

# Harvinaisten maametallien talteenotto neodyymimagneeteista

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Analyttinen kemia

03.12.2020

Joni Niskanen



## Tiivistelmä

Tässä pro gradu -tutkielmassa käsitellään neodyymimagneetteja, niiden kierrättämistä ja niiden sisältämien, kriittisiksi raaka-aineiksi luokiteltujen, harvinaisten maametallien talteenottoa osana kiertotalouden kokonaisuutta. Tutkielmassa käsitellään myös talteenottoprosessin kehittämisessä tarpeellisia työkaluja kuten koesuunnittelua ja analyyttisen kemian menetelmiä. Kokeellisessa osassa pyrittiin kehittämään ja optimoimaan hydrometallurginen menetelmä magneettien sisältämien harvinaisten maametallien talteenottamiseksi. Kehitetystä menetelmästä saatiin kiinteään faasiin klorinaatiolla ja vesiliuotuksella siirrettyä keskimäärin noin 90 % magneettien sisältämistä harvinaisista maametalleista nestefaasiin. Lisäksi tutkittiin mahdollisuutta erottaa rauta ennen harvinaisten maametallien saostamista raudan kersaostumisen välttämiseksi. Raudan erottamisessa lupaavimmaksi menetelmäksi todettiin vetyperoksidilla hapettaminen ja saostaminen.

## Esipuhe

Tämä pro gradu -tutkielma tehtiin Jyväskylän yliopiston Kemian laitoksella vuonna 2020. Tutkielma tehtiin kiertotalouden professori Ari Väisäsen sekä Roshan Budhathokin (ent. tutkijatohtori, nyk. metallurgisti) ohjauksessa.

Tutkielman lähdemateriaalina toimi aiheisiin liittyvä kirjallisuus sekä tieteelliset julkaisut, joiden hakemiseen käytettiin pääasiassa Jyväskylän yliopiston kirjaston JYKDOK-palvelun kansainvälisten e-aineistojen hakua (ExLibriksen Primo Central Index) ja Google Scholar -hakupalvelua.

Haluan kiittää Roshan Budhathokia sekä Ari Väisästä projektin aikana saamastani ohjauksesta ja tiedon jakamisesta. Väisäselle kuuluu myös erityinen kiitos maisterivaiheen aikana saamastani inspiroivasta opetuksesta.

Jyväskylässä 03.12.2020

Joni Niskanen



# Sisältö

<b>Tiivistelmä</b>	<b>i</b>
<b>Esipuhe</b>	<b>ii</b>
<b>Sisältö</b>	<b>iii</b>
<b>Lyhenteet ja vieraskieliset termit</b>	<b>ix</b>
<b>1 Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>Kirjallinen osa</b>	<b>2</b>
<b>2 Kiertotalous</b>	<b>2</b>
2.1 Yleistä . . . . .	2
2.2 Määritelmät . . . . .	3
2.3 Kriittiset raaka-aineet . . . . .	5
<b>3 Neodyymimagneetit</b>	<b>6</b>
3.1 Rakenne . . . . .	6
3.2 Tuotanto . . . . .	8
3.3 Ominaisuudet . . . . .	8
3.4 Sovellukset . . . . .	9
3.5 Kierrättäminen . . . . .	10
3.5.1 Taustaa . . . . .	10
3.5.2 Magneettijätteen käsittelystä . . . . .	11

3.5.3	Liuotusprosessit . . . . .	11
3.5.4	Muut prosessit . . . . .	13
3.5.5	Metallien talteenotto . . . . .	13
3.5.6	Harvinaisten maametallien erottelu . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Koesuunnittelu ja optimointi</b>	<b>16</b>
4.1	Määritelmät . . . . .	16
4.1.1	Koesuunnittelu . . . . .	16
4.1.2	Tekijät ja vasteet . . . . .	17
4.1.3	Koesuunnitelmat ja koealue . . . . .	18
4.2	Mallintaminen . . . . .	19
4.2.1	Vastepintamenetelmä . . . . .	19
4.2.2	Koesuunnitelman valinta . . . . .	20
4.3	Sovitetun mallin arviointi . . . . .	21
4.4	Optimaalisten olosuhteiden määrittäminen . . . . .	22
<b>5</b>	<b>Hydrometallurgia</b>	<b>25</b>
5.1	Yleistä . . . . .	25
5.2	Spesiaatio- ja faasidiagrammit . . . . .	25
5.3	Liuottaminen . . . . .	27
5.3.1	Yleistä . . . . .	27
5.3.2	Liuotustekniikoista . . . . .	28
5.3.3	Mallintaminen . . . . .	29

5.4	Metallien erotustekniikat ja konsentrointi . . . . .	30
5.4.1	Neste-nesteuutto . . . . .	30
5.4.2	Ioninvaihto . . . . .	31
5.4.3	Ultrasuodatus . . . . .	32
5.5	Metallien talteenotto . . . . .	32
5.5.1	Sähkökemialliset prosessit . . . . .	32
5.5.1.1	Elektrolyttinen rikastus . . . . .	32
5.5.1.2	Elektrolyttinen jalostus . . . . .	33
5.5.2	Saostaminen . . . . .	33
5.5.3	Sementointi . . . . .	34
<b>6</b>	<b>Analyttisen kemian menetelmät</b>	<b>34</b>
6.1	Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria . . . . .	34
6.1.1	Yleiskatsaus . . . . .	34
6.1.2	Toimintaperiaate ja teoriaa . . . . .	35
6.1.2.1	Induktiivisesti kytketty plasma . . . . .	35
6.1.2.2	Energia ja lämpötila . . . . .	36
6.1.2.3	Virittyminen ja emissio . . . . .	37
6.1.2.4	Suhteellisuus ja kalibrointi . . . . .	38
6.1.3	Instrumentaatio . . . . .	39
6.1.3.1	Plasmakaasu . . . . .	39
6.1.3.2	Plasmasoihtu . . . . .	40

6.1.3.3	Signaaligeneraattori . . . . .	41
6.1.3.4	Näytteensyöttöjärjestelmät . . . . .	43
6.1.3.5	Optiikka . . . . .	47
6.1.3.6	Detektorit . . . . .	49
6.2	Pyyhkäisyelektronimikroskopia . . . . .	51
6.2.1	Yleiskatsaus . . . . .	51
6.2.2	Toimintaperiaate ja teoriaa . . . . .	52
6.2.2.1	Elektronisäteen tuottaminen . . . . .	52
6.2.2.2	Elektronisäteen kohdistaminen . . . . .	54
6.2.2.3	Elektronisäteen ja näytteen vuorovaikutukset . . . . .	55
6.2.2.4	Takaisinsironta . . . . .	55
6.2.2.5	Sekundäärielektronit . . . . .	56
6.2.2.6	Röntgenfluoresenssi ja Auger-ilmiö . . . . .	56
6.2.3	Kuvan muodostaminen ja kuvantaminen . . . . .	57
	<b>Kokeellinen osa</b>	<b>59</b>
7	<b>Tutkimuksen tarkoitus ja taustaa</b>	<b>59</b>
8	<b>Laitteet ja reagenssit</b>	<b>59</b>
9	<b>Näyttemateriaalin esikäsittely</b>	<b>61</b>
10	<b>Näyttemateriaalin analysointi</b>	<b>63</b>
10.1	ICP-OES . . . . .	63

10.2 SEM . . . . .	66
<b>11 Näytteiden valmistus ja käsittely</b>	<b>69</b>
11.1 Pellettien valmistaminen . . . . .	69
11.2 Klorinointi . . . . .	70
11.3 Vesiliuotus . . . . .	70
11.3.1 Ultraäänivesihauteessa . . . . .	70
11.3.2 Magneettisekoittajalla . . . . .	71
11.4 Suodatus ja näyteliuosten valmistaminen . . . . .	71
<b>12 Alustavat kokeet</b>	<b>72</b>
<b>13 Klorinointikokeet</b>	<b>75</b>
13.1 Koesuunnitelman perusta . . . . .	75
13.2 Koesuunnitelma ja toteutus . . . . .	76
13.3 Analysointi vastepintamenetelmällä ja mallin arviointi . . . . .	77
13.4 Mallin korjaaminen . . . . .	80
13.5 SEM . . . . .	82
13.6 Johtopäätökset . . . . .	83
<b>14 Liuotuskokeet</b>	<b>84</b>
14.1 Koesuunnitelman perusta . . . . .	84
14.2 Koesuunnitelma ja toteutus . . . . .	85
14.3 Analysointi vastepintamenetelmällä ja mallin arviointi . . . . .	86

14.4 Johtopäätökset . . . . .	88
<b>15 Metallien talteenotto</b>	<b>89</b>
15.1 Taustaa . . . . .	89
15.2 Saostuskokeet . . . . .	90
15.2.1 Raudan saostus . . . . .	90
15.2.1.1 Alustavat kokeet . . . . .	90
15.2.1.2 Raudan tasapainodiagrammit . . . . .	91
15.2.1.3 Eri saostusmenetelmien testaaminen . . . . .	94
15.3 Johtopäätökset . . . . .	96
<b>16 Yhteenveto</b>	<b>97</b>
<b>Viitteet</b>	<b>98</b>
<b>Liitteet</b>	<b>107</b>

## Käytetyt lyhenteet ja vieraskieliset termit

Lyhenne	Merkitys	Suomennos
AES	atomic emission spectroscopy	atomiemissiospektroskopia
ANOVA	analysis of variance	varianssianalyysi
CCD	charge-coupled device	varauskytketty laite
CE	circular economy	kiertotalous
CID	charge-injection device	varausinjektio-laite
CRM	critical raw material	kriittinen raaka-aine
CTD	charge-transfer device	varauksensiirtolaite
DoE	design of experiments	koesuunnittelu
EDX	energy-dispersive x-ray spectroscopy	energiadisersiivinen röntgenspektroskopia
ICP	inductively coupled plasma	induktiivisesti kytketty plasma
LoD	limit of detection	havaintoraja
LoQ	limit of quantification	määrittäysraja
MS	mean square	keskineliö
OES	optical emission spectroscopy	optinen emissiospektroskopia
REE	rare-earth element	harvinainen maametalli
RSM	response surface methodology	vastepintamenetelmä
SCD	segmented CCD	segmentoitu CCD
SCM	shrinking core model	kutistuvan ytimen malli
SEM	scanning electron microscopy	pyyhkäisyelektronimikroskopia
SS	sum of squares	neliösumma
XRF	x-ray fluorescence	röntgenfluoresenssi

# 1 Johdanto

Tässä pro gradu -tutkielmassa tarkastellaan ja tutkitaan neodyymimagneettien (NdFeB-magneettien) kierrättämistä ja niiden sisältämien metallien hyödyntämistä. Tutkimukselle on niin ympäristöllisiä, taloudellisia kuin turvallisuuspoliittisia-kin perusteita. Uusien ja useampien jätevirtojen hyödyntäminen potentiaalisena raaka-aineiden lähteenä on osa tavoitetta niin kutsutun kiertotalouden saavuttamisessa. Kiertotaloudessa jätteiden tuottamisesta on luovuttu ja resurssit kiertävät tuotantoketjuissa hävittämisen sijaan – minkä vaikutukset ympäristölle lienevät itsestäänselvät. Taloudellisesti käytetyt NdFeB-magneetit näyttäytyvät malmeihin verrattuna ylivertaisena arvokkaiden metallien konsentraattina, minkä hyödyntäminen on varmasti taloudellisesti kannattavaa sopivalla prosessilla.

Neodyymi, muiden NdFeB-metalliseoksessa esiintyvien metallien (Dy, Pr ja Tb) ohella, kuuluu niin kutsuttuun harvinaisten maametallien (REE, eng. *rare-earth elements*) ryhmään. REE:t on Euroopan komission toimesta luokiteltu kriittisiksi raaka-aineiksi (CRM, eng. *critical raw materials*) johtuen niiden elintärkeästä roolista Euroopan taloudessa ja teollisuudessa, niiden tarjontaan liittyvien riskien sekä sopivien korvaavien aineiden puutteen vuoksi.<sup>1</sup> Euroopan talous on riippuvainen REE:en tuonnista, sillä niiden tuotanto on voimakkaasti keskittynyt tiettyihin maihin.<sup>2</sup> NdFeB-magneettien kierrättäminen siis helpottaisi myös näiden materiaalien tuontiriippuvuutta ja lieventäisi niiden saantiin liittyviä riskejä.

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osassa tarkastellaan edellä mainittuja ja muita aiheeseen olennaisesti liittyviä aihekokonaisuuksia kuten hydrometallurgiaa, menetelmien ja prosessien kehitykseen ja optimointiin käytettyä koesuunnittelua ja siihen tarvittavia työkaluja kuten tilastollisia ja analyyttisen kemian menetelmiä. Kokeellisessa osassa kehitettiin menetelmää harvinaisten maametallien talteenottamiseksi käytetyistä NdFeB-magneeteista. Menetelmän keskeiset vaiheet olivat metallien klorinointi kiinteässä faasissa, metallikloridien vesiliuotus ja metallien talteenotto saostamalla.



