

**Kloridin määrittäminen teollisuuslaitoksen
raaka-ainenäytteistä**

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

14.03.2021

Salla Heinonen

Tiivistelmä

Tämän Pro gradu -tutkielman tarkoitus on tutkia kloridin eri määritysmenetelmiä teollisuuslaitoksen raaka-ainenäytteistä. Tutkielma on tehty yhteistyössä Boliden Harjavallan analyttisen laboratorion kanssa ja tutkimuksen tuloksena oli tarkoitus löytää laboratoriolle suorituskyvyltään paras kloridimääritysmenetelmä, keskittyen erityisesti pieniin kloridipitoisuuksiin. Tutkimuksessa selvitettiin samalla myös fluoridin määritystä ja siihen sopivinta menetelmää. Lopputuloksena todettiin laboratorion voivan kasvattaa määritysmenetelmiensä luotettavuutta ja tehokkuutta pienien kloridipitoisuuksien määrittämisessä polttoionikromatografialaitteistolla (C-IC). Parempia ja luotettavimpia tuloksia saatiin mittaamalla laboratorion näytteitä C-IC-laitteistolla, jota laboratorio suunnittelee seuraavaksi laiteinvestoinniksi.

Esipuhe

Tämä opinnäytetyö on tehty yhteistyössä Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen ja Boliden Harjavalta Oy:n analyttisen laboratorion kanssa. Pro gradu-tutkielman teko aloitettiin syyskuussa 2020 ja tutkielma valmistui maaliskuussa 2021. Tutkielman kokeellista ja kirjallista osaa tehtiin rinnakkain syys-tammikuussa ja työ viimeisteltiin helmi-maaliskuun aikana.

Tutkielman tiedonhakulähteinä on käytetty pääasiallisesti alan kirjallisuutta ja eri tieteellisiä tietokantoja, kuten Google Scholar ja Web Of Science. Lisäksi tiedonhaussa on käytetty Boliden Harjavallan laboratorion omia menetelmäohjeita ja tietokantoja. Tiedonhaussa hakusanoina on käytetty esimerkiksi ”chloride determination from geological samples”, ”determination of halogens” ja ”chloride determination from ore samples”.

Esitän kiitokset ohjaajilleni Rose Matilaiselle ja Miia Anttilalle palautteista, tuesta ja ohjauksesta työni aikana sekä mahdollisuudesta tehdä opinnäytetyö yhteistyössä yrityksen kanssa. Lisäksi kiitän Boliden Harjavallan analyttisen laboratorion laborantteja, joiden kanssa työskentely niin kesätöissä kuin opinnäytetyön aikana on ollut minulle arvokasta ja opettanut minulle paljon käytännön laboratoriotyöskentelystä.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	i
Esipuhe.....	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet.....	vi
KIRJALLINEN OSA	
1 Johdanto	1
2 Halogeenit ja niiden käyttö teollisuudessa	2
2.1 Kloori ja fluori rikastenäytteissä.....	3
3 Näytteenotto ja -valmistus	5
4 Nykyiset käytössä olevat kloridin määrittymenetelmät.....	8
4.1 Pyrohydrolyysi.....	9
4.1.1 Pyrohydrolyysi laboratoriossa	10
4.1.2 Pyrohydrolyysilaitteisto.....	12
4.1.3 Geologisten näytteiden hajotustekniikat	12
4.2 Titraus	14
4.2.1 Näytteen vaatimukset.....	16
4.2.2 Titrauslaitteisto.....	17
4.2.3 Potentiaalimuutostitraus laboratoriossa.....	19
4.2.4 Titrausparametrit ja yleisimmät virhelähteet	20
4.2.5 Muita halogeenien määrittymenetelmiä	22
4.3 Röntgensädefluoresenssi	24
4.3.1 Toimintaperiaate	25
4.3.2 XRF-laitteisto	27
4.3.3 Mittaus XRF-laitteistolla	30
4.3.3.1 Kalibrointi ja matriisin vaikutus	33
4.3.4 Lisäysmenetelmä	35

4.3.5 XRF halogeenien määrittämisessä.....	35
5 Nestekromatografia	36
5.1 Toimintaperiaate ja laitteisto	37
5.2 Ionikromatografia	39
5.2.1 Ioninvaihtokromatografia (HPIC)	40
5.3 IC-tekniikka halogeenien määrittämisessä	43
6 Referenssimateriaalit.....	44
6.1 Referenssimateriaalien vaatimukset ja valmistus	44
6.2 Nykyiset käytössä olevat referenssimateriaalit.....	45
7 Menetelmän validointi.....	46
7.1 Mittausvirheet ja mittausepävarmuus	47
KOKEELLINEN OSA	
8 Johdanto	48
9 Työn suoritus.....	51
9.1 Kloridin määrittäminen.....	51
9.2 XRF-lisäysmenetelmä.....	54
9.3 Fluoridin määrittäminen.....	57
9.4 Lisäyshieman valmistus	59
9.4.1 Lisäysmenetelmä vs. titraus.....	61
9.5 Näytehäviöt ja käytössä olevat vertailunäytteet	63
10 Menetelmien vertailu.....	66
10.1 Määrittämissrajat.....	66
10.2 Menetelmien luotettavuus.....	69
10.2.1 Raaka-ainetoimittajien vertailu.....	71
10.3 Nykyisten menetelmien tulokset vs. C-IC.....	72

11 Yhteenveto	73
12 Kirjallisuusluettelo	75
Liitteet	

Käytetyt lyhenteet

BOHA	Boliden Harjavalta
C-IC	<i>Combustion Ion Chromatography</i> , Polttoionikromatografia
CRM	<i>Certificated Reference Material</i> , Sertifioitu referenssimateriaali
ED-XRF	<i>Energy dispersive spectrometer</i> , Energiadispersiivinen spektrometri
EQP	<i>Equivalence point titration</i> , Ekvivalenttipistetitraus
GC	<i>Gas chromatography</i> , Kaasukromatografia
HPIC	<i>High Performance Ion Chromatography</i> , Korkean erotuskyvyn ioninvaihtokromatografia
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> , Korkean erotuskyvyn nestekromatografia
HR-CS-MAAS	<i>High resolution-continuum source-molecular absorption spectrometry</i> , Korkean resoluutiojatkumon lähdemolekulaarinen absorptiospektrometri
IC	<i>Ion Chromatography</i> , Ionikromatografia
INAA	<i>Instrumental neutron activation analysis</i> , Instrumentaalinen neutroniaktiivointianalyysi
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma-mass spectrometry</i> , Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical-emission spectrometry</i> , Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometri

ISE	<i>Ion selective electrode</i> , Ioniselektiivinen elektrodi
IUPAC	<i>The International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , Kansainvälinen teoreettisen ja sovelletun kemian liitto
LIBS	<i>Laser induced breakdown spectroscopy</i> , Laserindusoitu hajotusspektroskopia
MIC	<i>Microwave induced combustion</i> , Mikroaaltoindusoitu poltto
MW-AD	<i>Microwave-assisted acid digestion</i> , Mikroaaltoavusteinen happohajotus
RM	<i>Reference material</i> , Referenssimateriaali
RNAA	<i>Radiochemical neutron activation analysis</i> , Radiokemiallinen neutroniaktivointianalyysi
T-XRF	<i>Total reflection X-ray fluorescence spectrometry</i> , Kokonaisheijastusröntgensädefluoresenssi
WD-XRF	<i>Wavelength dispersive spectrometer</i> , Aallonpituusdispersiivinen spektrometri
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i> , Röntgensädefluoresenssi

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

Halogeenien tutkimuksen kasvaessa markkinoilla on kysyntää luotettaville ja tehokkaille, käyttökustannuksiltaan alhaisille ja suuria näytemääriä mittaaville halogeenien määritysmenetelmille.¹ Raaka-ainetoimittajien kasvava kysyntä tuotteidensa halogeenipitoisuuksista vaatii kaupallista laboratoriota tehostamaan menetelmiään näiden analysoimisessa.

Pro gradu -tutkielman tarkoitus on tutkia Boliden Harjavallan (BOHA) analyttisen laboratorion nykyisessä käytössä olevia kloridin määritysmenetelmiä ja luotettavuutta ja verrata niitä polttoionikromatografialla määritettyihin tuloksiin. Työn tarkoituksena on selvittää toistettavuudeltaan ja tuloksiltaan tehokkain menetelmä kloridin määrittämiseen ja näin parantaa kaupallisen laboratorion suorituskykyä. Tutkielman kirjallisessa osassa käydään läpi analyttisessä laboratoriossa nykyisin käytössä olevat menetelmät kloridin määrittämiseksi, ionikromatografian teoriaa sekä analyttiseen menetelmän validointiin ja mittauksiin kuuluvat parametrit. Kirjallisessa osassa tutkitaan myös sertifioituja referenssimateriaaleja (CRM) ja niiden merkitystä tulosten arvioimisessa.

Tutkielman kokeellisessa osiossa suoritetaan laboratoriossa kloridipitoisuuksien määrittämistä kuudesta eri rikastenäytteestä nykyisillä käytössä olevilla menetelmillä ja määritetään menetelmille määritysrajat ja mittausepävarmuudet ja arvioidaan virhelähteitä. Kokeellisessa osiossa testataan laboratorion omilla rikastenäytteillä polttoionikromatografiatekniikkaa ja arvioidaan menetelmän sopivuutta laboratorion tarpeisiin. Työn tarkoituksena on löytää pätevin kloridinmääritysmenetelmä laboratorion tarpeisiin.

2 Halogeenit ja niiden käyttö teollisuudessa

Jaksollisen järjestelmän ryhmän 17. alkuaineita kutsutaan halogeeneiksi. Halogeenit ovat epämetalleja, jotka muodostavat dihalogeenejä. Halogeeneihin kuuluvat fluori, kloori, bromi, jodi ja astatiini. Fluori ja kloori ovat myrkyllisiä kaasuja ja fluori luetaan yhdeksi reaktiivisimmista epämetallialkuaineista. Fluori on halogeeneista hapettavin ja hapetuskyky laskee kuljettaessa ryhmässä alaspäin.²

Halogeenit ovat erittäin reaktiivisia ja ne esiintyvätkin luonnossa yhdisteinä. Halogeenit muodostavat vetyhalideja, joista fluori muodostaa vetyfluoridin ja kloori vetykloridin. Näistä vetyfluoridi on nestemäinen heikko happo, joka on yksi syövyttävimmistä ja myrkyllisimmistä hapoista. Vetyfluoridi pystyy helposti syövyttämään lasia, metalleja, betonia ja orgaanista ainesta. Kloridin vetyhalidi, vetykloridi, esiintyy kaasuna.²

Kloori on väriltään vihreän kellertävä kaasu, joka liukenee hyvin veteen. Tästä syystä klooria on runsaasti valtamerissä ja muissa suolavesissä. Luonnossa klooria tavataan usein natriumkloridina, jota on esimerkiksi vuorisuola. Klooria ja sen yhdisteitä käytetään teollisuudessa muun muassa klooratuissa hiilivedyissä ja vahvasti hapettavissa tuotteissa, kuten valkaisu- ja desinfiointiaineissa. Fluori on kelmeän keltainen kaasu, joka reagoi useimpien epäorgaanisten ja orgaanisten molekyylien ja jalokaasujen, kuten xenon, krypton ja radon, kanssa. Fluoria on vaikea käsitellä sen reaktiivisuuden vuoksi ja siksi sitä varastoidaan teräksessä tai nikkelikupariseoksessa, jotka muodostavat fluorin kanssa passivoivan metallifluoripinnoitteen. Fluorin kanssa vuorovaikutuksessa olevat komponentit voidaan suojata fluorin vaikutuksilta pinnoittamalla ne fluoropolymeereillä. Fluori esiintyy luonnossa useimmiten fluoriittina (CaF_2), jolla on alhainen liukoisuus ja siksi sitä löydetään runsaasti sedimenttikertymistä. Fluoria ja fluoriyhdisteitä käytetään teollisuudessa pesuaineissa ja hammastahnoissa. Fluorivetyhappoa käytetään lasin syövytyksessä.²

2.1 Kloori ja fluori rikastenäytteissä

Viime aikoina tutkimus ja kiinnostus maaperän halogeenipitoisuuksia kohtaan on kasvanut. Halogeenit ovat merkittävä osa-alue geokemian tutkimuksissa ja maaperän halogeenipitoisuuden tutkiminen tarjoaakin arvokasta tietoa ympäristötutkimuksiin sekä tietoa maaperän geokemiallisista ominaisuuksista. Halogeenit esiintyvät orgaanisissa ja epäorgaanisissa yhdisteissä ja niillä on tärkeää rooli luonnon biogeokemiallisessa kiertokulussa. Pitoisuudesta ja matriisista riippuen halogeenit voivat olla joko elintärkeitä tai tappavia. Klooria ja fluoria alkuaineina hyödynnetään indikaattorialkuaineina erityyppisissä mineraalikertymissä. Maaperätyypistä riippuen klooria esiintyy noin 100-1000 mg/kg ja fluoria noin 300-1200 mg/kg. Klooria havaitaan pääosin natriumkloridina tai ionimuodossa. Yleisemmin kloori esiintyy luonnossa pohjamaan suolakertyminä. Maaperän fluoripitoisuus on pääosin peräisin fosfaattisista kivistä.^{1,3,4}

Mineralisaatioksi kutsutaan kallio- tai maaperässä olevaa luonnollista metallien rikastumaa. Rikastuma voi sisältää yhden tai useamman alkuaineen. Jos rikastuma sisältää metalleja tai muita hyötyalkuaineita taloudellisesti kannattavin määrin, kutsutaan rikastumaa malmiutumaksi tai malmi aiheeksi.⁵

Metallit ja muut hyödylliset alkuaineet irrotetaan mineraaleista ja jalostetaan esimerkiksi metalliteollisuuden raaka-aineiksi erilaisilla rikastusprosesseilla.⁵ Koska rikaste on metallituotteiden raaka-aine, on tärkeää tietää, mitä alkuaineita rikaste sisältää ja missä pitoisuuksissa. Rikastekoostumuksella on vaikutusta varsinaiseen lopputuotteeseen sekä rikastusprosessin kulkuun.

Metallituotteiden korroosio on merkittävä ongelma tuotteiden laadussa ja aiheuttaa ongelmia öljyn ja kaasun jakelussa (metalliputket). Korroosiota pyritään estämään pinnoittamalla metallituotteita korroosiota estävillä päällysteillä, esimerkiksi erilaisilla oksidipäällysteillä. Korroosiolta suojaavan peittävän oksidikerroksen liukeneminen on yksi yleisimmistä ja vaarallisimmista

syistä metallirakenteiden rikkoutumiseen. Riskiä kasvattaa se, että kerroksen pettämisen ajankohtaa tai sijaintia ei voida ennustaa etukäteen. Kloridi-ioneilla on havaittu olevan merkittävä rooli korroosion aiheuttajana, sillä ne osallistuvat korroosioreaktioihin ja muodostavat ruostekerroksen ja vaikuttavat ruostekerroksen koostumukseen. Lukuisat tutkimukset osoittavat, että kloridi-ionit paksuntavat ruostekerrosta ja vaikuttavat metallipintojen koostumukseen ja suoja-pinnoitteiden suojaustehoon. Rautametalista tehtyjen putkien korroosio onkin merkittävä ongelma jäteveden-, veden-, öljyn- ja kaasunjakelusysteemeissä. Tutkimukset osoittavat myös kloridi-ionien kyvyn tunkeutua suojaavan päällysteen läpi metalliin. Esimerkiksi vesiliuoksessa olevat kloridi-ionit voivat tuhota metallin suoja-pinnoitteen absorbointiprosessissa, jossa kloridi-ionit kilpailevat vety- ja happi-ionien kanssa synnyttäen korroosiota ja reikiä metalliin. Tutkimuksissa on havaittu kloridi-ionien pitoisuuksien kasvaessa metallin olevan enemmän alttiimpi korroosiolle. Siksi tutkimuksissa on myös etsitty niin sanottua kriittistä kloridi-ioniarvoa, jolloin korroosio olisi vältettävissä. Korroosio aiheuttaa metallissa reikiä, rasituskorroosio aiheuttaa halkeamia ja näin lyhentää metallista valmistetun käyttökohteen elinikää. Erityisesti kuoppakorroosio on yhdistetty liuoksissa oleviin anioneihin ja suurin osa korroosioreaktioista tapahtuu neutraaleissa tai happamissa liuoksissa, jotka sisältävät klooria tai kloridi-ioneita.⁶⁻⁸

Fluoria esiintyy runsaasti mineraaleissa, esimerkiksi fluoriittina, fluorisälpänä ja fluoriapatiittina. Emäkallio on pääsääntöinen alkulähde epäorgaaniselle fluoridille. Fluoridi-pitoisuus riippuu maaperän mineraalikoostumuksesta. Fluoriittia käytetään juoksevana aineena teräsvalmistuksessa ja lisäksi alumiinin tuotannon välivaiheessa, uraani-isotooppien rikastuksessa sekä puolijohde-materiaalina. Mineraalien lisäksi fluoria esiintyy maaperässä ja vesistöissä mineraalien liukenemisestä ja rapautumisesta aiheutuen. Malmin rikastuksessa fluori on usein epäpuhtaus ja voi aiheuttaa prosessin edetessä ei-toivottuja kemiallisia reaktioita.

Hydrometallurgisissa prosesseissa fluorin läsnäolo voi olla joko hyödyllistä tai haitallista. Fluorin on todettu alentavan tarvittavan silikaatin määrää vaahdotuksessa, mutta toisaalta jopa 50 ppm fluoripitoisuuksien on todettu aiheuttavan lisääntyneitä epäpuh-
tauksia ja laskevan saantoa. Fluorilla on myös kyky muodostaa kompleksisia ioniyhdisteitä, joilla voi olla vaikutusta prosessin kulkuun. Vesiliuoksissa fluoridi-ionit ovat haitallisia, koska näin ioneilla on suora kontakti prosessilaitteiston rakenteisiin. Fluoridin vaikutusta prosessiin voidaan säädellä muuttamalla proses-
siparametreja, esimerkiksi pH:n muutos voi vähentää fluorivety-
hapon pitoisuutta. Lisäksi parametrien säätteleminen voi auttaa, jos prosessiraaka-aineiden fluoripitoisuus on korkea.^{9,10}

Boliden Harjavallan analyttisen laboratorioon tulevat rikaste-
näytteet ovat peräisin yrityksen omilta kaivoksilta tai ulkoisilta
kaivoksilta. Rikastenäytteet käsitellään raaka-ainelaboratoriossa
märkäkemiallisin menetelmin ja analysoidaan analyttisillä
spektroskopialaitteistoilla. Sulatolta tulevat näytteet analysoidaan
laboratoriossa, jotta rikasteen syöttöprosessia pystytään tarvitta-
essa ohjaamaan ja valvomaan. Lisäksi laboratorio analysoi rikas-
tusprosessissa syntyneet kuonat tietyistä alkuaineista ja syöt-
töseoksista kosteuspitoisuudet.^{11,12}

3 Näytteenotto ja -valmistus

Näytteenotto on tärkeä osa analyttistä tarkastelua ja tutkittaessa
tulosten oikeellisuutta. Näytteenotolla pyritään edustavaan otok-
seen, joka vastaa mahdollisimman hyvin mitattavilta ominaisuuksiltaan kokonaisuutta. Näytteenotosta aiheutuva epävarmuus mitattuu tulokseen voi olla systemaattinen tai satunnainen ja sen suuruus voi olla muutamasta prosentista jopa kymmeneen prosentteihin. Näytteenotosta aiheutuva epävarmuus voi olla lopputuloksen suurin epävarmuuslähde. Näytteenottoa säädellään eri aloilla ja näytteenottoon liittyvät säädökset ovat velvoittavia, sillä niitä säädellään laissa. Säädöksillä pyritään turvaamaan mittausten ja

tuloksien oikeellisuus ja yhdenvertaisuus. Eri aloilla näytteenotto-ohjeet ja normit perustuvat kyseisen alan toimivaksi todettuihin käytäntöihin. Näyte käsitteenä tarkoittaa edustavaa otosta jostakin kokonaisuudesta, jonka ominaisuuksia halutaan mitata ja tutkia. Kansainvälisen teoreettisen ja sovelletun kemian liiton IUPAC:in mukaan näyte on otos, joka analysoidaan ja edustaa tutkittavan materiaalin ominaisuuksia. IUPAC tarkentaa, että saana näyte tulisi välttää käyttämästä näytteen käsittelystä syntyvistä muista näytteen osista. Näin ollen esimerkiksi näytteestä syntyvää liuosta tulisi kutsua näyteliuokseksi näytteen sijasta. Näytteet voidaan ottaa kokoomanäytteenä tai satunnaisotoksena. Kokoomanäyte otetaan, kun kokonaisuus on heterogeenistä eikä näin ollen yksi näyte kerro todellista kuvaa kokonaisuuden ominaisuuksista. Kokoomanäyte suoritetaan siten, että kokonaisuudesta suoritetaan näytteenotto eri kohdista satunnaisesti ja analysoidaan nämä näytteet kokonaisuutena. Satunnaisotosta hyödynnetään, kun näytteen on tarkoitus antaa johtopäätöksiä kokonaisuuden ominaisuuksista. Satunnaisotos suoritetaan valitsemalla kokonaisuudesta näytteitä satunnaisesti niin, että jokaisella kokonaisuuden osalla on yhtä suuri todennäköisyys päätyä näytteeksi. Teoriassa riittävä näytteiden määrä kattaa koko tutkittavan kokonaisuuden, mutta käytännössä riittäväksi näytteiden määräksi katsotaan sellainen näytelukumäärä, josta on mahdollista saada tilastollisesti totuudenmukainen arvio.^{13,14}

Totuuden mukainen ja luotettava näytteenotto perustuu hyvin laadittuun näytteenottosuunnitelmaan. Näytteenottoa varten laaditaan näytteenottosuunnitelma, jonka tarkoitus on varmistaa näytteenoton edustavuus. Näytteenottosuunnitelma varmistaa, että näytteenoton suorittaa tehtävään koulutettu henkilö, näytteenotometodit ja -välineet ovat sopivia tarkoitukseensa sekä näytteenoton laatu ja turvallisuus on myös otettu huomioon. Näytteenottosuunnitelman tulisi sisältää: näytteenottoalue ja -tarkoitus, näytteenottopaikka ja -päivämäärä, näytteenottotapa ja -metodit, suunnitelma näytteiden käsittelylle, kuljetukselle ja säilytykselle,

näytteiden tutkimus- ja analysointimenetelmät, tulosten käsittely ja raportointi sekä laadunvarmistus. Näytteenottosuunnitelma perustuu tilastollisiin menetelmiin ja todennäköisyyksiin, joiden avulla arvioidaan näytteenottoon liittyviä parametreja, esimerkiksi näytteen minimikoko, näytteenottotiheys sekä näytteiden lukumäärä.^{14,15}

Boliden Harjavallan näytteenvalmistusosasto suorittaa näytteenoton joko automaattisilla näytteenottimilla tai manuaalisesti. Manuaaliset näytteenotot suorittavat tehtävään koulutetut ja perehtyneet henkilöt. Automaattisia näytteenottimia käytetään, jos näyteerä on suuri. Automaattiset näytteenottimet toimivat siten, että ne ottavat näytevirrasta säännöllisin väliajoin täydellisen leikkauksen. Näin varmistetaan, että koko näyteerä kulkee näytteenottimen läpi. Näytteenottotaajuus riippuu käsiteltävän näyteerän koosta. Laboratorion näytteenvalmistusosastolla on myös muita näytteenottotapoja, jos näyteerä on liian pieni automaattiseen näytteenottoon tai näyteerään ei voida soveltaa muita näytteenottotapoja. Manuaalista näytteenottoa hyödynnetään, kun näytemateriaalia on vähän tai näytemateriaalin kemialliset ja/tai fyysiset ominaisuudet estävät automaattisten näytteenottimien käytön. Näytteenottovälineen valintaan vaikuttavat esimerkiksi materiaalin partikkelikoko, epätasalaatuisuus tai materiaalin tarttuvuus. Sopiva näytteenottomenetelmä selviää usein kokeilemalla ja sopivan menetelmän löydyttyä se on syytä todentaa näytteenottokokeilla.¹⁶

Tyypillisiä näytteenotosta aiheutuvia epävarmuuslähteitä on esimerkiksi näytteiden lukumäärä, kontaminaatio, näytteenotto- paikka ja -aika sekä näytteen säilytysolosuhteet ja niiden muutokset näytteenoton ja mittauksen välisenä aikana. Tyypillisiä kemian alan näytteiden näytteenotosta aiheutuvia epävarmuuslähteitä ovat heterogeenisuus, näytteen siirrokset ja säilytys sekä näytteenottostrategia. Näytteenvalmistuksesta aiheutuvia virhelähteitä ovat esimerkiksi homogenisointi, laimennusvirheet ja

kontaminaatio.¹⁴ Näytteenvalmistusosasto varmistaa laboratorioon tulevien näytteiden analyysihienouden seulonnalla, jonka avulla voidaan myös jakaa näyte analyysifraktioihin, määrittää partikkelikokojakauma sekä tarpeen vaatiessa kuljettaa näyte jatkojalostukseen.¹⁶

4 Nykyiset käytössä olevat kloridin määritysmenetelmät

Boliden Harjavallan analyytisessä laboratoriossa on tällä hetkellä käytössä kaksi kloridin määritysmenetelmää pienille kloridipitoisuuksille: näytteen hajottaminen pyrohydrolyytisesti, jonka jälkeen pitoisuus määritetään ekvivalenttipistetitrauksella (EQP), sekä röntgensädefluoresenssi-laitteistolla (XRF) tehtävä lisäysmenetelmä. Valittu menetelmä riippuu näytteen alustavasta kloridipitoisuudesta, joka on määritetty XRF-laitteiston semikvantitatiivisella mittauksella. Suuret kloridipitoisuudet määritetään pelkällä XRF-mittauksella. Ongelmaksi on muodostunut näytteiden todella pienet kloridipitoisuudet, joita on ollut vaikea määrittää pyrohydrolyysi- ja titrausmenetelmällä. Jos pitoisuutta ei ole saatu selville kyseisellä menetelmällä, on pitoisuus määritetty XRF-lisäysmenetelmällä. Menetelmien välisissä tuloksissa on kuitenkin huomattu eroavaisuuksia ja laboratorio ei ole aikaisemmin tutkinut lisäysmenetelmän luotettavuutta. Lisäksi näytteiden uusimiseen on huomattu kuluvan huomattavan paljon ylimääräistä työaika. Laboratorio haluaakin selvittää nykyisten käytössä olevien kloridinmääritysmenetelmien tulosten luotettavuuden ja vertailla tuloksia C-IC-laitteistolla määritettyihin tuloksiin. Nykyisiä menetelmiä verrattaessa C-IC-laitteistolla suoritettuihin kloridinmäärityksiin laboratorio haluaa myös vertailla näytteen määrittämiseen kuluvaan työaikaan ja näin tehostaa toimintaansa. Laboratoriolla on tarkoitus investoida C-IC-laitteistoon, jos tutkimukset osoittavat menetelmän olevan tehokkaampi kuin nykyiset menetelmät.

4.1 Pyrohydrolyysi

Pyrohydrolyysi on menetelmä, joka perustuu kiinteän jauhetun näytteen lämmittämiseen ja höyrystämiseen korkeassa lämpötilassa. Lämmön ja höyryn yhtäaikaisesta vaikutuksesta näytteessä olevat analyytit haihtuvat ja kulkeutuvat alkaliseen vastaanottoliuokseen, jossa ne pysyvät tallessa varsinaista mittausta varten.¹⁷

Pyrohydrolyyttistä menetelmää on käytetty jo 1950-luvun alussa, kun Ware *et al.*¹⁸ käyttivät menetelmää määrittäessään fluoridi- ja muita halidipitoisuuksia. Pyrohydrolyysimenetelmällä on monta käytännön sovelluskohdetta: menetelmää käytetään esimerkiksi geologisten näytteiden, lentotuhkan ja ydinmateriaalien halidipitoisuuksien määrittämiseen sekä erilaisten referenssimateriaalien sertifiointiin.¹⁷

Menetelmässä käytettävät kaasut kuljettavat komponentit ulos polttoyksiköstä vastaanottoastiaan.¹⁷ Polton aikana komponentit muuttuvat oksideiksi ja myöhemmin ne talteen otetaan vastaanottoliuokseen happoina. Vastaanottoliuoksena toimii yleensä natriumhydroksidin tai natriumbikarbonaatin vesiliuos. Jotta komponenttien hajoaminen näytteestä olisi täydellistä, vaaditaan putkiuunilta 900-1200 °C lämpötilaa. Lisäksi reaktioputkessa tulisi olla jatkuva virtaus vedellä kyllästettyä kantajakaasua¹⁹. Reaktioputki on usein valmistettu kvartsista tai piidioksidista ja kantajakaasuna käytetään yleisesti joko ilmaa, happea tai argonia. Pyrohydrolyysiä voidaan nopeuttaa vaikuttamalla reaktion kinetiikkaan. Riippuen näytteestä, kinetiikkaa voidaan nopeuttaa käyttämällä erilaisia katalyyttejä. Jotta katalyytin käyttö olisi onnistunutta, se pitää jauhaa hyvin analysoitavan näytteen sekaan ja sen suhde on oltava optimaalinen näytemäärään nähden, jotta komponenttien talteenotto olisi optimaalista.¹⁷

Pyrohydrolyysi on laajasti käytössä oleva menetelmä halogeenien ja rikin erottamiseen kiinteistä näytteistä, joissa on muita vaikeasti liuotettavissa olevia alkuaineita.¹⁷ Pyrohydrolyyttisen menetelmän etuihin voidaan luetella matriisivapaus, laimennettujen

emäksisten liuosten käyttö komponenttien vastaanotossa, näytehäviön pieni mahdollisuus, suuren näytemäärän käyttäminen ja näin ollen näytteen edustavuuden parantaminen, orgaanisten näytteiden tehokas hapettaminen ja mahdollisuus monien analyysilaitteistojen käyttöön näytteen jatkotutkimuksessa.¹⁷

4.1.1 Pyrohydrolyysi laboratoriossa

Laboratoriossa käytössä oleva pyrohydrolyyttinen menetelmä perustuu näytteen pyrolyyttiseen hajottamiseen ja näytteestä hajonneiden komponenttien keräämiseen vastaanottoliuokseen, joka on säädetty alkaliseksi. Kloridit hajotetaan volframitrioksidin avulla pyrolyyttisesti vetykloridihapoksi reaktioyhtälön (1) mukaan seuraavasti:²⁰



Jossa X kuvaa kyseessä olevaa rikasteyhdistettä.

Kun näyte on pyrolyyttisesti hajotettu ja määritettävät komponentit on kerätty alkaliseen vastaanottoliuokseen, mitataan näytteen kloridipitoisuus titraattorilla. Titraattori ilmoittaa tuloksen yksikössä mg/l. Kloridin pitoisuus lasketaan yhtälöllä (1):

$$\frac{c \times V \times A}{m} \times 100 \% \quad (1)$$

Jossa c = titrauksen tulos yksikössä mg/l, V= titrauksen pipetoidun näytteen tilavuus litroina (l), A = laimennuskerroin ja m = näytteen punnittu massa milligrammoina (mg).

Fluoridin määrittäminen

Fluoridin määrittäminen perustuu samanlaiseen pyrohydrolyyttiseen näytteenkäsittelyyn kuin kloridilla, mutta pitoisuuden mittausta tehdään potentiometrisenä standardinlisäysmenetelmänä. Fluoridit hajotetaan volframitrioksidin avulla pyrolyyttisesti vetyfluoridiksi reaktioyhtälön (2) mukaan seuraavasti:²¹



Jossa X kuvaa kyseessä olevaa rikasteyhdistettä.

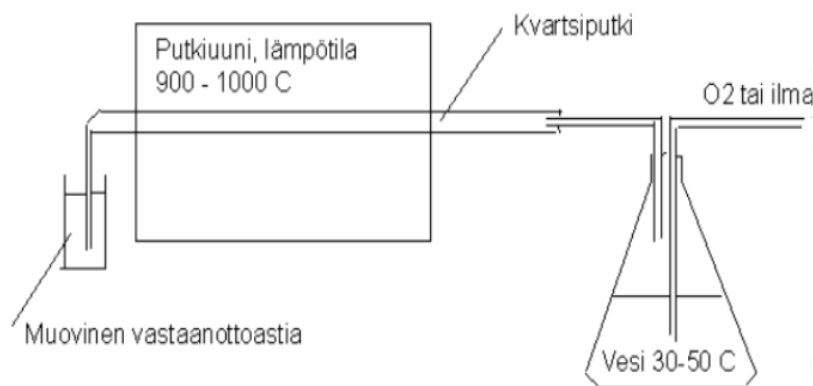
Kun näyte on pyrolyyttisesti hajotettu ja määritettävät komponentit on kerätty alkaliseen vastaanottoliuokseen, suoritetaan mittaus potentiometrisenä standardinlisäysmenetelmänä. Näytteessä oleva fluoridipitoisuus lasketaan yhtälöllä (2) seuraavasti:

$$\frac{(B-A) \times V}{m} \times 100 \% \quad (2)$$

Jossa B = mitattu fluoridipitoisuus yksikössä mg/l, A = mitattu sokeannäytteen pitoisuus, V = mittapullon tilavuus litroina (l) ja m = näytteen punnittu massa milligrammoina (mg)

4.1.2 Pyrohydrolyysilaitteisto

Pyrohydrolyysilaitteisto on yksinkertainen ja laitteistoista löytyy paljon erilaisia variaatioita. Kuitenkin laitteiston peruskokoonpano on sama: pyrohydrolyysilaitteisto koostuu kaasuntuottoyksiköstä, vesihöyrygeneraattorista, lämmitysyksiköstä (yleisimmin käytetään uuneja), reaktioputkesta (yleisesti käytetään kvartista putkea), analyttien vastaanottoyksiköstä, kondensaattorista sekä tulpasta, jolla suljetaan reaktioputken toinen pää.^{17,19,22} Kuvas-
sassa 1. on esitetty yksinkertaistettu piirros laboratoriossa käytössä olevasta pyrohydrolyysilaitteistosta.



Kuva 1. Yksinkertaistettu kaaviopiirros laboratoriossa käytettävästä pyrohydrolyysilaitteistosta.²⁰

4.1.3 Geologisten näytteiden hajotustekniikat

Näytteen hajotus analysoitavaan muotoon on halogeenien määrittämisessä kriittisin vaihe.²³ Pyrohydrolyyttistä hajotusta käytetään yleisesti halogeenien määrittämisessä geologisista näytteistä. Pyrohydrolyysi ja muut näytteen hajotustavat kuuluvat osaksi epäsuoraa analyysia, jossa näyte on käsiteltävä ennen varsinaista mittausta. Näytteenkäsittely voidaan jakaa pieneen ja suureen käsit-

telyyn: pienessä käsittelyssä näytteessä olevaa matriisia ei hajoteta ja päinvastaisesti suuressa käsittelyssä näytteen matriisi pyritään hävittämään täysin. Suuressa käsittelyssä näytematriisi usein hajotetaan käyttämällä happoliuotusta tai kuivatuhkausta. Muita tapoja hajottaa matriisi on emästuhkaus, emäspolttu, mikroaaltoavusteinen happohajotus (MW-AD), mikroaaltoindusoitu poltto (MIC), sekä pyrohydrolyysi. Näytteen hajotustapa on valittava tarkasti, sillä se vaikuttaa jatkomittauksissa käytettäviin menetelmien valintaan. Esimerkiksi eräät hajotusmenetelmät vaativat hajotusprosessissaan reagensseja, jotka haittaavat tiettyjen jatkomääritystapojen toimintaa.³ Suosituimpia kiinteiden näytteiden hajotustekniikoita ovat MIC, MW-AD ja pyrohydrolyysi.³

Happoavusteinen hajotus

Happoavusteinen hajotus voidaan suorittaa joko avoimessa tai suljetussa systeemissä. Avoin systeemi mahdollistaa näytteen ja hapon kuumennuksen levyllä, vesihauteessa tai käyttäen mikroaaltoja. Suljettu systeemi on usein paineistettu autoklaavi, jolloin myös hajoamisesta syntyvät höyryt saadaan talteen. Happoavusteinen hajotus voi tuottaa ongelmia jatkomäärityksessä, riippuen valitusta määritystavasta. Esimerkiksi induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria (ICP-OES) ja induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri (ICP-MS) laitteistoiden kanssa happoavusteisesti hajotettu näyte on lopuksi laimennettava vedellä matriisivaikutuksen vähentämiseksi. Lisäksi happoavusteisessa hajotuksessa muodostuu paljon ioneja, joita ei voida analysoida ionikromatografialla (IC).³ Pääosin Boliden Harjavalan laboratorioissa hyödynnetään happoavusteista hajotusta rikasteanalyseissä, joissa analysoitavina alkuaineina ei ole halogeeneja. Happoavusteinen hajotus ei sovi halogeeneille huomattavan analyytihäviön vuoksi.²³ Happoavusteista hajotusta voidaan tehostaa käyttämällä mikroaaltohajotusta, jonka etuja ovat korkea hajotuskyky sekä alhainen liuottimien tarve.²³

Mikroaaltoindusoitu poltto (MIC)

Mikroaaltoindusoitu poltto on tutkimusten mukaan suosituin näytteiden hajotustapa. Hajotustavan etuja ovat vähäinen näytehäviö ja kontaminaatio. Lisäksi poltosta syntyvät höyryt kerätään vastaanottoliuokseen, joka voidaan jatkoanalysoida. MIC-tekniikkaa käytetään erityisesti näytteille, joilla on laaja matriisi. MIC sopii myös näytteille, joita on vaikea hajottaa, sillä tekniikka mahdollistaa liuottimien käytön hajotuksessa. Liuottimien käyttö taas vähentää jatkoanalyysissä häiriöitä. MIC-tekniikassa liuottimena käytetään usein alkalista liuosta tai vettä. Alkalisen liuoksen käyttö mahdollistaa tekniikan käytön halogeenien määrittämisessä.^{3,23} MIC-tekniikka on suosittu esimerkiksi hiilen ja raakaöljyn hajotuksessa. Esimerkiksi Pereira *et al.*²³ tutkimuksessa MIC-tekniikalla hajotetusta näytteestä määritettiin kloridi ICP-MS-laitteistolla.

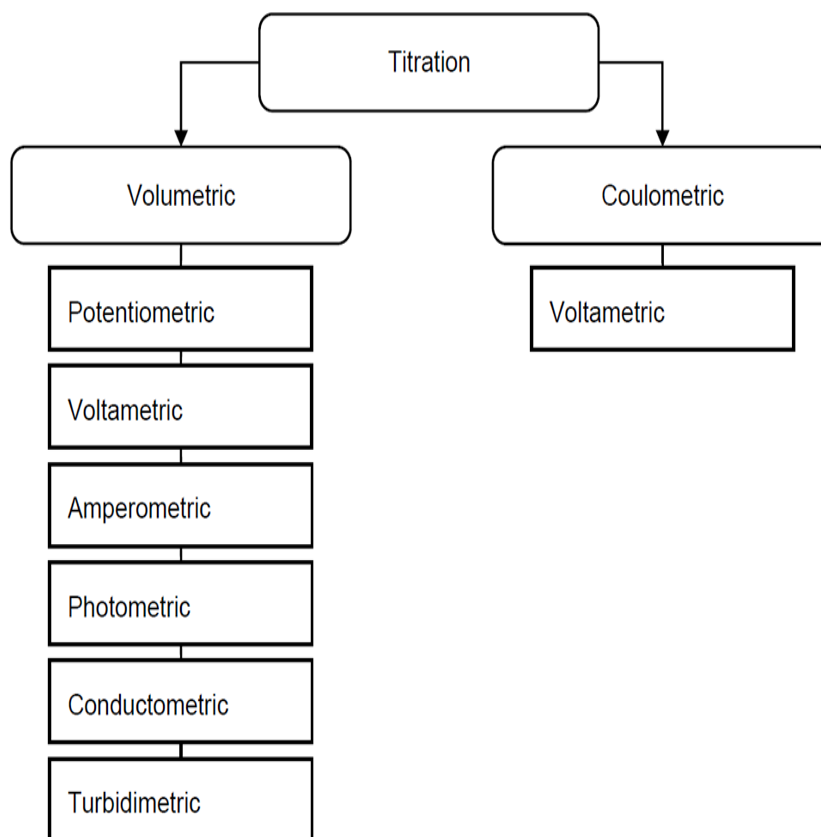
4.2 Titraus

Yleistä

Titraus on yksi vanhimmista analyttisessä kemiassa käytetyistä menetelmistä, jonka tarkoituksena on selvittää tuntemattoman aineen sisältö.²⁴ Titrauksesta käytetään toisinaan myös nimitystä volumetria, sillä useimmiten titaustulos perustuu lisättävän reagenssin eli titrantin kulutukseen. Titraus perustuu kemialliseen reaktioon analyytin ja analyttiin lisättävän reagenssin välillä, jossa reagenssin konsentraatio tunnetaan. Titraus lopetetaan, kun reaktio on tapahtunut täydellisesti.²⁵ Titrausmenetelmä on määritetty IUPAC:in määrittelyn mukaan: ”*Kvantitatiivinen analyysimenetelmä, jossa muunnetaan sisällöltään tuntematon näyte tunnetulla konsentraatiolla reagenssia kemiallisessa reaktiossa, jonka stoikiometria tunnetaan*”.²⁴ Titraus on klassinen ja laajasti käytössä oleva analyttinen menetelmä. Titraus on alun perin

suoritettu lisäämällä titranttia hanallisesta lasibyretistä analyyttiliuokseen ja havainnoimalla reaktion loppupiste värin muutoksesta. Aikaisemmin titrausmenetelmää käytettiin vain reaktioihin, joiden päätepiste tiedettiin olevan silmällä havaittavissa. Indikaattorien käyttö lisäsi titraukseen sopivia reaktioita, sillä indikaattorien avulla saatiin sellaistenkin reaktioiden päätepiste näkyviin, joiden päätepiste olisi muutoin vaikeasti havaittavissa. Tällainen volumetrinen analyysi, jonka tulos perustuu käytetyn titrantin kulutukseen, on altis erilaisille virhetekijöille. Ennen titraustulos olikin vahvasti riippuvainen titrausta suorittavan henkilön titraustaidoista ja hänen kyvystään havaita värimuutoksia.^{25,26}

Nykyään titrausmenetelmä ja -laitteisto on kehittynyt ja menetelmän toistettavuus ja tarkkuus on parantunut moottorisoitujen mäntäbyrettien ja potentiometrisensoreiden ansiosta. Titrauslaitteiston kehitys on jatkuvaa ja kehitys on menossa kohti täydellistä automaatiota. Laitteiston automaattisuus parantaa tehokkuutta, helppokäyttöisyyttä ja turvallisuutta. Kehittyvä titrausmenetelmä mahdollistaa muun muassa mittaustulosten säilytyksen laitteistossa, näytteen vaihdon sekä joustavamman menetelmän kehityksen.²⁵ Titrausmenetelmä voi olla joko manuaalinen tai automaattinen ja tässä kirjallisuuskatsauksessa keskitytään pääosin automaattisen titrauksen periaatteisiin ja laitteistoon. Kuvassa 2. on esitetty kaavio titrausmenetelmistä.



Kuva 2. Kaavio erilaisista titrausmenetelmistä.²⁵

4.2.1 Näytteen vaatimukset

Jotta titraus olisi menetelmänä sopiva analyytin määrittämiseen, on analyytin ja reagenssin välisen reaktion oltava suoritettavissa, nopea, havaittava ja yksiselitteinen. Titrin jälkeen tuloksen lasku perustuu reaktion stoikiometriaan, jonka takia reaktio on oltava tunnettu. Titrin sopivia reaktioita ovat esimerkiksi happo-emäsreaktio, redox-reaktio, kompleksometrinen reaktio, saostuminen, fotometrinen ja termometrinen reaktio. Lisäksi reaktio analyytin ja reagenssin välillä on oltava havaittavissa ja reagenssin tulee olla stabiili. Pistettä, jossa reaktio on tapahtunut täydellisesti, kutsutaan reaktion loppupisteeksi (engl. Reaction End point). Reaktin loppupiste voidaan havaita käyttämällä titrauksessa väri-indikaattoria, potentiometriä tai loppupiste voidaan määrittää titrauskäyrästä. Titrin lopetus voidaan ilmentää

joko päätepiestetirauksena tai titraamalla analyytti ekvivalenttipisteeseen. Manuaalisesti suoritettavassa päätepiestetitrauksessa titraus lopetetaan, kun reaktion loppuminen havaitaan näkyvästi, esimerkiksi värin muutoksena. Automaattititraattorilla päätepieste havaitaan useimmiten pH:n tai energiavirran muutoksena. Ekvivalenttipisteeseen titratessa titraus lopetetaan, kun analyytti ja titrantti esiintyvät samassa suhteessa. Titrantin kulutus lasketaan ja ekvivalenttipiste määritetään titrauskäyrästä. Titraattori luo titrauskäyrän arvioiden matemaattisesti mittauspisteitä. Validoimassa titrausmenetelmää on otettava huomioon kolme asiaa: titrauksessa tapahtuva kemiallinen reaktio, lisättävä reagenssi sekä sensori.^{24,25}

4.2.2 Titrauslaitteisto

Automaattititrauslaitteistolla tarkoitetaan laitteistoa, joka mahdollistaa automatisoituna kaikki titraukseen kuuluvat toiminnot. Automaattititrauslaitteisto koostuu byretistä, ohjausyksiköstä, titrausastiasta sekä sensorista. Laitteiston osat noudattavat titrauksen aikana nelivaiheista sykliä, jota toistetaan, kunnes tulos on selvillä. Nelivaiheinen sykli koostuu titrantin lisäyksestä, titrausastiassa tapahtuvasta reaktiosta, reaktiosignaalin havaitsemisesta ja tuloksen laskemisesta ja tallentamisesta.²⁵ Automaattititrauslaitteiston tärkein osa on byretti. Automaattititrauslaitteistoissa käytetään moottorisoitua mäntäbyrettiä, joka koostuu lasisylinteristä, männästä ja venttiilistä. Jotta mittaustarkkuus olisi mahdollisimman hyvä, on suositeltavaa tyhjentää ja puhdistaa byretti vähintään kerran kolmen kuukauden aikana, kalibroida vähintään kerran vuodessa ja lisäksi huolehtia byretin toimivuudesta.^{25,27}

Titrauslaitteiston ohjausyksikön tehtävä on toimia mittaustulosten säilytyspaikkana ja samalla käsitellä mittauksissa syntyvää dataa, suorittaa laskutoimitukset tuloksen saamiseksi sekä ohjata mittausta. Ohjausyksiköt suorittavat titrauskäyrien matemaattisen

käsittelyn sekä tallentavat titrauslaitteistolle tehtyjä parametreja seuraavia mittauksia varten.^{24,25}

Automatisoidussa titrausmenetelmässä reaktion etenemisen seuraamisessa käytetään sensoreja, jotka ovat käytännössä eri ominaisuuksia ja käyttötarkoituksen mukaan valittavia elektrodeja. Potentiometri on nimitys elektrodille, joka mittaa jännitettä ja tarjoaa jännitteen muutoksista tietoa kemiallisen reaktion etenemisestä.²⁶ Titrauksessa käytettävän reagenssin valintaan vaikuttaa titraustapa ja se, mitä näytteestä halutaan määrittää. Yhden elektrodin jännitettä on hankala mitata ja siksi käytetäänkin kahta eri potentiometriä, indikaattori- ja referenssielektrodiä.²⁴ Referenssielektrodilta vaatimuksena on muuttumaton potentiaaliarvo mittauksen aikana. Useimmiten referenssielektrodi on anodi. Kalomelielektrodi on yleinen, sillä elektrodi on käytettävyydeltään hyvä eikä se vaadi erityisjärjestelyjä ennen käyttöä.^{26,28} Indikaattorielektrodi havainnoi näyteliuoksessa muuttuvaa analyytin aktiivisuutta ja ilmoittaa aktiivisuuden perusteella muutokset potentiaaliarvossa. Indikaattorielektrodeja on kahdenlaisia: metallielektrodit ja ioniselektiiviset elektrodit.²⁶ Hopeayhdistelmäelektrodiä käytetään kloridien määrittämisessä ja platinayhdistelmä- sekä platinakaksoiselektrodeja erilaisissa redox-reaktioissa.²⁴

Ioniselektiivisten elektrodien (ISE) toiminta perustuu ionin selektiiviseen sitoutumiseen elektrodissa olevalle kalvolle, joka luo sähköisen potentiaalivaruksen. Ioniselektiivinen kalvo on hydrofobinen ja kalvo sisältää ioninvaihtajan ja joissakin tapauksissa kalvossa voi olla myös selektiivinen ligandi. Ioniselektiivinen yhdiste on liuenneessa muodossa kalvossa. Ideaalinen yhdiste olisi korkeasti selektiivinen vain yhteen tiettyyn ioniin, mutta käytännössä selektiivisyyttä havaitaan myös muihin ioneihin. Tietyn ionin aktiivisuutta mitataan elektrodien jännitteen muutoksena. Selektiivisyyskerroimella voidaan vertailla elektrodien selektiivisyyttä eri ioneihin. Selektiivisyyskerroin kertoo suhteellisen herkyyden eri ionityypeille, joilla on saman suuruinen varaus. Mitä

pienempi on selektiivisyyskertoimen arvo, sen vähemmän muut ionit aiheuttavat häiriötä mittauksessa.²⁶

Kalibrointi

Ainoastaan pH-mittauksessa käytettävät elektrodit on kalibroitava eri pH-arvoilla sisältävillä puskuriliuoksilla. pH-mittauksissa puskuriliuokset ovat merkittävä mittausepävarmuuksien lähde. Muut elektrodit voidaan tarkastaa suorittamalla mittaus standardiliuoksella ja tutkimalla kalibraatiokäyrää. Kalibraatiokäyrästä on katsottava kulmakertoimen ja nollapisteen arvot. Se, kuinka paljon arvot saavat heittää, riippuu menetelmälle määritetyistä raja-arvoista. Kulmakertoimen arvo on suoraan verrannollinen elektrodin vasteaikaan; mitä alhaisempi kulmakerroin, sen hitaampi on vasteaika. Tämä taas voi aiheuttaa liian suuria tuloksia todelliseen arvoon verrattuna.

4.2.3 Potentiaalimuutostitraus laboratoriossa

Potentiometrinen titraus keksittiin vuonna 1893, kun Robert Behrend Leipzigin yliopistossa titrasi kaliumkloridilla, kaliumjodidilla ja kaliumbromidilla elohopeaa sisältävää liuosta. Elektrodeina hän käytti elohopea ja elohopea/elohopeanitraatti-elektrodeja. Hän huomasi potentiaalieron, kun kaliumkloridilisäys aiheutti elohopea(I)kloridin saostumisen.²⁹

Potentiaalimuutostitrauksen peruseräite on samanlainen kuin suorassa titrauksessa, eroavaisuutena on vain indikaattorielektrodin käyttö reaktion havainnoimisessa kemiallisen indikaattorin käytön sijasta. Potentiaalimuutostitrauksen etuina onkin sen monipuoliset käyttömahdollisuudet laajan indikaattorielektrodivalikoiman ansiosta. Potentiaalimuutostitraus antaa myös tarkempia tuloksia sekä helpottaa sameiden tai epämääräisten liuosten analysointia. Titrauksen tulos on potentiaaliero indikaattorielektrodin ja referenssielektrodin välillä lisätyn titrantin kulutuksen

funktiona. Luotettavan tuloksen saamiseksi titrauksessa on tärkeää sekoittaa analysoitavaa liuosta lisäyksien välillä ja antaa seoksen tasapainottua ennen jännitteen mittausta.^{30,31,32}

Boliden Harjavallan analyttisessä laboratorioissa kloridipitoisuuden määrittämiseen käytetty AgNO₃-titraus perustuu ekvivalenttipistetitraukseen potentiaalimuutoksen (mV) mittaamiseen ioniselektiivisellä elektrodilla.³³ Mittauksessa elektrodina käytetään hopearengasyhdistelmäelektrodia, joka soveltuu esimerkiksi halogeenien titraukseen vesipitoisissa liuoksissa. Titraus perustuu Nernstin yhtälöön (3),

$$E = E^{\theta} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3)$$

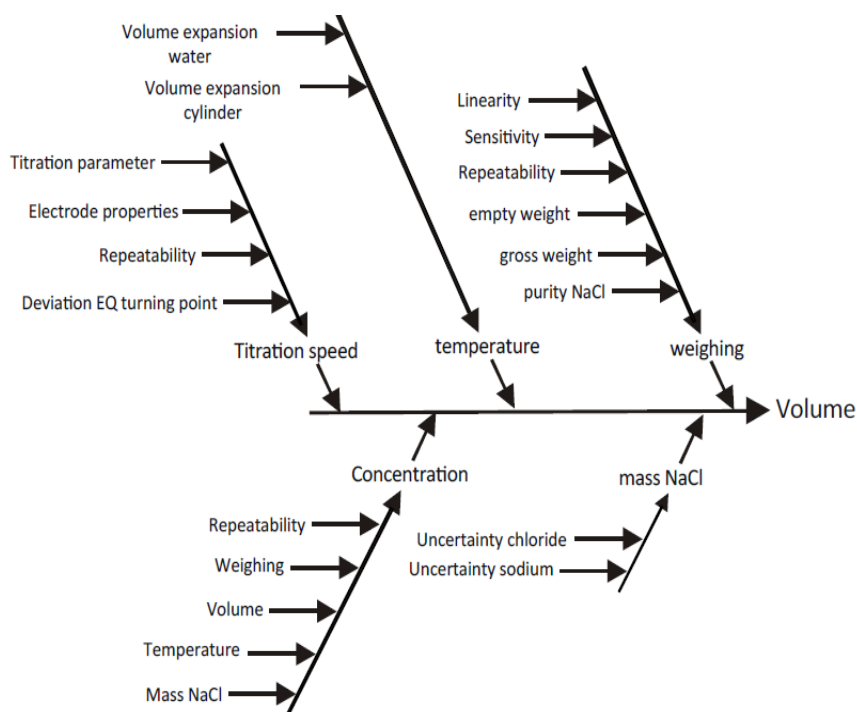
Jossa E on kennon elektrodipotentiaali (V), E^{θ} on kennon standardielektrodipotentiaali (V), R on kaasuvakio, T on lämpötila (K), n on siirtyvien elektronien määrä yhtä reaktiota kohden, F on Faradayn vakio ja Q on reaktiotuotteiden ja lähtöaineiden osamäärä.³³

4.2.4 Titrausparametrit ja yleisimmät virhelähteet

Titrausmenetelmässä on tärkeää, että mittausparametrit on määriteltävä oikein. Parametrien tarkoitus on ohjata titrauslaitteistoa ja asettaa titraattori tunnistamaan oikea ekvivalenttipiste ja näin lopettamaan titraus oikealla hetkellä. Titrausmenetelmässä titrauskäyrä on tärkeä osa tulosten arvioimisessa. Titrauskäyrän muodon tulee olla tasainen ja käyrän ensimmäinen derivaatta tulisi erottua selkeästi. Lisäksi titrauskäyrältä saisi olla havaittavissa vain yksi selkeä huippu.^{24,34}

Sisäinen tunnistus on parametri, jolla titrauslaitteisto etsii ensimmäisen titrauskäyrän taipumiskohdan. Taipumiskohta määritetään vähintään viidestä mittauspisteestä, jotka muodostavat huipun käyrällä. Taipumiskohta on joko maksimi- tai minimihuippu käyrän ensimmäisestä derivaatasta. Mittauspisteitä on vähintään viisi, jotta vältetään satunnaisten pienien huippujen mittaamiselta taipumiskohtina. Raja-arvo on pienin arvo, joka on määritettävissä ensimmäisestä derivaatasta. Raja-arvo määritetään usein suorittamalla titraus maksimitilavuudelle ja vertailemalla mitattuja arvoja ja ensimmäistä derivaattaa. Raja-arvon määrittämisellä voidaan ehkäistä arvoa pienempien tulosten piikkien havaitsemista. Mittausalue määrittää alueen, jolla ekvivalenttipiste pitäisi havaita titraattorilla. Mittausalue ilmoitetaan titrauksessa käytettävän elektrodin mittausyksikössä. Titrauskäyrän suunta määritetään mitattujen arvojen titrantin kulutuksen funktiona. Titrauskäyrän suunta voi olla joko positiivinen tai negatiivinen.³⁴

Titrausmenetelmään liittyy virhelähteitä, jotka voivat olla systemaattisia tai satunnaisia. Virhelähteitä voivat olla esimerkiksi: väärin optimoidut mittausparametrit; huono näytteen sekoitus titrauksen aikana; ilmakuplat byretissä, jotka vaikuttavat todelliseen titrantin kulutukseen; titrantin virheellinen konsentraatio; liian nopea titrausnopeus ja näytteen käsittelyssä tapahtuvat virheet.^{24,34} Kuvassa 3. on esitetty kaaviokuva titrausmenetelmän virhelähteistä.



Kuva 3. Kaavio titrausmenetelmän virhelähteistä.²⁴

4.2.5 Muita halogeenien määritysmenetelmiä

Liuosmuodossa olevia halogeeninäytteitä pystytään määrittämään erityyppisistä matriiseista spektrometrian, kromatografian ja elektroanalytiikan menetelmillä. Spektrometrisiä tekniikoita ovat muun muassa ICP-OES, ICP-MS, korkean resoluutiojatkumon lähdemolekulaarinen absorptiospektrometri (HR-CS-MAAS), XRF sekä laserindusoitu hajotusspektroskopia (LIBS). Kromatografiatekniikoita ovat esimerkiksi IC, kaasukromatografia (GC) sekä korkean erotuskyvyn nestekromatografia (HPLC). Elektroanalytiikan menetelmänä käytetään usein ioniselektiivistä elektrodiä.³ XRF- sekä IC-tekniikkaa halogeenien määrittämisessä käsitellään omissa luvuissaan. Nykypäivänä on kysyntää luotettaville, käyttökustannuksiltaan alhaisille ja suurina näyttemääriä mittaaville kloridin ja fluoridin määritysmenetelmille.

Kloridipitoisuuksia on perinteisesti tutkittu liuosmuodossa olevista näytteistä titraamalla, kuten Ware *et al.*¹⁸ tutkivat kloridipitoisuutta pyrohydrolyytisesti hajotetusta näytteestä sekä Clarke³⁵

määrittä pieniä kloridipitoisuuksia titraamalla vesinäytettä elohopeanitraatti-difenyylkarbatsonilla. Tutkimuksessaan Clarke havaitsi saavuttavansa pieniä kloridipitoisuuksia kasvattamalla indikaattorin pitoisuutta sekä pH:ta. Ongelmaksi ilmeni manuaalisesti suoritettavan titrauksen vaikeasti havaittava loppupiste sekä tuloksen tarkkuuden riippuvaisuus pH-arvosta ja indikaattorin pitoisuudesta. Molemmat tutkimukset on julkaistu 1950-luvulla, joten kloridin määritystekniikat ovat kehittyneet noista ajoista. Boliden Harjavallan analyttisen laboratorion pääsääntöinen kloridinmääritysmenetelmä mukailee Ware *et al.*¹⁸ tutkimuksessa esitettyjä menetelmiä. Titrausmenetelmällä on havaittu olevan riittämätön suorituskyky pienien kloridipitoisuuksien määrittämiseen ja laboratorio suunnittelee uutta menetelmää pienien kloridipitoisuuksien määrittämiseen.

ICP-OES-tekniikka on tavallisin menetelmä metallien ja epämetallien analysoimisessa. Mitattujen analyttien pitoisuusalue vaihtelee yksiköistä ppb yksikköön ppm. Tekniikalla voidaan mitata sellaisia analyyttejä, jotka eivät reagoi laitteiston mittauksessa ja toiminnassa käytettävien kaasujen kanssa. Tämä yksityiskohta puoltaa kloridin määrittämistä laitteistolla, mutta poissulkee fluoridin määritysmahdollisuuden.³

ICP-MS on herkempi tekniikka kuin ICP-OES ja laitteistolla pystytään mittaamaan analyttien pitoisuuksia asteikolla ppb-ppt. Halogeenien määrittämisessä mittaushäiriötä aiheuttavat näytteet, jotka ovat valmistettu veteen tai happamaan liuokseen. Mittaushäiriöt voidaan estää puhdistamalla laitteistoa emäksisellä liuoksella tai valmistaa näytteet suoraan emäksiseen liuokseen.³

HR-CS-AAS/MAAS tekniikka on toimintaperiaatteeltaan samankaltainen AAS-tekniikan kanssa, mutta laitteisto on resoluutioltaan parempi ja sillä päästään alhaisempiin määritysrajoihin. Laitteisto vaatii mittauksessa suuren määrän erilaisia reagensseja, jotka vaikuttavat laitteen käyttökustannuksiin.³

Yksi yleisimmistä fluoridimääritysmenetelmistä on ISE-tekniikka, jolla pystytään mittaamaan liuosmuodossa olevia näytteitä. Tekniikka perustuu ionien aktiivisuuden mittaamiseen ioniselektiivisellä elektrodilla.³ Fluoridin määrittämiseen ISE-tekniikka on osoitettu luotettavaksi tavaksi määrittää fluoridipitoisuuksia geologisista näytteistä.³⁶ Laboratoriossa ongelmia ei ole syntynyt niinkään fluoridin määrittämisessä, sillä ISE-tekniikalla päästään myös pieniin fluoridipitoisuuksiin vaan ongelma on tulosten suuri keskihajonta. Tutkielman kokeellisessa osassa tutkitaan ISE-tekniikan luotettavuutta fluoridin määrittämisessä ja verrataan tuloksia C-IC-laitteistolla saatuihin tuloksiin.

4.3 Röntgensädefluoresenssi

XRF- eli röntgenfluoresenssi menetelmää käytetään laajasti erilaisten materiaalien kemiallisen koostumuksen selvittämiseksi. Esimerkiksi metalliteollisuudessa XRF-menetelmää käytetään tärkeänä osana valmistusprosessia ja laadunvarmistusta.³⁷ XRF-laitteistolla voidaan suorittaa kvalitatiivista ja kvantitatiivista tutkimusta. Menetelmän avulla saadaan selville näytteessä olevat tai puuttuvat alkuaineet, mahdolliset kontaminaatiot tai näytteen pitoisuus tietyn alkuaineen suhteen. XRF-laitteistolla voidaan myös tutkia pinnoitteita, kerrostumia ja näytteen paksuutta. Menetelmä perustuu jokaisen alkuaineen yksilölliseen kykyyn tuottaa fluoresenssisäteilyä. Menetelmässä näytettä kiihdytetään röntgensäteillä, joista syntyy XRF-säteilyä. Fluoresoivat atomit viritetään korkeaenergisisillä elektroneilla, ioneilla tai fotoneilla. XRF-menetelmän etuja ovat sen tarkka ja nopea mittaussyky, vähäinen näytteenkäsittely sekä kyky mitata tuhoamatta näytettä. Menetelmällä on myös korkea toistotarkkuus ja toistettavuus. Menetelmässä voidaan käyttää apuna standardinäytteitä, mutta hyvät ja tarkat mittaustulokset voidaan saavuttaa myös ilman varsinaisia standardinäytteitä. Laitteiston mittausaika riippuu näytteestä analy-

soitavien alkuaineiden määrästä sekä halutusta analyysitarkkuudesta. Mittausaika voi vaihdella muutamasta sekunnista puoleen tuntiin.³⁸⁻⁴¹

4.3.1 Toimintaperiaate

XRF-analyysi perustuu näytteeseen suunnattavan röntgensäteilyn korkeaenergisistä fotoneista, jotka aiheuttavat ionisaation sisäkuoren elektroneille ja yhden elektronin poistumisen sisäkuorelta. Sisäkuorelle (K, L, M,) siirtyy ylemmältä energiatilalla olevalta kuorelta elektroni täyttämään röntgensäteen poistaman elektronin jättämän tyhjän tilan. Kun ylemmältä energiatilalta elektroni siirtyy alemmalle energiatilalle, syntyy fluoresenssisäteilyä, joka aiheutuu energiatilojen välisestä energiaerosta. Emittoivan säteilyn suuruus on siis energiatilojen energia-arvojen erotus. Koska jokaisella alkuaineella on omanlaisensa energiatasot, voidaan syntyvän fluoresenssisäteilyn perusteella saada tietoa näytteessä olevista alkuaineista. Elektronien siirtymät noudattavat sähköisen dipolisäteilyn valintasääntöjä, jotta elektronien siirtyminen ei olisi sattumanvaraista. Jotta röntgensäteily pystyy irrottamaan elektronin sisäkuorelta, tarvitsee röntgensäteilyn energian olla suurempi kuin elektronin sidosenergia. Mitä suurempi energiaero syntyy, sen vahvempi on syntyvä fluoresenssisäteily. Kuitenkaan ylimitoitettulla energialla ei saada irrotettua enempää elektroneja, sillä ylimääräinen energia kulkeutuu atomin ohi. Liian pieni energia vaikeuttaa näytteen analysointia, sillä energia ei riitä elektronien irrottamiseen ja näkyen spektrikuvaajassa hyppyinä tai kuiluina. Analyysin kannalta optimaalisin energia on vain hieman suurempi kuin tarvittava energiamäärä. XRF-mittauksen tulokset esitetään joko aallonpituuksia tai energiaa ja intensiteettiä kuvaavana spektrinä.^{39,42}

Vuorovaikutus materiaalin kanssa

Röntgensäteilyn osuessa materiaaliin osa säteilystä kulkeutuu materiaalin läpi, osa säteilystä absorboi (fluoresenssisäteily) ja osa kulkeutuu takaisin. Primäärifluoresenssisäteilyksi kutsutaan säteilyä, joka on peräisin suoraan näytteestä, johon röntgensäteily on kohdistettu. Sekundäärifluoresenssiksi kutsutaan säteilyä, joka syntyy näytteen matriisialkuaineista, jotka virittävät tutkittavaa analyyttiä. XRF-laitteisto mittaa primääri- ja sekundäärifluoresenssin summan, joka on näytteen kokonaisfluoresenssi. Sekundäärifluoresenssin osuus kokonaisfluoresenssista voi olla suurikin (jopa 20 %) ja myös tertiääri ja suurempia fluoresenssisäteilyä voidaan myös havaita.^{39,43}

Takaisin kulkeutuvaa säteilyä kutsutaan sironnaksi. Röntgensäteen osuessa materiaaliin voi syntyä fluoresenssisäteilyä, Compton- tai Rayleighsironnasta. Sironnasta syntyy säteilyn ja materiaalin vuorovaikutuksesta, jossa fotonin vaihtaa kulkusuuntaansa. Sironnan syntyminen riippuu materiaalin paksuudesta, koostumuksesta, tiheydestä ja röntgensäteiden energiasta. **Compton-sironnassa** fotonin törmäyksestä elektronin, josta se kimpoaa takaisin. Fotonin menettää törmäyksessä kineettistä energiaa, jonka elektroni ottaa itselleen. Compton-sironnasta käytetään myös nimitystä inkoherenttisironnasta tai epäelastinen sironnasta. **Rayleigh-sironnassa** fotonin törmäyksen vahvasti sitoutuneisiin elektroneihin. Törmäyksen vaikutuksesta elektronit alkavat värähdellä materiaaliin kohdistuvan säteilyn taajuudella ja aiheuttaa vaikutelman, että kohdistuva säteily aiheuttaisi sironnasta atomista. Rayleigh-sironnasta kutsutaan myös koherenttisironnaksi tai elastiseksi sironnaksi. Materiaalista aiheutuvan kokonaissironnan määrä voidaan laskea summaamalla eri sironnatyypit.^{39,42}

Säteily

Valosähköabsorptiossa säteilyn fotoni on täysin absorboitunut atomista, jonka sisäkuorelta on poistettu elektroni. Fotonin energia koostuu elektronin energiasta ja kineettisestä energiasta. Valosähköabsorptio syntyy ainoastaan silloin, kun fotonin energia on saman suuruinen tai isompi kuin sisäkuoren elektronin sidosenergia. Kun atomi siirtyy pienemmälle energiatasolle, tulee siitä stabiilimpi ja syntyy emissiota, joko Auger-elektronin ansiosta (elektroni, joka siirtyy sisäkuoren tyhjälle paikalle) tai röntgensäteilyfotonina eli fluoresenssisäteilynä.⁴²

Sironnan lisäksi XRF-mittauksessa voi aiheutua fluoresenssisäteilystä eroavaa muuta säteilyä. Bremsstrahlung-säteilyksi sanotaan röntgensäteiden emittoitumista laajalla aallonpituudella. Tämä syntyy, kun korkeaenerginen röntgensäde törmää raskaaseen materiaaliin ja vuorovaikuttaa materiaalin hilattomien elektronien kanssa. Vuorovaikutuksen tuloksena elektronien liike hidastuu äkkinäisesti. Osa kineettisen energian häviöstä emittoituu ominaisena röntgensäteilynä. Bremsstrahlung-säteily on siis sironnan aiheuttama ilmiö. Ilmiö voidaan välttää valitsemalla tietty röntgensädelinja, joka aiheuttaa fluoresenssisäteilyä. Useimmissa XRF-laitteistoissa käytetään ilmiön välttämiseen korkean intensiteetin röntgensädelähteitä, kuten synkrotronisia säteilylähteitä. Muita vaihtoehtoja ovat ionisädelähteen ja radioaktiivisten säteilylähteiden käyttö. Ionisädelähdetekniikasta käytetään myös nimitystä PIXE.^{38,42}

4.3.2 XRF-laitteisto

Yleinen laitteiston koostumus

XRF-laitteisto koostuu tavallisesti säteilylähteestä, detektorista eli mittausyksiköstä, itse spektrometristä sekä näytteestä. Säteilylähteenä käytetään useimmiten lyhyen aallonpituuden ja korkean

energian polykromaattista lähdettä, joka usein on röntgensädeputki. Analysoitavasta materiaalista riippuen spektrometrinä voidaan käyttää aallonpituusdispersiivistä spektrometriä (WD-XRF) tai energiadiispersiivistä spektrometriä (ED-XRF). Lisäksi laitteistolla voidaan hyödyntää myös erilaisia säteilylähteitä.^{39,42}

Spektrometrit

Fluoresenssisäteilyä voidaan havainnoida joko ED-XRF- tai WD-XRF-spektrometreilla.³⁹ **ED-XRF-spektrometrin** kiinteä litiumilla pakattu piikidedetektorin erottelee havaitsemien elektronien ja niiden jättämien sisäkuoren tyhjien paikkojen perusteella fotonit energiaerojen mukaan ja näyttää energiat intensiteettinä. Röntgensäde, jolla on korkeampi energia kuin ED-XRF-detektorin piillä, pystyy johtamaan valenssielektroneja detektorille piin puolijohdeominaisuuksien ansiosta. ED-XRF-detektorin näyttää tuloksen spektrikuvaajana, jossa intensiteetti esitetään energian funktiona. ED-XRF-spektrometrin mittausalue on natriumista uraaniin ja spektrometri soveltuu hyvin raskaille alkuaineille määritysrajojensa, herkkyytensä ja resoluutionsa ansiosta. Spektrometri on kyvykäs mittaamaan eri alkuaineita samanaikaisesti ja mitattavien alkuaineiden valikoima on laaja. Kooltaan ja kustannuksiltaan ED-XRF-spektrometri on pienempi ja halvempi kuin WD-XRF ja tekniikaltaan se on yksinkertaisempi, sillä laitteisto ei sisällä liikkuvia osia.^{39,40,42}

WD-XRF-spektrometri käyttää tavallisesti kaasui- tai tukeilmaisindetektoria. Detektorin havainnoi energiahajontaa ja näiden intensiteettejä. Laitteiston liikkuva osa on yksittäiskide, joka heijastaa kiteelle tulevia röntgensäteitä tietyissä kulmissa eri suuntiin eri aallonpituuksilla. Detektorin erottelee nämä röntgensäteet aallonpituuksien mukaan ja intensiteetti esitetään säteily-yksikön mukaan. Laitteisto esittää intensiteetin aallonpituuden funktiona. Laitteistosta voidaan puhua yksikanavaisena tai monikanavai-

sena, riippuen heijastavien kiteiden määrästä. Yksittäiskide on tavallisesti litiumfluoridia ja kiteen erottelukyky perustuu Braggin lakiin (4):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

Jossa λ on röntgensäteen aallonpituus, d on kidekerrosten väliero, θ on osuvan säteen ja sironnan välinen kulma ja n on kokonaisluku. WD-XRF-laitteiston mittausalue on berylliumista uraaniin ja laitteistolla on mahdollista analysoida kevyitä alkuaineita luotettavasti. Laitteistolla voi suorittaa samanaikaisia ja peräkkäisiä mittauksia, mutta samanaikaisissa mittauksissa laitteiston kyky on huonompi kuin ED-XRF-laitteistolla. Lisäksi laitteisto on kalliimpi verrattuna ED-XRF-laitteistoon.^{39,40,42,44}

Röntgenlähteet ja detektorit

XRF-mittauksessa voidaan käyttää eri säteilylähteitä. Säteilylähteitä ovat Bremsstrahlung-säteily, radioaktiivinen säteily tai synkrotroninen säteily. Detektorin tehtävä on muuntaa röntgensäteen fotonin energiaa helposti mitattavaan yksikköön. Energia muunnetaan yleisesti jännitepulsseiksi (engl. Counts). Kaikki detektorityypit mittaavat röntgensäteilyfotonin ja analysoitavan materiaalin välistä fotoionisaation elektronien lukumäärää. Hyvältä ja luotettavalta detektorilta vaaditaan lineaarisuutta ja verrannollisuutta. Muita detektorilta vaadittavia parametreja ovat resoluutio ja herkkyys.^{39,42} Detektorityyppejä on kolme: kiinteä-, kaas- ja tuikeilmaisindetektori.³⁹

4.3.3 Mittaus XRF-laitteistolla

XRF-laitteistolla voidaan suorittaa kolmea erilaista mittausta: kvalitatiivinen, kvantitatiivinen ja semikvantitatiivinen mittausta. Mittaustavan valinta riippuu halutusta lopputuloksesta, näytetyypistä sekä käytettävissä olevista sovelluksista. Oikeanlaisella mittaustavalla saadaan luotettavia ja vertailukelpoisia mittaustuloksia. Oleellista on, että spektrometrin parametrit on oltava säädetty oikein mitattavalle näytteelle.^{39,45}

Kvalitatiivinen mittausta

Kvalitatiivinen mittausta kertoo, mitä alkuaineita näyte sisältää painumatta alkuaineiden pitoisuuksiin näytteessä. Kvalitatiivisen mittaustuksen tulosta sanotaan myös raakaspektriksi, sillä spektrikuvaaja esittää röntgensädefluoresenssin energiat tai aallonpituudet. Kvalitatiivista mittausta käytetään usein heterogeenisiin näytteisiin tai kun halutaan tietää ainoastaan näytteen koostumus. Kvalitatiivista mittausta voidaan käyttää myös kvantitatiivisen mittaustuksen tarkastukseen. Kvantitatiivisen mittaustuksen tuloksien perustuessa matemaattiseen tiedonkäsittelyyn voidaan mahdolliset virheet tarkistaa raakaspektristä, sillä spektrissä tietty alkuaine esiintyy aina tietyllä fluoresenssienergialla tai aallonpituudella.⁴⁵

WD-XRF-spektrometrillä suoritettussa kvalitatiivisessa mittaustuksessa alkuainepiikkien korkeus määritetään intensiteetin mukaan ja taustasta valitaan muutama arvo läheltä alkuainepiikin arvoa. Tärkeää on, että piikit valitaan huolellisesti ja siten, että vältetään muita piikkejä. Mittauspiikkien hakutoiminto hyödyntää matemaattisia keinoja ja piikkien yhteensopivuustoiminto määrittää alkuaineiden piikit vertailemalla piikkien arvoja tietokannasta löytyviin arvoihin. Tausta määritetään interpoloimalla intensiteetit taustan arvoista. Alkuainepiikit voidaan identifioida käyttämällä referenssimateriaaleja, joiden alkuainekoostumus tunnetaan. Referenssimateriaaleista suoritetaan kvalitatiivinen mittausta ja vertaillaan mittaustuksen piikkejä keskenään. Tuntemattoman

piikin alkuaine saadaan selville jakamalla tuntemattoman alkuainepiikin pinta-ala referenssimateriaalin piikin pinta-alalla. WD-XRF-spektrometrilla hivenaineiden kvalitatiivinen mittaus voi olla hankalaa aiheutuen pääalkuaineiden korkeammista heijastuksista.^{39,42}

ED-XRF-spektrometrilla suoritettavasta kvalitatiivisesta mittauksesta määritellään fluoresenssisäteilypiikeille korkeimmat arvot ja pinta-alat. Arvoilla tarkoitetaan näytteessä esiintyviä alkuaineita ja pinta-aloilla piikkien intensiteettejä. Jos entuudestaan tunnetaan suurin piirtein näytteessä esiintyvät alkuaineet, voidaan silloin vain määritellä intensiteetit. Tämä vaatii kokonaisintensiteetin, joka saadaan, kun spektrin intensiteeteistä vähennetään tausta. ED-XRF-spektrometrissä piikkien haku- ja yhteensopivuustoiminto toimivat samalla tavalla, kuin edellä mainitussa WD-XRF-spektrometrissäkin. Spektrin signaaleja voidaan myös parantaa esimerkiksi tilanteissa, jossa piikit ovat päällekkäin ja halutaan selvittää piikkien pinta-ala. Signaalien parannuksessa mitattu spektri sovitetaan teoreettisen spektrin kanssa. Sovituksessa pinta-aloja muutetaan niin kauan, kunnes saadaan paras yhteensopivuus spektrien välillä. Muita signaalin parannustapoja on kokeilla kaikkia spektriyhdistelmiä, ratkoa piikkien pinta-aloja matemaattisesti pienempien neliöjuurien avulla tai teoreettisten laskelmien avulla. Edellä mainitut tavat ovat kuitenkin aikaa vieviä ja siksi harvoin käytössä. ED-XRF-mittauksessa voi myös ilmetä vaikeuksia piikkien tunnistamisessa aiheutuen spektrometrin alhaisesta resoluutiokyvystä. Tätä voidaan helpottaa merkittävällä spektriin niin sanotut KLM -merkit, jotka osoittavat alkuaineen teoreettiset sisäkuorten paikat. Kun piikit asettuvat merkien kanssa samalla kohdalle, on kyseinen alkuaine tunnistettu.^{39,42}

Kvantitatiivinen mittaus

Kvantitatiivinen mittaus kertoo alkuaineiden pitoisuuden analysoitavassa näytteessä. Alkuaineen pitoisuus ilmaistaan usein yksikössä ppm ja/tai massaprosenttiyksikköinä. Pitoisuus saadaan, kun alkuaineen kokonaisintensiteetit muutetaan pitoisuuksiksi. Kvantitatiivinen mittaus tarvitsee onnistuakseen kalibroinnin, joka suositellaan toteutettavaksi referenssimateriaaleilla tai muilla näytteillä, joiden alkuainepitoisuudet tunnetaan tarkasti. Kalibraatiolla muunnetaan kvalitatiivinen mittausdata kvantitatiiviseksi. Jotta kalibraatio olisi onnistunut, on kalibraation oltava sopiva mitattavalle alkuaineelle. Kalibraatio määrittelee alkuaineen pitoisuuden ja fluoresenssisäteilyiden suhteen. Näiden suhteiden avulla selvitetään tuntemattomat konsentraatiot. Kvantitatiivinen mittaus on samanlainen sekä WD-XRF-, että ED-XRF-spektrometreille. Eroavaisuutena on se, että ED-XRF-spektrometrillä piikin pinta-ala ilmaisee intensiteetin, kun taas WD-XRF-spektrometrillä intensiteetti ilmaistaan piikin korkeutena. Kvantitatiivisen mittauksen onnistumiseksi näytteen on oltava tarpeeksi homogeeninen ja näytepaksuuden on oltava riittävä. Lisäksi olisi hyvä, jos laboratorion olisi käytettävissä myös muita näytteitä, joiden kanssa mitattuja pitoisuuksia voisi verrata, jotta varmistetaan luotettavat mittaustulokset.^{39,45}

Semikvantitatiivinen mittaus

Semikvantitatiivinen mittaus on hyödyllinen silloin, kun kalibraatiotuloksia ei ole saatavilla, mutta halutaan silti vertailla mitattavien näytteiden alkuainepitoisuuksia. Semikvantitatiivinen mittaus antaa arvion näytteen alkuainepitoisuuksista. Arvio perustuu näytteiden spektraalisiin tietoihin. Semikvantitatiivisessa mittauksessa laitteisto laskee haluttujen yhtenäisten piikkien pintaaloja mittauksesta saatavien jännitepulssien mukaan.⁴⁵

4.3.3.1 Kalibrointi ja matriisin vaikutus

XRF-laitteiston kalibrointiin on olemassa lukuisia tapoja, joista yleisimmät ovat kalibroida käyttämällä standardinäytteitä tai ilman. Ilman standardinäytteitä kalibroidessa kalibrointi perustuu teoreettisiin laskelmiin eli niin kutsuttuihin perusparametreihin (engl. Fundamental parameters). Perusparametrit perustuvat teoreettisen vuorovaikutukseen röntgensäteintensiteettien ja näytteen alkuainepitoisuuden välillä. Kalibrointi standardinäytteillä antaa tarkempia tuloksia kalibrointikäyrämetodilla, kun taas kalibrointi perusparametreilla on nopeampi ja helpompi validoida.^{46,47}

Kalibrointi hyödyntäen kalibrointikäyrää toteutetaan siis käyttämällä nollanäytettä ja standardinäytteitä, joiden alkuainepitoisuudet tunnetaan. Kalibrointikäyrä esittää röntgensäteiden intensiteettien ja alkuainepitoisuuden suhteen: y-akselilla esitetään intensiteetit ja x-akselilla pitoisuudet. Kalibrointikäyrällä on muutettu röntgensäteiden intensiteetit pitoisuuksiksi. Tämä muutos voi aiheuttaa virheitä, jos mitattava näyte on kooltaan pienempi kuin säteen halkaisija, näytteen pinta on epätasainen tai näytepaikka on erilainen. Muunnosvirhe tapahtuu, koska säteellä on todellisuutta pienempi intensiteetti, jonka ansiosta pitoisuus on todellisuutta pienempi. Muunnosvirhe voidaan korjata kahdella tapaa: käyttämällä korjauksessa Rh sirontasäteitä tai pääalkuaineiden röntgensäteintensiteettejä. Korjaustavan valinta riippuu mitattavan näytteen koostumuksesta. Kalibroinnissa on otettava huomioon myös kunkin alkuaineen tarvitsema mittausaika sekä huomioitava, että kalibrointiparametrit ovat riippuvaisia standardinäytteistä. Kalibrointikäyrä muodostaa usein lineaarisen regressiosuoran, joka on sellaisenaan käyttökelpoinen, jos se täyttää seuraavat ehdot: Kaikki virheet ovat y-akselilla, x-akselilla on enintään 10% virheistä, akselien virheet ovat normaalijakautuneita ja y-akselin virheet ovat yhteydessä x-akselin arvoihin. Useimmiten regressiokäyrä ei täytä kaikkia näitä vaatimuksia

johtuen esimerkiksi matriisin vaikutuksesta mittaukseen. Kalibroinnin laatua voidaan tarkastella neliöllisen keskiarvon avulla.^{37,46,48,49}

Kaivosteollisuuden näytteissä ja yleisesti kivinäytteiden analysoimisessa XRF-laitteistolla ongelmaksi muodostuu matriisin vaikutus mittaustulokseen. Matriisivaikutus aiheutuu näytteestä tulevasta sekundaarifluoresenssisäteilystä, jossa näyte sisältää alkuaineen, jonka absorptiokynnysenergia on hieman alempi kuin tutkittavalla analyytillä. Kun matriisin alkuaineet emittoivat säteilyä hieman suuremmalla energialla kuin analyytti, analyytti viritetty emittoimaan siihen kohdistetun suoran röntgensäteilyn lisäksi omaa tunnusomaista fluoresenssisäteilyä. Näytteen matriisivaikutus voidaan korjata käyttämällä kokeellisesti tai laskennallisesti saatuja korjauskertoimia. Nämä korjauskertoimet huomioivat alkuaineiden vaikutuksen mittaustulokseen.^{43,49}

Perusparametrit perustuvat siis teoreettisiin laskelmiin ja ne ovatkin yli 30 vuoden tutkimuksen ja kehityksen tulos mittauksissa aiheutuvan matriisivaikutuksen korjaamiseksi. Tapoja suorittaa kalibrointi hyödyntämällä perusparametreja on monia. Ensimmäiseksi perusparametriksi voidaan kutsua fyysikko Jacob Shermanin vuonna 195 kehittämää yhtälöä, joka kuvaa näytteen emittoituneen intensiteetin ja koostumuksen suhdetta. Yhtälö on käytökelpoinen näytteen tutkittavan analyytin fluoresenssi-intensiteettien laskemiseen, jos kaikki alla lueteltavat fysikaaliset kertoimet tunnetaan. Fysikaaliset kertoimet ovat: valosähköabsorption kerroin, massavaimennuskerroin, fluoresenssisaannot, Cöster-Kronigin siirtymätodennäköisyydet, absorptioon hyppysuhteet sekä analyyttisen linjan paino.^{43,50}

4.3.4 Lisäysmenetelmä

Boliden Harjavallan laboratoriossa käytetään rikastenäytteiden pienien kloridipitoisuuksien mittaamisessa XRF-lisäysmenetelmää. Lisäysmenetelmä perustuu lisäyshiekkaan, jonka laskennallinen kloridipitoisuus on noin 20 %. Lisäyshiekka valmistetaan laboratoriossa itse sekoittamalla hiekkaa ja natriumkloridia oikeassa suhteessa ja jauhamalla hiekka huolellisesti. Lisäyshiekka ja tutkittava näyte jauhetaan sekaisin ja valmistetaan näytenappi. XRF-laitteisto mittaa näytteen kloridipitoisuuden kolmesta mittaustapista, jotka sisältävät kasvavasti eri määrät lisäyshiekkaa. Näiden kolmen mittaustapin perusteella ohjelma muodostaa lineaarisen regressiosuoran, jonka leikkauspisteestä saadaan kloridipitoisuus yksikössä g/t. Pitoisuus muunnetaan prosenteiksi. Lisäysmenetelmässä käytetään hiekkaa, jotta näytteen sekaan olisi helpompi punnita järkevämpiä määriä natriumkloridia.¹²

4.3.5 XRF halogeenien määrittämisessä

XRF-tyyppejä, joita käytetään metallien ja epämetallien määrittämiseen ovat WD-XRF, ED-XRF sekä kokonaisheijastusröntgensädefluoresenssi (T-XRF). XRF-tekniikkaa suositaan geologisten näytteiden analysoimisessa vähäisen näytteenkäsittelyn, tarkkuuden sekä pitkäaikaisen laitekalibraation ansiosta. Tosin laitteiston tarkkuus on riippuvainen näytteenkäsittelystä sekä suurelta osin laitteen kalibroinnista. Laitteistolla on tiettyjä rajoituksia alhaisen atomiluvun alkuaineille.^{4,51}

Kloridin määrittäminen XRF-laitteistolla suoritetaan usein niin sanotuista bulk-kivimateriaaleista, joissa kloridipitoisuus on korkea. Tunnusomaista näille näytteille ovat liian korkeat määrittämissrajat verrattuna normaaliin kloridiesiintymisiin geologisissa näytteissä. Tällaisten materiaalien kloridipitoisuuden määrittämiseen voidaan myös XRF-tekniikan sijasta käyttää instrumentaalista neutroniak-

tivointianalyysiä (INAA) tai radiokemiallista neutroniaktivointianalyysiä (RNAA). Edellä mainitut mahdollistavat tarkan, luotettavan ja herkkyydeltään hyvän mittauksen suurien kloridipitoisuuksien määrittämiseen. Tekniikoissa mitataan pieni määrä jauhetta näytettä.^{52,53}

Pleßowin⁵¹ tutkimuksessa tutkittiin fluoridin määrittämistä XRF-tekniikalla. Tutkimuksen tuloksena todettiin tekniikan olevan huono toistettavuudeltaan, sillä fluorin signaalit tyypillisesti heittelivät aiheuttaen epävarmuutta tulokseen. Lisäksi näytteen pitoisuus vaihteli röntgenaltistuksen keston mukaan. Syitä fluorin signaalien heittelemiseen ovat sattuma, näytteen kontaminoituminen, valmistelu- ja mittausolosuhteet, korjausvirheet sekä näytteen sisäiset pitoisuusmuutokset. Tutkimuksessa ei suositella fluorin määrittämiseen XRF-tekniikkaa ja fluorin spektrometriset mittaukset ovatkin harvinaisia.

Laboratoriossa suuret kloridipitoisuudet pystytään mittaamaan XRF-laitteistolla luotettavasti. Kokeellisessa osassa tutkittiin pienen kloridipitoisuuksien määrittämiseen käytettyä XRF-lisäysmenetelmää.

5 Nestekromatografia

Kromatografiatekniikka perustuu tutkittavien yhdisteiden analyttien jakaantumiseen ja vuorovaikutukseen kahden faasin välillä. Kromatografian juuret johtavat 1900-luvun alkuun, jolloin kromatografista menetelmää käytettiin kasvien yhdisteiden erottamiseen toisistaan. Kromatografia voidaan jakaa preparatiiviseen ja analyttiseen kromatografiaan. Molempien luokkien toimintaperiaate perustuu samoihin mekanismeihin. Preparatiivisella kromatografialla pyritään eristämään jokin tietty yhdiste tutkittavasta näytteestä, kun taas analyttisellä menetelmällä pyritään yhdisteiden erottamisen lisäksi määrittämään yhdisteiden pitoisuudet. Kromatografiassa on kaksi faasia, paikallaan pysyvä

faasi eli stationaarifaasi sekä liikkuva faasi. Tutkittavien yhdisteiden erottuminen näytteestä perustuu yhdisteiden ominaisiin kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin ja näiden perusteella yhdisteen vuorovaikutuskykyyn faasien kanssa. Kromatografisia erotustekniikoita on kolme: kaasu-, neste-, ja ylikriittinen kromatografia. Kromatografiatyypin nimetään yleisesti sen mukaan, minkälainen on tekniikan liikkuva faasi. Tutkimuksessa käytettävä kromatografiatekniikka valitaan tutkittavan näytteen, toistettavuuden, herkkyden ja erotuskyvyn mukaan.^{54,55}

5.1 Toimintaperiaate ja laitteisto

Nestekromatografialla tarkoitetaan kromatografista tekniikkaa, jossa faasipari on joko neste-neste tai neste-kiinteä. Faasiparien valinta on tärkeää, sillä näytteen analyytit vuorovaikuttavat aktiivisesti molempien faasien kanssa.⁵⁴⁻⁵⁶ Erotustekniikka perustuu näytteessä olevien yhdisteiden polaarisuuksiin. Nestemäisen näytteen yhdisteet vuorovaikuttavat kiinteän stationaarifaasin ja eluentsin kanssa ja liikkuvat kolonnin läpi eri nopeuksilla. Yhdisteet saapuvat detektorille eri aikoina, joiden perusteella yhdisteet pystytään identifioimaan.⁵⁶

Nestekromatografialaitteisto koostuu pumppukoneistosta, eluentisäiliöistä, injektoriventtiilistä, kolonnista sekä detektorista. Nestekromatografialaitteistolta vaaditaan monipuolisuutta mitattavien analyyttien suhteen, nopeaa mittausaikaa, herkkyyttä sekä toistettavuutta. Tärkeintä on löytää optimaalisin kolonnin ja muun laitteiston osien yhdistelmä.⁵⁴⁻⁵⁶

Pumppu on nestekromatografialaitteiston tärkein osa analyysin onnistumisen kannalta. Pumpulta vaaditaan kykyä pumpata eluentia eri virtausnopeuksilla ja paineilla. Pumpun tuottama eluentsin virtaus on oltava pulssiton ja toistettava. Nestekromatografialaitteiston pumput ovat tyypillisesti mekaanisia pumppuja, joista yleisimmin käytössä ovat resiprookki- ja ruiskupumput.⁵⁴

Eluentin valinta riippuu stationaarifaasin tyypistä sekä näytteen koostumuksesta. Eluenttivalinta voidaan optimoida joko kokeilemalla tai hyödyntämällä tietokoneohjelmia. Eluenttiliuoksen valintaan vaikuttavat myös näytteen liukoisuus eluenttiin, viskositeetti, stabiilius, myrkyllisyys sekä pH. Tyypillisimpiä eluenttiliuoksia ovat asetonitriili, metanoli, dioksaani, hiilivedyt, tetrahydrofuraani sekä klooratut hiilivedyt, esimerkiksi dikloorimeetaani. Kloorattujen hiilivetyjen käyttö on vähentynyt nykypäivänä niiden ympäristölle haitallisuuden vuoksi.⁵⁴

Eluenttisysteemeitä voi olla kaksi; isokraattinen tai gradientti. Isokraattisissa liuotinsysteemissä eluenttikoostumusta ei muuteta ajon aikana, sillä systeemi sisältää vain yhden liuotinpumpun. Gradienttisysteemissä eluentin koostumusta voidaan muuttaa ajon aikana, joko jatkuvasti tai portaittain. Kolonni sisältää nestekromatografialaitteistossa stationaarifaasin, jossa tutkittavan yhdisteen komponenttien erottuminen tapahtuu. Useimmiten käytetty kolonni on suora, jonka pituus vaihtelee muutamista sentteistä kymmeneen sentteihin. Kolonnin pituus vaikuttaa erottuvuuden nopeuteen sekä systeemiin syntyvään paineeseen. Stationaarifaasimateriaalin partikkeleihin sidotaan kemiallisesti jokin sopiva yhdisteryhmä, joka auttaa tutkittavien yhdisteiden erottumisessa.⁵⁴

Nestekromatografiassa käytetään useita eri detektorityyppejä ja tekniikassa ei varsinaisesti ole yhtä ns. yleispätevää detektoria, joka olisi optimaalinen jokaiselle kromatografiatyypille.⁵⁴ Nestekromatografiassa käytettävät detektorit voidaan jakaa sähkökemiallisiin ja spektrometrisiin detektoreihin, sekä detektoreihin, jotka havaitsevat näytteen fysikaalisten ominaisuuksien muutosta.

Yhteenvedona nestekromatografiassa käytettävälle detektorille hyödyllisiä ominaisuuksia ovat korkea herkkyys, vastekyvykyys useille yhdisteille, suuri lineaarisuusalue, resistanssi mittaolosuhteiden muutokselle, kuten lämpötila ja virtausnopeus, luotettavuus ja helppokäyttöisyys sekä nopea mittausaika.⁵⁶

5.2 Ionikromatografia

Ionikromatografia on yksi nestekromatografian menetelmä, jolla voidaan erottaa varautuneita molekyyliä. Ionikromatografian esitteli Small Stevens vuonna 1975. Uusi menetelmä tarjosi uuden mahdollisuuden tutkia epäorgaanisia anioneja ja kationeja. 1970-luvun lopulla ionikromatografiaa kehitettiin myös orgaanisten ionien analysointiin. 1980- ja 1990-luvuilla kromatografiatekniikan kolonneja kehitettiin siten, että ne olivat tehokkaampia, selektiivisempiä ja mahdollistivat useamman analyytin mittaamisen samanaikaisesti. Menetelmässä alettiin hyödyntää häiriönpoistajia, eräänlaisia vaimentajia, jotka vähensivät eluentin sähkönjohtavuuden vaikutusta ja voimistivat tutkittavien ionien sähkönjohtavuutta.^{54,57}

Ionikromatografian laitteisto on samanlainen kuin nestekromatografiassa yleensäkin. Ionikromatografian laitteiston tärkein osa on erottelukolonne, joka sisältää stationaarifaasin. Stationaarifaasi ja mittausolosuhteet ovat ratkaisevassa osassa mittauksen laadun kannalta. Detektorina käytetään usein johtavuusdetektoria, johon on liitetty tarvittaessa häiriönpoistaja. Häiriönpoistajan tehtävänä on vähentää eluentin sähkönjohtavuuden vaikutusta tuloksiin sekä lisätä tutkittavien ionien sähkönjohtavuutta. Detektorilta vaaditaan herkkyyttä, lineaarisuutta sekä hyvää resoluutiota. Tavallisesti epäorgaanisten ionien, kuten halidien tutkimiseen käytetään anioninvaihtotekniikkaa, jossa detektorina on joko johtavuus- tai amperometrinendetektori. Mittauksessa syntyneet signaalit tallennetaan ja analysoidaan. Kvantitatiivisessa mittauksessa arvioidaan kromatogrammiin syntyneiden piikkien pinta-alaa tai korkeutta. Piikkien pinta-ala ja korkeus ovat verrannollisia analyytin pitoisuuteen mittausalueella. Laitteistojen kehittyessä ionikromatografinen mittaus voi olla täysin automatisoitu. Ionikromatografia tarjoaa mittaustavan anioneille, joille perinteiset menetelmät, kuten titraus tai gravimetria, ovat osoittautuneet aikaa vieviksi ja ongelmallisiksi. Ionikromatografian etuja on sen

nopeus, herkkyys, selektiivisyys, erotuskolonniin stabiilius sekä mahdollisuus eri analyttien samanaikaiseen mittaukseen.⁵⁷

5.2.1 Ioninvaihtokromatografia (HPIC)

Ioninvaihtokromatografia (High Performance Ion Chromatography) perustuu ioninvaihtoprosessiin liikkuvan faasin ja stationaarifaasiin sitoutuneiden ioninvaihtoryhmien kanssa. Ioninvaihtokromatografia voi tapahtua anionin- tai kationinvaihtoprosessina. Näytteen erottuminen perustuu sen fysikaalisiin eroavaisuuksiin, varaukseen, kokoon ja poolisuuteen. Stationaarifaasin pinnalla on kovalenttisesti sitoutuneita varautuneita ryhmiä ja liikkuva faasi eli eluentti sisältää vastaioneja. Eluentissa olevan näytteen ionit kilpailevat stationaarifaasin pinnalla olevista tyhjästä paikoista eluentin ionien kanssa. Stationaarifaasin ja näytteen välillä syntyy tasapaino, kun kaikki tyhjät paikat on täytetty näytteen ioneilla. Anioninvaihtoprosessissa stationaarifaasi sisältää positiivisesti varautuneita ioneja, kuten NH_3^+ ja NR_3^+ . Kolonnissa stationaarifaasina on erilaisia hartseja, jotka sisältävät funktionaalisia ryhmiä tietyillä varausasteilla. Funktionaalisten ryhmien ionien vastaionit sijaitsevat faasin lähettyvillä, joten kokonaisuus on neutraali. Anioninvaihtoprosessissa stationaarifaasi sisältää usein kvaternäärisiä ammoniumryhmiä, jotka toimivat ioninvaihtajina. Näytteen saapuessa kolonniin vastaioni korvautuu eluentissa olevan näytteen ionilla, joka otetaan talteen hetkellisesti pysyvällä varauksella. Näytteessä olevat eri varaukselliset ionit jäävät kolonniin stationaarifaasin eri ajoiksi johtuen ionien erilaisista affiniteeteista stationaarifaasin kanssa. Näin menetelmällä saadaan eroteltua eri ionit. Oleellisia parametreja ovat ioninvaihtajan tyyppi, ionivahvuus, liikkuvan faasin pH sekä koostumus. Anioninvaihtokromatografiassa pH:n alentaminen pienentää retentioaikaa.^{54,57}

Ioninvaihtaja

Stationaarifaasin pakkausmateriaali toimii ioninvaihtajamateriaalina. Pakkausmateriaali on usein valmistettu orgaanisista polymeerimateriaaleista, joilla on korkea stabiilius myös emäksissä pH-ympäristössä. Pakkausmateriaaleina voidaan käyttää myös silikaa, jolla on korkeampi kromatografinen tehokkuus verrattuna orgaanisiin polymeerimateriaaleihin. Pakkausmateriaaleja vertaillessa oleellista on huokoskoko sekä vaihtokapasiteetti. Vaihtokapasiteetti ilmoittaa ioninvaihtopaikkojen määrän pakkausmateriaalin painoa kohti. Vaihtokapasiteetti ilmoitetaan kirjallisuudessa yksikössä mequiv/g. Nykyään on kuitenkin siirretty käyttämään yksikköä mmol/g. Ioninvaihtokapasiteetti vaikuttaa mittauksen retentioaikoihin: mitä suurempi ioninvaihtokapasiteetti, sen pidemmät retentioajat. Myös eluenttiliuoksen pH:lla on vaikutusta ioninvaihtajan toimivuuteen. Esimerkiksi vahva anionivaihdin toimii optimaalisesti alle pH 9 ja heikko anioninvaihdin alle pH 6. Pakkausmateriaaleista polymeeri sekä styreeni/vinyylibentseeni ovat sopivia erottamaan halideja. Korkea vaihtokapasiteetti ei kuitenkaan yksinään kerro stationaarifaasin tehokkuudesta, vaan tärkeämpää on keskittyä pakkausmateriaaliin, joka on toimiva alhaisilla vaihtokapasiteettiarvoilla. Näin voidaan luopua laitteistossa olevasta häiriönpoistajasta, sillä alhaisella vaihtokapasiteetin omaavalla stationaarifaasilla voidaan käyttää eluenteja, joilla on heikko sähkönjohtavuus. Stationaarifaasin pakkausmateriaali on useimmiten polystyreeniä, etyylivinyylibentseeniä tai metakrylaattihartsia, jotka ovat polymerisoitu divinyylibentseenillä ja lisätty ioninvaihtajaryhmiä. Ioninvaihtokromatografiaa käytetään epäorgaanisten ja orgaanisten ionien ja kationien erotteluun. Anioninen erottelu tapahtuu usein kvartäärisien ammoniumryhmien liittyessä polymeeriin. Kationien ioninvaihtajaryhminä käytetään sulfonaatti-, karboksyyli-, tai fosfaattiryhmiä.^{54,57}

Eluentin valinta

Anioninvaihtokromatografiassa eluentin valinta riippuu käytettävissä olevasta detektorista. Eluenttityyppejä on kaksi: eluentit, jotka vaativat kemiallisen häiriönpoistajan ja eluentit, joilla on sähköinen kompensatio. Ensimmäinen sisältää heikkojen epäorgaanisten happojen suoloja, joilla on alhainen sähkönjohtavuus häiriönpoistajan kemiallisen käsittelyn jälkeen. Jälkimmäisessä eluentin sähkönjohtavuus on oltava alhainen, jotta analyyttien detektointi onnistuu. Tässä tapauksessa eluenttina käytetään usein esimerkiksi bentsoaatteja, joilla on kohtalainen affiniteetti ja alhainen sähkönjohtavuus. Nyrkkisääntönä eluentin valinnassa on, että näytteen ionit ovat samalla varausastella kuin eluentin ionit. Yksi paljon käytetty eluentti on natriumkarbonaatin ja natriumbikarbonaatin seos. Eluentin pH:lla on vaikutusta mittauksen retentioaikoihin: pH voi joko kasvattaa tai pienentää retentioaikaa. Eluentin pH on oleellinen, kun käytetään alhaisen vaihtokapasiteetin ioninvaihtajia. Väärä pH estää ioninvaihdon, sillä ioninvaihtajamateriaalin ionit eivät pääse irtautumaan ioninvaihtajamateriaalista ja näin ioninvaihtoa ei tapahdu.^{54,57}

Mittaus

Tyypillisesti ioninvaihtokromatografisessa mittauksessa käytetään 10-50 cm kolonnia, joka on täytetty anionin tai kationin vaihtohartsilla, jolla on pieni partikkelikoko. Näyte kulkeutuu kolonnissa ja siinä olevat eri ionit erottuvat. Kolonni erottelee eri eluenttijaokset kerrallaan. Jos kolonnilla on korkea ioninvaihtokapasiteetti, on eluentin kulutus runsasta. Mitattaessa halideja ionikromatografisella menetelmällä retentioaikoihin voidaan vaikuttaa huomioimalla muutamia asioita. Retentioaikaan vaikuttaa oleellisesti eluentin virtausnopeus sekä kolonnin pituus. Lisäksi retentioaika kasvaa ionisäteen kasvaessa ja halidien retentioajat kasvavatkin järjestyksessä $F < Cl < Br < I$. Bromin ja jodin välinen ionisäde ero on jo niin huomattava, että molempia ei välttämättä sada mitatuksi saman ajon aikana. Retentioaikaan vaikuttaa myös

analyytin valenssielektronien määrä, mutta ei kuitenkaan niin huomattavasti kuin ionisäteen koko.⁵⁷

5.3 IC-tekniikka halogeenien määrittämisessä

IC-tekniikka on lähiaikoina noussut yhdeksi suosituimmista halogeenien määrittämismenetelmistä. Esimerkiksi Tjabadin³ tutkimuksessa tutkittiin halogeenien määrittämisessä suosituimpia määrittästekniikoita ajanjaksolla 2009-2019 julkaistujen artikkeleiden perusteella. Julkaisujen perusteella IC ja ICP-OES olivat suosituimpia kloridin määrittämisessä, ja IC ja ISE olivat taas suosituimpia fluoridin määrittämisessä. IC-tekniikassa näyte on usein uutettu veteen alkalisen liuotuksen jälkeen tai vaihtoehtoisesti hajotettu pyrohydrolyytisesti vastaanottoliuokseen. IC-tekniikan edut verrattuna ICP-tekniikkaan ovat sen kykeneväisyys analysoidaan halogeenia yhtäaikaaisesti näytteestä sekä tekniikan vakaa erotuskyky hyvällä toistotarkkuudella. IC-tekniikka vaatii näytteenkäsittelyn, mutta näytteenkäsittelyllä vähennetään matriisivaikutusta sekä mahdollistetaan laimennettujen happojen käyttö ionityyppien vähentämisessä loppuliuoksessa.³

C-IC-tekniikka perustuu näytteen pyrohydrolyyttiseen hajottamiseen, jonka jälkeen vastaanottoliuos analysoidaan nestekromatografisesti ionikromatografialla. C-IC-tekniikalla pystytään analysoidaan kloridi- ja fluoridipitoisuuksia yksikössä ppm tai prosenttiosuuksina. Lisäksi tekniikan vaatima näytteenkäsittely on vähäinen, käyttökustannukset ovat alhaiset sekä tekniikalla pystytään analysoidaan monta näytettä saman päivän aikana.¹

6 Referenssimateriaalit

6.1 Referenssimateriaalien vaatimukset ja valmistus

Sertifioidut referenssimateriaalit ja referenssimateriaalit (RM) tarjoavat luotettavaa tietoa laadunvalvonnasta ja laboratorioden mittaustuloksista. Referenssimateriaalit ovat kasvavan tärkeässä roolissa kansallisella ja kansainvälisellä tasolla laboratorioden standardisoinnissa ja hyväksymisessä. Referenssimateriaaleja käytetään kalibroinnissa, menetelmän validoinnissa, menetelmän ja laitteen suorituskyvyn arvioimisessa sekä mittaustulosten epävarmuuden ja jäljitettävyyden tulkinnassa. Sertifioidulla referenssimateriaalilla tarkoitetaan referenssimateriaalia, jolla on sertifikaatti eli todistus siitä, että materiaalin sisältämä yksi tai useampi arvo on mitattu menetelmällä, jolla saatu arvo voidaan luotettavasti jäljittää. Lisäksi mitatuille arvoille ilmoitetaan mittausepävarmuus todistuksesta ilmenevällä luottamustasolla. CRM-materiaalin sertifiointi noudattaa kolmea ISO-standardiopasta, joiden mukaan materiaali todetaan homogeeniseksi, stabiiliksi, luokitellaan materiaali sekä käsitellään mittauksista saadut tulokset tilastollisesti. CRM-materiaali valmistetaan usein erissä, jossa mittaus suoritetaan analysoimalla koko erää edustava näyte. Referenssimateriaalilla tarkoitetaan näytettä, jossa yksi tai useampi ominaisarvo on riittävän homogeeninen ja vakiintunut, jotta näytettä voidaan käyttää esimerkiksi kalibrointiin ja mittausmenetelmän arviointiin. Referenssimateriaali voi olla joko kiinteä, neste tai kaasu ja sen ominaisuudet voivat olla kvalitatiivista tai kvantitatiivista. Referenssimateriaalilta vaaditaan homogeenisyyttä, stabiilisuutta tietyn käyttöajan, samankaltaisuutta tutkittavan näytteen kanssa sekä tarkkuutta ja jäljitettävyyttä. Lisäksi referenssimateriaalin epävarmuus on oltava todetulla ja hyväksytyllä tasolla. Matriisireferenssimateriaalit ovat näytteitä, jotka edustavat laboratorion omia näytteitä ja jotka ovat karakterisoitu yhdelle tai useammalle alkuaineelle tunnetulla epävarmuudella.⁵⁸⁻⁶¹

Sertifikaattitodistus osoittaa, että referenssimateriaali on käynyt läpi kaikki sertifiointiin kuuluvat vaiheet hyväksytysti. Sertifiointitodistuksessa tulee olla referenssimateriaalin nimi ja siitä mitatut pitoisuudet sekä näytteen matriisi ja matriisin pitoisuudet, ohjeet materiaalin oikeanlaiseen käyttöön, eränumero ja tunniste, käyttötarkoitus, käyttöturvallisuustiedote, mitatut arvot epävarmuuksineen, ei-sertifioidut mitatut arvot, sertifiointin päivämäärä, referenssimateriaalin käyttöikä sekä sertifioidun nimen ja allekirjoitukset. Sertifioidut referenssimateriaalit voidaan todeta kolmella eri tavalla. Yksi tapa on käyttää yhtä määrittävää metodia, jos käytettävissä on kansainvälisesti hyväksytty ja luotettava todettu metodi. Metodilta vaaditaan tarkkuutta ja se ei saa tuottaa huomattavia systemaattisia virheitä. Laboratorioiden välisessä testauksessa arvot saadaan luotettaviksi akkreditoitujen laboratorioiden välisistä mittauksista tilastollisella käsittelyllä. Tulos voidaan myös saada käyttämällä vähintään kahta toisistaan riippumatonta metodia. Metodien pitää olla validoituja, vakaita ja riippumattomia. Usein sertifiointissa hyödynnetään edellä mainittujen metodien yhdistelmiä.^{60,61}

6.2 Nykyiset käytössä olevat referenssimateriaalit

Boliden Harjavallan analyttisessä laboratorioissa kloridin ja fluoridin määrityksessä on käytetty itse valmistettuja, in-house referenssimateriaaleja, joiden pitoisuudet ja virherajat laboratorio on määrittänyt. Referenssimateriaalien matriisi on samanlainen laboratorioissa vuositasolla useasti analysoitavien näytteiden kanssa. Referenssimateriaaleja on käytetty vertailunäytteinä. Referenssimateriaaleilla on seurattu pyrohydrolyyttisen hajotuksen onnistumista ja tuloksista on pidetty kirjaa. Käytössä olleiden referenssimateriaalien luotettavuutta ja tarkkuutta tutkitaan tutkielman kokeellisessa osassa. Kokeellisessa osassa suoritettujen menetelmän määritysrajojen ja luotettavuuden määrittämisessä käytettiin kaupallisia, sertifioituja referenssimateriaaleja.

7 Menetelmän validointi

Analyttisen menetelmän validoinnissa määritetään menetelmän oikeellisuus, toistotarkkuus, selektiivisyys, määrittämis- ja toteamisrajat, lineaarisuus, toimintavarmuus, sovellusalue sekä spesifisyys ja selektiivisyys. Validoinnilla tarkoitetaan siis menetelmän kehitystä, jossa menetelmä varmistetaan antamaan luotettavia tuloksia ja varmistetaan menetelmän sopivuus sen käyttötarkoitukseen. Validoinnissa on tärkeää käyttää pitoisuuksiltaan varmennettuja näytemateriaaleja, jotta tulokset olisivat mahdollisimman luotettavia.⁵⁴

Toistotarkkuus määritetään mittaamalla näyte useampaan kertaan ja vertaamalla tuloksista saatua keskihajontaa. Usein suositeltavaa on tehdä vähintään kahdeksan rinnakkaismittausta ja ilmoittaa tulos suhteellisena keskihajontana (RSD %). Oikeellisuus kertoo, kuinka lähellä mitatut arvot ovat näytteen todellista arvoa. Oikeellisuus voidaan selvittää menetelmänvertailulla, saantotestillä tai referenssimateriaalien analyysillä. Oikeellisuuteen vaikuttaa muun muassa näytteenotto ja -säilytys, analyysi, kalibrointi ja näytteen käsittely. Selektiivisyys kertoo menetelmän määrittämis- ja toteamisrajaa tutkittavaa analyyttiä kohtaan. Selektiivisyys määrittelee, kuinka hyvin tutkittava analyytti saadaan mitatuksi näytteen matriisista. Spesifisyys kertoo, kuinka selektiivinen menetelmä on tutkittavalla analyytillä eli menetelmän kyvyn mitata tutkittavaa analyyttiä. Toteamisraja on pienin menetelmällä mitattava pitoisuus, joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi ja voidaan todeta luotettavasti. Toteamisrajan arvon tai vasteen pitää olla niin suuri, että satunnaisvaihtelun mahdollisuus voidaan sulkea pois. Määrittämisraja kertoo menetelmällä matriisista mitattavan pitoisuusalarajan, jonka arvolle voidaan esittää mittausepävarmuusarvio. Lineaarisuudella tarkoitetaan menetelmän kykyä antaa tietyllä mittausalueella hyväksyttävä lineaarinen korrelaatio tulosten ja tutkittavan analyytin pitoisuuden välillä. Linearisuus todetaan kalibrointisuoralla, jonka korrelaatiokertoimen on oltava suurempi kuin 0,995, jotta tulos on hyväksyttävä. Linearisuus

voidaan määrittää mittaamalla viidestä eri pitoisuuksia sisältävästä näytteestä useita mittauksia. Näytteiden pitoisuudet on oltava vaadittavalla mittausalueella ja mukana tutkitaan myös nollanäyte. Mittausalueella tarkoitetaan samanlaisten suureiden arvojen joukkoa, jotka voidaan mitata määritetyin ehdoin ja epävarmuuksin. Lisäksi menetelmän toimintavarmuus kertoo menetelmän kyvyn vastustaa muuttuvia mittausolosuhteita, eli sen, kuinka paljon muuttuvat mittausolosuhteet vaikuttavat mittaukseen. Muuttuvia tekijöitä ovat esimerkiksi mittauslämpötila tai eri käyttäjä.^{14,54}

7.1 Mittausvirheet ja mittausepävarmuus

Analyttisessä mittauksessa voi olla läsnä systemaattista, satunnaista tai karkeaa virhettä. Näistä systemaattinen ja karkea virhe on usein tunnistettavissa ja poistettavissa, mutta satunnaista virhettä mittauksissa on aina läsnä. Systemaattisella virheellä tarkoitetaan virhettä, joka pysyy mittauksissa vakiona tai sen vaihtelevuutta pystytään ennustamaan. Systemaattinen virhe siis toistuu mittauksissa samankaltaisena. Systemaattinen virhe voi aiheutua esimerkiksi mittausvälineistöstä, käyttäjästä, virheellisestä kalibroinnista tai mittauslaitteen lukeminen väärin lukemisesta. Satunnainen virhe on aina läsnä mittauksissa ja se voi olla joko positiivinen tai negatiivinen. Satunnaisen virheen vaikutusta tulokseen voidaan vähentää esimerkiksi kouluttamalla mittaushenkilöstöä, mutta täysin sitä ei voida poistaa. Karkealla virheellä tarkoitetaan mittauksen aikana tapahtuvia vahingollisia virheitä, kuten tulosten väärin laskeminen, titraus yli loppupisteen, näytteen kontaminoituminen tai laitteiston viasta syntyvä virhe. Karkea virhe voi olla niin vakava, että koe joudutaan suorittamaan uudelleen tai mittauksien tulokset ovat arvoalueella, jonka sisällä tulos voi vaihdella huomattavasti ottaen huomioon kaikki mahdolliset virhelähteet.^{13,26}

KOKEELLINEN OSA

8 Johdanto

Tässä Pro gradu -tutkielman kokeellisessa osassa tutkitaan Boliden Harjavallan analyttisessä laboratorioissa käytettyjä kloridin määritysmenetelmiä ja menetelmillä saatuja tuloksia ja tuloksiin liittyviä mittausepävarmuuksia sekä määritysrajoja. Kokeellisessa osassa tutkitaan myös pienissä määrin fluoridin määrittämistä, sillä laboratorioissa käytössä olevalla kloridinmääritysmenetelmällä on samankaltaisuuksia fluoridin määrittämisen kanssa. Laboratorion tämän hetkisenä kloridinmääritysmenetelmänä käytetään pyrohydrolyyttistä hajotusta, jonka jälkeen kloridipitoisuudet määritetään titraamalla. Pyrohydrolyysiä ja titrausta käytetään analysoimaan pieniä kloridipitoisuuksia. Jos pyrohydrolyysillä ja titrauksella ei saada tulosta, analysoidaan kloridipitoisuus XRF-lisäysmenetelmällä. Fluoridinäytteet käyvät läpi myös pyrohydrolyyttisen hajottamisen, jonka jälkeen fluoridipitoisuudet määritetään potentiometrisenä standardinlisäysmenetelmällä. Kokeellisessa osassa tutkittiin rikasteita 1-6, joiden kloridi- ja fluoridipitoisuudet ja käytetty menetelmä on esitetty taulukoissa 4 ja 7. Rikastetta 7 käytettiin lisäysmenetelmän luotettavuuden tutkimisessa, sillä rikasteen kloridipitoisuuden tiedettiin olevan mahdollinen saavuttaa titraamalla. Kokeellisessa osassa käsitellään myös lisäyshieman valmistusta ja sen ominaisuuksia.

Kokeellisessa osassa vertaillaan nykyisellä pyrohydrolyyttisellä hajotuksella ja titrauksella ja XRF-laitteiston menetelmillä saatuja tuloksia C-IC-laitteistolla saatuihin tuloksiin ja arvioidaan menetelmien tulosten luotettavuutta. Kokeellisessa osassa on tarkoitus myös verrata eri menetelmien tehollinen työaika toisiinsa ja näin selvittää laboratoriolle tehokkain ja luotettavin menetelmä kloridipitoisuuksien määrittämiseen. Työssä käytetyt laitteistot ja reagenssit on esitetty taulukoissa 1 ja 2.

Taulukko 1. Työssä käytetyt laitteet ja tarvikkeet

Laitteisto	Valmistaja	Muuta
Analyysivaaka Mettler Toledo XS204	Mettler	Max 220g, d = 0,1 mg
Fluori- ja pH- elektrodi Mettler Toledo Sevenmulti	Mettler	
Titraattori Mettler Toledo T70	Mettler	
Titraattori Mettler Toledo Omnis	Mettler	
XRF Axios max	Panalytical	WD-XRF
C-IC AQF-2100H	Mitsubishi Chemical Europe	
Putkiuuni	Carbolite	
Polttolaiiva	Laborex	80x13x9 mm, lasittamaton, posliinia
Jauhatusmylly	Herzog	
Präsilaitteisto	Herzog	

Taulukko 2. Käytetyt reagenssit

Nimi	Pitoisuus	Valmistaja	Muuta/Huom
Etikkahappo CH ₃ COOH	99-100%	Merck	For Synthesis
Fenoliftaleiini		Merck	
Hopeanitraatti AgNO ₃	99,9n+%	Alfa Aesar	
Kaliumpermanga- naatti KMnO ₄		Merck	For Synthesis
Natriumfluoridi NaF		Alfa Aesar	Myrkyllinen
Natriumhydroksidi NaOH	5 M	Reagecan	
Natriumkloridi NaCl		VWR	
Sitruunahappo C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O		Merck	For Synthesis
Typpihappo HNO ₃	60 %	Algol Chemicals	
Vetyperoksidi H ₂ O ₂	30 %	Merck	For excipient use
Volframitrioksidi WO ₃		Acros Organics	99+% Tungsten
Sideaine PE190		Herzog	Demix-pilleri
Lisäyshiekka		Laborato- rio	Cl 20 %

9 Työn suoritus

9.1 Kloridin määrittäminen

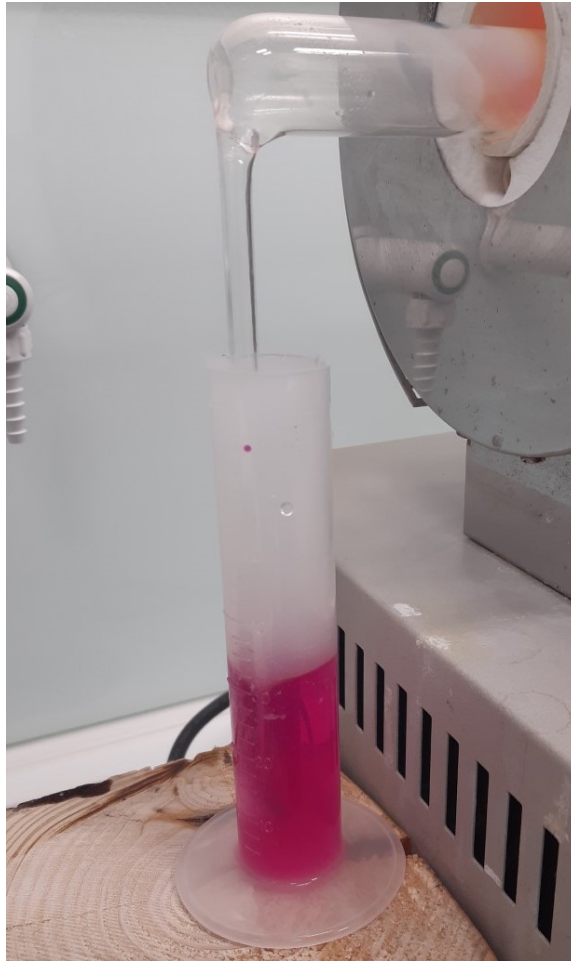
Rikasteista 1 ja 4 määritettiin laboratoriossa kloridipitoisuus käyttäen nykyistä pyrohydrolyyttistä hajotus- ja titrausmenetelmää. Pyrohydrolyyttisen hajotuksen ja polton onnistumisen seurauksena tehtiin myös vertailunäyte. Alustavan XRF-laitteistolla tehdyn semikvantitatiivisen mittauksen perusteella rikasteet 1 ja 4 sisälsivät huomattavan pieniä määriä kloridia, joten oletusarvona oli pieni titraustulos tai ei tulosta ollenkaan. Tästä syystä näytteistä tehtiin vain kaksi rinnakkaisnäytettä. Huhmareeseen punnittiin noin 2 grammaa hehkutettua volframitrioksidia ja noin 1 gramma näytettä. Näyte ja volframitrioksidi jauhettiin huhmareessa tasaisesti, jonka jälkeen seos siirrettiin posliiniseen polttolaivaan (kuva 4). Liitteessä 1. on esitetty rikastenäytteiden tarkat punnitustulokset. Näytteet poltettiin yksitellen putkiuunissa, jonka lämpötila oli 1000 °C. Ennen polton aloittamista putkiuunia ”huuhdeltiin” laittamalla palokaasujen vastaanottoastiaan (muovinen mittalasi) 20 ml ionivaihdettua vettä, asettamalla putken päähän tulppa ja antamalla olla hetki.



Kuva 4. Työssä käytetyt polttolaivat.

Näytteen poltto aloitettiin huuhtelemalla vastaanottoastia ja täyttämällä se noin 20 ml ionivaihdettua vettä. Vastaanottoastian vesi tehtiin alkaliseksi lisäämällä noin 6 ml 5 M natriumhydroksidia. Vastaanottoliuoksen oli pysyttävä alkalisena koko polton ajan. Liuoksen pH:ta seurattiin lisäämällä liuokseen muutama tippa indikaattoria, 0,1% fenoliftaleiinia. Liuoksen punainen väri osoitti liuoksen alkalisuuden. Vastaanottoastia asetettiin kvartsiputken toiseen päähän. Näyte työnnettiin posliinilaivassa metallisella tikulla suunnilleen putkiuunin keskelle ja suljettiin putki tulpalla. Näytteen polttoa seurattiin ensimmäiset viisi minuuttia uunin vieressä, jotta varmistettiin vastaanottoliuoksen pysyminen alkalisena (kuva 5). Jos liuoksesta häipyi punainen väri, lisättiin pipetillä muutama tippa natriumhydroksidia ja vahvistettiin punaista väriä muutamalla tipalla indikaattoria. Polttoa jatkettiin noin 20 minuuttia. Polton jälkeen näyte vedettiin ulos putkiuunista ja huuhdeltiin kvartsiputken pää pienellä määrällä ionivaihdettua vettä vastaanottoliuokseen. Liuos kaadettiin 100 ml mittapulloon, jossa oli 5 ml vettä ja 5 ml 60% typpihappoa. Liuoksen tulisi

muuttua kirkkaaksi mittapulloon kaadettaessa. Jos näin ei tapahtunut, lisättiin pipetillä muutama tippa etikkahappoa. Mittapullo täytettiin merkkiin saakka vedellä, suljettiin korkilla ja sekoitettiin. Kloridin määrittäminen suoritettiin näytteestä titraamalla.



Kuva 5. Pyrohydrolyyttisen hajotuksen vastaanottoliuos, jonka punainen väri osoittaa liuoksen olevan alkalinen.

Rikasteesta 6 määritettiin kloridi eri päivänä. Putkiuuni valmistettiin samanlaisesti kuin edellisten rikasteiden kloridin määrittämisessä. Koska näytteet poltettiin putkiuunissa eri päivinä, mitattiin myös erillinen vertailunäyte.

Titraus

Titraus suoritettiin Mettler Toledo T70-titraattorilla. Titraattorille oli määritetty valmiit ohjelmat, joista kloridipitoisuuksien määrittämiseen käytettiin ohjelmaa Pienet kloridit, jonka mitta-alue kattaa pitoisuudet < 100 mg/l. Ensimmäiseksi titrattiin rikasteet 1 ja 4, niiden rinnakkaisnäytteet ja vertailunäyte. Titrausastioihin mitattiin täyspipetillä 10 ml näytettä. Titrausastioihin lisättiin ti-poittain 1 % kaliumpermanganaattiliuosta samalla sekoittaen niin kauan, että punainen väri jäi liuokseen pysyvästi. Liuokseen lisättiin ti-poittain 30 % vetyperoksidia, jotta liuos muuttuisi värittömäksi. Näyte oli nyt valmis titrattavaksi. Titranttina käytettiin 0,01 M hopeanitraattia.

Titraus toistettiin kasvattamalla näytemäärää 20 ml, valmisteltiin näyte kuten edellä ja toistettiin titraus. Rikasteista 1 ja 4 ei saatu tulosta titrausmenetelmällä 10 ml ja 20 ml näytemäärillä, mutta pyrohydrolyyttisen hajotuksen voitiin katsoa onnistuneen, sillä vertailunäytteestä saatiin titrattua määritysrajojen sisälle osuva pitoisuus. Rikasteen 1 kloridipitoisuus mitattiin XRF-lisäysmenetelmällä ja rikasteen 4 kloridipitoisuus XRF-laitteiston nikkeli-syöttö-ohjelmalla. Rikasteen 6 kloridinäytteet valmistettiin 100 ml mittapulloon, näytettä pipetoitiin näyteastiaan 10 ml ja valmisteltiin kuten edellä titraukseen. Näytteet mitattiin kuten edellä. Kloridipitoisuus laskettiin yhtälön (1) mukaan.

9.2 XRF-lisäysmenetelmä

Rikastenäytteen 1 kloridipitoisuuden havaittiin olevan liian pieni, jotta se voitaisiin määrittää titrausmenetelmällä ja rikasteesta 5 kloridipitoisuuksien on aikaisemmin havaittu olevan niin pieniä, ettei titrausmenetelmällä ole mahdollista saada tuloksia. Rikasteista 1 ja 5 määritettiin kloridipitoisuus käyttämällä XRF-lisäysmenetelmää. Rikastenäytteille lisäysmenetelmä aloitetaan punnitsemalla näytettä noin 20 g ja jauhamalla se yhdessä sidosaineen kanssa sekaisin myllyssä. Sidosaainepillereitä lisättiin 5 kpl,

joiden yhteispaino on noin yksi gramma. Jauhamisen jälkeen seos puristettiin napiksi, joka analysoitiin XRF-laitteistolle luodulla kuparisyöttö-ohjelmalla. Mittaustuloksena saadun kloridipitoisuuden ja lisäysmenetelmälle luodun Excel-pohjan perusteella arvioidaan alustava kloridin määrä näytteessä ja tarvittavien lisäyksen määrä. Rikasteesta valmistettiin vielä kolme rinnakkaista näytenappia, joihin lisättiin Excel-pohjan antama kasvava määrä lisäyshiikkaa. Näytteet jauhettiin kuten yllä ja mitattiin kloridint-ohjelmalla. Mittausten tuloksena saatiin suora, jonka leikkauspiste kertoi kloridipitoisuuden yksikössä g/t.

Rikasteiden 1 ja 5 kloridipitoisuudet määritettiin XRF-lisäysmenetelmällä. Näytteet mitattiin XRF-laitteiston kloridint-ohjelmalla. XRF-lisäyshiikkamenetelmä toistettiin myös rikasteelle 2. Esimerkki Excel-pohjan antamista lisäysmääristä on esitetty taulukossa 3, jossa on esitetty rikasteelle 1 tehdyt hiikkalisäykset.

Taulukko 3. Rikasteen 1 punnitut näyte- ja hiikkalisäysmäärät

Näytenappi	Näytemäärä (g)	Hiikkalisäys (mg)
1	20	-
2	20	41,1
3	20	82,6
4	20	123,4

Rikasteet 1-6 lähetettiin kahteen ulkopuoliseen laboratorioon, joista toinen sijaitsi Saksassa ja toinen Suomessa. Näytteet mitattiin AGF-2100H C-IC-laitteistolla. Lähetettyjen näytteiden mukana ilmoitettiin laboratorion vuosinäytteiden perusteella määritetyt oletuspitoisuudet. Vuosinäytteistä saadut pitoisuudet perustuvat rikasteiden yhteisnäytteistä määritettyihin pitoisuuksiin. Oletuspitoisuudet on ilmoitettu taulukossa 4. suluissa näytteen alla. Erityisesti rikasteissa 1, 3 ja 5 laboratorion ilmoittamien pitoisuuksien ja C-IC-laitteistolla mitattujen pitoisuuksien välillä oli huomattavaa eroavaisuutta. Nämä kyseiset rikasteet on todettu

olevan haastavia analysoida laboratorion nykyisillä menetelmillä pienien pitoisuuksiensa vuoksi.

Taulukossa 4. on esitetty alkumittauksista saadut kloridipitoisuudet ja menetelmä, jolla pitoisuus on saatu. XRF-laitteistolla suoritetuissa mittauksissa on käytetty lisäysmenetelmää, ellei toisin mainita. Lab A on Saksassa sijaitseva laboratorio ja lab B Suomessa sijaitseva laboratorio.

Taulukko 4. Eri menetelmillä mitatut kloridipitoisuudet yksikössä ppm

Menetelmä Näyte	Titraus (n = 5)	XRF	Lab A (n = 6)	Lab B (n = 6)
Rikaste 1 (2600)		720	470±13	583±4
Rikaste 2 (200)		270	163±4	240±4
Rikaste 3** (60)		0	3±1	8±1
Rikaste 4** (300)		300	170±5	231±6
Rikaste 5 (40)		30	9±2	14±2
Rikaste 6 (3200)	2989±12*		2650±50	3080±15

* laajennettu epävarmuus

** XRF-kupari tai -nikkelisyöttöohjelma

9.3 Fluoridin määrittäminen

Rikasteista 2 ja 5 määritettiin fluoridi käyttäen laboratorion nykyistä fluoridimäärittämissä menetelmää, potentiometristä standardilisäysmenetelmää. Molemmista rikastenäytteistä tehtiin viisi rinnakkaisnäytettä. Huhmareeseen punnittiin noin 2 grammaa volframitrioksidia ja noin 1 gramma näytettä. Näyte ja volframitrioksidi jauhettiin tasaiseksi seokseksi ja seos siirrettiin posliiniin polttolaivaan. Näytteiden punnitustulokset löytyvät liitteestä 1. Näytteet poltettiin putkiuunissa samanlaisesti kuin kloridinäytteet ja vastaanottoliuoksena käytettiin samanlaista alkaliseksi tehtyä vesiliuosta. Koska fluoridi reagoi polton aikana vetyfluoridiksi,¹⁷ kaadettiin polton jälkeen vastaanottoliuos muoviseen 100 ml mittapulloon, jossa oli 50 ml puskuriliuosta. Fluoridipitoisuus määritettiin suorittamalla potentiometrinen standardilisäysmittaus. Mittauksessa näytettä kaadettiin 50 ml muoviseen mittastiaan, jossa oli magneettisekoittaja. Mittaus suoritettiin Mettler Toledo multiseven-elektrodilla ja näytteeseen lisättiin natriumfluoridia 0,5 ml. Näytöltä luetut arvot kirjattiin ylös. Fluoridin määrityksessä tarvittava sokeanäyte määritetään polttamalla pelkkää hehkutettua volframitrioksidia noin 3 gramma ja mittaamalla tämän arvo samoin kuin itse fluoridinäyte. Sokeanäytettä ei ole määritetty jokaisella mittauksella, vaan sen on suorittanut yksi laborantti ottaessaan käyttöön uuden volframitrioksidin. Näin ollen sokeanäytteen pitoisuus riippuu sen hetkisestä käytössä olevasta hehkutetusta volframitrioksidista, ja samaa pitoisuutta käytetään niin kauan, kuin samaa erää olevaa volframitrioksidia on jäljellä. Pitoisuus mitataan uudelleen, kun uusi volframitrioksidierä otetaan käyttöön. Nykyisessä käytössä olevan volframitrioksidin ja siitä mitatun sokeanäytteen pitoisuutta tutkittiin ja suoritettiin viisi rinnakkaista mittausta sokeanäytteestä. Taulukossa 5. on esitetty sokeanäytteen määrityksessä saadut tulokset.

Taulukko 5. Fluoridin määrittämisessä saadut sokeannäytteen pitoisuudet. Keskihajonta esitetty laajennettuna epävarmuutena

Rinnakkaisnäyte	Tulos mg/l
1	0,0306
2	0,0202
3	0,0149
4	0,0224
5	0,0315
ka±SD	0,024±0,014

Laboratoriossa käytössä olevan sokeannäytteen pitoisuus on 0,01. Näin ollen sokeannäytteen tuloksissa on hieman vaihtelua, sillä viiden rinnakkaisnäytteen keskiarvoksi saadaan noin 0,02. Taulukossa 6. on esitetty rikasteista 2 ja 5 mitatut fluoridipitoisuudet. Tulos A kuvaa fluoridipitoisuutta joka on laskettu käyttäen laboratorion yleistä sokeannäytteen pitoisuutta 0,01 ja tulos B käyttäen viiden sokeannäytemittauksen keskiarvoa 0,02.

Taulukko 6. Rikasteista 2 ja 5 lasketut fluoridipitoisuudet mg/l käyttäen laboratorion yleistä sokeannäytepitoisuutta sekä viiden rinnakkaismittauksen sokeannäytepitoisuuden keskiarvoa

Näyte	Tulos A	Tulos B
Rikaste 2	0,043 ± 0,004	0,042 ± 0,003
Rikaste 5	0,022 ± 0,003	0,022 ± 0,002

Sokeannäytteiden arvot ovat käytännössä samoja, joten sillä ei oleteta olevan suurta merkitystä tuloksen oikeellisuuteen, käytetäänkö laboratoriossa yleisesti olevaa arvoa vai tehdäänkö joka mittauksen yhteydessä uusi sokeannäyte. Käytetyn volframitrioksidin laadunvalvonnan kannalta sokeannäyte olisi kuitenkin hyvä tehdä säännöllisesti.

Laboratorioon A ja B lähetetyistä näytteistä mitattiin myös fluori. Fluoridipitoisuuksista esitettiin myös oletuspitoisuudet perustuen laboratorion omiin vuosinäytteisiin. Tulokset on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Eri menetelmillä saadut fluoridipitoisuudet yksikössä ppm

Menetelmä Näyte	ISE (n = 5)	Lab A (n = 6)	Lab B (n = 6)
Rikaste 1 (210)		340±9	406±10
Rikaste 2 (360)	421±40*	408±8	520±8
Rikaste 3 (100)		133±5	155±3
Rikaste 4 (20)		19±1	21±1
Rikaste 5 (200)	215± 20*	210±4	256±2
Rikaste 6 (< 10)		7±1	8±2

*laajennettu epävarmuus

9.4 Lisäyshiekan valmistus

Lisäyshiekkana käytettiin hiekkaa, johon on lisätty natriumkloridia. Hiekka pestiin keittämällä sitä dekanterilasissa ionivaihdetussa vedessä noin 20 minuuttia ja annettiin hieman jäähtyä. Ylimääräinen vesi dekantoitiin pois lasisauvan avulla. Hiekkaa anosteltiin lusikalla laakeisiin, lasisiin näytteenkuivausastioihin ja

kuivattiin noin 100 °C lämpökaapissa yksi vuorokausi. Kuivauksen jälkeen hiekka jauhettiin jauhatusmyllyssä ja punnittiin noin 33,53 grammaa. Hiekan sekaan punnittiin natriumkloridia niin, että hiekkaseoksen kloridipitoisuudeksi tuli noin 20%. Hiekkaseos jauhettiin vielä kerran jauhatusmyllyssä ja siirrettiin muoviseen näytepurkkiin, jota säilytetään eksikaattorissa.

Lisäyshiekan tutkiminen

Laboratoriossa oli kolme purkkia lisäyshiekkaa, joiden ilmoitettu kloridipitoisuus on noin 20 %. Lisäyshiekat, jotka oli valmistettu vuosina 2014, 2015 ja 2016, on valmistettu kuten edellä. Hiekan laatua haluttiin tutkia ja valmistaa uusi lisäyshiekka. Laboratorioon näytteeksi tuotua liekkiuunin hiekkaa käsiteltiin kuten edellä ja annosteltiin laakeisiin näyteastioihin. Hiekkaa kuivattiin 100 °C lämpökaapissa vuorokauden ajan. Kuivauksen jälkeen näytteitä säilytettiin eksikaattorissa. Hiekka jauhettiin myllyssä, jonka jälkeen sitä punnittiin 53,63 g ja lisättiin natriumkloridia 26,37 g, jotta hiekan kloridipitoisuudeksi tuli noin 20 %. Hiekka ja natriumkloridi jauhettiin myllyssä ja siirrettiin näytepurkkiin.

Vuonna 2016 ja 2020 valmistettua lisäyshiekkaa tutkittiin mittamalla ensin pelkästä hiekasta semikvantitatiivinen mittausta XRF-laitteistolla, jonka jälkeen kloridia sisältävistä lisäyshiekoista valmistettiin näytenappi ja mitattiin kloridi-int-ohjelmalla. Uutta lisäyshiekkaa tutkittiin myös pestynä ja ei-pestynä. Lisäyshiekka-tutkimuksissa saadut tulokset on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Lisäyshiiekkatutkimuksessa saadut kloridipitoisuudet

Näyte	Cl-pitoisuus
2016 hiekka*	0,013 %
2020 hiekka*	0,012 %
2020 pesty hiekka	0,014 %
2016 hiekka + NaCl	27,96 %
2020 hiekka + NaCl	27,41 %

*ei-pesty hiekka

Tuloksista huomataan, että hiekan pesemisellä ei ole suurta vaikutusta hiekan kloridipitoisuuteen. Lisäyshiiekkujen kloridipitoisuuksissa on eroa 0,55%. Eroavaisuuteen voi vaikuttaa lisäyshiiekan todellisen kloridipitoisuuden vaihtelu sekä lisäyshiiekan ikä.

9.4.1 Lisäysmenetelmä vs. titraus

Rikasteesta 7 määritettiin kloridipitoisuus titraamalla sekä XRF-lisäysmenetelmällä ja tuloksia verrattiin keskenään. Rikasteen 7 punnitukset on esitetty liitteessä 1. Titrausta varten näyte hajotettiin pyrohydrolyytisesti ja valmistettiin 100 ml mittapulloon, josta näyteliuosta pipetoitiin 10 ml titrausastiaan. XRF-mittausta varten näyte valmistettiin kuten kohdassa 9.2 XRF-lisäysmenetelmä. Taulukossa 9. on esitetty saadut tulokset. Rikaste 7 valittiin kahden eri menetelmän vertailuun, sillä alustava kloridipitoisuus oltiin todettu riittäväksi, jotta molempien menetelmien kapasiteetti olisi riittävä antamaan tulos. Titrausmenetelmällä suoritettiin viisi rinnakkaisnäytettä.

Taulukko 9. Titrauksella ja lisäysmenetelmällä saadut kloridipitoisuudet (%) rikasteesta 7

Titraus	Lisäysmenetelmä
0,26± 0,04	0,22

Menetelmillä saaduissa tuloksissa on eroa 0,04 %, jota voidaan pitää vähäisenä. Rikaste 7 tutkittiin myös tekemällä lisäysmenetelmämittaus käyttämällä vuoden 2020 lisäyshiekkaa. Mittaus suoritettiin kuten edellä kohdassa 9.2 XRF-lisäysmenetelmä. Rikasteen 7 kloridi-pitoisuus mitattuna eri lisäyshiekoilla on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. Rikasteen 7 kloridipitoisuudet eri lisäyshiekkoja käyttämällä

Hiekka 2016	Hiekka 2020
0,22 %	0,19 %

Tuloksista voidaan nähdä, että uudella hiekalla tehty lisäys on kloridipitoisuudeltaan alhaisempi. Eroa voidaan selittää uuden hiekan jo valmiiksi eroavalla kloridi-pitoisuudella sekä näytteen eroavasta alkuperäisestä pitoisuudesta. Lisäysmenetelmässä voidaan suurempana epävarmuutena pitää hiekan laatua sekä pienille kloridipitoisuuksille käytettyä mittausohjelmaa. Lisäyshiekat tutkittiin eri päivinä ja molemmilla kerroilla rikasteesta 7 valmistettiin mittausnappi ilman lisäyshiekkaa. Hiekka 2016 tutkimuksissa rikastenapin kloridipitoisuudeksi ilman lisäyshiekkaa saatiin 0,195 % ja hiekka 2020 mittauksissa rikastenapin kloridipitoisuus oli 0,24 %. Näin ollen jo aloittaessa rikasteesta suoritettavaa lisäysmenetelmähiekkojen vertailua kloridipitoisuuksissa on eroavaisuuksia. Tämä vaikuttaa Excel-pohjan antamiin lisäysehdoituksiin ja näin ollen lopputulokseen. Eroavaisuudet pitoisuuksissa aiheutuvat todennäköisesti näytteen iästä ja koostumuksen muutoksista. Lisäksi XRF-mittauksessa käytettävän ohjelman kalibrointi voi vaikuttaa tulokseen.

9.5 Näytehäviöt ja käytössä olevat vertailunäytteet

Kloridin määrittämisessä käytetään vertailunäytettä, jotta voidaan tutkia pyrohydrolyysin onnistumista ja ottaa tuloksien tarkastelussa huomioon mahdolliset polton aikana tapahtuneet näytehäviöt. Pyrohydrolyysissä voi tapahtua näytehäviötä, jos näytettä ja volframitrioksidia ei ole sekoitettu huolellisesti. Tällöin reaktio voi jäädä vajaaksi ja kaikki näytteestä ei ole hajonnut. Myös polttoputken uunin ulkopuolisen osan pituus voi vaikuttaa näytteen polttoon. Optimaalisinta on, jos putken ulkopuolinen osa jää lyhyeksi. Näytehäviötä voi myös tapahtua, jos putken ulkopuolista osaa ei saada polton alkaessa suljettua tarpeeksi nopeasti tai sulkemiseen tarkoitettu tulppa vuotaa. Tällöin osa palokaasuista ei päädy vastaanottoliuokseen ja liuoksen kloridi/fluoridipitoisuus on todellista pitoisuutta alhaisempi. Lisäksi kvartsiputken puhtaus vaikuttaa tulokseen. Vastaanottoliuoksen on myös pysyttävä alkalisena, jonka osoittamiseen käytetään indikaattoria. Vähäinen alkalisuus ja liuoksen muuttuminen värittömäksi polton aikana voi aiheuttaa näytehäviötä.

Laboratoriossa on käytössä oma vertailunäyte kloridin määrittämiseen. Vertailunäyte on rikastenäyte, joka on matriisiltaan samankaltainen laboratoriossa vuositasolla useasti analysoitavien näytteiden kanssa. Fluoridin määrittämiseen käytetään myös laboratorion omaa rikastenäytettä. Laboratoriossa käytössä olevien vertailunäytteiden pitoisuudet ovat niin sanottuja in house-arvoja, eli laboratorio on itse määrittänyt näytteen pitoisuuden ja sallitut virherajat. Taulukossa 11. on esitetty vertailunäytteiden pitoisuudet ja virherajat.

Taulukko 11. Kloridi- ja fluoridivertailunäytteet

Näyte	Pitoisuus
Kloridivertailunäyte	0,52% ±0,04 %
Fluoridivertailunäyte	390 g/t ±30 g/t

Kloridivertailunäytteen on todettu antavan luotettavia ja vertailukelpoisia tuloksia ja useimmiten tulokset ovat asettuneet sallitun pitoisuuden puitteisiin. Kloridivertailunäytteen tuloksia seurataan ja tuloksista pidetään laboratoriossa kirjaa, jotta mahdolliset häiriöt näytteessä havaitaan ajoissa. Tämän todentamiseksi tutkittiin vertailunäytteen tuloksia aikavälillä 26.9.2019- 2.10.2020. Taulukossa 12. on esitetty vertailunäytteen 48 määrittyskerran tuloksien keskiarvo, keskihajonta ja vaihteluväli. Määrittyskertojen tulokset on esitetty liitteessä 2.

Taulukko 12. Kloridin vertailunäytteen tulokset

Tulos (ka±SD)	Vaihteluväli
0,51±0,05%	0,46 % - 0,58 %

Kloridivertailunäytteen luotettavuutta tutkittiin suorittamalla kahdeksan rinnakkaista mittausta ja laskemalla mittauksien keskiarvo ja keskihajonta. Saatuja tuloksia vertailtiin näytteelle ennalta määritettyihin pitoisuuksiin. Mittaus toistettiin samoilla näytteillä seuraavana päivänä ja tuloksia vertailtiin keskenään. Tulokset on esitelty taulukossa 13.

Taulukko 13. 24.- 25.11.2020 suoritettut mittaukset kloridin vertailunäytteestä

	Tulos (%)	Vertailunäyte (%)
24.11.2020	0,54±0,02	0,52±0,04
25.11.2020	0,54±0,03	0,52±0,04

Laboratoriossa saadut pitoisuudet ovat hajonnaltaan pienempiä ja virherajojen puitteissa asettuvat vertailunäytteelle määritettyyn pitoisuuteen. Vertailunäyte voidaan siis todeta käyttökelpoiseksi.

Samanlainen vertailumateriaalin testi suoritettiin myös fluoridi-vertailunäytteelle mittaamalla käytössä olleesta näytteestä kahdeksan rinnakkaismittausta ja vertailemalla saatuja tuloksia vertailunäytteelle määritettyyn pitoisuuteen. Tulokset on esitetty taulukossa 14.

Taulukko 14. Fluoridin vertailunäytteen tulokset

Tulos (g/t)	Vertailunäyte (g/t)
394±90	390±30

Tuloksista havaitaan, että laboratoriossa fluoridinäytteen pitoisuus on hajonnaltaan liian suuri verrattaessa vertailunäytteelle määritettyyn pitoisuuteen. Siksi fluoridivertailunäytteen käytöstä laboratoriossa on luovuttu, sillä sen on todettu antavat satunnaisia ja epä johdonmukaisia tuloksia.

10 Menetelmien vertailu

10.1 Määrittämissrajat

Laboratoriossa käytössä olevista määrittämissmenetelmistä määrittämissrajat määrittettiin kahdelle eri titraattorille. Mettler Toledo T70-titraattori on ollut raaka-ainelaboratorion käytössä kloridin määrittämissksessä ja Mettler Toledo Omnis-titraattoria käytetään happolaboratoriossa määrittäessä isoja kloridipitoisuuksia rikkihappotehtaan tuotteista. Pääasiassa tutkimuksessa oltiin kiinnostuneita raaka-ainelaboratorion titraattorin kyvystä analysoida pieniä kloridipitoisuuksia, mutta työssä oltiin myös kiinnostuneita rikkihappolaboratorion titraattorista, jota tarvittaessa voitaisiin käyttää raaka-ainelaboratorion kloridipitoisuuksien analysointiin.

Määrittämissrajojen laskemisessa käytettiin yhtälöä (5):

$$SD \cdot 3 \quad (5)$$

Jossa kahdeksasta kymmeneen rinnakkaismittauksen keskiarvoa kerrottiin kolmella. Rinnakkaismittausten tulokset laskettiin yhtälön (1) mukaisesti.

Laboratoriossa oltiin havaittu, että Mettler Toledo T70-titraattorin kyky havaita < 10 mg/l pitoisuuksia on heikko ja alle kyseisen rajan saaduissa tuloksissa on paljon epävarmuutta ja sattumanvaraisuutta. Määrittämissrajoja määrittäessä käytettiin referenssimateriaalia 1, jota punnittiin kloridinmäärittämissmenetelmän mukaisesti 1000 mg polttolaivoihin, joita käytettiin myös kohdassa 9.1 kloridin määrittämiss. Jotta kloridipitoisuus saataisiin yli 10 mg/l, poltettiin samaan vastaanottoliuokseen kaksi 1000 mg näytettä ja näyte valmistettiin 25 ml mittapulloon ja titrattiin koko näyte. Tuplapolttoon päädyttiin, sillä yksittäisen näyttemäärän kasvattaminen oli mahdotonta johtuen uunin polttoputken ja saatavilla olevien

polttolaivojen koosta. Punnitukset on esitetty liitteessä 1. ja saadut tulokset on esitetty taulukossa 15. Titraattorilla saatu määrittäysraja on laskettu yhtälöllä (5).

Taulukko 15. Mettler Toledo T70- titraattorilla mitatut tulokset määrittäysrajaa varten

Näyte	Tulos (mg/l)	Laskettu arvo (%)
Näyte 1	12,87	0,0161
Näyte 2	13,68	0,0170
Näyte 3	13,85	0,0173
Näyte 4	14,09	0,0176
Näyte 5	13,46	0,0168
Näyte 6	12,38	0,0154
Näyte 7	15,39	0,0192
Näyte 8	14,79	0,0184
Näyte 9	13,47	0,0168
Näyte 10	14,58	0,0182
Tulos		0,017±0,003
Määrittäysraja		33,72ppm = 33,72 mg/l

Taulukon 15. esitettyjen arvojen perusteella laskettu Mettler Toledo T70-titraattorin pienin mitattava kloridipitoisuus on 33,72 mg/l.

Mettler Toledo Omnis-titraattorille suoritettiin mittauksia referenssimateriaaleilla 1 ja 2. Materiaaleilla suoritettiin yksittäispun- nituspolttoja ja tuplapolttoja, mutta titraattorilta ei saatu tulosta. Titraattorin määrittäysrajaa varten käytettiin näytteenä laboratorion omaa kloridireferenssinäytettä, josta mitattiin kahdeksan rinnak- kaismittausta. Näytteet valmistettiin 100 ml mittapulloon ja titrausta varten näytettä pipetoitiin 25 ml. Määrittäysraja laskettiin kuten toiselle titraattorille. Punnitukset on esitetty liitteessä 1 ja tulokset on esitetty taulukossa 16. Titraattorilla saatu määrittäysraja on laskettu yhtälöllä (5).

Taulukko 16. Mettler Toledo Omnis-titraattorilla mitatut tulokset määrittysrajaa varten

Näyte	Tulos (mg/l)	Laskettu arvo (%)
Näyte 1	52	0,518
Näyte 2	55	0,547
Näyte 3	54	0,538
Näyte 4	55	0,549
Näyte 5	55	0,549
Näyte 6	54	0,538
Näyte 7	55	0,546
Näyte 8	54	0,540
Tulos		0,54±0,02
Määrittysraja		308 mg/l

Taulukon 16. esitettyjen arvojen perusteella laskettu Mettler Toledo Omnis-titraattorin pienin mitattava kloridipitoisuus on 308 mg/l.

Fluoridimittauksen määrittysraja määritettiin mittaamalla 10 rinnakkaista sokeanäytettä ja laskemalla määrittysraja yhtälön (5) mukaisesti. Sokeanäyte valmistettiin polttamalla 3 grammaa volframitrioksidia ja valmistamalla näyte 100 ml mittapulloon. Sokeanäytteet mitattiin kuten näytteet kohdassa 9.3 Fluoridin määrittäminen. Punnitustulokset on esitetty liitteessä 1. ja mittaustulokset on esitetty taulukossa 17.

Taulukko 17. Fluoridin määritysrajatulokset

Näyte	Tulos mg/l
Näyte 1	0,02
Näyte 2	0,03
Näyte 3	0,03
Näyte 4	0,03
Näyte 5	0,02
Näyte 6	0,06
Näyte 7	0,05
Näyte 8	0,02
Näyte 9	0,02
Näyte 10	0,03
Tulos	0,03 ± 0,01
Määritysraja	0,0411 mg/l
RSD (%)	44,2 %

Fluoridin määrittämisessä potentiometrisellä standardinlisäysmenetelmällä määritysraja on 0,0411 mg/l, mutta RSD-arvon ollessa korkea menetelmä ei anna luotettavia tuloksia, vaan mitattujen arvojen välillä on paljon hajontaa.

10.2 Menetelmien luotettavuus

Fluoridinmittausmenetelmän luotettavuutta tutkittiin mittaamalla ioniselektiivisellä elektrodilla potentiometrisellä standardinlisäysmenetelmällä referenssimateriaalista 3 kymmenen rinnakkaisnäytettä, laskemalla näiden keskiarvo ja keskihajonta ja vertaamalla arvoa referenssimateriaalin sertifioituun pitoisuuteen. Laboratorio B suoritti myös mittauksen referenssimateriaalista 3 C-IC-laitteistolla kuudella rinnakkaisnäytteellä. Jotta tuloksia voidaan vertailla, käytetään laboratoriossa mitatuista näytteistä myös kuuden näytteen tuloksia. Mittausten tulokset on esitetty taulukossa 18.

Taulukko 18. Fluoridinmittausmenetelmän luotettavuuden testaus ja pitoisuudet yksikössä ppm

Näyte	BOHA	Lab B	Ilmoitettu pitoisuus
F-referenssi	464±241	558±6	511±3

Tuloksista voidaan päätellä, että laboratorion nykyisellä fluoridinmittausmenetelmällä ei päästä referenssimateriaali 3 sertifioituun arvoon ja tulosten välinen hajonta on suurta. Näin ollen menetelmällä saatuja tuloksia voidaan pitää epäluotettavina. Myöskään Laboratorio B:n suorittamilla C-IC-mittauksilla ei päästä oikeaan arvoon, mutta tulosten hajonta on pienempi kuin BOHA:n mittauksissa.

XRF-laitteiston kykyä mitata pieniä kloridipitoisuuksia tutkittiin mittaamalla referenssimateriaaleista 1 ja 2 valmistettu näytenappi ja kokeilemalla referenssimateriaalista 1 lisäysmenetelmää. Referenssimateriaalien sertifioidut arvot on ilmoitettu suluissa tulosten alapuolella. Mittausohjelmana käytettiin kuparisyöttö-ohjelmaa ja lisäysmenetelmässä kloridi-int-ohjelmaa. Tulokset on esitetty taulukossa 19. Laboratorio B:n C-IC-laitteiston mittauksilla mitattiin kloridipitoisuudet referenssimateriaaleista 1 ja 2. Tulokset on esitetty myös taulukossa 19.

Taulukko 19. XRF- ja C-IC-laitteistolla saadut referenssimateriaalien arvot. Mitattujen referenssimateriaalien kloridipitoisuudet yksikössä ppm. Sertifioitu pitoisuus (ppm) suluissa

Näyte	XRF*	XRF- lisäysmenetelmä	C-IC
Referenssi 1 (158±20)	150	236	168±4
Referenssi 2 (227±32)	270		261±6

*kuparisyöttöohjelma

Tuloksista havaitaan, että mitatuissa pitoisuuksissa on eroavaisuuksia. Eroavaisuuksiin voi vaikuttaa käytetty mittausohjelma sekä mittausohjelman tuloksessa ilmoitetut desimaalit. Jotta XRF-menetelmää voitaisiin parantaa kloridien määrittämisessä, tulisi mittausohjelma kalibroida pienille kloridipitoisuuksille sekä käyttää standardoitua lisäyshiekkaa. Taulukon tuloksista referenssimateriaalista 1 mitatut pitoisuudet lisäysmenetelmällä saatu pitoisuus pois lukien asettuu sertifioidun virherajan sisälle.

10.2.1 Raaka-ainetoimittajien vertailu

Boliden Harjavallan analyttinen laboratorio suorittaa raaka-ainetoimittajien kanssa vertailua rikaste-eräkohtaisista yhteisnäytteiden pitoisuuksista. Työssä käytettyjen rikasteiden 1, 2 ja 5 yhteisnäytteiden pitoisuuksia on vertailtu taulukossa 20. raaka-ainetoimittajien ilmoittamiin pitoisuuksiin.

Taulukko 20. Laboratorion tulosten (ppm) vertailua raaka-ainetoimittajien kanssa

Näyte	BOHA Cl	Vastapuoli Cl	BOHA F	Vastapuoli F
Rikaste 1	720	549	-	-
Rikaste 2	270	260	446	660
Rikaste 5	30	100	226	250

Tuloksista havaitaan kloridipitoisuuksien osalta suurempia eroavaisuuksia rikasteiden 1 ja 5 osalta. Nämä rikasteet BOHA on analysoinut XRF-lisäyshiikkamenetelmällä ja ne on todettu ongelmallisiksi analysoida laboratorion nykyisillä menetelmillä. Tästä voidaan myös päätellä lisäyshiikkamenetelmän olevan epävarma menetelmä pienien kloridipitoisuuksien määrittämiseen. Tulosten eroavaisuutta voidaan selvittää myös sillä, ettei tiedossa ole vastapuolen määritysmenetelmää.

10.3 Nykyisten menetelmien tulokset vs. C-IC

Laboratoriossa nykyisin käytössä olevan titrausmenetelmän ja C-IC-laitteiston kloridinmääritystuloksia vertailtiin keskenään. Laboratoriota kiinnosti tietää kloridipitoisuus kiintoainetta kohti. Titrausmenetelmien kloridipitoisuus kiintoainetta kohti laskettiin yhtälön (1) mukaan laboratoriossa yleisesti käytetyn kloridinmääritysmenetelmän mukaan, jolloin 1000 mg näytettä hajotetaan pyrohydrolyyttisesti, näyte valmistetaan 100 ml mittapulloon ja titraukseen pipetoidaan 10 ml näytettä. Kloridipitoisuus kiintoainetta kohti laskemiseen käytettiin taulukoiden 15. ja 16. kloridipitoisuuksien (mg/l) keskiarvoja. C-IC-tulokset on saatu suoraan Laboratorio B:n ilmoittamista tuloksista. Taulukossa 21. on esitetty tulokset kiintoainetta kohti yksikössä g/t.

Taulukko 21. Kloridipitoisuudet kiintoainetta kohti taulukoiden 15. ja 16. esitettyjen tulosten pohjalta. Titraukset on suoritettu laboratorion kahdella eri automaattititraattorilla ja C-IC-tulokset ovat laboratorio B:n suorittamat mittaukset referensseistä 1 ja 2

	Tulos (g/t)
Titraus 1	1386
Titraus 2	5425
Lab B Ref 1	170
Lab B Ref 2	260

11 Yhteenveto

Kloridinmäärittystä tutkittiin laboratorion nykyisillä menetelmillä sekä C-IC-laitteistolla. Tarkoituksena oli löytää menetelmä, joka on kyvykäs mittaamaan pieniä kloridipitoisuuksia luotettavasti. Tuloksista havaittiin, että titrausmenetelmällä ei voida analysoida pieniä kloridipitoisuuksia luotettavasti, sillä laitteiston kapasiteetti ei riitä pieniin kloridipitoisuuksiin. XRF-laitteistolla suoritetuista mittauksissa lisäysmenetelmä osoittautui myös epävarmaksi ja tuloksissa havaittiin vaihtelua. Lisäysmenetelmän suurin epävarmuustekijä on itse valmistettu lisäyshiekka sekä käytetty mittausohjelma. Lisäyshiekan kloridipitoisuudessa voi olla vaihteluita ja lisäksi hiekan ikä voi vaikuttaa hiekan käytettävyyteen. Mittausohjelman paikkaansa pitävyyttä ei ole testattu standardisoiduilla menetelmillä, sillä pienet kloridipitoisuudet ovat vasta nyt osoittautuneet haastaviksi laboratoriossa niiden kysynnän kasvettua. Mitattaessa XRF-laitteistolla pieniä kloridipitoisuuksia Laboratorio A:n sekä Laboratorion B:n suorittamissa C-IC-mittauksissa päästiin hyvinkin alhaisiin kloridipitoisuuksiin. Verrattaessa eri menetelmillä mitattuja tuloksia toisiinsa, havaitaan tuloksissa suurta eroavaisuutta. Tutkimuksen perusteella C-IC-

laitteistolla laboratorio saavuttaisi pieniä kloridipitoisuuksia luotettavasti ja samalla tehollinen työaika vähenisi. Nykyisellä pyrohydrolyytisellä näytteen hajotuksella ja näytteen analysoiminen titraamalla vie laborantilta kaikkiaan työaikaa noin 40 minuuttia, jonka jälkeen näyte joudutaan mahdollisesti uusimaan tai analysoimaan uudestaan lisäysmenetelmällä. C-IC-laitteistolla tehollinen työaika vähenisi noin puoleen, sillä laitteisto mahdollistaa samanaikaisen mittauksen useista näytteistä. Laborantin tehtäväksi jäisi ainoastaan valmistella näyte jauhamalla sekä siirtää näyte polttolaivaan. Tutkimustulokset puoltavat uuden laitteiston hankintaa, jotta laboratorio pystyisi tehostamaan toimintaansa.

12 Kirjallisuusluettelo

1. Evans, K. L.; Tarter, J. G. ja Moore, C. B., Pyrohydrolytic-ion chromatographic determination of fluorine, chlorine, and sulfur in geological samples, *Analytical chemistry (Washington)*, **1981**, 53(6), 925-928.
2. Weller M.T.; Overton T.L.; Rourke J.P. ja Armstrong F.A., *Inorganic Chemistry*, 6.painos, Oxford University Press, 2014, ss. 456-464.
3. Tjabadi, E. ja Mketo, N., Recent developments for spectrometric, chromatographic and electroanalytical determination of the total Sulphur and halogens in various matrices, *TrAC, Trends in analytical chemistry (Regular ed.)*, **2019**, 118, 207-222.
4. Krishna, A. K., Non-destructive sampling method for environmental and geochemical exploration studies and XRF determination of Cl, F, and Br, *Atomic spectroscopy*, **2012**, 33(3), 100-108.
5. Sarala, P., *Lapin geologiset luonnonvarat 2010*, Lapin Tutkimusseura, Acta Lapponica Fenniae 25, Rovaniemi, 2012. ss.69
6. Song, Y.; Jiang, G.; Chen, Y.; Zhao, P. ja Tian, Y., Effects of chloride ions on corrosion of ductile iron and carbon steel in soil environments, *Scientific reports*, **2017**, 7(1), 6865-13.
7. Ma, F., Corrosive effects of chlorides on metals. Kirjassa: Bensalah, N. (toim.), *Pitting corrosion*, IntechOpen, 2012, ss.139-144.
8. Cui, Y.; Qin, Y.; Dilimulati, D. ja Wang, Y., The effect of chlorine ion on metal corrosion behavior under the scratch defect of coating, *International journal of corrosion*, **2019**, 2019, 1-11.

9. Parsonage, D.; Singh, P. ja Nikoloski, A. N., Adverse effects of fluoride on hydrometallurgical operations, *Mineral processing and extractive metallurgy review*, **2014**, 35(1), 44-65.
10. Gizaw, E.; S. Chandravanshi, B. ja Zewge, F., Correlation among fluoride and metals in irrigation water and soils of Ethiopian rift valley, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, **2014**, 28(2), 229-244.
11. Boliden Harjavallan analyttinen laboratorio, Prosessinäytteiden käsittely ja -analysointiohjeet, 2020.
12. Prosessianalytiikkalaboratorion laborantit, suullinen tiedonanto 1.12.2020.
13. Miller, J.N.; Miller, J.C. ja Miller R.D., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 7.painos, Pearson, 2018, ss.76-77, 101.
14. Hiltunen, E.; Linko, L.; Hemminki, S.; Hägg, M.; Järvenpää, E.; Saarinen, P.; Simonen, S. ja Kärhä, P., *Laadukkaan mittaamisen perusteet*, Centre of Metrology and Accreditation (MIKES), Espoo, 2011, ss. 28-42.
15. Hatakka, T.; Backman, B.; Tarvainen, T.; Härmä, P.; Ketola, T.; Kuula, P. ja Reinikainen, J., *Sampling analysis- Guidelines for aggregate production and construction sites in areas with elevated arsenic concentrations*, ASROCKS-projekti, Geologian tutkimuskeskus, Tampereen yliopisto ja Suomen ympäristökeskus, 2014.
16. Boliden Harjavallan analyttinen laboratorio, Näytteenvalmistusosasto, Näytteenotto, 2020.
17. S Jeyakumar, S. J. ja Mishra VG, M. V., Pyrohydrolysis, a clean separation method for separating non-metals directly from solid matrix, *Open Access Journal of Science*, **2018**, 2(6).

18. Ware, J.C.; Cline, W.D. ja Tevebaugh, R.D., Pyrohydrolysis in determination of fluoride and other halides, *Anal. Chem.*, **1954**, (26), 342-346.
19. Dressler, V. L.; Pozebon, D.; Flores, É L. M.; Paniz, J. N. G. ja Flores, É M. M., Determination of fluoride in coal using pyrohydrolysis for analyte separation, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2003**, 14(2), 334-338.
20. Boliden Harjavalta analyttinen laboratorio, Kloridin määritys rikasteista, 2017.
21. Boliden Harjavalta analyttinen laboratorio, Fluoridin määritys rikasteista, 2018.
22. Antes, F. G.; Pereira, J. S. F.; Spadoa, L. C.; Muller, E. I.; Flores, E. M. M. ja Dressler, V. L., Fluoride determination in carbon nanotubes by ion selective electrode, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2012**, 23(6), 1193-1198.
23. Pereira, L. S. F.; Frohlich, A. C.; Duarte, F. A.; Burrow, R. A.; Muller, E. I. ja Flores, E. M. M., Determination of halogens and sulfur in pitch from crude oil by plasma-based techniques after microwave-induced combustion, *Journal of analytical atomic spectrometry*, **2015**, 3(8), 1822-1827.
24. Hillenrich, J. ja Peters, J., *Titration handbook- theory and practice of titration*, SI Analytics, Xylem Analytics Germany, Saksa, 2018, ss. 13, 23, 34, 56-64, 90-97, 175-184.
25. Mettler Toledo, *Titration Theory- Basics of Titration*, Mettler Toledo AG Analytical, Sveitsi, 2009, ss. 11-12, 25-27, 34-35.
26. Harris, D.C. ja Lucy, C.A., *Quantitative Chemical Analysis*, 10.painos, MacMillan Learning, 2020, ss. 54-55, 153, 343-371.

27. Titrators- Measuring Principle, <https://www.gpsil.co.uk/our-products/auto-titrators/mesuring-principle/> (), GPS Instrumentation Ltd., (2.10.2020).
28. Potentiometric Methods, <https://chem.libretexts.org/@go/page/70710> (19.10.2020).
29. Potentiometric Method, <https://madhavuniversity.edu.in/potentiometric-method.html>, Madhav University, (22.10.2020).
30. Kolthoff, I. M. ja Furman, N. H., *Potentiometric titrations*, 2.painos, Wiley, New York, 1949.
31. Hulanicki, A. ja Głab, S., *Potentiometric*, Elsevier, 2005, ss. 114.
32. Radiometer Analytical, *Titration theory and practice*, Radiometer Analytical, Ranska, 2002, ss. 4-8, 13, 16, 18-20.
33. Boliden Harjavalta analyttinen laboratorio, Laiteohje: Mettler Toledo T70 Titraattori, 2017.
34. Cordon, C., Optimum Parameters for the Titration II: Recognition of the Correct Equivalence Point, *Mettler Toledo UserCom*, Sveitsi, **2014**, 24(4), 1-2.
35. Clarke, F. E., Determination of chloride in water improved colorimetric and titrimetric methods, *Analytical chemistry (Washington)*, **1950**, 22(4), 553-555.
36. Allen, R. O. ja Clark, P. J., Fluorine in meteorites, *Geochimica et cosmochimica acta*, **1977**, 41(5), 581-585.
37. Malvern Panalytical: Analyzing Low Alloy Steel with XRF. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12423> (3.11.2020).

38. Chen, Z. W.; Gibson, W. M. ja Huang, H., High definition X-ray fluorescence: Principles and techniques, *X-ray optics and instrumentation*, **2008**, 2008, 1-10.
39. Brouwer, P., *Theory of XRF- Getting acquainted with the principles*, 3.painos, PANalytical, Alankomaat, 2010, ss. 10, 20-26, 39-56.
40. Pinto, H.A., Portable X-ray fluorescence spectrometry: Principles and applications for analysis of mineralogical and environmental materials, *Aspects in Mining & Mineral Science*, **2018**, 1(2).
41. XRF-teknologia kentällä, ThermoScientific ja Holger Hartman Oy, 2017, ss.3-13.
42. Gauglitz, G., *Handbook of spectroscopy*, Volume 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, ss. 365-419.
43. Sitko, R. ja Zawisza, B., *Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry*, 2012, ss.138-159.
44. Tilley, R. J. D., *Crystals and Crystal Structures*, John Wiley & Sons, Incorporated, Newark, 2020.
45. XRF Data Differences: Quantitative, Semi-Quantitative, and Qualitative Data, <https://www.bruker.com/products/x-ray-dif-fraction-and-elemental-analysis/handheld-xrf/xrf-data-primer-quantitative-semi-quantitative-qualitative.html>, Bruker (2.11.2020).
46. Bidg, T., Correcting calibration curves for the X-ray fluorescence analysis of metals, *Hitachi High-Tech*, **2007**, (33).
47. Thomsen, V., Basic fundamental parameters in X-ray fluorescence, *Spectroscopy (Springfield, Or.)*, **2007**, 22, 46.

48. Verma, S. P.; Verma, S. K.; Rivera-Gómez, M. A.; Torres-Sánchez, D.; Díaz-González, L.; Amezcua-Valdez, A.; Rivera-Escoto, B. A.; Rosales-Rivera, M.; Armstrong-Altrin, J. S.; López-Loera, H.; Velasco-Tapia, F. ja Pandarinath, K., Statistically coherent calibration of X-ray fluorescence spectrometry for major elements in rocks and minerals, *Journal of spectroscopy (Hindawi)*, **2018**, 2018, 1-13.
49. Lezzerini, M.; Tamponi, M. ja Bertoli, M., Calibration of XRF data on silicate rocks using chemicals as in-house standards, *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Serie A*, 121 (**2014**), ss. 65-70.
50. Rousseau, R. M., The quest for a fundamental algorithm in X-ray fluorescence analysis and calibration, *The open spectroscopy journal*, **2009**, 3(1), 31-42.
51. Pleßow, A., X-ray-induced alteration of specimens as crucial obstacle in XRF spectrometry of fluorine in rocks and soils, *X-ray spectrometry*, **2013**, 42(1), 19-32.
52. Ebihara, M.; Ozaki, H.; Kato, F. ja Nakahara, H., Determination of chlorine, bromine and iodine in rock samples by radiochemical neutron activation analysis, *J Radioanal Nucl Chem*, **1997**, 216(1), 107-112.
53. Michel, A. ja Villemant, B., Determination of Halogens (F, Cl, Br, I), Sulfur and Water in Seventeen Geological Reference Materials, *The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **2003**, (27), ss. 163-171.
54. Riekkola, M. ja Hyötyläinen T., *Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat*, Yliopistopaino, Helsinki, 2000, ss. 6-34, 134-192, 167-170, 313-317.
55. Liquid Chromatography, <https://chem.libretexts.org/@go/page/309>, (10.11.2020).

56. Snyder, L. R.; Kirkland, J. J. ja Dolan, J. W., *Introduction to modern liquid chromatography*, 3.painos, Wiley, Kanada, 2010, ss. 2-3, 5-6, 9.

57. Weiss, J., *Handbook of Ion Chromatography*, Volume 1, Wiley-VCH, Saksa, 2004, ss. 1-11, 27-29, 34-35, 81, 98-99, 103, 108, 111, 121-124, 137-138.

58. Fajgelj, A., Using Certified Reference Materials in Analytical Chemistry -Present Status, Trends and Needs, *Spectroscopy*, **2000**, 15(8), 19-21.

59. Agency, I. A. E., *Development and Use of Reference Materials and Quality Control Materials*, International Atomic Energy Agency, Lanham, 2003.

60. Karambelkar, N.P., Certified Reference Materials- a few guidelines, *Spinco Biotech Cutting Edge*, **2018**, 28-32.

61. 5 Production and Distribution of Chemical Reference Materials, <https://www.nap.edu/read/10476/chapter/7#78>, Washington, DC: The National Academies Press Production and Distribution of Chemical Reference Materials, (30.12.2020).

LIITTEET

LIITE 1

Rikasteiden 1 ja 4 kloridinmäärityksessä käytetyt punnitukset

Näyte	Punnitus (mg)
Rikaste 1	1008,8
Rikaste 1	1007,6
Rikaste 4	1005,8
Rikaste 4	1009,5
Vertailunäyte	1004,2

Rikasteen 6 kloridinmäärityksessä käytetyt punnitukset

Näyte	Punnitus (mg)
Rikaste 6/1	1004,9
Rikaste 6/2	1002,5
Rikaste 6/3	1007,9
Rikaste 6/4	1004,0
Rikaste 6/5	1006,0
Vertailunäyte	1006,0

Fluoridin määrittämisessä käytetyt punnitukset rikasteista 2 ja 5

Näyte	Punnitus (mg)
Rikaste 2	1001,3
Rikaste 2	1007,5
Rikaste 2	1006,4
Rikaste 2	1008,7
Rikaste 2	1003,3
Rikaste 5	1005,5
Rikaste 5	1003,5
Rikaste 5	1001,1
Rikaste 5	1005,2
Rikaste 5	1004,7

Rikasteen 7 kloridinmäärittämisessä käytetyt punnitukset

Rikaste 7	Punnitus mg
Näyte 1	1009,2
Näyte 2	1005,6
Näyte 3	1005,8
Näyte 4	1000,8
Näyte 5	1001,1
Vertailunäyte	1006,0

Laboratoriossa käytössä olevan kloridin vertailunäytteen punnitukset.

Vertailunäyte	Punnitus mg
Näyte 1	1003,9
Näyte 2	1004,6
Näyte 3	1003,8
Näyte 4	1002
Näyte 5	1002,6
Näyte 6	1003,6
Näyte 7	1006,9
Näyte 8	1000,5

Laboratoriossa käytetyn fluoridin vertailunäytteen punnitukset

Vertailunäyte	Punnitus
Näyte 1	1008,4
Näyte 2	1008,4
Näyte 3	1000,3
Näyte 4	1005,5
Näyte 5	1003,1
Näyte 6	1004,2
Näyte 7	1001,2
Näyte 8	1004,4

Fluoridin referenssimateriaalin punnitustulokset.

Referenssinäyte	Punnitus mg
Näyte 1	1002,5
Näyte 2	1000,6
Näyte 3	1006,3
Näyte 4	1004,3
Näyte 5	1008,1
Näyte 6	1001,6
Näyte 7	1000,3
Näyte 8	1005,1
Näyte 9	1001,6
Näyte 10	1003

Mettler Toledo T70- titraattorin määrittämissä määrityksessä käytetyt punnitustulokset.

Näyte	Punnitus mg
Näyte 1	2003,78
Näyte 2	2006,99
Näyte 3	2007,08
Näyte 4	2003,94
Näyte 5	2006,07
Näyte 6	2011,1
Näyte 7	2008,81
Näyte 8	2004,7
Näyte 9	2009,33
Näyte 10	2007,79

Mettler Toledo Omnis-titraattorin määritysrajan määrittämisessä käytetyt punnitustulokset.

Näyte	Punnitus mg
Näyte 1	1003,9
Näyte 2	1004,6
Näyte 3	1003,8
Näyte 4	1002
Näyte 5	1002,6
Näyte 6	1003,6
Näyte 7	1006,9
Näyte 8	1000,5

LIITE 2

Laboratorion kloridin vertailunäytteen kloridipitoisuudet (%)
ajalta 26.9.2019- 2.10.2020.

0,46	0,49	0,5
0,47	0,49	0,5
0,47	0,49	0,51
0,48	0,5	0,51
0,48	0,5	0,51
0,48	0,5	0,51
0,49	0,5	0,51
0,49	0,5	0,52
0,52	0,53	0,54
0,52	0,53	0,54
0,52	0,53	0,54
0,52	0,53	0,54
0,52	0,53	0,54
0,52	0,54	0,55
0,53	0,54	0,55
0,53	0,54	0,58

