaa niin täydellisesti, että analysoitavan alkuaineen muodostamat sidokset eivät vaikuta analyysin tulokseen. Menetelmässä ei siis yleensä esiinny kemiallisia häiriöitä. Plasmassa ionit ja atomit siirtyvät virittyneelle tilalle, jonka purkautuessa ne emittoivat eri ioneille karakteristisia aallonpituuksia. Laitteiston optiikan avulla eri aallonpituudet voidaan erotella ja säteilyn intensiteetti voidaan mitata detektorin avulla. Intensiteetin avulla pystytään määrittämään alkuaineen pitoisuus näytteessä. Viime vuosina on tehty useita edistyksiä ICP-OES laitteiston kehittämisessä. Esimerkiksi argonkulutusta on pystytty vähentämään yhdistämällä radiaallinen ja aksiaalinen mittaus sekä näytteensyötön tehokkuutta on pystytty kasvattamaan.⁵⁶

ICP-OES:n oleellisimmat edut verrattuna muihin analyttisiin menetelmiin ovat useimpien alkuaineiden samanaikainen määrittäminen ja mittaussnopeus. Analysoitavat näytteet ovat yleensä nestemäisiä, joskus kiinteitä ja harvoin kaasuja. Analyysissä ei tarvita erityisiä laiteosia, kuten lamppuja, joita käytetään esimerkiksi atomiabsorptiospektrometriassa. Alkuaineen pitoisuudet voivat vaihdella kohtuullisen suurella välillä, yleensä $\mu\text{g l}^{-1}$ - g l^{-1} , jolloin aikaa vieviä laimennoksia ei välttämättä tarvita. Useiden alkuaineiden pitoisuus ympäristönäytteissä osuu kyseessä olevan laitteiston analysointivälille, mikä takaa ICP-OES-

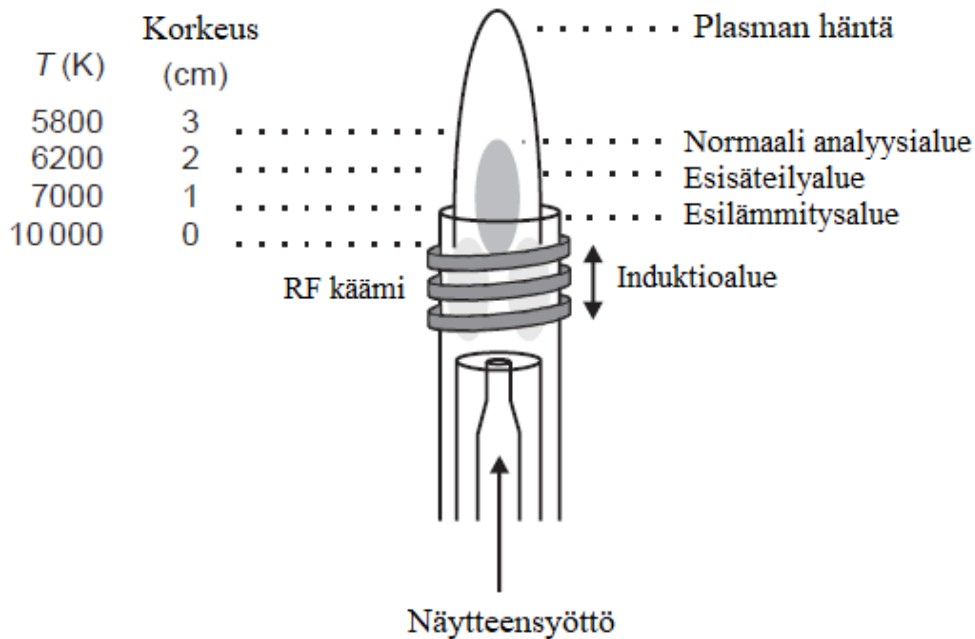


Kuvaaja 1: ICP-OES:n käytön jakautuminen eri aloille Saksassa⁵⁶

menetelmää käytetään laajasti ympäristöanalytiikassa. Muita merkittäviä hyödyntämiskohteita ovat metallurgia ja orgaanisten yhdisteiden alkuaineanalyysi. Kuvassa on esitetty, miten eri hyödyntämiskohteet jakautuvat Saksassa.⁵⁷

Plasma on ionisoitua kaasua ja sen ylläpitoon käytetään yleensä argonia. Argonionit ja elektronit liikkuvat plasmassa itsenäisesti. Kun neutraalit partikkelit törmäävät virittyneisiin partikkeleihin, myös ne siirtyvät virittyneelle tilalle. Tätä liikettä pidetään yllä muuttuvalla elektromagneettisella kentällä, joka taas muodostetaan induktiokäämillä. Lämpötila plasman sisällä ei ole tasainen, kuten nähdään kuvasta 13, jossa on esitetty yleisesti ICP-OES-soihdun rakenne. Ennen plasman sytytystä näytteenäyttösystemi tulee puhdistaa argonkaasulla. Esimerkiksi typpi- ja happikaasut absorboivat niin paljon RF-generaattorin tuottamaa energiaa, että plasman muodostuminen häiriintyy. Plasman kuumin kohta sijaitsee induktiokäämin sisällä, jonka läpi näytearosoli syötetään. Kun kaasu siirtyy kauemmas soihdun keskustasta sen lämpötila laskee.⁵⁶

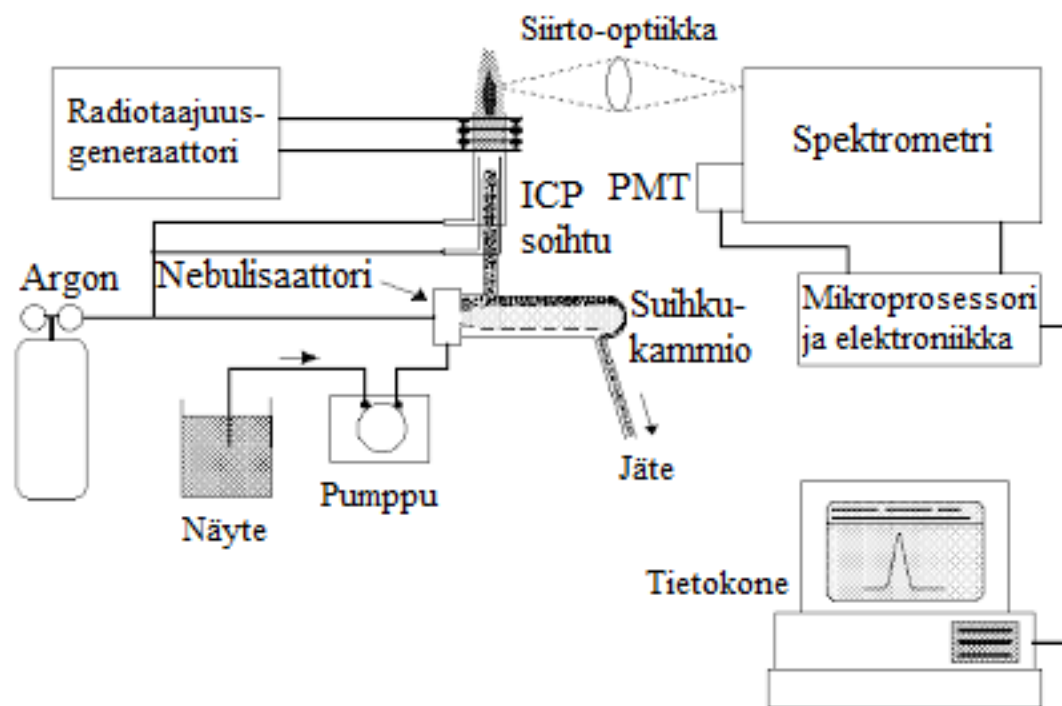
Näytteenäyttösystemin tarkoitus on muokata näytettä niin, että tämä pystytään syöttämään plasmaan heikentämättä plasman stabiilisuutta ja vaikuttamatta emissiosignaaliin. Tämä on mahdollista vain erityäin pienten partikkelien tai pisaroiden avulla. Analysoitaessa nestemäisiä näytteitä näytteenäyttösystemin tavoitteena on muodostaa mahdollisimman hienorakenteinen näytearosoli. Tätä kutsutaan nebu-



Kuva 13: Plasman eri osat.⁵⁸ Kuvan tekstit on suomennettu alkuperäisen englanninkielisen version perusteella.

lisaatioprosessiksi, joka tapahtuu sumutinkammiossa. Kuvassa 14 on esitetty sumutinkammio ja muut ICP-OES laitteiston tärkeimmät osat. Näytteensyötön nopeuden tulee olla optimaalinen, sillä liian suuri nopeus saattaa johtaa plasman sammumiseen tai heikentää sen stabiilisuutta. Liian hidas näytteensyöttö taas saattaa johtaa mittausherkkyyden heikentymiseen. Näytteensyöttösystemi koostuu nebulisaattorista, sumutinkammioista, pumpusta ja soihdusta.⁵⁶

ICP-OES metodin kehityksessä tavoitteena on löytää parametrit, joiden avulla saadaan selkeä ja häiriötön signaali. Signaalin suuruuden määrittystä hankaloittaa korkea taustasignaali, joka johtuu plasmasäteilystä. Signaalin selkeä tulkinta vaatii siis suuren signaali/tausta-suhteen. Signaalin tulkitsemista häiritsevät myös sattumanvaraiset huojunnat, jotka voivat johtua esimerkiksi peristalttisen pumpun pulsseista, nebulisaation epäsäännöllisyyksistä tai plasman lepattamisesta. Näytematriisi voi häiritä mittauksia, jolloin voidaan havaita systemaattisia tai sattumanvaraisia eroja todellisiin analyttipitoisuuksiin. Tähän voi vaikuttaa niin näytteenotto, näytteen käsittely kuin myös tuloksien tulkitseminen.⁵⁶

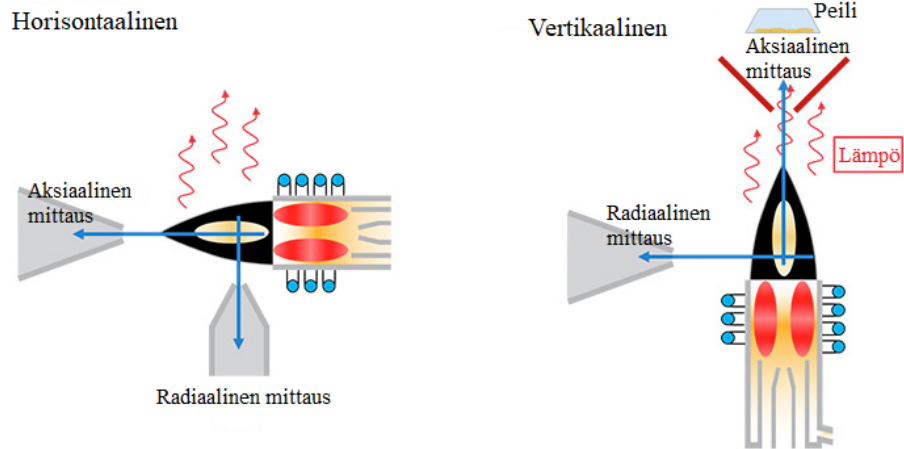


Kuva 14: ICP-OES laitteiston tärkeimmät osat.⁵⁸ Kuvan tekstit on suomennettu alkuperäisen englanninkielisen version perusteella.

Eri häiriöiden suuruuteen voidaan vaikuttaa valitsemalla sopivat aallonpituudet, optimoimalla virittymisolosuhteet, mittausajat ja replikaatit sekä käsittelemällä tuloksia asianmukaisesti. Aallonpituuksien valintaan vaikuttavat spektrometrin resoluutio ja käytettävissä oleva aallonpituusväli. Korkean resoluution myötä spektrometrillä on enemmän aallonpituuksia käytettävissä ja häiriöttömän aallonpituuden löytäminen eri alkuaineille helpottuu. Plasman virittymisolosuhteilla on merkittävä vaikutus emissiosignaalin suuruuteen. Plasman olosuhteita muuttamalla pystytään kasvattamaan analyttisignaalin ja plasman aiheuttaman signaalin suhdetta eli pienentämään spektraalista häiriötä. Muuttamalla mittausaikaa ja replikaattien määrää voidaan kehittää metodikehityksen tilastollisia ominaisuuksia kuten toistettavuutta. Menetelmän kehityksessä tulee myös ottaa huomioon ja korjata muuhun kuin spektriin liittyviä häiriöitä. Näitä voi ilmetä esimerkiksi jos kalibrointiliuoksien ja näytteiden viskositeetit ovat erilaisia.⁵⁶

ICP-OES-laitteistoa on pyritty kehittämään muun muassa pienentämällä argonkulutusta ja tehostamalla näytteenäytystä. Argonkaasun kulutusta on pääasiassa pyritty vähentämään kahdella tavalla. Ensimmäinen näistä on ICP-soihdun uudelleensuunnittelu. Tyypillinen Fassel-mallinen ICP-soihdu vaatii 12-20 l min⁻¹ argonkaasua plasman muodostamiseen ja jäädyttämiseen.⁵⁷ Huomattavasti pienemmän argonkulutuksen (tyypillisesti 0,05-1,00 l min⁻¹) omaava SHIP-soihdu (*eng. static high-sensitivity plasma*) kehitettiin vuonna 2005⁵⁹. Havaintorajat ovat pääsääntöisesti olleet verrattavissa arvoihin, joita saadaan käytettäessä Fassel-tyyppistä soihdun. Huolimatta SHIP-soihdun pienemmästä lämpötilasta (650-1420 K RF tehon ollessa 1,1 kW) sen lämpötila on tasaisempi verrattuna aikaisemmin kehitettyihin soihduihin⁶⁰. Toisaalta näyte on plasmassa pidemmän ajan hitaammalla argonkulutuksella, mikä saattaa johtaa matriisihäiriöiden kasvamiseen ja epätarkempiin tuloksiin. Nowak *et al.* on kuitenkin havainnut, että esimerkiksi kala- ja hunajanäytteistä pystytään yhtä tarkasti analysoimaan useita ravintoaineita ja hivenaineita SHIP- ja Fassel-mallisilla soihduilla⁶¹. On myös havaittu, että näillä eri soihduilla määritetyt gadolinium- ja elohopeapitoisuudet verinäytteistä ovat vastanneet toisiaan kohtuullisen hyvin⁶².

Toinen tapa vähentää argonkulutusta on käyttää sinetöityä optista systeemiä. Sinetöidyn optisen systeemin avulla voidaan käyttää pienempää argonvirtausta ja voidaan määrittää signaaleja, joiden aallonpituus on alle 190 nm (vakuumi-UV). Ilman molekulaarinen happi ja vesihöyry absorboivat voimakkaasti alhaisia aallonpituuksia. Jotta tavallisella optisella systeemillä pystyttäisiin analysoimaan esimerkiksi arseenia, fosforia tai halogeeniä, systeemiä pitää huuhtoa erittäin puhtaalla argon- tai typpikaasulla, mi-

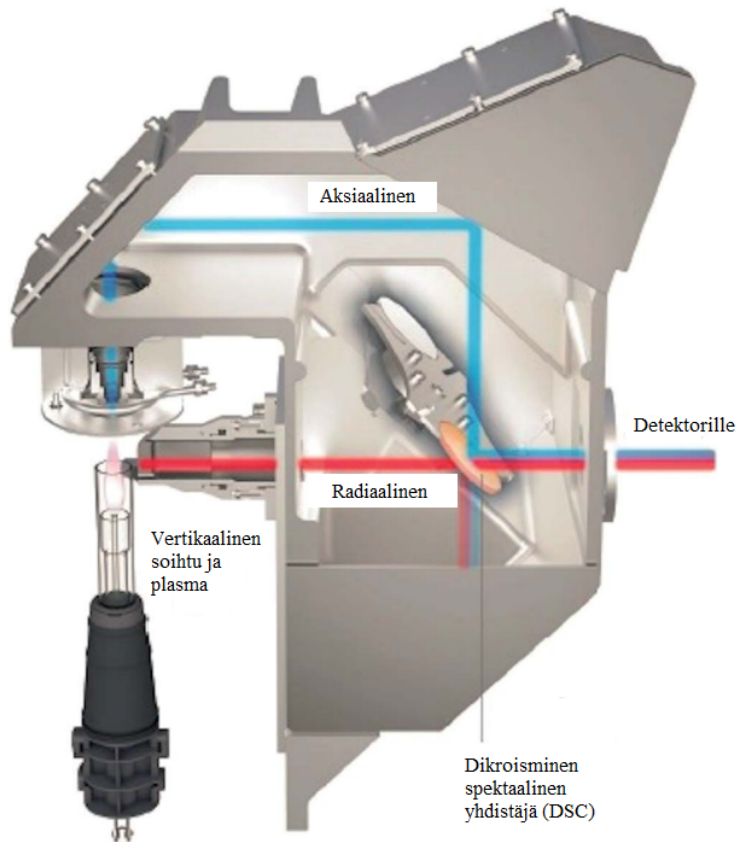


Kuva 15: Radiaalinen ja aksiaalinen mittaus.⁶³ Kuvan tekstit on suomennettu alkuperäisen englanninkielisen version mukaan.

kä kasvattaa kaasun kulutusta ja analyysiin kuluvaan aikaan. Sinetöinnin avulla näitä ongelmia ei esiinny. Verrattuna SHIP-soihdun käyttöön, sinetöity optinen järjestelmä laskee argonkulutusta vain optisen systeemin kohdalla, mikä kattaa vain pienen osan argonkulutuksesta. Toisaalta se mahdollistaa pienempien aallonpituuksien analysoinnin.⁵⁷

Plasmaa pystytään tarkastelemaan radiaalisesti tai aksiaalisesti. Radiaalinen mittaus tehdään plasman sivulta ja aksiaalinen pituussuunnassa. Kuvassa 15 on esitetty miten nämä mittaukset tapahtuvat horisontaalisessa ja vertikaalisessa plasmassa. Aksiaalinen mittaus mahdollistaa pienempien pitoisuuksien analysoinnin ja pienemmät havaitsemisrajat. Havaitsemisrajojen pieneminen johtuu virittyneiden atomien ja ionien suuremmasta määrästä tarkasteltavalla plasman alueella ja suuremmasta signaali-tausta-suhteesta. Toisaalta määrittämisen lineaarinen alue siirtyy alhaisempiin pitoisuuksiin ja johtaa dynaamisen alueen pienenemiseen. Myös ei-spektraaliset ja spektraaliset häiriöt kasvavat. Tämä johtuu siitä, että plasman hännässä on uudelleenmuodostumisvyöhyke, joka absorboi valoa, ja joka myös muuttuu matriisin muokkaan. Plasman häntä voidaan toisaalta poistaa leikkauskaasulla, argonvastavirtauksella tai käyttämällä samanlaista liitäntää kuin induktiivisesti kytketyssä massaspektrometrissa.⁵⁶

Yhdistämällä aksiaalisen ja radiaalisen mittausmahdollisuuden plasmaolosuhteiden optimoiminen analyysin ja matriisin mukaan helpottuu. Toisaalta tällaisten yhdistelmälaitteistojen käyttäminen johtaa analyysin keston kasvamiseen, koska laitteisto joutuu vaihtamaan eri tekniikoiden välillä. Yleensä ne on



Kuva 16: Synkroninen vertikaalinen kaksoistarkastelu konfiguraatio (SVDV)⁵⁷ Kuvan tekstit on suomen-
nettu alkuperäisen englanninkielisen version mukaan.

myös optimoitu käytettäväksi vain toisella tekniikalla, jolloin toinen toimii vaihtoehtotekniikkana. Hil-
jattain on kehitetty uudenlainen laitteisto, joka pyrkii vähentämään näiden ongelmien vaikutusta. Se pe-
rustuu dikroismiseen spektraaliseen yhdistäjään, joka valitsee ja yhdistää radiaalisesta ja aksiaalisesta
tarkastelussa havaittavaa elektromagneettista säteilyä. Sen avulla voidaan määrittää analyyttejä suurissa
ja pienissä pitoisuuksissa samanaikaisesti. Tätä menetelmää kutsutaan myös synkroniseksi vertikaaliseksi
kaksoistarkastelu konfiguraatioksi (SVDV) ja se on esitty kuvassa 16. Soihtu on asetettu vertikaaliseen
asentoon, koska tämä minimoi suolan kerrostumista soihtuun ja pidentää sen käyttöikää. Kyseisen mene-
telmän tarkkuutta ja stabiilisuutta on arvioitu hivenaineiden määrittämisessä vesinäytteistä⁶⁴. Muun muassa
arsenin, bariumin, kadmiumin, kromin ja kuparin saannot olivat 83-119 %.⁵⁷

Monet ICP-OES:n edistysaskeleet on viime vuosien aikana otettu näytteen­syöttö­tekniikan kehityk­ses­sä. Uusimmat edistykset tällä alueella ovat sähkötermi­nen haihdutus (eng. *electrothermal vaporization*, ETV), ultraäänisumutus (eng. *ultrasonic nebulization*, USN), kemikaalinen höyry­muodostus (eng. *chemical vapor generation*, CVG) ja lämpötilakontrolloitujen sumutinkammioiden sekä tehokkaampien pneumaattisten nebulilisaattoreiden käyttö.⁵⁷

Sähkötermisen haihdutuksen (ETV) käyttö johtaa korkeampaan näytteen­siirtotehokkuuteen verrattuna perinteiseen pneumaattiseen systeemiin. Tämä lisäksi ICP-OES:n herkkyyttä voidaan parantaa yhdistämällä sähkötermiseen haihdutuksen esikonsentroitivaihe⁶⁵. ETV:n käyttö mahdollistaa myös erilaisten reagenssien ja reagoivien kaasujen käytön herkkyyden parantamisessa. Myös kiinteiden näytteiden suora analysointi on mahdollista ETV:n avulla, mikä voi parantaa merkittävästi herkkyyttä ja näytteen­syöt­­töä sekä vähentää näytteen käsittelyn aikana tapahtuvaa kontaminaatiota. ETV:n huomattava heikkous on kuitenkin yhteensopimattomuus nopean signaalinmuodostuksen ja tämän signaalin havaitsemisen vä­lillä. Vaikka perinteiset CCD detektorit pystyvät nopeaan signaalin havaitsemiseen, tiedonsiirto on on suhteellisen hidasta, mikä voi heikentää tulosten laatua yhtäaikaisessa monialkuaineanalyysissä. Tähän ongelmaan on toisaalta kehitetty MATLAB®-algoritmi, jonka avulla pystytään prosessoimaan nopeita ja lyhytikäisiä signaaleja, jotka syntyvät Paschen-Runge aallonpituuserottelijan ja CCD-detektorin avulla.⁵⁷

Nebulisointi ja nestemäisen näytteen tehokas syöttäminen plasmaan on yksi oleellisimmista ICP-OES-laitteiston herkkyyttä rajoittavista tekijöistä. Vaikka useimmat näytteet, joita kyseisellä laitteistolla ana­lysoidaan ovat liuosmaisia, argonplasma sopii paremmin kaasumuodossa olevien analyttien analysoin­tiin. Tyypillisissä analysointiolosuhteissa ICP kestää vain 20 µL min⁻¹ vettä. Suurempi virtausnopeus voi johtaa robustisuuden vähenemiseen ja lopulta plasman sammumiseen. Lisäksi suuret näytepisarat saattavat vaikuttaa negatiivisesti analyytin signaaliin, myös alhaisemmalla vesikuormituksella. Tämän takia monet tuoreimmat ICP-OES-analyysiä käyttävistä tutkimuksista hyödyntävät ultraääninebulisaat­toria (USN)^{66, 67, 68} tai näytteen­syöt­­töä kaasumaisessa muodossa käyttäen kemiallista (CVG)^{69, 70, 71} tai fotokemiallista kaasunmuodostusprosessia (PCVG)^{72, 73, 74}. Jälkimmäisen käytöllä on kolme selkeää etua herkkyyden ja tarkkuuden parantamisessa. Ensimmäiseksi näytteen­syöt­­tö on selkeästi tehokkaampaa, koska se ei riipu nebulisaattorin tehokkuudesta. Toiseksi ilman liuotinta suurempi osa plasman energiasta voi mennä atomisointiin ja virittämiseen. Lisäksi matriisivaikutukset ovat vähäiset.⁵⁷

Perinteisessä ICP-OES näytteensyöttösystemeissä sumutinkammioilla ja nebulisaattoreilla on tärkeä rooli plasmaan päätyvän aerosolin määrän ja näytepisaroiden koon säätelyssä. Nämä laiteosat parantavat tarkkuutta päästämällä vain tietyn kokoiset pisarat plasmaan, mikä taas vähentää analyytin kulkeutumista plasmaan. Havaitsemisrajoja pystytään alentamaan lämmittämällä sumutinkammiota, mikä kasvattaa plasmaan päätyvän näytteen määrää. Toisaalta liian suuri näytemäärä plasmassa voi vaarantaa tämän robustisuuden ja johtaa huonoon tarkkuuteen. Tämän takia lämmitetty sumutinkammio kannattaa yhdistää ylimääräiseen liuottimen poistamiseen. Esimerkiksi Sánchez *et al.* käyttivät sumutinkammion yhteydessä kuparisylinteriä, joka oli liitetty lämpöparilla kontrolloituun lämmityssysteemiin, minkä tarkoituksena oli parantaa herkkyyttä ja minimoida muistiefektin vaikutuksia polttoaineanalyysissä.^{57,75}

ICP-OES-menetelmällä pystytään tehokkaasti määrittämään eri metallipitoisuuksia samanaikaisesti ja nopeasti. Tämän takia se soveltuu hyvin SER-romun metallipitoisuuksien määrittämiseen, sillä yleensä eri uuttoluokset sisältävät useita eri metalleja vaihtelevissa pitoisuuksissa.^{21,25} Palladiumin ja hopean analyysiä typpihappouuttoliuksesta saattaa hankaloittaa niiden suhteellisen pieni pitoisuus verrattuna esimerkiksi kuparin pitoisuuteen. ICP-OES-menetelmällä pystytään kuitenkin saavuttamaan jopa $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$ havaintoraja palladiumille⁷⁶ ja $70 \mu\text{g l}^{-1}$ hopealle⁷⁷.

II Kokeellinen osa

7 Käytetyt laitteet, lähtöaineet ja yhtälöt

Taulukossa 7 on listattu työssä käytettyjen liuosten pitoisuudet ja valmistajat sekä käytettyjen reagenssien puhtausprosentit ja valmistajat. Veden puhdistamiseen käytettiin ELGA-laitetta. Reagenssien punnitsemiseen käytettiin RADWAG AS 220/C/2 ($d=0,1$ mg) ja Denver Instruments APX-200 ($d=0,1$ mg) vaa-koja. Happamuuden mittaamiseen käytettiin Thermo Scientific ORION STAR A111 pH Meter -laitetta. Metallipitoisuuksien analysoimisessa käytettiin ICP-OES Optima 8300 laitetta, syklonista sumutinkammiota ja CemGone low flow-sumutinta. Käytetyn metodin mittauseräparametrit on esitetty taulukossa 8. Taulukosta nähdään, että mittaukset tehtiin robusteissa olosuhteissa, koska mittauksissa käytettiin suurta RF tehoa ja pientä sumutinkaasun virtausnopeutta. Plasmasoihtu kohdistettiin käyttämällä magnesiumliuoksia, joiden pitoisuudet olivat 1 ja 10 mg⁻¹. Taulukossa 9 on esitetty mittausaallonpituudet ja kalibroinnin yksityiskohdat. Metallisieppareiden saantoprosentit eri testeissä on laskettu käyttäen yhtälöä.

$$saanto - \% = \frac{(c_i - c_f)100\%}{c_i}, \quad (1)$$

jossa c_i on liuoksen alkuperäinen metallipitoisuus ja c_f lopullinen pitoisuus. Keskiarvo on laskettu yhtälöllä

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=0}^n x_i}{n}, \quad (2)$$

jossa n on muuttujien määrä. Keskihajonta on taas laskettu yhtälöllä

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x - \bar{x})^2}{n - 1}}. \quad (3)$$

Taulukko 7: Työssä käytetyt reagenssit ja liuokset

Liuos/reagenssi	Pitoisuus tai puhtaus-%	Valmistaja
Pd-kantaliuos	10 000 mg l ⁻¹	PerkinElmer Instruments
Alkuainestandardit	1000 µg ml ⁻¹	PerkinElmer Pure
Typpihappo	≥ 65 %	Honeywell
Rikkihappo	95,0-97,0 %	Sigma-Aldrich
AgNO ₃	> 99,5 %	VWR Prolabo
SnCl ₂ · 2 H ₂ O	98 %	MERCK
Sn-pulveri	99,99 %	Fluka AG, Buchs SG

Taulukko 8: ICP-OES analyysissä käytetyt mittausparametrit ja niiden arvot

RF teho	1500 W
Näytteen syötön nopeus	1,5 ml min ⁻¹
Plasmakaasun virtausnopeus	8 l min ⁻¹
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l min ⁻¹
Nebulisaattorikaasun virtausnopeus	0,6 l min ⁻¹

Tässä työssä keskiarvojen tulokset on esitetty muodossa $\bar{x} \pm s$. Metallisieppariin sitoutuneen metallin määrä on laskettu yhtälöllä

$$lk = \frac{(c_i - c_f)V}{m}, \quad (4)$$

jossa m on metallisiepparin massa ja V liuoksen tilavuus.

Taulukko 9: ICP-OES menetelmällä mitatut metallit, mittausaallonpituudet, kalibrointivälit, korrelaatio-
kertoimet sekä LOD- ja LOQ-arvot

	Mittausaallonpituus (nm)	Kalibrointiväli (mg l ⁻¹)	r	LOD (mg l ⁻¹)	LOQ (mg l ⁻¹)
Ni	221,648	0,5-50	0,99999	0,0603	0,2012
Al	396,153	0,5-50	0,99999	0,0768	0,2561
Cr	267,716	0,5-50	0,99999	0,1171	0,3902
Pb	217,00	0,5-50	0,99999	0,1165	0,3882
Zn	213,857	0,5-50	0,99999	0,0860	0,2865
Fe	238,204	0,5-50	0,99999	0,1111	0,3704
Cu	327,393	1-100	0,99999	0,0229	0,0762
Au	267,595	0,1-10	0,99989	0,0577	0,1922
Pd	340,458	0,1-10	0,99999	0,0276	0,0921
Pt	265,945	0,1-10	0,99999	0,0074	0,0247
Sn	283,998	0,1-10	0,99999	0,0340	0,1133
Ag	338,289	0,1-10	0,99999	0,0067	0,0222

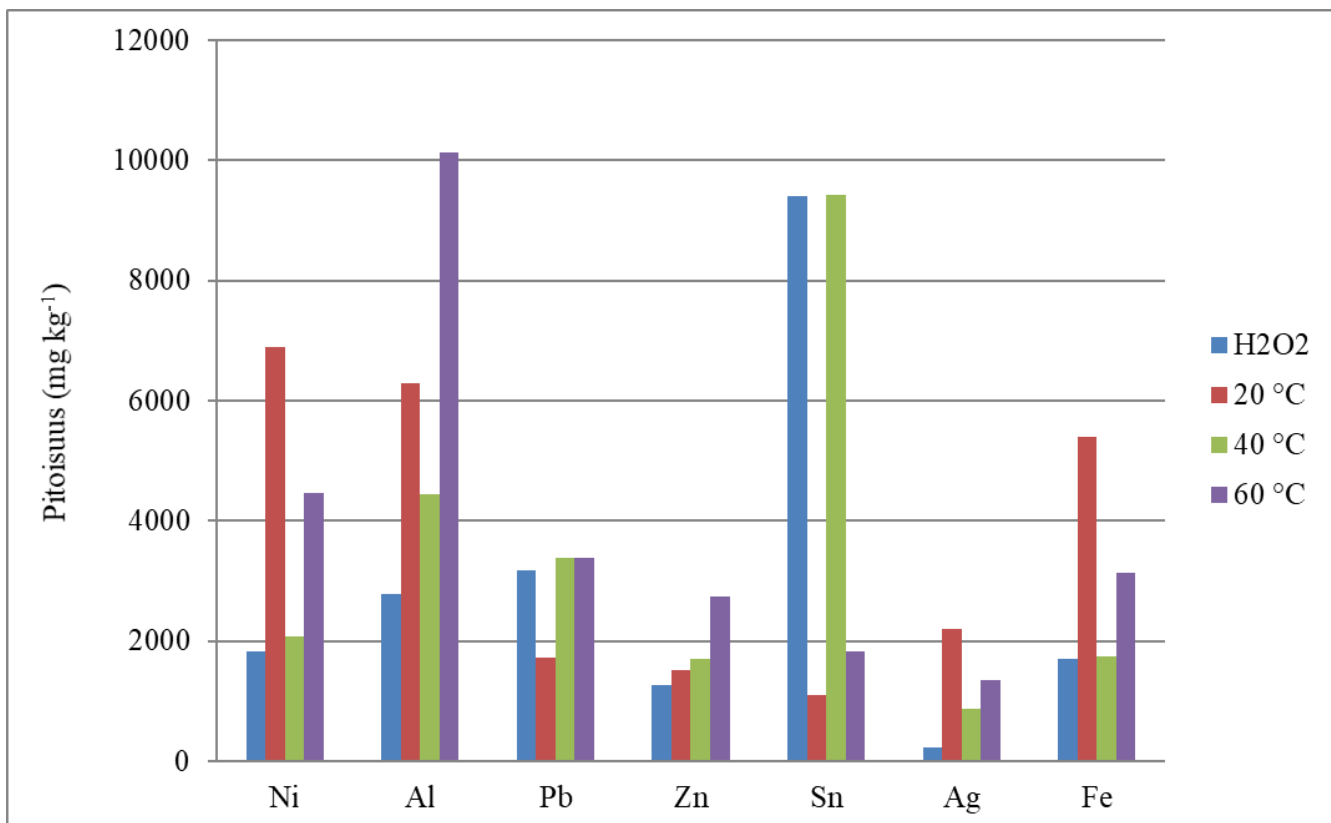
8 Typpihappoliuotuksen optimointi

Lämpötilan ja vetyperoksidin vaikutusta testattiin typpihappoliuotuksen tehokkuuteen. Punnittiin tarkasti noin 3 g piirilevyjättemurskaa kuuteen erlenmeyerisiin. Jätteen sekaan pipetoitiin 30 ml 0,5 M rikkihappoliuosta ja 6 ml vetyperoksidia. Erlenmeyereitä pidettiin 8 tuntia magneettisekoituksessa huoneenlämpötilassa. Tämän jälkeen liuokset suodatettiin ja jätteen annettiin kuivua yön yli. Seuraavana päivänä suoritettiin typpihappoliuotus, jossa erlenmeyereihin pipetoitiin 30 ml 6 M typpihappoliuosta. Kahteen erlenmeyerisiin lisättiin myös 6 ml vetyperoksidia, joita pidettiin huoneenlämpötilassa, kahta pidettiin 40 °C lämpötilassa ja kahta 60 °C lämpötilassa. Liuotuksen lämmitys tehtiin vesihauteella. Erlenmeyereitä pidettiin 4 tuntia magneettisekoituksessa.

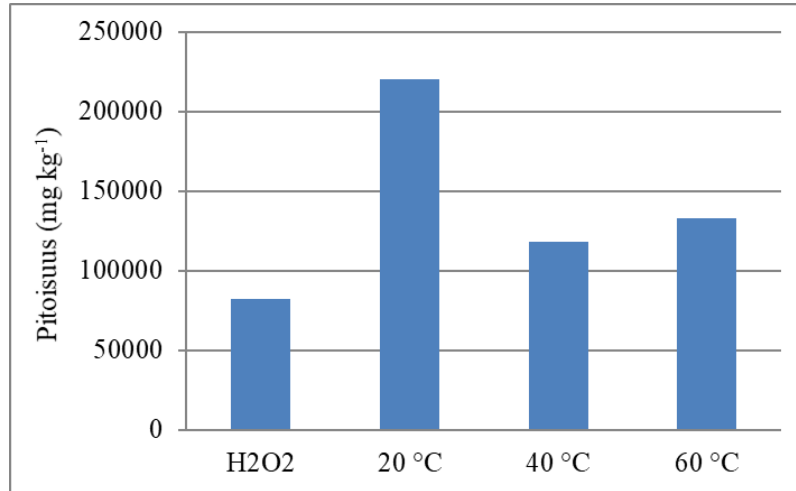
Taulukoon 10 on laskettu, kuinka paljon metalleja saatiin uutettua typpihappoliuokseen. Määrät on laskettu mg metallia kohti kg jätettä. Kuvaajissa 1, 2 ja 3 on esitetty typpihappoliuotuksen tulokset. Kuvaajiin on myös merkitty aikaisempien tutkimuksien perusteella³⁷ uutetun metallin määrä, kun uutto on tehty 20 °C ilman vetyperoksidilisäystä. Kuvaajista nähdään, että eri metallit käyttäytyvät eri tavalla eri lämpötiloissa. Sinkin ja alumiinin liukeneminen kasvaa lämpötilan kasvaessa kun taas palladiumin liukeneminen vähenee. Kuvaajista nähdään, että vetyperoksidilisäys ei merkittävästi edistä metallien liukenemistä.

Taulukko 10: Metallien pitoisuudet eri typpihappoliuksissa uuton jälkeen

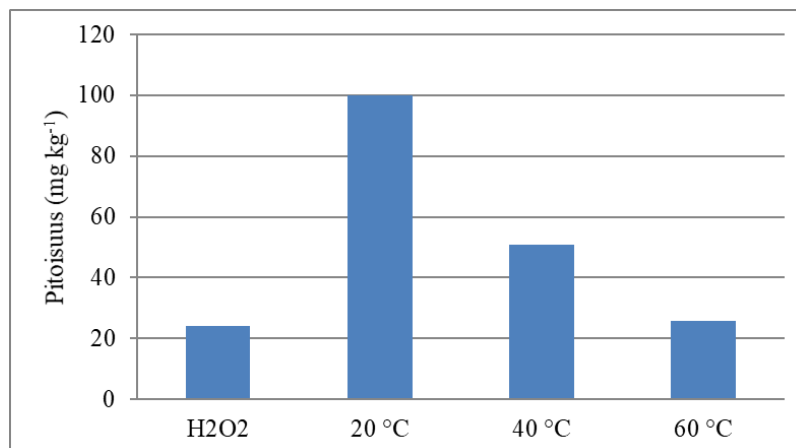
	+H ₂ O ₂ (mg kg ⁻¹)	40 °C (mg kg ⁻¹)	60 °C (mg kg ⁻¹)
Ni	1800 ± 1200	2100 ± 400	4500 ± 700
Al	2800 ± 200	4500 ± 500	10000 ± 4000
Pb	3200 ± 200	3400 ± 700	33900 ± 700
Zn	1300 ± 200	1710 ± 70	2700 ± 400
Pd	24 ± 4	51 ± 8	30 ± 40
Sn	9000 ± 4000	9400 ± 1300	1800 ± 1200
Ag	230 ± 80	900 ± 200	1400 ± 1100
Fe	2000 ± 1000	1700 ± 200	3100 ± 600
Cu	80000 ± 30000	118000 ± 13000	130000 ± 50000



Kuvaaja 1: Typpihappoliuotuksen tulokset muutamille metalleille



Kuvaaja 2: Typpihappoliuotuksen tulokset kuparille



Kuvaaja 3: Typpihappoliuotuksen tulokset palladiumille

9 SiliaMetS®-metallisieppari-testit

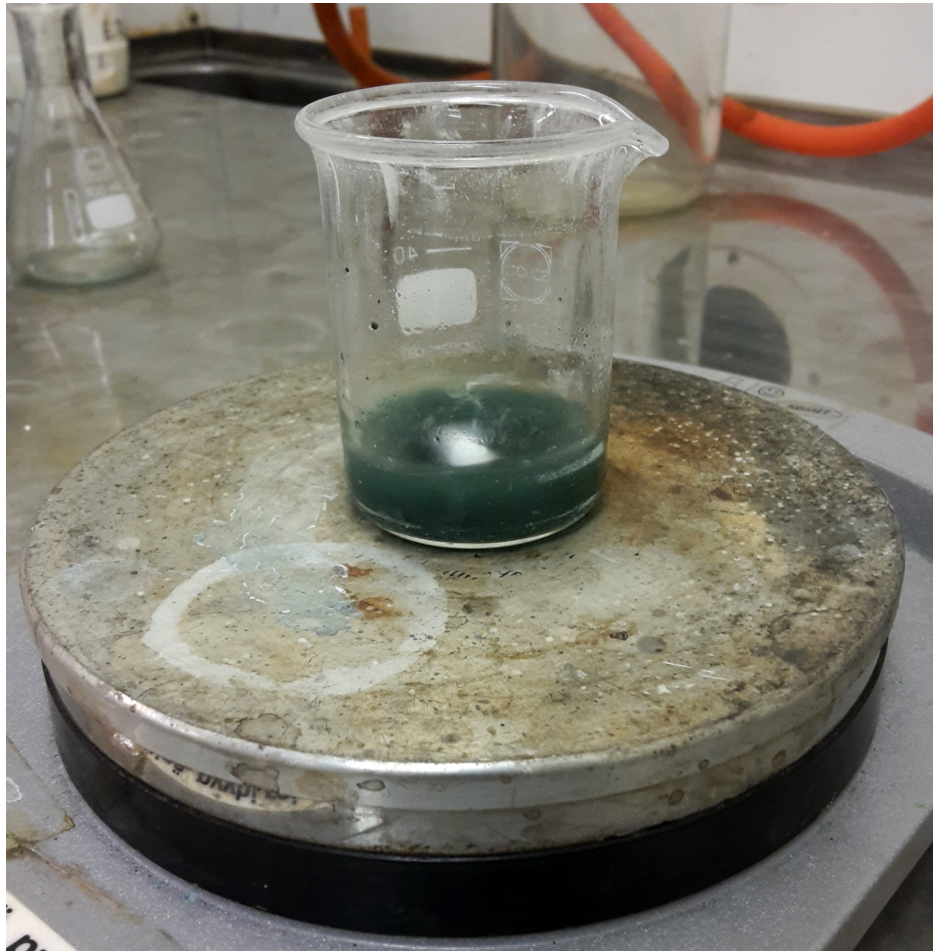
Tässä kappaleessa käydään läpi tässä pro gradu-työssä tehdyt SiliaMetS®-testit. Taulukossa 11 on listattu käytettyjen metallisieppareiden latauskapasiteetit, funktionaaliset ryhmät ja SiliCyclen mukaan niihin parhaiten sitoutuvat metallit. Tässä työssä testattiin typpihappoliuoksen konsentraation, pH:n, sekoitusajan ja metallipitoisuuksien vaikutusta metallisieppareiden toimintaan.⁴⁴

SER-6M-HNO₃-liuosta ja metallisiepparia sekoitettiin magneettisekoituksella kuvan 17 esittämällä tavalla. Liuos suodatettiin Whatman 41 suodatinpaperilla, minkä jälkeen sen metallipitoisuudet analysoitiin ICP-OES-menetelmällä. Kromin, kullan ja platinan pitoisuudet olivat alle määrittämissä rajoissa, joten niiden pitoisuuksia ei ole tässä kappaleessa esitetty. Metallipitoisuuksien avulla laskettiin eri metallien saantoprosentit yhtälön 1 mukaan. Pitoisuuksien ja metallisieppareiden massoilla laskettiin sitoutuneen metallin määrä yhtälön 4 mukaan.

9.1 Talteenotto HNO₃-liuoksesta

9.1.1 6 M typpihappoliuotus

Metallisieppareiden talteenottokykyä testattiin SER-6M-HNO₃-liuoksesta. 100 mg metallisiepparia ja 20 ml liuosta lisättiin erlenmeyeriin. Aikaisemmissa testeissä oli testattu taulukon 12 8 ensimmäistä siepparia.³⁷ Näiden mukaan Si-Thiol, Si-TAAcONa, Si-DMT, Si-TAAcOH ja Si-Thiourea sitoivat tehokkaasti palladiumia ja Si-DMT, Si-TAAcOH ja Si-Thiourea myös jokin verran hopeaa. Tämän perusteella osaan



Kuva 17: Typpihappoliuoksen ja metallisiepparin sekoitus

Taulukko 11: Käytettyjen SiliaMetS[®]-metallisieppareiden ominaisuuksia

Metalli-sieppari	Latauskapasiteetti (mmol g ⁻¹) ⁷⁸	Funktionaalinen ryhmä	Parhaiten sitoutuvat metallit ⁴⁴
Thiol	≥ 1,20	Tioli	Ag, Hg, Os, Pd, Ru
TAAcONa	≥ 0,41	Triamiinitetraetikkahapon natriumsuola	Pd(II), Ni(II), Cu
DMT	≥ 0,50	2,4,6-trimerkaptotriatsiini	Ir, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Se, Ru
TAAcOH	≥ 0,41	Triamiinitetraetikkahappo	Pd(0), Ni(0), Cu
Thiourea	≥ 1,07	Tiourea	Pd
Triamine	≥ 1,11	Triamiini	Pb, Co, Ru, Pd
Cysteine	≥ 0,30	Kysteiini	Pd, Sn, Ru, Pt, Cu, Rh, Cd, Sc
Imidazole	≥ 0,96	Imidatsoli	Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pd, Rh
AMPA	≥ 0,80	Aminometyylifosforihappo	Al, Sb, Ni, La
Diamine	≥ 1,28	Primäärinen ja sekundäärinen amiiniryhmä	Cr, Pd, Pt, W, Zn
DOTA	≥ 0,38	Tetrakarboksylinen happo ja primäärinen amiini	Ca, Cu, Gd, La, Ni, Se, Zn
DEAM	≥ 0,85	N-alkyyliidietanoliamiini	Ti, Zn, Fe, Ag
Tosic Acid	≥ 0,54	p-Tolueenisulfonihappo	Ni, Ag

liuoksista, jotka lisättiin erlenmeyeriin, tehtiin palladium("*-")- tai palladium- ja hopealisäys("***"), koska haluttiin varmistaa, että liuokseen jääneen metallin pitoisuus ei alittaisi määritysrajaa. Palladiumpitoisuutta kasvatettiin lisäämällä 1 ml 5000 mg l⁻¹ palladiumliuosta 50 ml:aan SER-6M-HNO₃-liuosta. 5000 mg l⁻¹ palladiumliuos valmistettiin tekemällä 1/2 laimennos 10000 mg l⁻¹ kantaliuoksesta. Hopean lisäys tehtiin lisäämällä noin 300 mg AgNO₃-yhdistettä 100 ml:aan liuosta. Erlenmeyeria pidettiin 2 tuntia ravistelulaitteessa huoneenlämmössä.

Saantoprosentit on esitetty taulukossa 12 sekä kuvaajissa 1 ja 2. Taulukkoon on myös merkitty aikaisemmissa testeissä³⁷ testatut Si-Triamine, Si-Cysteine ja Si-Imidazole. Jos saantoprosentiksi saatiin negatiivinen luku, taulukkoon on merkitty ”-”-merkki. Saantoprosentit on pyöristetty prosentin tarkkuuteen. Taulukosta nähdään, että palladiumia, sinkkiä ja hopeaa pystytään ottamaan talteen merkittävästi typpihappoliuoksesta. Muiden metallien saannot ovat alle 10 %, poikkeuksena rauta, jonka saantoprosentti on Si-AMPA metallisiepparin avulla 16 %.

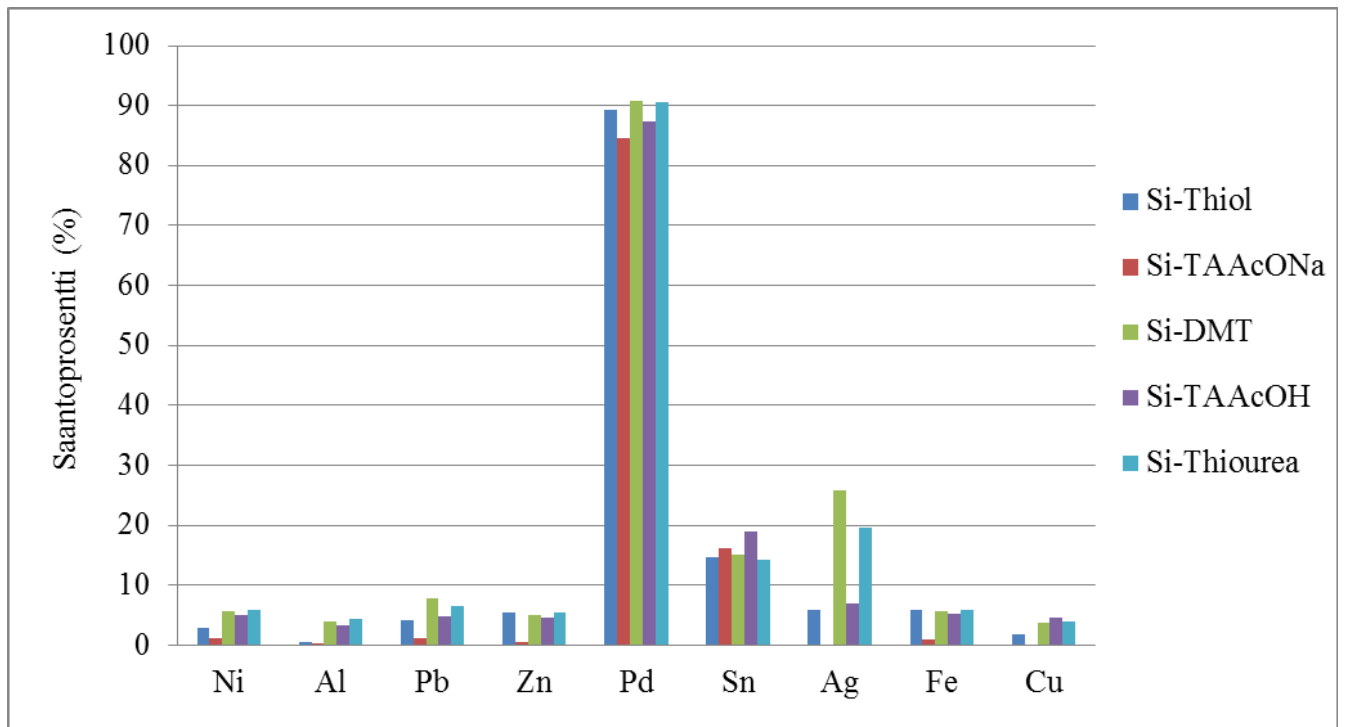
Palladiumin korkein saanto oli 91 % Si-DMT ja Si-Thiourea sieppareissa, mutta näihin sitoutui merkittävästi myös muita metalleja. Si-TAAcONa sieppariin sitoutui vähemmän palladiumia kuin näihin, mutta toisaalta myös vähemmän muita metalleja. Si-TAAcONa saattaa siis olla selektiivisempi palladiumin suhteen. Si-Thiol metallisiepparilla on suurin latauskapasiteetti ja siihen sitoutui jopa 89 % liuoksessa olleesta palladiumista. Päätettiin tutkia vielä tarkemmin Si-TAAcONa ja Si-Thiol metallisieppareita.

Taulukosta 12 nähdään että tinan saantoprosentti on jopa 84 % Si-AMPA metallisiepparissa. Toisaalta myös muita metalleja, kuten hopeaa ja rautaa, sitoutuu merkittävästi kyseiseen sieppariin. Si-TsOH sieppariin sitoutuu vain 12 % liuoksessa olleesta tinasta, mutta toisaalta ei merkittävästi mitään muita metalleja. Si-TsOH on siis erittäin selektiivinen tinan suhteen.

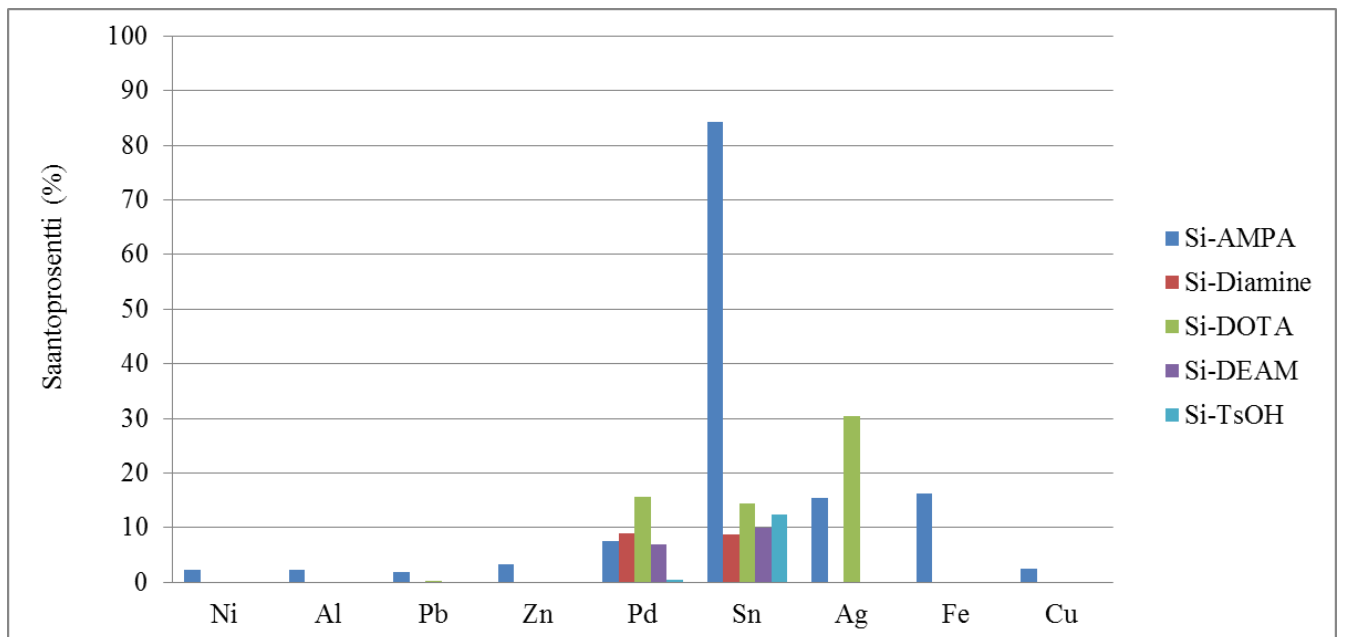
Hopeaa saadaan talteen taulukon 12 mukaan korkeimmillaan 30 % (Si-DOTA). Si-DMT siepparin avulla saadaan 26 % ja Si-Thiourean avulla 20 %. Muilla sieppareilla saadaan hopeaa talteen alle 20 %.

Taulukko 12: Metallien saantoprosentit eri metallisieppareissa 6 M liuksesta.

	Ni (%)	Al (%)	Pb (%)	Zn (%)	Pd (%)	Sn (%)	Ag (%)	Fe (%)	Cu (%)
DMT**	6	4	8	5	91	15	26	6	4
TAAcOH**	5	3	5	5	87	19	7	5	5
TAAcONa*	1	-	1	-	84	16	-	1	-
Thiol*	3	1	4	6	89	15	6	6	2
Thiourea**	6	4	6	5	91	14	20	6	4
Triamine ³⁷	1	0	2	0	9	2	-	-	1
Cysteine ³⁷	-	-	2	-	38	5	1	-	1
Imidazole ³⁷	1	1	1	0	28	3	6	-	0
Diamine	-	-	-	-	9	9	-	-	-
AMPA	2	2	2	3	8	84	15	16	2
DOTA	-	-	-	-	16	14	30	-	-
DEAM	-	-	-	-	7	10	-	-	-
TsOH	-	-	-	-	-	12	-	-	-



Kuvaaja 1: Eri metallien saantoprosentit 6 M liuoksesta käytettäessä Si-Thiol, Si-TAAcONa, Si-DMT, Si-TAAcOH ja Si-Thiourea sieppareita



Kuvaaja 2: Eri metallien saantoprosentit 6 M liuoksesta käytettäessä Si-AMPA, Diamine, Si-DOTA, Si-DEAM ja Si-TsOH sieppareita

9.1.2 3 M typpihappoliuotus

Metallisieppareiden talteenottoa testattiin laimennetusta HNO_3 -liuoksesta. 50 ml SER-6M- HNO_3 -liuosta ja 0,5 ml 5000 mg l^{-1} palladiumliuosta mitattiin 100 ml mittapulloon, joka täytettiin merkkiin ultrapuhtaalla vedellä. 50 mg metallisiepparia ja 7,5 ml tätä liuosta mitattiin erlenmeyeriin, jota pidettiin 2 tuntia magneettisekoituksessa, minkä jälkeen liuos suodatettiin.

Taulukossa 13 on listattu eri metallien saantoprosentit 3 M liuoksesta. Vertaamalla tätä taulukkoon 12 huomataan, että useiden metallien saantoprosentit kasvavat, kun liuoksen HNO_3 -pitoisuutta pienennetään. Edelleen vain palladiumin, tinan ja hopean talteenottoa saantoprosentit ovat suurempia kuin 10 %, poikkeuksena on rauta, jota saadaan otettua talteen 70 % Si-AMPA siepparilla.

Palladiumia saadaan otettua talteen jopa 99 % Si-DMT, Si-Thiol ja Si-Thiourea sieppareilla. Myös Si-TAAcOH, Si-TAAcONa, Si-Cysteine ja Si-Imidazole sieppareilla saadaan otettua talteen 90 % tai enemmän palladiumia. Toisaalta muiden metallien saannot ovat suurempia kuin 6 M -liuoksen testeissä. Palladiumia saadaan siis oletettavasti selektiivisemmin otettua talteen 6 M liuoksesta.

Hopeaa saadaan otettua talteen 3 M liuoksesta jopa 95 % (Si-DMT), mikä on huomattavasti enemmän kuin 6 M liuoksesta. Si-Thiourealla saadaan 91 % liuoksessa olleesta hopeasta otettua talteen, mikä on myös huomattava parannus verrattuna 6 M liuoksen testeihin.

Tinan saantoprosentti on jopa 91 % (Si-AMPA), mutta muidenkin metallien saantoprosentit ovat kyseisessä siepparissa merkittäviä. Esimerkiksi rautaa sitoutuu jopa 70 %. Si-TsOH sieppariin sitoutui nyt jopa 72 % tinaa ja ei merkittävästi muuta kuin hopeaa (20 %).

Taulukko 13: Metallien saantoprosentit eri metallisieppareiden kohdalla käytettäessä 3 M-HNO₃-liuosta

	Ni (%)	Al (%)	Pb (%)	Zn (%)	Pd (%)	Sn (%)	Ag (%)	Fe (%)	Cu (%)
DMT	8	6	9	7	99	-	95	8	6
TAAcOH	8	5	8	7	96	18	68	3	6
TAAcONa	4	3	5	4	94	-	14	4	5
Thiol	7	4	6	6	99	-	53	5	5
Thiourea	8	6	8	7	99	-	91	6	5
Triamine	4	1	5	3	42	39	15	2	4
Cysteine	1	0	3	1	90	-	13	0	3
Imidazole	2	1	4	2	91	-	41	0	2
Diamine	6	4	6	5	25	87	15	6	6
AMPA	3	4	2	3	13	91	15	70	3
DOTA	2	1	5	3	19	-	24	1	3
DEAM	1	0	2	0	2	-	3	0	1
Tosic Acid	-	-	-	-	-	72	20	-	-

Taulukko 14: Hopean saantoprosentit 3-6 M HNO₃-liuoksista

	3 M	4 M	4,5 M	5 M	6 M
Si-DMT	95	71 ± 3	50 ± 3	67 ± 3	26
Si-TAAcOH	68		19,8 ± 1,1		7

Taulukko 15: Tinan saantoprosentit 3-6 M HNO₃-liuoksista

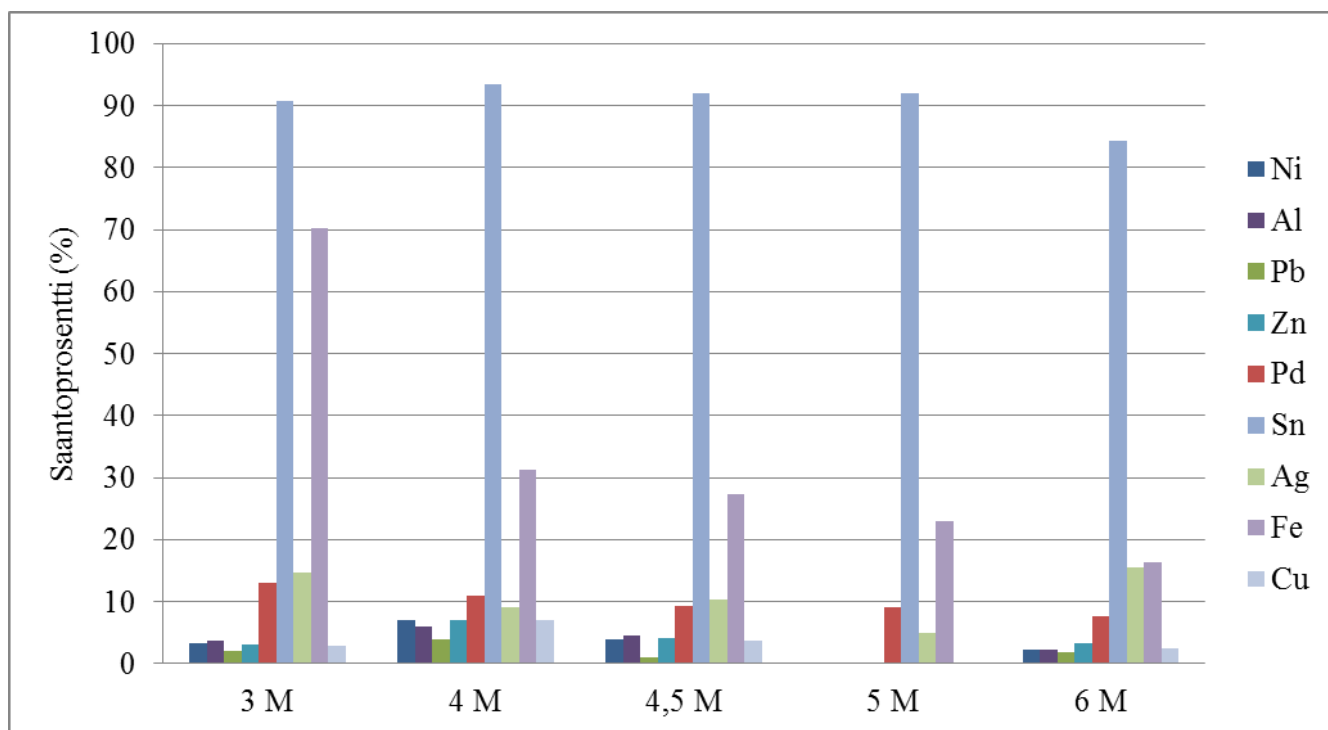
	3 M	4 M	4,5 M	5 M	6 M
Si-AMPA	91	93,52 ± 0,07	92,0 ± 0,3	92 ± 2	84
Si-TsOH	72	25 ± 2	14 ± 2	10 ± 3	12

9.1.3 4, 4,5 ja 5 M typpihappoliuotus

Si-DMT, Si-AMPA ja Si-TsOH sieppareiden talteenottoa testattiin 4, 4,5 ja 5 M typpihappoliuoksissa. Myös Si-TAAcOH testattiin, mutta vain 4,5 M liuoksessa. 4 M liuos valmistettiin tekemällä 66,665 ml / 100 ml laimennos SER-6M-HNO₃-liuoksesta, 4,5 M liuos tekemällä 75 ml / 100 ml laimennos ja 5 M tekemällä 83,335 ml / 100ml laimennos. Liuoksiin lisättiin ennen merkkiin täyttämistä 1 ml 5000 mg l⁻¹ palladiumliuosta ja noin 100 mg AgNO₃ – yhdistettä.

Käytettiin suhdetta 50 mg / 7,5 ml ja 2 tunnin sekoitusaikaa. Taulukoissa 14 ja 15 on esitetty hopean ja tinan saantoprosentit. Taulukoihin on myös merkitty saantoprosentit 3 M ja 6 M liuoksista, jotta tuloksia olisi helpompi vertailla.

Taulukosta 14 nähdään, että Si-DMT siepparin tapauksessa hopean saantoprosentti kasvaa huomattavasti, kun liuosta laimennetaan. 4 M liuoksesta saadaan otettua yli 70 % hopeaa talteen. Si-TAAcOH siepparin kohdalla huomataan sama ilmiö, mutta saantoprosentit ovat alhaisempia kuin Si-DMT:n tapauksessa.



Kuvaaja 3: Si-AMPA metallisieppariin sitoutuneiden metallien saantoprosentit eri vahvuisissa liuksissa

Taulukosta 15 nähdään, että Si-AMPA siepparin tapauksessa tinan saanto on suhteellisen korkea kaikissa liuksissa. 3-5 M liuksissa se on yli 90 %. Kuvaajassa 3 on esitetty kyseiseen sieppariin sitoutuneiden metallien saantoprosentit eri vahvuisissa typpihappoliuksissa. Kuvaajasta nähdään, että raudan saantoprosentti pienenee huomattavasti, kun typpihapon pitoisuus kasvaa. Tinan saantoprosentissa taas ei nähdä yhtä voimakasta muutosta, kuten jo taulukosta 15 nähdään.

9.2 Latauskapasiteettien määrittäminen

Si-TAAcONa, Si-Thiol, Si-DMT, Si-Thiourea, Si-TsOH ja Si-AMPA sieppareiden latauskäyrät pyrittiin määrittämään. Latauskäyrät tehtiin valmistamalla 4-6 eri palladium-, hopea- tai tinapitoisuuden omaavaa liuosta, joihin lisättiin metallisiepparia suhteessa 50 mg/ 7,5 ml. Liuoksen palladiumpitoisuutta kasvatettiin Pd-kantaliuoksella, hopeapitoisuutta AgNO₃-yhdisteellä ja tinan SnCl₂ · 2 H₂O-yhdisteellä. Tinapitoisuutta yritettiin kasvattaa myös Sn-pulverilla, mutta tämä ei liuennut 6 M typpihappoliuokseen. Eri liuosten metallipitoisuudet on esitetty taulukossa 16. Jokaista liuosta kohti tehtiin 3 replikaattia. Si-

Taulukko 16: Latauskäyrien eri liuosten metallipitoisuudet

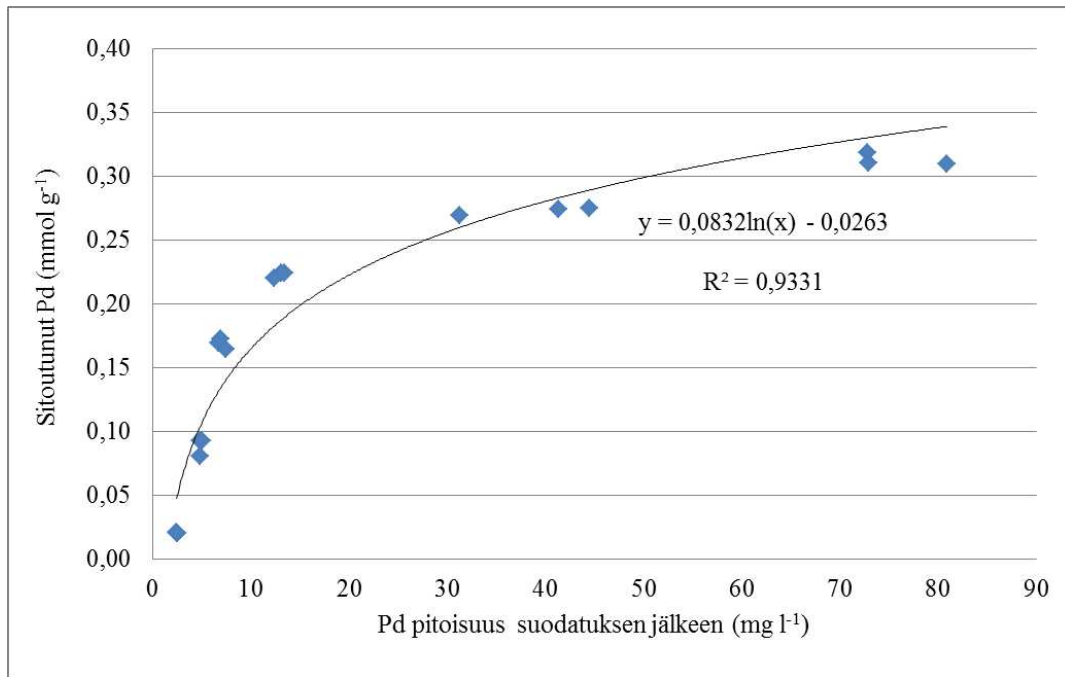
Metallisieppari	Liuoksen typpihappopitoisuus (M)	Liuoksien Pd-, Ag- tai Sn-pitoisuudet (mg l ⁻¹)
Si-TAAcONa	6	(Pd) 18, 73, 131, 186, 243 ja 304
Si-Thiol	6	(Pd) 217, 366, 470, 585, 673 ja 730
Si-DMT	3	(Ag) 37, 403, 504, 764, 1130
Si-Thiourea	3	(Ag) 26, 305, 566, 899, 1158, 1379, 1758
Si-TsOH	3	(Sn) 626, 811, 1245, 1681
Si-AMPA	6	I (Sn) 1115, 1246, 1769 ja 1940 II (Sn) 123, 281, 501, 859 III (Sn) 122, 245, 379, 483, 602

Taulukko 17: Määritetyt latauskapasiteetit ja SiliCyclen® ilmoittamat latauskapasiteetit

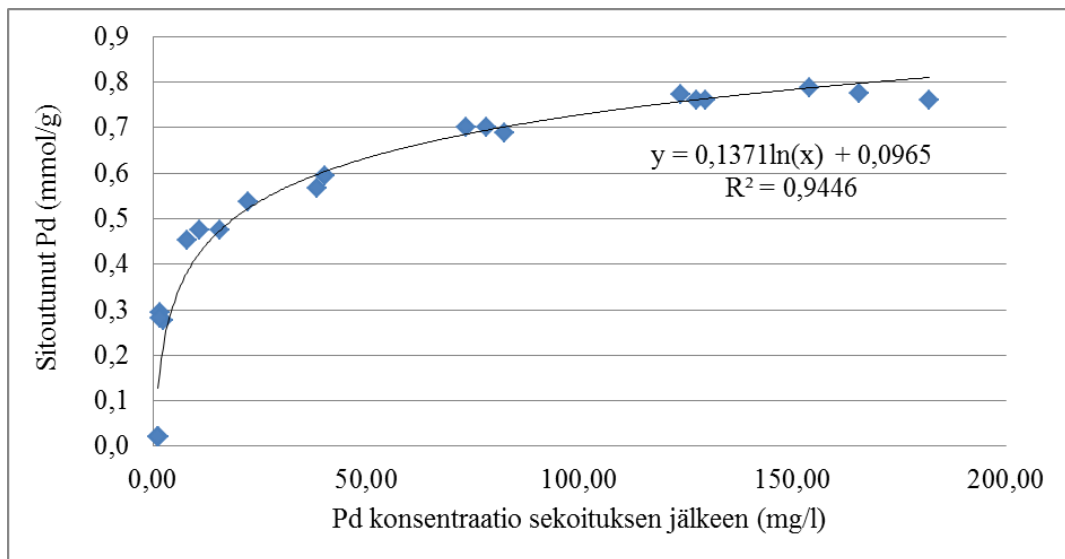
Metallisieppari	Määritetty latauskapasiteetti (mmol g ⁻¹)	Ilmoitettu latauskapasiteetti (mmol g ⁻¹)
Si-TAAcONa	0,3 (Pd)	0,41
Si-Thiol	0,8 (Pd)	1,20
Si-DMT	1,5 (Ag)	0,50
Si-Thiourea	1,0 (Ag)	1,07
Si-AMPA	-	0,80

TAAcONa ja Si-Thiol sieppareille määritettiin latauskapasiteetti palladiumin suhteen (6 M typpihappoliuos) ja Si-DMT:lle ja Si-Thiourealle hopean suhteen (3 M typpihappoliuos). Kuvaajissa 4, 5, 6, 7 ja 9 on esitetty eri sieppareiden latauskäyrät. Taulukossa 17 on listattu latauskäyrien mukaiset latauskapasiteetit ja SiliCyclen® ilmoittamat latauskapasiteetit.

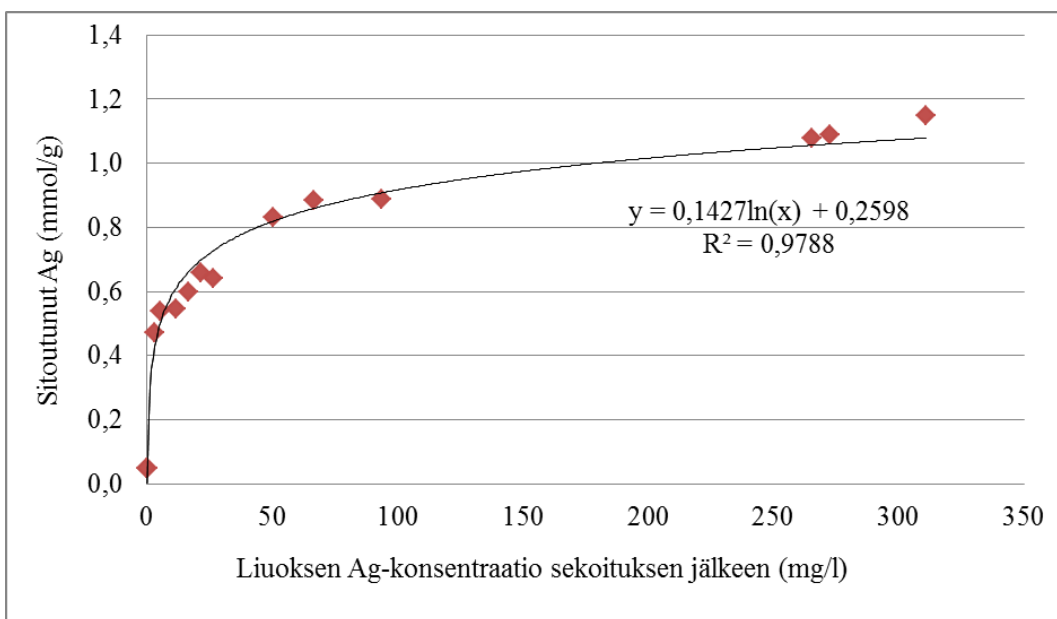
Kuvaajissa 8 ja 9 on esitetty sitoutuneen tinan määrä sekoituksen jälkeisen konsentraation funktiona Si-TsOH ja Si-AMPA sieppareiden testeissä. Kuvaajiin ei voi piirtää latauskäyrää, mikä saattaa johtua siitä, että 6 M liuoksen tinakonsentraatio on jo suhteellisen korkea (yli 1100 mg l⁻¹). Si-AMPA siepparin latauskapasiteettia tutkittiin edelleen laimentamalla SER-6M-HNO₃-liuosta puhtaalla 6 M typpihappoliu-



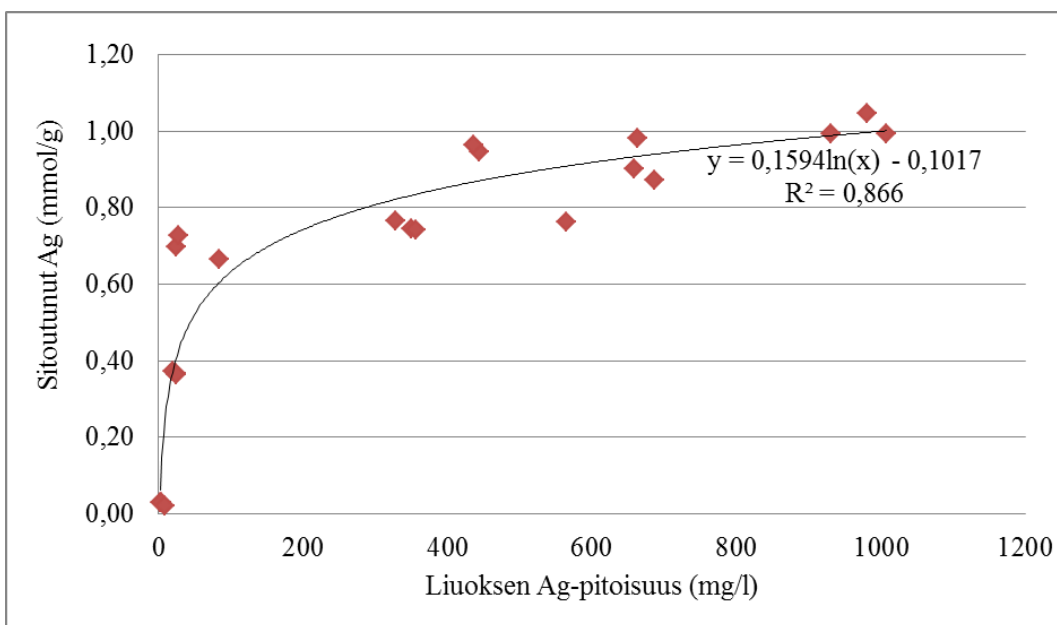
Kuvaaja 4: Si-TAAcONa siepparin latauskäyrä palladiumin suhteen



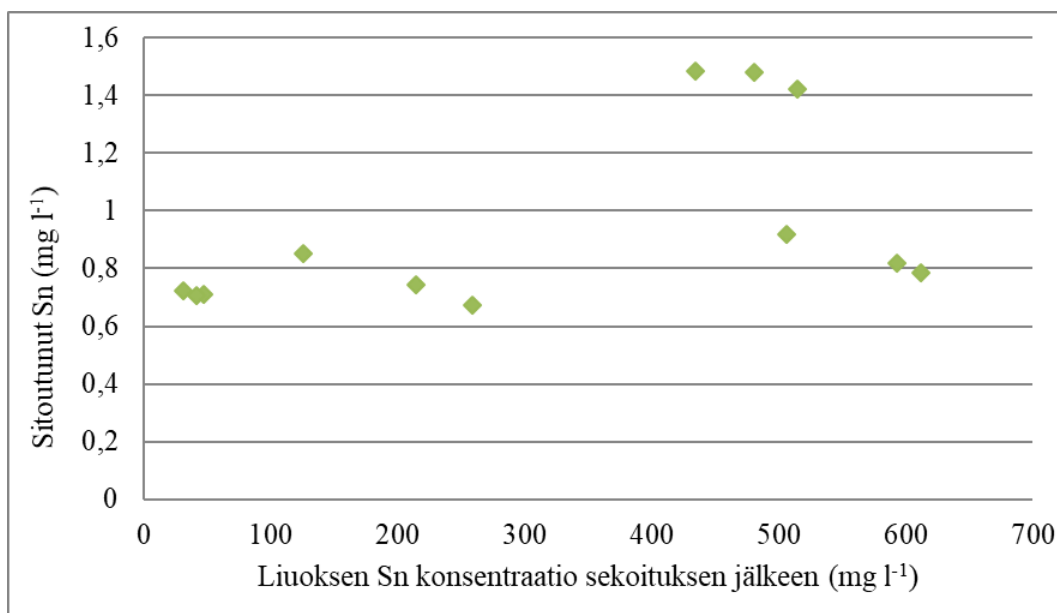
Kuvaaja 5: Si-Thiol siepparin latauskäyrä palladiumin suhteen



Kuvaaja 6: Si-DMT siepparin latauskäyrä hopean suhteen



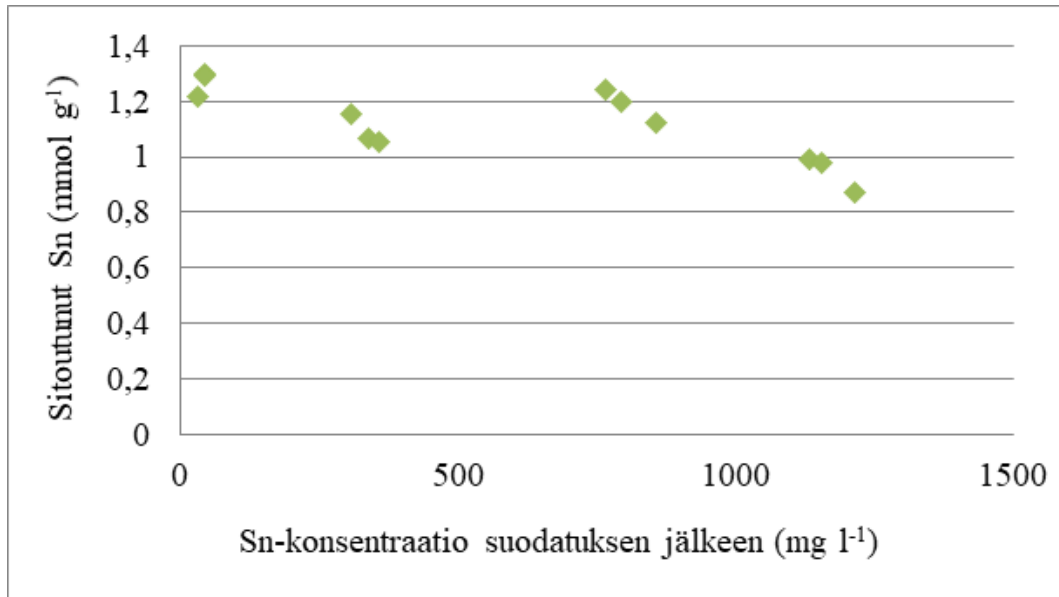
Kuvaaja 7: Si-Thiourea siepparin latauskäyrä hopean suhteen



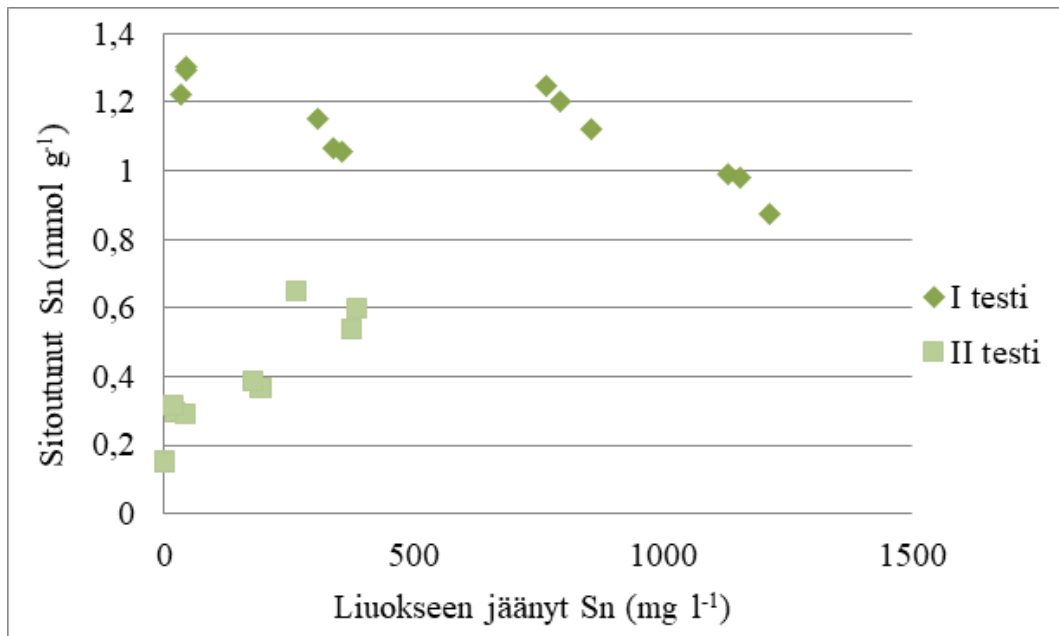
Kuvaaja 8: Si-TsOH sieppariin sitoutuneen tinan määrä ja sekoituksen jälkeinen Sn-pitoisuus

oksella 1/8-suhteessa ja valmistamalla uudet liuokset lisäämällä $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - yhdistettä. Toisen testin tulokset on esitetty kuvaajassa 10, johon on myös merkitty ensimmäisen testin tulokset. Kuvaaja ei kuitenkaan edelleenkään vastaa latauskäyrää.

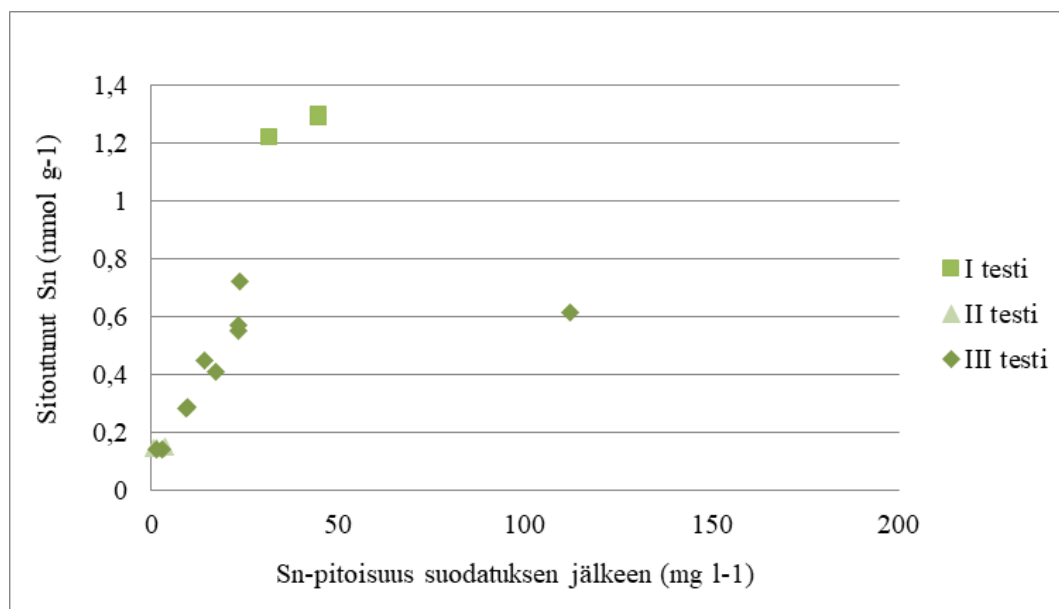
Tehtiin vielä kolmas Si-AMPA lataustesti, jossa ei käytetty $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - yhdistettä vaan muutettiin tinakonsentraatiota vain laimentamalla alkuperäistä liuosta. Typpihapon konsentraatio (6 M) pidettiin samana. Tehtiin 20/25, 15/25, 10/25 ja 5/25 – laimennokset. Kuvaajassa 11 on esitetty sekoituksen jälkeinen konsentraatio ja sitoutuneen tinan määrä. Kuvaajaan on myös lisätty edellisten kuvaajien sellaiset mittauspisteet, joiden vastaaviin liuoksiin ei ole lisätty tinakloridia. Kuvaajasta nähdään, että yhtä mittauspistettä lukuun ottamatta pisteet noudattavat suurin piirtein suoraa käyrää. Jotta saataisiin selville siepparin latauskapasiteetti, tinan konsentraatiota tulisi nostaa vielä suuremmaksi kuin ensimmäisessä testissä, jossa se oli yli 1 100 mg l⁻¹. Tina-pulveri tai tinakloridi ei edellisten testien perusteella sovi tähän tarkoitukseen.



Kuvaaja 9: Sitoutunut tina ja liuoksen tinakonsentraatio Si-AMPA:n latauskäyrättestissä



Kuvaaja 10: Sitoutunut tina ja liuoksen tinakonsentraatio Si-AMPA:n ensimmäisessä ja toisessa latauskäyrättestissä



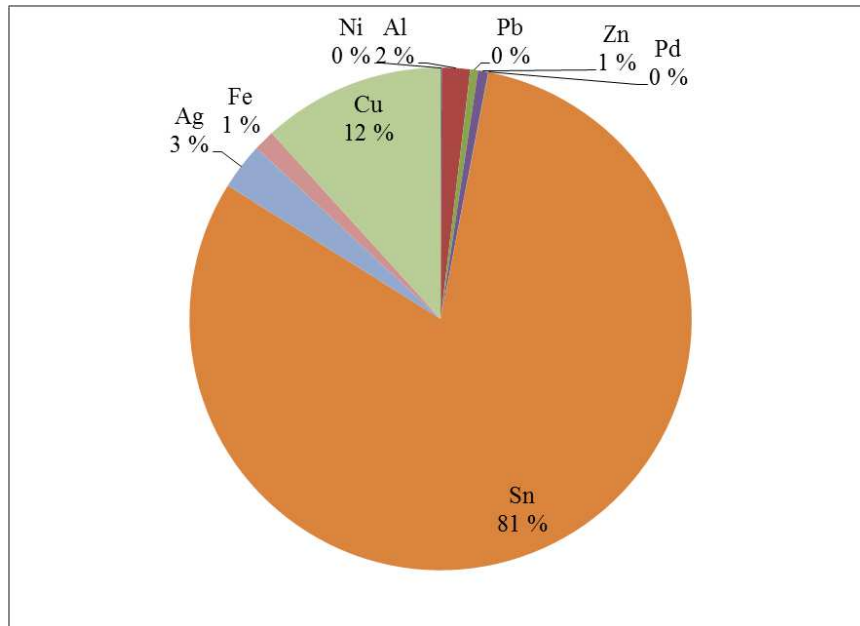
Kuvaaja 11: Si-AMPA siepparin lataustesti, jossa ei lisätty tinakloridia

9.3 Si-AMPA ja Si-TsOH vertailu

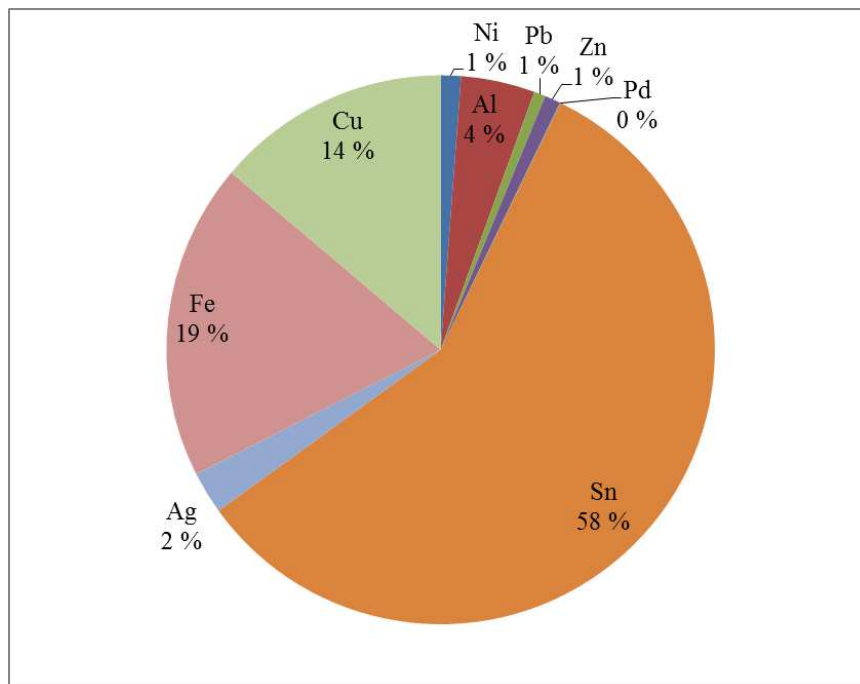
Verrattiin Si-AMPA:n ja Si-TsOH:n kykyä ottaa talteen eri metalleja. Laskettiin edellisten testien perusteella, kuinka paljon eri metalleja sitoutuu kyseisiin sieppareihin yhteensä (mol) ja sitten jokaisen metallin osuus tästä määrästä. Si-AMPA:n kohdalla käytettiin tuloksia 6 M liuoksesta ja Si-TsOH:n tapauksessa 3 M liuoksesta, koska tällöin tinan saantoprosentti oli suurin. Kuvaajissa 12 ja 13 on esitetty metallien osuudet. Kuvaajista nähdään, että Si-TsOH metallisiepparissa tinan osuus kokonaismäärästä on noin 20%-yksikköä suurempi. Si-TsOH sieppari on siis selektiivisempi tinan suhteen verrattuna Si-AMPA:aan. Toisaalta alustavien testien perusteella Si-AMPA siepparissa tinan saantoprosentti on suurempi.

9.4 Kinetiikka

Si-TAAcONa, Si-Thiol, Si-DMT, Si-Thiourea ja Si-AMPA metallisieppareiden sitomiskyvyn aikariippuvuutta testattiin käyttämällä suhdetta 50 mg / 7,5 ml ja 15-240 min sekoitusaikaa. Kaikissa testeissä käytettiin 2 replikaattia. Myös Si-TsOH siepparin sitomiskyvyn aikariippuvuutta testattiin, mutta 24 tunnin



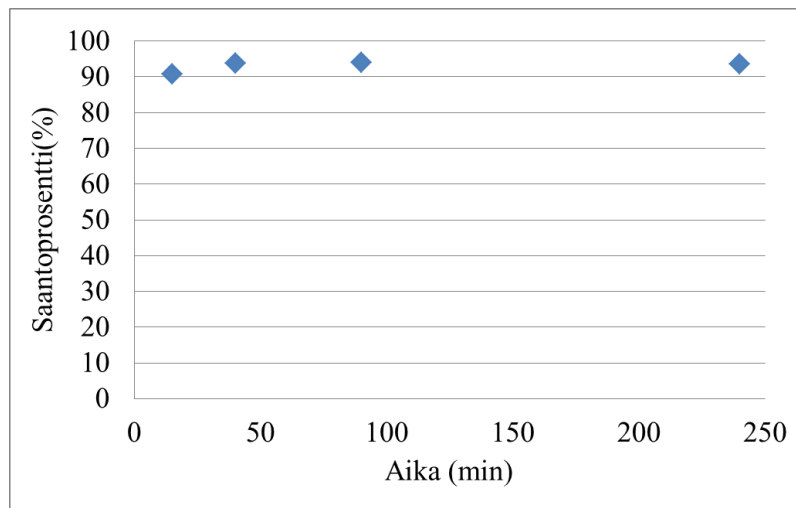
Kuvaaja 12: Eri metallien prosentuaalinen määrä Si-AMPA metallisieppariin sitoutuneista metalleista



Kuvaaja 13: Eri metallien prosentuaalinen määrä Si-TsOH metallisieppariin sitoutuneista metalleista

Taulukko 18: Kinetiikkatesteissä käytettyjen liuosten palladium-, hopea- ja tinapitoisuudet

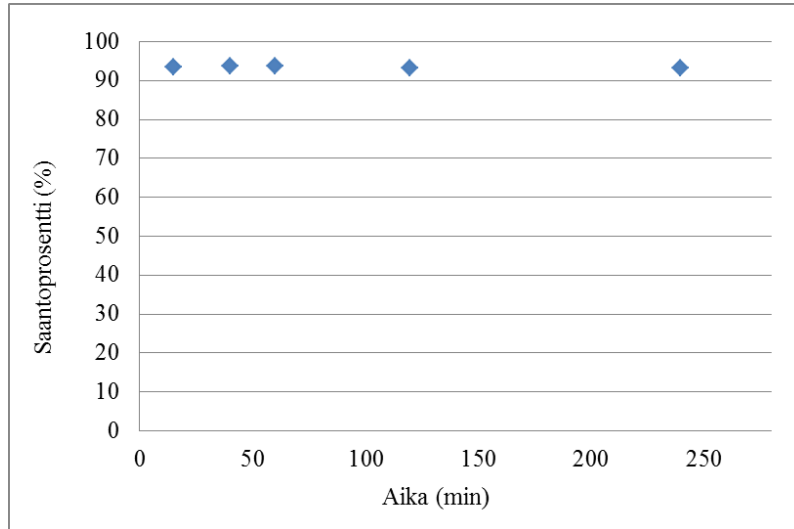
Metallisieppari	Liuoksen typpihappopitoisuus (M)	Pd-, Ag- tai Sn-pitoisuus (mg l ⁻¹)
Si-TAAcONa	6	(Pd) 102,92
Si-Thiol	6	(Pd) 62,23
Si-DMT	3	(Ag) 684,51
Si-Thiourea	3	(Ag) 50,10
Si-AMPA	6	(Sn) 950,19



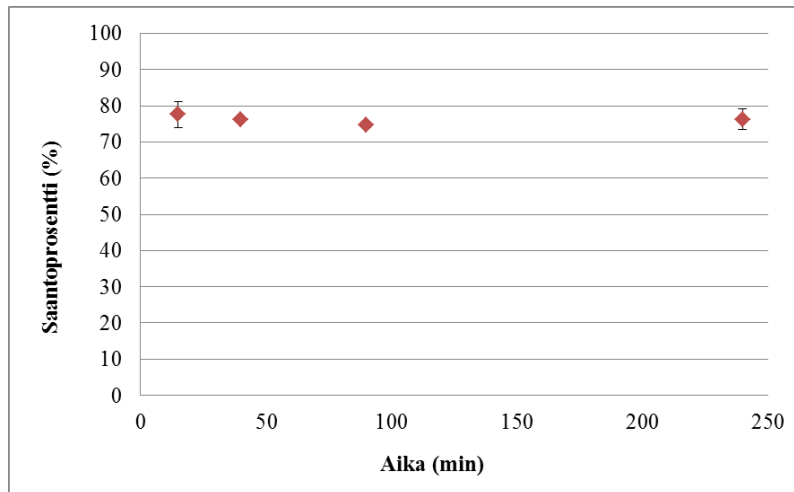
Kuvaaja 14: Palladiumin saantoprosentti Si-TAAcONa metallisiepparilla ajan funktiona

sekoitusajalla. Taulukossa 18 on esitetty eri testeissä käytettyjen liuosten palladium-, hopea- ja tinapitoisuudet. Kuvaajissa 14, 15, 16, 17 ja 18 on esitetty eri metallien saantoprosentit ajan funktiona. Kuvaajista nähdään, että jo noin 40 min jälkeen saavutetaan kaikilla sieppareilla maksimisaantoprosentti. Si-Thiol siepparin tapauksessa palladiumin saantoprosentti on suurimmillaan jo 15 min jälkeen. Si-Thioureaan testissä huomattiin, että 15 min jälkeen palladiumin saantoprosentti laski hiukan, mutta pysyi tämän jälkeen vakaana.

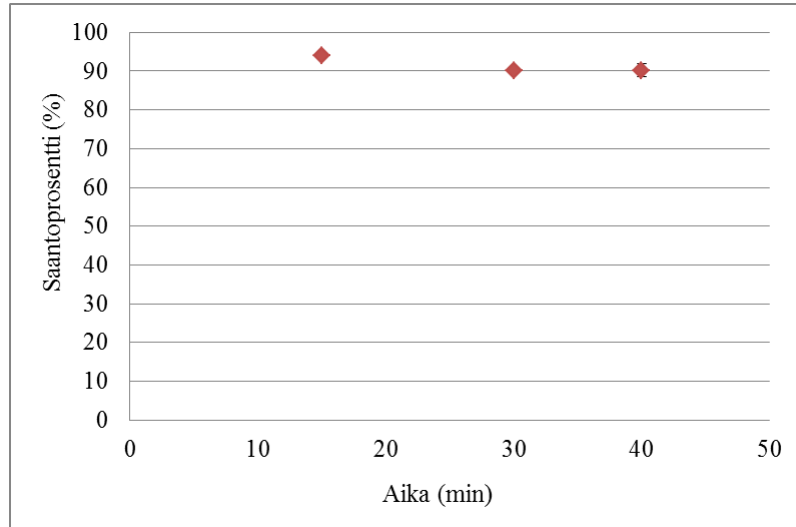
Si-TsOH siepparin kykyä sitoa tinaa testattiin sekä 6 M että 3 M SER-HNO₃-liuoksesta. Jälkimmäinen valmistettiin tekemällä 1/2 laimennos SER-6M-HNO₃-liuoksesta. Metallisiepparia ja liuosta sekoitettiin 24 tuntia. Taulukossa 19 on esitetty tinaa pitoisuudet liuoksissa ennen ja jälkeen sekoituksen sekä saan-



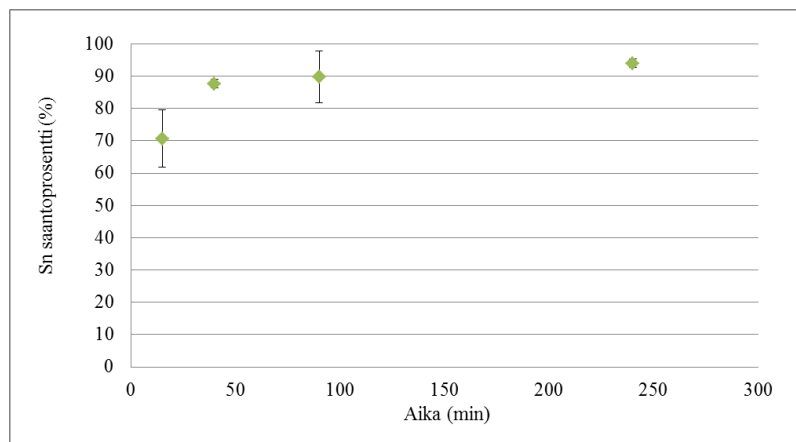
Kuvaaja 15: Palladiumin saantoprosentti Si-Thiol metallisiepparilla ajan funktiona



Kuvaaja 16: Hopean saantoprosentti Si-DMT metallisiepparilla ajan funktiona



Kuvaaja 17: Hopean saantoprosentti Si-Thiourea metallisieparilla ajan funktiona



Kuvaaja 18: Tinan saantoprosentti Si-AMPA metallisieparilla ajan funktiona

Taulukko 19: Si-TsOH metallisiepparin 24 tunnin testin tulokset

Liuos	Sn-pitoisuus (mg l ⁻¹)	Sn saantoprosentti (%)
SER-6M-HNO ₃	256,35	
6M 24 h jälkeen	173,17	32,5
3M HNO ₃	113,02	
3M 24 h jälkeen	78,97	30,1

toprosentti. Edellisessä testissä tinan saantoprosentti oli vähän yli 10 % eli taulukosta nähdään, että tinan saantoprosentti kasvaa, mutta kuitenkin vain noin 30 prosenttiin. 6 M ja 3 M liuoksen välillä ei ole merkittävää eroa.

9.5 Happamuuden säätäminen

SiliCyclen® mukaan metallisiepparit toimivat parhaiten pH välillä 2-10.⁷⁸ Metallisieppareiden toimintaa testattiin SER-6M-HNO₃-liuoksessa, jonka pH:ta oli nostettu. 80 ml liuosta mitattiin dekantterilasiin, johon asetettiin myös pH-mittari. Mittarin kalibrointi tehtiin puskuriliuoksilla, joiden pH:t olivat 4,7 ja 10. Mittauksen aikana lämpötila oli noin 21 °C ja aluksi pH oli -0,91. Liuokseen lisättiin hitaasti 6 M NaOH-liuosta byretistä. Taulukoon 20 on listattu lisätyn liuoksen tilavuus ja sen hetkinen pH. Taulukoon on myös merkattu, missä kohdassa liuoksesta otettiin näyte ja mikä näytteen symboli on (A, B ja C). Lopuksi liuos suodatettiin, jonka jälkeen liuoksen väri oli täysin kirkas. Taulukossa 21 on esitetty, kuinka paljon eri metalleja saostui eri näytteiden kohdalla. Taulukosta nähdään, että kun pH on 2,66, liuoksesta saostuu melkein 30 % palladiumista ja hopeasta sekä yli 70 % tinasta. Happamuuden säätäminen ei siis välttämättä ole taloudellinen ratkaisu metallisieppareiden toiminnan parantamiseksi.

Mitattiin 150 ml SER-6M-HNO₃-liuosta dekantterilasiin ja säädettiin sen pH arvoon 2,16. 200 ml liuosta, jonka pH oli säädetty, lisättiin 1 ml 5000 mg l⁻¹ Pd-liuosta. Tästä liuoksesta tehtiin metallisiepparitestit. Käytettiin suhdetta 50 mg / 7,5 ml liuosta ja 2 tunnin magneettisekoitusta. Taulukossa 22 on esitetty metallien pitoisuus liuoksessa ja saantoprosentit. Taulukosta nähdään, että tinaa pystytään ottamaan talteen

Taulukko 20: pH:n arvot eri NaOH lisäyksien kohdilla

Kulunut NaOH –liuos (ml)	pH	Näyte
	-0,91	
22,5	-1,24	
24,0	-1,23	A
47,55	-1,02	
72,05	2,66	B
75,55	7,33	C

Taulukko 21: Metallien saostumisprosentit

Näyte	Ni (%)	Al (%)	Pb (%)	Zn (%)	Pd (%)	Sn (%)	Ag (%)	Fe (%)	Cu (%)
A	5	4	7	3	4	24	2	4	5
B	14	20	20	11	27	74	29	83	11
C	100	99	100	100	95	100	89	100	100

Taulukko 22: Metallien pitoisuus ja saantoprosentit liuoksessa, jonka pH on säädetty arvoon 2,16

	Ni	Al	Pb	Zn	Pd	Sn	Ag	Fe	Cu
Pitoisuus (mg l⁻¹)	112	157	137	65	20	29	19	51	4595
DMT	12	12	11	12	96	96	99	26	10
TAAcOH	6	5	7	6	95	96	86	69	8
TAAcONa	8	8	9	8	92	98	19	74	9
Thiol	4	4	1	4	96	94	99	1	3
Thiourea	-	-	-	-	96	91	98	-	-
Triamine	-	-	-	-	78	98	-	100	-
Cysteine	11	12	15	11	96	98	94	51	10
Imidazole	14	13	6	14	97	98	98	60	11
Diamine	4	15	7	0	93	100	-	100	4
AMPA	-	23	-	-	10	97	2	86	-
DOTA	9	9	11	9	23	100	92	73	8
DEAM	-	-	-	-	-	99	10	73	-
Tosic Acid	-	-	-	-	-	88	2	-	-

kaikilla metallisieppareilla yli 88 %. Hopeaa pystytään ottamaan talteen yli 85 % noin puolella sieppareista. Raudan saantoprosentti on jopa 100 % Si-Triamine ja Si-Diamine sieppareiden avulla. Myös palladiumin saantoprosentti on yli 90 % monien sieppareiden kohdalla.

10 Yhteenveto

Sähkö- ja elektroniikkajäte ja sen käsittely on yksi oleellisimmista nykyajan jätehaasteista. Jäte sisältää jalometalleja ja perusmetalleja sekä ympäristölle ja ihmiselle haitallisia aineita. Tämän takia on oleellista käsitellä ja kierrättää jäte asianmukaisesti. Euroopan parlamentti on asettanut muun muassa WEEE- ja RosHS-direktiivit, jotka määrittävät, miten SER-jätettä tulee kerätä ja mitä haitallisia aineita se saa sisältää ja missä pitoisuuksissa. Suomessa sähkö- ja elektroniikkatuotteita tuottavat yritykset voivat liittyä tuottajayhteisöihin, jotka huolehtivat jätteen keräyksestä, kuljetuksesta ja käsittelystä. SER-jätteen käsittelyyn kuuluu uudelleenkäyttöä, materiaalihyödyntämistä, energiahyödyntämistä ja loppukäsittelyä.

Yleensä sähkö- ja elektroniikkaromu käsitellään pyro- tai hydrometallurgisilla menetelmillä tai näiden yhdistelmillä. Pyrometallurgisia menetelmiin kuuluvat poltto, sulatus ja kuonaus ja niitä käytetään esimerkiksi Noranda-prosessissa ja Rönnskårin sulattamossa. Prosesseissa pyritään muodostamaan suuri kuparimassa, jonka elektrolyyttisen puhdistamisen avulla pystytään ottamaan talteen myös arvokkaita metalleja. Pyrometallurgisten menetelmien huolimattoman käytön on kuitenkin huomattu aiheuttavan joissain tapauksissa huomattavia negatiivisia vaikutuksia ympäristöön. Guangdongin maakunnassa Etelä-Kiinassa käsittelylaitosten lähellä olevien rakennusten sisäilmapölyssä on havaittu poikkeavan suurissa pitoisuuksissa palonestoaineita ja lähellä tuotetuissa elintarvikkeissa raskasmetalleja.

Hydrometallurgisissa menetelmissä hyödynnetään usein kiinteä-nesteuuttoa, minkä jälkeen metallit pyritään ottamaan talteen uuttoliuoksesta. Uuttomenetelmiin kuuluvat syanidi-, halidi-, tiourea-, tiosulfaatti- ja happouutto. Syanidimenetelmää on käytetty pitkään kullan talteenotossa malmista, mutta sen myrkyllisyyden takia vaihtoehtomenetelmiä on pyritty kehittämään. Erilaisten hydrometallurgisten menetelmien

yhdistelmiä, esimerkiksi kolmivaiheista happoliuotusta, on tutkittu. Metallien talteenotossa uuttoliuoksesta voidaan käyttää saostusta, sementointia, aktiivihiltaa, elektrolyysiä, erilaisia hartseja tai metallisieppareita.

Työssä pyrittiin kehittämään sähkö- ja elektroniikkaromun typpihappouuttoa. Työssä tutkittiin lämpötilan ja vetyperoksidin lisäämisen vaikutusta tarkasteltavien metallien liukenemiseen. Metallipitoisuuksien analysoinnissa käytettiin ICP-OES-laitteistoa, koska tämän avulla pitoisuuksien analysointi voitiin tehdä nopeasti ja kaikki metallit pystyttiin analysoimaan yhtäaikaaisesti. Lämpötilan nostaminen 60 °C asteeseen kasvatti muun muassa alumiinin ja sinkin pitoisuuksia uuttoliuoksessa. Toisaalta palladiumin pitoisuuden havaittiin pienenevän. Vetyperoksidin lisäämisen ei havaittu vaikuttavan merkittävästi metallien liukenemiseen.

Työssä tutkittiin myös SiliaMets[®] metallisieppareiden käyttöä metallien talteenotossa typpihappoliuoksesta. Talteenoton parantamisessa tutkittiin typpihappoliuoksen laimentamisen, pH:n kasvattamisen ja pidemmän sekoitusajan vaikutusta. Typpihappoliuoksen laimentamisen havaittiin olevan tehokas tapa metallien saantoprosenttien kasvattamiseen, erityisesti hopean talteenottamisessa Si-DMT ja Si-Thiourea sieppareiden avulla. Typpihappoliuoksen pH:n kasvattaminen nosti monien metallien saantoprosentteja useiden metallisieppareiden kohdalla. Toisaalta liuoksesta saostui merkittävä määrä talteenotettavia metalleja, joten pH:n kasvattaminen ei välttämättä ole tehokas tapa saantoprosenttien kasvattamiseen. Tarkasteltavien metallisieppareiden havaittiin toimivan suhteellisen lyhyessä ajassa, jo 15-40 min jälkeen saavutettiin talteenotettavien metallien maksimisaantoprosentti.

Si-TAAcONa ja Si-Thiol sopivat työn tulosten perusteella hyvin palladiumin talteenottoon, Si-DMT ja Si-Thiourea hopean talteenottoon ja Si-TsOH ja Si-AMPA tinan talteenottoon. Si-TAAcONa, Si-Thiol, Si-DMT ja Si-Thiourea sieppareille pystyttiin määrittämään latauskäyrät, joiden avulla pystyttiin arvioimaan eri sieppareiden latauskapasiteetit tutkittavien metallien suhteen. Latauskapasiteetit olivat 0,3, 0,8, 1,5 ja 1,0 mmol g⁻¹, ja ne vastasivat suhteellisen hyvin kirjallisuusarvoja. Määritettyjen latauskapasiteettien avulla pystytään tulevaisuudessa suunnittelemaan suuremman mittakaavan talteenottoprosessi. Si-DMT siepparin määritetty latauskapasiteetti (1,5 mmol g⁻¹) oli jopa kolminkertainen verrattuna ilmoi-

tettuun arvoon. Si-AMPA ja Si-TsOH sieppareiden latauskäyrien määrittämiseen eivät soveltuneet käytävissä olevat Sn-pulveri tai $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -yhdiste. Tulevaisuudessa muiden reagenssien käyttöä tulisi tutkia.

Kirjallisuusluettelo

- [1] Ely, C., The Life Expectancy of Electronics, **2014**, URL <https://www.cta.tech/News/Blog/Articles/2014/September/The-Life-Expectancy-of-Electronics.aspx>.
- [2] Eurostat, Waste statistics - electrical and electronic equipment, **2018**, URL https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=File:Electrical_and_electronic_equipment_put_on_the_market_and_waste_EEE_collected.png.
- [3] Cucchiella, F.; D'Adamo, I.; Lenny Koh, S. C. ja Rosa, P., Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2015**, 51, 263–272, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.010>.
- [4] Tuncuk, A.; Stazi, V.; Akcil, A.; Yazici, E. Y. ja Deveci, H., Aqueous metal recovery techniques from e-scrap : Hydrometallurgy in recycling, *Miner. Eng.*, **2012**, 25, 1, 28–37, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>.
- [5] Hagelüken, C., Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling metals smelting and refining. Kansainvälisen IEEE Elektroniikka ja ympäristö -konferenssin pöytäkirja., **2006**.
- [6] EUROOPAN PARLAMENTIN JA NEUVOSTON DIREKTIIVI 2012/19/EU sähkö- ja elektroniikkalaiteromusta, **2012**, URL <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32012L0019&from=EN>.

- [7] Ignatius, S., Sähkö- ja elektroniikkaromun käsittely Suomessa. Suomen ympäristökeskuksen raportti 20/2009, **2010**.
- [8] EUROOPAN PARLAMENTIN JA NEUVOSTON DIREKTIIVI 2011/65/EU tiettyjen vaarallisten aineiden käytön rajoittamisesta sähkö- ja elektroniikkalaitteissa, **2011**, URL <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:174:0088:0110:FI:PDF>.
- [9] Tong, S.; von Schirnding, Y. E. ja Prapamontol, T., Environmental lead exposure: A public health problem of global dimensions, *Bull. World Health Organ.*, **2000**, 78, 9, 1068–1077, URL <http://dx.doi.org/10.1590/S0042-96862000000900003>.
- [10] Gochfeld, M., Cases of mercury exposure, bioavailability, and absorption, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2003**, 56, 1, 174–179, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00060-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00060-5).
- [11] Satarug, S. ja Moore, M. R., Adverse health effects of chronic exposure to low-level cadmium in foodstuffs and cigarette smoke, *Environ. Health Perspect.*, **2004**, 112, 10, 1099–1103, URL <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.6751>.
- [12] Suomen virallinen tilasto (SVT), Jätetilasto [verkkójulkaisu]. Yhdyskuntajätteet 2016, Liitetaulukko 1. Yhdyskuntajättekertymä 2016, tonnia, URL https://www.stat.fi/til/jate/2016/13/jate_2016_13_2018-01-15_tau_001_fi.html.
- [13] Robinson, B. H., E-waste: An assessment of global production and environmental impacts, *Sci. Total Environ.*, **2009**, 408, 2, 183–191, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.044>.
- [14] Widmer, R.; Oswald-Krapf, H.; Sinha-Khetriwal, D.; Schnellmann, M. ja Böni, H., Global perspectives on e-waste, *Environ. Impact Assess. Rev.*, **2005**, 25, 5 SPEC. ISS., 436–458, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.eiar.2005.04.001>.
- [15] American Chemistry Council, Frequently Asked Questions: Flame Retardant Basics, URL <https://flameretardants.americanchemistry.com/Flame-Retardant-Basics/>.

- [16] Turbini, L. J.; Munie, G. C.; Bernier, D.; Gamalski, J. ja Bergman, D. W., Examining the environmental impact of lead-free soldering alternatives, *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, **2001**, 24, 1, 4–9, URL <http://dx.doi.org/10.1109/6104.924786>.
- [17] Zheng, X.; Xu, F.; Chen, K.; Zeng, Y.; Luo, X.; Chen, S.; Mai, B. ja Covaci, A., Flame retardants and organochlorines in indoor dust from several e-waste recycling sites in South China: Composition variations and implications for human exposure, *Environ. Int.*, **2015**, 78, 1–7, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2015.02.006>.
- [18] Luo, C.; Liu, C.; Wang, Y.; Liu, X.; Li, F.; Zhang, G. ja Li, X., Heavy metal contamination in soils and vegetables near an e-waste processing site, south China, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 186, 1, 481–490, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.024>.
- [19] Rocchetti, L.; Vegliò, F.; Kopacek, B. ja Beolchini, F., Environmental impact assessment of hydrometallurgical processes for metal recovery from WEEE residues using a portable prototype plant, *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47, 3, 1581–1588, URL <http://dx.doi.org/10.1021/es302192t>.
- [20] Sparkfun, PCB Basics, URL <https://learn.sparkfun.com/tutorials/pcb-basics>.
- [21] Silvas, F. P. C.; Jiménez Correa, M. M.; Caldas, M. P.; de Moraes, V. T.; Espinosa, D. C. ja Tenório, J. A., Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching, *Waste Manag.*, **2015**, 46, 503–510, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.030>.
- [22] Szalatkiewicz, J., Metals Content in Printed Circuit Board Waste, *Polish J. Environ. Stud.*, **2014**, 23, 6, 2365–2369.
- [23] Hino, T.; Agawa, R.; Moriya, Y.; Nishida, M.; Tsugita, Y. ja Araki, T., Techniques to separate metal from waste printed circuit boards from discarded personal computers, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **2009**, 11, 1, 42–54, URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10163-008-0218-0>.
- [24] Hagelüken, C., Metals Recovery from e-scrap in a global environment. OEWG Basel -kokouksen 6. sessio. Umicore, **2007**.

- [25] Akcil, A.; Erust, C.; Gahan, C. S.; Ozgun, M.; Sahin, M. ja Tuncuk, A., Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants - A review, *Waste Manag.*, **2015**, 45, 258–271, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>.
- [26] Cui, J. ja Zhang, L., Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 158, 2-3, 228–256, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>.
- [27] Khaliq, A.; Rhamdhani, M.; Brooks, G. ja Masood, S., Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective, *Resources*, **2014**, 3, 1, 152–179, URL <http://dx.doi.org/10.3390/resources3010152>.
- [28] Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*, 8. , W.H. Freeman and Company, New York, **2010**.
- [29] Jin, Z.; Zhichun, W. ja Chen, J., Extraction of gold from thiosulfate solutions with alkyl phosphorus esters, *Hydrometallurgy*, **1997**, 46, 3, 363–372, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00031-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00031-5).
- [30] Deveci, H.; Yazıcı, E. Y.; Aydın, R.; Yazıcı, R. ja Akcil, A. U., Extraction of Copper from Scrap TV Boards by Sulphuric Acid Leaching Under Oxidising Conditions. Karadenizin tekninen yliopisto, kaivostekniikan laitos, mineraali- ja hiilikäsittelyn osasto, **2010**.
- [31] Mecucci, A. ja Scott, K., Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2002**, 77, 4, 449–457, URL <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.575>.
- [32] Long Le, H.; Jeong, J.; Lee, J. C.; Pandey, B. D.; Yoo, J. M. ja Huyunh, T. H., Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs), *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, **2011**, 32, 2, 90–104, URL <http://dx.doi.org/10.1080/08827508.2010.530720>.
- [33] Bas, A. D.; Deveci, H. ja Yazici, E. Y., Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching, *Sep. Purif. Technol.*, **2014**, 130, 2, 151–159, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.008>.

- [34] Jha, M. K.; Kumari, A.; Choubey, P. K.; Lee, J. C.; Kumar, V. ja Jeong, J., Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards (PCBs), *Hydrometallurgy*, **2012**, 121-124, 28–34, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.04.010>.
- [35] Kinoshita, T.; Akita, S.; Kobayashi, N.; Nii, S.; Kawaizumi, F. ja Takahashi, K., Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing, *Hydrometallurgy*, **2003**, 69, 1-3, 73–79, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00031-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00031-8).
- [36] Quinet, P.; Proost, J. van Lierde, A., Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes, *Miner. & Metall. Process.*, **2005**, 22, 17–22.
- [37] Järvinen, J., Elektroniikkajätteen typpihappoliuotus ja metallien talteenotto. Pro gradu-tutkielma. Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, **2017**.
- [38] Garrett, C. E. ja Prasad, K., The art of meeting palladium specifications in active pharmaceutical ingredients produced by Pd-catalyzed reactions, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 8, 889–900, URL <http://dx.doi.org/10.1002/adsc.200404071>.
- [39] Galaffu, N.; Man, S. P.; Wilkes, R. D. ja Wilson, J. R. H., Highly functionalised sulfur-based silica scavengers for the efficient removal of palladium species from active pharmaceutical ingredients, *Org. Process Res. Dev.*, **2007**, 11, 3, 406–413, URL <http://dx.doi.org/10.1021/op7000172>.
- [40] Matthey, J., Smopex Metal Scavengers User Guide. Johnson Matthey Public Limited Company. Lontoo.
- [41] Carl, B.; Namara, M.; Torroba, J. ja Matthey, J., New Smopex ® Ion Exchange Materials for the Removal of Selenium from Industrial Effluent Streams Material characterisation , modelling and process implementation, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, **2015**, 59, 4, 334–352, URL <http://dx.doi.org/10.1595/205651315X689694>.
- [42] Stephanie, P. ja Pasi, K., The use of metal scavengers for recovery of palladium catalyst from solution, *Platin. Met. Rev.*, **2010**, 54, 1, 69–70, URL <http://dx.doi.org/10.1595/147106709X481093>.

- [43] Frankham, J. ja Kauppinen, P., The use of metal scavengers for recovery of precious, base and heavy metals from waste streams, *Platin. Met. Rev.*, **2010**, 54, 3, 200–202, URL <http://dx.doi.org/10.1595/147106710X510061>.
- [44] SiliCycle, Metal Scavenger - SiliaMetS[®], URL <http://www.silicycle.com/products/metal-scavengers>.
- [45] SiliCycle, SiliaMetS[®] Thiol metal scavenger, **2017**, URL <http://www.silicycle.com/products/metal-scavengers/r51030b>.
- [46] Li, G.; Zhao, Z.; Liu, J. ja Jiang, G., Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 192, 1, 277–283, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.015>.
- [47] SiliCycle[®], SiliaMetS[®] TAAcONa nec, URL <http://www.silicycle.com/media/specsheets/spec-R69230B.pdf>.
- [48] SiliCycle[®], SiliaMetS[®] Dimercaptotriazine (DMT), **2017**, URL <http://www.silicycle.com/products/metal-scavengers/r79030b>.
- [49] Rosso, V. W., Removal of palladium from organic reaction mixtures by trimercaptotriazine, *Org. Process Res. Dev.*, **1997**, 1, 4, 311–314, URL <http://dx.doi.org/10.1021/op970107f>.
- [50] Henke, K. R.; Robertson, D.; Krepps, M. K. ja Atwood, D. A., Chemistry and stability of precipitates from aqueous solutions of 2, 4, 6-trimercaptotriazine, trisodium salt, nonahydrate (TMT-55) and mercury (II) chloride, *Water Res.*, **2000**, 34, 11, 3005–3013, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00038-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00038-5).
- [51] Liu, P.; Pu, Q. ja Su, Z., Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium, *Analyst*, **2000**, 125, 147–150.
- [52] Lee, M. S.; Ahn, J. G. ja Ahn, J. W., Recovery of copper, tin and lead from the spent nitric etching solutions of printed circuit board and regeneration of the etching solution, *Hydrometallurgy*, **2003**, 70, 1-3, 23–29, URL [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00045-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00045-8).

- [53] Temur, H.; Yartaşı, A.; Muhtar Kocakerim, M.; Kelimeler, A. ja Metodu, T., A study on the optimum conditions of the cementation of copper in chlorination solution of chalcopyrite concentrate by iron scraps, *BAÜ Fen Bil. Enst. Derg.*, **2006**, 88, 22, 63–73, URL <http://fbed.balikesir.edu.tr/index.php/dergi/article/viewFile/203/185>.
- [54] Fritzing, Etching, URL <http://fritzing.org/learning/tutorials/pcb-production-tutorials/diy-pcb-etching/>.
- [55] Lix@984n, **2000**, URL [https://e-applications.basf-ag.de/data/basf-pcan/pds2/pds2-web.nsf/35D1077FC7BE74C5C125757700444FED/\\$File/LIX_r_984N_E.pdf](https://e-applications.basf-ag.de/data/basf-pcan/pds2/pds2-web.nsf/35D1077FC7BE74C5C125757700444FED/$File/LIX_r_984N_E.pdf).
- [56] Nölte, J., *ICP Emission Spectrometry*, 1.painos , Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [57] Donati, G. L.; Amais, R. S. ja Williams, C. B., Recent advances in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2017**, 32, 7, 1283–1296, URL <http://dx.doi.org/10.1039/c7ja00103g>.
- [58] Kumar, S., INDUCTIVE COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETER, **2013**, URL <http://analyticalprofessional.blogspot.com/2013/06/inductive-coupled-plasma-optical.html>.
- [59] Klostermeier, A.; Engelhard, C.; Evers, S.; Sperlinga, M. ja Buscher, W., New torch design for inductively coupled plasma optical emission spectrometry with minimised gas consumption, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2005**, 20, 4, 308–314.
- [60] Engelhard, C.; Scheffer, A.; Maue, T.; Hieftje, G. M. ja Buscher, W., Application of infrared thermography for online monitoring of wall temperatures in inductively coupled plasma torches with conventional and low-flow gas consumption, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, **2007**, 62, 10, 1161–1168, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2007.07.010>.
- [61] Nowak, S.; Gesell, M.; Holtkamp, M.; Scheffer, A.; Sperling, M.; Karst, U. ja Buscher, W., Low gas flow inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the analysis of food samples after microwave digestion, *Talanta*, **2014**, 129, 575–578, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.06.045>.

- [62] Nowak, S.; Künnemeyer, J.; Terborg, L.; Trümpler, S.; Günzel, A.; Wiesmüller, G. A.; Karst, U. ja Buscher, W., Analysis of whole blood samples with low gas flow inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2015**, 407, 3, 1023–1026, URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-014-8161-5>.
- [63] ThermoFisher Scientific, ICP-OES Systems and Technologies, URL <https://www.thermofisher.com/fi/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/icp-oes-information/icp-oes-system-technologies.html>.
- [64] Amaral, C. D.; Schiavo, D.; Barros, J. A.; Machado, R. C.; Nogueira, A. R. A. ja Nóbrega, J. A., Characterization of Synchronous Vertical Dual View Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer with Application for Water Analysis, *Anal. Lett.*, **2016**, 49, 13, 2092–2098, URL <http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2015.1131709>.
- [65] Hosseinzadegan, S.; Nischkauer, W.; Bica, K. ja Limbeck, A., Bioparticles coated with an ionic liquid for the pre-concentration of rare earth elements from microwave-digested tea samples and the subsequent quantification by ETV-ICP-OES, *Anal. Methods*, **2016**, 8, 43, 7808–7815, URL <http://dx.doi.org/10.1039/c6ay02189a>.
- [66] Martins, C. A.; Pozebon, G. L. ja Scheffler, D., Straightforward determination of U, Th, and Hf at trace levels using ultrasonic nebulization and axial view ICP OES, *Anal. Methods*, **2016**, 8, 1, 504–509, URL <http://dx.doi.org/10.1039/c5ay02932e>.
- [67] Rocha, M. S.; Mesko, M. F.; Silva, F. F.; Sena, R. C.; Quaresma, M. C. B.; Araújo, T. O. ja Reis, L. A., Determination of Cu and Fe in fuel ethanol by ICP OES using direct sample introduction by an ultrasonic nebulizer and membrane desolvator, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2011**, 26, 2, 456–461, URL <http://dx.doi.org/10.1039/c0ja00096e>.

- [68] Asfaw, A.; MacFarlane, W. R. ja Beauchemin, D., Ultrasonic nebulization with an infrared heated pre-evaporation tube for sample introduction in ICP-OES: Application to geological and environmental samples, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2012**, 27, 8, 1254–1263, URL <http://dx.doi.org/10.1039/c2ja30041a>.
- [69] Savio, M.; Pacheco, P. H.; Martinez, L. D.; Smichowski, P. ja Gil, R. A., Optimization of methods to assess levels of As, Bi, Sb and Se in airborne particulate matter by FI-HG-ICP OES, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2010**, 25, 8, 1343–1347, URL <http://dx.doi.org/10.1039/c003864d>.
- [70] Cerutti, S.; Escudero, L. A.; Gasquez, J. A.; Olsina, R. A. ja Martinez, L. D., On-line preconcentration and vapor generation of scandium prior to ICP-OES detection, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2011**, 26, 12, 2428–2433, URL <http://dx.doi.org/10.1039/c1ja10175g>.
- [71] López Guerrero, M. M.; Alonso, E. V.; Pavón, J. M.; Siles Cordero, M. T. ja García De Torres, A., Simultaneous determination of chemical vapour generation forming elements (As, Bi, Sb, Se, Sn, Cd, Pt, Pd, Hg) and non-chemical vapour forming elements (Cu, Cr, Mn, Zn, Co) by ICP-OES, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2016**, 31, 4, 975–984, URL <http://dx.doi.org/10.1039/c5ja00471c>.
- [72] Zhu, Z.; He, D.; Huang, C.; Zheng, H.; Zhang, S. j. Hu, S., High-efficiency photooxidation vapor generation of osmium for determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2014**, 29, 3, 506–511, URL <http://dx.doi.org/10.1039/c3ja50323b>.
- [73] Francisco, B. B. A.; A., R. A.; Grinberg, P.; Sturgeon, R. E. Cassella, R. J., Determination of inorganic mercury in petroleum production water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following photochemical vapor generation, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2016**, 31, 3, 751–758, URL <http://dx.doi.org/10.1039/c5ja00444f>.
- [74] Dos Santos, E. J.; Herrmann, A. B.; Dos Santos, A. B.; Baika, L. M.; Sato, C. S.; Tormen, L.; Sturgeon, R. E. ja Curtius, A. J., Determination of thimerosal in human and veterinarian vaccines by photochemical vapor generation coupled to ICP OES, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2010**, 25, 10, 1627–1632, URL <http://dx.doi.org/10.1039/c0ja00029a>.

- [75] Sánchez, R.; Todolí, J. L.; Lienemann, C. P. ja Mermet, J. M., Universal calibration for metal determination in fuels and biofuels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry based on segmented flow injection and a 350 °C heated chamber, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2012**, 27, 6, 937–945, URL <http://dx.doi.org/10.1039/c2ja10336b>.
- [76] Tavakoli, L.; Yamini, Y.; Ebrahimzadeh, H.; Nezhadali, A.; Shariati, S. ja Nourmohammadian, F., Development of cloud point extraction for simultaneous extraction and determination of gold and palladium using ICP-OES, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 152, 2, 737–743, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.039>.
- [77] Hossein, M.; Amoli-diva, M.; Reza, M. ja Afruzi, H., Solid phase extraction of trace amounts of silver , cadmium , copper , mercury , and lead in various food samples based on ethylene glycol coated Fe₃O₄ nanoparticles, *Food Chem.*, **2014**, 151, 300–305, URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.082>.
- [78] SiliCycle®, Choosing your metal & organic scavenging solution. Poster, **2015**, URL <https://www.silicycle.com/choosing-your-metal-organic-scavenging-solution>.