## Kirjallinen osa

## 2 Kiertotalous

### 2.1 Yleistä

Kiertotalous (CE, eng. *circular economy*) käsitteenä ja konseptina on kasvattanut suosiotaan viime vuosikymmenen aikana verrattuna muihin vastaaviin käsitteisiin kuten “kestävä kehitys“, “vihreä talous“ ja “vihreä kasvu“, koska jälkimmäisiä pidetään liian epämääräisinä ja hämärinä, ja siten vaikeina toimeenpanna. Kiertotalous on kuitenkin kohdannut vastaavanlaista kritiikkiä, eikä kirjallisuudesta toistaiseksi löydykään yksiselitteistä määritelmää kiertotaloudelle.<sup>3,4</sup>

Kiertotalouden tavoittelu ja sen määrittely on kuitenkin katsottu niin tärkeäksi, että kansainvälinen standardoimisjärjestö ISO on perustanut sitä koskevien standardien laatimista varten oman teknisen komitean, joka kulkee nimellä ISO/TC 323 Circular economy. Komitea kokoontui ensimmäisen kerran toukokuussa 2019. Komitean tarkoituksena on laatia kasvainvälisesti hyväksyttävissä oleva viitekehys kiertotaloudelle, sen terminologialle ja peruseriaatteille sekä hallintajärjestelmästandardit. Lisäksi laaditaan ohjeita sen toteuttamiseen ja soveltamiseen sekä menetelmiä ja mittareita sen todentamiseen.<sup>5</sup>

Suomessa kiertotalouden käsitteen yhteiskunnalliseen keskusteluun vakiinnuttamisessa on keskeisessä roolissa ollut Suomen itsenäisyyden juhlarahasto (Sitra), jonka aloitteesta laadittiin myös vuonna 2016 julkaistu tiekartta Suomen kiertotalouteen siirtymiselle. Tiekartta tehtiin Sitran johdolla useiden ministeriöiden ja sidosryhmien yhteistyönä ja sen tarkoituksena mahdollistaa Suomeen siirtyminen sopeutujan roolista kiertotalouden edelläkävijäksi.<sup>6</sup>

Vaikka yksiselitteistä määritelmää ei kiertotaloudelle vielä olekaan, konseptista saa kuitenkin hyvän kuvan tarkastelemalla yleisimmin käytettyjä määritelmiä ja niissä esiintyviä peruseriaatteita.

## 2.2 Määritelmät

Monet aiheetta käsittelevät julkaisut<sup>3</sup> käyttävät Ellen MacArthur -säätiön laatimaa määritelmää kiertotaloudesta. Säätiö onkin kansainvälisesti yksi kiertotalouden merkittävimpiä kannattajia ja se määrittelee kiertotalouden tiivistettynä seuraavasti:<sup>7</sup>

“A circular economy is an industrial system that is restorative or regenerative by intention and design. It replaces the ‘end-of-life’ concept with restoration, shifts towards the use of renewable energy, eliminates the use of toxic chemicals, which impair reuse, and aims for the elimination of waste through the superior design of materials, products, systems, and, within this, business models.”

Kiertotalous on siis talousjärjestelmä, joka eri keinoin pyrkii jätevirtojen eliminointiin. Kokonaisuudessaan kiertotalous nojaa muutamaankin yksinkertaiseen periaatteeseen. Tuotteet suunnitellaan alusta alkaen uudelleenkäyttöä ja purkamista varten, jolloin jätettä ei synny. Toiseksi, kulutettavien ja kestävien tuotteiden välille tehdään selvä ero siten, että kulutustavara on biopohjaista ja -hajoavaa, jotta se voidaan palauttaa ympäristöön. Kestotavarat puolestaan suunnitellaan uudelleenkäyttöä ajatellen. Kolmanneksi, energiantuotannon pitäisi olla uusiutuvaa resurssiriippuvuuden vähentämiseksi.<sup>7</sup> Lisäksi tulisi siirtyä nykyisestä kulutusyhteiskunnasta ja konsumerismista suomalaisessakin mediassa esillä olleeseen “jakamistalouteen“. Jakamistaloudessa monia tavaroita jaetaan, vuokrataan tai liisataan mahdollisuuden mukaan ostamisen sijaan.<sup>4,7</sup> Määritelmä on liki identtinen Sitran käyttämän määritelmän kanssa.<sup>6</sup>

“Kiertotaloudessa tuotteet suunnitellaan siten, että ne ovat uudelleen käytettävissä ja kierrätettävissä, suositaan uusiutuvia luonnonvaroja, tuotteita korvataan palveluilla ja energia tuotetaan uusiutuvilla energialähteillä.”

Tutkimuskirjallisuudessa esiintyvien kiertotalouden määritelmien keskeisiä komponentteja ovat nk. “R-viitekehukset”. Viitekehysten nimitys tulee siitä, että englanninkieliset määritelmät koostuvat erisuurista joukoista r-kirjaimella alkavia sanoja. Selkeästi yleisin näistä on 3R-viitekehys, jonka mukaan kiertotalous tarkoittaa kulutuksen vähentämistä (*reduction*), uudelleenkäyttämistä (*reuse*) ja kierrättämistä (*recycle*). 3R-viitekehys esiintyi reilussa kolmanneksessa määritelmiä tutkineiden Kircherr *et al.*<sup>3</sup> tarkastelemista julkaisuista. Muita määritelmiä ja yksityiskohtaisempia listauksia on useita, joista laiveimmassa on jopa yhdeksän “ärrää”. Euroopan Union virallinen viitekehys – em. kolmen ‘ärrän’ lisäksi palauttamisen (*recovery*) sisältävä 4R-viitekehys – mainitaan vain 3-4 prosentissa julkaisuista.<sup>3</sup>

Toinen olennainen osa kiertotalouden määrittelyä on sen tavoitteiden määrittäminen. Tutkimuskirjallisuudessa esiintyvien määritelmien joukossa keskeimmäksi tavoitteeksi nousee taloudellinen hyvinvointi, joka esiintyy liki puolessa määritelmistä. Kiertotalous nähdäänkin liiketoiminnanharjoittajien keskuudessa keinona lisätä kasvua. Muita kiertotaloudelle esitettyjä tavoitteita ovat mm. ympäristön laadun parantaminen, sosiaalinen tasa-arvo ja kestävä kehityksen operationalisointi yritystasolla. Osa määritelmistä sisältää nämä kaikki, mutta kokonaisvaltaiset näkemykset kiertotaloudesta ovat selkeästi vähemmistössä.<sup>3</sup> Kiertotalouteen siirtyminen kuitenkin vaatii kokonaisvaltaisen lähestymistavan ja sen pitää tapahtua kaikilla yhteiskunnan tasoilla. Kuluttajilla, yrityksillä, kaupungeilla ja valtioilla kaikilla on roolinsa.<sup>3,6</sup>

## 2.3 Kriittiset raaka-aineet

Kemialla ei ehkä ole suurta roolia kiertotalouden ensisijaisissa kierroissa – uudelleenkäytössä ja korjaamisessa –, mutta sitäkin suurempi rooli kaikkien kiertojen lopussa hämöttävässä kierrätyksessä. Kierrätyskeskustelussa viime aikoina erityisen huomion ovat maailmalla ja erityisesti Euroopan Unionissa saaneet nk. kriittiset raaka-aineet (CRMs). Kriittisiksi raaka-aineiksi katsotaan Euroopan Komission määritelmän mukaisesti ne raaka-aineet, joilla on tärkeä rooli EU:n taloudessa ja joiden saantiin liittyy merkittäviä riskejä. Monet näistä materiaaleista ovat korvaamattomia eräissä nykyaikaisissa teknologioissa ja laitteissa<sup>1,2</sup> sekä välttämättömiä Unionin itselleen asettamien ilmasto- ja energiatavoitteiden saavuttamiseksi. Näistä materiaaleista osan kysyntä voikin ilmastokamppailussa jopa 20-kertaistua tulevalla vuosikymmenellä, joten niiden riittävän saannin turvaaminen on hyvin tärkeää.<sup>8</sup>

**Taulukko 1:** Euroopan Komission listaus kriittisistä raaka-aineista (2020).<sup>1</sup>

Antimoni	Hafnium	Pii
Baryytti (BaSO <sub>4</sub> )	Indium	Platinaryhmän metallit
Bauksiitti (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Kevyet REE:t	Raskaat REE:t
Beryllium	Koboltti	Skandium
Boraatti (BO <sub>3</sub> )	Koksi	Strontium
Fluoriitti (CaF <sub>2</sub> )	Litium	Tantaali
Fosfaattimineraalit	Luonnon grafiitti	Titaani
Fosfori	Luonnonkumi	Vanadiini
Gallium	Magnesium	Vismutti
Germanium	Niobium	Volframi

Tavoitteenaan turvata ja parantaa näiden materiaalien saantia Komissio käynnisti vuonna 2008 nk. Euroopan raaka-ainealoitteen (*European Raw Materials Initiative*). Komissio julkaisi vuonna 2011 kriittisten raaka-aineiden listan, jolla oli alunperin 14 kohdetta. Sitten päivitetyllä listalla (ks. taulukko 1) on 30 koh-

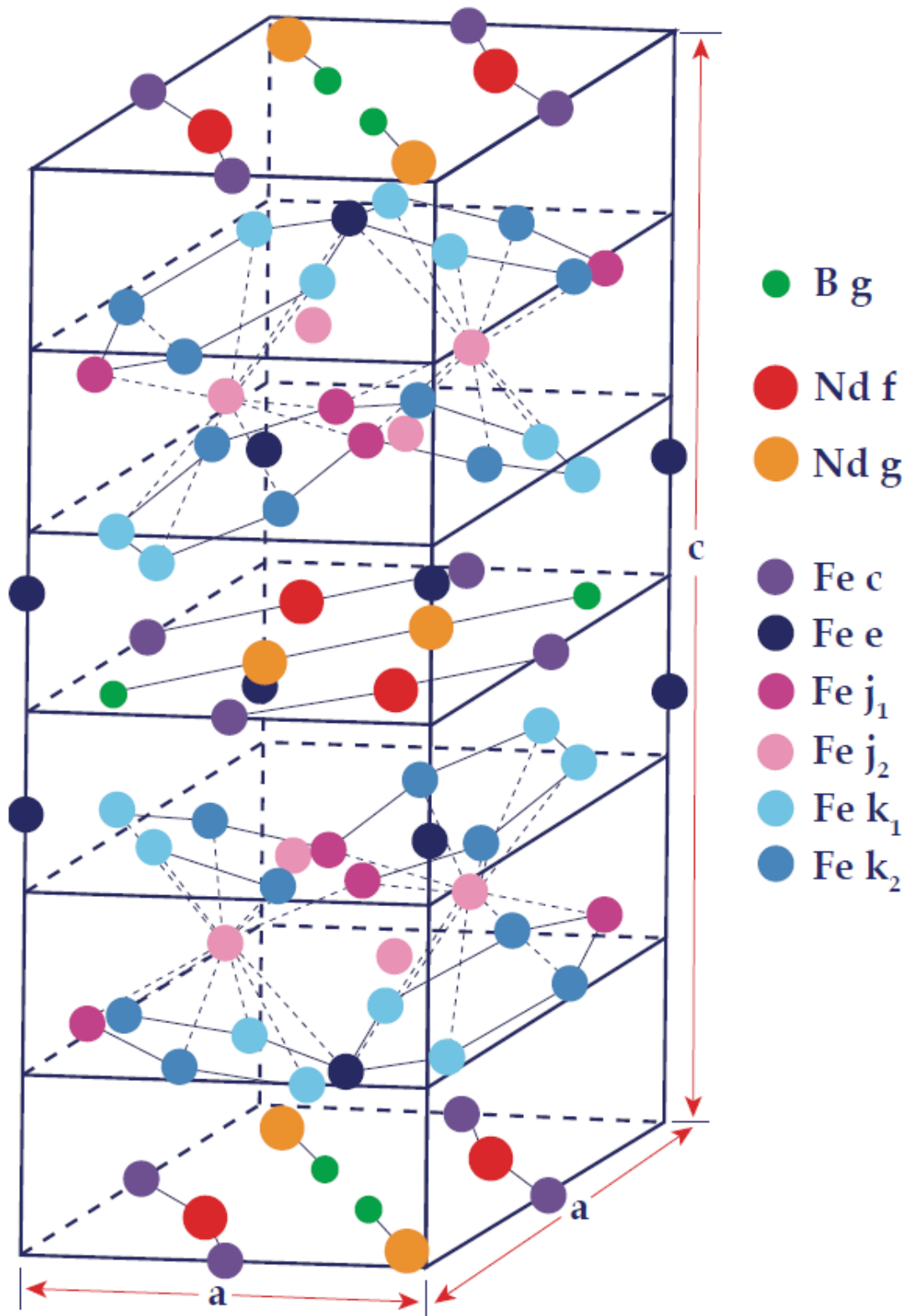
taa ja niiden alla yhteensä 81 yksittäistä materiaalia. Listalla esiintyvät mm. harvinaiset maametallit (REEs). REE-esiintymät ja tuotanto ovat raskaasti keskittyneet Kiinaan, jonka osuus kaikkien REE:en tuotannosta on yli 95 %. Kiinan kauppapolitiikan arvaamattomuuden vuoksi REE:en saanti voi olla epävarmaa. Kriittisten raaka-aineiden kierrätyksen ja sen nivomisen kiertotalouskeskusteluun rohkaisemiseksi Komissio julkaisi vuonna 2018 raportin<sup>8</sup> kriittisten raaka-aineiden kiertotalouspotentiaalista.<sup>1</sup> Unioni on myös rahoittanut aiheeseen liittyvää tutkimusta sadoilla miljoonilla euroilla.<sup>8</sup>

## 3 Neodyymimagneetit

### 3.1 Rakenne

Neodyymimagneetti (NdFeB-magneetti) on neodyymin, raudan ja boorin muodostama – useimmiten jauheesta sintraamalla valmistettu – metalliseos. NdFeB-magneetit voidaan jakaa hienorakenteen perusteella nano- ja mikrokiteisiin.<sup>9</sup> Magneetit muodostuvat tetragonaalisista kiteistä, joiden molekyylikaava on  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Kiderakenteen alkeiskoppi muodostuu 68:sta atomista ja kuuluu  $P4_2/mnm$  avaruusryhmään.<sup>10</sup> Molekyylikaavan suhteilla laskettuna NdFeB-magneetin koostumukseksi saadaan 72 m-% rautaa, 27 m-% neodyymiä ja 1 m-% booria. Kiderakenne on esitetty kuvassa 1.

Samanlainen yhdiste ( $\text{M}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , missä M=metalliatomi) esiintyy myös monilla muilla harvinaisilla maametalleilla neodyymin lisäksi. Vastaava yhdiste on löytetty ainakin metalleille Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Yb ja Th. Osalla näistä on hyvin samankaltaiset ominaisuudet kuin neodyymiyhdisteellä ja metalliseoksen ominaisuuksia voidaankin muokata korvaamalla osa neodyymistä muilla harvinaisilla maametalleilla.<sup>11</sup>



Kuva 1:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ :n kiderakenteen alkeiskoppi.<sup>10</sup>

## 3.2 Tuotanto

Mikrokiteisiä NdFeB-magneetteja valmistetaan sintraamalla käyttäen jauhemetallurgista menetelmää. Menetelmässä sulatetaan neodyymin, raudan ja boorin seosta, joka valetaan harkoiksi. Harkot jauhetaan hienoksi jauheeksi (3–5  $\mu\text{m}$ ) ja se puristetaan kasaan. Puristaminen tehdään ulkoisessa magneettikentässä jauheen magneettisten momenttien yhdensuuntaistamiseksi. Jauhe sintrataan argonilma-kehässä ja 1000–1100 °C lämpötilassa. Sintraamisen jälkeen materiaalia vielä hehkutetaan noin 600 °C lämpötilassa.<sup>9,11</sup> Hehkuttaminen parantaa magneetin koersiivisuutta eli kykyä säilyttää magneettisuutensa sen jälkeen kun se poistetaan ulkoisesta magneettikentästä.<sup>11</sup> Lopuksi magneetti voidaan päällystää tarpeen vaatiessa ja mukaisesti nikkelillä, sinkillä, alumiinilla tai epoksilla. Sintrattujen magneettien korroosionkestävyyttä voidaan päällystämisen lisäksi parantaa lisäämällä kobolttia, kuparia tai galliumia.<sup>9</sup>

Nanokiteisten NdFeB-magneettien valmistamiseen käytetään useampaa erilaista menetelmää. Tyypillisesti sitä valmistetaan sulakehräämällä seoksesta ohutta nauhaa, jonka rakenne on likimain sama kuin  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Nauha jauhetaan ja se voidaan sitoa polymeeriin valmiin magneetin valmistamiseksi. Jauhe voidaan myös kuumamuokata tiiviiksi magneetiksi. Vaihtoehtoisia menetelmiä sulakehruulle ovat mm. atomisointi, vety-disproportionaatio-desorptio-rekombinaatio (HDDR, eng. *hydrogenation disproportionation desorption recombination*) ja mekaaninen seostaminen.<sup>9</sup>

## 3.3 Ominaisuudet

Neodyymimagneettien ominaisuudet, joista keskeisimpinä remanenssi ( $B_R$ ) ja energiatiheys ( $BH_{\text{max}}$ ) riippuvat olennaisesti niiden valmistustavasta, koostumuksesta ja hienorakenteesta. Sen lisäksi, että magneetilla on riittävä koersiivisyys ja yhtenäinen mikrorakenne, remanenssiin ja energiatihetyteen vaikuttaa kolme tekijää: magnetoituman maksimi, magneettisen faasin osuus ja anisotrooppisilla

magneeteilla kiderakenteen yhdensuuntaisuus. Materiaalin magnetoituman maksimiin voidaan vaikuttaa vain koostumusta muokkaamalla. Remanenssi on riippuvainen magneettisen faasin osuudesta, jota voidaan kasvattaa magneetin tiheyttä nostamalla tai ei-magneettisten komponenttien kuten sidosaineiden osuuden vähentämisellä.<sup>9</sup>

Neodyymimagneettien yhdeksi heikkoudeksi on katsottu niiden suhteellisen huono lämmönsietokyky. Sintrattujen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -magneettien Curie-piste,  $T_c$ , on vain noin 310 °C. Magneetit kokevat merkittävää, pysyvää tai peruutettavissa olevaa, magneettivuon heikkenemistä jo alhaisemmissa lämpötiloissa. Parhaita kaupallisesti saatavilla olevia magneetteja voidaan käyttää korkeintaan 220 °C lämpötilassa ilman peruuttamatonta vuon heikkenemää.<sup>9</sup>

Lämmönkestävyyttä voidaan parantaa korvaamalla osa neodyymistä esimerkiksi dysprosiumilla tai terbiumilla. Liiallinen neodyymin korvaaminen kuitenkin johtaa remanenssin, anisotrooppisuuden ja magnetoituman laskemiseen. Dy ja Tb ovat myös merkittävästi kalliimpia kuin Nd, joten niiden lisääminen nostaa magneetin hintaa.<sup>9,11</sup> Curie-pistettä voidaan nostaa myös korvaamalla osa raudasta koboltilla,<sup>9</sup> mutta se heikentää magneetin koersiivisuutta.<sup>11</sup>

### 3.4 Sovellukset

Neodyymimagneetteja käytetään laajalti erilaisissa sähkömoottoreissa ja muissa elektronisissa komponenteissa niin kuluttajaelektronikassa kuin teollisuusautomaatiossa.<sup>9</sup> Kemian saralla käyttökohteita löytyy muun muassa ydinmagneettisesta resonanssispektroskopiasta (NMR, eng. *nuclear magnetic resonance*) ja lääketieteestä samaan ilmiöön perustuva magneettikuvaus (MRI, eng. *magnetic resonance imaging*). Taulukkoon 2 on kirjattu eräitä kestopagneettien käyttökohteita.



**Taulukko 2:** Lista eräistä mahdollisista neodyymimagneettien käyttökohteista.

Elektroniikka	Teollisuus	Kotitaloudet
Levysoittimet	Sähkömoottorit	Sähkötyökalut
Tulostimet	Magneettiset kytkennät	Kodinkoneet
Kamerat	Sensorit	Vaa'at
Kaiuttimet	Käyttölaitteet	Vesipumput
Mikrofonit	Pumput	Turvajärjestelmät
Puhelimet	Generaattorit	Ilmastointilaitteet

## 3.5 Kierrättäminen

### 3.5.1 Taustaa

Neodyymikestomagneettien valmistuksessa käytetyillä ja kriittisiin raaka-aineisiin lukeutuvilla neodyymillä (Nd), praseodyymillä (Pr), dysprosiumilla (Dy) ja terbiiumilla (Tb) on monia muitakin käyttökohteita erikoisteknologioissa. Näitä metalleja ei tuoteta EU:ssa lainkaan, joten niiden suhteen Unioni on täysin riippuvainen tuonnista, mistä johtuen neodyymimagneettien kierrätys on saanut osansa huomiosta CE- ja CRM-keskusteluissa. Toistaiseksi REE:en kierrätys kattaa kuitenkin vain 6–7 % niiden kysynnästä EU:ssa. Kierrätyksen merkitys kuitenkin kasvaa, sillä näiden metallien kysynnän arvioidaan kasvavan merkittävästi tuulivoiman, sähköautojen ja avaruusteknologian kysynnän kasvaessa.<sup>8</sup>

Esimerkiksi tuulivoimaloiden, sähköautojen ja tietokoneiden kiintolevyjen sisältämien magneettien kierrättämisellä voitaisiin tällä hetkellä potentiaalisesti tuottaa arviolta yli 100 000 kg neodyymioksidia pelkästään EU-alueella. Kierrätyspotentiaalin arvioidaan nelinkertaistuvan kuluvalle vuosikymmenellä sähköautojen ja tuulivoiman lisääntyessä. Dysprosiumiakin voitaisiin ottaa talteen samoista lähteistä yli 70 000 kg vuonna 2030.<sup>12</sup> Arviosta riippuen kierrätyksellä voitaisiin

vuosikymmenen lopulla kattaa mahdollisesti 5–30 % neodyymin ja dysprosiumin kysynnästä.<sup>12,13</sup>

### 3.5.2 Magneettijätteen käsittelystä

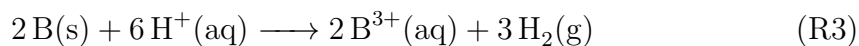
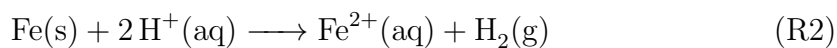
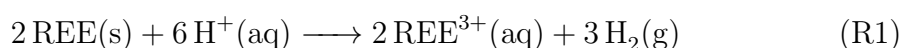
Metallijätteen käsittelyssä tavanomaisia pyrometallurgisia menetelmiä käyttäessä reaktiiviset REE:t päätyvät kuonafaasiin, joten niiden talteenottamiseksi tarvitaan hydrometallurgisia menetelmiä. Magneettijätteen käsittelyssä ja harvinaisten maametallien talteenotossa on karkeasti katsoen neljä keskeistä vaihetta: demagnetisointi, murskaus, liuotus sekä metallien talteenotto. Yksittäisten prosessien välillä on kuitenkin merkittäviä eroavaisuuksia.<sup>14</sup> Magneettien kierrättämiseksi on olemassa myös yksinkertaisempia, puhtaasti mekaanisia vaihtoehtoja. Magneettijäte voidaan jauhaa jauheeksi ja käyttää sellaisenaan magneettien valmistuksessa. Tällä tavoin valmistetut magneetit eivät ole kuitenkaan yhtä laadukkaita.<sup>15,16</sup> Kierrätetyn materiaalin ominaisuuksia voidaan parantaa lisäämällä jauhetun jätteen joukkoon lisäainetta  $((\text{Nd}_{20}\text{Dy}_{80})_{76}\text{Co}_{20}\text{Cu}_3\text{Fe})$  valmistusvaiheessa.<sup>17</sup>

Kirjallisuudessa esiintyy lukuisia menetelmiä magneettijätteen käsittelylle ja hydrometallurgiselle prosessoinnille. Jätteen käsittelyn kaikissa eri vaiheissa esiintyy vaihtelua menetelmien välillä, mutta kokonaisuudessaan prosessit noudattavat edellä mainittua karkeaa kaavaa. Demagnetisointiin käytetty aika vaihtelee välillä 0,25–2 h sekä lämpötila välillä 250–450 °C. Murskausvaiheessa eroja on käytetyssä menetelmässä ja tuotteen jauheen hienojakoisuudessa, joka vaihtelee välillä 50–820 µm. Esikäsittelyyn sisällytettiin toisinaan myös metallien muuttaminen oksideiksi korkeassa lämpötilassa (600–900 °C) useita tunteja ilmakehän hapella hapettaen.<sup>14,18,19,20</sup>

### 3.5.3 Liuotusprosessit

Liuotusvaiheessa voidaan hyödyntää useita eri liuottimia ja tutkimuskirjallisuudessa esiintyneitä liuottimia vaihtelevilla konsentraatioilla ovat muiden muassa rikki-

happo,<sup>14,18,21,22</sup> vetykloridihappo,<sup>14,19,20,21,22,23</sup> typpihappo,<sup>21,22,24</sup> natriumhydroksidi,<sup>21,22</sup> fosforihappo, sitruunahappo, muurahaishappo, askorbiinihappo, oksaalihappo, viinihappo,<sup>25</sup> etikkahappo,<sup>25,26</sup> etikkahappo/asetatti-ioni -puskuriliuos<sup>27</sup> sekä vesi.<sup>28,29</sup> Happojen ohella liuottamiseen on mahdollista käyttää myös ionisia nesteitä<sup>14</sup>. Eroja esiintyi myös käytetyssä liuottimen ja magneettijauheen välisessä massasuhteessa, joka vaihteli välillä 2,5–50 : 1. NdFeB-magneettien komponentit liukenevat happoihin yleisesti ottaen seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti.<sup>20,22</sup>



Liuotusprosessin tehostamiseksi voidaan käyttää korkeampaa lämpötilaa,<sup>20,21,26</sup> ultraääntä, mikroaaltoja<sup>14,25</sup> ja sähkökemiallisia menetelmiä.<sup>14</sup> Myös liuotettavan materiaalin partikkelikoolla on merkitystä.<sup>23,26</sup> Metallien erotusvaiheen helpottamiseksi voidaan pyrkiä käyttämään harvinaisille maametalleille selektiivisiä liuotusprosesseja.<sup>14</sup>

Happojen, eritoten vahvojen ja väkevien happojen, käytön ja niiden kokonaisprosessille tuottamien haasteiden välttämiseksi on kehitetty muita menetelmiä. Yksi näistä on jalo-<sup>30</sup> ja maametallimalmienkin<sup>31b</sup> käsittelyssä käytetty klorinointi. Magneettijätteen käsittelyssä klorinointi on toteutettu muutamalla eri tavalla. Klorinointireagenssina on käytetty rauta(II)kloridia<sup>13</sup> ja ammoniumkloridia,<sup>13,27,29</sup> reaktiolämpötilana 225–350 °C ja -aikana 20 min–12 h. Klorinoinnilla voidaan välttää happojen käyttö, sillä metallikloridit liukenevat veteen.<sup>27</sup>

### 3.5.4 Muut prosessit

Eräissä tutkimuksissa magneetin metallit tehtiin vesiliukoisiksi pienellä määrällä väkevää typpihappoa nitraamalla. Nitrauksen jälkeen seos kuivattiin ja kalsinoitiin uunissa 200 °C lämpötilassa, jolloin rautanitraatit hajoavat, mutta REE-nitraatit eivät. Vesiliuotuksella saavutettiin tällöin korkea REE-saanto vähäisillä epäpuhtauksilla.<sup>28</sup> Muita harvemmin käytettyjä menetelmiä magneettijätteen käsittelylle ovat esim. hydrotermiset prosessit, karbonylaatio<sup>13</sup> ja vetykaasuhienonnus (eng. *hydrogen decrepitation*).<sup>13,24</sup> Edellä mainitun klorinoinnin erikoisempi versio on kloorikaasun, hiilen ja korkean lämpötilan käyttäminen magneettien metallien höyrystämiseksi, minkä jälkeen Nd- ja Dy-kloridit saadaan erotettua selektiivisesti kondensoimalla. Lopulta Nd- ja Dy-kloridit muunnetaan oksideiksi vesihöyryn ja korkean lämpötilan avulla.<sup>32</sup>

### 3.5.5 Metallien talteenotto

Metallien erottamiseksi liuksesta on niin ikään käytetty useita liutaa eri menetelmiä. REE:en niin kuin muiden komponenttien erottamiseen voidaan käyttää elektrolyyysiä<sup>14,21</sup> ja siinä liuottimena rikkihappoa sekä elektrodimateriaaleina terästä ja platinaa.<sup>21</sup> Magneettijätteen käsittelyyn on kehitetty myös sulatteita hyödyntäviä elektrokemiallisia menetelmiä.<sup>33,34,35</sup>

Metallien erottamiseksi liuksesta käytetään myös saostamista,<sup>14,21</sup> missä liuksen (sähkö)kemiallista tilaa muuttamalla tai lisäämällä liukseen tiettyä saostusreagenssia taikka molempia hyödyntäen saadaan haluttu tai halutut metallit saostumaan liuksesta. Eri metallit saostuvat eri olosuhteissa, joten ne voidaan erottaa liuksesta vuorollaan. REE:en saostamiseen käytettyjä saostusreagensseja ovat mm. natriumhydroksidi, vetyfluoridi, oksaalihappo<sup>14,21,22,36</sup> ja fosforihappo.<sup>37</sup> Rautaa voidaan saostaa mm. hydroksidina.<sup>14,23</sup>

Vaihtoehtona on myös saostamisesta erilliseksi katsottu sementointi, missä ioniset metallit pelkistetään uhrimetallin avulla saostaen ne liuksesta. Tällöin saostumi-

nen on selektiivistä ja tapahtuu metallien sähkökemiallisen jännitesarjan mukaisessa järjestyksessä.<sup>21</sup>

Magneettijätteen käsittelyssä käytettyjen metallien erotusmenetelmien joukkoon lukeutuu vielä neste-nesteuutto<sup>13,23,24</sup>, jota käytetään myös puhtaiden maametallituotteiden tuotannossa.<sup>31</sup> Uuttoaineina voidaan käyttää joukkoa erilaisia orgaanisia<sup>13,31</sup> tai organofosforisia<sup>13</sup> yhdisteitä.

### 3.5.6 Harvinaisten maametallien erottelu

Harvinaisten maametallien kemialliset ominaisuudet (ks. taulukko 3) ovat paikoin hyvin samanlaisia, mistä johtuen niiden edelleen toisistaan erottaminen ja puhtaiden REE:en tuottaminen on haastavaa, mutta mahdollista.

**Taulukko 3:** Neodyymimagneeteissa esiintyvien harvinaisten maametallien valikoituja kemiallisia ominaisuuksia.<sup>31a</sup>

REE	Z	Elektronirakenne	Mahdolliset ionit	M <sup>3+</sup> -ionin säde (pm)
Pr	59	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	Pr <sup>3+</sup> , Pr <sup>4+</sup>	101,3
Nd	60	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	Nd <sup>3+</sup>	99,5
Tb	65	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	Tb <sup>3+</sup> , Tb <sup>4+</sup>	92,3
Dy	66	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	Dy <sup>3+</sup>	90,8

REE:en erotusmenetelmät perustuvat nk. lantanoidikontraktioon eli ionisäteen pienenemiseen lantanoidien sarjassa lantaanista (Z=57) lutetiumiin (Z=71), mistä seuraa pienet erot niiden happamuuksissa. Happamuus puolestaan vaikuttaa metallien muodostamien suolojen liukoisuuteen, kationien hydrolyysiin ja kompleksimuodostukseen. Nämä erot, vaikkakin pienet, mahdollistavat REE:en erottelun toisistaan fraktioivalla saostuksella, fraktioivalla kiteytyksellä, ioninvaihdolla ja neste-nesteuutolla.<sup>31a,38,39</sup> REE:t voidaan jakaa kahteen ryhmään – kevyisiin ja raskaisiin – niiden tuplasuolojen liukoisuuden perusteella ja toisaalta kolmeen ryhmään niiden uutettavuuden perusteella: kevyisiin, keskiraskaisiin ja raskaisiin.<sup>31a</sup>

Useimmat REE:t esiintyvät vesiliuoksissa trivalentteina kationeina ( $M^{3+}$ ), mutta Ce, Pr ja Tb esiintyvät myös tetravalenttina kationina ( $M^{4+}$ ) sekä Sm, Eu ja Yb divalenttina kationina ( $M^{2+}$ ). Tetra- ja divalenttien kationien kemialliset ominaisuudet eroavat olennaisesti trivalenteista, joten ensimmäiset voidaan erottaa helposti selektiivisen hapetuksen ja jälkimmäiset selektiivisen pelkistuksen jälkeen.<sup>31a,38</sup>

Aiemmin yksittäisten REE:en erottamisessa ja melko puhtaiden metallien (99,9 %) tuottamiseen on käytetty fraktioivaa saostamista ja kiteyttämistä, mutta ne ovat tehottomia ja aikaa vieviä menetelmiä.<sup>31a</sup> Fraktioivaa kiteytystä käytettiin vielä vuosisata sitten suurten lantanoidimäärien prosessoimiseen, mutta puhtaiden tuotteiden tuottaminen vaatii lukuisia uudelleenkiteytyksiä, joten siitä on luovuttu sen epätaloudellisuuden vuoksi. Erityisen hidasta ja pitkällistä se on keskiraskailla ja raskailla lantanoideilla. Menetelmässä osa liuenneista suoloista saadaan saostumaan lämpötilan muutoksella tai liuotinta haihduttamalla. Vähemmän liukoiset suolat saostuvat ensin, joten REE:t saadaan eroteltua fraktioihin. Kiteytykseen on käytetty useita eri suoloja ja tuplasuoloja. Esimerkiksi kevyiden REE:en (La, Nd, Pr) kiteytykseen on käytetty ammoniumnitraattia  $REE(NO_3)_3 \cdot 2 NH_4NO_3 \cdot 4 H_2O$  ja keskiraskaalle (Sm, Eu, Gd) puolestaan magnesiumnitraattia  $2 REE(NO_3)_3 \cdot 3 Mg(NO_3)_2 \cdot 24 H_2O$ . Cerium-ryhmän erottamiseen on käytetty mangaaninitraattia  $2 REE(NO_3)_3 \cdot 3 Mn(NO_3)_2 \cdot 24 H_2O$  ja yttriumryhmän saostukseen puolestaan on käytetty bromaattia  $REE(BrO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  ja etyyli-sulfaattia  $REE(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$ .<sup>38,39</sup>

Fraktioivassa saostuksessa liuokseen lisätään jotain kemikaalia, joka muodostaa liuenneiden metallien kanssa vähemmän liukoisia yhdisteitä saostaen ne liuoksesta. Kerralla voidaan saostaa yksi tai useampi REE. Liuokseen jääneet metallit voidaan saostaa vuorollaan tai kokonaisuudessaan samana tai jotain muuna yhdisteenä. Kuten fraktioivassa kiteytyksessä, sopivia yhdisteitä saostamista varten on useita erilaisia. Fraktioivassa kiteytyksessä yleisesti hyödynnettyjä yhdisteitä ovat hydroksidit ja tuplasulfaatit  $REE(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot nH_2O$ . Kevyet lantanoidit (La, Ce, Pr, Nd ja Sm) muodostavat niukkaliukoisia suoloja sulfaatin kanssa, joten ne

saadaan erotettua sulfaatin lisäyksellä. Raskaiden lantanoidien (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) sulfaattisuolat puolestaan ovat liukoisia. Keskiraskaiden lantanoidien (Eu, Gd ja Dy) sulfaattisuolojen liukoisuus on siltä väliltä. Menetelmän käyttö onkin tyyppillisesti rajoittunut näiden kolmen jakeen karkeaan erotteluun toisistaan.<sup>38,39</sup>

Ioninvaihdolla saadaan tuotettua hyvin puhtaita tuotteita, mutta sen käyttö teollisessa mittakaavassa on rajoittunutta sen matalan kapasiteetin ja tehottomuuden vuoksi. Ioninvaihto oli 1950-luvulla käytetyin menetelmä harvinaisten maametallien erottelussa, mutta menetelmän tekniset ja taloudelliset rajoitteet kuitenkin johtivat sen syrjäyttämiseen neste-nesteuuton toimesta 60-luvulla. Sittemmin menetelmää on käytetty pienemmässä mittakaavassa erityisen puhtaiden (>99,9999 %) tuotteiden valmistamiseen.<sup>31a,38</sup> Menetelmän yleinen tekninen toteutus on kuvattu osiossa 5.4.2.

Teollisuudessa suosituin menetelmä on nykyisinkin neste-nesteuutto, jolla saadaan tuotettua hyvin puhtaita (99,999 %) tuotteita ja se on edellä mainittuja merkittävästi käytännöllisempi ja tehokkaampi suurien määrien tuotannossa.<sup>31a</sup> Yksittäisten maametallien erottaminen tai niiden erottaminen ryhmissä neste-nesteuutolla on mahdollista joukolla erilaisia orgaanisia uuttoaaineita. REE:en samankaltaisten kemiallisten ominaisuuksien vuoksi prosessit saattavat olla hyvinkin monimutkaisia ja sisältää kymmeniä tai satoja välivaiheita.<sup>31c,d,e,38</sup> Neste-nesteuuton toiminta on kuvattu tarkemmin osiossa 5.4.1.

## 4 Koesuunnittelu ja optimointi

### 4.1 Määritelmät

#### 4.1.1 Koesuunnittelu

Koesuunnittelun (DoE, eng. *Design of Experiments*) avulla pyritään parantamaan kokeista saatavan tiedon laatua. Koe voi pahimmillaan epäonnistua vastaamaan

sille asetettuihin tavoitteisiin, vaikka tuotettu data itsessään olisi laadukasta, jos koeasetelmaa ei ole mietitty ennalta ja suunniteltu kunnolla. Tätä pyritään koesuunnittelulla ja kokeen tarkoituksen täsmällisen määrittämisen avulla välttämään. Koesuunnittelu käsittää tavallisesti kokeen tuloksiin vaikuttavien tekijöiden määrittämisen, kokeen suunnittelun kontrolloimattomien tekijöiden vaikutusten minimoimiseksi sekä kokeeseen vaikuttavien muuttujien vaikutusten erottamisen ja niiden suuruuden arvioimisen tilastollisella analyysillä.<sup>40b</sup>

Optimointia on perinteisesti tehty yksi muuttuja kerrallaan. Tehdyissä kokeissa on muutettu vain yhtä prosessin vasteeseen vaikuttavaa tekijää tai itsenäistä muuttujaa kerrallaan muiden pysyessä vakiona ja sama on toistettu kunkin muuttujan kohdalla erikseen. Tämän strategian keskeisiä vikoja on se, että se ei ota huomioon muuttujien välisiä keskinäisiä vaikutuksia tutkittavaan vasteeseen.<sup>41,42</sup>

#### 4.1.2 Tekijät ja vasteet

Tekijöillä tai itsenäisillä muuttujilla tarkoitetaan kokeeseen vaikuttavia tekijöitä, jotka vaikuttavat kokeen tulokseen ja joita voidaan muuttaa toisistaan riippumatta. Tavallisia tekijöitä ovat esimerkiksi pH, lämpötila, reaktioaika ja pitoisuus.<sup>42,43a</sup> Vasteilla tai riippuvilla muuttujilla puolestaan tarkoitetaan mitä tahansa kokeissa mitattavia suureita. Tyypillisiä vasteita ovat muun muassa saanto, signaalin intensiteetti (instrumenttianalytiikassa) tai resoluutio (kromatografiassa).<sup>42</sup> Tärkeimpien muuttujien valinnassa tarvitaan usein aiempaa kokemusta tai yleistä tietämystä käsiteltävästä ongelmasta.<sup>43a</sup> Vaikuttavia muuttujia voi kuitenkin olla niin paljon, että kaikkien tutkiminen ei ole mahdollista tai mielekäästä. Tällöin on mahdollista seuloa merkittävimmät muuttujat suorittamalla yhdistelykokeita vain kahdella, “matalalla“ ja “korkealla“ tasolla.<sup>42</sup>



### 4.1.3 Koesuunnitelmat ja koealue

Koesuunnittelun keskeisimpiä osia on koesuunnitelman sekä koealueen valinta ja niiden mukaisen koesarjan suunnittelu. Koesuunnitelmalla tarkoitetaan tiettyä kokeiden sarjaa, jonka määrittelee tutkittavien tekijöiden eri tasojen yhdistelmien muodostava matriisi. Koealueella taas tarkoitetaan tutkittavien muuttujien minimien ja maksimien rajaamaa aluetta. Minimien ja maksimien väliltä voidaan valita haluttu määrä eri tasoja muuttujien arvoille.<sup>42,43</sup>

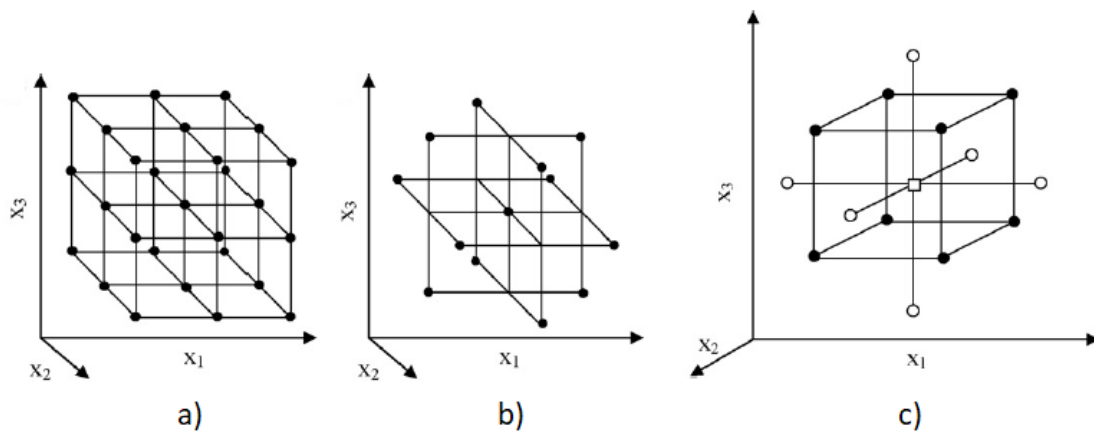
Koesuunnitelmia on erilaisia ja ne voidaan jaotella karkeasti täydellisiin ja osittaisiin yhdistelykokeisiin. Työläin järjestely on täydellinen yhdistelykoe (eng. *complete factorial design*), jossa vaste määritetään kaikkien muuttujien kaikilla tasoilla. Kokeiden määrä tässä järjestelyssä riippuu siis muuttujien ja tasojen määrästä. Muuttujien ja tasojen määrän kasvaessa tarvittavien kokeiden määrä kasvaa eksponentiaalisesti ( $n = t^m$ , missä  $n$  on kokeiden,  $t$  tasojen ja  $m$  muuttujien määrä), joten täydellistä yhdistelykoetta voidaan käyttää varsin rajallisesti kompleksien ongelmien ratkaisemiseen. Tavallisesti sitä käytetäänkin korkeintaan kahden muuttujan ja kolmen tason kanssa.<sup>42,43</sup>

Osittaisten yhdistelykokeiden etuna on vähäisempi kokeiden määrä muuttujien ja tasojen määrän kasvaessa. Täydellinen yhdistelykoe vastaa työmäärältään osittaisia vielä kahden muuttujan ja kolmen tason kanssa, mutta niitä useamman kanssa käytetään yleensä osittaisia yhdistelykokeita.<sup>42,43</sup>

Osittaisia yhdistelykokeita on kehitelty useita erilaisia, joista eniten käytettyjä koesuunnitelmia ovat Box-Behnken, Doehlert ja keskeisyhdistelmän (eng. *central composite design*) eri variantit. Keskeisyhdistelmä koostuu nk. kuutio-osan ja tähtiosan yhdistelmästä. Tähtiosan pisteet voidaan valita siten, että tähtiosan pisteet muodostavat kuutio-osan ympäröivän kehän (CCC, *circumscribed*), sisäänpiirretyn kehän (CCI, *inscribed*) tai siten että se on kuution nähden tahkokeskeinen (CCF, *face centered*). Tarkemmin ottaen tähtiosaa muodotaessa valitaan nk.  $\alpha$ -

arvo, joka määrittää “tähdien” kärkien sijainnin suhteessa kuutioon siten, että kärjet sijaitsevat kuution tahkoilla (CCF) kun  $\alpha=1$ .<sup>42</sup>

Näille koesuunnitelmille yhteistä on se, että täydellisen yhdistelykokeen muodostamasta koealueesta valitaan vain osa pisteistä. Täten vain osa eri muuttujien eri tasojen yhdistelmistä tutkitaan niiden vaikutusten arvioimiseksi. Kussakin pisteet on valittu hieman eri tavoin.<sup>42</sup> Täydellisen yhdistelykokeen ja Box-Behnkenin muodostamat koealueet kolmella muuttujalla ja kolmella tasolla sekä keskeisyhdistelmän koealue kolmella muuttujalla on esitetty graafisesti kuvassa 2.



**Kuva 2:** Graafinen esitys kolmen muuttujan ja kolmen tason koealueesta a) täydellisessä yhdistelykokeessa ja b) Box-Behnken -suunnitelmassa sekä c) kolmen muuttujan keskeisyhdistelmässä (CCC-variantti).<sup>42</sup>

## 4.2 Mallintaminen

### 4.2.1 Vastepintamenetelmä

Vastepintamenetelmä (RSM, eng. *response surface methodology*) on joukko matemaattisia ja tilastollisia tekniikoita, joilla pyritään arvioimaan ja mallintaamaan vasteen riippuvuutta siihen vaikuttavista tekijöistä. Menetelmä sopii optimointiin hyvin, kun tutkittavaan vasteeseen tai vasteisiin vaikuttaa useampia muuttujia, mutta sen toimivuus riippuu luodun empiirisen mallin sopivuudesta saatuun ko-

keelliseen dataan. Tutkittavan systeemin mallintamiseksi ja optimoimiseksi käytetään muuttujista riippuen joko lineaarista tai toisen asteen polynomifunktiota.<sup>42</sup>

#### 4.2.2 Koesuunnitelman valinta

RSM:ä ei voida kuitenkaan soveltaa mihin tahansa kokeelliseen dataan. RSM:n käyttämiseksi täytyy ensin valita sopiva koesuunnitelma halutun koalueen tutkimiseksi ja suorittaa kokeet sen mukaisesti. Jos vaste osoittaa lineaarista riippuvuutta muuttujista, voidaan käyttää ensimmäisen asteen malleja ja niille sopivia koesuunnitelmia, kuten kahden tason yhdistelykokeet. Ei-lineaaristen vasteiden arvioimiseksi tulee puolestaan käyttää neliöllisille vasteille sopivia koesuunnitelmia, kuten kolmen tason osittaiset yhdistelykokeet.<sup>42</sup>

Lineaaristen vasteiden tapauksessa voidaan siis käyttää kahden tason koesuunnitelmia ja vasteisiin sovittaa lineaarinen funktio, joka on muotoa

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon, \quad (1)$$

missä  $k$  on muuttujien lukumäärä,  $\beta_0$  on vakiotermi,  $\beta_i$  kuvaa lineaaristen parametrien kertoimia,  $x_i$  on muuttujan arvo ja  $\varepsilon$  on kokeisiin liittyvä residuaali.

Mikäli vasteeseen vaikuttavilla tekijöillä esiintyy merkittävää yhteisvaikutusta ja vasteella kaarevuutta, kahden tason lineaarinen malli menettää selitysvoimaansa. Kahden tason kokeisiin voidaan lisätä keskipiste, jonka avulla vasteen kaarevuutta voidaan arvioida. Tällöin sovitettavaan funktioon lisätään muuttujien yhteisvaikutuksia kuvaava lisätermi, jolloin funktio on muotoa

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon, \quad (2)$$

missä  $\beta_{ij}$  kuvaa yhteisvaikutuksellisten parametrin kertoimia. Sovitettavaan funktioon pitää vielä lisätä neliöllinen termi, mikäli halutaan määrittää ääriarvot (globaalit tai lokaalit minimi- ja maksimit). Tällöin sovitettava funktio on muotoa

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon, \quad (3)$$

missä  $\beta_{ii}$  kuvaa neliöllisten parametrien kertoimia. Jotta funktion (3) parametrejä voidaan arvioida luotettavasti, on käytettävä koesuunnitelmia, joissa vaste määritetään vähintään kolmella eri muuttujien tasoilla.<sup>42</sup>

### 4.3 Sovitetun mallin arviointi

Kokeiden suorittamisen ja funktion dataan sovittamisen jälkeen saatua matemaattista mallia on syytä arvioida tilastollisesti, sillä se ei välttämättä kuvaa riittävän hyvin tutkittua koealuetta. Mallin laatua voi luotettavimmin arvioida varianssianalyysin (ANOVA, eng. *analysis of variance*) avulla. ANOVA:n avulla voidaan erottaa ja verrata näytekäsittelyn (muuttujien tason vaihtelun) aiheuttamaa tuottamaa vaihtelua satunnaisvirheen tuottamaan vaihteluun. Näiden vertailulla voidaan arvioida kuinka merkittävä mallin regressio ja täten kyky ennustaa muuttujien vaikutusta vasteeseen on.<sup>42</sup>

ANOVA:ssa datan vaihtelua arvioidaan sen hajontaa tarkastelemalla. Tämä suoritetaan laskemalla kunkin havainnon erotus kaikkien havaintojen keskiarvosta ja laskemalla yhteen niiden neliöt. Tällöin saadaan koko aineistossa esiintyvää vaihtelua kuvaava neliösumma (SS, eng. *sum of squares*),  $SS_{\text{tot}}$ , joka voidaan hajottaa sovitetun mallin eli regression aiheuttaman vaihtelun  $SS_{\text{reg}}$  ja residuaalien tuottaman vaihtelun  $SS_{\text{res}}$  summaksi. Jos koesuunnitelmaan kuuluu keskipisteen toistomittauksia, voidaan näiden avulla residuaalien vaihtelu hajottaa edelleen puhtaan virheen (*pure error*) tuottaman vaihtelun  $SS_{\text{pe}}$  ja mallin sopimattomuudesta (*lack of fit*) johtuvan vaihtelun  $SS_{\text{lof}}$  summaksi. Neliösummat edelleen niiden vapausas-

teilla jaettuna tuottaa kunkin vaihtelun lähteen nk. keskineliön (MS, eng. *mean square*).<sup>42</sup>

Näin saatujen lukujen avulla voidaan arvioida mallin regression merkitsevyyttä ja mallin sopivuutta. Regression merkitsevyyttä arvioidaan tarkastelemalla regression keskineliön ja residuaalien keskineliöiden suhdetta ja F-testiä huomoiden kunkin keskineliön vapausasteet ( $v_{\text{reg}}$  ja  $v_{\text{res}}$ ). Mikäli keskineliöiden suhde on suurempi kuin F-jakauman arvo kyseisille vapausasteille, voidaan mallin katsoa sopivan dataan.<sup>42</sup>

$$\frac{MS_{\text{reg}}}{MS_{\text{res}}} \approx F_{v_{\text{reg}}, v_{\text{res}}} \quad (4)$$

Vastaavasti mallin sopivuutta arvioidaan tarkastelemalla mallin sopimattomuuden keskineliön ja puhtaan virheen keskineliön suhdetta. Suhdetta verrataan F-jakauman arvoon kyseisille vapausasteille ( $v_{\text{lof}}$  ja  $v_{\text{pe}}$ ). Jos näiden keskineliöiden suhde on pienempi kuin ko. F-jakauman arvo, voidaan mallin sopivuus dataan katsoa riittäväksi. Mallia täytyy parantaa, mikäli suhde on suurempi kuin F-jakauman arvo. Mallin sopivuuden testaamiseksi tällä keinolla koesuunnitelman täytyy kuitenkin sisältää vasteen rinnakkaisia määrittämiä vähintään koesuunnitelman keskipisteessä.<sup>42</sup>

$$\frac{MS_{\text{lof}}}{MS_{\text{pe}}} \approx F_{v_{\text{lof}}, v_{\text{pe}}} \quad (5)$$

#### 4.4 Optimaalisten olosuhteiden määrittäminen

Vastepintamenetelmällä tuotetusta mallista voidaan määrittää tarkasteltavan systeemin optimaaliset olosuhteet graafisella tarkastelulla. On mahdollista, että optimaaliset olosuhteet eivät sijaitsekaan koealueella, jolloin tarkastelulla pystytään selvittämään mihin suuntaan koealuetta tulee siirtää tai laajentaa optimin paikantamiseksi lisäkokeiden avulla.

Malli tuottaa nimensä mukaisesti vasteen suuruutta kuvaavan *pinnan* eli nk. vastepintakuvaajan (eng. *response surface plot*). Tämä kuvaaja on  $n$ -ulotteinen pinta  $n + 1$ -ulotteisessa avaruudessa, missä  $n$  on mallin sisältäminen muuttujien lukumäärä. Kahden muuttujan vastepintakuvaaja muodostaa siis kaksiulotteisen pinnan, jota voidaan kuvata kolmessa ulottuvuudessa. Kolmen tai useamman muuttujan tapauksessa yksi tai useampi muuttujista täytyy asettaa vakioarvoon, jotta visualisointi on mahdollista.<sup>42</sup> Kuvassa 3 on esitetty esimerkkitapauksia kahden muuttujan muodostamista neliöllisistä vastepintakuvaajista.

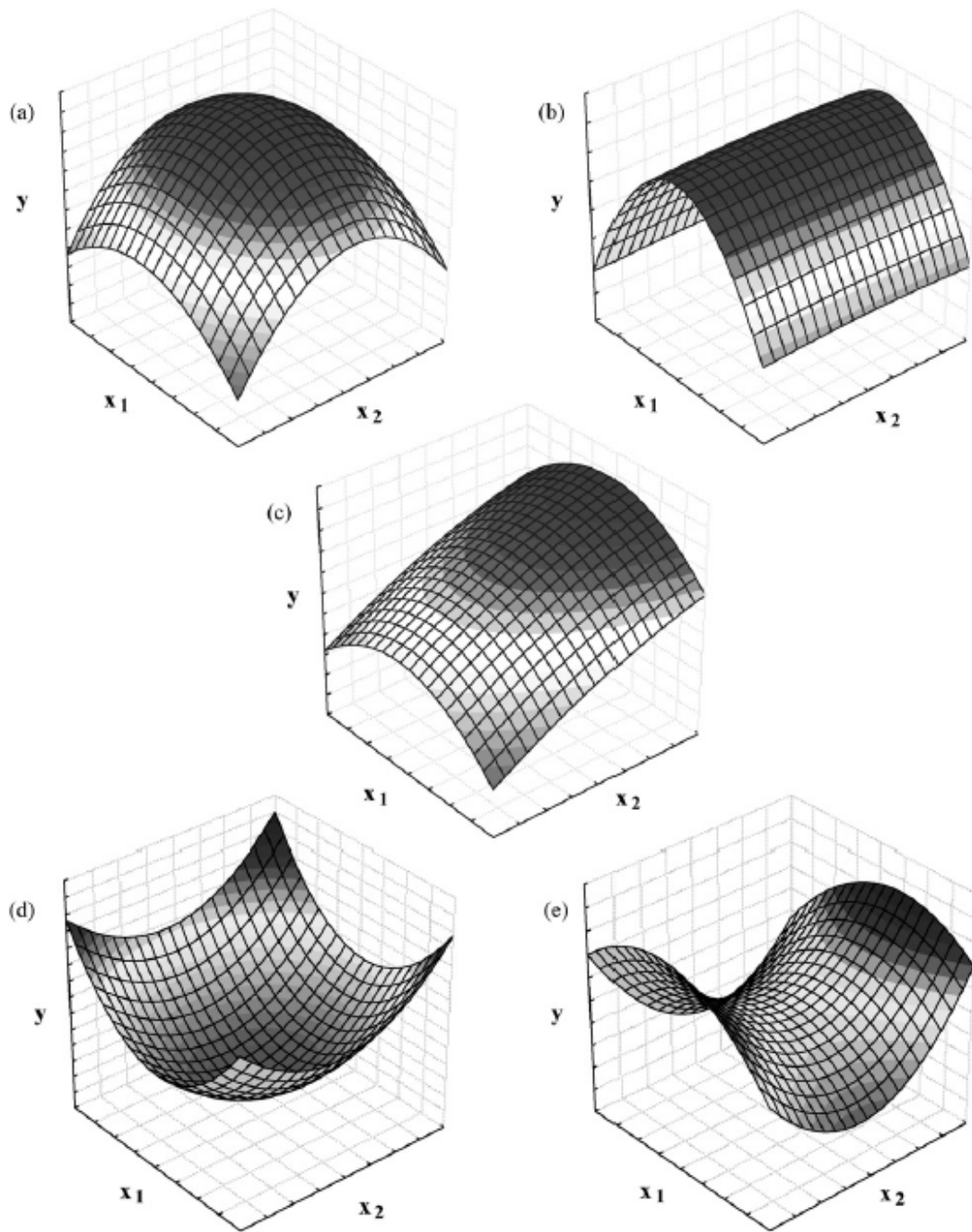
Neliöllisten mallien tapauksessa sovitetusta mallista voidaan myös määrittää matemaattisesti ääriarvot eli minimi- ja maksimiarvot. On kuitenkin mahdollista, että mallissa esiintyvä ääriarvo onkin vain lokaali ääriarvo, jolloin se ei kuvaa optimaalisia olosuhteita. Ääriarvot voidaan selvittää ottamalla sovitetun mallin ensimmäisen derivaatan kunkin muuttujan suhteen ja ratkaisemalla niiden nollakohdat muuttujien ( $x_i$ ) suhteen.<sup>42</sup> Esimerkiksi kahden muuttujan tapauksessa sovitettu neliöllinen malli olisi yhtälön (3) mukaisesti muotoa

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (6)$$

ja sen osittaisderivaatat muotoa

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = b_1 + 2b_{11}x_1 + \beta_{12}x_2 \quad (7)$$

$$\frac{\partial y}{\partial x_2} = b_2 + 2b_{22}x_2 + \beta_{12}x_1. \quad (8)$$



**Kuva 3:** Esimerkkitapauksia mahdollisista kahden muuttujan neliöllisistä vaste-pintakuvaajista: (a) maksimi koealueella, (b) tasanko eli toinen muuttuja ei vaikuta vasteeseen, (c) kalteva pinta eli optimi ei sijaitse koealueella, (d) minimi koealueella sekä (e) satulapiste eli lokaali ääriarvo koealueella.<sup>42</sup>

## 5 Hydrometallurgia

### 5.1 Yleistä

Hydrometallurgia on yksi metallien käsittelymenetelmistä. Eri metallien tuottamiseen vaadittavat prosessit ovat hyvin erilaisia, mutta monet niistä tapahtuvat vesifaasissa,<sup>44a</sup> mistä termin etuliite ‘hydro’ juontuu. Metallurgia puolestaan on johdettu kreikan kielen metallityöntekijää tarkoittavasta sanasta (*metallourgós*). Luonnossa esiintyvät mineraalit tai metallipitoiset jätteet voidaan hydrometallurgisten prosessien avulla muuntaa puhtaiksi metalleiksi. Tämä muutos tapahtuu yleensä karkeasti katsoen kolmessa eri vaiheessa: liuotus tai uutto, konsentroidi sekä talteenotto.<sup>44a</sup>

Yksi hydrometallurgian keskeisistä työkaluista on termodynamiikka. Termodynamiikan laskujen avulla voidaan arvioida ja määrittää ne olosuhteet, jotka vaaditaan hydrometallurgisten prosessien eri reaktioiden kuten saostumisen, hydrolyysin, dissosiaation, kompleksoinnin, konversion, solvataation tai sähkökemiallisten reaktioiden tapahtumiseksi. Lisäksi termodynamiikka antaa tietoa reaktioiden tasapainosta ja nopeudesta sekä niihin vaikuttavista tekijöistä.<sup>44a</sup>

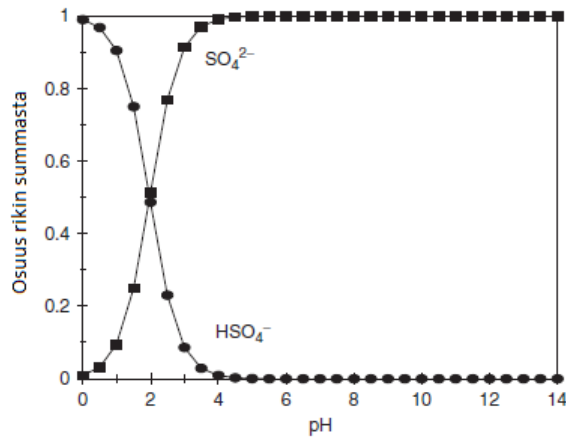
### 5.2 Spesiaatio- ja faasidiagrammit

Hydrometallurgiassa prosessien suunnittelun apuna käytetään spesiaatio- eli ionijakaumadiagrammeja, metalli-ligandijakaumadiagrammeja sekä faasidiagrammeja, jotka kaikki perustuvat termodynaamiseen dataan.

Ionijakaumadiagrammin avulla voidaan esittää visuaalisesti ja kvantitatiivisesti tasapainotilassa olevan vesiliuoksen sisältämien eri ionien keskinäinen suhde eri olosuhteissa. Diagrammi voidaan esittää useiden eri parametrien funktiona, mutta tavallisimmin on pH, koska monet ioniot muodostavat komplekseja vetyionin kanssa ja täten niiden tasapaino riippuu pH:sta. Diagrammin piirtämiseksi täytyy määrittää



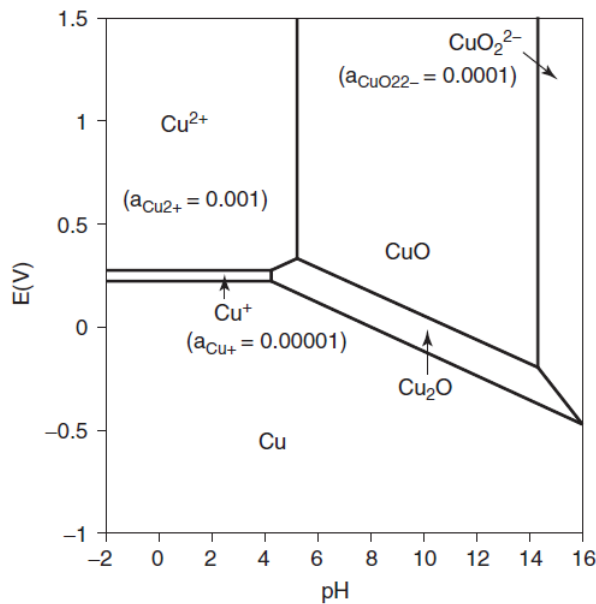
systemeissä tapahtuvat reaktiot ja niiden tasapainovakiot sekä komponenttien aktiivisuudet. Niiden avulla voidaan laskea systeemin eri komponenttien konsentraatiot eri olosuhteissa ja piirtää niistä kuvaaja suhteellisilla osuuksilla.<sup>44b</sup> Yksinkertainen kahden komponentin spesiaatiodiagrammi on esitetty esimerkkinä kuvassa 4. Käytännössä tarkasteltavat systeemit kuitenkin sisältävät useita komponentteja ja reaktioita, jolloin ionijakaumadiagrammien laatiminenkin on monimutkaisempaa.



**Kuva 4:** Sulfaatin vesiliuoksen ionijakaumadiagrammi pH:n funktiona.<sup>44b</sup>

Faasidiagrammien avulla esitetään visuaalisesti tasapainotilassa olevan vesiliuoksen stabiilit faasit. Näistä käytetyimpiä on Pourbaix-diagrammi (myös potentiaali-pH- tai  $E_H$ -pH-diagrammi), joka esittää tasapainotilassa olevan sähkökemiallisen vesiliuoksen mahdolliset stabiilit faasit. Faasidiagrammin akseleina voi olla kuitenkin muitakin tekijöitä kuin potentiaali ja pH. Yleisiä valintoja diagrammin akseleiksi systeemin sisältämistä reaktioista riippuen ovat mm. aktiivisuus, kaasunpaine tai konsentraatio. Diagrammi esittää kuitenkin ainoastaan eri olosuhteissa dominoivan faasin eikä kerro mitään muista mahdollisista komponenteista, joiden konsentraatio voi olla merkittäväkin. Lisäksi sen antama tieto pitää paikkansa ainoastaan tasapainotilassa. Ne ovat kuitenkin hyödyllisiä systeemiä eri olosuhteissa dominoivien komponenttien ennustamiseksi.<sup>44b</sup>

Diagrammin laatimiseksi täytyy selvittää kaikki systeemin mahdolliset komponentit ja niiden väliset tasapainoreaktiot, joita voi olla useampia kuin komponentteja. Diagrammiin ei kuitenkaan tavallisesti sisällytetä metastabiileja yhdisteitä, eli yhdisteitä, jotka ovat termodynaamisesti mahdollisia, mutta joiden hajoamistuotteet ovat energeettisesti edullisempia. Jokainen mahdollinen reaktio tasapainotetaan ja niille lasketaan Gibbssin vapaaenergiat ja niiden avulla määritetään edelleen diagrammin tasapainoviivojen yhtälöt. Yhtälöt piirretään yhteen kuvaajaan, mistä määritetään lopuksi stabiilien faasien rajat.<sup>44b</sup> Esimerkki yksinkertaistetusta kuparin  $E_H$ -pH-diagrammista on esitetty kuvassa 5.



**Kuva 5:** Yksinkertaistettu esimerkki kuparin (aq)  $E_H$ -pH-diagrammista.<sup>44b</sup>

## 5.3 Liuottaminen

### 5.3.1 Yleistä

Hydrometallurgiassa liuottaminen (eng. *leaching*) on prosessi, jossa haluttu metalli tai metallit erotetaan sitä ympäröivästä aineesta siirtäen ne nestefaasiin. Mineraalien ja metallisten yhdisteiden liuottamisesta on tullut hyvin tärkeä osa rautaa

sisältämättömien metallien tuotannossa. Metallien liuottaminen onnistuu kuitenkin vain sopivissa olosuhteissa, mitkä riippuvat liuotettavasta metallista. Yleisesti ottaen metallit ovat liukoisia hyvin happamissa oloissa ja korkeissa potentiaaleissa tai vaihtoehtoisesti hyvin emäksisissä oloissa ja maltillisissa potentiaaleissa. Sopivia olosuhteita voidaan ennustaa edellä käsiteltyjen faasidiagrammien avulla. Lisäksi on olemassa useita erilaisia liuotustekniikoita, joista osaa käytetään metallien erottamiseen malmeista ja osaa korkealaatuisempien metallikonsentraattien käsittelyyn.<sup>44d</sup>

### 5.3.2 Liuotustekniikoista

Korkealaatuisista metallikonsentraateista saadaan tuotettua enemmän metalleja raaka-aineyksikköä kohden, joten niiden käsittely on taloudellisesti kannattavampaa. Tästä syystä niiden käsittelyyn voidaan myös investoida enemmän rahaa tehokkaampien ja nopeampien prosessien muodossa toisin kuin malmien käsittelyssä, missä raaka-aine-erän prosessointi voi kestää jopa vuosia. Malmi murskataan tyypillisesti melko karkeasti, mutta konsentraatti jauhetaan yleensä hienommaksi reaktiopinta-alan kasvattamiseksi.<sup>44d</sup>

Yleensä konsentraattien liuotus tehdään avoimissa tai suljetuissa reaktiosäiliöissä. Suljettuja säiliöitä eli autoklaaveja käytetään silloin, kun halutaan käyttää korkeampaa painetta ja lämpötilaa liuotusprosessin nopeuttamiseksi. Liuotusprosesseihin liittyy tyypillisesti hapetus-pelkistysreaktioita, joten paineistamiseen käytetään usein happea ja tällöin puhutaan myös painehapetuksesta (POX). Käytetty paine on tavallisesti 5–50 atm ja lämpötila voi olla jopa 200 °C. Paineen ja lämmön yhdistelmä voi tuottaa jopa 1000 kertaa lyhyemmän reaktioajan verrattuna normaalioloihin (NTP) verrattuna.<sup>44d</sup>

### 5.3.3 Mallintaminen

Teollisessa mittakaavassa ja liuotusprosessien suunnittelun kannalta on tärkeää pystyä arvioimaan ja ennustamaan liuotuksen etenemistä ja toimivuutta. Mallintamista on käytetty työkaluna näiden prosessien ymmärtämiseksi. Useita eri malleja on kehitetty ja käytetty erilaisten mineraalien liuotusprosesseissa. Näihin lukeutuvat mm. kutistuvan ytimet mallit (SCMs, eng. *shrinking core models*), kineettiset mallit, reaktiomallit, termodynaamiset mallit, empiiriset- ja semi-empiiriset mallit, muuttuvan aktivaatioenergian mallit ja geokemialliset mallit.<sup>45</sup>

SCM:t edustavat eri mekanismeja, joilla neste ja kiinteä aine voivat reagoida liuotettavien partikkelien pinnalla heterogeenisessä seoksessa. Reaktiossa voi syntyä liukoisia tuotteita, jolloin partikkeli kutistuu kunnes se on kokonaan liennut. Toisaalta tuotteet voivat olla myös liukenemattomia, jolloin partikkelin ydin kutistuu reaktion jatkuessa, mutta partikkelin itsensä koko pysyy samana. Kolmas mekanismi on kuten ensimmäinen, mutta kutistuvan partikkelin pinnalle muodostuu reaktiotuotteista hyytelömäinen kerros.<sup>45</sup>

Monia liukenemisprosesseja pystytään parhaiten kuvaamaan SCM:en avulla, joten ne ovat suosituimpia malleja hydrometallurgisissa sovelluksissa. Näiden mekanismien matemaattinen esitys riippuu siitä onko kyseinen prosessin kinetiikka kemiallisen reaktion vai diffuusion hallitsema.<sup>45</sup>

Kemiallisen reaktion hallitseman reaktion kinetiikkaa voidaan mallintaa<sup>45,46</sup> yhtälöllä

$$kt = 1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}}, \quad (9)$$

missä  $x = \frac{C}{C_0}$  ja nopeusvakio  $k$  on lasketaan yhtälöllä

$$k = \frac{k_s C_A}{R_o \rho}. \quad (10)$$

Diffuusion hallitsema kinetiikkaa sen sijaan mallinnetaan<sup>45</sup> yhtälöllä

$$kt = 1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}}, \quad (11)$$

missä nopeusvakio  $k$  saadaan yhtälöstä

$$k = \frac{DC_A}{R_o^2 \rho}. \quad (12)$$

Lisäksi on esitetty stokastista mallia, joka ottaa huomioon partikkelien heterogeenisyyden lisäämällä nopeusvakiolle stokastisen jakauman  $k_s$ , joka on määritelty seuraavasti:  $\ln 5k_s = k_{max}/2$ , jolloin malli on riippuvainen jo tapahtuneesta reaktiosta. Mallin yhtälö on muotoa<sup>45</sup>

$$k_s(x) = 2k_0(1-x). \quad (13)$$

## 5.4 Metallien erotustekniikat ja konsentointi

### 5.4.1 Neste-nesteutto

Neste-nesteutto on nimensä mukaisesti prosessi, jossa nesteeseen – tavallisesti vesiliuokseen – liuenneet metallit erotetaan selektiivisesti uuttamalla ne toiseen nesteeseen, joka on tavallisesti orgaanisen erotusaineen ja liuottimen sekä mahdollisesti muiden lisäaineiden seos. Lyhyemmin puhutaan vesifaasista ja orgaanisesta faasista. Utto tapahtuu faasien rajapinnalla niiden ollessa kosketuksissa toisiinsa. Nesteitä sekoitetaan, jolloin orgaaninen faasi hajoaa pieniksi pisaroiksi vesifaasin sekaan kasvattaen uuttopinta-alaa ja nopeuttaen prosessia. Koska faasit eivät kuitenkaan liukene toisiinsa, saadaan ne helposti erotettua sekoituksen jälkeen antamalla niiden kerrostua.<sup>31c,44e,47d</sup> Utto on kuitenkin tasapainoprosessi, eikä kaikkea haluttua metallia välttämättä saada uutettua yhdellä kertaa vaan nestefaasi vaatii useamman kontaktin orgaanisen faasin kanssa tehden prosessis-

ta monivaiheisen. Lopulta päästään kuitenkin tilanteeseen, missä vesifaasissa on jäljellä vain häviävän pieni määrä haluttua metallia, jolloin siitä käytetään termiä raffinaatti.<sup>31c</sup>

Erotuksen jälkeen seuraa pesuvaihe, missä orgaanisesta faasista poistetaan epäpuhtauksia, mikä auttaa parantamaan lopputuotteen puhtautta. Pesu suoritetaan tavallisesti vedellä, laimealla hapolla tai emäksellä taikka metallisuolaliuoksella. Pesun mukana voi kuitenkin poistua merkittäviä määriä haluttua metallia, joten se kierrätetään sekoittamalla se prosessin alkupäässä vesifaasiin.<sup>31c,44e</sup>

Orgaanisen faasin pesun jälkeen siitä erotetaan metallit pitkälti samalla tavalla kuin uuttovaiheessa edellä. Erotusliuoksena käytetään tällä kertaa väkevää happoa, emästä tai suolaliuosta metallien puoleensa vetämiseksi. Matala pH siirtää tasapainoa ja suosii metallien eroamista orgaanisesta faasista. Metallit siirtyvät orgaanisesta faasista erotusliuokseen, mistä ne voidaan ottaa talteen jatkokäsittelyllä. Orgaaninen faasi voidaan käyttää uudelleen prosessin alussa. Samoin kuin uuttovaiheessa, erotus voi vaatia useamman välivaiheen ennen kuin metalli saadaan täydellisesti erotettua.<sup>31c,44e</sup>

#### 5.4.2 Ioninvaihto

Ioninvaihto on hyvin monikäyttöinen liuosten komponenttien erottamiseen käytetty menetelmä, ja sitä voidaan käyttää myös hydrometallurgiassa metallien erottamiseen liuoksesta. Menetelmässä hyödynnetään eräiden materiaalien kykyä sitoa itseensä ioneja sen läpi virtaavasta liuoksesta eli effluentista. Nykyään tavallisimpia ioninvaihtomateriaaleja ovat erilaiset hartsit, jotka koostuvat polymeereistä, joihin on lisätty tiettyjä funktionaalisia ryhmiä, joista osa on selektiivisiä tai jopa spesifejä tiettyjen ionien suhteen. Tämä mahdollistaa eri metallien erottamisen liuoksesta. Ioninvaihtohartsit on tavallisesti pakattu pieniksi huokoisiksi helmiksi, joiden läpi neste pääsee virtaamaan. Helmet puolestaan pakataan tavallisesti putkeen, jota sitten kutsutaan kolonniksi. Tällä tavoin saadaan merkittävästi kas-

vatettua ioneja sitovaa pinta-alaa. Metallit saadaan ioninvaihdon jälkeen talteen huuhtelemalla kolonni toisella, siihen sopivalla liuoksella eli eluentilla. Menetelmä ei kuitenkaan ole yhtä tehokas ja siten halpa kuin neste-nesteuutto.<sup>44e,47d</sup>

### 5.4.3 Ultrasuodatus

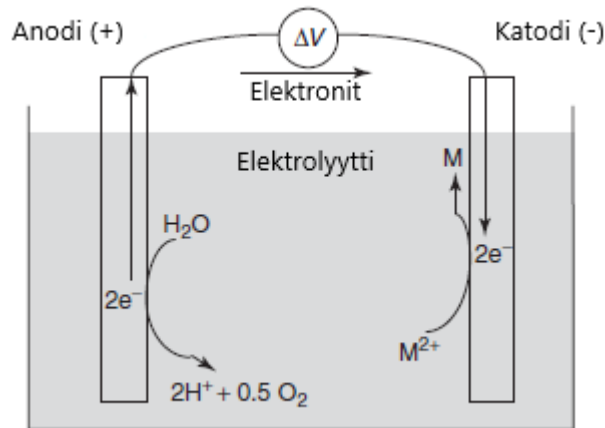
Ultrasuodatus (tai käänteisosmoosi) on prosessi, jossa erotus tapahtuu suodattamalla liuos huokoisen kalvon lävitse korkean paineen avustamana. Suodattamiseen käytetyssä kalvossa on hyvin pieniä reikiä, joiden läpi pääsee selektiivisesti vain riittävän pienet molekyylit tai ionit. Esimerkiksi metalleja sisältävä vesiliuosta voidaan konsentroida ultrasuodattamalla käyttäen kalvoa, joka päästää lävitseen vesimolekyylejä, mutta ei sitä suurempia metalli-ioneja.<sup>44e</sup>

## 5.5 Metallien talteenotto

### 5.5.1 Sähkökemialliset prosessit

#### 5.5.1.1 Elektrolyyttinen rikastus

Metalli-ionit voidaan erottaa liuoksesta elektrolyyttisellä rikastuksella. Siinä käytetään jännitettä ja sähkövirtaa sähkökemiallisten reaktioiden ajamiseksi haluttuun suuntaan. Prosessissa käytetään kahta (elektrolyytti)liuokseen upotettua elektrodia, joista anodi on inertti ja katodi se, jolla halutun metallin pelkistysreaktio tapahtuu. Anodilla tapahtuu tavallisesti veden elektrolyyttinen hajoaminen vedyksi ja hapeksi. Hapetus- ja pelkistysreaktioihin vaikuttavat keskeiset parametrit ovat jännite ja virta, tai teollisessa mittakaavassa merkityksellisemmin sähkövirran tiheys. Jännitteen on oltava kuitenkin vähintään niin suuri kuin on anodilla ja katodilla tapahtuvien puolireaktioiden potentiaalien erotus. Käytännössä tarvitaan kuitenkin merkittävä ylijännitettä, jotta veden hajoamisreaktio tapahtuu järkeväällä nopeudella sekä sähkökemiallisen kennon asettaman resistanssin ylittämiseksi.<sup>44e</sup> Prosessin toimintaperiaate on esitetty kuvassa 6.



**Kuva 6:** Kaavakuva elektrolyyttisen rikastuksen toimintaperiaatteesta. Elektronit pakotetaan ulkoisen jännitteen avulla anodilta katodille. Metallit tai molekyylit pelkistyvät katodilla. Kuva muokattu lähteestä.<sup>44e</sup>

### 5.5.1.2 Elektrolyyttinen jalostus

Elektrolyyttinen jalostus on hyvin samankaltainen prosessi kuin rikastus, mutta siinä anodina on inertin materiaalin sijasta jalostettavana olevaa metallia, jonka puhtaus on melko korkea (95–99,5 %). Anodimateriaali hapettuu jännitteen ja sähkövirran johdosta ioneiksi ja liukenee elektrolyyttiin. Liuenneet metallit pelkistyvät katodille aivan kuten elektrolyyttisessä rikastuksessakin. Lopputuloksena on “lähtöaineena” toimivaa anodia puhtaampi metalli katodilla. Jalostusprosessi on merkittävästi vähemmän energiaa vaativa kuin rikastus, koska elektrodien puolireaktioiden jännite-ero on nolla.<sup>44e</sup>

### 5.5.2 Saostaminen

Saostaminen on yksi yleisimmistä käytettyistä menetelmistä metallien erottamiseen liuoksesta.<sup>44e</sup> Kuten kappaleissa 5.2 ja 5.3 jo esitettiin, metallien liukoisuus ja olo muodot riippuvat liuoksen (sähkö)kemiallisesta tilasta. Täten liuoksesta voidaan selektiivisesti tai spesifisti erottaa halutut metallit liuoksen pH:ta tai potentiaalia muuttamalla. Toisaalta saostuminen voidaan saavuttaa myös lisäämällä liuokseen



sopivaa saostusreagenssia, tai edellisten yhdistelmällä, kuten kappaleessa 3.5.5 jo todettiin.

### 5.5.3 Sementointi

Sementointi (tai kontaktipelkistys) on yleensä pienemmässä mittakaavassa käytetty menetelmä metallien erottamiseen liuksesta. Siinä liuksessa oleva metalli pelkistetään ja saostetaan lisäämällä liukseen toista, epäjalompaa metallia. Epäjalompi metalli hapettuu eli luovuttaa elektroneja jalommalle metallille, joka vastaanottaa ne eli pelkistyy. Menetelmää käytetään lähinnä arvokkaampien metallien tuottamiseen, jolloin toisen metallin uhraaminen on taloudellisesti kannattavaa. Teollisessa, joskin pienemmässä, mittakaavassa pelkistetään esimerkiksi kuparia romuraudalla ja kultaa sinkillä.<sup>44e</sup>

## 6 Analyttisen kemian menetelmät

### 6.1 Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria

#### 6.1.1 Yleiskatsaus

Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria (ICP-OES, eng. *inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*) on yksi tärkeimmistä menetelmistä modernissa instrumenttianalytiikassa. Alunperin 1960-luvulla kehitetty tekniikka kypsyi vuosituhaten vaihteeseen mennessä ja on noussut alkuaineanalytiikan kulmakiveksi useissa laboratorioissa. Sen merkittävimpiä etuja on kyky määrittää jopa 70 eri alkuainetta ja se soveltuu useille erilaisille näytetaustoille. Määritykset voidaan lisäksi suorittaa rinnakkain toisin kuin perinteisemmissä menetelmissä, joissa määritykset suoritetaan alkuaine kerrallaan.<sup>48a</sup>

Menetelmässä näyte hajotetaan atomeiksi ja atomit viritetään korkeammille energiavaloille, jotka purkautuessaan säteilevät valoa. Säteilyn aallonpituus on eri alkuaineille ominaista ja sen intensiteetti riippuvainen aineen pitoisuudesta. Täten eri aallonpituuksien intensiteettejä mittaamalla voidaan määrittää näytteen sisältämät alkuaineet ja niiden pitoisuudet.<sup>48a</sup>

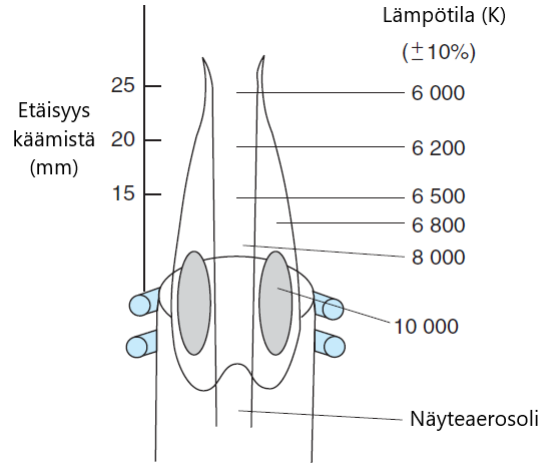
## 6.1.2 Toimintaperiaate ja teoriaa

### 6.1.2.1 Induktiivisesti kytketty plasma

ICP-tekniikoiden ytimessä on plasma. Plasma on aineen neljästä olomuodosta korkeenergisiin. Plasma syntyy kun kaasu ionisoituu eli menettää elektroninsa – tavallisesti joko korkean lämpötilan tai voimakkaan sähkö(magneettisen) kentän vaikutuksesta. Plasma koostuu siis vapaista atomiytimistä ja elektroneista.

ICP-tekniikoiden tapauksessa plasma luodaan ja ylläpidetään induktiolämmityksellä, johtaen radiotaajuuksinen vaihtovirta induktiokäämin lävitse.<sup>48b,49b</sup> Käämin ympärille muodostuu voimakas magneettikenttä, joka indusoi sähkökentän käämin alueelle. Plasma “sytytetään” teslakäämillä tuotetulla voimakkaalla kipinällä, joka saa osan kaasusta ionisoitumaan. Varautuneet partikkelit alkavat oskilloida magneettikentässä ja törmäillä ympäröivän kaasun kanssa lämmittäen sitä merkittävästi ja muodostaen lisää plasmaa. Lämpötila plasmassa nousee hyvin korkeaksi ja on plasman ytimessä jopa 10 000 K, mutta laskee nopeasti kauemmaksi siirryttäessä. Tyypillisesti lämpötila plasmassa vaihtelee noin 5 000 ja 10 000 K välillä.<sup>48b,49b</sup> Plasman lämpötilaprofiili on esitetty kuvassa 7.

Plasman korkealla lämpötilalla on menetelmän kannalta kaksi keskeistä tarkoitusta. Näin korkeissa lämpötiloissa plasmaan syötetyn näytteen sisältämät yhdisteet hajoavat kaikki atomeiksi ja kaasuuntuvat. Lisäksi useimmat metallit ionisoituvat. Puolimetallit ja epämetallit esiintyvät osin ionisoituneina. Toiseksi, näiden prosessien lisäksi tapahtuu atomien ja ionien, tai tarkemmin niiden uloimpien elektronien, viritymistä korkeammille energiavaloille.<sup>48c</sup>



**Kuva 7:** Havainnekuva ICP:n plasmasoihdun lämpötilaprofilista. Lämpötilat voivat vaihdella laitteistoittain. Kuva muokattu lähteestä.<sup>50b</sup>

### 6.1.2.2 Energia ja lämpötila

Lämpötila on makroskooppinen suure, joka kuvaa systeemin keskimääräistä liike-energiaa. Aineen sisältämien yksittäisten hiukkasten energioita onkin mahdotonta seurata. Hiukkaset ovat kuitenkin jakautuneet diskreeteille energiatiloille, joilla on lämpötilasta riippuen tietty populaatio. Absoluuttisessa nollassa ainoastaan matalin energiatila on miehitetty, mutta lämpötilan kasvaessa miehitettyjen tilojen määrät ja niiden populaatiot kasvavat.<sup>51a</sup> Tätä jakaumaa eri energiatiloille kuvataan Boltzmannin jakaumalla:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}}, \quad (14)$$

missä  $N$  on hiukkasten määrä yhteensä,  $N_i$  on tilan  $i$  populaatio,  $\varepsilon_i$  on tilan  $i$  energia,  $k$  on Boltzmannin vakio ja  $T$  lämpötila Kelvineinä.<sup>51b</sup> Yhtälöstä nähdään, että lämpötila yksin on se tekijä, joka vaikuttaa tilojen populaatioon hiukasmäärän ollessa vakio. Mikäli ollaan kiinnostuneita vain kahden tilan suhteellisista populaatioista, ilmaisu yksinkertaistuu hieman. Esimerkiksi perustilan  $N_0$  ja viritty-

neen tilan  $N_1$ , joiden energiaero on  $\Delta E$ , suhteelliset populaatiot saadaan laskettua seuraavasti:<sup>51b</sup>

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\Delta E/kT} \quad (15)$$

### 6.1.2.3 Virittyminen ja emissio

Törmäysten vaikutuksesta syntynyt viritystila on kuitenkin hyvin lyhytikäinen: suuruusluokkaa  $10^{-8}$  s. Viritystilan purkautuessa ja hiukkasen siirtyessä mille tahansa alemmalle energiatilalleen tilojen välinen energiaero säteilee pois valokvanttina eli fotonina. ICP:ssa säteilevä valo on joko näkyvää tai ultraviolettivaloa ( $\lambda=190-800$  nm).<sup>48c</sup> Siirtymän energiaero määrittää fotonin aallonpituuden. Koska energiatilat ja täten niiden väliset erot ovat eri alkuaineille ominaisia, voidaan eri alkuaineet tunnistaa niiden säteilemän säteilyn perusteella. Sähkömagneettisen säteilyn energian ja taajuuden välinen yhteys voidaan esittää matemaattisesti muodossa

$$E = h\nu, \quad (16)$$

missä  $E$  on energia,  $h$  on Planckin vakio ja  $\nu$  säteilyn taajuus.<sup>50a</sup> Säteilyn taajuuden ja aallonpituuden välillä puolestaan pätee yhteys

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (17)$$

missä  $\lambda$  on aallonpituus ja  $c$  on valonnopeus.<sup>50a</sup> Täten kahden tilan välinen energiaero voidaan ilmaista muodossa

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}. \quad (18)$$

#### 6.1.2.4 Suhteellisuus ja kalibrointi

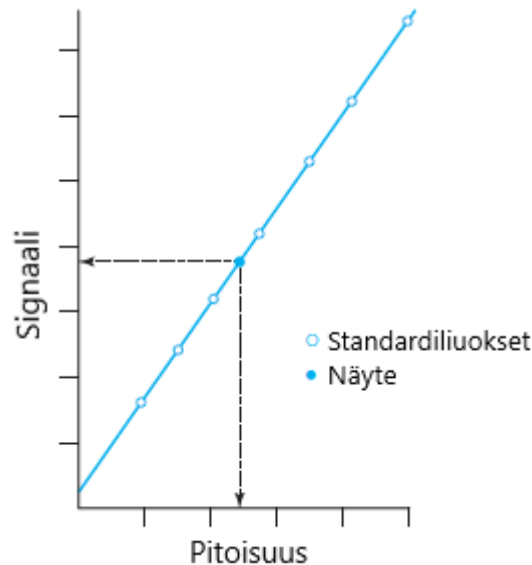
Pelkkä alkuaineiden läsnäolon tunnistaminen ei kuitenkaan tavallisesti ole järin kiinnostavaa, vaan tavoitteena on selvittää näytteen sisältämien alkuaineiden pitoisuudet. Tämä on mahdollista mittaamalla näytteen säteilemän säteilyn intensiteettiä, sillä pitoisuudella ja säteilyn intensiteetillä on lineaarinen riippuvuus matalilla pitoisuuksilla. Säteilyn intensiteetin ja pitoisuuden välinen riippuvuus on useiden tekijöiden summa, mutta osa näistä tekijöistä on tuntemattomia.<sup>48h</sup> Koska määrittäminen ei perustu minkään fysikaalisen suureen absoluuttiseen määrittämiseen, kutsutaan ICP-OES:a suhteelliseksi menetelmäksi.

Mitattavan säteilyn intensiteetti riippuu merkittävästi mittausolosuhteista ja näytetaustasta, joten riippuvuussuhde pitoisuuden kanssa tulee määrittää empiirisesti aina ennen mittauksia. Lisäksi joudutaan olettamaan, että standardiliuokset ja näytteet käyttäytyvät samalla tavalla eli yhtä väkevät standardit ja näytteet säteilevät yhtä paljon valoa.<sup>48a</sup> Tämän varmistamiseksi standardiliuosten tausta säädetään mahdollisimman lähelle mitattavien näytteiden taustaa.

Säteilyn intensiteetin ja aineen pitoisuuden välisen riippuvuussuhteen selvittämistä kutsutaan laitteen kalibroinniksi ja sen matemaattista esitystä kalibrointifunktioksi. Kalibrointia varten valmistetaan muutama –mutta aina vähintään kaksi –standardiliuosta, joiden pitoisuudet tunnetaan. Sopiva standardiliuosten lukumäärä on jatkuvan keskustelun aiheena, mutta olennaisempaa on niiden valmistaminen oikein ja huolellisesti sekä kalibraation testaaminen erikseen valmistetun näytteen avulla.<sup>48h</sup>

Liuokset valmistetaan siten, että näytteiden pitoisuudet asettuvat laimeimman ja väkevimmän standardin välille. Lisäksi valmistetaan ns. nollaliuos, jossa on sama tausta kuin muissakin liuoksissa, mutta ei lainkaan analyyttiä. Standardit mitataan aivan kuten näytteetkin mitattaisiin. Tuloksista luodaan kuvaaja (ks. kuva 8) signaalista pitoisuuden funktiona ja pisteisiin sovitetaan funktio – tavallisesti

suora –, jonka avulla voidaan määrittää interpoloimalla varsinaisten näytteiden pitoisuudet.<sup>40a</sup>



**Kuva 8:** Esimerkki kalibraatio-suorasta. Kuva muokattu lähteestä.<sup>40a</sup>

### 6.1.3 Instrumentaatio

#### 6.1.3.1 Plasmakaasu

Kuten edellä todettiin, ICP-tekniikoiden keskeisimpiä tekijöitä on plasma. Ei ole kuitenkaan yhdentekevää, mitä kaasua plasman muodostamiseen käytetään. Reagoimattoman luonteensa vuoksi kaikki jalokaasut sopisivat hyvin tehtävään, mutta muiden tekijöiden vuoksi pääasialliseksi plasmakaasuksi on valikoitunut argon. Siinä on kevyempiin jalokaasuihin verrattuna matalampi ionisoitumisenergia ja se on jalokaasuista yleisin maapallolla, joten se on myös selkeästi halvin.<sup>48b</sup> Heliumia on käytetty jonkin verran, mutta se on kalliimpaa ja näytteensyöttö sen kanssa on hankalampaa. Neon, krypton ja ksenon puolestaan ovat niin kalliita, etteivät ne sovellu rutiinikäyttöön.<sup>52a</sup> Jalokaasujen ominaisuuksia on vertailtu taulukossa 4.

Plasmakaasuna voidaan käyttää myös molekulaarisia kaasuja, kuten ilma,  $N_2$ ,  $O_2$  tai  $H_2$ . Molekulaaristen kaasujen lämmönjohtokyky on merkittävästi parempi, jo-

**Taulukko 4:** Vakaiden jalokaasujen ominaisuuksia.<sup>48b</sup>

Alkuaine	Järjestysluku	Ionisaatio- energia (eV)	Pitoisuus ilmakehässä (ppm)	Hinta 50 l, 200 bar (€)
He	2	24,59	5,2	120
Ne	10	21,47	18,2	6000
Ar	18	15,68	9340	60
Kr	36	13,93	1,1	20 000
Xe	54	12,08	0,09	200 000

ten energiansiirto plasman ja näytteen välillä on myös parempi.<sup>49b,52a</sup> Tämä mahdollistaa suuremman näytteesyöttönopeuden ja paremman suorituskyvyn kuumuutta kestävien materiaalien analytiikassa. Typen huonona puolena on muodostuvien typen yhdisteiden (CN ja NO<sub>x</sub>) aiheuttamat spektraalihäiriöt. Typpeä käytetäänkin lähinnä korkeatehoisissa plasmoissa, missä typpi tarjoaa argonia paremman jäähdytyskyvyn.<sup>49b</sup>

### 6.1.3.2 Plasmasoihtu

ICP-OES:n laitteiston keskeisimpiin komponentteihin kuuluu plasmasoihtu, jolla on muutama tärkeä tehtävä. Havainnekuva plasmasoihdun rakenteesta on esitetty kuvassa 9. Soihtu koostuu useasta sisäkkäisestä putkesta, jotka ovat useimmiten valmistettu kvartsista (SiO<sub>2</sub>).<sup>48b</sup>

Uloimman putken tehtävä on eristää kuuma plasma induktiokäämistä. Sitä täytyy kuitenkin jäähdyttää sulamisen estämiseksi (kvartsin sulamispiste  $\approx 1700$  °C). Jäähdytys tapahtuu voimakkaalla kaasuvirtauksella (10–20 l min<sup>-1</sup>) ulkoputken ja väliputken välissä. Ulkoputken kautta syötettyä kaasua kutsutaankin jäähdytyskaasuksi. Ulkoputken kaasuvirtaus on kuitenkin myös plasmaa ylläpitävä kaasuvirta, joten nimitys plasmakaasu on myös yleinen. Ulkoputki päättyy usein heti

induktiokäähin jälkeen, mutta se voi olla pidempikin ilman kaasujen plasmaan pääsyn ehkäisemiseksi.<sup>48b</sup>

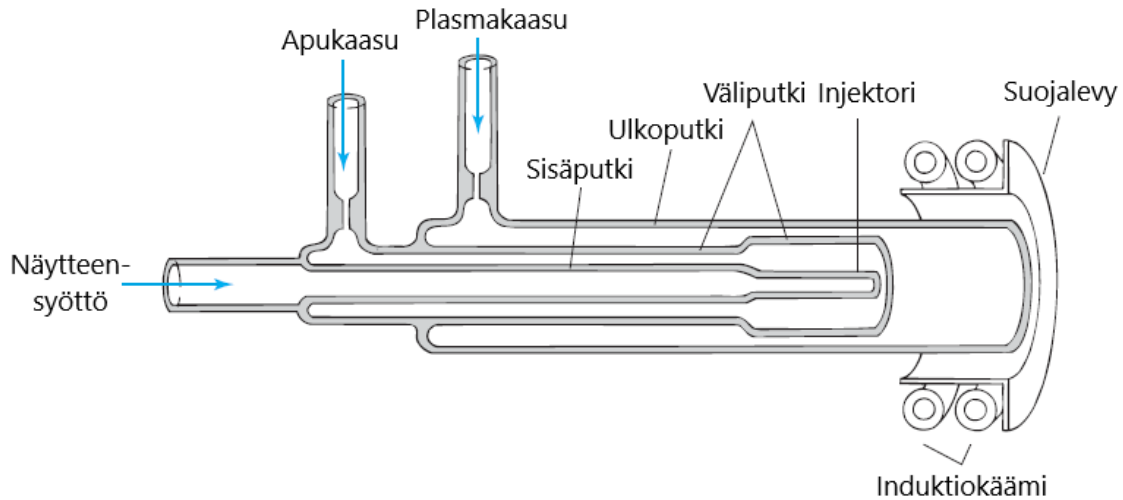
Näyte johdetaan plasmaan sisäputken eli injektorin kautta. Sisäputken materiaalina käytetään kvartsin ohella myös aluminaa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sisäputkessa virtaavaa kaasua nimitetään kantaja- tai sumutinkaasuksi. Sumutinkaasun virtausnopeus vaikuttaa näytteen viipymään plasmassa. Pidempi viipymä johtaa parempaan energiansiirtoon plasman ja näytteen välillä, korkeampaan lämpötilaan ja virittymisen lisääntymiseen, joten virtausnopeus kannattaa pitää mahdollisimman matalana. Alarajan asettaa näytteen kyky läpäistä sisään viskoosiin plasmaan. Nykylaitteistoilla tyypillinen virtausnopeus on  $0,6\text{--}1,0\text{ l min}^{-1}$ , mutta voi olla korkeampi tai matalampikin. Virtausnopeus puolestaan on osin riippuvainen putken sisähalkaisijasta, joka on tyypillisesti välillä  $0,8\text{--}2,0\text{ mm}$ .<sup>48b</sup>

Ulko- ja sisäputkien välissä on lisäksi nk. väli- tai keskiputki, jolla on kaksi tarkoitusta. Se pakottaa jäähdytinkaasun virtaamaan ulkoputken myötäisesti plasmalle asti. Toiseksi, väliputkessa virtaava apukaasu auttaa pitämään plasman etäällä sisäputken kärjestä ehkäisten sen kuumenemistä. Tällä ehkäistään nestemäisen näytteen syötön tapauksessa aerosolin kuivumista näyteputkessa ja täten kiinteän aineen kertymistä injektorin sisäpinnalle, mikä ennen pitkää johtaisi injektorin tukkeutumiseen. