

Yhdyskuntajätevesilietteen alkuainekoostumuksen
määrittäminen käyttämällä ICP-OES ja ICP-MS
laitteistoja

Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Epäorgaanisen ja analyttisen
kemian osasto
26.6.2017
Hanna Halonen

Tiivistelmä

Kiertotalouden ideana on hyödyntää jäte- ja sivuvirroista saatavat raaka-aineet uusien tuotteiden tuottamiseen, jolloin voidaan säästää neitseellisiä raaka-aineita. Näitä ovat esimerkiksi lannoitteissa käytettävä fosfori ja useissa fossiilisia polttoaineita korvaavissa tuotteissa käytettävät harvinaiset maametallit ja jalometallit. Luonnonsuojelun lisäksi kiertotalouteen kannustavat jatkuvasti kasvava kysyntä resursseista sekä niiden saatavuuden hankaloituminen.

Jyväskylän seudulla käynnistetyin Innovatiivinen kiertotalous -hankkeen kiinnostuksen kohteena on Nenäinniemen jätevedenpuhdistamon mädätetyn jätevesilietteen kiertotaloudellisen arvon selvittäminen. Tämän Pro gradu -työn tarkoituksena oli kehittää ICP-OES ja ICP-MS -laitteistoille mittaamenetelmät, joilla tutkittavan näytteen ravinnepitoisuuksia, harvinaisia maametallipitoisuuksia sekä jalometallipitoisuuksia määritettiin.

ICP-OES:lle kehitettiin ravinteiden sekä harvinaisista maametalleista skandiumin ja yttriumin analysointia varten mittaamenetelmät. Muiden harvinaisten maametallien sekä jalometallien mittaamenetelmät kehitettiin ICP-MS:lle. Mädätetyn jätevesilietteen alkuainepitoisuuksien perusteella alumiinin, raudan, kalsiumin, fosforin, piin, palladiumin ja ceriumin talteenottoa voi pitää kannattavana.

Mädätetylle yhdyskuntajätevesilietenäytteelle tehtiin eri hapoilla ja niiden eri konsentraatioilla uuttoa, joiden tarkoituksena oli alustavasti selvittää eri alkuaineiden liukeneminen eri happouuttoliuoksiin. Kokeiden perusteella fosforin liuottamisessa toimi parhaiten rikkihappo, jonka avulla saavutettiin suhteellisen hyvä saantoprosentti samalla, kun muiden ravinteiden liukeneminen oli vähäistä. Harvinaisten maametallien talteenotossa toimivat parhaiten 6 molaarinen vetykloridi- ja typpihappo. Jalometallien talteenoton suunnittelua varten tarvitaan vielä lisää kokeita, mutta palladiumin liukeneminen vetykloridihappoon vaikutti parhaimmalta käytetyistä uuttoluoksista.

Esipuhe

Opinnäytetyö liittyy Jyväskylän alueella vuonna 2016 käynnistettyyn Innovatiivinen kiertotalous -hankkeeseen ja se on tehty Jyväskylän yliopiston Kemian laitoksen Epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla. Työn on ohjannut tutkijatohtori Siiri Perämäki ja se on tehty yliopistonlehtori, dosentti Ari Väisäsen tutkimusryhmässä. Opinnäytetyön tekeminen on aloitettu kokeellisella osalla marraskuussa 2016 ja se on saatu päätökseen toukokuussa 2017. Kokonaisuudessaan työ on saatu päätökseen kesäkuussa 2017.

Kirjallisuusosan tiedonhaussa on käytetty hyödyksi Web of Science, Google Scholar ja JYKDOK -tietokantoja. Tiedonhaussa on käytetty hakutermeinä muun muassa “phosphorous recovery from sewage sludge”, “rare earth elements in sewage sludge”, “applications of rare earth elements”, “concentration of rare earth elements in sewage sludge” ja “reference materials in analytical chemistry”.

Haluan kiittää yliopistonlehtori Ari Väisästä mielenkiintoisen ja haastavan aiheen tarjoamisesta sekä jatkuvasta kannustamisesta ja luottamuksesta opintojeni aikana. Suuri kiitos tutkijatohtori Siiri Perämälle avusta ja tuesta niin laboratoriotyöskentelyn kuin kirjoitusprosessinkin aikana. Lisäksi haluan kiittää erikoislaboratoriomestari Virva Kinnusta ajattelemaan ja askarruttamaan laittaneista mittaussessioista.

Suurin kiitos kuuluu perheelleni ja ystäväilleni sekä puolikkaalleni Tuomakselle, joiden kannustukseen ja tsemppaukseen voi aina luottaa.

Jyväskylässä 26.6.2017

Hanna Halonen

Sisällysluettelo

1	Johdanto	1
2	Ravinteiden kulutus ja kierrättäminen	2
3	Ravinteiden talteenotto poltetusta jäteveden lietetuhkasta	5
3.1	Happojen vaikutus	5
3.2	Uuttoliuoksen ja kiinteän aineen suhde	6
3.3	pH-arvon vaikutus	7
3.4	Uuttoaika	7
3.5	Saostussuolojen vaikutus fosforin talteenottoon	8
4	Harvinaiset maametallit lietetuhkassa	11
4.1	Harvinaiset maametallit	11
4.1.1	Kemialliset ominaisuudet	11
4.1.2	Runsaus ja esiintyminen	12
4.1.3	Käyttökohteet	14
4.1.4	Kriittisyys	16
4.1.5	Kierrätys	17
4.2	Harvinaisten maametallien määrät lietteessä	18
5	Jalometallit	21
6	Lietenäytteiden alkuainepitoisuuksien analysoiminen	23
6.1	ICP	23
6.2	ICP-OES	24
6.2.1	Optiikka	25
6.2.2	Spektrometria	25
6.2.3	Ilmaisimet	27
6.3	ICP-MS	28
6.3.1	Ionisointi	28

6.3.2	Massaerottelu	29
6.3.3	Ilmaisimet.....	29
6.4	Häiriöt mittauksissa	30
6.4.1	Spektraalihäiriöt	30
6.4.2	Matriisihäiriöt.....	32
6.5	Kalibrointi	33
6.5.1	Ulkoinen kalibrointi	33
6.5.2	Sisäisen standardin käyttäminen kalibraatiossa	34
6.5.3	Standardinlisäysmenetelmä.....	35
6.6	Mittausmenetelmien kehittäminen ja validointi	36
6.6.1	Mittausmenetelmien kehittäminen	36
6.6.2	Validointi	37
7	Kokeellisen osan tausta	43
8	Käytetyt laitteet ja reagenssit	44
8.1	Reagenssit.....	44
8.2	ICP-OES	45
8.3	ICP-MS.....	46
8.3.1	REE-mittaukset	47
8.3.2	PGM-mittaukset	48
8.4	Muut käytetyt laitteet.....	49
9	Näytteet	50
10	Työn suorittaminen	54
10.1	Kosteusprosentin ja hehkutusjäännöksen määrittäminen	54
10.2	Kokonaisalkuainepitoisuuksien määrittäminen	54
10.3	Happouutot.....	54
10.4	Standardinlisäysmenetelmät	55
10.4.1	REE-mittaukset	55

10.4.2	PGM-mittaukset	56
11	Työn tulokset.....	58
11.1	Kosteusprosentti ja hehkutusjäännös	58
11.2	Ravinnemittausten optimointi.....	58
11.3	REE-mittausten optimointi	59
11.3.1	ICP-OES-mittaukset.....	59
11.3.2	ICP-MS-mittaukset	63
11.4	PGM-mittausten optimointi	71
11.4.1	ICP-OES-mittaukset.....	71
11.4.2	ICP-MS-mittaukset	72
11.5	Lietteen kokonaisalkuainepitoisuuksien määrittäminen	78
11.6	Ravinteiden ja REE:n erottaminen eri happoliuoksilla.....	83
11.6.1	Ravinteiden happouutot	83
11.6.2	REE happouutot	85
11.6.3	PGM happouutot	86
12	Yhteenveto	88

Käytetyt lyhenteet

AC	vaihtovirta
DC	tasavirta
HREE (heavier rare earth elements)	raskaat harvinaiset maametallit
ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)	induktiivisesti kytketty plasma - optinen emissio spektrometri
ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry)	induktiivisesti kytketty plasma - massaspektrometri
ISSA (incineration sewage sludge ash)	poltettu yhdyskuntajäteveden lietetuhka
LOD (limit of detection)	toteamisraja
LOQ (limit of quantitation)	määrittämisraja
LREE (light rare earth elements)	kevyet harvinaiset maametallit
m/z	massa/varaus -suhde
NiMH	nikkeli-metalli-hydridi
PGM (platinum group metals)	platinaryhmän metallit, jalometallit
REE (rare earth element)	harvinaiset maametallit
REO (rare earth oxide)	harvinaisten maametallien oksidi
WWTP (waste water treatment plant)	jätevedenpuhdistamo

1 Johdanto

Nykyaikainen yhteiskuntamme on riippuvainen monista kallioperästä louhittavista uusiutumattomista luonnonvaroista: fosfori on tärkeä raaka-aine lannoiteteollisuudelle ja harvinaisia maametalleja käytetään runsaasti teknologiateollisuudessa. Harvinaisten maametallien kierrätystä pidetään tärkeänä, sillä niiden kysyntä on jatkuvassa kasvussa ja tällä hetkellä suurin tuottajamaa Kiina tuottaa yli 90 % harvinaisista maametalleista.^{1,2,3}

Lietteen monipuolisen alkuainekoostumuksen vuoksi kiinnostus sitä kohtaan monien alkuaineiden sekundäärilähteenä on kasvanut. Jätevesilietettä syntyy Suomessa vuosittain noin miljoona tonnia ja se sijoitetaan yleensä joko kaatopaikoille tai käytetään viherrakentamisessa. Jätevesilietteet sisältävät ravinteita, ennen kaikkea fosforia, mutta myös metalleja, raskasmetalleja ja pieniä määriä harvinaisia maametalleja. Raskasmetallipitoisuuksista lyijyn, elohopean ja kadmiumin pitoisuudet ylittävät hyvin usein viranomaisten antamat raja-arvot ja tästä syystä lietteen lannoitekäyttö sellaisenaan on hyvin vähäistä.^{4 ss.9-15}

Tämän Pro gradu -työn kokeellinen osa liittyy Jyväskylän seudulla toimivaan Innovatiivinen kiertotalous (INKI) –hankkeeseen, jossa pyritään löytämään Keski-Suomen maakunnan jätevirroista kierrätyskelpoisia materiaaleja uusiokäyttöön. Työssä selvitettiin mädätetyn yhdyskuntajätevesipuhdistamolietteen alkuainekoostumus, jonka perusteella voitiin suunnitella kannattavien alkuaineiden talteenottoa. Suurin osa kokeelliseen työhön käytettävästä ajasta käytettiin mittausmenetelmien optimointiin. Lisäksi työssä tehtiin alustavia happoliuotuksia tuhkistetulle jätevesilietteelle.

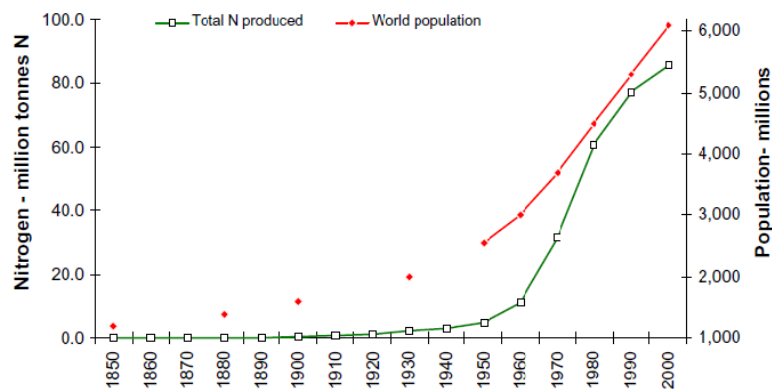
2 Ravinteiden kulutus ja kierrättäminen

Kaupallisessa mittakaavassa tuotettavien maataloustuotteiden tuotto vaatii teollisten lannoitteiden käyttöä. Kasvit tarvitsevat monenlaisia alkuaineita kasvaakseen, joista osaa on maaperässä runsaasti kasvien käytettävissä ja joitakin tulee pelloille lisätä lannoitteiden muodossa. Hiiltä, vetyä ja happea on kasvien käytettävissä rajattomasti ja niitä kasvit saavat sekä ilmasta että maaperästä. Kasvit tarvitsevat vain pieniä määriä maaperässä olevia mikroravinteita, joita ovat B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo ja Zn. Makroravinteita ovat Ca, Mg ja S, joiden puutoksesta kasvit kärsivät vain harvoin.⁵

Kriittisimmät ravinteet, jotka rajoittavat eniten kasvien kasvua ja joiden avulla tuotto voidaan maksimoida, ovat typpi, fosfori ja kalium. Kaliumin lisäys on yleensä tarpeetonta, mutta typpeä ja fosforia tulee lisätä lannoitteena pelloille. Typpi lisätään lannoitteeseen ammonium-muodossa ja sitä on käytännössä rajattomasti saatavilla ilman typpikaasusta. Typpikaasun muuttaminen ammonium-muotoon on kuitenkin hyvin energiaintensiivistä toimintaa ja sitä tuotetaan vuonna 1909 kehitetyllä Haber Bosch - prosessilla.⁵

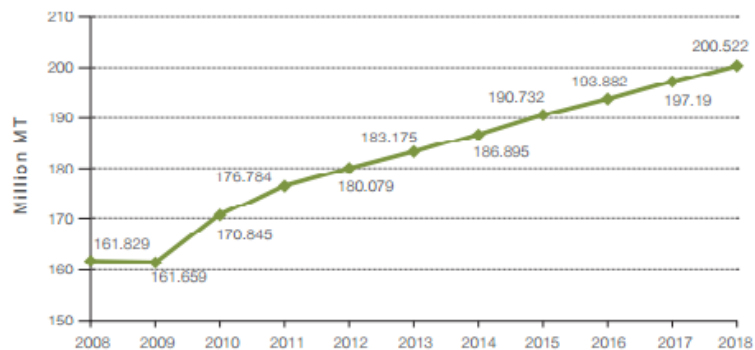
Toisin kuin typpi, fosfori on uusiutumaton luonnonvara, jota louhitaan maaperästä fosfaattikivenä. Fosforikiveä käsitellään rikkihapolla, jolloin fosforin ja rikkihapon reaktiossa muodostuu fosfaattihappoa, jota voidaan käyttää lannoitteissa. Jo nyt on viitteitä fosforivarantojen suppenemisesta, sillä ennen kannattavina fosforilouhoksina pidettiin louhoksia, joiden kalsiumortofosfaatin massaosuus oli yli 70, kun nykyään pidetään kannattavana avata louhoksia, joiden kalsiumortofosfaatin massaosuus on jopa alle 50.⁵

Maailman väkiluku on ollut jatkuvassa ja rajussa kasvussa viimeiset pari sataa vuotta ja se on lisännyt painetta ruuantuotannon tehostamiseksi. Kuvassa 1 on esitetty tuotetun kokonaistypen määrä sekä väkiluvun kehittyminen ajan funktiona ja siitä voidaan havaita, että väestönkasvun ja typpiravinteiden tuottamista kuvaavat kuvaajat kasvavat samassa suhteessa. Maailman väkiluvun ennakoitaan kasvavan jatkuvasti ja sen on arvioitu olevan vuonna 2050 noin 9,2 miljardia. Tämä tulee lisäämään maataloustuotteiden kysyntää ja samalla lannoitteiden käyttöä.⁶



Kuva 1 Tuotetun kokonaistyyppilannoitteen ja väestönkasvun yhteys⁶

Kuvassa 2 on esitetty Yhdistyneiden kansakuntien elintarvike- ja maatalousjärjestö FAO:n vuonna 2015 julkaisema kuvaaja typpi-, fosfori- ja kaliumlannoitteiden maailmanlaajuisesta kysynnästä. Kuvassa ennen vuotta 2015 olevat datapisteet ovat lannoitteiden toteutuneita tuotantomääriä ja sen jälkeen olevat pisteet ovat FAO:n arvioita lannoitteiden tuotantomääristä maailmanlaajuisesti. Kuvasta huomataan, että lannoitteiden kysyntä on ollut jatkuvassa kasvussa viime vuosina ja kysynnän arvioidaan kasvavan tulevana vuosinakin.⁶



Kuva 2 Lannoitteiden tuotantomäärät 2006-2018 (2016-2018 ennustettuja tuotantomääriä)⁶

Vuonna 2013 typpi-, fosfaatti- ja kaliumlannoitteiden kokonaiskysyntä oli 183 200 000 tonnia. Määrän arvioidaan kasvavan vuosittain keskimäärin 1,8 % ja tällöin FAO:n arvion mukaan kokonaiskysyntä vuonna 2018 ylittäisi 200 miljoonaa tonnia. Taulukossa 1 on esitetty vuonna 2014 eri lannoitteiden kysynnän määrät sekä kysynnän kasvu verrattuna edelliseen vuoteen. Typen kysynnän kasvu oli pienintä, vain 1,6%. Fosfaatin ja kaliumin kysyntä oli hieman korkeampaa, sillä fosfaatin kysyntä oli kasvanut 2,3% ja kaliumin 3,3% edelliseen vuoteen verrattuna.⁶

Taulukko 1 Lannoitteiden kysyntä ja kysynnän kasvu verrattuna edellisvuoteen vuonna 2014⁶

	Kysyntä vuonna 2014 (tuhatta tonnia)	Kasvua edelliseen vuoteen (%)
Typpi (N)	113 147	1,6
Fosfaatti (P ₂ O ₅)	42 706	2,3
Kalium (K ₂ O)	31 042	3,3
Yhteensä	186 895	2,3

Viime aikoina on herätty miettimään lannoitteiden ja erityisesti fosforin kierrättämistä maataloustuotteiden tuottamisen turvaamiseksi. Kehitteillä on erilaisia fosforin talteenottomenetelmiä jätevedenpuhdistamoiden jätevesistä ja lietteistä. Jo suljettujen fosforilouhosten kiviainekseen on jäänyt 20-30% fosforista. Mikäli kehitettäisiin tehokkaampia liuotusmenetelmiä, voitaisiin hyödyntää vanhoihin louhoksiin jäänyttä raaka-ainetta.⁵

Jätevesiliete oikein käsiteltynä on mikrobiologisesti turvallista ja ravinnerikasta lannoitetta maatalouteen, mutta sen sisältämät myrkylliset yhdisteet ja raskasmetallit ovat synnyttäneet voimakasta keskustelua jätevesilietteen käytön kieltämiseksi lannoitekäytössä. Raskasmetallipitoisuuksien suhteen lainsäädäntö on tiukentunut ja vain harvoin jätevesiliete täyttää maatalouskäytön vaatimukset.^{4 ss. 12-14}

Imagolisesti jätevesilietteen käyttö tuotteiden valmistuksessa ei ole kilpailuetu ja siksi useat maataloustuotteita tuottavat suuryritykset ovat kieltäneet tai ovat tulevaisuudessa kieltämässä puhdistamolietettä sisältävän lannoitteen käytön tuotteidensa tuottamisessa sekä suoraan että välillisesti väkirehun kautta.^{7,8}

3 Ravinteiden talteenotto poltetusta jäteveden lietetuhkasta

Poltettuun jäteveden lietetuhkaan (incineration sewage sludge ash, ISSA) konsentroituu palamaton aines, jonka kemiallinen koostumus riippuu lietteen alkuperästä. Lietetuhkan kemiallinen koostumus vaihtelee suuresti eri lietteiden välillä, mutta useiden tutkimusten mukaan se koostuu pääasiallisesti piistä, kalsiumista, fosforista, alumiinista ja raudasta, jotka esiintyvät ISSA:ssa oksideina.^{9,10,11,12} Fosforipitoisuudet ISSA:ssa ovat keskimäärin 4-9%, mutta korkeampiakin pitoisuuksia on raportoitu.^{12,13} Raudan ja alumiinin pitoisuuksiin ISSA:ssa vaikuttaa jätevedenpuhdistamolla fosforin saostuksessa käytetty saostuskemikaali.¹⁴ Muita merkittäviä alkuaineita lietteessä ovat K, Mg, Na, S ja Ti.¹¹ ISSA sisältää myös ympäristöä suurempia pitoisuuksia erilaisia raskasmetalleja, niiden konsentroitua ISSA:aan polton yhteydessä. Suurimpina raskasmetallipitoisuuksina ISSA:ssa esiintyvät yleisesti sinkki, kromi ja kupari.¹²

Ravinnepitoisuudet ja etenkin fosforipitoisuudet poltetussa jätevesilietteen tuhkassa ovat korkeita ja tästä syystä lietetuhkaa voidaan pitää hyvänä fosforilähteenä.^{10,15,16} Fosforin talteenottoa lietetuhkasta on tutkittu paljon erilaisilla talteenottotekniikoilla, joista suosituimpia ovat olleet termien erottaminen (thermal separation) ja märkäkemiallinen käsittely (wet chemical treatment).¹⁷ Märkäkemiallisen käsittelyn käyttöä voidaan pitää kuitenkin parempana menetelmänä kuin termistä erottamista sen alhaisemman energiankulutuksen takia.¹¹

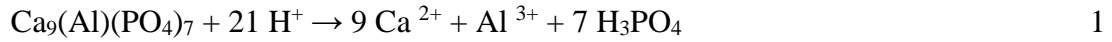
Märkäkemiallista käsittelyä on tutkittu sekä happo- että emäsluotusten avulla. Happoliuotuksella on saatu hyviä ravinnesaantoja, mutta samalla lietetuhkasta liukenee metalleja ja myös raskasmetalleja liuokseen.¹⁴ Happokäsitellyn lietteen turvalliseen käsittelyyn ja sijoittamiseen tulee kiinnittää huomiota.⁹

Emäsluotuksissa raskasmetallien liukeneminen on ollut heikompaa, mutta ravinteiden saannot ovat jääneet selvästi alhaisemmiksi.^{10,14,18} Useat tutkimukset ovat keskittyneet vahvasti fosforin talteenottoon rajallisten varojen, kovan kysynnän ja sitä kautta myös kaupallisen arvon vuoksi. Happoliuotukset ovat olleet emäsluotuksia suosituimpia tutkimuskohteita paremman saannon takia ja siksi myös tässä kirjallisuudessa keskitytään niihin.

3.1 Happojen vaikutus

Fosfori on lietetuhkassa pääasiassa sitoutuneena kalsiumiin, alumiiniin ja rautaan. Reaktioyhtälöiden 1-4 perusteella fosforin liukenemiseen vaaditaan 3 mol H⁺-ioneja yhtä

moolia fosforia kohden.¹⁴ Käytännössä happotarpeen on todettu olevan teoreettista arvoa suurempi, sillä sitä kuluu myös muiden kuin fosforyhdisteiden liuottamiseen monimutkaisessa näytteessä.¹⁹



Happojen hinta yhtä moolia vetyioneja kohden kasvaa sarjassa $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{H}_3\text{PO}_4$. Fosforin talteenottoa on tutkittu kaikilla edellä esitetyillä hapoilla, mutta käytetyimpiä happoja ovat olleet edullisimmat rikki- ja vetykloridihappo.¹⁵

Alkuaineet käyttäytyvät eri tavalla eri happoympäristöissä. Rikki- ja vetykloridihappoon liukenee ISSA:an pääravinteista parhaiten fosfori, alumiini ja magnesium, kun taas rauta on niukkaliukoinen kumpaankin happoon.^{10,11} ISSA:ssa oleva kalsium reagoi herkästi rikkihapon kanssa muodostaen kipsiä.¹⁶

3.2 Uuttoliuoksen ja kiinteän aineen suhde

L:S-suhteella tarkoitetaan happoliuotuksissa uuttoliuoksen ja kiinteän näytteen tilavuuksien/massojen suhdetta toisiinsa. Rikki- ja vetykloridihapon konsentraatioilla ja tilavuuksilla näytemäärää kohti on havaittu olevan suoraan verrannollinen vaikutus fosforin liukenemiseen. Liuotustehokkuuden on huomattu parantuneen, mitä enemmän näytepartikkelit ovat olleet kosketuksissa liuottimen kanssa.^{9,10,11}

Arvioitaessa tarvittavaa happomäärää Yhdysvaltain maatalousministeriö on vuonna 1964 julkaissut yhtälön, jonka avulla voidaan arvioida prosentteina liuenneen aineksen koostumuksen, kun käytetään kilogramma 100% rikkihappoa tuottamaan satakertainen määrä superfosfaattia. Yhtälössä 5 esitetyt oksidien prosenttimäärät ovat fosfaattikivessä yleisesti esiintyviä määriä. Yhtälön avulla laskettuun happomäärään tulee kuitenkin lisätä vielä 10% rikkihappoa, sillä yhtälön rikkihappomäärällä ei saada tuotettua vapaata fosforihappoa.^{11,13}

$$\frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4 \text{ 100 \%}}{100 \text{ kg fosfaattikiveä}} = (1,749 \cdot \text{CaO \%}) + (0,962 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ \%}) + (0,614 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ \%}) \quad 5$$

$$+ (2,433 \cdot \text{MgO \%}) + (1,582 \cdot \text{Na}_2\text{O \%}) + (1,041 \cdot \text{K}_2\text{O \%}) - (0,691 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \text{ \%}) - (1,225 \cdot \text{SO}_3)$$

Ottosen¹⁶ *et al.* tekivät kokeen, jossa he liuottivat ISSA-näytettä kahdella eri molaarisella rikkihappoliuoksella eri L:S-suhteessa, siten että molempiin näytteisiin lisättiin sama määrä H⁺-ioneja. Kokeen perusteella näyte, jota oli käsitelty laimeammalla rikkihapolla suuremmassa L:S-suhteessa liuotti fosforia huomattavasti enemmän kuin väkevämpi rikkihappo pienemmässä L:S-suhteessa. Tämän perusteella fosforin liukeneminen rikkihappoon olisi L:S-suhteesta riippuvaista. On tutkittu myös saman väkevyyden uuttoliuoksen eri L:S-suhteen vaikutusta fosforin liukenemiseen. 0,2 mol/l vetykloridihapon on raportoitu liuottaneen L:S-suhteessa 25 ml/g 86 % fosforista ja 50 ml/g suhteessa 98 % fosforista, mutta tämän jälkeen L:S-suhteen suurentamisesta ei havaittu olevan enää hyötyä.⁹

3.3 pH-arvon vaikutus

Liuotuksessa pH-arvolla on vaikutusta fosforin ja raskasmetallien liukenemiseen. Fosforin talteenotossa happokäsittelyn avulla on havaittu, että vaikka fosfori saadaan melko hyvin liukenemaan lietetuhkasta, samalla lietetuhkan sisältämät raskasmetallit liukenevat happoliuotuksessa.^{13,20}

Typpihappoliuotuksessa on havaittu, että raskasmetallit liukenevat samassa tai korkeammassa pH:ssa kuin fosfori, mistä syystä puhtaan fosforin liuottaminen typpihapolla ei ole mahdollista.¹⁶

Fosforin liukeneminen lähtee nousuun rikkihappoliuotuksessa pH-arvon laskiessa hieman alle 3,5; kunnes nousu tasoittuu pH-arvon saavuttaessa n. 1,8 saannon ollessa hieman yli 90 %. Liian matala pH liuotuksessa ei ole eduksi, sillä vaikka fosforin liukeneminen vielä jatkuu pH-arvon tippuessa, alkaa rauta ja raskasmetallit liueta ISSA:sta, kun pH-arvo laskee alle 1.¹³

3.4 Uuttoaika

Liuotusajan pituudella voidaan vaikuttaa merkittävästi sekä ravinteiden saantoon että raskasmetallien liukenemiseen. Fosforin liukoisuus sekä rikki- että vetykloridihappoliuoksiin on heti liuotuksen alussa selvästi runsaampaa kuin muiden ravinteiden ja metallien. Tutkimuksissa, joissa ISSA:aa on liuotettu rikki- tai vetykloridihapolla, jo ensimmäisen puolen tunnin aikana suurin osa (>80 %) fosforista oli liuennut. Muiden ravinnekationeiden sekä raskasmetallien liukoisuus jäljittelee fosforin trendiä, mutta alhaisemmissa pitoisuuksissa ja niiden liukeneminen alkaa vasta hieman myöhemmin kuin fosforin liukeneminen.^{9,10,11}

Uuttoajan valinnassa joudutaan tasapainoilemaan fosforin saannon ja raskasmetallien liukenemisen välillä. Puhtainta fosforiliuosta saadaan heti uuton alussa, jolloin muut alkuaineet eivät ole vielä alkaneet liueta. Toisaalta fosforin saanto jää tällöin alhaisemmaksi, sillä maksimaalinen fosforin liukeneminen vaatii hieman pidempää liuotusaikaa, jolloin myös muut alkuaineet alkavat liueta. On osoitettu, että liian pitkä uuttoaika huonontaa fosforin saantoa sen adsorboituessa tai uudelleen saostuessa samalla kun raskasmetallipitoisuudet liuoksessa kasvavat.¹⁶

Useiden tutkimusten mukaan optimaalinen uuttoaika hyvän fosforisaannon saavuttamiseksi olisi 2-4 tuntia. Mikäli tavoitteena on mahdollisimman puhdas fosforiliuos, optimaalinen uuttoaika on 30 minuuttia.^{9,10,11}

3.5 Saostussuolojen vaikutus fosforin talteenottoon

Jäteveden käsittelyssä on tärkeää poistaa mahdollisimman paljon tyypeä ja fosforia, jotka aiheuttavat vastaanottavissa vesistöissä rehevöitymistä. Jätevedenpuhdistamokäsittelyn aikana suurin osa tyypestä poistuu kaasumaisina yhdisteinä jätevedestä toisin kuin fosfori, joka päätyy jäteveden lietteeseen. Fosfori on jätevedessä joko liukoisena fosforina tai kiinnittyneenä orgaanisiin partikkeleihin.²¹

Liukoisen fosforin poistamiseksi jätevedenpuhdistamoilla käytetään usein erilaisia saostussuoloja, joista kalsium-, rauta-, ja alumiinisulfaatit ovat yleisimpiä. Saostussuolojen toimivuus perustuu epäorgaanisessa muodossa olevan fosforin kykyyn muodostaa niukkaliukoisia ja saostuvia suoloja saostuskemikaalien kanssa sekä edesauttaa orgaanisessa muodossa olevan fosforin absorboitumista.^{21, 22 ss. 142-143}

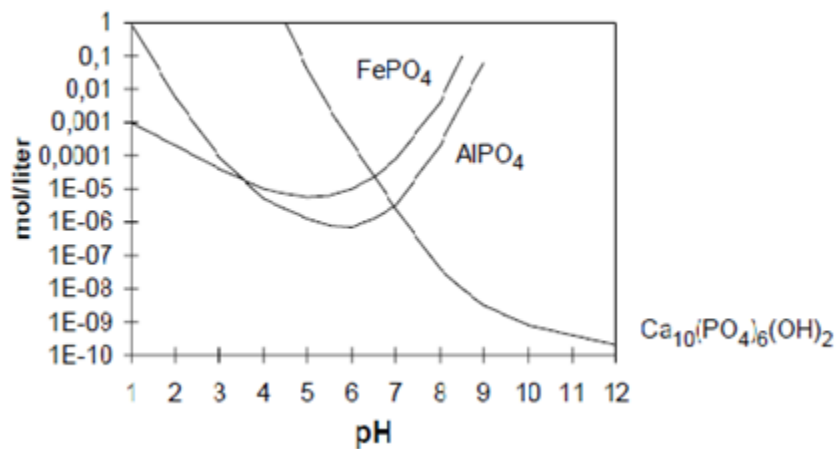
Kalkkisaostuksessa käytetään yleisesti sammutettua kalkkia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tai kalsiumvetyfosfaattia $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$ riippuen veden pH:sta. Rautasulfaattina käytetään Suomessa yleisesti ferrosulfaattia $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, joka hapetetaan viimeistään prosessissa kolmen arvoiseksi ferri-ioniksi ja se reagoi epäorgaanisen fosforin kanssa muodostaen pH:ssa 5,5 rautafosfaattia FePO_4 . Alumiinisulfaateista käytetään alumiinisulfaattia $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, joka muodostaa pH:ssa 6,0–5,6 alumiinifosfaattia AlPO_4 . Muodostuvat AlPO_4 ja FePO_4 ovat niukkaliukoisia yhdisteitä.^{22 ss.142-143}

Fosforin poistossa käytetyt saostussulfaatit vaikuttavat lietetuhkan koostumukseen, käyttäytymiseen ja fosforin talteenottoon. Alumiinilla saostetussa lietetuhkassa on havaittu suurempi puskurointikapasiteetti ja tämän vuoksi fosforin erottamiseen tarvitaan enemmän happoa verrattuna raudalla saostettuun lietetuhkaan. Alumiinipitoisen lietteen

on havaittu olevan 10 kertaa vesiliukoisempi ja tuottavan happoreaktiossa 10 kertaa enemmän kaasua kuin rautapitoinen liete.¹⁶

Fosforin talteenotto muuten kuin rautafosfaattiyhdisteenä on vaikeaa. Rautafosfaatti on kuitenkin melko niukkaliukoinen, mikä taas ei tee kannattavaksi sen käyttöä lannoitteena. Fosforiteollisuudelle raakamateriaalin myyminen rautafosfaattina ei ole kaupallisesti järkevää. Fosfaatin liuottamiseen vaikuttaa kuitenkin, missä muodossa rauta on fosforyhdisteessä. Ferro(II)fosfaatin on havaittu olevan liukoisempi ja liuotuksessa vapautuvan vähemmän raskasmetalleja, kuin fosforin ollessa kiinnittyneenä ferri(III)fosfaattina.¹⁴

Kuvassa 3 on esitetty eri saostuskemikaalien avulla muodostettujen fosforyhdisteiden liukeneminen pH:n funktiona. Kuvasta huomataan, että saostuskemikaalien liukeneminen tapahtuu selvästi eri pH-arvoissa. Kalsiumia sisältävät fosforyhdisteet liukenevat korkeimmassa pH:ssa ja kaikista happamimmissa olosuhteissa liukenee raudalla saostetut ja muodostetut fosforyhdisteet.¹⁴



Kuva 3 Fosfaattiyhdisteiden liukeneminen pH:n funktiona¹⁴

Se, missä muodossa jäteveden liukoinen fosfori on saatu saostettua, vaikuttaa huomattavasti liuotuksessa tarvittavaan happomäärään ja vastaavasti käytetty happomäärä vaikuttaa siihen, millaisessa muodossa fosfori liukenee yhdisteestä. Taulukossa 2 on esitetty rautayhdisteellä saostettujen fosforyhdisteiden liukenemisen reaktioyhtälöt. Reaktioyhtälöistä 6-9 huomataan, että fosforin muoto, josta liuotusta lähdetään tekemään, vaikuttaa liuotuksessa tarvittavaan happotarpeeseen. Taulukossa esitetyistä reaktioyhtälöistä huomataan myös, että eri happomäärä vaikuttaa siihen, muodostuuko reaktion tuotteesta negatiivisesti varautunut molekyyli-ioni vai neutraalisti varautunut molekyyli.¹⁴

Taulukko 2 Fosforin liukeneminen eri rautayhdisteistä¹⁴

Fosforin muoto	Liuotusreaktio	
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	6
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4^0$	7
FePO_4	$\text{FePO}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	8
FePO_4	$\text{FePO}_4 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_3\text{PO}_4^0$	9

Ottosen *et al.*¹⁶ ovat tutkineet alumiini- ja rautapitoisista lietetuhkista fosforin ja alumiinin irtoamista typpihappoliuotuksen aikana ja havaitsivat, että alumiinipitoisessa lietetuhkassa fosforin ja alumiinin irtoaminen alkoi pH:ssa 2,2 ja saavutti huippunsa pH:ssa 1,7; jolloin noin 80 % fosforista ja puolet alumiinista oli liuennut. Rautapitoisessa lietetuhkassa fosforin liukeneminen alkoi jo pH:ssa 5 ja alumiinin pH:ssa 3. pH:ssa 1 kaikki fosfori ja lähes kaikki alumiini oli liuennut. Tutkimuksen mukaan fosforin erilainen liukeneminen viittaisi siihen, että fosfori on kiinnittyneenä eri tuhkissa eri tavalla.

4 Harvinaiset maametallit lietetuhkassa

4.1 Harvinaiset maametallit

Harvinaisiin maametalleihin kuuluu 17 alkuainetta, jotka ovat hyvin samankaltaisia kemiallisilta ominaisuuksiltaan. Jaksollisen järjestelmän ryhmän 3 alkuaineista skandium (Sc) ja yttrium (Y) sekä kaikki lantanoideihin kuuluvat alkuaineet kuuluvat harvinaisten maametallien ryhmään. Lantanoideihin kuuluvat lantaani (La), cerium (Ce), praseodyymi (Pr), neodyymi (Nd), prometium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), tulium (Tm), ytterbium (Yb) ja lutetium (Lu). Niiden jaksollisen järjestelmän järjestysluvut ovat välillä 57-71.²³

Harvinaiset maametallit voidaan jakaa kevyisiin harvinaisiin maametalleihin (LREE) ja raskaisiin harvinaisiin maametalleihin (HREE). LREE:hin luetaan järjestysluviltaan pienemmät alkuaineet, joiden järjestysluvut ovat välillä 57-62 ja HREE:hin kuuluvat raskaimpien lantanoidien järjestysluvut väliltä 63-71 sekä yttrium (järjestysluku 39). Skandiumia ei luokitella LREE:hen eikä HREE:hen lainkaan.²⁴

Ensimmäisenä harvinaisista maametalleistä löydettiin gadolinium vuonna 1788. REE:hin kuuluvien alkuaineiden kemiallinen samankaltaisuus ja esiintyminen luonnossa samoihin mineraaleihin kiinnittyneinä vaikeutti niiden löytämistä ja vasta vuonna 1941 löydettiin viimeinen puuttuva ryhmään kuuluva alkuaine prometium. Kaikki muut harvinaisiin maametalleihin kuuluvat alkuaineet tavataan luonnossa paitsi prometiumia, joka voidaan valmistaa synteettisesti. Viimeinen luonnossa esiintyvä ryhmään kuuluva alkuaine lutetium löydettiin kuitenkin jo vuonna 1907.^{25 kpl. 1.2}

4.1.1 Kemialliset ominaisuudet

Harvinaisiin maametalleihin luokiteltuihin alkuaineisiin on valittu kemiallisilta ominaisuuksiltaan samanlaiset alkuaineet. Kemiallisten ominaisuuksien samankaltaisuus johtuu alkuaineiden samanlaisesta elektronikonfiguraatiosta. Taulukossa 3 on esitetty harvinaisiin maametalleihin kuuluvat alkuaineet, niiden kemialliset merkit, järjestysluvut ja atomimuodon elektronikonfiguraatiot.^{25 kpl. 1.3}

Taulukko 3 Harvinaiset maametallit

Alkuaine	Kemiallinen merkki	Järjestysluku	Elektronikonfiguraatio ^{25,26}
Skandium	Sc	21	[Ar] 4s ² 3d ¹
Yttrium	Y	39	[Kr] 5s ² 4d ¹
Lantaani	La	57	[Xe] 6s ² 5d ¹
Cerium	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 6s ² 5d ¹
Praseodyymi	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²
Neodyymi	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
Prometium	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
Samarium	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
Europium	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
Gadolinium	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 6s ² 5d ¹
Terbium	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
Dysprosium	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
Holmium	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
Erbium	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²
Tulium	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
Ytterbium	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
Lutetium	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹

REE:n elektronikonfiguraatiot jakautuvat kahteen tyyppiin: 6s²5d¹4fⁿ⁻¹ ja 6s²4fⁿ. Samankaltaiset kemialliset ominaisuudet perustuvat näiden kahden elektronikonfiguraation kohdalla 5d:llä ja 4f:llä sijaitsevien elektronien saman suuruiseen energiaan neutraaleilla REE-atomeilla.^{25 kpl. 1.3}

Harvinaisten maametallien ionisaatiopotentiaali on alhainen ja ne esiintyvätkin luonnossa positiivisina ioneina. Kaikki harvinaiset maametallit esiintyvät M³⁺ muodossa, joka on stabiilein ionimuoto. Stabiilisuus johtuu siitä, että M³⁺-ionien f-kuori on joko tyhjä, puolitäysi tai täysi. Osa REE:hin kuuluvista alkuaineista voivat muodostaa myös M²⁺ ja M⁴⁺-ioneja.^{25 kpl. 1.3}

4.1.2 Runsaus ja esiintyminen

Nimestään huolimatta harvinaisia maametalleja on maakuoressa runsaasti, mutta taloudellisesti kannattavien kohteiden löytäminen on vaikeaa niiden tasaisen laajan

levittäytymisen vuoksi. Myös niiden erottaminen toisistaan samankaltaisten fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien vuoksi on haastavaa.³

Harvinaisia maametallikeskittymiä on tähän mennessä löydetty 34:n valtion alueelta, jotka on merkitty kuvan 4 karttaan. Varannot ovat keskittyneet vahvasti Afrikkaan ja Aasiaan, joissa niitä esiintyy 10:n ja 14:n valtion alueella. Lisäksi muita merkittäviä varantoja on löydetty USA:sta, Kanadasta, Brasiliasta ja Australiasta. Euroopassa ja sen lähialueilla varantoja on kuudessa maassa, joista merkittävimmät alueet sijaitsevat Venäjällä, Virossa ja Grönlannissa.²



Kuva 4 Maailman REE-varannot²

Harvinaisiin maametalleihin kuuluvien alkuaineiden jakautuminen maankuoressa on epätasaista. REE:t ovat skandiumia lukuun ottamatta kiinnittyneet maaperän mineraaleihin ja ne esiintyvät usein karbonaatteina, oksideina, fosfaatteina ja silikaatteina. Maaperän mineraalikoostumus vaihtelee maapallon eri osissa ja eri harvinaisiin maametalleihin kuuluvien alkuaineiden esiintyminen maankuoressa riippuu maaperän mineraalikoostumuksesta. Taulukossa 4 on esitetty alkuaineiden esiintyminen maankuoressa ja siitä voidaan havaita, että vaihteluvälit ovat melko suuria. LREE:ja on maankuoressa saatavilla enemmän kuin HREE:ja, mikä näkyy myös taulukossa 4 pitoisuuksien pienentyessä järjestysluvun suurentuessa.^{25 kpl. 2.1}

Harvinaisten maametallien oksidien muodostuminen on eksoterminen reaktio. Oksidimuoto on harvinaisille maametalleille energettisesti suotuisampi muoto kuin atomimuoto. Jaksollisen järjestelmän alkuaineista vain kalsium muodostaa stabiilimman

oksidin kuin harvinaiset maametallit. Eri mineraalirakenteista noin 60% REE:sta on oksidimuodossa.²⁵ Harvinaisten maametallien määrät erilaisissa tilastoissa on usein esitetty niiden oksidimuotoina. Oksidimuodon ja puhtaan alkuaineen välinen suhde voidaan esittää keskimääräisenä arviona REO:REE 1:0,85.²⁷

Taulukko 4 Harvinaisten maametallien esiintyminen maankuoressa²⁵

Alkuaine	Runsaus (mg/kg)
Sc	5-22
Y	28-70
La	5-39
Ce	20-66,5
Pr	3,5-9,2
Nd	12-41,5
Sm	4,5-8
Eu	0,14-2
Gd	4,5-8,0
Tb	0,7-1,2
Dy	4,5-7,5
Ho	0,7-1,7
Er	2,5-6,5
Tm	0,2-1
Yb	0,33-8
Lu	0,8-1,7

4.1.3 Käyttökohteet

Harvinaisia maametalleja käytetään monissa puhtaan teknologian laitteissa ja ne ovatkin tärkeitä raaka-aineita siirryttäessä kohti vähähiilistä yhteiskuntaa ja taloutta. Niiden käytön korvaaminen muilla materiaaleilla ei ole mahdollista niiden erityisten ominaisuuksien vuoksi.³

Perinteisiä REE:ja vaativia tuotteita ovat katalyytit, loisteaineet ja lasi- ja metalliteollisuuden tuotteet pois lukien paristoissa tarvittavat metalliseokset. Näihin tuotteisiin käytetään eniten ceriumia, lantania ja yttriumia ja vuosittain näiden tuottamiseen kuluu 59% REE:n tuotantomäärästä. Muita näihin tuotteisiin pienemmissä määrin tarvittavia alkuaineita ovat dysprosium, gadolinium, neodyymi ja praseodyymi.²⁷

Yleisimmät harvinaisia maametalleja sisältävien katalyyttien käyttökohteet ovat öljyn jalostuksen leiju katalyyttisessä krakkauksessa sekä autojen katalysaattoreissa, joissa käytetään pääasiassa REE:sta lantaania ja ceriumia. Öljynjalostuksessa katalyyttien tarkoituksena on muuttaa raskaat hiilivetyketjut lyhyemmiksi ja kevyemmiksi. Katalyyttinä käytetään dealuminisoitua zeoliittia, jossa alumiini on korvattu ioninvaihtoreaktion avulla REO:lla, jonka pitoisuus on katalyytissä keskimäärin 3,5%.²⁷

Lasiteollisuus käyttää harvinaisia maametalleja lisäämällä niitä lasin valmistuksessa seoksiin erilaisten ominaisuuksien lisäämiseksi. Lasi voidaan harvinaisten maametallien avulla saada absorboimaan ultravioletivaloa tai niiden avulla voidaan muuttaa lasin taitekerrointa. Näitä ominaisuuksia voidaan hyödyntää esimerkiksi erilaisissa lasereissa. REE:lla voidaan muuttaa myös lasin väriä ja niitä käytetään lasinvalmistuksessa yleisesti kiillotusaineina. Lasiteollisuus käyttää harvinaisista maametalleista eniten lantaania ja ceriumia sekä pieniä määriä praseodyymia, neodyymia ja yttriumia.²⁷

Metalliteollisuudessa harvinaisia maametalleja käytetään muokkaamaan metalliseoksien fysikaalisia ominaisuuksia. Eniten metalliteollisuus käyttää harvinaisista maametalleista ceriumia, lantaania ja neodyymia.²⁷

Monissa loisteaineissa käytetään harvinaisia maametalleja ja niiden käyttökohteita ovat kaikki laitteet, joiden toiminta perustuu muutokseen valon värissä. Näitä ovat esimerkiksi erilaisten näyttöjen kuvaputket ja fluoresoivat lamput. Eniten loisteputkissa käytetään yttriumia, ceriumia ja lantaania. Europiumia ja terbiumia käytetään loisteaineiden REE-kulutuksesta vain muutamia prosentteja, mutta niiden kokonaistuotantomäärästä kulutus on 100 ja 89%.^{3, 27}

Muita tuotteita, joiden valmistuksessa tarvitaan REE:ja ovat paristoissa käytettävät metalliseokset, keramiikka ja pysyvät magneetit, joiden tuottamiseen käytetään vuosittain 41% tuotetusta REE:sta. Näihin tuotteisiin käytetään harvinaisista maametalleista pääasiassa lantaania, ceriumia, praseodyymia, yttriumia, dysprosiumia, gadoliniumia ja samariumia.²⁷

Keraamisten esineiden päälle muodostettava lasite sisältää harvinaisia maametalleja muokkaamaan lasitteen ominaisuuksia. Lasitteissa käytetään eniten yttriumia ja lisäksi lantaania, neodyymia ja praseodyymia.²⁷

Monissa moottoreissa ja generaattoreissa harvinaisten maametallien tarve on suurta niiden hyvien magneettisten ominaisuuksien vuoksi. Niitä käytetään niin tietokoneiden kovalevyissä kuin sähköautojen moottoreissa ja tuulivoimaloiden generaattoreissa.

Sähköauton moottorissa voi olla jopa 200 g neodyymia ja 30 g dysprosiumia ja tuulivoimalan generaattori voi vaatia 1000 kg neodyymiä megawattia kohden. Näihin tuotteisiin käytetään eniten neodyymia ja praseodyymia. Dysprosiumia käytetään 5 %, mutta se on 100% kokonaistuottomäärästä ja lisäksi käytetään pieniä määriä gadoliniumia ja terbiumia.^{3,27}

Paristoissa käytettävät negatiiviset nikkeli-metalli-hydridi (NiMH) elektrodit sisältävät noin 33% harvinaisia metalleja. REE:ja käytetään varastoimaan vetyä elektronihilalle. Yleisimmät käytetyt REE:t näissä seoksissa ovat cerium ja lantaani. NiMH:en rinnalle on kehitetty REE:sta vapaita litiumioni paristoja ja akkuja, joiden toivotaan tulevaisuudessa korvaavan REE:ja sisältävät NiMH-paristot.²⁷

Harvinaisia maametalleja käytetään pienemmissä määrin myös esimerkiksi kemikaaleissa, aseissa ja satelliiteissa. Myös lääketiede käyttää harvinaisia maametalleja laitteissaan ja esimerkiksi gadoliniumia käytetään magneettikuvauksissa merkkiaineena sen hyvien magneettisten ominaisuuksien takia.^{1,24,27,28}

4.1.4 Kriittisyys

Maailman suurin harvinaisten maametallien tuottajamaa Kiina tuottaa lähteestä riippuen noin 90-97% maailman harvinaisten metallien tarpeesta.^{1,2,3} Vaikka Kiinan tuotantomäärät ovat suuria, ei sen valtion alueella sijaitse kuin 40% maailman harvinaisten metallien varannoista. Suuren tuotantomäärän taustalla on Kiinan osaaminen, sillä siellä REE:n erottaminen malmista ja alkuaineiden erottaminen toisistaan on maailman huippua.^{1,24}

Kiina on viime vuosina vähentänyt vientiään, mikä on aiheuttanut harvinaisten maametallien hintojen nousua sekä epävarmuutta niiden käyttöön perustuvien tuotteiden markkinoilla, mikä on johtanut jopa vanhojen kaivoksien uudelleen avaamiseen Kiinan ulkopuolella. Kun vuonna 2009 Kiinan harvinaisten maametallien vientimäärä oli yli 50 000 tonnia, oli vienti tippunut vuoteen 2012 mennessä hieman reilu 31 000 tonniin.^{1,3}

Vuonna 2016 julkaistiin EU:n raportti, jossa esitettiin vähähiilisten energia- ja kuljetusteknologioiden vaatimien materiaalien tarvetta ja kriittisyyttä vuosina 2015-2030. Kiinnostuksen kohteina olivat tuulivoimalat, aurinkopaneelit ja sähköajoneuvot. Tuulivoiman rakentaminen on tärkeää EU:ssa, jotta ilmasto- ja energiatavoitteet saavutetaan vuosina 2020-2030. Raportin mukaan tuulivoimaloiden generaattoreissa ja sähköajoneuvojen moottoreissa tarvittavien kestävien magneettien valmistuksessa

käytettävien neodyymin, praseodyymin ja dysprosiumin riittävä saatavuus voi olla tulevaisuudessa ongelma. Neodyymin ja praseodyymin saatavuuden arvioidaan vähentyvän 0,3-1,8% ja dysprosiumin 3-4,6% vuoteen 2020 mennessä.²⁹

Vaikka tällä hetkellä Kiinan vaikutus maailman harvinaisten maametallien tuottoon ja markkinahintaan on merkittävä, on kirjallisuudessa esitetty näkemyksiä, joiden mukaan REE:n tuottokapasiteetti tulee tulevaisuudessa kasvamaan. Chenin² arvion mukaan tulevaisuudessa tullaan avaamaan uusia louhoksia ja löytämään uusia kannattavia louhospaikkoja. Grönlannin varantojen louhinnan seurauksena sen tuotantomäärät voivat kattaa 20% markkinoista tulevaisuudessa. Jo löydettyistä varannoista Kanadassa on pienen mittakaavan varantoja, joiden REE-pitoisuudet ovat merkittäviä. Lisäksi Australiassa on löydetty REE-keskittymiä, mutta niiden louhintaa ei ole aloitettu ympäristöriskien vuoksi.²

4.1.5 Kierrätys

Vuonna 2011 vain alle 1% jätteen harvinaisista maametalleista kierrätettiin. Harvinaisten maametallien kierrättäminen olisi tärkeää ympäristönsuojelullisten syiden lisäksi turvaamaan kriittisten materiaalien saantia. REE:n louhinnassa ongelmana on ns. tasapaino-ongelma. Eri REE:n pitoisuudet malmissa vaihtelevat ja joitakin REE:ja (Ce ja La) louhitaan ylimäärin pienemmissä pitoisuuksissa esiintyvien REE:n louhinnan sivutuotteena. Tästä syystä kierrätyksen kehittämisessä pitäisi keskittyä harvinaisempiin REE:hin.¹

Suurimpia syitä kierrätyksen vähyydelle on se, ettei sille ole ollut tarvetta, eikä tästä syystä ole kehittynyt tarpeeksi kehittyntä teknologiaa talteenottoon eikä myöskään keräyksen organisoimiseen. Tällä hetkellä kierrätyksen kustannukset nostavat kierrätetyn REE:n hinnan korkeammalle kuin louhitun, mikä ei tee kierrättämisestä kannattavaa. Kierrätys olisi kannattavaa, mikäli louhitun REE:n hinnat nousisivat rajusti tai kierrättämistä alettaisiin lainsäädännössä vaatia.^{1, 27}

Suurin osa käytetystä REE:sta päättyy loppusijoitukseen maantäyttöaineena tai rakennusmaille esimerkiksi betonin täyteaineeksi. Vain NiMH-paristojen kierrättäminen on yleistä, mutta niistäkin otetaan talteen yleensä muita metalleja kuin REE:ja. Magneeteissa käytettävät harvinaiset maametallit olisi helppo erottaa niiden magneettisten ominaisuuksien perusteella, mutta käytössä ne ovat korrosiotuneet ja niiden seoksissa käytettävien muiden metallien kuten nikkelin erottaminen aiheuttavat ongelmia.²⁷

4.2 Harvinaisten maametallien määrät lietteessä

Kawasaki *et al.*³⁰ ovat tutkineet erilaisten lietteiden REE-pitoisuuksia ja verranneet saatuja tuloksia maaperässä esiintyvän REE:n määrään. Tutkimuksessa tarkasteltiin ulostelietettä, yhdyskuntajätevesilietettä sekä teollisuuslietteitä ruoka- ja kemianteollisuudesta. Heidän tutkimuksensa mukaan eri lietteiden REE-pitoisuuksissa on eroja, mutta he eivät havainneet epätavallisen korkeita arvoja.

Kawasaki *et al.*³⁰ mukaan lietteet, joiden REE-pitoisuudet ovat korkeampia kuin maaperän pitoisuudet, voivat olla ympäristöön päästyään REE:n lähde, josta REE:t akkumuloituvat ympäristöön. Tutkimuksen mukaan maaperän pitoisuuksiin verrattuna REE-pitoisuudet olivat korkeintaan yhtä suuria kuin maaperässä. Kemianteollisuuden ja yhdyskuntajätevesilietteiden näytteistä löytyi yksittäisiä alkuaineita, joiden pitoisuudet ylittivät maaperässä tavatut pitoisuudet ja siksi nämä lietteet voivat olla kontaminoituneita.

REE:ja päätyy erilaisista lähteistä lietteeseen. Ruokateollisuuden REE:ien lähteenä pidetään biologista materiaalia. Teolliset jätevedet ovat yksi REE-kontaminaation aiheuttaja jäteveden lietteessä. Lasiteollisuudesta päätyy jäteveteen La, Ce, Pr, Nd ja Sm. Jätevedenpuhdistamolla käytettävien polymeerien tai epäorgaanisten suolojen mukana voi lietteeseen päätyä epäpuhtauksia, jotka voivat myös lisätä REE:n määrää lietteessä. Kawasaki *et al.*³⁰ tutkimuksessa ei ole kuitenkaan havaittu, että lisätyt polymeerit tai epäorgaaniset aineet olisivat lisänneet REE:n määrää.³⁰

Toisenlaisiakin tuloksia on havaittu. Gao *et al.*³¹ tutkivat REE:n määrää teollisuus vedenpuhdistamon lietteestä ja vertasivat saatuja tuloksia kolmeen eri luonnollisen maanäytteen konsentraatioon. Heidän tutkimuksen mukaan REE-pitoisuudet olivat suurempia lietteessä, kuin kahdessa kolmesta maaperänäytteessä. Taulukossa 5 on esitetty Kawasaki *et al.*³⁰ ja Gao *et al.*³¹ tutkimusten REE:ien pitoisuuksia yhdyskuntajätevesilietteessä.

Taulukko 5 REE:n pitoisuudet yhdyskuntajätevesilietteessä

Alkuaine	REE-pitoisuus (mg/kg) (Kawasaki ³⁰ <i>et al.</i>)	REE-pitoisuus (mg/kg) (Gao ³¹ <i>et al.</i>)
La	2,70-13,6	22,3
Ce	4,64-37,9	48,6
Pr	0,62-3,23	5,54
Nd	2,52-13,4	28,6
Sm	0,40-1,86	5,13
Eu		1,28
Gd	0,54-2,47	6,40
Tb	0,08-0,27	0,764
Dy	0,48-1,48	3,75
Ho	0,11-0,30	0,728
Er	0,32-0,88	2,18
Tm	0,06-0,12	0,297
Yb	0,27-0,82	1,90
Lu	0,04-0,13	0,283

Muutamassa tutkimuksessa on tutkittu REE:n mobilisaatiota ja biosaatavuutta käyttäen Tessierin tai sovelletusti Tessierin vaiheittaista uuttoa. Eri lietteiden välillä ei havaittu eroja sitoutumisessa. REE ei ole lietteessä yhtä tiukasti sitoutuneena kuin maaperässä, mutta tutkimusten mukaan mikään tutkitusta REE:sta ei ole pääasiallisesti sitoutuneena kolmeen heikoimmin sidoksissa olevaan fraktioon, eli alkuaineet ovat verrattain tiukasti sitoutuneena lietteeseen. Tutkituista REE:sta tulee kiinnittää ympäristön kannalta huomiota eniten skandiumiin, sillä sitä esiintyi enemmän kuin 40 % helpoimmin irtoavissa fraktioissa ja hieman yli 10 % helpoiten irtoavassa fraktiossa. Muiden tutkittujen REE:n sitoutuminen oli alle 20 % helpoimmin sitoviin fraktioihin. Suurin osa alkuaineista on kuitenkin sitoutuneena tiukemmin kiinni pitäviin fraktioihin.^{31,32}

Japanissa Zhang *et al.*³³ ovat määrittäneet huomattavan määrän erilaisten jätetuhkien REE-pitoisuuksia. Tutkittavia tuhkatyyppejä olivat ruuantähteiden tuhkat, eläinjätteen tuhka, puutarhaviilijätetuhka, yhdyskuntalietetuhka, ja jätteenpolttotuhka. REE:n yhteismäärä vaihteli 54-130 mg/kg välillä ja kaikista suurimmat pitoisuudet havaittiin yhdyskuntalietetuhkasta. Verrattaessa tuhkistetun yhdyskuntalietteen REE-pitoisuuksia maaperän pitoisuuksiin Sc, Sm, Eu, Gd ja Tb pitoisuudet olivat korkeampia ja La ja Ce hieman korkeampia kuin maaperässä. Kaikki tutkitut tuhkatyypit huomioiden REE-

pitoisuudet voidaan järjestää pitoisuuksien perusteella seuraavaan järjestykseen:
Ce>La=Y>Sc>Nd>Sm>Pr>Gd>Dy>Eu>Tb>Er>Yb>Ho>Lu>Tm.

5 Jalometallit

Jalometalleihin luetaan kuuluvaksi kulta (Au), hopea (Ag) ja kuusi platinaryhmän metalleja (platinum group metals, PGM). PGM:hin kuuluvat metallit voidaan jakaa kevyeen kolmikkoon, johon kuuluvat atomimassaltaan kevyemmät alkuaineet palladium, (Pd), rodium (Rh) ja rutetium (Ru), sekä raskaaseen kolmikkoon, johon kuuluvat atomimassaltaan raskaammat alkuaineet platina (Pt), iridium (Ir) ja osmium (Os).^{34, 35}

Jalometallit ovat siirtymäalkuaineisiin kuuluvia metalleja, jotka eivät hapetu helposti, ovat korroosion kestäviä sekä termisesti stabiileja. Ne sijaitsevat jaksollisessa järjestelmässä jaksoissa 5 ja 6 ja ryhmissä 8-11 ja niiden pitoisuudet maankuoressa ovat alhaisia. Taulukossa 6 on esitetty jalometalleihin kuuluvat alkuaineet, niiden kemialliset merkit, järjestysluvut ja atomimuodon elektronikonfiguraatiot.^{35,36,37,38}

Taulukko 6 Jalometallit²⁶

Alkuaine	Kemiallinen merkki	Järjestysluku	Elektronikonfiguraatio
Rutetium	Ru	44	[Kr] 5s ¹ 4d ⁷
Rodium	Rh	45	[Kr] 5s ¹ 4d ⁸
Palladium	Pd	46	[Kr] 5s ⁰ 4d ¹⁰
Hopea	Ag	47	[Kr] 5s ¹ 4d ¹⁰
Osmium	Os	76	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ² 5d ⁶
Iridium	Ir	77	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ² 5d ⁷
Platina	Pt	78	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ¹ 5d ⁹
Kulta	Au	79	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ¹ 5d ¹⁰

Jalometalleista kulta, hopea, platina ja palladium ovat liukoisimmat alkuaineet ja ne liukenevat kuningasveteen. Muiden jalometallien liukoisuus happoihin ja sulatteisiin on melko heikkoa, mutta ne liukenevat kuitenkin vahvoin alkalisiin ja hapettaviin reagensseihin, sekä joihinkin sulatteisiin. PGM:ien inerttisuuden vuoksi niitä käytetään monilla teollisuuden aloilla, eikä niiden käyttöä voida korvata muilla metalleilla.^{35,39}

Jalometallit esiintyvät maankuoressa pääosin antimoniin, arseeniin, vismuttiin, telluuriin ja sulfideihin kiinnittyneinä, mutta myös vapaina alkuaineina. Suurimmat tuottajamaat ovat Pohjois-Amerikka, Venäjä sekä Etelä-Afrikka. Etelä-Afrikka on suurin tuottajamaa ja sen alueella esiintyy maailman suurimmat PGM-varannot.^{35,36}

PGM:t ovat harvinaisuutensa vuoksi kalliita, mikä tekee niiden kierrättämisestä erilaisissa prosesseissa kannattavaa. Lisäksi on havaittu, että PGM:t voivat ympäristöön joutuessaan päätyä kasveihin ja myös ruuantuotantoon. Niillä on havaittu olevan toksisia vaikutuksia, minkä vuoksi niiden talteenottoa ja PGM:ja sisältävien jätteiden käsittelyä tulisi kehittää.³⁵

Jalometalleja käytetään laajasti eri teollisuuden aloilla. Kullan ja hopean lisäksi platinaa ja palladiumia käytetään koruteollisuudessa, jossa platinan käyttö on noussut kullan rinnalle. Palladiumia käytetään korujen valkaisuissa. Myös elektroniikka- ja lasiteollisuus käyttävät jonkin verran PGM:ja tuotteidensa valmistuksessa.³⁵

Autoteollisuus on PGM:ien suurkuluttaja, sillä niitä käytetään runsaasti autojen katalysaattoreissa ja uuden teknologian polttokennoissa, jossa vedyn ja hapen reaktiossa muodostuu lämpöä. Näissä polttokennoissa elektrodit ovat päällystetty platinalla. Jatkuvasti tiukentuvat päästörajaukset autoissa sekä perinteisten polttomoottorien korvaaminen polttokennoilla tulevat lisäämään PGM:ien käyttöä ja tarvetta tulevaisuudessa.³⁵

6 Lietenäytteiden alkuainepitoisuuksien analysoiminen

Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissio spektrometri (ICP-OES) ja induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri (ICP-MS) -laitteistot ovat nestemäisten näytteiden alkuainekoostumuksen mittaamiseen kehitettyjä laitteistoja, joiden toiminta perustuu spektroskopiaan. Molemmissa laitteistoissa tuotetaan näytesyumu, joka ohjataan argonilla ylläpidettävälle plasmalle, jossa näytepartikkelit virittyvät ja ionisoituvat. Laitteilla saadaan nopeasti mittausdataa, sillä yhdellä mittauksella voidaan mitata yli 70 alkuainetta. Laitteistojen käytännön erona on käytettävä ilmaisimien ja tästä johtuen soveltuva mitattava pitoisuusalue. ICP-MS:lla voidaan mitata pienempiä pitoisuuksia (pg/l) kuin ICP-OES:llä (µg/l).^{40 ss. 1-4, 41 ss. 1-5}

6.1 ICP

Induktiivisesti kytketty plasma (ICP) on näytteen virittämiseen kehitetty laitteisto, joka on kiinnitetty sekä ICP-OES että ICP-MS-laitteistoihin. Argonkaasun avulla muodostetaan plasmasoihtuun plasma, joka virittää näytepartikkeleja. Sekä ICP-OES:llä että ICP-MS:lla tuotetaan plasma samalla tavalla. Plasma muodostetaan plasmasoihtuun, joka koostuu kolmesta sisäkkäisestä putkesta. Uloimman ja keskimmäisen putken välissä kulkee plasman tuottava plasmakaasu yleensä nopeudella 12-17 l/min. Apukaasu kulkee 1 l/min nopeudella keskimmäisen ja sisimmäisen putken välissä ja sen tehtävänä on pitää plasma sopivan etäällä näyteinjektorista. Sisimmässä putkessa kulkee kantajakaasu, joka tuo näytteenyöttösystemistä hienoa näytesyumua keskelle plasmaa.^{40 s.16, 41 ss. 23-30}

Plasmaa muodostettaessa näytteenyöttösystemistä ja soihdusta syrjäytetään molekulaariset plasman energiaa kuluttavat kaasut argonkaasun avulla. Plasma muodostuu, kun radiotaajuuden vaihtelu aiheuttaa soihtuun elektromagneettisen kentän ja argonkaasun ollessa kosketuksissa kentän kanssa, argonatomit ionisoituvat ja luovuttavat elektroneja. Magneettikenttä aiheuttaa vapautuneiden elektronien liikkeen kiihtymistä ja törmäilyä argonatomeihin, jolloin muodostuu lisää ioneja ja vapautuu elektroneja. Magneettikenttä pitää yllä jatkuvaa ionisaatiota soihdussa, jolloin argonatomit ja -ionit sekä vapaat elektronit muodostavat plasman.^{40 s. 17, 41 ss. 27-28}

Näytteen sumuttuminen on analyysin onnistumisen kannalta kriittisin vaihe, sillä mikäli näytesyumu ei ole tarpeeksi pientä, kuluttavat suuremmat pisarat enemmän plasman energiaa, mikä aiheuttaa plasmaan epästabiilisuutta ja vaikuttavat signaaliin. Näytteen sumuttuminen perustuu kahteen vaiheeseen: aerosolin muodostumiseen sumuttimessa sekä pisaroiden valikoitumiseen sumutinkammiossa. Sumuttimia ja sumutinkammioita

on kehitetty paljon erilaisia eri käyttökohteisiin ja ne voivat erota toisistaan esimerkiksi valmistusmateriaalin tai tekniikan suhteen. ^{40 s. 39-59, 41 ss. 13-22}

Sumuttimen tehtävänä on muodostaa liuosmaisesta näytteestä aerosolia. Näyte liikkuu peristalttisen pumpun aiheuttaman paineen ja vakioliikkeen avulla näyteletkuja pitkin sumuttimelle, jossa näyte törmäytetään kantajakaasuksi kutsutun argonvirtauksen kanssa, jolloin näyteliuos hajoaa pisaroiksi. ^{40 s. 41-49, 41 ss. 13-22}

Sumuttimelta pisarat ohjautuvat sumutinkammioon, jossa pienimmät pisarat ohjautuvat plasmalle muiden näytepisaroiden poistuessa jäteletkun kautta sumutinkammioista. Erottuminen sumutinkammiossa perustuu kantajakaasun suunnan muutokseen, jolloin vain kevyimmät partikkelit kulkeutuvat muuttuvan kantajakaasun suunnan mukana plasmalle. Vain muutama prosentti näytemäärästä päätyy plasmalle. ^{40 ss. 49-55, 41 ss. 13-22}

Aluksi plasmalle päätyvä aerosoli kuivuu, sulaa ja lopulta haihtuu, jolloin molekyylit dissosioituvat perustilan atomeiksi. Plasmassa olevat vapaat elektronit ja Ar^+ -ionit törmäilevät atomeihin, jolloin muodostuu positiivisesti varautuneita ioneja elektronien vapautuessa. Virittyminen tapahtuu, kun atomin tai ionin uloin elektroni siirtyy korkeammalle orbitaalille. ^{40 s.18-20}

6.2 ICP-OES

ICP-OES-laitteistolla tutkitaan plasmassa virittyneiden atomien ja ionien virittymisen purkautumisessa vapautuvia emissiosignaaleja. Kullakin alkuaineella on omat emissiosignaalinensa, joiden avulla ne voidaan tunnistaa ja niiden intensiteettien perusteella voidaan määrittää pitoisuustaso näytteessä. ^{40 ss.1-2}

ICP-OES ja ICP-MS-laitteistojen ICP-osissa on vain pieniä eroja käytön suhteen. ICP-OES-laitteistolla voidaan valita, onko plasma suunnattu kohtisuorasti (aksiaalisesti) vai pystysuorasti (radiaalisesti) näytesumuun nähden, mitä ei ICP-MS-laitteistolla tehdä. Aksiaalisessa mittauksessa mittausalueella on radiaalista mittausta enemmän virittyneitä ioneja, jolloin signaali/tausta -suhde on suurempi ja toteamisrajat ovat alemmat. Aksiaalinen mittaus soveltuu radiaalista mittausta paremmin pienempien pitoisuuksien analysoimiseen. Radiaalisessa mittauksessa määritetään, miltä korkeudelta plasmaa mittaus tehdään. Plasmasoihdun eri lämpötilat aiheuttavat, että tietyssä kohtaa plasmaa on suotuisimmat olosuhteet virittyneille partikkeleille. Radiaalisessa mittauksessa voidaankin valita suotuisin mittauskohta. On olemassa myös ICP-OES -laitteistoja, joilla pystytään mittaamaan samanaikaisesti sekä aksiaalisesti että radiaalisesti. ^{40 ss.32-36}

Robustisessa plasmassa plasman teho on korkea ja kantajakaasuvirtaus pidetään matalana. Robustisuus voidaan määrittää esimerkiksi magnesiumin atomi- ja ioniviivojen suhteesta, jossa atomiemiisioviivana käytetään 285,213 nm ja ioniemiisioviivana 280,271 nm. Mikäli magnesiumin atomiviivan suhde ioniviivaan on yhtä suuri tai suurempi kuin 10, on plasma robustinen.^{40 s. 27}

6.2.1 Optiikka

ICP-OES:n optisen osan tarkoituksena on eritellä näytepartikkelien viritystilan purkautumisessa vapautuneet alkuainekohtaiset emissiosignaalit toisistaan niiden aallonpituuksien perusteella. Tällaista plasmalla muodostuvaa useiden aallonpituuksien säteilyä kutsutaan polykromaattiseksi säteilyksi. Jotta alkuaineiden tunnistaminen emissiosignaalien avulla helpottuu ja intensiteettien mittaaminen mahdollisimman vähillä häiriöillä on mahdollista, tulee emissiosignaalit erottaa yksittäisiksi emissioviivoiksi.^{40 ss. 75-77}

OES koostuu yleisesti sisääntuloraosta, kollimaattorista, hilasta, kollektorista, ulostuloraosta ja ilmaisimesta. Sisään ja ulostulorakojen tarkoituksena on valita hilalle ja spektrometrille sekä ilmaisemelle saapuvien valonsädepakettien aallonpituuksia. Rakojen tulee olla tarpeeksi leveitä, jotta valon kulku onnistuu, mutta samalla tarpeeksi kapeita hyvän resoluution saavuttamiseksi. Sisään ja ulostulevien rakojen leveydet ovat yleensä yhtä suuret.^{40 ss. 75-77}

Kollimaattorin tarkoituksena on ohjata sisääntuloraolta kulkevat valonsäteet hilalle. OES:llä käytettävien hilojen uratiheys on tyypillisesti 600-4200 uraa millimetriä kohden. Varsinainen emissioviivojen erottuminen alkaa hilalla, johon törmäävä valonsäde diffraktoituu kulmassa, jonka suuruus on riippuvainen valon aallonpituudesta ja hilan rakojen tiheydestä. Yleisesti voidaan sanoa, että kulma on sitä jyrkempi, mitä pidempi on valon aallonpituus ja tiheämmässä hilan urat ovat.^{40 ss. 75-77}

6.2.2 Spektrometria

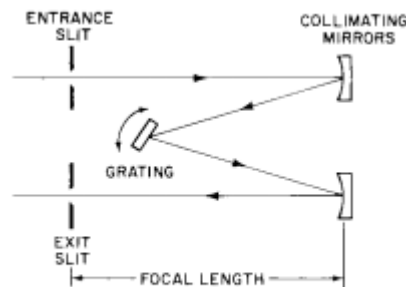
Hilalla muodostuvat erottuneet valonsäteet johdetaan optiikkaan perustuvalla spektrometrille, jolloin valonsäteiden erottumista saadaan tarkennettua. Spektrometrinen erottelu perustuu yleensä joko monokromaattorien tai polykromaattorien käyttöön. Monokromaattoreissa jokainen aallonpituus mitataan erikseen yksi toisensa jälkeen, kun taas polykromaattoreissa mittaus tapahtuu samanaikaisesti. Monokromaattorit tarjoavat mittaukseen kuitenkin yleensä paremman resoluution. Polykromaattorien rakenteen takia

jo laitteen hankinnan yhteydessä on päätettävä, millä aallonpituuksilla analyysijä aiotaan tehdä, kun taas monokromaattoreilla mittausaallonpituuksien valinta on joustavampaa.⁴⁰

ss. 95-97

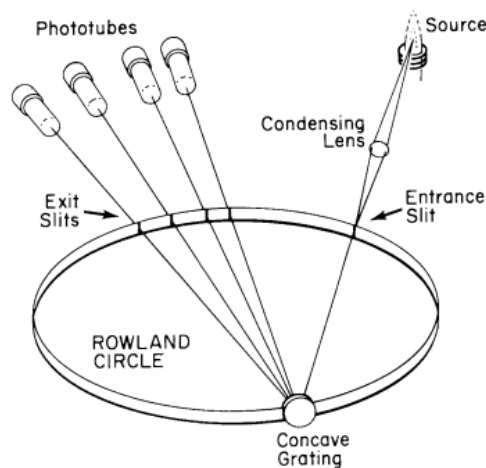
Yleisin monokromaattoreissa käytettävä tekniikka on Czerny-Turner tekniikka, jonka toimintaperiaate on esitetty kuvassa 5. Tekniikassa valonsäde ohjataan sisään tuloräolta kollimaattoripeilille, joka ohjaa valonsäteet hilalle. Hilan kulmaa muuttamalla voidaan vaikuttaa siihen, mitkä aallonpituudet johdetaan seuraavalle peilille ja mitkä aallonpituudet diffraktoituvat. Toisen peilin tehtävänä on suunnata hilalta tuleva yhdensuuntainen säteily ulostuloräolalle. Ulostuloräolla saadaan erotettua haluttu aallonpituus lähellä olevista aallonpituuksista ja ohjattua säde raon kautta ilmaisimille.⁴⁰

ss. 95-97, 42



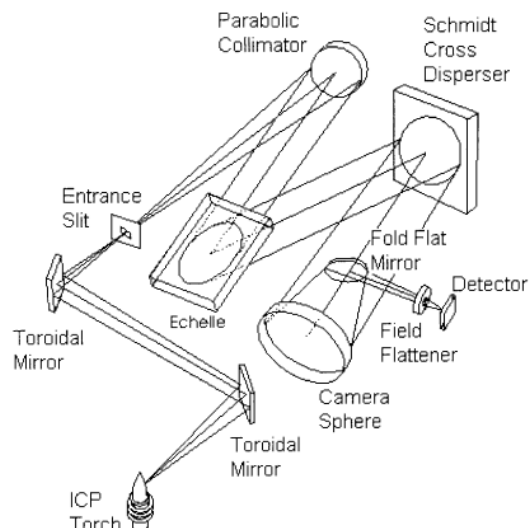
Kuva 5 Czerny-Turner tekniikka⁴³

Polykromaattoreihin perustuvassa spektrometreissä käytetään yleisesti Paschen-Runge tekniikkaa, jonka perusajatus on esitetty kuvassa 6. Tässä tekniikassa koveran muotoinen hila ja ilmaisimien on sijoitettu ympyrän muotoisen kehikon reunoille, jota kutsutaan Rowlandin kehäksi. Valonsäde ohjautuu hilalta ympyrän kehälle, johon on sijoitettu ilmaisimiksi valomonistinputkia. Jokainen valomonistinputki on suunniteltu ottamaan vastaan tiettyä valon aallonpituutta ja niiden sijoittamisessa ympyrän kehälle tämä on huomioitu mahdollisimman hyvin.⁴⁰ ss. 75-80, 43



Kuva 6 Paschen-Runge tekniikka⁴³

Tällä hetkellä kehittynein spektrometri perustuu Echelle optiikkaan, joka on esitetty kuvassa 7. Echellen optiikkaan on saatu yhdistettyä monokromaattorien ja polykromaattorien parhaat puolet. Echelle spektrometri on herkkä ja samaan aikaan voidaan varmistua valon riittävästä kulkemisesta. Lisäksi säteen ei ole tarpeellista kulkea pitkiä matkoja peililtä toisella, joten Echelle on hyvin kompakti optinen tekniikka, jonka avulla voidaan pienentää laitteistojen kokoa.^{43ss.75-80}



Kuva 7 Echelle optiikka⁴³

6.2.3 Ilmaisimet

Laitteistoissa on mahdollista käyttää erilaisia ilmaisimia ja laitevalmistajilla on omia muunnoksiaan niistä. Tässä kappaleessa käydään läpi polykromaattoreissa yleisesti käytettävät valomonistinputket sekä monokromaattoreissa käytettävä CCD-ilmaisim.

Valomonistinputket ovat alkalimetalliseoksista valmistettuja putkia, joiden sisällä on molemmin puolin diodi. Kun fotoni saapuu ulostuloraon kautta valomonistinputkelle, se muutetaan foto-katodilla elektroniksi, joka vakuumin ansiosta on kiihtyvässä liikkeessä. Elektroni törmäytetään diodiin, josta vapautuu elektroneja. Elektronit liikkuvat kohti seuraavaa diodia, jolla on edellistä suurempi potentiaali. Elektronit käyvät kaikki diodit läpi ja elektronien määrä lisääntyy jokaisella diodilla. Elektronien aiheuttama sähkövirta luetaan signaalina. Diodien välisen jännitteen suureneminen aiheuttaa elektronien määrän lisääntymisen.^{40 ss. 85-95}

Kiinteän tason ilmaisimet ovat mahdollistaneet signaalien tarkastelemisen ja uudelleen prosessoimisen mittauksen jälkeen. CCD-ilmaisimien (charge-coupled device) toiminta perustuu valoherkkään puhtaaseen piiatomeista koostuvaan 3D-rakenteeseen, joka on ympäröity piidioksidilla (SiO_2). Kun rakenteeseen ohjataan fotoni, joilla on tarpeeksi suuri energia rikkoa 3D-rakenne, vapautuu rakenteesta elektroni ja rakenteeseen muodostuu reikä. Rakenteeseen johdettava jännite liikuttaa vapautunutta elektronia vaakasuunnassa kohti pii-piidioksidi-pintaa. Ilmaisimen toiminta perustuu elektronien ja aukon liikkeeseen, joka on suoraan verrannollinen rakenteeseen johdettujen fotonien määrään.^{40 ss. 85-95, 43}

6.3 ICP-MS

ICP-MS-laitteistolla mitataan plasmalla ionisoituja näytepartikkeleja niiden massa/varaus (m/z) -suhteen perusteella. Analyytit tunnistetaan niiden atomipainon perusteella, jonka lukuarvo jaetaan partikkeleista muodostettujen ionien varauksella. ICP-laitteiston massaspektrometrillä tapahtuu näytteen ionisointi, massaerottelu ja detektointi ennen kuin analyytin pitoisuus saadaan selvitettyä.^{41 ss. 1-5}

6.3.1 Ionisointi

Näytepartikkelien ionisointi tapahtuu plasmalla, jossa näytesumu muuttuu nestemäisestä aerosolista kiinteiksi partikkeleiksi ja sitten kaasuksi. Plasmassa on atomien virittämisen lisäksi tarpeeksi energiaa poistaa elektroni orbitaaliltaan ja tuottaa vapaa ioni. Argon-plasman energia on noin 15,8 eV ja se riittää ionisoimaan suurimman osan alkuaineista, sillä ensimmäiset ionisaatiopotentiaalit ovat suuruusluokaltaan 4-12 eV. Plasmassa muodostuu sekä positiivisesti että negatiivisesti varautuneita ioneja, mutta suurin osa kaupallisista laitteista eivät detektoi negatiivisesti varautuneita ioneja.^{41 ss. 7-12}

6.3.2 Massaerottelu

Ennen detektointia muodostuneet ionit jaotellaan niiden m/z -suhteen mukaan, jolloin voidaan valita ilmaisimelle päätyvät partikkelit. Yleisin massaerottelussa käytettävä tekniikka on kvadrupolitekniikka. Kvadrupolit koostuvat neljästä ympyrän muotoon liitetystä metallisauvasta, joiden välistä ionisoituneet partikkelit johdetaan kohti ilmaisinta. Vastakkaiset sauvat ovat varautuneet negatiivisesti ja toiset positiivisesti, jolloin muodostuu tasajännite (DC). Muodostuneet positiiviset ionit hylkivät positiivisesti varautuneita sauvoja samalla, kun negatiivisesti varautuneet sauvat vetävät ioneja puoleensa. Tasajännitteen lisäksi laitteistossa on myös läsnä vaihtojännite (AC), jonka vaikutuksesta kvadrupolilaitteistolle johdetut partikkelit saadaan värähtelemään varattujen sauvojen suuntaisesti. Mikäli kvadrupolille johdettujen ionien m/z -suhde on sopiva AC/DC-asetuksiin nähden, partikkelit pääsevät kulkemaan sauvojen läpi ilmaisimelle. Mikäli m/z -suhde ei vastaa asetettuja asetuksia, liian kevyet ja painavat ionit törmäilevät sauvoihin tai joutuvat jännitekentän ulkopuolelle päätyttä sauvojen keskiosan kautta ilmaisimelle. Näin saadaan valikoitua halutun m/z -arvoiset partikkelit ilmaisimelle.^{41 ss.49-53, 44}

6.3.3 Ilmaisimet

Ilmaisimien on ICP-MS-laitteiston viimeinen osa, jonka tarkoituksena on muuttaa saapuvat varautuneet partikkelit mitattavaksi sähkövirraksi. ICP-MS:lla käytettävien ilmaisimien toimintaperiaate pohjautuu elektronien monistamiseen, mikä mahdollistaa hyvin pienienkin pitoisuuksien havaitsemisen. Tyypillisimmät tekniikat ovat kanavamonistinlevyn ja diskreettidiodi elektronimonistimen käyttö. Molemmilla tekniikoilla kvadrupoleilta tulevat varautuneet hiukkaset ohjataan diodille, joista irtoaa törmäyksen voimasta sekundäärisiä elektroneja. Elektronien aiheuttaman sähkövirran perusteella haluttu mittausdata saadaan selville.^{41 ss. 91-100}

Kanavamonistinlevy on vastaava ilmaisintekniikka, kuin ICP-OES:llä käytettävät valomonistinputket. Erona valomonistinputkiin näytesuihku ohjataan lasiputken sisälle, jonka sisäpinta on päällystetty puolijohtavalla materiaalilla, joka mahdollistaa törmäyksen aiheuttaman elektronien irtoamisen. Erillisten diodien sijasta kanavamonistinlevyn koko sisäpinta toimii diodina.^{41 ss. 91-100}

Diskreettidiodi elektronimonistin on käytetyin ICP-MS:lla käytettävä ilmaisimien ja se koostuu erillisistä diodeista, jotka on sijoitettu vaakasuoraan. Ensimmäiseltä diodilta vapautuneet elektronit ohjataan sähkövirran avulla seuraavalle diodille. Sekä

diskreettidiodi elektronimonistimen ja kanavamonistinlevyn monistinosan jälkeen vapautuneet elektronit johdetaan mahdolliselle esivahvistimelle sekä kollektorille, jossa elektronien aiheuttaman sähkövirran perusteella saadaan laskettua mittausdata. ^{41 ss. 91-100}

6.4 Häiriöt mittauksissa

Sekä ICP-OES että ICP-MS -mittauksissa tavataan häiriöitä, jotka vaikuttavat vääristävästi mittaustuloksiin. Menetelmää kehitettäessä on tavoitteena saavuttaa puhdas ja häiriötön signaali, mutta aina tämä ei ole mahdollista. Häiriöt voidaan jakaa spektraalisiin ja ei-spektraalisiin häiriöihin. ICP-OES:n spektraalihäiriöt johtuvat emissioviivojen päällekkäisyyksistä ja ICP-MS:n useiden yhdisteiden tai alkuaineiden samasta m/z -arvosta. Ei-spektraaliset häiriöt johtuvat yleensä näytetaustasta ja sen aiheuttamista poikkeamista näytteensyötössä. ^{40 ss. 134-146, 41 ss.129-132}

6.4.1 Spektraalihäiriöt

6.4.1.1 ICP-OES:llä esiintyvät spektraalihäiriöt

ICP-OES:llä spektraalihäiriöt ilmenevät spektrissä piikkien kokonaan tai osittain olevina päällekkäisyyksinä, jolloin osa piikeistä summautuu ja tulokset eivät vastaa näytteen todellisia pitoisuuksia. Spektraalihäiriöiden välttämiseksi ICP-OES:llä pyritään valitsemaan mitattaviksi aallonpituuksiksi häiriöttömiä aallonpituuksia. Aina tämä ei ole mahdollista eikä spektraalihäiriöitä voida välttää. Ensimmäinen asia spektraalihäiriöiden korjauksessa on mitata näytteet paremmalla resoluutiolla. Mikäli resoluution parantamisella ei päästä spektraalihäiriöstä eroon, on mahdollista käyttää inter-element korjausta spektraalihäiriöihin, joissa piikit ovat täysin päällekkäin tai multilineaarista regressiota osittaisten peittämien korjaamiseen. ^{40 ss. 134-146}

Inter-element korjauksessa määritetään häiritsevän alkuaineen intensiteettien suhteet sekä aallonpituudella, jolla häiriö aiheutuu, että vaihtoehdoisella häiriöttömällä aallonpituudella mittaamalla vain häiritsevää alkuainetta sisältävää liuosta. Intensiteettien suhde lasketaan yhtälön 10 mukaan, jossa I_{2} on häiriöttömällä aallonpituudella mitattu intensiteetti. Varsinainen korjausyhtälö on esitetty yhtälössä 11, jossa korjattu intensiteetti saadaan vähentämällä mitatusta näyteintensiteetistä häiriöttömän aallonpituuden ja häiritsevän alkuaineen aallonpituuksien suhteen tulo. ^{40 ss135-136}

Mikäli vaihtoehdoista häiriötöntä aallonpituutta ei ole, ei inter-element korjausta ole mahdollista käyttää. Inter-element korjaus vaikuttaa toteamisrajaan suurentavasti ja mittausten toistettavuutta heikentävästi. Olosuhteiden epästabiilisuus mittausten aikana

vaikuttaa korjauksen onnistumiseen, mistä syystä olosuhteet, kuten plasman lämpötila, tulisi mittausten aikana pitää mahdollisimman stabiileina.^{40 ss. 134-146}

$$m_{IEC} = \frac{I_{häiriö \lambda_1}}{I_{häiriö \lambda_2}} \quad 10$$

$$I_{korjattu} = I_{kokonaisintensiteetti\lambda_1} - I_{häiriö \lambda_2} \cdot m_{IEC} \quad 11$$

Mikäli spektraalihäiriössä piikit ovat vain osittain toistensa päällä, voidaan korjaukseen käyttää PerkinElmerin laitteistoissa ”Multicomponent Spectral Fitting” -ohjelmistoa, joka perustuu multilineaarisen regression käyttöön. Sen avulla voidaan selvittää analyytin mittausta häiritsevä alkuaine ja korjata se matemaattisella korjauksella. Nykyään korjaus voidaan tehdä laitteistoiden ohjelmistojen avulla, jotka laskevat puhtaan analyyttiliuoksen, nollaliuoksen sekä epäilyjen häiriön aiheuttajien puhtaiden liuosten spektrien avulla systemaattisen virheen suuruuden ja korjaa sen varsinaisissa näytetuloksissa matemaattisen korjauksen mukaiseksi.^{40 ss.136-146, 45}

6.4.1.2 ICP-MS:lla esiintyvät spektraalihäiriöt

Spektraalihäiriöistä puhuttaessa tarkoitetaan mittaustulosten vääristymistä kahden tai useamman eri partikkelin konsentraatioiden summautuessa. Tätä tapahtuu, jos analyytin lisäksi mittauksessa on läsnä muita partikkeleja, joiden m/z-arvo on sama kuin analyytin. Spektraalihäiriön voi aiheuttaa joko laitteistossa käytettävä argonkaasu tai näytteessä olevat taustan alkuaineet reagoidessaan muiden alkuaineiden kanssa.^{41 ss.129-132}

Argonkaasu voi reagoida eri alkuaineiden kanssa, jolloin on mahdollista, että partikkelin m/z-arvo on sama kuin mitattavan analyytin. Näytteessä voi olla alkuaineita kuten haposta peräisin olevaa klooria ^{35}Cl , jonka kanssa argon $^{40}\text{Ar}^+$ voi muodostaa $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, jonka m/z arvo on 75, joka on sama kuin arseenin määrityksessä käytettävä massa. Tällöin arseenimittauksessa arseenin konsentraatioon summautuu $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ partikkelit, eikä tulos näin ollen ole luotettava. Happojen lisäksi argon-kaasu voi reagoida myös ilman hapen kanssa.^{41 ss.129-132}

Myös näytteen taustan sisältämät partikkelit voivat reagoida ennen ilmaisimelle saapumista ilmasta tai näytteen liuottamiseen käytetyn vedestä peräisin olevien hydridi H^+ , oksidi $^{16}\text{O}^+$ tai hydroksidi $^{16}\text{OH}^+$ -ionien kanssa, jolloin on mahdollista muodostua m/z-arvoltaan analyytin kanssa samamassaisia yhdisteitä häiritsemään mittausta. Hydridien, oksidien ja hydroksidien aiheuttamia spektraalihäiriöitä tavataan usein, kun

näytteessä esiintyy paljon harvinaisia maametalleja, jotka muodostavat helposti molekulaarisia yhdisteitä.^{41 ss.129-132}

Muita spektraalihäiriöitä aiheuttavia partikkeleja muodostuu kaksoisvarautuneiden partikkelien muodostuessa. Kun kaksi positiivisesti varautunutta ionia muodostaa keskenään kaksoisvarautuneen ionin M^{2+} , partikkelien m/z -arvo puolittuu, sillä jaettaessa massalukua suuremmalla varauksella, pienenee m/z -arvo. Myös eri isotooppien esiintyminen näytteessä voi aiheuttaa spektraalihäiriöitä.^{41 ss.129-132}

Mikäli matriisissa häiritsevän alkuaineen poistaminen on mahdollista, se on yksinkertaisin ratkaisu spektraalihäiriöiden korjaamiseksi. Tällöin tulee kuitenkin varoa, ettei näytteestä poistu prosessin aikana myös mitattavaa analyyttiä. Turvallisimpana keinona analyytin kannalta pidetään kromatografi-laitteiston käyttämistä matriisin erottamiseen.^{41 ss.132-143}

Argonin aiheuttamien häiriöiden poistossa voidaan joissakin tapauksissa hyödyntää plasman lämpötilan pienentämistä, sillä se vähentää argonin muodostamien häiritsevien partikkelien muodostumista plasmassa. Viileämmällä plasmalla ei kuitenkaan saavuteta muiden häiritsevien alkuaineiden häiriöiden poistumista, eikä sitä suositella käytettäväksi hyvin monimutkaisten yhdisteiden kanssa, sillä viileämpi plasma voi aiheuttaa matriisin aiheuttamaa signaalien vaimenemista.^{41 ss.132-143}

6.4.2 Matriisihäiriöt

Näytematriisissa olevat alkuaineet ja niiden fysikaaliset ominaisuudet voivat aiheuttaa matriisihäiriöitä. Tällöin matriisin vaikutuksesta sumuttuminen sumuttimessa tai pisarajakauman valitseminen sumutinkammiossa poikkeaa standardista, jolloin näytteestä mitattavan analyytin intensiteetin vertaaminen standardien avulla tehtyyn kalibraatiosuoraan ei anna luotettavaa tulosta. Näytteissä olevat orgaaniset liuottimet ja aineet, kuten rikkihappo, vaikuttavat voimakkaasti näytteen viskositeettiin ja siten myös näytteen kulkuun koko matkalta näytteen syötöstä plasmalle asti.^{41 s.143}

Ei-spektraalisten häiriöiden olemassaolon voi todentaa mittaamalla näytettä suoraan ja laimennettuna. Mikäli saanto suoraan ajettuun näytteeseen verrattuna poikkeaa selvästi, on kyseessä todennäköisesti ei-spektraalinen häiriö. Ei-spektraalisten häiriöiden korjaamisessa voidaan käyttää sisäisen standardin lisäysmenetelmää, jonka avulla voidaan korjata sisäisen standardin määrän muuttumisen perusteella analyyttien

konsentraatiota. Muita mahdollisia keinoja ovat ”matrix-matching”-tekniikka sekä sisäisen standardin käyttäminen.^{40 ss. 146-147, 41 s.143}

6.5 Kalibrointi

ICP-OES ja ICP-MS -laitteistot, kuten muutkin kvantitatiiviset mittalaitteet, perustuvat suhteelliseen mittaukseen. Kalibrointiin käytetään standardiliuoksia, joiden intensiteetteihin näytteistä mitattuja intensiteettejä verrataan. Yleisin ja yksinkertaisin kalibrointi on ulkoinen kalibrointi, mutta joskus luotettavien tulosten varmistamiseksi voidaan käyttää muitakin kalibrointityylejä, joiden avulla voidaan vähentää matriisihäiriöiden vaikutuksia.^{41 ss. 117-121}

6.5.1 Ulkoinen kalibrointi

Ulkoisessa kalibraatiossa mitataan nollanäyte, sekä ICP-OES-mittauksessa 2-6 ja ICP-MS-mittauksessa 3-5 standardiliuosta. Nollanäytteen ja standardiliuosten taustapitoisuudet ovat samat, mutta mitattavan analyytin pitoisuus vaihtelee. Nollanäyte ja standardit mitataan, jolloin saadaan selville tunnettujen pitoisuuksien aiheuttamat intensiteetit. Tuloksista tehdään kuvaaja, jossa esitetään mitatut intensiteetit konsentraatioiden funktiona ja piirtämällä kalibrointikuvaaja pisteiden välille. Varsinaisten tuntemattomien näytteiden konsentraatiot saadaan selvitettyä mitattujen intensiteettien avulla sijoittamalla ne kalibraatiokuvaajalle ja lukemalla intensiteettiä vastaava pitoisuus x-akselilta.^{40 ss.173-183, 41 ss.117-121}

Suhteellisten mittausten ongelmana on, ettei ilman kontrolliliuosten käyttöä voida varmistua kalibroinnin onnistumisesta. Virheellisen standardinvalmistuksen lisäksi kalibraatio voi epäonnistua perusliuosten vanhentuessa. Kalibrointiliuosten valmistuksessa tulee selvittää, mitkä alkuaineet voi laittaa keskenään samaan standardiliuokseen. Joillakin alkuaineilla on taipumusta saostua tietyissä happotaustoissa tai niiden liukoisuus on niin alhainen, että ne voivat saostua kalibrointiliuoksessa. Simultaanimittauksessa jokaiselle analyyttille määritetään oma kalibraatiokuvaaja. Mikäli simultaanimittauksessa mitataan yli 10 alkuainetta, on suositeltavaa käyttää multialkuainestandardeja, mikä vähentää kontaminaation mahdollisuutta kalibrointiliuoksessa.^{40 ss.173-183, 41 ss.117-121}

Ulkoista kalibrointia voidaan käyttää sellaisten näytteiden mittauksissa, joissa näytteiden ja standardien taustat ovat hyvin samankaltaiset tai ne voidaan saada samanlaisiksi lisäämällä standardeihin ja nollanäytteisiin näytteissä olevia taustan alkuaineita samassa

pitoisuudessa kuin näytteissäkin on. ”Matrix matching”-tekniikan tarkoituksena on saada standardi- ja näyteliuosten taustapitoisuudet vastaamaan toisiaan, jolloin voidaan välttää ei-spektraalisia häiriöitä. ^{40 s. 148, 41 ss.117-121}

Taustapitoisuuksien täsmääminen voidaan saavuttaa monella eri tavalla. Näytteiden ja standardien happotaustan samankaltaisuudesta tulee varmistua etenkin happohajotettujen näytteiden kohdalla. Myös muut hajotusreagenssit sekä merkittävimmät taustan alkuaineet tulee lisätä standardeihin. Näytteitä voidaan laimentaa tai kiinteän näytteen tapauksessa liuotettavaa massaa voidaan pienentää, jolloin taustapitoisuuksien pienentyessä ne vastaavat paremmin standardiliuoksia. Tällöin pitää varmistua siitä, etteivät mitattavat pitoisuudet alita toteamisrajaa. ^{40 s. 148}

Mikäli standardien taustapitoisuudet eivät vastaa näytteiden pitoisuuksia, voi matriisi aiheuttaa häiriöitä, jotka aiheuttavat mitattavan analyytin herkkyydessä muutoksia ja näin ollen virheellisiä tuloksia. Mikäli näytteen taustapitoisuudet vaihtelevat tai taustan monimutkaisuuden takia matriisin saaminen standardeihin on mahdotonta, voidaan käyttää seuraavissa kappaleissa esiteltäviä muita kalibrointiin liittyviä keinoja. ^{41 ss.117-121}

6.5.2 Sisäisen standardin käyttäminen kalibraatiossa

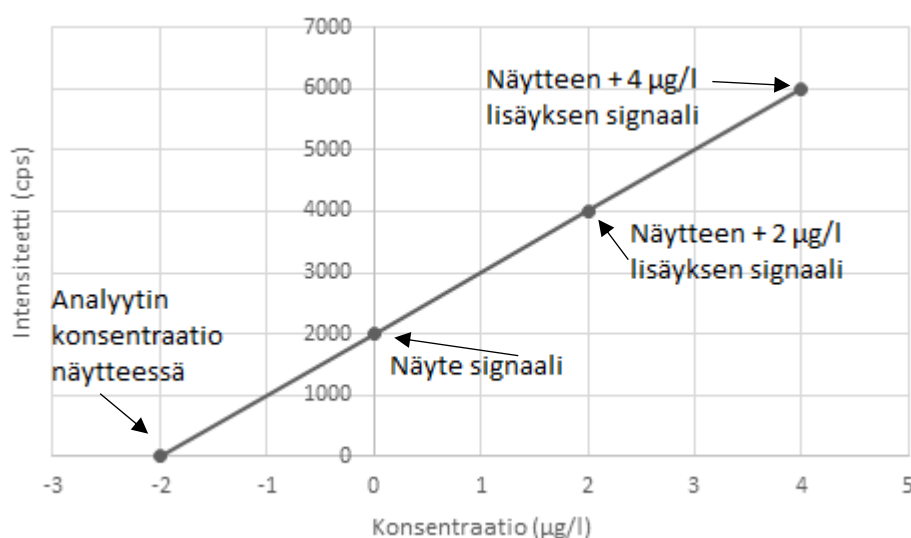
Sisäisellä standardilla tarkoitetaan nollanäytteeseen, standardeihin ja näytteisiin ennen mittausta lisättävää alkuainetta, joka käy läpi koko näytteenkäsittelyprosessin. Sisäisen standardin intensiteetin muutoksien perusteella laitteiston tietokoneohjelmisto korjaa taustan alkuaineiden aiheuttamia mittaushäiriöitä analyytin mittaamisessa. Lisättävän pitoisuuden suuruudesta on nyrkkisääntö, että sen tulisi olla satakertainen toteamisrajaan nähden, jotta tulokset ovat toistettavia. Sisäistä standardia käytetään yleisesti ei-spektraalisten häiriöiden korjaamiseen ja se toimii parhaiten yhdistettynä ”matrix matching” -tekniikkaan. ^{40 ss. 148-151, 41 ss. 117-121 ss. 126-127, 46}

Jotta sisäisen standardin käyttö parantaa mittaustuloksia, tulee selvittää ja huomioida monia seikkoja. Mitattavan näytteen tausta ei saa sisältää sisäiseksi standardiksi valittua alkuainetta, joten näytematriisi tulee tuntea tarkkaan. ICP-OES:llä on tarkastettava, että korjattava ei-spektraalinen häiriö kohdistuu samalla tavalla kaikkiin mitattaviin analyytteihin ja analyysiviivoihin. Käytettäessä sisäistä standardia ICP-MS:lla, tulee huomioida, ettei valitun sisäisen standardin isotoopilla ole häiriöitä mittauksessa eikä se reagoi näytekemponenttien kanssa. ^{40 ss. 148-151, 41 ss. 117-121 ss. 126-127, 46}

Koska korjaus perustuu oletukseen, että sisäinen standardi ja analyytti käyttäytyvät samalla tavalla näytematriisissa, tulee sisäisen standardin ja ICP-MS:lla analyytin ionisoitumisominaisuuksien ja myös massojen olla lähellä toisiaan. ICP-OES:llä tulee huomioida, että sisäisen standardin ja analyytin virittymisenergioiden suuruudet ovat samaa suuruusluokkaa. Simultaanimittauksessa voidaan näytteisiin ja standardeihin lisätä useita sisäisiä standardeja, jos analyyttien massat ja viritysenenergiat vaihtelevat suuresti. Yleisesti käytettyjä sisäisiä standardeja ovat Li, Be, Sc, Ga, Ge, Y, Rh, In, Cs, Pr, Tb, Ho, Re, Bi ja Th. ^{40 ss. 148-151, 41 ss. 117-121 ss. 126-127, 46}

6.5.3 Standardinlisäysmenetelmä

Standardinlisäysmenetelmällä voidaan selvittää tuntemattoman näytteen mitattavan analyytin pitoisuus ja minimoida samalla näytteen aiheuttamaa matriisiefektiä tekemällä mitattavaan näytteeseen tunnettuja analyyttilisäyksiä. Yleinen tapa on tehdä näytteestä kaksi rinnakkaista näytettä, joihin tehdään eri suuret lisäykset. Näytteet ajetaan tavallista kalibraatiota vastaan. Saadut tulokset sijoitetaan intensiteetti-pitoisuus kuvaajaan pisteiksi. Lisäysmittausten jälkeen mitataan tuntematon näyte ilman lisäyksiä. Mittaustuloksien avulla piirretään kuvaaja, jossa ei-lisätyn näytteen intensiteetti on y-akselin leikkauspiste ja tuntemattoman näytteen pitoisuus on kuvaajan x-akselin leikkauskohta. Tätä on selvennetty kuvan 8 avulla. ^{40 ss. 151-152, 41 ss.117-121}



Kuva 8 Standardin lisäys -kuvaaja

Standardinlisäysmenetelmä on hyvin työläs menetelmä ja sitä käytetäänkin yleisesti vain, jos ”matrix matching”-tekniikan käyttö monimutkaisen tai epäselvän näytetaustan takia on mahdotonta tai jos mitattavia näytteitä on vain vähän. Standardinlisäysmenetelmä voidaan korvata toisella vähemmän työtä vaativalla ja yleisesti käytetyllä ”addition

calibration”-menetelmällä. Menetelmässä vain yhteen näytteeseen tehdään standardin lisäykset ja saatujen tulosten perusteella määritetään kaikkien näytteiden pitoisuudet ilman muita lisäyksiä. Tämä menetelmä toimii vain, jos näytteiden tausta on hyvin samankaltainen.^{40 ss. 151-152, 41 s.117-121}

6.6 Mittausmenetelmien kehittäminen ja validointi

6.6.1 Mittausmenetelmien kehittäminen

Kehitettäessä menetelmää, jonka tarkoituksena on analysoida tuntemattoman näytteen alkuainepitoisuutta ICP-OES tai ICP-MS-laitteilla, tulee menetelmää kehitettäessä huomioida useita seikkoja. Menetelmän kehityksessä kannattaa aluksi valita mitattavaksi useita aallonpituuksia ja massalukuja mitattavalle analyylille. Kalibroinnin laajuus ja sopivien kalibrointiliuosten sekä mahdollisesti ”matrix matching” -tekniikan käyttäminen kalibraatiossa tulee miettiä ennen mittauksia näytematriisin mukaisesti.^{40 s.168} Referenssimateriaalien käyttö on hyödyllistä menetelmän kehittämisessä, sillä niiden perusteella saadaan tietoa mittauksen onnistumisesta vertaamalla mittaustuloksia referenssimateriaalin todellisiin pitoisuuksiin.^{47 ss. 39-41}

Menetelmäkehityksen aikana tulee huomioida mahdolliset analyytin mittausta häiritsevät taustan alkuaineet. Niitä voidaan selvittää analysoimalla nollanäytteitä, näytematriisia ilman analyyttiä, puhdasta analyyttiliuosta ja sen hajoamistuotteita ja samankaltaisia yhdisteitä sekä epäpuhtauksia. Näiden mittausten saantoja tarkastelemalla saadaan tietoa eri näytekomponenttien vaikutuksesta vasteeseen ja voidaan havaita analyytin mittausta häiritsevä matriisin sisältämä komponentti.^{49 ss. 9-16}

6.6.1.1 Referenssimateriaalit

Referenssimateriaalin yksi tai useampi ominaisarvo on tarpeeksi homogeeninen ja vakaa, että se voidaan määrittää tarvittavalla tarkkuudella ja hyödyntää kalibroinnissa ja mittausmenetelmän arvioinnissa. Vertailumateriaalit voidaan jakaa referenssimateriaaleihin ja sertifioituihin referenssimateriaaleihin, joiden erona on käytetty tarkkuus ominaisuusarvoa määritettäessä. Sertifioidun referenssimateriaalin mukana tulee sertifikaatti, joka takaa varmennettavalle arvolle jäljitettävyyden mitattavaan mittayksikköön sekä ilmoitetun epävarmuuden tietyllä luottamustasolla.^{47 ss. 39-41, 48}

Referenssimateriaalin valinta riippuu sen käyttötarkoituksesta ja käytettävästä mittalaitteistosta. Valinnassa käytetään hyödyksi sertifikaatin tietoja materiaalista.

Huomioitavia seikkoja vertailumateriaalin valinnassa on mitattavan analyytin sisältyminen vertailumateriaaliin ja sen pitoisuus materiaalissa, taustassa olevat alkuaineet ja niiden pitoisuudet sekä niiden mahdolliset häiriövaikutukset mittauksessa, homogeenisyys ja stabiilisuus sekä sertifioidun referenssimateriaalin mittausepävarmuuden suuruus.^{47 s. 43, 48}

Referenssimateriaaleja voidaan laboratoriossa käyttää monipuolisina työkaluina niin mittausmetodia kehitettäessä, validoitaessa kuin myös rutiinimittausten yhteydessä. Kehitteillä olevia mittausmetodeja voidaan testata referenssimateriaalien avulla ja selvittää mahdollisia ongelmia menetelmässä. Etenkin referenssimateriaalin taustapitoisuuksien tuntemisen avulla voidaan selvittää mahdollisia taustan aiheuttamia häiriöitä mittauksessa. Validoitaessa menetelmiä referenssimateriaaleista on hyötyä lähes kaikkien validointiominaisuuksien tarkastelussa. Tehtäessä rutiinimittauksia referenssimateriaaleja voi hyödyntää kalibraatioliuosten valmistamisessa sekä mittauksen laadun osoittamiseen vaadittavina kontrollinäytteinä.^{47 ss. 41-43, 48}

Aina ei ole saatavilla tarpeisiin soveltuvaa referenssimateriaalia ja tällöin se on mahdollista tietyissä tilanteissa valmistaa itse. Tällaisia itse valmistettuja varmistusmateriaaleja voidaan hyödyntää etenkin kalibraatioissa sekä laadunvarmistuksessa kontrollinäytteinä. Tällöin tulee varmistua käytettävien kemikaalien puhtaudesta ja koostumuksesta sekä huomioida, että valmistettu materiaali on homogeenista ja stabiilia ja sitä on riittävästi. Myös säilytysastiaan ja -olosuhteisiin tulee kiinnittää huomiota. Kaikkeen laboratoriotyöskentelyyn liittyy epävarmuutta, jonka suuruus tulee myös itse valmistettujen varmistusmateriaalien kohdalla selvittää. Taloudellisista syistä voi joskus olla kannattavaa valmistaa kaupallisten referenssimateriaalien pohjalta itse valmistettuja varmennusaineita.^{47 ss. 43-44, 48 s.5}

6.6.2 Validointi

Validoinnin tarkoituksena on osoittaa systemaattisten testien avulla, että kehitetty menetelmä antaa luotettavia tuloksia halutulla tilastollisella luotettavuustasolla. Validointi mittaa kehitetyn menetelmän laatua, luotettavuutta ja pätevyysominaisuuksia. Kaupalliset analyysilaboratoriot osoittavat laatunsa validoiduilla analyysimenetelmillä. Vaikka kyseessä ei olisikaan kaupallinen laboratorio, on kehitetyt menetelmät syytä tarkistaa soveltuvin osin mittaustulosten luotettavuuden varmistamiseksi.^{47 ss. 25-38, 49 ss. 6-}

Validoinnissa voidaan tarkastella lukuisia erilaisia menetelmän ominaisuuksia, mutta validointisuunnitelmaan valitaan yleensä vain soveltuvimmat ja tarpeelliset tutkittavat ominaisuudet riippuen siitä, mihin tarkoitukseen ja millainen mittausmenetelmä on kehitetty. Mikäli mittausmenetelmä on luotu jonkin standardoidun mittausmenetelmän mukaisesti, riittää yleensä vähäisempien validointiominaisuuksien tarkastelu kuin aivan uutta mittausmenetelmää validoitaessa.^{47 ss. 25-38, 49 ss. 6-8}

Validointiominaisuuksien runsaan määrän vuoksi tässä työssä esitellään validoinnin kannalta olennaisimmat ja yleisimmät mittausmenetelmän ominaisuudet ja niiden tarkastelun perusteet. Validointisuunnitelman laatimisessa tulee ottaa huomioon, että validointiominaisuuksien testaaminen on riippuvaista mittalaitteesta ja mitattavasta analyytistä.^{49 ss. 6-8}

6.6.2.1 Spesifisyys ja selektiivisyys

Spesifisyys- ja selektiivisyyskokeiden tarkoituksena on osoittaa, että mittalaitteen vaste aiheutuu vain mitattavasta analyytistä. Spesifisyyttä tutkittaessa tutkitaan yksittäisen kemiallisen yhdisteen tai alkuaineen aiheuttamaa häiriötä analyytin mittaamisessa, jolloin spesifisellä mittausmenetelmällä voidaan erottaa analyytin ja häiritsevän näytekomponentin signaalit toisistaan. Selektiivisyyttä tutkittaessa tutkitaan matriisiin aiheuttamia häiriöitä ja selektiivisellä mittausmenetelmällä pystytäänkin mittaamaan häiriöttömästi analyyttiä muita komponentteja sisältävästä näytteestä.^{47 ss. 27-28, 49 ss. 9-16}

Spesifisyyden ja selektiivisyyden tutkimisessa tulee huomioida kyseessä oleva mittalaitteisto ja mitattava analyytti, kun suunnitellaan validointikokeita. Spesifisyyttä voidaan kuitenkin yleensä arvioida vertaamalla nollanäytteen, näytematriisin ja puhtaan analyytin aiheuttamia vasteita toisiinsa. Mittausmenetelmän selektiivisyyden osoittaminen perustuu siihen, ettei matriisilisäys näytteessä aiheuta muutoksia tuloksiin. Tämä voidaan varmistaa mittaamalla standardiliuosta sekä standardiliuosta, johon on lisätty matriisia ja vertaamalla vasteita yksisuuntaisella t-testillä.^{47 ss. 27-28, 49 ss. 9-16}

6.6.2.2 Mittausalueen tarkastelu

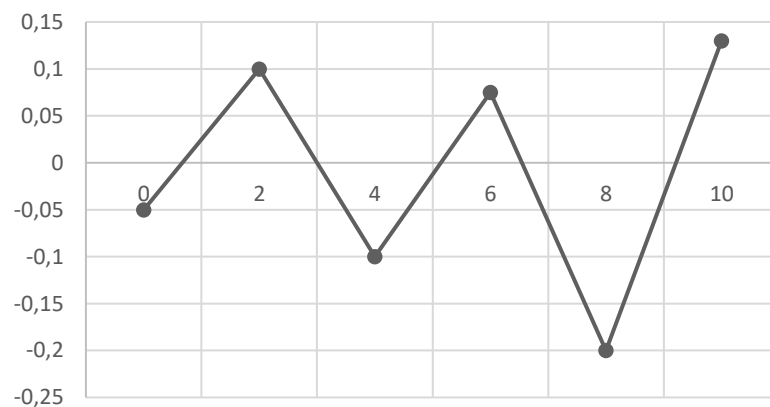
Mittausalueen tarkastelussa selvitetään, onko tutkittavan yhdisteen pitoisuudella ja laitteen vasteella yhteyttä. Mittausalueen tarkasteluun sisältyy monen eri validointiominaisuuden tarkastelu. Siihen linkittyy saumattomasti kalibraatio-suoran lineaarisuus sekä toteamis- ja määritysrajojen tarkastelu.^{47 ss. 28-29, 49 ss. 16-28}

Mittausalueen lineaarisuuden tarkastelussa selvitetään näytteen signaalin ja lineaarisen korrelaation aluetta kalibrointisuoralla. Kalibraatiopisteiden välille voidaan sovittaa 1. asteen yhtälö, mikäli kalibraatio on lineaarinen. Kalibrointisuoran lineaarisuutta tutkitaan kuitenkin suoran eri osissa, sillä kalibrointisuora voi olla vain osittain lineaarinen. Lineaarisuutta osoitettaessa selvitetäänkin, millaisia pitoisuuksia menetelmällä voidaan mitata kalibraation lineaarisuuden perusteella.^{47 ss. 28-29, 49 ss. 16-28}

Kalibraatiosuoran lineaarisuutta tutkitaan residuaalien avulla, jotka lasketaan yhtälön 12 mukaisesti,

$$\varepsilon = y_i - \hat{y}_i \quad 12$$

jossa y_i on mitattu y-arvo ja \hat{y}_i on regressiosuoralta laskettu y-arvo. Residuaalitarkastelua varten residuaaleista piirretään kuvaaja x:n funktiona kuvan 9 mukaisesti, joissa x:t vastaavat mitattujen ja laskettujen y-arvojen alaindeksejä. Mikäli residuaalit sijoittuvat vuorotellen x-akselin molemmin puolin, on tarkasteltava kalibraatiosuora lineaarinen.^{47 ss. 28-29, 49 ss. 16-28}



Kuva 9 Residuaalikuvaaja

Toteamisraja (LOD) on menetelmäkohtainen pitoisuus, jonka yläpuolella olevat tulokset kertovat näytteen sisältävän mitattavaa analyyyttiä ja joka eroaa merkittävästi nollostä. Määrittämissärajien (LOQ) yläpuolelle asetettavat näytepitoisuudet ovat tietyllä luottamusasteella hyväksyttävissä tuloksia, joiden pitoisuus eroaa merkittävästi nollostä.^{47 ss.29-30, 49 ss. 29-33, 50 ss. 125-126}

Toteamis- ja määrittämissärajojen laskennassa käytetään erilaisia laskentatapoja, mutta tällä hetkellä käytetyin tapa on määrittää nollanäytteen rinnakkaisten mittausten keskiarvo (y_B) ja -hajonta (s_B) ja laskea LOD ja LOQ yhtälöiden 13 ja 14 mukaisesti.

$$LOD = y_B + 3s_B \quad 13$$

$$LOQ = y_B + 10s_B \quad 14$$

Nollanäytteen rinnakkaismääritysten lukumäärän suositellaan olevan 6-10 kappaletta. Määrittysrajan laskemisessa käytetään keskihajonnan kertomisessa myös lukuja 5 ja 6 yleisesti. Toteamis- ja määrittysrajojen tulee poiketa merkittävästi nollassa.^{47 ss.29-30, 49 ss. 29-33, 50 ss. 125-126}

Nollanäytteen tulisi vastata matriisiltaan menetelmällä mitattavia näytteitä. Mikäli tämä ei ole mahdollista voidaan valita mitattavaksi myös nollanäyte tai analyyttiä hyvin pieniä pitoisuuksia sisältävä näyte, mutta tällöin tulee kriittisesti tarkastella laskettujen toteamis- ja määrittysrajojen tuloksia, etteivät tulokset ole liian optimistisia.^{47 ss.29-30, 49 ss. 29-33, 50 ss. 125-126}

6.6.2.3 Tulosten täsmällisyys

Tulosten täsmällisyydestä puhuttaessa voidaan puhua useista eri menetelmän ominaisuuksista. Täsmällisyys käsite jaetaan toistettavuuteen ja uusittavuuteen. Täsmällisyyttä arvioitaessa arvioidaan tulosten ja todellisten tulosten välistä eroa.^{49 ss. 40-50}

Tarkasteltaessa validoinnissa menetelmän tarkkuutta, tarkastellaan, kuinka lähellä mittaustulos ja näytteen todellinen arvo ovat toisistaan. Tarkkuutta määritettäessä mittaukset tehdään lyhyellä aikavälillä samassa laboratoriossa. Tarkkuuden tarkastelu voidaan jakaa toistotarkkuuteen sekä mittauksen oikeellisuuden tarkasteluun. Toistotarkkuudessa arvioidaan rinnakkaisten tulosten yhtäpitävyyttä ja sitä voidaan tutkia satunnaisvirheen sekä keskihajonnan avulla. Mittauksen oikeellisuudessa taas tarkastellaan rinnakkaismittauksesta lasketun keskiarvon yhtäpitävyyttä todelliseen arvoon, jota voidaan tutkia systemaattisen virheen avulla.^{47 ss.35-36, 49 ss. 33-39 ss. 40-50}

Validoinnissa tarkkuuden määrittämiseen vaaditaan näyte, jonka analyyttipitoisuus tunnetaan luotettavasti, kuten sertifioitu referenssimateriaali tai itse valmistettu synteettinen näyte. Varmennetun näytteen mittaustulosta verrataan todelliseen pitoisuuteen kaavan 15 mukaisesti, jossa X on mitattu arvo ja μ todellinen arvo. Toimivassa menetelmässä sekä tulosten toistotarkkuus, että mittauksen oikeellisuus ovat kunnossa. Tällöin rinnakkaiset mittaustulokset ovat hyvin lähellä toisiaan ja niiden keskiarvo on lähellä näytteen todellista arvoa.^{47 ss.35-36, 49 ss. 33-39}

$$Tarkkuus - \% = \frac{100(X - \mu)}{\mu} \quad 15$$

Uusittavuutta voidaan tutkia laboratorion sisällä tai laboratorioden välillä. Mittaukset suoritetaan pitkällä aikavälillä. Sisäisessä uusittavuudessa saman mitattavan analyysin mittauksia tehdään muuttuneissa olosuhteissa vaihdellen esimerkiksi mittaajaa, mittalaitetta tai mittausolosuhteita. Ulkoista uusittavuutta tutkitaan yleensä laboratorioden välisillä vertailukokeilla. ^{47 s. 37, 49 s. 40}

6.6.2.4 Herkkyys

Menetelmän herkkyys kertoo, miten hyvin menetelmä tunnistaa näytepitoisuuksien erot. Herkässä menetelmässä pienet muutokset pitoisuuksissa aiheuttavat suuren muutoksen ilmaisimen vasteessa. Herkkyys voidaan määrittää kalibraation kulmakertoimen avulla, sillä mitä jyrkempi kuvaaja on, sitä enemmän pitoisuuden vaihtelu muuttaa kuvaajalta luettavaa y-akselin tulosta. ^{49 ss. 28-29, 50 ss. 126-127}

6.6.2.5 Mittausepävarmuus

Analyttisessä mittauksessa on aina läsnä satunnaisvaihtelua, joka aiheuttaa samankin näytteen tulokseen vaihtelua. Tämä aiheuttaa mittaukseen epävarmuutta, joka voidaan selvittää, jotta tulosten laadun ja luotettavuuden arviointi sekä tulosten vertaaminen toisiinsa on mahdollista. ^{47 ss. 18-24, 49 ss. 53-61}

Mittausepävarmuuden laskemista varten määritetään kaikki näytteenkäsittely- ja mittausvaiheet, joskus myös näytteenotto ja määritetään yksittäisten vaiheiden epävarmuudet u_i . Näiden yksittäisten epävarmuuksien arviointiin käytetään hyväksi muun muassa sertifioituja referenssimateriaalien tai kontrollinäytteiden tuloksia, laitevalmistajien tietoja laitteistojen epävarmuuksista, laboratorioden välisten vertailumittausten tuloksia ja kirjallisuutta. Sertifioitujen referenssimateriaalien avulla voidaan määrittää mittauksen satunnaisvirheen suuruus rinnakkaismäärityksen hajonnan avulla ja systemaattinen virhe tuloksen oikeellisuuden perusteella. ^{47 ss. 18-24, 49 ss. 53-61}

Kokonaisepävarmuus voidaan laskea yhtälön 16 mukaisesti, kun kaikki yksittäiset epävarmuudet u_i tiedetään. ^{47 ss. 18-24, 49 ss. 53-61}

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2} \quad 16$$

Mittausepävarmuus ilmoitetaan yleensä laajennettuna epävarmuutena U , joka lasketaan yhtälön 17 mukaisesti. Yhtälössä 17 mittausepävarmuus kerrotaan kertoimella k , joka on riippuvainen halutusta luotettavuustasosta ($k=2$, kun luotettavuustaso 95%).^{47 ss. 18-24, 49 ss. 53-61}

$$U = k \cdot u_c$$

17

7 Kokeellisen osan tausta

Opinnäytetyön kokeellinen osa liittyy Innovatiivinen kiertotalous (INKI) -hankkeeseen, jonka tarkoituksena on selvittää Keski-Suomen jätevirroista saatavia uusioraaka-aineksi soveltuvia tuotteita. Tässä tutkimuksessa keskityttiin määrittämään Jyväskylän Nenäinniemen jätevedenpuhdistamon mädätetyn yhdyskuntalietteen alkuainepitoisuuksia ja tekemään alustavia happoliuotuskokeita suuremmissa pitoisuuksissa tavattavien ravinteiden, harvinaisten maametallien ja jalometallien talteenoton suunnittelua varten.

Näytteistä määritettiin aluksi ICP-OES:llä ravinteet, harvinaiset maametallit (REE) sekä jalometallit (PGM). Koska harvinaisten maametallien ja jalometallien pitoisuudet näytteessä olivat hyvin pieniä, käytettiin niiden alkuainemäärityksessä kuitenkin ICP-MS-laitetta paremman herkkyuden takia. Ennen alkuainemääritystä sekä ICP-OES:llä että ICP-MS:lla tehtiin mittausten optimointia ja validointia luotettavien mittaustulosten varmistamiseksi. Työn lopuksi näytteelle tehtiin rikki-, typpi- ja vetykloridihapoilla alustavia happouuttoja, joiden tulosten perusteella voidaan suunnitella eri alkuaineille tarkempaa talteenotto-prosessin kehittämistä.

8 Käytetyt laitteet ja reagenssit

8.1 Reagenssit

Näytteiden esikäsittelyssä sekä ICP-OES-mittauksessa käytettyjen standardien valmistuksessa on käytetty Sigma-Aldrichin valmistamaa typpihappoa ($\leq 65\%$), vetkloridihappoa ($\geq 37\%$), rikkihappoa (95-97%) sekä Baker Analyzed –merkkistä 38% vetyfluoridia, mitkä ovat kaikki analyysipuhdasta laatua. ICP-MS:llä on käytetty kaikissa liuoksissa ja standardeissa Analytikan valmistamaa ultrapuhdasta typpihappoa (67-69%) ja vetykloridihappoa (34-37%). Työssä on käytetty ultrapuhdasta vettä, joka on puhdistettu Elga-laitteistolla.

Sekä ICP-OES- että ICP-MS-mittauksissa on käytetty standardien valmistuksessa ja synteettisten näytteiden valmistuksessa PerkinElmerin valmistamia Pure Plus Grade-multistandardeja (taulukko 7). Laadunvarmistuksessa käytettyjen synteettisten näytteiden valmistuksessa on käytetty kiinteästä alkuaineesta valmistettuja vahvoja perusliuoksia sekä PerkinElmerin valmistamia 1000 mg/l vahvuisia yksittäisten alkuaineiden Pure Grade -standardeja (taulukot 8 ja 9).

Taulukko 7 Työssä käytetyt multistandardit

	Pitoisuus ($\mu\text{g/ml}$)	Alkuaineet
PerkinElmer Multi-Element Calibration Standard 2	10	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Tm, Y, Yb
PerkinElmer Multi-Element Calibration Standard 3	10	Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Na, Ag, Sr, Tl, V, U, Zn
PerkinElmer Multi-Element Calibration Standard 4	10	Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, Te, Hf, Sb
PerkinElmer Multi-Element Calibration Standard 5	10	B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr

Taulukko 8 Itse valmistetut perusliuokset

Alkuaine	Käytetty yhdiste	Pitoisuus (mg/l)
Al	Al (kiinteä)	10 000
Ag	AgNO ₃	500
Ca	CaCO ₃	10 000
K	KCl	10 000
Mg	MgO	10 000
P	(NH ₄) ₂ HPO ₄	10 000
S	(NH ₄) ₂ SO ₄	2000

Taulukko 9 PerkinElmer Single-Element Standard –liuokset

Alkuaine	Pitoisuus (mg/l)
Ce	1000
La	1000
Nd	1000
Pd	1000
Si	1000

Uuttoliuksissa ja synteettisten näytteiden taustassa käytetty kuningasvesi valmistettiin Sigma-Aldrichin typpihapon ja vetykloridin seoksena, jossa seossuhteena käytettiin 3 osaa vetykloridihappoa ja 1 osa typpihappoa. Ennen kuningasveden käyttöä liuoksen annettiin reagoida noin 10 minuutin ajan.

Hopean valoherkkyyden vuoksi standardien valmistuksessa käytettävä 500 mg/l hopeaperusliuos valmistettiin kiinteästä hopeanitraatista punnitsemalla sitä tarkasti 0,3935 g ja liuottamalla 500 ml happotaustan vastaten 1% HNO₃ (7,460 ml 67% HNO₃/500 ml).

Synteettisten näytteiden valmistuksessa käytettiin puhdasta (>99%) Flukan valmistamaa rautajauhetta.

8.2 ICP-OES

Näytteet on mitattu Perkin Elmer Optima 8300 ICP-OES-laitteella. Sumutinkammiona on käytetty vetyfluoridia sisältäville näytteille syklonista PTFE:stä (Teflon) valmistettua sumutinkammiota ja muille näytteille lasista valmistettua syklonista sumutinkammiota. Sumuttimena kaikissa mittauksissa on käytetty GemCone Low Flow -sumutinta. Mittausolosuhteet on esitetty taulukossa 10.

Semikvantitatiivisessa mittauksessa määritettiin 76 alkuaineen pitoisuudet näytteistä käyttämällä kahden pisteen kalibraatioosuora. Nollanäytteenä käytettiin 5% typpihappoliuosta ja standardeina laimentamattomia multistandardeja (taulukko 7). Vaikka käytetty multistandardi 3 sisälsi hopeaa, ei hopean valoherkkyyden vuoksi sen säilymisestä ole varmuutta. Hopean määrittystä varten valmistettiin 500 mg/l hopeaperusliuoksesta 10 mg/l hopeastandardi laimentamalla perusliuosta

viisikymmenkertaisesti ja säätämällä happotaustaksi 5% HNO₃-tausta (7,700 ml 65% HNO₃/100 ml).

Taulukko 10 ICP-OES:n mittausolosuhteet

Plasman teho	1500 W
Plasmakaasun virtausnopeus	8 l/min
Apukaasun virtausnopeus	0,2 l/min
Sumutinkaasun virtausnopeus	0,60 l/min
Replikaattien määrä	3
Huuhteluaika (REE ja semikvantitatiivinen)	30 s
Huuhteluaika (PGM)	40 s
Mittauskorkeus radiaalisessa mittauksessa	15 mm

ICP-OES:llä määritettiin kokonaishajotetuista näytteistä REE- ja PGM-pitoisuudet sekä happohajotetuista näytteistä REE-pitoisuudet semikvantitatiivista mittausta tarkemmin. REE ja PGM mittausten kalibraatiota varten valmistettiin pitoisuudeltaan 0; 0,08; 0,4 ja 2 mg/l standardiliuokset multistandardeista taulukon 11 mukaisesti. Nollaliuoksen ja standardien taustaksi säädettiin 20% aqua regia -tausta. Kalibraatioiden korrelaatiokertoimet olivat mittauksissa vähintään 0,9999.

ICP-OES:llä REE- ja PGM-mittauksissa kaikki mitatut alkuaineet on mitattu aksiaalisessa mittaussuunnassa. Semikvantitatiivisessa mittauksessa alumiini, kalsium, rauta, kalium, litium, magnesium, mangaani, natrium, rubidium, strontium ja pii on mitattu radiaalisesti ja kaikki muut mitatut alkuaineet on mitattu aksiaalisesti.

Taulukko 11 REE- ja PGM-standardien valmistaminen

	Alkupitoisuus (mg/l)	Pipetointi (ml)	Lopputilavuus (ml)	Loppupitoisuus (mg/l)
Väilaimennus / Standardi 2 mg/l	10	20	100	2
Standardi 0,4 mg/l	2	20	100	0,4
Standardi 0,08 mg/l	2	4	100	0,08

8.3 ICP-MS

Näytteistä mitattiin REE- ja PGM-pitoisuudet Perkin Elmer NexION 350D ICP-MS:lla, jossa sumutinkammiona on käytetty lasista valmistettua sisäputkella varustettua

syklonista sumutinkammiota, joka on jäädytetty 2 °C:seen. Sumuttimena käytettiin konsentroivaa PTFS:stä valmistettua sumutinta ja näytteensyöttäjänä on käytetty ESIprepFAST automaattista näytteensyöttäjää, joka näytteensyötön lisäksi laimensi väkevämmistä kalibraatioliuoksista laimeampia kalibraatioliuoksia. Kaikki standardit ja näytelaimennukset on tehty happopestyihin ja ELGA-vedellä huuhdeltuihin lasisiin mittapulloihin. Mittausolosuhteet on esitetty taulukossa 12.

Taulukko 12 ICP-MS mittauksen olosuhteet

Plasman teho	1600 W
Plasmakaasuvirtausnopeus	18 l/min
Apukaasuvirtausnopeus	1,2 l/min
Sumutinkaasun virtausnopeus (REE)	0,93–0,94 l/min
Sumutinkaasun virtausnopeus (PGM)	0,96–0,98 l/min
Luupin tilavuus	1,5 ml
Näyteletkun halkaisija	0,38 mm
Replikaattien määrä	3

Sumutinkaasun virtausnopeus säädettiin päivittäin siten, että indiumille saatiin maksimaalinen herkkyys samalla kun CeO/Ce-suhde jäi REE-mittauksissa alle 1,5% ja PGM-mittauksissa alle 2,5%. Kalibraatioiden korrelaatiokertoimet olivat mittauksissa vähintään 0,9999.

8.3.1 REE-mittaukset

REE-mittausten kalibrointia varten valmistettiin nollaliuos sekä pitoisuudeltaan 1 µg/l ja 100 µg/l standardiliuokset multistandardista 2 taulukon 13 mukaisesti. Nollaliuoksen, standardien ja näytteiden happotaustaksi säädettiin 1% HNO₃-tausta (1,490 ml 67% HNO₃/100ml). Laitelaimennuksen avulla kalibrointia varten laimennettiin 1 µg/l vahvuisesta kalibraatioliuoksesta standardit vastaten pitoisuuksia 0,05; 0,1 ja 0,5 µg/l sekä 100 µg/l vahvuisesta kalibraatioliuoksesta standardit vastaten pitoisuuksia 10 ja 50 µg/l. Kalibraatioon sisältyivät myös 1 µg/l ja 100 µg/l kalibraatioliuokset. La, Ce ja Nd mittausalueena käytettiin 1-100 µg/l ja muiden mitattavien alkuaineiden 0,05-100 µg/l. REE-mittauksissa käytettiin sisäisenä standardina indiumia kaikille mitattaville alkuaineille, joka lisättiin näytteisiin automaattisen näytteen syöttäjän avulla mittauksen aikana.

Taulukko 13 REE- ja PGM-multistandardin laimennukset

	Alkupitoisuus ($\mu\text{g/l}$)	Pipetointi (ml)	Lopputilavuus (ml)	Loppupitoisuus ($\mu\text{g/l}$)
Välilaimennus 1 / Standardi 100 $\mu\text{g/l}$	10 000	1	100	100
Standardi 1 $\mu\text{g/l}$	100	1	100	1

8.3.2 PGM-mittaukset

PGM-mittausten kalibrointia varten valmistettiin nollaliuos sekä pitoisuudeltaan 1 $\mu\text{g/l}$ standardiliuos. Standardiliuos valmistettiin multistandardista 4 taulukon 13 mukaisesti. Nollaliuoksen, standardin sekä näytteiden happotausta säädettiin 1% HNO_3 ja 1% HCl (1,490 ml 67% $\text{HNO}_3/100\text{ml}$ ja 2,700 ml 35% $\text{HCl}/100\text{ml}$). Laitelaimennuksen avulla kalibrointia varten laimennettiin 1 $\mu\text{g/l}$ vahvuisesta kalibrointiliuoksesta standardit vastaten pitoisuuksia 0,01; 0,05; 0,1 ja 0,5 $\mu\text{g/l}$ ja lisäksi kalibraatio sisälsi myös pitoisuudeltaan 1 $\mu\text{g/l}$ standardin.

Hopeaperusliuoksesta tehtiin taulukon 14 mukaiset välilaimennukset. 0,1 mg/l vahvuisesta välilaimennuksesta lisättiin 1 ml liuosta 1 $\mu\text{g/l}$ PGM-multistandardiliuokseen ennen merkkiin täyttöä, jolloin hopeapitoisuus standardissa oli 1 $\mu\text{g/l}$.

Taulukko 14 Hopeaperusliuoksen välilaimennukset standardia varten

	Alkupitoisuus (mg/l)	Pipetointi (ml)	Lopputilavuus (ml)	Loppupitoisuus (mg/l)
Välilaimennus 1	500	2	100	10
Välilaimennus 2	10	1	100	0,1
Standardi	0,1	1	100	0,001

Hopeaperusliuoksen säilyvyys varmistettiin valmistamalla kaksi pitoisuuksiltaan 0,005 ja 0,05 $\mu\text{g/l}$ hopeakontrollinäytettä hopeanitraatista mittauspäivänä. Hopeakontrollit valmistettiin punnitsemalla tarkasti 0,1575 g hopeanitraattia ja liuottamalla 1000 ml, jolloin saatiin 100 mg/l perusliuos. Perusliuoksesta tehtiin taulukon 15 mukaiset laimennukset.

Taulukko 15 Hopeakontrolliliuosten valmistaminen

	Alkupitoisuus ($\mu\text{g/l}$)	Pipetointi (ml)	Lopputilavuus (ml)	Loppupitoisuus ($\mu\text{g/l}$)
Välilaimennus 1	100 000	1	100	1000
Välilaimennus 2	1000	1	100	10
Välilaimennus 3	10	10	100	1
Standardi 0,005 ppb	1	0,5	100	0,005
Standardi 0,05 ppb	1	5	100	0,05

PGM-mittauksissa käytettiin sisäisenä standardina indiumia massaluvultaan kevyemmille PGM:lle (massaluvut 99-108) ja vismuttia raskaammille PGM:lle (massaluvut 191-198). Sisäiset standardit lisättiin näytteisiin automaattisen näytteensyöttäjän avulla mittauksen aikana.

8.4 Muut käytetyt laitteet

Näytteen kosteusprosentin ja hehkutusjäännöksen määrittämisessä sekä synteettisiin näytteisiin liuotettu rautajauhe on punnittu Denver Instrument APX-200 -vaa'alla. Näytteiden kuivauksessa on käytetty memmertin UM400 lämpökaappia ja tuhkituksessa Carbolite CWF3000 –merkkistä uunia. Näytteiden hajotuksen tehostamiseen on käytetty Bandelin Sonorex –merkkistä ultraäänihaudetta.

9 Näytteet

Mittauksen optimoinnissa käytettiin sertifioitua referenssimateriaalia CRM005 Trace Metals – Sewage Amended Soil, jonka sertifioidut pitoisuudet on esitetty taulukossa 16. Koska kaupallista lietereferenssimateriaalia, jolle olisi ilmoitettu PGM- ja REE-pitoisuuksia, ei ollut saatavilla, valmistettiin optimointia varten kaksi REE:tä ja kaksi PGM:ää sisältävää synteettistä näytettä. Itse valmistettujen synteettisten näytteiden Synt1-4 REE- ja PGM-pitoisuudet on esitetty taulukossa 17 ja ne on valittu vastaamaan näytteistä alustavasti mitattuja pitoisuuksia. Happotaustana kaikissa synteettisissä näytteissä on 20 % kuningasvesitausta.

Synt1- ja Synt2-näytteisiin tehtiin REE-lisäys multistandardista 2 pitoisuuksien vastaten 0,005 ja 0,05 mg/l. Multistandardista tehtiin 1 mg/l välilaimennus, josta Synt1-näytteeseen pipetoitiin 0,5 ml ja Synt2-näytteeseen 5 ml 100 ml mittapulloihin. Lisäksi Synt1- ja Synt2-näytteisiin tehtiin erilliset lantaani-, cerium- ja neodyymilisäykset taulukon 18 mukaisesti.

Synt3- ja Synt4-näytteisiin tehtiin PGM-lisäykset multistandardista 4, josta tehtiin ensin 0,1 mg/l välilaimennus. Välilaimennuksesta pipetoitiin Synt3-näytteeseen 0,5 ml ja Synt4-näytteeseen 5 ml liuosta 100 ml mittapulloihin. Lisäyksiä vastaavat PGM-pitoisuudet on esitetty taulukossa 17.

Kaikissa synteettisissä näytteissä on taulukossa 19 esitetyt pitoisuudet taustan alkuaineita, joiden pitoisuudet jäljittelevät varsinaisten lietenäytteiden taustapitoisuuksia. Näytteessä olevan runsaan rautapitoisuuden vuoksi rauta lisättiin näytteeseen kuningasveteen liuotettuna rautajauheena. Kalium pipetoitiin 1000 mg/l välilaimennuksesta ja muut taustan alkuaineet perusliuoksistaan taulukon 19 mukaisesti.

Taulukko 16 CRM005 Trace Metals – Sewage Amended Soil -referenssimateriaalin
sertifioidut arvot alkuaineittain

Alkuaine	Sertifioitu arvo (mg/kg)
Al	15300 ± 602
As	6,91 ± 0,609
Ba	853 ± 120
Be	0,610 ± 0,0711
Cd	13,7 ± 0,464
Ca	119000 ± 3621
Cr	41,3 ± 1,80
Co	6,18 ± 0,328
Cu	465 ± 13,3
Fe	12700 ± 585
Pb	89,2 ± 4,20
Mg	6710 ± 211
Mn	172 ± 6,87
Hg	3,23 ± 0,298
Mo	14,2 ± 0,931
Ni	26,0 ± 1,46
K	6230 ± 237
Se	19,9 ± 3,05
Ag	36,3 ± 1,24
Na	2490 ± 83,2
V	109 ± 3,49

Taulukko 17 Synteettisten näytteiden REE- ja PGM-pitoisuudet

Alkuaine REE	Synt1 pitoisuus (mg/l)	Synt2 pitoisuus (mg/l)	Alkuaine PGM	Synt3 pitoisuus (µg/l)	Synt4 pitoisuus (µg/l)
Ce	6,005	6,05	Au	0,5	5
Dy	0,005	0,05	Ir	0,5	5
Er	0,005	0,05	Pd	0,5	5
Eu	0,005	0,05	Pt	0,5	5
Gd	0,005	0,05	Rh	0,5	5
Ho	0,005	0,05	Ru	0,5	5
La	0,505	0,55	Sn	0,5	5
Lu	0,005	0,05	Te	0,5	5
Nd	0,205	0,25	Hf	0,5	5
Pr	0,005	0,05	Sb	0,5	5
Sm	0,005	0,05			
Sc	0,005	0,05			
Tb	0,005	0,05			
Tm	0,005	0,05			
Y	0,005	0,05			
Yb	0,005	0,05			

Taulukko 18 REE-lisäykset Synt1 ja Synt2 näytteisiin

Alkuaine	Loppu- pitoisuus (mg/l)	Loppu- tilavuus (ml)	Kantaliuos (mg/l)	Välilaimennus (mg/l)	Pipetoitava määrä (ml)
La	0,5	100	1000	100	0,5
Ce	6	100	1000	100	6
Nd	0,2	100	1000	20	1

Taulukko 19 Synteettisten näytteiden taustat

Alkuaine	Loppu- pitoisuus (mg/l)	Loppu- tilavuus (ml)	Kantaliuos (mg/l)	Välilaimennus (mg/l)	Pipetoitava määrä (ml)
Al	500	100	10000		5
Ca	500	100	10000		5
Fe*	2000	100			
K	30	100	10000	1000	3
Mg	50	100	10000		0,5
P	800	100	10000		8
S	200	100	2000		10
Si	200	100	1000		20

* Liuotettiin puhdasta rautajauhetta 200 mg/20 ml kuningasveteen.

Varsinaisena tutkittavana näytteenä käytettiin Jyväskylän Nenäinniemen jätevedenpuhdistamolta peräisin olevaa mädätettyä jätevesilietettä. Näytteitä oli kahdesta eri erästä ja ne on kerätty syyskuussa 2016 sekä 26.1.2017. Jälkimmäisen näyte-erän näytteenoton aikana yksi mädättämöistä ei ollut toiminnassa.

Puhdistamolla käsitellään 155 000 asukkaan viemäriverkoston johdetut jätevedet Jyväskylästä, Muuramesta, Laukaalta ja Uraisilta. Puhdistusprosessissa käytetään aktiivilieteprosessia orgaanisen aineksen hajottamiseen. Aktiiviliete sekä ferrisulfaatilla saostettu fosforisakka poistetaan jälkiselkeytyksessä ennen puhdistetun jäteveden laskemista Päijänteeseen. Prosessissa käytetään myös polyalumiinikloridia ja polymeerejä tehostamaan lietteen laskeutumista.⁵¹

10 Työn suorittaminen

10.1 Kosteusprosentin ja hehkutusjäännöksen määrittäminen

Noin 9 grammaa näytettä punnittiin taarattuun upokkaaseen. Näytettä kuivattiin 16 h 105 °C:ssa. Astia ja näyte jäädytettiin ja punnittiin. Punnitustuloksista laskettiin kosteusprosentti yhtälön 18 mukaisesti,

$$\text{Kosteus} - \% = \frac{a - b}{a} \cdot 100 \quad 18$$

jossa a on näytteen massa (g) ennen kuivatusta ja b näytteen massa (g) kuivatuksen jälkeen.

Hehkutusjäännöksen määrittämistä varten kuivattu näyte tuhkistettiin uunissa 500 °C:ssa 4 tunnin ajan taaratussa upokkaassa. Astia ja näyte jäädytettiin ja punnittiin. Punnitustuloksista laskettiin hehkutusjäännös yhtälön 19 mukaisesti,

$$\text{Hehkutusjäännös} = \frac{c}{b} \cdot 100 \% \quad 19$$

jossa b on kuivatun näytteen massa (g) ja c on tuhkistetun näytteen massa (g).

10.2 Kokonaisalkuainepitoisuuksien määrittäminen

Tuhkistetun ja kuivatun näytteen sekä referenssimateriaalin alkuainepitoisuudet määritettiin punnitsemalla jauhettua näytettä noin 1 gramma muoviseen sentrifuugiputkeen. Näytteeseen lisättiin 20 ml kuningasvettä ja tippapullosta 5 tippaa vetyfluoridia. Liuosta pidettiin 3x3 min ultraäänihauteessa (lämpötila noin 35 °C) sekoittaen välillä. Liuos suodatettiin Whatman suodatinpaperin numero 42 läpi ja laimennettiin 100 ml tilavuuteen.

10.3 Happouutot

Tuhkistetun näytteen alkuaineiden liukenemista eri happoihin tutkittiin punnitsemalla noin 1 gramma tuhkistettua näytettä sentrifuugiputkeen. Sentrifuugiputkeen lisättiin 20 ml joko typpi-, rikki- tai vetykloridihappoa konsentraatioina 0,2 ; 0,5 ; 1,0 ja 6 mol/l. Liuosta pidettiin ultraäänihauteessa 3x3 min (lämpötila noin 80 °C) välillä sekoittaen. Liuos suodatettiin Whatman suodatinpaperin numero 42 läpi ja laimennettiin 100 ml tilavuuteen.

10.4 Standardinlisäysmenetelmät

10.4.1 REE-mittaukset

Standardinlisäystä varten valittiin yksi kokonaishajotettu näyte sekä Nenäinniemi I että Nenäinniemi II näyte-erästä. Molemmista näytteistä tehtiin viisi satakertaista laimennusta, joihin yhteen ei tehty lisäystä. Kaikkien näytteiden happotaustaksi säädettiin 1% HNO₃ tausta.

Standardinlisäystä varten valmistettiin Synt1 ja Synt2 –näytteiden REE-pitoisuuksia jäljittelevät uudet synteettiset näytteet ilman taustan alkuaineita pitoisuuksien vastaten taulukossa 17 esitettyjä pitoisuuksia. Molemmista synteettisistä näytteistä tehtiin 1 ml ja 0,5 ml lisäykset kumpaankin näyte-erän näytelaimennukseen (yhteensä 4 lisäystä /näyte-erä). Lisätyt pitoisuudet ovat taulukoituna taulukossa 20.

Taulukko 20 REE-standardinlisäysten pitoisuuksien suuruudet

Alkuaine	Lisäys 1 (µg/l)	Lisäys 2 (µg/l)	Lisäys 3 (µg/l)	Lisäys 4 (µg/l)
Sc	0,5	0,25	0,05	0,025
Y	0,5	0,25	0,05	0,025
La	5,5	2,75	5,05	2,525
Ce	60,5	30,25	60,05	30,025
Pr	0,5	0,25	0,05	0,025
Nd	2,5	1,25	2,05	1,025
Sm	0,5	0,25	0,05	0,025
Eu	0,5	0,25	0,05	0,025
Gd	0,5	0,25	0,05	0,025
Tb	0,5	0,25	0,05	0,025
Dy	0,5	0,25	0,05	0,025
Ho	0,5	0,25	0,05	0,025
Er	0,5	0,25	0,05	0,025
Tm	0,5	0,25	0,05	0,025
Yb	0,5	0,25	0,05	0,025
Lu	0,5	0,25	0,05	0,025

10.4.2 PGM-mittaukset

Standardinlisäystä varten valittiin näytteiksi molemmista lietenäyte-eristä valmistettu kokonaishajotettu näyte. Molemmista näytteistä tehtiin kolme satakertaista laimennusta, joista yhteen ei tehty lisäystä. Näytteiden happotaustaksi säädettiin 1% HNO₃ ja 1% HCl tausta.

Standardinlisäyksessä käytetty synteettinen liuos valmistettiin PerkinElmer Multi-Element Calibration Standard 4 -liuoksesta laimentamalla sitä taulukon 13 mukaisesti ilman happolisäystä. Koska palladiuminpitoisuus näytteissä on muita mitattavia jalometallipitoisuuksia suurempi, tehtiin näytteisiin erillinen Pd-lisäys, jota varten perusliuosta laimennettiin taulukon 21 mukaisesti.

Taulukko 21 Pd-laimennus lisäystä varten

	Alkupitoisuus (mg/l)	Pipetointi (ml)	Lopputilavuus (ml)	Loppupitoisuus (mg/l)
Välilaimennus 1	1000	1	1000	1
Välilaimennus 2	1	1	100	0,01

Näytteisiin tehtiin sekä multistandardilisäys laimennetusta multistandardista (taulukko 13) että erillinen Pd-lisäys taulukon 21 välilaimennuksesta. Pienemmässä lisäyksessä (Lisäys 1) multistandardia lisättiin näytteisiin 5 ml ja palladium-liuosta 1 ml ja suuremmassa lisäyksessä (Lisäys 2) multistandardia lisättiin 10 ml ja palladium-liuosta 2 ml. Näytteisiin tehtyjen lisäysten pitoisuudet on esitetty taulukossa 22.

Taulukko 22 PGM-standardinlisäykset

Alkuaine	Lisäys1 ($\mu\text{g/l}$)	Lisäys2 ($\mu\text{g/l}$)
Ru	0,1	0,05
Rh	0,1	0,05
Pd	0,3	0,15
Ir	0,1	0,05
Pt	0,1	0,05
Au	0,1	0,05

11 Työn tulokset

11.1 Kosteusprosentti ja hehkutusjäännös

Nenäinniemi I näytteen kosteusprosentiksi (n=3) saatiin 71,6 % ja Nenäinniemi II näytteen 80,7 %.

Nenäinniemi I näytteen hehkutusjäännökseksi (n=3) saatiin 41,8 % ja Nenäinniemi II näytteen (n=3) 44,4 %.

11.2 Ravinnemittausten optimointi

Kokonaisliuotuksen onnistumisen ja mittauksen luotettavuuden varmistamiseksi sertifioidulle referenssimateriaalille CRM005 Trace Metals – Sewage Amended Soil tehtiin samanlainen kokonaishajotus (n=2) kuin varsinaisille näytteille ja referenssimateriaali mitattiin semikvantitatiivisella analyysillä laimentamattomista näytteistä.

Taulukossa 23 on esitetty referenssimateriaalin semikvantitatiivisesti mitatut tulokset, sertifikaatissa ilmoitetut pitoisuudet ja näistä tuloksista lasketut saantoprosentit kosteuspitoisuus huomioiden. Sertifikaatissa ei ole ilmoitettu kaikkien mitattujen alkuaineiden pitoisuuksia, eikä taulukossa 23 ole esitetty alle 0,1 mg/l eli 10 mg/kg mitattuja pitoisuuksia, sillä kaksipistekalibraatiossa pitoisuudeltaan 10 mg/l standardiliuoksen alle jäävien pitoisuuksien virhe kasvaa, mitä pienemmäksi pitoisuuksissa mennään.

Taulukosta 23 nähdään, että liuotus ja mittaus olivat onnistuneet muiden ilmoitettujen alkuaineiden paitsi As, Ba, Cd, Co, ja V osalta, sillä referenssimateriaalista mitattujen alkuaineiden saannot olivat lähellä 100%:a. Referenssimateriaalitulosten perusteella näytteen esikäsittelyssä käytetyllä liuotusmenetelmällä sekä semikvantitatiivisella mittauksella saadaan luotettavia tuloksia.

Taulukko 23 Referenssimateriaalin saannot ICP-OES mittauksessa (n=2)

Alkuaine	Mitattu arvo (mg/kg)	Sertifioitu arvo (mg/kg)	Saanto (%)
Al	16700	15300	109
As	10,5	6,91	152
B	80,3		
Ba	674	853	79
Be	0,57	0,61	93
Bi	28,3		
Ca	131000	119000	110
Cd	18,5	13,7	135
Co	4,85	6,18	78
Cr	42,9	41,3	104
Cu	501	465	108
Fe	12800	12700	101
Ga	< 10		
Ge	< 10		
In	< 10		
K	6040	6230	97
Li	10,1		
Mg	6440	6710	96
Mn	171	172	99
Mo	12,2	14,2	86
Na	2513	2490	101
Nb	< 10		
Ni	30	26	114
P	9300		
Pb	80,2	89,2	90
Rb	34		
S	27000		
Se	< 10		
Sb	< 10		
Si	33000		
Sn	30,2		
Sr	610		
Ta	< 10		
Ti	314		
Te	< 10		
Tl	< 10		
U	< 10		
V	84,4	109	77
W	< 10		
Zn	570		
Zr	27,7		

11.3 REE-mittausten optimointi

11.3.1 ICP-OES-mittaukset

ICP-OES-laitteella optimointiprosessissa määritettiin käytettyjen menetelmien toteamis- (LOD) ja määritysrajat (LOQ) synteettisestä näytteestä, jossa oli vain taulukon 19 mukainen tausta. Näytteestä mitattiin 10 rinnakkaismittausta, joiden tulosten ja keskihajonnan avulla määritettiin toteamis- (LOD) ja määritysrajat (LOQ) yhtälöiden 13

ja 14 mukaisesti. ICP-OES:llä mitatut LOD- ja LOQ-arvot on esitetty aallonpituuksittain taulukoissa 24.

Taulukko 24 REE-mittauksen LOD- ja LOQ-arviot

Alkuaine ja aallonpituus	LOD (mg/l)	LOQ (mg/l)
Sc 361,383	0,007	0,008
Sc 424,683	0,002	0,003
Y 324.227	0,013	0,017
Y 360,073	0,001	0,003
Y 371,029	0,005	0,006
La 379.478	0,124	0,137
La 407.735	0,027	0,030
La 408,672	0,010	0,015
Ce 413,380	0,291	0,333
Ce 413,764	0,039	0,055
Ce 418,660	0,049	0,087
Pr 390.844	0,050	0,109
Pr 414,311	0,074	0,085
Pr 422,293	0,082	0,109
Nd 401.225	0,040	0,075
Nd 406,109	0,089	0,107
Nd 430,358	0,073	0,092
Sm 359,260	0,040	0,073
Sm 388,529	0,352	0,432
Sm 442,434	0,068	0,090
Eu 381,967	0,017	0,018
Eu 412,970	0,005	0,009
Gd 335,047	0,041	0,060
Gd 336.223	0,018	0,033
Gd 342,247	0,255	0,292
Tb 350,917	0,053	0,070
Tb 384.873	0,040	0,069
Dy 353,170	0,011	0,017
Dy 394.468	0,188	0,225
Ho 339,898	0,016	0,036
Ho 345,600	0,005	0,011
Er 337.271	0,020	0,026
Er 339.200	0,228	0,265
Er 349,910	0,008	0,022
Tm 313,126	0,004	0,010
Tm 346,220	0,014	0,020
Yb 328,937	0,024	0,027
Yb 369,419	0,016	0,017
Lu 261,542	0,043	0,051
Lu 291,139	0,008	0,025

ICP-OES:n REE-mittausten optimoinnissa mitattujen Synt1 ja Synt2 -näytteiden mittaustulosten ja todellisten pitoisuuksien avulla laskettiin saannot prosentteina sekä taustan vaikutus mittaustulokseen. Taustan vaikutus prosentteina on laskettu siten, että taustan pitoisuus on jaettu mitatulla tuloksella ja kerrottu sadalla. Synt1-näytteen tulokset on esitetty liitteessä 1 ja Synt2-näytteen tulokset taulukossa 25. Taulukoissa on esitetty myös mahdolliset häiritsevät alkuaineet aallonpituuksittain. Mittaukset suoritettiin laimentamattomista synteettisistä näytteistä ja mittauksen jälkeen emissiospektrit käytiin läpi mahdollisten spektraalihäiriöiden varalta.

Näytteen taustassa on suuria määriä eri alkuaineita, joiden huomattiin aiheuttavan spektraalihäiriöitä REE-mittauksissa. Eniten ongelmia aiheuttivat rauta, fosfori ja cerium. Koska taustapitoisuudet näytteissä olivat suuria, aiheuttivat ne myös hyvin suuria ja hankalia häiriöitä, joita ei ollut järkevää lähteä korjaamaan.

Kun verrataan synteettisen näytteen Synt1 lisättyjä pitoisuuksia REE-menetelmän toteamisrajoihin, huomataan, että alkuaineiden pitoisuudet ovat liian pieniä mitattavaksi ICP-OES:llä muiden alkuaineiden paitsi La, Ce, Nd, Sc ja Y osalta. Tästä syystä menetelmän toimivuutta tarkastellaan lähinnä Synt2 näytteen perusteella, jonka alkuainepitoisuudet olivat lähempänä näytepitoisuuksia kuin Synt1-näytteen.

Taulukkoon 25 on merkitty aallonpituudet, joilla näytteen saannot olivat lähellä 100 %:a ja joissa taustapitoisuudet eivät vaikuta REE-tulokseen. Synt2-näytteen perusteella ICP-OES:llä voidaan mitata LOD:in ylittäviä pitoisuuksia luotettavasti Sc (361,383 nm), Y (360,073 nm), La (408,672 nm), Ce (418,660 nm), Dy (353,170 nm) ja Lu (291,139 nm) osalta.

Sekä Synt1- että Synt2-näytteistä mitattuna Pr, Sm, Gd, Tb ja Yb osalta mikään valituista aallonpituuksista ei tuottanut oikean suuntaisia tuloksia. Saannot olivat joko liian suuria, jolloin myös taustan vaikutuksen havaittiin olevan suuri tai saannot olivat liian pieniä. Mitattaessa Synt2-näytettä Eu (412,970 nm), Ho (345,600 nm), Er (349,910 nm) ja Tm (313,126 nm) löytyi jokaiselle alkuaineelle yksi aallonpituus, jolla saatiin hieman yli 80 % saantoja taustan vaikutuksen ollessa pieni, kun mitattava pitoisuus ylitti LOD:n.

Taulukko 25 Synt2-näytteen tulokset aallonpituuksittain esitettynä

Alkuaine ja aallonpituus (nm)	C _(mitattu) (mg/l)	C _(lisätty) (mg/l)	Saanto (%)	Taustan vaikutus tulokseen (%)	Mahdollinen häiriö
Sc 361,383*	0,047	0,05	94	0,0	
Sc 424,683	0,075	0,05	>>100 ^(b)	0,0	Ce
Y 324,227	0,06	0,05	>100 ^(a)	18,3	
Y 360,073*	0,049	0,05	98	0,0	
Y 371,029*	0,052	0,05	104	0,0	
La 379,478	0,688	0,55	>100 ^(a)	17,2	P, Ce, Fe
La 407,735	0,664	0,55	>100 ^(a)	3,9	
La 408,672*	0,5	0,55	91	0,0	
Ce 413,380*	6,252	6,05	103	4,4	
Ce 413,764*	5,546	6,05	92	0,6	
Ce 418,660*	5,798	6,05	96	0,6	
Pr 390,844	1,05	0,05	>>100 ^(b)	0,0	
Pr 414,311	<LOD	0,05		0,0	Fe
Pr 422,293	<LOD	0,05		0,0	
Nd 401,225	0,3	0,3	>100 ^(a)	0,0	
Nd 406,109	0,287	0,25	115	28,2	
Nd 430,358	0,127	0,25	51	0,0	
Sm 359,260	0,085	0,05	>>100 ^(b)	30,6	Fe
Sm 388,529	<LOD	0,05		94,9	
Sm 442,434	<LOD	0,05		0,0	
Eu 381,967	0,062	0,05	>100 ^(a)	25,8	
Eu 412,970	0,042	0,05	84	0,0	
Gd 335,047	<LOD	0,05	32	0,0	
Gd 336,223	0,033	0,05	66	0	
Gd 342,247	0,31	0,05	>>100 ^(b)	77,1	Fe
Tb 350,917	0,088	0,05	>>100 ^(b)	52,3	
Tb 384,873	0,212	0,05	>>100 ^(b)	0,0	
Dy 353,170*	0,05	0,05	100	0,0	
Dy 394,468	<LOD	0,05		>100 ^(a)	
Ho 339,898	0,063	0,05	>100 ^(a)	11,1	
Ho 345,600	0,042	0,05	84	0,0	
Er 337,271	0,065	0,05	>100 ^(a)	26,2	
Er 339,200	<LOD	0,05		99,1	
Er 349,910	0,042	0,05	84	0,0	
Tm 313,126	0,043	0,05	86	0,0	
Tm 346,220	0,058	0,05	116	19,0	
Yb 328,937	0,071	0,05	>>100 ^(b)	32,4	
Yb 369,419	0,06	0,05	>100 ^(a)	25,0	
Lu 261,542	0,089	0,05	>>100 ^(b)	44,9	
Lu 291,139*	0,052	0,05	104	1,9	

^(a) 120-140 % ^(b) > 140 %

*Aallonpituus, jonka saanto on 100 ± 10% ja taustan vaikutus on pieni

Sc, Dy ja Lu osalta löytyi kustakin yksi aallonpituus, jolla mittaus onnistui Synt2-näytteelle taustan vaikutuksen ollessa hyvin pieni. Y, La ja Ce osalta löytyi ainakin yksi aallonpituus, jolla sekä Synt1 että Synt2 -näytteillä päästiin hyviin saantoihin taustan vaikutuksen ollessa hyvin pieni. Hieman yli 80 % saantojen perusteella europiumin, holmiumin, erbiumin ja tuliumin mittaaminen parhaimmalla aallonpituudella on kohtuullisen luotettavaa ICP-OES:llä. Tuloksista voidaan päätellä, että Sc, Dy, Lu Y, La ja Ce mittaaminen on luotettavaa tarpeeksi suurina pitoisuuksina ICP-OES:llä. Koska pitoisuudet lietteessä kuitenkin ovat hyvin pieniä ja kaikkia harvinaisia maametalleja ei onnistuttu mittaamaan luotettavasti ICP-OES:llä, päätettiin mittausmetodin kehittämistä jatkaa ICP-MS-laitteistolla.

11.3.2 ICP-MS-mittaukset

Mittausten toteamis- ja määrittämisrajat on määritetty taustan suurten alkuainepitoisuuksien vuoksi satakertaisesti laimennetulla synteettisellä näytteellä, jossa on vain taulukon 19 mukaiset taustan alkuaineet. LOD- ja LOQ-arvot on laskettu yhtälöiden 13 ja 14 mukaisesti nollanäytteen kahdeksasta replikaatista. Taulukossa 26 on esitetty REE-menetelmän toteamis- ja määrittämisrajat ICP-MS:llä. Tuloksista huomataan, että skandiumin määrittämis- ja toteamisrajat ovat selvästi muita harvinaisten maametallien rajoja korkeampia.

Taulukko 26 REE-mittausten LOD ja LOQ

Alkuaine ja massa	LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)
Sc 45	0,31	0,48
Y 89	0,0017	0,0025
La 139	0,0013	0,0048
Ce 140	0,016	0,025
Pr 141	0,00024	0,00091
Ce 142	0,019	0,031
Nd 144	0,0022	0,0044
Nd 146	0,0036	0,0072
Sm 149	0,00048	0,0014
Eu 151	0,00024	0,00056
Sm 152	0,00037	0,0011
Eu 153	0,00017	0,00035
Gd 156	0,0011	0,0024
Gd 157	0,00044	0,0014
Tb 159	0,00019	0,00032
Gd 160	0,00059	0,0016
Dy 162	0,00042	0,0012
Dy 163	0,00077	0,0017
Dy 164	0,00065	0,0014
Ho 165	0,000089	0,00027
Er 166	0,00043	0,00094
Er 167	0,00048	0,0012
Tm 169	0,000047	0,00014
Yb 172	0,00042	0,0011
Yb 174	0,00048	0,0012
Lu 175	0,000098	0,00027

Alkuaineet on pyritty mittaamaan usealla eri massaluvulla, jolloin on mahdollista vaihtaa mittauksessa käytettävää massalukua esimerkiksi havaittaessa häiriöitä. Synt1 ja Synt2 -näytteiden mittaustulosten ja todellisten pitoisuuksien perusteella on laskettu saannot prosentteina sekä taustan vaikutus mittaustulokseen. Taustan vaikutus prosentteina on laskettu siten, että taustan pitoisuus on jaettu mitatulla tuloksella ja kerrottu sadalla. ICP-MS:llä on tarkasteltu näytteistä lähinnä Synt2-näytteen tuloksia, jotka on esitetty taulukossa 27, sillä se vastaa pitoisuuksiltaan paremmin näytepitoisuuksia. Synt1-näytteen tulokset on esitetty liitteessä 2. Taulukoissa on esitetty myös mahdolliset häiritsevät alkuaineet massaluvuittain.

Taulukosta 27 nähdään, että monet harvinaisten maametallien muodostamat oksidit voivat aiheuttaa harvinaisten maametallien määrittämisessä ICP-MS:llä häiriötä, jolloin mitattavalla analyytillä että häiriön aiheuttajalla on sama m/z -suhde. Skandiumin määrittämisessä mahdollisia häiriöitä ovat alumiinioksidi, kalsiumhydridi ja piioksidi, joita näyte sisältää runsaasti, sekä ilmassa yleisesti tavattava hiilidioksidi.

Sekä Synt1 että Synt2 -näytteiden Sc-pitoisuus jää alle LOD:in, mutta muiden alkuaineiden pitoisuudet ovat toteamisrajan yläpuolella. Taustan ei havaita mittauksissa vaikuttavan tulokseen muilla alkuaineilla kuin skandiumilla ja silläkin vaikutus on alle 1%. Skandium oli mahdollista mitata vain yhdellä massaluvulla ja sen saanto oli liian suuri, mikä johtune siitä, että pitoisuus alittaa LOD:in.

Taulukko 27 Synt2-näytteen REE-tulokset massaluvuittain

Alkuaine ja massa	C (mitattu) (mg/l)	C(lisätty) (mg/l)	Saanto (%)	Taustan vaikutus tulokseen (%)	Mahdollinen häiriö
Sc 45	0,096 ^(c)	0,050	>>100 ^(b)	0,3	BO ₂ , CaH, SiO, CO ₂ , AlO, Zr ⁺⁺
Y 89	0,058	0,050	116	0,0	
La 139*	0,529	0,505	105	0,0	
Ce 140*	6,052	6,050	100	0,0	
Pr 141*	0,052	0,050	103	0,0	
Ce 142*	5,955	6,050	98	0,0	Nd
Nd 144	0,251	0,205	>100 ^(a)	0,0	Sm
Nd 146	0,255	0,205	>100 ^(a)	0,0	BaO
Sm 149*	0,052	0,050	105	0,0	
Eu 151*	0,052	0,050	103	0,0	BaO
Sm 152*	0,053	0,050	106	0,0	Gd, CeO, BaO
Eu 153*	0,051	0,050	103	0,0	BaO
Gd 156	0,346	0,050	>>100 ^(b)	0,0	
Gd 157	0,062	0,050	>100 ^(a)	0,0	LaO, CeO, PrO
Tb 159*	0,054	0,050	107	0,0	NdO, PrO
Gd 160*	0,054	0,050	109	0,0	Dy, NdO, CeO, SmO
Dy 162*	0,054	0,050	108	0,0	Er, NdO
Dy 163*	0,052	0,050	105	0,0	SmO, NdO
Dy 164*	0,052	0,050	103	0,0	Er, NdO, SmO
Ho 165*	0,052	0,050	104	0,0	SmO
Er 166*	0,053	0,050	106	0,0	SmO, NdO
Er 167*	0,053	0,050	105	0,0	EuO, SmO
Tm 169*	0,052	0,050	104	0,0	EuO
Yb 172*	0,052	0,050	104	0,0	DyO, SmO, GdO
Yb 174*	0,051	0,050	101	0,0	Hf, GdO, DyO
Lu 175*	0,052	0,050	104	0,0	GdO, TbO

^(a) 120-140 % ^(b) > 140 % ^(c) alittaa LOD

*Massaluku, jonka saanto on $100 \pm 10\%$ ja taustan vaikutus on pieni

Synteettisten näytteiden Synt1 ja Synt2 saantojen perusteella näytteiden REE-pitoisuudet voidaan skandiumia, gadoliniumia ja yttriumia lukuun ottamatta mitata luotettavasti lähes

millä massaluvulla tahansa. Gadoliniumin saannot olivat yli 100 % kaikilla mitatuilla massaluvuilla Synt1 mittauksissa. Synt 2-näytteen tuloksista gadoliniumin saannot olivat 109% massaluvulla 160 mitattuna. Gd 160 voisi olla käyttökelpoinen massaluku tarpeeksi suurissa pitoisuuksissa. Yttriumille ei ollut valittavissa enempää kuin yksi massaluku, jolla mitattaessa synteettisten näytteiden saannot olivat hieman alle 120%.

Sisäisen standardin valitseminen REE-mittauksiin ei ollut yksinkertaista, sillä näyte sisältää paljon eri alkuaineita ja mittauksissa on useita mahdollisia häiriönaiheuttajia. Optimoinnin aikana mittauksissa kokeiltiin eri alkuaineita sisäisinä standardeina, joista indiumin havaittiin toimivan parhaiten kaikille mitattaville harvinaisille maametalteille.

11.3.2.1 REE-mittausten standardilisäykset

Standardinlisäyssarjojen suurimpien lisäysten 1 ja 2 suuruudet, mitatun lisäyksen suuruus sekä saannot prosentteina on esitetty taulukoissa 28 ja 29. Pienempien lisäysten 3 ja 4 tulokset on esitetty liitteessä 3 olevissa taulukoissa. Suurempien lisäysten 1 ja 2 pitoisuudet vastaavat parhaiten näytteen pitoisuuksia.

Standardinlisäyksistä huomataan, että pienemmissä lisäyksissä, saannot ovat hyvin suuria, mutta suurempien lisäyksien tuloksissa saannot ovat lähellä 100%:a. Liitteessä 3 esitettyjen pienempien lisäysten tuloksista huomataan, että Nenäinniemi II näytteestä lasketut saannot ovat useampien alkuaineiden osalta 80-120 % välillä kuin Nenäinniemi I näytteessä. Pienimmässä lisäyksessä (Lisäys4) Nenäinniemi I näytteen tuloksista laskettujen saantojen perusteella vain La, Ce, Nd ja Er osalta standardinlisäykset olivat onnistuneita, kun Nenäinniemi II näytteen tuloksien perusteella standardinlisäykset olivat onnistuneita edellä mainittujen lisäksi Sm, Eu, Tm, Yb ja Lu osalta.

Taulukko 28 Nenäinniemi I näytteen REE-standardinlisäystulokset lisäyksistä 3 ja 4

Alkuaine ja massa	Mitattu lisäys 1 (µg/l)	Todellinen lisäys1 (µg/l)	Saanto (%)	Mitattu lisäys2 (µg/l)	Todellinen lisäys 2 (µg/l)	Saanto (%)
Sc 45	0,632	0,5	>100 ^(a)	0,318	0,25	>100 ^(a)
Y 89	0,569	0,5	114	0,287	0,25	115
La 139	4,894	5,5	89	2,498	2,75	91
Ce 140*	55,571	60,5	92	30,169	30,25	100
Pr 141	0,519	0,5	104	0,281	0,25	112
Ce 142*	59,573	60,5	98	31,347	30,25	104
Nd 144*	2,315	2,5	93	1,177	1,25	94
Nd 146*	2,392	2,5	96	1,195	1,25	96
Sm 149	0,545	0,5	109	0,291	0,25	116
Eu 151	0,564	0,5	113	0,281	0,25	112
Sm 152	0,585	0,5	117	0,29	0,25	116
Eu 153	0,563	0,5	113	0,277	0,25	111
Gd 157	0,657	0,5	>100 ^(a)	0,338	0,25	>100 ^(a)
Tb 159	0,582	0,5	116	0,291	0,25	116
Gd 160	0,599	0,5	>100 ^(a)	0,301	0,25	>100 ^(a)
Dy 162	0,586	0,5	117	0,295	0,25	118
Dy 163	0,564	0,5	113	0,278	0,25	111
Dy 164	0,58	0,5	116	0,284	0,25	114
Ho 165	0,572	0,5	114	0,283	0,25	113
Er 166	0,564	0,5	113	0,285	0,25	114
Er 167	0,573	0,5	115	0,281	0,25	112
Tm 169	0,574	0,5	115	0,285	0,25	114
Yb 172	0,55	0,5	110	0,287	0,25	115
Yb 174	0,567	0,5	113	0,282	0,25	113
Lu 175	0,577	0,5	115	0,286	0,25	114

^(a) 120-140 % ^(b) > 140 %

*Massaluku, jonka saanto on 100 ± 10% ja taustan vaikutus on pieni

Taulukko 29 Nenäinniemi II näytteen REE-standardinlisäystulokset lisäyksistä 3 ja 4

Alkuaine ja massa	Mitattu lisäys 1 (µg/l)	Todellinen lisäys1 (µg/l)	Saanto (%)	Mitattu lisäys2 (µg/l)	Todellinen lisäys 2 (µg/l)	Saanto (%)
Sc 45	0,605	0,5	>100 ^(a)	0,325	0,25	>100 ^(a)
Y 89	0,545	0,5	109	0,305	0,25	>100 ^(a)
La 139	4,919	5,5	89	2,66	2,75	97
Ce 140*	55,743	60,5	92	29,911	30,25	99
Pr 141*	0,52	0,5	104	0,273	0,25	109
Ce 142*	58,754	60,5	97	30,619	30,25	101
Nd 144*	2,243	2,5	90	1,173	1,25	94
Nd 146*	2,324	2,5	93	1,244	1,25	100
Sm 149	0,552	0,5	110	0,277	0,25	111
Eu 151	0,553	0,5	111	0,28	0,25	112
Sm 152	0,541	0,5	108	0,291	0,25	116
Eu 153	0,558	0,5	112	0,289	0,25	116
Gd 157	0,652	0,5	>100 ^(a)	0,349	0,25	>>100 ^(b)
Tb 159	0,568	0,5	114	0,295	0,25	118
Gd 160	0,587	0,5	117	0,312	0,25	>100 ^(a)
Dy 162	0,567	0,5	113	0,292	0,25	117
Dy 163	0,556	0,5	111	0,292	0,25	117
Dy 164	0,563	0,5	113	0,291	0,25	116
Ho 165	0,559	0,5	112	0,285	0,25	114
Er 166	0,554	0,5	111	0,291	0,25	116
Er 167	0,56	0,5	112	0,297	0,25	119
Tm 169	0,572	0,5	114	0,297	0,25	119
Yb 172	0,568	0,5	114	0,287	0,25	115
Yb 174	0,569	0,5	114	0,29	0,25	116
Lu 175	0,573	0,5	115	0,294	0,25	118

^(a) 120-140 % ^(b) > 140 %

*Massaluku, jonka saanto on $100 \pm 10\%$ ja taustan vaikutus on pieni

Standardinlisäystuloksista voidaan päätellä, että mitattava näytetulos on peräisin juuri kyseisestä analyytistä ja mittaukset ovat pääosin luotettavia. Ceriumin pitoisuus näytteessä lisäysten jälkeen oli niin suuri, että se ylitti kalibraation suurimman pisteen.

11.3.2.2 Valitut REE-massat

ICP-OES:n toteamis- ja määrittäysrajat ovat ICP-MS:a korkeammat. ICP-MS valittiin mittausten menetelmäksi etenkin raskaampien REE:n parempien saantojen vuoksi. Koska näytteiden REE-pitoisuudet ovat ICP-OES mittausten perusteella pieniä, on ICP-MS:n valinta harvinaisten maametallien mittaamiseen lähtökohtaisesti parempi valinta (taulukot 24 ja 26). Taulukossa 30 on esitetty näytteiden REE-mittauksia varten valitut

aallonpituudet ja massaluvut. Valinnassa on käytetty hyödyksi synteettisten näytteiden saantotuloksia, standardinlisäystuloksia, tietoja mahdollisista häiriöistä sekä laskettuja LOD- ja LOQ-arvoja.

Skandium ja yttrium päätettiin mitata ICP-OES:llä, sillä skandiumin mittausta ei onnistunut ICP-MS:lla, mutta ICP-OES:llä mittausta toimi. Yttrium mitattiin ICP-OES:llä parempien saantojen vuoksi. ICP-OES:llä skandiumin aallonpituudella 361,383 nm kokonaishajotuksen näytetulokset menevät yli LOD:in ja LOQ:in. Skandiumille valittiin mittausaallonpituudeksi 361,383 nm toisen aallonpituuden 424,683 nm sijasta, sillä valitun aallonpituuden synteettisen näytteen saannot olivat paremmat. Yttrium päätettiin mitata ICP-OES:llä aallonpituudella 360,073 nm, sillä molempien synteettisten näytteiden saannot olivat ICP-MS:n saantoja paremmat. Lisäksi kyseisen aallonpituuden LOD- ja LOQ-arvot ovat hyvin pienet eikä aallonpituudella ole havaittu häiriöitä.

Neodyymilla, ytterbiumilla, ja europiumilla oli useita massalukuja, jotka soveltuvat näytteiden mittaamiseen. Neodyymin kahdesta massaluvusta valittiin massaluku, jonka toteamisraja oli alhaisempi, sillä muuten massalukujen tulokset olivat lähes samoja. Europiumin massaluvuksi valittiin ^{151}Eu , jolla oli hieman paremmat standardinlisäyssaannot kuin toisella mahdollisella massaluvulla. Ytterbiumin massalukujen mahdolliset häiriöt erosivat toisistaan vain siten, että toisessa mahdollinen häiriö oli Hf ja toisella GdO. Koska hafniumin pitoisuudet näytteessä ovat oletettavasti pienemmät kuin gadoliniumin, valittiin massaluvuksi ^{174}Yb , jolle ei ole ilmoitettu gadoliniumoksidia mahdolliseksi häiriön aiheuttajaksi.

Ceriumin kahdesta valittavasta massaluvusta valittiin massaluku ^{142}Ce , sillä muuten samanlaisia tuloksia antaneet massaluvut erosivat lähinnä vain siinä, ettei massaluvulle ^{142}Ce ole ilmoitettu mahdollisia häiriöitä toisin kuin massaluvulle ^{140}Ce . Samariumille, dysprosille ja erbiiumille valittiin massaluvut, joilla synteettisten näytteiden saannot olivat parhaimmat ja standardinlisäyssaannot olivat lähinnä 100%:a. Gadoliniumille valittiin massaluku, jonka synteettisen näytteen saannot olivat lähinnä 100%:a.

Lantaani, praseodymium, terbium, holmium, tulium ja lutetium ovat monoisotooppisia alkuaineita. Näiden alkuaineiden osalta synteettisten näytteiden saannot olivat lähellä tai melko lähellä 100% ja standardinlisäysten saannot olivat vähintään kohtuullisia.

Taulukko 30 Näytteiden mittausta varten valitut REE-massaluvut tai aallonpituudet

Alkuaine	Massaluku tai aallonpituus
Sc	361,383 nm
Y	360,073 nm
La	139
Ce	140
Pr	141
Nd	144
Sm	149
Eu	151
Tb	159
Gd	160
Dy	163
Ho	165
Er	167
Tm	169
Yb	174
Lu	175

11.4 PGM-mittausten optimointi

11.4.1 ICP-OES-mittaukset

ICP-OES-laitteella optimointiprosessissa määritettiin käytettyjen menetelmien toteamis- (LOD) ja määrittäysrajat (LOQ) synteettisestä näytteestä, jossa oli vain taulukon 19 mukainen tausta. Näytteestä mitattiin 10 rinnakkaismittausta, joiden tulosten ja keskihajonnan avulla määritettiin toteamis- (LOD) ja määrittäysrajat (LOQ) yhtälöiden 13 ja 14 mukaisesti. ICP-OES:llä mitatut LOD- ja LOQ-arvot on esitetty aallonpituuksittain taulukossa 31.

Taulukko 31 PGM-mittauksen LOD ja LOQ-arvot

Alkuaine ja aallonpituus (nm)	LOD (mg/l)	LOQ (mg/l)
Au 267,595	0,021	0,054
Au 242,795	0,144	0,203
Au 208,209	0,524	0,597
Hf 277,336	0,036	0,048
Hf 232,247	0,045	0,102
Hf 264,141	0,036	0,070
Ir 224,268	0,478	0,520
Ir 208,882	2,897	3,188
Pd 340,458	0,121	0,166
Pd 324,270	0,186	0,243
Pt 265,945	0,071	0,237
Pt 214,423	0,045	0,087
Pt 299,797	0,077	0,165
Rh 343,489	0,019	0,042
Rh 233,477	0,434	0,621
Ru 240,272	0,080	0,195
Ru 349,894	0,179	0,268
Sb 206,836	0,116	0,184
Sb 217,582	0,636	0,900
Sn 189,927	0,031	0,074
Sn 283,998	0,455	0,767
Te 214,281	0,262	0,336
Te 238,578	3,113	4,852

ICP-OES:n PGM-mittausten optimoinnissa mitattujen Synt3- ja Synt4-näytteiden eri aallonpituuksilla mitatut tulokset, synteettisen näytteen todelliset pitoisuudet, saannot, taustan vaikutus mittaustulokseen sekä mahdollisesti häiritsevät alkuaineet aallonpituuksittain on esitetty liitteessä 4. Taulukoissa taustan vaikutus prosentteina on

laskettu jakamalla taustan pitoisuus mitatulla tuloksella ja kerrottu sadalla. Mittaukset suoritettiin laimentamattomista synteettisistä näytteistä ja mittauksen jälkeen emissiospektrit käytiin läpi mahdollisten spektraalihäiriöiden varalta.

Myös PGM-mittauksissa taustan alkuaineiden havaitaan aiheuttavan häiriötä mittaukseen. Eniten häiriötä aiheuttavat REE-mittauksen tapaan rauta ja cerium ja lisäksi mahdollisia häiriön aiheuttajia ovat pii, boori ja zirkonium. PGM-mittauksissa sekä Synt3 että Synt4 -näytteellä todelliset pitoisuudet ovat liian pieniä mitattavaksi ICP-OES:llä, sillä mitatut pitoisuudet alittavat toteamisrajat. Liian pienistä pitoisuuksista johtuen saannot ovat selvästi liian pieniä tai suuria ja aallonpituuksilla, joissa saannot ovat suuria myös taustan vaikutus on hyvin suurta. PGM-mittaukset eivät onnistu ICP-OES:llä näillä pitoisuuksilla lietteestä ja tästä syystä päätettiin ICP-MS:lle kehittää soveltuva mittausmenetelmä.

11.4.2 ICP-MS-mittaukset

Mittausten toteamis- ja määrittäysrajat on määritetty satakertaisesti laimennetulla synteettisellä näytteellä, jossa on vain taulukon 19 mukaiset taustan alkuaineet. LOD- ja LOQ-arvot on laskettu yhtälöiden 13 ja 14 mukaisesti nollanäytteen seitsemästä replikaatista. Taulukossa 32 on esitetty PGM-menetelmän toteamis- ja määrittäysrajat ICP-MS:lla.

Taulukko 32 PGM-mittausten LOD- ja LOQ-arvot

Alkuaine ja massa	LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)
Ru 99	0,0041	0,0066
Ru 101	0,0027	0,0045
Ru 102	0,0030	0,0080
Rh 103	0,0011	0,0016
Pd 104	0,0274	0,0345
Ru 104	0,0587	0,1503
Pd 105	0,1515	0,3398
Pd 108	0,0381	0,0468
Ir 191	0,3611	0,4486
Ir 193	0,3686	0,4652
Pt 194	0,0512	0,0722
Pt 195	0,0456	0,0568
Pt 196	0,0504	0,0688
Au 197	0,1042	0,1328
Pt 198	0,0537	0,0810

PGM-mittausmetodin testauksen aikana suoran toimivuutta testattiin mittaamalla 0,01 µg/l standardinäytettä suoraa vastaan, jolloin tuloksen havaittiin poikkeavan todellisesta pitoisuudesta. Näiden syiden vuoksi alin kalibraatiopiste 0,01 µg/l poistettiin kalibraatiosta.

Synteettisten näytteiden Synt3 ja Synt4 lisätyt ja mitatut tulokset sekä näistä tuloksista lasketut saannot on esitetty taulukossa 33 ja liitteessä 4. Taulukoissa taustan vaikutus prosentteina on laskettu siten, että taustan pitoisuus on jaettu mitatulla tuloksella ja kerrottu sadalla.

Synteettisten näytteiden Synt3 ja Synt4 avulla testattiin kehitettyjen menetelmien toimivuutta. Synt3- ja Synt4-näytteiden kaikki mitatut tulokset ylittävät määritetyt LOD-arvot. Tuloksissa on esitetty näytteiden todelliset ja mitatut pitoisuudet, lasketut saannot, taustan vaikutus mittaustulokseen sekä mahdolliset häiritsevät alkuaineet. Synt3-näytteen tulokset on esitetty liitteessä 5 ja Synt4-näytteen tulokset taulukossa 33.

Synt3-näytteen saannot ovat iridiumin saantoja lukuun ottamatta selvästi suurempia kuin 100%. Synt4-näytteen tulokset ovat hyvin lähellä todellisia pitoisuuksia kullin saantoa lukuun ottamatta, joten mittauksen voidaan sanoa tarpeeksi suurilla pitoisuuksilla antavan luotettavia tuloksia. Kullin saanto on hieman alle 120%, mikä on kuitenkin vielä kohtuullisen hyvä saanto.

PGM-mittauksissa useat jalometallit ja niiden oksidit ovat mahdollisia häiriön aiheuttajia. Muita häiriön aiheuttajia ovat elohopea, kadmium, molybdeeni, strontium ja zirkonium, joita on vain pieniä määriä näytteessä.

Taulukko 33 Synt4-näytteen PGM-tulokset massaluvuittain

Alkuaine ja massa	C (mitattu) (µg/l)	C(lisätty) (µg/l)	Saanto (%)	Taustan vaikutus tulokseen (%)	Mahdollinen häiriö
Ru 99*	5,1	5	102	0,1	Mo, SrO
Ru 101*	5,1	5	102	0,0	
Ru 102*	5,2	5	104	0,0	Pd, SrO
Rh 103*	5,1	5	102	0,0	SrO
Pd 104	5,55	5	111	0,0	Ru, SrO
Ru 104*	5,25	5	105	0,0	Pd, SrO
Pd 105*	5,25	5	105	0,1	SrO, YO
Pd 108	5,65	5	113	0,1	Cd, ZrO, MoO
Ir 191*	5,15	5	103	0,0	LuO, YbO
Ir 193*	5,15	5	103	0,0	HfO, LuO
Pt 194*	5,2	5	104	0,0	HfO, YbO
Pt 195*	5,05	5	101	0,0	HfO
Pt 196*	5,45	5	109	0,0	Hg, HfO, WO, TaO
Au 197	5,95	5	119	0,0	TaO, HfO
Pt 198*	4,85	5	97	0,1	Hg, TaO, WO, HfO

* Massaluku, jonka saanto on $100 \pm 10\%$ ja taustan vaikutus on pieni

Hopean mittaustuloksista havaittiin näytteenkäsittelyssä tapahtuneen jonkinlainen kontaminaatio, sillä sekä nollanäytteen että standardien intensiteetit olivat hyvin suuria, eikä myöskään näin ollen kalibraatiosuora onnistunut. Kontaminaation aiheuttajaksi epäiltiin näytteenkäsittelyssä hanskan alla pidettyä hopeasormusta, sillä kontaminaatiota ei löytynyt myöhemmin mitatuista happopestyistä astioista.

Hopea reagoi helposti kloridien kanssa muodostaen hopeakloridia. Kloridipitoisuus vaikuttaa hopean säilymiseen liuoksessa, koska ylimäärä kloridi-ioneja estää hopean saostumista, kun taas pienemmässä kloridikonsentraatiossa hopean reaktiossa kloridin kanssa muodostuu kiinteää hopeakloridia, joka saostuu näyteliuoksesta. Koska täyttä varmuutta hopean säilymisestä 1% HCl ja 1% HNO₃ taustaisessa näyteliuoksessa ei ollut, tarvitaan hopean mittausten kehittämistä vielä runsaasti ja tähän ei työn loppuvaiheessa enää paneuduttu.

11.4.2.1 PGM-mittausten standardinlisäykset

Taulukoissa 34 ja 35 on esitetty Nenäinniemi I ja II näytteisiin tehtyjen eri standardinlisäyksiä pitoisuudet, näytteen ja lisäyksen yhteispitoisuudet sekä saannot prosentteina. Standardinlisäyksistä huomataan, että raskaimpien jalometallien (platina, kulta ja iridium) lisäyssaannot ovat alhaisia. Muiden PGM:ien saannot ovat melko hyvin kohdallaan paitsi Nenäinniemi I näytteen palladiumlisäyksen saannot ovat reilusti yli 100%. Palladiumin suurta saantoa toisessa näytteessä ei selitä näytteiden sisältämä

palladiumpitoisuuksien ero, sillä näytteiden pitoisuudet ovat hyvin samoja, vaan tulos vaikuttaa kontaminaatiolta tai pipetointivirheeltä. Pipetointivirheen mahdollisuutta puoltaa se, että palladiumista tehtiin oma pipetointi.

Taulukko 34 Nenäinniemi I näytteen PGM-standardinlisäys tulokset

Alkuaine ja massaluku	Mitattu lisäys1 (µg/l)	Todellinen lisäys1 (µg/l)	Saanto (%)	Mitattu lisäys2 (µg/l)	Todellinen lisäys2 (µg/l)	Saanto (%)
Ru 99	0,097	0,1	97	0,052	0,05	104
Ru 100	0,108	0,1	108	0,071	0,05	>>100 ^(b)
Ru 101	0,093	0,1	93	0,047	0,05	94
Ru 102	0,095	0,1	95	0,051	0,05	102
Rh 103	0,098	0,1	98	0,05	0,05	100
Pd 104	0,268	0,3	89	0,218	0,15	>>100 ^(b)
Ru 104	0,098	0,1	98	0,046	0,05	92
Pd 105	0,266	0,3	89	0,23	0,15	>>100 ^(b)
Pd 106	0,294	0,3	98	0,25	0,15	>>100 ^(b)
Pd 108	0,265	0,3	88	0,228	0,15	>>100 ^(b)
Pd 110	0,243	0,3	81	0,215	0,15	>>100 ^(b)
Ir 191	0,067	0,1	67	0,033	0,05	66
Ir 193	0,069	0,1	69	0,034	0,05	68
Pt 194	0,068	0,1	68	0,038	0,05	76
Pt 195	0,067	0,1	67	0,039	0,05	78
Pt 196	0,066	0,1	66	0,039	0,05	78
Au 197	0,079	0,1	79	0,417	0,05	>>100 ^(b)
Pt 198	0,063	0,1	63	0,037	0,05	74

^(b) > 140 %

Taulukko 35 Nenäinniemi II näytteen PGM-standardinlisäys tulokset

Alkuaine ja massaluku	Mitattu lisäys1 (µg/l)	Todellinen lisäys1 (µg/l)	Saanto (%)	Mitattu lisäys2 (µg/l)	Todellinen lisäys2 (µg/l)	Saanto (%)
Ru 99	0,093	0,1	93	0,052	0,05	104
Ru 100	0,046	0,1	46	0,044	0,05	88
Ru 101	0,092	0,1	92	0,05	0,05	100
Ru 102	0,098	0,1	98	0,055	0,05	110
Rh 103	0,094	0,1	94	0,047	0,05	94
Pd 104	0,297	0,3	99	0,139	0,15	93
Ru 104	0,108	0,1	108	0,051	0,05	102
Pd 105	0,278	0,3	93	0,143	0,15	95
Pd 106	0,247	0,3	82	0,121	0,15	81
Pd 108	0,288	0,3	96	0,15	0,15	100
Pd 110	0,23	0,3	77	0,143	0,15	95
Ir 191	0,057	0,1	57	0,03	0,05	60
Ir 193	0,057	0,1	57	0,029	0,05	58
Pt 194	0,058	0,1	58	0,029	0,05	58
Pt 195	0,059	0,1	59	0,031	0,05	62
Pt 196	0,057	0,1	57	0,028	0,05	56
Au 197	0,066	0,1	66	0,036	0,05	72
Pt 198	0,056	0,1	56	0,027	0,05	54

11.4.2.2 Valitut PGM-massat

ICP-OES:n PGM:ien toteamis- ja määrittäysrajat ovat ICP-MS:ää korkeammat. Koska näytteiden PGM-pitoisuudet ovat semikvantitatiivisen mittauksen perusteella pieniä, on ICP-MS:n valinta PGM:n mittaamiseen lähtökohtaisesti parempi valinta (taulukot 31 ja 32). Taulukossa 36 on esitetty PGM:en varsinaisten näytteiden mittausta varten valitut massaluvut. Valinnassa on käytetty hyödyksi synteettisten näytteiden saantotuloksia, standardinlisäystuloksia, tietoja mahdollisista häiriöistä sekä laskettuja LOD- ja LOQ-arvoja.

Rodium ja kulta ovat monoisotooppisia alkuaineita. Rodiumin saannot ja standardinlisäysaannot näyttivät lähelle 100%, joten se voitiin valita mitattavaksi massaluvuksi. Kullan mitatulla massaluvulla saannot näyttivät kohtuullisilta ja se valittiin mitattavaksi massaluvuksi, vaikka standardinlisäykset eivät olleet ihan kohdillaan.

Ruteniumilta valittiin massaluvuksi ⁹⁹Ru, sillä synteettisen näytteen saannot olivat lähellä 100%:a sekä standardinlisäysaannot olivat hyviä. Muut ruteniumin massaluvut näyttivät synteettisen näytteen saannolle suurempaa saantoa kuin 100% ja siksi rutenium ⁹⁹Ru valittiin mitattavaksi massaluvuksi. Platinan massaluku ¹⁹⁵Pt näytti parasta saantoa

synteettiselle näytteelle, mutta standardinlisäyssaannoissa mikään platinan saannoista ei osunut kohdalleen.

Iridiumin kaksi massalukua toimivat yhtä hyvin ja massaluvuksi valittiin ^{193}Ir , sillä sillä oli mahdollisena häiriönä ilmoitettu HfO, kun taas toisella mahdollisista massaluvuista ilmoitetuksi häiriöksi oli ilmoitettu LuO. Oletettavaa on, että näytteessä on vähemmän hafniumia kuin lutetiumia ja sillä perusteella valittu massaluku voisi toimia hieman paremmin kuin toinen mahdollinen.

Palladiumilta ei löytynyt massalukua, joka olisi antanut sekä synteettiselle näytteelle että standardinlisäyssaannoille hyviä tuloksia. Palladiumille valittiin massaluku ^{108}Pd , sillä se näytti kohtuullisen hyvää saantoa synteettiselle näytteelle ja ihan hyviä saantoja standardinlisäykselle. ^{108}Pd :lla on kuitenkin valittavissa olevista massaluvuista korkeimmat toteamis- ja määritysrajat. Varsinaisten näytteiden tiedettiin kuitenkin sisältävän kohtuullisen paljon palladiumia, joten korkeampien LOD- ja LOQ-arvoista ei oleteta tulevan ongelmaa.

Taulukossa 36 on esitetty PGM:ien mittaamiseen ICP-MS:lla valitut massaluvut eri alkuaineille.

Taulukko 36 Valitut PGM-massaluvut näytteiden mittausta varten

Alkuaine	Massaluku
Ru	99
Rh	103
Pd	108
Ir	193
Pt	195
Au	197

11.5 Lietteiden kokonaisalkuainepitoisuuksien määrittäminen

Kaikki ICP-OES:llä mitatut ravinnepitoisuudet lietteiden kokonaisuajotuksista mitattiin sekä laimentamattomista näytteistä että 1/100 laimennetuista näytteistä, sillä Al, Ca, Fe, P, S ja Si pitoisuudet olivat lietteessä niin suuria, että ne ylittivät suoraan mitattuna kalibraation selvästi.

Työn aluksi mitattiin Nenäinniemi I näytteestä ICP-OES:n semikvanttimitauksella sekä tuhkimattoman että tuhkimetun näytteen alkuainepitoisuuksia. Tulokset on ilmoitettu taulukossa 37 kosteaa lietettä kohden, jolloin tuloksissa on otettu huomioon hehkutusjäännös ja kosteusprosentti.

Taulukosta huomataan, että tuhkimattoman näytteen alkuainepitoisuudet ovat lähes kaikkien alkuaineiden osalta selvästi suurempia kuin tuhkimetun näytteen. Tämä johtunee tuhkimuksen aikana tapahtuvasta haihtumisesta, jolloin analyyttejä menetetään sekä tuhkimuksen aikana muodostuvien niukkaliukoisten oksidien syntymisestä, jotka ovat hankalammin liuotettavissa. INKI-hankkeessa haluttiin tutkia lietettä, joka poltettaisiin ennen käsittelyä, jolloin siinä oleva energia saadaan talteen ja tästä syystä tutkimusta päätettiin jatkaa käyttämällä näytteenä tuhkimettua näytettä.

Tutkimusta jatkettiin määrittämällä Nenäinniemi I ja II näytteen kokonaisuajotuksista ravinne-, REE- ja PGM-pitoisuudet. Alkuainepitoisuuksien perusteella voitiin pohtia kannattavien alkuaineiden talteenottoa. Ravinnepitoisuudet määritettiin ICP-OES:n semikvantitatiivisella mittauksella. REE- ja PGM-pitoisuudet määritettiin ICP-MS:llä lukuun ottamatta Sc ja Y, joille ICP-OES oli parempi vaihtoehto.

Taulukoissa 38, 39 ja 40 on esitetty Nenäinniemi I ja II näytteen ravinne-, REE- ja PGM-pitoisuudet kosteaa lietettä kohden. Taulukoista huomataan, että Nenäinniemi II näytteen alkuainepitoisuudet ovat selvästi pienempiä lähes kaikkien alkuaineiden kohdalla paitsi uraanin ja rutetiumin. Näytteen suhteellinen alkuainekoostumus on kuitenkin sama näyte-erien välillä, sillä pitoisuudeltaan runsaina esiintyviä alkuaineita (Al, Fe, Ca, P, S, Si) esiintyy runsaasti molemmissa näytteissä. Useiden alkuaineiden kohdalla Nenäinniemi II näytteessä on reilu puolet Nenäinniemi I näytteen pitoisuudesta.

Taulukko 37 Kokonaisalkuainepitoisuudet Nenäinniemi I näytteen tuhkistetulle ja tuhkistamattomalle lietteelle kostea liettä kohden

Alkuaine ja aallonpituus (nm)	Tuhkistamaton (mg/kg)	Tuhkistettu (mg/kg)
Al 396,153	6700 ± 400	6080 ± 60
As 188,979	< 10	< 10
Ba 233,527	41,5 ± 1,5	31,8 ± 1,2
Be 313,107	< 10	< 10
Bi 223,061	< 10	< 10
Ca 317,933	6800 ± 500	6530 ± 40
Cd 228,802	< 10	< 10
Co 228,616	< 10	< 10
Cr 267,716	19,3 ± 1,1	12,9 ± 0,4
Cu 327,393	92 ± 3	76 ± 3
Fe 238,204	35000 ± 1400	35000 ± 1000
Ga 294,364	< 10	< 10
In 230,606	< 10	< 10
K 766,490	550 ± 50	350 ± 30
Li 670,784	< 10	< 10
Mg 285,213	640 ± 30	572 ± 5
Mn 257,610	220 ± 6	193 ± 6
Na 589,592	320 ± 40	161 ± 11
Ni 231,604	10,2 ± 0,4	< 10
Pb 220,353	< 10	< 10
Rb 780,023	< 10	< 10
Se 196,026	< 10	< 10
Sr 407,771	28,8 ± 1,2	24,2 ± 0,9
Tl 190,801	< 10	< 10
U 385,958	< 10	< 10
V 290,880	< 10	< 10
Zn 206,200	160 ± 6	128 ± 5
B 249,677	13,4 ± 0,5	12,0 ± 0,4
Ge 209,426	< 10	< 10
Mo 202,031	< 10	< 10
Nb 309,418	< 10	< 10
P 213,617	11200 ± 400	10870 ± 80
Re 197,248	< 10	< 10
S 181,975	3300 ± 300	2690 ± 30
Si 251,611	4500 ± 500	2911 ± 400
Ta 226,230	< 10	< 10
Ti 334,940	56 ± 4	58 ± 4
W 207,912	< 10	< 10
Zr 343,823	16 ± 2	20,1 ± 1,3

Taulukko 38 Nenäinniemi I ja II näytteen ravinne alkuainepitoisuudet tuhkistetuille näytteille kosteaa lietettä kohden

Alkuaine ja aallonpituus (nm)	Nenäinniemi I (mg/kg)	Nenäinniemi II (mg/kg)
Al 396,153	6080 ± 60	3260 ± 110
As 188,979	< 10	< 10
Ba 233,527	31,8 ± 1,2	17,0 ± 0,5
Be 313,107	< 10	< 10
Bi 223,061	< 10	< 10
Ca 317,933	6530 ± 40	4000 ± 80
Cd 228,802	< 10	< 10
Co 228,616	< 10	< 10
Cr 267,716	12,9 ± 0,4	< 10
Cu 327,393	76 ± 3	46,4 ± 0,3
Fe 238,204	35000 ± 1000	20100 ± 600
Ga 294,364	< 10	< 10
In 230,606	< 10	< 10
K 766,490	350 ± 30	220 ± 30
Li 670,784	< 10	< 10
Mg 285,213	572 ± 5	325 ± 8
Mn 257,610	193 ± 6	90,2 ± 0,7
Na 589,592	161 ± 11	150 ± 30
Ni 231,604	< 10	< 10
Pb 220,353	< 10	< 10
Rb 780,023	< 10	< 10
Se 196,026	< 10	< 10
Sr 407,771	24,2 ± 0,9	14,2 ± 0,4
Tl 190,801	< 10	< 10
U 385,958	< 10	30,2 ± 0,6
V 290,880	< 10	< 10
Zn 206,200	128 ± 5	70,8 ± 0,6
B 249,677	12,0 ± 0,4	< 10
Ge 209,426	< 10	< 10
Mo 202,031	< 10	< 10
Nb 309,418	< 10	< 10
P 213,617	10870 ± 80	6700 ± 110
Re 197,248	< 10	< 10
S 181,975	2690 ± 30	1000 ± 70
Si 251,611	2911 ± 400	900 ± 200
Ta 226,230	< 10	< 10
Ti 334,940	58 ± 4	43 ± 6
W 207,912	< 10	< 10
Zr 343,823	20,1 ± 1,3	14 ± 2

Taulukko 39 Nenäinniemi I ja II näytteiden REE-pitoisuudet kosteaa lietettä kohden

Alkuaine	Nenäinniemi I (mg/kg)	Nenäinniemi II (mg/kg)	Esiintyminen maankuoressa (mg/kg) ^{25 kpl} 2.1
Sc	0,247 ± 0,012	0,105 ± 0,007	5-10
Y	0,929 ± 0,015	0,436 ± 0,010	28-70
La	6,8 ± 0,4	4,48 ± 0,07	5-18
Ce	74,2 ± 0,6	41,8 ± 0,4	20-46
Pr	0,650 ± 0,006	0,401 ± 0,006	3,5-5,5
Nd	2,53 ± 0,15	1,70 ± 0,12	12-24
Sm	0,266 ± 0,007	0,160 ± 0,003	4,5-7
Eu	0,0355 ± 0,0002	0,0218 ± 0,0007	0,14-1,1
Tb	0,0327 ± 0,0007	0,0196 ± 0,0006	0,7-1
Gd	0,244 ± 0,005	0,146 ± 0,005	4,5-6,4
Dy	0,143 ± 0,004	0,085 ± 0,003	4,5-7,5
Ho	0,0279 ± 0,0007	0,0164 ± 0,0008	0,7-1,2
Er	0,083 ± 0,003	0,0486 ± 0,0015	2,5-6,5
Tm	0,0111 ± 0,0004	0,0066 ± 0,0003	0,2-1
Yb	0,076 ± 0,004	0,0444 ± 0,0014	2,7-8
Lu	0,0118 ± 0,0006	0,0071 ± 0,0003	0,8-1,7

* Sc ja Y mitattu ICP-OES:llä

Taulukko 40 Nenäinniemi I ja II näytteiden PGM-pitoisuudet kosteaa lietettä kohden

	Nenäinniemi I (µg/kg)	Nenäinniemi II (µg/kg)	Esiintyminen maankuoressa (µg/kg) ⁵²
Ru	2,5 ± 0,4	2,82 ± 0,10	1
Rh	78 ± 3	53 ± 2	1
Pd	360 ± 40	169 ± 14	5
Ir	1,0 ± 0,2	0,67 ± 0,15	1
Pt	38,4 ± 0,5	22,8 ± 1,5	5
Au	80 ± 40	40 ± 20	

Pienemmät ravinnealkuainepitoisuudet Nenäinniemi II näytteessä näkyvät harvinaisten maametallien standardinlisäys tuloksissa, joissa pienemmät lisäykset onnistuivat paremmin Nenäinniemi II kuin Nenäinniemi I näytteelle. Oletettavasti mittausta häiritsevien raudan, alumiinin ja piin pienemmät pitoisuudet Nenäinniemi II näytteessä häiritsevät mittausta vähemmän, jolloin laitteen herkkyys on parempi.

Verrattaessa näytteen alkuainekoostumusta kirjallisuudessa esitettyyn lietteen alkuainekoostumukseen, näytteessä esiintyy suurissa pitoisuuksissa samoja alkuaineita: fosforia, kalsiumia, piitä, alumiinia ja rautaa. Raudan suuri määrä näytteessä oli odotettavaa, sillä sitä käytetään puhdistamolla saostuskemikaalina. Myös alumiinin runsas esiintyminen lietteessä selittyy puhdistamolla lietteen laskeuttamiseen

käytettävästä polyalumiinikloridista. Myös lietteessä tyypillisesti hieman pienemmissä määrin esiintyviä alkuaineita kuten Mg, K, Na, Ti ja S esiintyi näytteessä.^{9,10,11,12,51}

Näytteen REE-pitoisuudet jäljittelevät Zhang et al. raportoimia jätevesilietetuhkan REE-pitoisuuksien suuruuksia. Cerium ja lantaani esiintyvät suurimpina pitoisuuksina harvinaisista maametalleista, kuten myös Zhang et al. tutkimuksessa. Hieman pienemmissä pitoisuuksissa näytteessä esiintyy skandiumia, yttriumia, samariumia, praseodyumia ja gadoliniumia, jotka olivat Zhangin listauksessa seuraavana. Muita harvinaisia maametalleja havaittiin vain pieniä pitoisuuksia.³³

Talteenotettavia alkuaineita mietittäessä käytettiin hyödyksi alkuaineiden maailmanmarkkinahintoja sekä myyntihintoja, jotta valittujen alkuaineiden talteenotto olisi kannattavaa. Suurimmissa pitoisuuksissa esiintyvien ravinteiden, REE:n ja PGM:en maailmanmarkkinahintoja sekä myyntihintoja on taulukoituina taulukoissa 41 ja 42.

Taulukko 41 Ravinteiden ja REE:n arvo maailmanmarkkinahintoina ja myyntihintoina

Alkuaine	Hinta (USD/1000 kg)
Al ⁵³	1 892
Rautamalmi ⁵³	61,63
CaCO ₃ ⁵⁴	150-210
Cu ⁵³	5782
Fosfaattikivi ⁵³	93
SiO ₂ ⁵⁵	400-700
CeO ⁵⁶	1545
LaO ⁵⁶	4534

Taulukko 42 Jalometallien arvo maailmanmarkkinahintoina ja myyntihintoina

Alkuaine	Hinta (USD/kg)
Au ⁵⁷	40 536
Pd ⁵³	29 164
Rh ⁵³	30 868

Kokonaishajotuksen alkuainepitoisuuksien perusteella, sekä pitäen mielessä alkuaineiden maailmanmarkkinahinnat sekä toteutuneet myyntihinnat, ravinteista alumiinin, raudan, kalsiumin, fosforin ja piin talteenottaminen voisi olla kannattavaa. Jalometalleista palladiumia esiintyy näytteessä kohtuullisen paljon ja sen hinnan ollessa korkea talteenottoa voisi pitää kannattavana. Lantaania ja ceriumia lietteessä esiintyy eniten harvinaisista maametalleista ja näistä kahdesta ceriumin talteenotto voisi olla järkevää.

11.6 Ravinteiden ja REE:n erottaminen eri happoliuoksilla

11.6.1 Ravinteiden happouutot

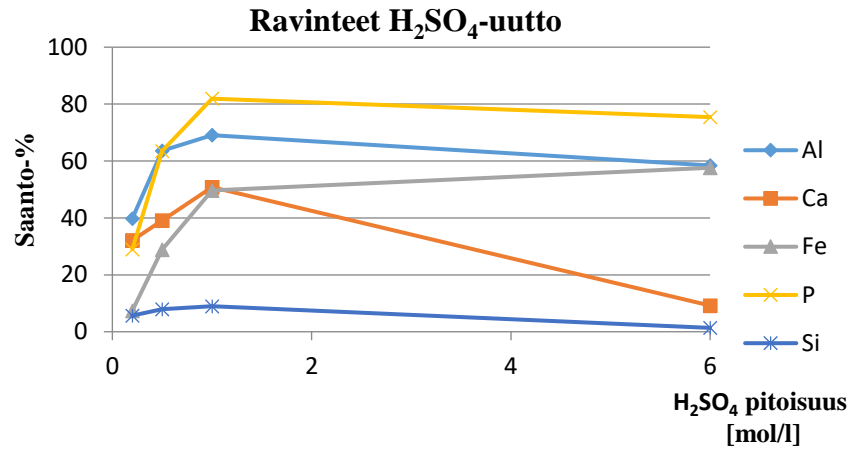
Happouuttonäytteistä mitattiin ravinnepitoisuudet ICP-OES:llä, jossa rikkihappouuttonäytteet on mitattu 1/5 laimennuksesta ja typpi- ja vetykloridihappouuttonäytteet on mitattu laimentamattomista näytteistä. Lisäksi näytteet, joiden uutossa on käytetty 6 molaarista happoa, mitattiin 1/100 laimennuksista, sillä osa ravinnepitoisuuksista ylittivät kalibraation laimentamattomina.

Mittaustulosten perusteella on piirretty ravinneuttokuvaajat 10-12, joissa saantoprosentti on esitetty eri happouuttoliuosten pitoisuuksien funktiona. Saantoprosentit on laskettu vertaamalla uuttopitoisuuksia saman näyte-erän kokonaishajotuksen pitoisuuksiin. Ravinneuttokuvaajiin on valittu tarkasteltavaksi ravinteet, joiden talteenoton arvioidaan olevan kannattavaa.

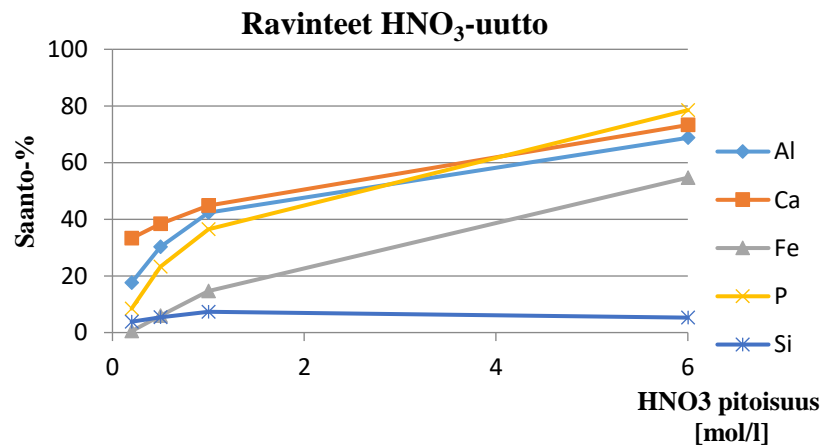
Kuvista 10 ja 11 huomataan, että tarkasteltavien ravinteiden saannot kasvavat happopitoisuuden kasvaessa sekä vetykloridi- että typpihappouutoissa. Tähän tekee poikkeuksen pii, jonka saannot eivät nouse yli 10 % millään hapoilla. Pii on yleensä hyvin vahvasti sitoutuneena ympäristöön ja se liukenee vain vetyfluoridiin, mistä heikko liukeneminenkin kertoo.

Rikkihappouutto kuvaajasta huomataan (kuva 10), että alumiinin, kalsiumin ja fosforin liukoisuus suurenee happokonsentraation suurentuessa 1 M asti. Jossakin kohtaa 1 M ja 6 M välissä alkuaineita ei enää liukene yhtä paljon kuin vähemmän happamissa olosuhteissa ja kuvaajat kääntyvät laskuun, etenkin kalsiumin osalta lasku on hyvin jyrkkä. Rikkihappo saattaa aiheuttaa alkuaineiden saostumista ja kirjallisuudessa on esitetty kalsiumin saostuvan helposti kalkiksi rikkihapon läsnä ollessa, josta kalsiumin huono liukeneminen vahvaan rikkihappoon luultavasti johtuu.¹⁶

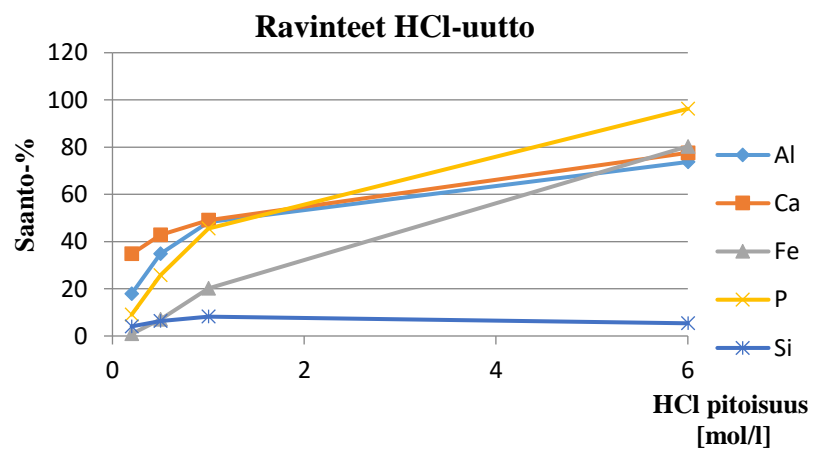
Ravinteiden kohdalla kaikista parhaimmat saannot saadaan tarkasteltavien alkuaineiden kannalta vetykloridihappouutossa, joissa kaikki tarkasteltavat ravinteet, pois lukien pii, saavuttavat yli 70 % saannon ja fosforin osalta päästään lähes 100 % saantoihin. Vetykloridiuuton tiedetään kuitenkin liuottavan myös ei-haluttuja alkuaineita lietteestä kuten raskasmetalleja. Rikkihappouuton avulla fosforin voisi saada erotettua lietteestä kohtuullisen hyvällä saannolla muiden alkuaineiden jäädessä suurimmaksi osaksi lietteeseen.



Kuva 10 Ravinteiden liukoisuus rikkihapon eri konsentraatioilla



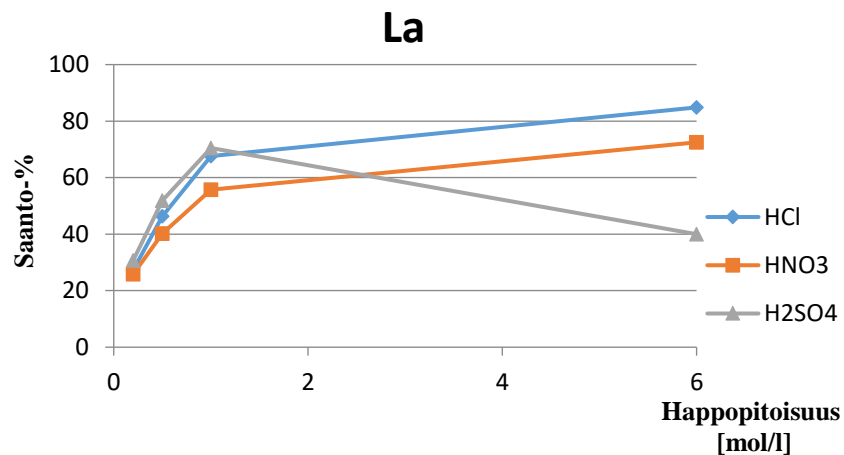
Kuva 11 Ravinteiden liukoisuus typpihapon eri konsentraatioilla



Kuva 12 Ravinteiden liukoisuus vetykloridihapon eri konsentraatioilla

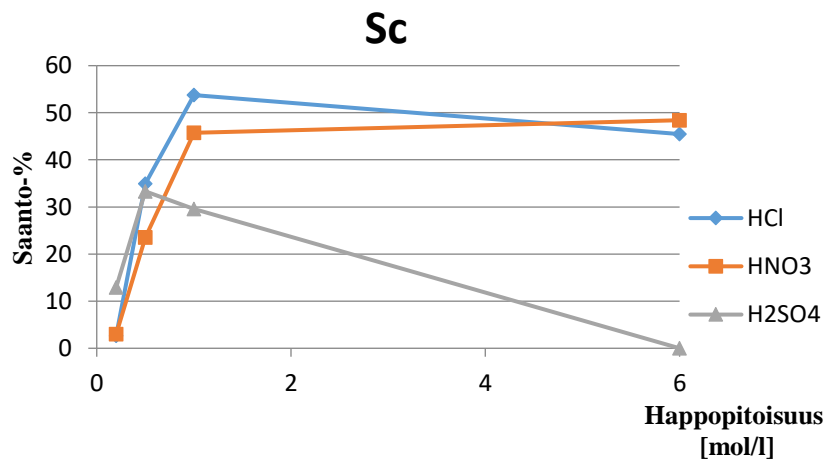
11.6.2 REE happouutot

Kuvassa 13 on esitetty lantaanin liukeneminen käytettyihin uuttoliuoksiin. Harvinaisista maametalleista kaikki skandiumia lukuun ottamatta noudattavat samaa trendiä lantaanin kanssa. Harvinaiset maametallit käyttäytyivät samalla tavalla kuin ravinteetkin: konsentraation kasvaessa vetykloridi- ja typpihappouutoissa myös saannot kasvavat ja rikkihappoa käytettäessä saannot kääntyvät laskuun 1 M ja 6 M välillä.



Kuva 13 Lantaanin liukoisuus happopitoisuuden funktiona

Harvinaisten maametallien saannot ovat hyvin lähellä toisiaan, vain rikkihappouuttojen kohdalla eri alkuaineiden saannot ovat noin 20 % sisällä toisistaan, muilla vielä pienempien rajojen sisällä. Skandiumin (kuva 14) liukeneminen oli heikompaa kuin muiden, saannot jäivät kaikilla hapoilla ja niiden eri konsentraatioilla alle 60 %. Rikkihappouutossa skandiumin saanto romahti nollaan 6 M liuoksella. Parhaimmat REE-saannot saadaan mahdollisimman väkevällä vetykloridi- tai typpihapolla.



Kuva 14 Skandiumin liukoisuus happopitoisuuden funktiona

11.6.3 PGM happouutot

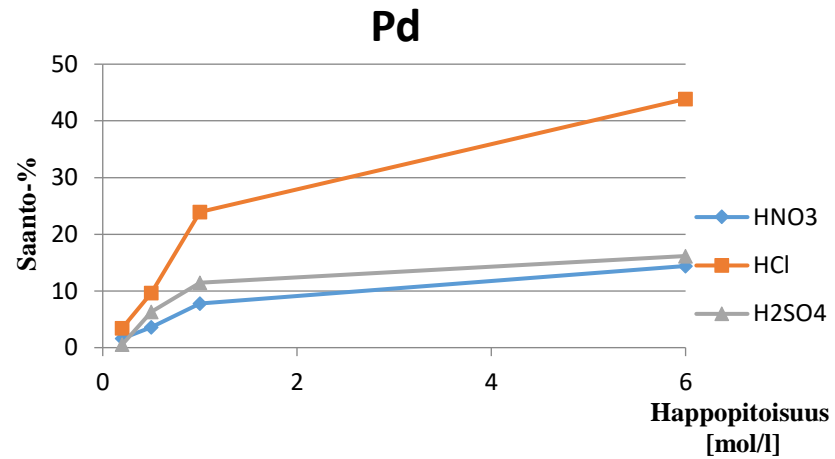
PGM-happouuttojen kuvaajat alkuaineittain on esitetty liitteessä 6 ja palladiumin kuvaaja kuvassa 15. PGM-happouuttotulokset jäävät lähes poikkeuksetta alle toteamisrajan, mutta kahden rinnakkaisnäytteen sekä tuloksista piirrettyjen kuvien perusteella (liite 6) voidaan tuloksia tarkastella talteenoton esikokeina ennen tarkempaa suunnitelmaa talteenoton tutkimisesta.

PGM-happouutoissa yleisesti saannot kasvavat hapon väkevyyden kasvaessa. Jalometallien saannot ovat tyypillisimmillään alle 50 % ja ne ovat pienempiä kuin harvinaisten maametallien saannot. Rutetiumilla on suurimmat saannot kaikilla hapoilla ja niiden kaikilla pitoisuuksilla kuin muilla jalometalleilla. Typpihappouutossa rutetiumin saannot ovat yli 70 % ja vetykloridiuutossa hieman yli 100 %.

Iridiumin ja kullan mittaustuloksista piirretystä kuvista havaitaan selvästi poikkeavat arvot, jotka hankaloittavat liukoisuustrendin hahmottamista (kuvat 16 ja 17). Toistaiseksi vielä vähäisten rinnakkaisten näytteiden vuoksi sekä koska tulokset alittavat toteamisrajan, on vaikea päätellä, kuvastavatko arvot todellista liukoisuutta eri happopitoisuuksissa vai ovatko arvot ulkopuolisia arvoja. Kuvista voidaan kuitenkin päätellä, kun poikkeavat arvot jätetään huomiotta, että iridiumin saannot kasvavat happokonsentraation kasvaessa ja parhaiten liuottavalla 6 molaarisella vetykloridilla saanto on noin 80 %. Rikki- ja typpihapon väkevimmillä hapoilla saannot jäävät hieman alle 40 %:iin.

Kullan saannot ovat parhaimmillaan noin 50 % käytettäessä uuttoliuoksena 1 molaarista rikkihappoliuosta. Myös typpihapolla paras saanto saadaan käyttämällä 1 molaarista happoa. Mielenkiintoista kullan kohdalla on melko korkeat saannot (n. 30%) rikki- ja typpihapon 0,2 molaarisella liuoksella saantojen pudotessa rajusti 0,5 molaarisilla hapoilla. Kullan kohdalla tapahtuu väkevimmässä rikkihappouutossa samanlainen saantojen romahtaminen kuin kalsiumilla. On todennäköistä, että kullan ja rikkihapon välillä tapahtuu reaktio, joka aiheuttaa kullan saostumista.

Koska palladiumpitoisuudet liitteessä olivat melko korkeat, sen talteenotosta ollaan kiinnostuneita. Palladiumin saannot nousivat happopitoisuuden kasvaessa, mutta kuten muidenkin jalometallien, eivät saannot olleet kovin korkeat millään tutkituista hapoista (kuva 15). Parhaimmat saannot saavutettiin tutkituista hapoista väkevimmällä vetykloridihapolla, jolloin saanto oli noin 45 %. Typpi- ja rikkihapolla parhaimmat saannot olivat vain 15 % väkevimmillä happoliuksilla.



Kuva 15 Palladiumin liukoisuus happopitoisuuden funktiona

Palladiumin talteenottoa voisi yrittää tehdä vetykloridilla liuoksesta, josta olisi jo liuotettu ravinteita rikkihapolla (kuva 15). Vetykloridiin liukenisi tällöin mittaustulosten mukaan harvinaisia maametalleja sekä jalometalleja pienissä pitoisuuksissa. Jalometallien talteenotto vaatii kuitenkin vielä lisätutkimuksia ja mahdollisesti muiden uuttoliuosten testaamista parempien saantojen saavuttamiseksi.

12 Yhteenveto

Yhdyskuntajätevesilietettä voi pitää hyvänä alkuaineiden sekundäärilähteenä, sillä se sisältää runsaasti hyödynnettävissä pitoisuuksissa olevia alkuaineita. Yleisimpiä tutkimuksen kohteena olleita talteenottomenetelmiä ovat olleet märkäkemiallinen ja termokemiallinen tekniikka ja etenkin fosforin talteenottoon on panostettu tutkimuksissa.

Kokeellisessa osassa kehitettiin mädätetyn jätevesilietteen ravinne-, REE- ja PGM-mittauksiin soveltuvat luotettavat mittausmenetelmät hopea-analyysiä lukuun ottamatta käyttämällä ICP-OES ja ICP-MS -laitteistoja. Ravinneanalyysit sekä skandiumin ja yttriumin analysointimenetelmät kehitettiin ICP-OES:lle ja muiden harvinaisten maametallien ja jalometallien analysointi ICP-MS:lle.

Ravinnemittauksen optimoinnissa käytettiin sertifioitua referenssimateriaalia. REE- ja PGM-mittauksissa käytettiin itse valmistettuja synteettisiä näytteitä saantojen ja taustan vaikutuksen selvittämisessä sekä toteamis- ja määrittämissä. Lisäksi REE- ja PGM-mittausmenetelmien tulosten luotettavuutta arvioitiin näytteisiin tehdyillä eri pitoisilla standardinlisäyksillä.

Tutkimuksessa saatiin selvitettyä Nenäinniemen mädätetyn yhdyskuntajätevesilietteen alkuainepitoisuudet sekä valittua talteenottoa varten kannattavat alkuaineet saatujen tulosten perusteella. Lisäksi tutkimuksessa tehtyjen happohajotuskokeiden tuloksia voidaan pitää talteenoton esikokeina, joiden pohjalta talteenottoa voidaan alkaa kehittää ja näin ollen tutkimukselle asetetut tavoitteet saavutettiin.

Hopean analysointiin ei työn puitteissa saatu kehitettyä luotettavaa mittausmenetelmää ICP-OES:llä eikä ICP-MS:llä hopeakontaminaatioiden sekä hopean valoherkyyden ja herkän saostumisen vuoksi. Tämän mittauksen kehittäminen jätetään seuraavalle tekijälle.

Kirjallisuusviitteet

1. K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, Recycling of rare earths: a critical review, *J. Cleaner Prod.*, **2013**, *51*, 1-22.
2. Z. Chen, Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry, *J. Rare Earths*, **2011**, *29*(1), 1-6.
3. S. Massari ja M. Ruberti, Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies, *Resour. Policy*, **2013**, *38*, 36-43.
4. J. Laitinen, K. Alhola, K. Manninen, J. Säylä, *Puhdistamolietteen ja biojätteen käsittely ravinteita kierrättäen*, Suomen ympäristökeskus SYKE, 2014, 79 s.
5. C. J. Dawson ja J. Hilton, Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus, *Food Policy*, **2011**, *36*, 14-22.
6. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), *World fertilizer trends and outlook to 2018*, Rooma, 2015, 53 s.
7. Arla Suomi, Maidontuotannon laatuohjelma <https://www.arla.fi/globalassets/arla-fi-new-content/tietoa-meista/arla-suomessa/arla-suomi-laatuohjelma-01-2017.pdf> (25.5.17).
8. Viljaklusterin yritysten näkemyksiä kierrätysravinteiden käytöstä <http://kasvuahameessa.fi/wp-content/uploads/2016/10/Fazer-Mylly.pdf> (25.5.17).
9. H. Xu, P. He, W. Gu, G. Wang, L. Shao, Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash, *J. Environ. Sci.*, **2012**, *24*(8), 1533-1538.
10. B. K. Biswas, K. Inoue, H. Harada, K. Ohto, H. Kawakita, Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel, *J. Environ. Sci.*, **2009**, *21*, 1753-1760.
11. S. Donatello, D. Tong, C. R. Cheeseman, Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA), *Waste Manage.*, **2010**, *30*, 1634-1642.
12. M. Cyr, M. Coutand, P. Clastres, Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials, *Cem. Concr. Res.*, **2007**, *37*, 1278-1289.
13. M. Franz, Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA), *Waste Manage.*, **2008**, *28*, 1809-1818.
14. E. Levlin ja B. Hultman, *Phosphorous recovery from sewage sludge - ideas for further studies to improve leaching*, 2004, Report 12, 5-6.
15. Z. Wzorek, M. Jodko, K. Gorazda, T. Rzepecki, Extraction of phosphorus compounds from ashes from thermal processing of sewage sludge, *J. Loss Prev. Process Ind.*, **2006**, *19*, 39-50.
16. L. M. Ottosen, G. M. Kirkelund, P. E. Jensen, Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum, *Chemosphere*, **2013**, *91*, 963-969.
17. P. Cornel ja C. Schaum, Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs, *Water Sci. Technol.*, **2009**, *59*(6), 1069-1076.
18. M. Takahashi, S. Kato, H. Shima, E. Sarai, T. Ichioka, S. Hatyakawa, H. Miyajiri, Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge, *Chemosphere*, **2001**, *44*, 23-29.
19. S. Petzet, B. Peplinski, P. Cornel, On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both, *Water Res.*, **2012**, *46*, 3769-3780.
20. C. Adam, B. Peplinski, M. Michaelis, G. Kley, F.-G. Simon, Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery, *Waste Manage.*, **2009**, *29*, 1122-1128.
21. X.-L. Huang ja M. Schenker, Water-Soluble and Solid-State Speciation of Phosphorus in Stabilized Sewage Sludge, *J. Environ. Qual.*, **2004**, *33*(5), 1895-1903.
22. E. Karttunen, *Vesihuolto:2*, Suomen rakennusinsinöörien liitto, Helsinki, 2004.
23. N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn, A.T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations 2005*, International Union of Pure and Applied Chemistry, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2005, s.51.

24. M. Humphries, Rare Earth Elements: *The Global Supply Chain*, 2012, Congressional Research Service.
25. C. K. Gupta ja N. Krishnamurthy, *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, 2005.
26. C. E. Housecroft ja A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Pearson, 4. painos, 2012.
27. T. G. Goonan, Rare Earth Elements: End use and recyclability, Scientific Investigations Report 2011-5094, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2011.
28. P. L. Verplanck, E. T. Furlong, J. L. Gray, P. J. Phillips, R. E. Wolf, K. Esposito, Evaluating the Behavior of Gadolinium and Other Rare Earth Elements through Large Metropolitan Sewage Treatment Plants, *J. Environ. Sci.*, **2010**, *44*, 3876-3882.
29. D.T. Blagoeva, P. Aves dias, A. Marmier, C.C. Pavel, *Assessment of potential bottlenecks along the materials supply chain for the future deployment of low-carbon energy and transport technologies in the EU*, JRC Science for policy report, 2016.
30. A. Kawasaki, R. Kimura, S. Arai, Rare Earth Elements and Other Trace Elements in Wastewater Treatment Sludge, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **1998**, *44*(3), 433-441.
31. L. Gao, N. Kano, Y. Sato, C. Li, S. Zhang, Behavior and Distribution of Heavy Metals Including Rare Earth Elements, Thorium, and Uranium in Sludge from Industry Water Treatment Plant and Recovery Method of Metals by Biosurfactants Application, *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2012**, doi:10.1155/2012/173819.
32. A. Kawasaki, R. Kimura, S. Arai, Fractionation of Trace Elements in Wastewater Treatment Sludges, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **2000**, *31*(11-14), 2413-2423.
33. F.S. Zhang, S. Yamasaki, K. Kimura, Rare earth element content in various waste ashes and the potential risk to Japanese soils, *Environ. Int.*, **2001**, *27*, 393-398.
34. L. J. Cabri, The distribution of trace precious metals in minerals and mineral products, *Mineral. Mag.*, **1992**, *56*, 289-308.
35. C. R. M. Rao ja G. S. Reddi, Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **2000**, *19*(9), 565-586.
36. G. S. Reddi ja C. R. M. Rao, Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials, *Analyst*, **1999**, *124*, 1531-1540.
37. Q. Jiang, S. Zhang, M. Zhao, Size-dependent melting point of noble metals, *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, *82*, 225-227.
38. Taughtco, <https://www.thoughtco.com/g00/introduction-to-noble-metals-608444?i10c.referrer=https%3A%2F%2Fwww.google.fi%2F> (21.6.17)
39. P.M.H. Petter, H.M. Veit, A.M. Bernardes, Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones, *Waste Manage.*, **2014**, *34*(2), 475-482.
40. J. Nölte, *ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide*, Wiley VCH, Weinheim, Saksa, 2003.
41. R.Thomas, *Practical Guide to ICP-MS*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 2004.
42. The Spectroscopy Net
http://www.thespectroscopynet.eu/?Spectrometers:Monochromator:Cerny_Turner_Design (29.5.17).
43. C. B. Boss ja K. J. Fredeen, Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, PerkinElmer, 2004, https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/GDE_Concepts-of-ICP-OES-Booklet.pdf (29.5.17).
44. M.-L. Riekkola ja T. Hyötyläinen, *Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat*, Helsingin yliopisto, Analyttisen kemian laboratorio, Helsinki, 2000.
45. Perkin Elmer, Multicomponent Spectral Fitting, Technical Note, ICP-Optical Emission, https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/TCH_OptimaMSF.pdf (8.6.17).
46. Inorganic Ventures <https://www.inorganicventures.com/icp-ms-measurement> (23.5.17).
47. T. Ehder, *Kemian metrologian opas*, Metrologian neuvottelukunta, Kemian ja mikrobiologian jaosto, Kemian työryhmä, Helsinki, 2005.
48. The Selection and Use of Reference Materials: A Basic Guide for Laboratories and Accreditation Bodies, EURACHEM Guide EEE/RM/062rev3.

49. A-M. Suortti, R. Saares, R. Niemi, J. J. Marjanen, *Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin*, Suomen ympäristökeskus, Helsinki, 1996.
50. J. N. Miller ja J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6. Painos, Pearson, Englanti, 2010.
51. JS-Puhdistamo, <http://www.js-puhdistamo.fi/puhdistamot/nenainniemen-puhdistamo> (18.4.2017)
52. British Geological Survey, Platinum Mineral Profile, 2009, <https://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/mineralProfiles.html> (31.5.2017)
53. quandl.com (13.6.17)
54. <https://www.alibaba.com/showroom/calcium-carbonate-price-per-kg.html> (13.6.17)
55. <https://www.alibaba.com/showroom/silicon-dioxide-price.html> (13.6.17)
56. metalprice.com (13.6.17)
57. <http://goldprice.org> (13.6.17)

Synt1-näytteen ICP-OES tulokset aallonpituuksittain

Alkuaine ja aallonpituus (nm)	C _(mitattu) (mg/l)	C _(lisätty) (mg/l)	Saanto (%)	Taustan vaikutus tulokseen (%)	Mahdollinen häiriö
Sc 361,383	<LOD	0,005			
Sc 424,683	0,033	0,005	>>100 ^(b)	0,0	Ce
Y 324,227	0,017	0,005	>>100 ^(b)	64,7	
Y 360,073*	0,005	0,005	100	0,0	
Y 371,029	0,009	0,005	>>100 ^(b)	0,0	
La 379,478	0,64	0,505	>100 ^(a)	18,4	P, Ce, Fe
La 407,735	0,616	0,505	>100 ^(a)	4,2	
La 408,672	0,448	0,505	89	0,0	
Ce 413,380*	6,189	6,05	102	4,4	
Ce 413,764*	5,496	6,05	91	0,6	
Ce 418,660*	5,75	6,05	95	0,6	
Pr 390,844	1,013	0,005	>>100 ^(b)	0,0	
Pr 414,311	<LOD	0,005			Fe
Pr 422,293	<LOD	0,005			
Nd 401,225	0,286	0,205	>100 ^(a)	0,0	
Nd 406,109	0,246	0,205	>100 ^(a)	32,9	
Nd 430,358	0,087	0,205	42	0,0	
Sm 359,260	0,041	0,005	>>100 ^(b)	63,4	Fe
Sm 388,529	<LOD	0,005			
Sm 442,434	<LOD	0,005			
Eu 381,967	0,021	0,005	>>100 ^(b)	76,2	
Eu 412,970	<LOD	0,005			
Gd 335,047	<LOD	0,005			
Gd 336,223	<LOD	0,005			
Gd 342,247	0,265	0,005	>>100 ^(b)	90,2	Fe
Tb 350,917	<LOD	0,005			
Tb 384,873	0,169	0,005	>>100 ^(b)	0,0	
Dy 353,170	<LOD	0,005			
Dy 394,468	<LOD	0,005			
Ho 339,898	0,021	0,005	>>100 ^(b)	33,3	
Ho 345,600	<LOD	0,005			
Er 337,271	0,021	0,005	>>100 ^(b)	81,0	
Er 339,200	<LOD	0,005			
Er 349,910	<LOD	0,005			
Tm 313,126	<LOD	0,005			
Tm 346,220	0,017	0,005	>>100 ^(b)	64,7	
Yb 328,937	0,028	0,005	>>100 ^(b)	82,1	
Yb 369,419	0,019	0,005	>>100 ^(b)	78,9	
Lu 261,542	0,045	0,005	>>100 ^(b)	88,9	
Lu 291,139	<LOD	0,005			

^(a) 120-140 % ^(b) > 140 %

*Aallonpituus, jonka saanto on 100 ± 10% ja taustan vaikutus on pieni

Synt1-näytteen ICP-MS tulokset massaluvuittain

Alkuaine ja massa	C (mitattu) (µg/l)	C(lisätty) (µg/l)	Saanto (%)	Taustan vaikutus tulokseen (%)	Mahdollinen häiriö
Sc 45	0,041 ^(c)	0,005	>>100 ^(b)	0,6	BO ₂ , CaH, SiO, CO ₂ , AlO, Zr ⁺⁺
Y 89	0,006	0,005	118	0,0	
La 139*	0,485	0,505	96	0,0	
Ce 140*	6,043	6,005	101	0,0	
Pr 141*	0,005	0,005	106	0,0	
Ce 142*	5,930	6,005	99	0,0	Nd
Nd 144*	0,201	0,205	98	0,0	Sm
Nd 146*	0,208	0,205	101	0,0	BaO
Sm 149*	0,005	0,005	106	0,0	
Eu 151*	0,005	0,005	104	0,0	BaO
Sm 152	0,006	0,005	112	0,0	Gd, CeO, BaO
Eu 153*	0,005	0,005	104	0,0	BaO
Gd 156	0,320	0,005	>>100 ^(b)	0,0	
Gd 157	0,017	0,005	>>100 ^(b)	0,0	LaO, CeO, PrO
Tb 159	0,006	0,005	114	0,0	NdO, PrO
Gd 160	0,007	0,005	>>100 ^(b)	0,0	Dy, NdO, CeO, SmO
Dy 162	0,007	0,005	>100 ^(a)	0,0	Er, NdO
Dy 163*	0,005	0,005	104	0,0	SmO, NdO
Dy 164	0,006	0,005	110	0,0	Er, NdO, SmO
Ho 165*	0,005	0,005	104	0,0	SmO
Er 166	0,006	0,005	110	0,0	SmO, NdO
Er 167*	0,005	0,005	104	0,0	EuO, SmO
Tm 169*	0,005	0,005	106	0,0	EuO
Yb 172*	0,005	0,005	104	0,0	DyO, SmO, GdO
Yb 174*	0,005	0,005	104	0,0	Hf, GdO, DyO
Lu 175*	0,005	0,005	106	0,0	GdO, TbO

^(a) 120-140 % ^(b) > 140 % ^(c) alittaa LOD

*Massaluku, jonka saanto on 100 ± 10% ja taustan vaikutus on pieni

Nenäinniemi I näytteen REE-standardinlisäystulokset lisäyksistä 1 ja 2

Alkuaine ja massa	Mitattu lisäys 3 (µg/l)	Todellinen lisäys3 (µg/l)	Saanto (%)	Mitattu lisäys4 (µg/l)	Todellinen lisäys 4 (µg/l)	Saanto (%)
Sc 45	0,066	0,05	>100 ^(a)	0,053	0,025	>>100 ^(b)
Y 89	0,072	0,05	>>100 ^(b)	0,057	0,025	>>100 ^(b)
La 139*	4,628	5,05	92	2,404	2,525	95
Ce 140*	57,27	60,05	95	31,344	30,025	104
Pr 141	0,078	0,05	>>100 ^(b)	0,062	0,025	>>100 ^(b)
Ce 142	62,015	60,05	103	33,928	30,025	113
Nd 144*	1,939	2,05	95	1,073	1,025	105
Nd 146*	2,09	2,05	102	1,064	1,025	104
Sm 149	0,066	0,05	>100 ^(a)	0,039	0,025	>>100 ^(b)
Eu 151	0,057	0,05	114	0,03	0,025	>100 ^(a)
Sm 152	0,069	0,05	>100 ^(a)	0,043	0,025	>>100 ^(b)
Eu 153	0,059	0,05	118	0,032	0,025	>100 ^(a)
Gd 157	0,161	0,05	>>100 ^(b)	0,094	0,025	>>100 ^(b)
Tb 159	0,063	0,05	>100 ^(a)	0,032	0,025	>100 ^(a)
Gd 160	0,086	0,05	>>100 ^(b)	0,055	0,025	>>100 ^(b)
Dy 162	0,073	0,05	>>100 ^(b)	0,038	0,025	>>100 ^(b)
Dy 163	0,062	0,05	>100 ^(a)	0,032	0,025	>100 ^(a)
Dy 164	0,065	0,05	>100 ^(a)	0,038	0,025	>>100 ^(b)
Ho 165	0,058	0,05	116	0,03	0,025	>100 ^(a)
Er 166	0,066	0,05	>100 ^(a)	0,033	0,025	>100 ^(a)
Er 167	0,058	0,05	116	0,029	0,025	116
Tm 169	0,059	0,05	118	0,03	0,025	>100 ^(a)
Yb 172	0,06	0,05	>100 ^(a)	0,032	0,025	>100 ^(a)
Yb 174	0,058	0,05	116	0,032	0,025	>100 ^(a)
Lu 175	0,058	0,05	116	0,03	0,025	>100 ^(a)

^(a) 120-140 % ^(b) > 140 %

*Massaluku, jonka saanto on 100 ± 10% ja taustan vaikutus on pieni

Nenäinniemi II näytteen REE-standardinlisäystulokset lisäyksistä 1 ja 2

Alkuaine ja massa	Mitattu lisäys 3 (µg/l)	Todellinen lisäys3 (µg/l)	Saanto %	Mitattu lisäys4 (µg/l)	Todellinen lisäys4 (µg/l)	Saanto %
Sc 45	0,09	0,05	>>100 ^(b)	0,059	0,025	>>100 ^(b)
Y 89	0,068	0,05	>100 ^(a)	0,043	0,025	>>100 ^(b)
La 139*	4,662	5,05	92	2,424	2,525	96
Ce 140*	57,313	60,05	95	28,563	30,025	95
Pr 141	0,06	0,05	>100 ^(a)	0,042	0,025	>>100 ^(b)
Ce 142*	60,224	60,05	100	32,051	30,025	107
Nd 144*	1,993	2,05	97	0,975	1,025	95
Nd 146*	2,05	2,05	100	1,011	1,025	99
Sm 149	0,056	0,05	112	0,025	0,025	100
Eu 151	0,057	0,05	114	0,027	0,025	108
Sm 152	0,065	0,05	>100 ^(a)	0,037	0,025	>>100 ^(b)
Eu 153	0,056	0,05	112	0,028	0,025	112
Gd 157	0,15	0,05	>>100 ^(b)	0,077	0,025	>>100 ^(b)
Tb 159	0,061	0,05	>100 ^(a)	0,031	0,025	>100 ^(a)
Gd 160	0,09	0,05	>>100 ^(b)	0,049	0,025	>>100 ^(b)
Dy 162	0,077	0,05	>>100 ^(b)	0,036	0,025	>>100 ^(b)
Dy 163	0,06	0,05	>100 ^(a)	0,032	0,025	>100 ^(a)
Dy 164	0,06	0,05	>100 ^(a)	0,033	0,025	>100 ^(a)
Ho 165	0,058	0,05	116	0,03	0,025	>100 ^(a)
Er 166	0,059	0,05	118	0,031	0,025	>100 ^(a)
Er 167	0,057	0,05	114	0,029	0,025	116
Tm 169	0,058	0,05	116	0,029	0,025	116
Yb 172	0,058	0,05	116	0,028	0,025	112
Yb 174	0,057	0,05	114	0,031	0,025	>100 ^(a)
Lu 175	0,058	0,05	116	0,029	0,025	116

^(a) 120-140 % ^(b) > 140 %

*Massaluku, jonka saanto on 100 ± 10% ja taustan vaikutus on pieni

Synt3- näytteen tulokset aallonpituuksittain esitettynä

Alkuaine ja aallonpituus (nm)	C _(mitattu) (µg/l)	C _(lisätty) (µg/l)	Saanto (%)	Taustan vaikutus tulokseen (%)	Mahdollinen häiriö
Au 267,595	<LOD	0,5			
Au 242,795	<LOD	0,5			
Au 208,209	677	0,5	>>100 ^(b)	73	Si
Hf 277,336	<LOD	0,5			Fe
Hf 232,247	<LOD	0,5			Fe
Hf 264,141	<LOD	0,5			
Ir 224,268	<LOD	0,5			Fe
Ir 208,882	<LOD	0,5			B/Zr
Pd 340,458	109	0,5	>>100 ^(b)	94	Fe/Ce
Pd 324,270	<LOD	0,5			
Pt 265,945	<LOD	0,5			
Pt 214,423	<LOD	0,5			
Pt 299,797	<LOD	0,5			
Rh 343,489	<LOD	0,5			
Rh 233,477	<LOD	0,5			
Ru 240,272	<LOD	0,5			Fe
Ru 349,894	<LOD	0,5			
Sb 206,836	<LOD	0,5			
Sb 217,582	<LOD	0,5			
Sn 189,927	<LOD	0,5			
Sn 283,998	<LOD	0,5			
Te 214,281	<LOD	0,5			
Te 238,578	<LOD	0,5			

^(a) 120-140 % ^(b) > 140 %

Synt4-näytteen tulokset aallonpituuksittain esitettynä

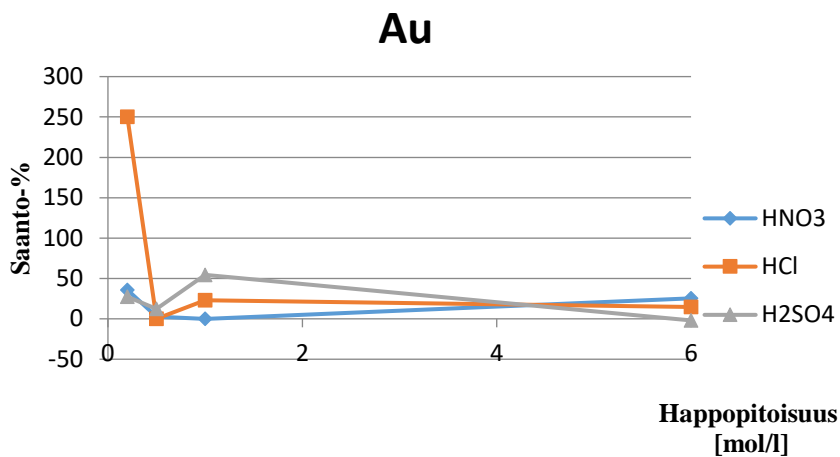
Alkuaine ja aallonpituus (nm)	c _(mitattu) (µg/l)	c _(lisätty) µg/l	Saanto (%)	Taustan vaikutus tulokseen (%)	Mahdollinen häiriö
Au 267,595	<LOD	5			
Au 242,795	<LOD	5			
Au 208,209	700	5	>>100 ^(b)	70	Si
Hf 277,336	<LOD	5			Fe
Hf 232,247	<LOD	5			Fe
Hf 264,141	<LOD	5			
Ir 224,268	<LOD	5			Fe
Ir 208,882	<LOD	5			B/Zr
Pd 340,458	<LOD	5			Fe/Ce
Pd 324,270	<LOD	5			
Pt 265,945	<LOD	5			
Pt 214,423	<LOD	5			
Pt 299,797	<LOD	5			
Rh 343,489	<LOD	5			
Rh 233,477	<LOD	5			
Ru 240,272	<LOD	5			Fe
Ru 349,894	<LOD	5			
Sb 206,836	<LOD	5			
Sb 217,582	<LOD	5			
Sn 189,927	<LOD	5			
Sn 283,998	<LOD	5			
Te 214,281	<LOD	5			
Te 238,578	<LOD	5			

^(a) 120-140 % ^(b) > 140 %

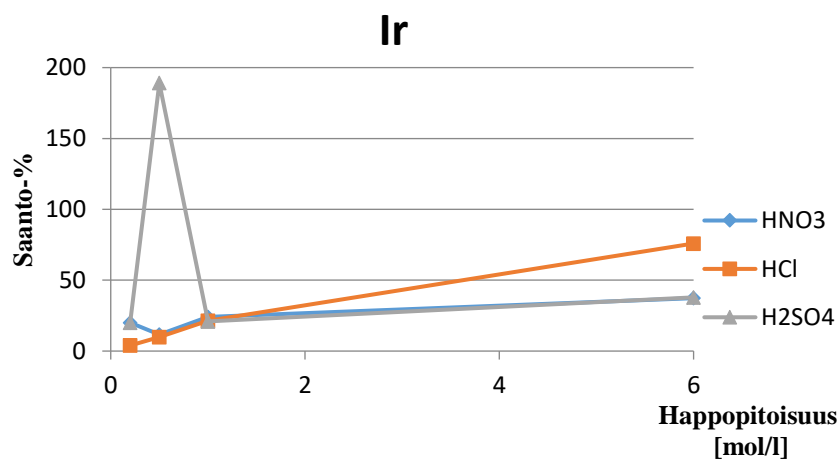
Synt3-näytteen PGM-tulokset massaluvuittain

Alkuaine ja massa	C _(mitattu) (µg/l)	C _(lisätty) (µg/l)	Saanto (%)	Taustan vaikutus tulokseen (%)	Mahdollinen häiriö
Ru 99	0,85	0,5	>>100 ^(b)	0,3	Mo, SrO
Ru 101	0,75	0,5	>>100 ^(b)	0,3	
Ru 102	0,7	0,5	>100 ^(a)	0,3	Pd, SrO
Rh 103	0,6	0,5	>100 ^(a)	0,2	SrO
Pd 104	1,1	0,5	>>100 ^(b)	0,2	Ru, SrO
Ru 104	0,8	0,5	>>100 ^(b)	0,3	Pd, SrO
Pd 105	0,85	0,5	>>100 ^(b)	0,4	SrO, YO
Pd 108	1,8	0,5	>>100 ^(b)	0,4	Cd, ZrO, MoO
Ir 191	0,55	0,5	110	0,0	LuO, YbO
Ir 193	0,55	0,5	110	0,0	HfO, LuO
Pt 194	0,65	0,5	>100 ^(a)	0,2	HfO, YbO
Pt 195	0,65	0,5	>100 ^(a)	0,0	HfO
Pt 196	0,65	0,5	>100 ^(a)	0,2	Hg, HfO, WO, TaO
Au 197	0,6	0,5	>100 ^(a)	0,0	TaO, HfO
Pt 198	0,9	0,5	>>100 ^(b)	0,4	Hg, TaO, WO, HfO

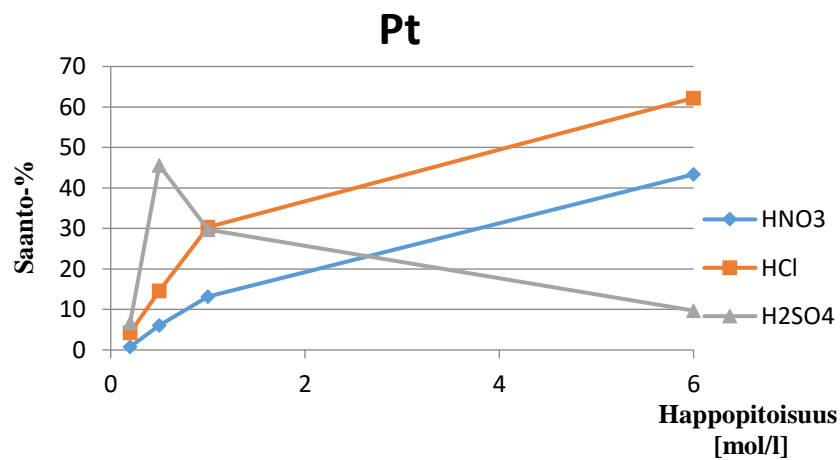
^(a) 120-140 % ^(b) > 140 %



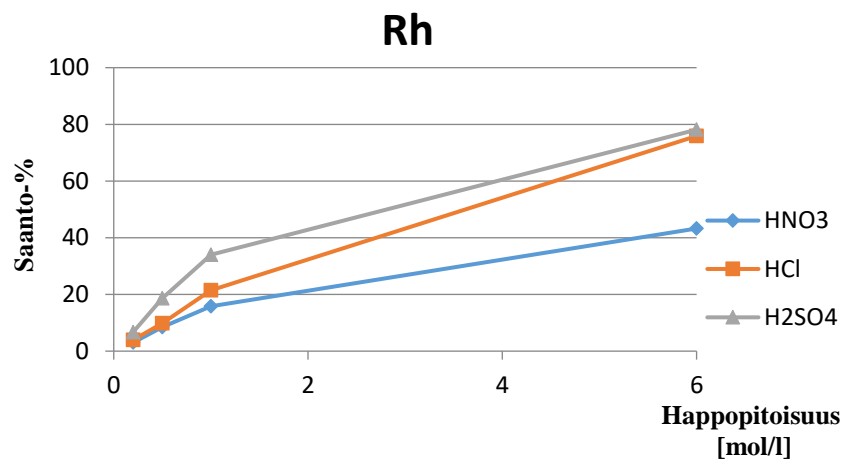
Kuva 16 Kullan liukoisuus happopitoisuuden funktiona



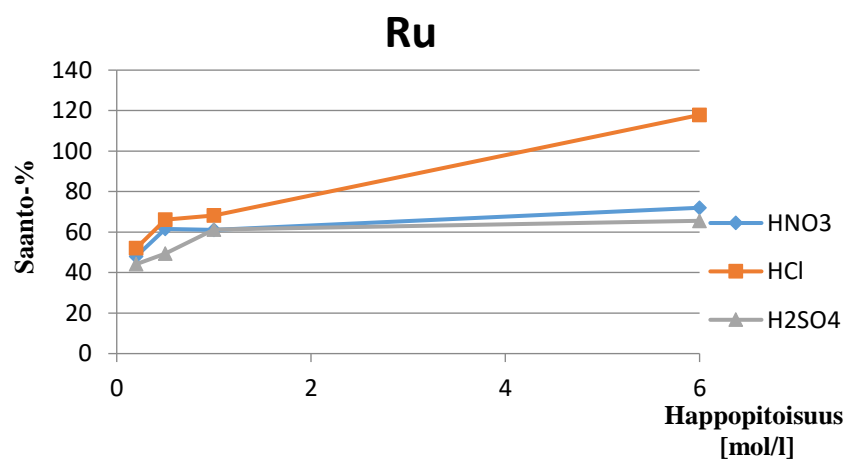
Kuva 17 Iridiumin liukoisuus happopitoisuuden funktiona



Kuva 18 Platinan liukoisuus happopitoisuuden funktiona



Kuva 19 Rhodiumin liukoisuus happopitoisuuden funktiona



Kuva 20 Rutetiumin liukoisuus happopitoisuuden funktiona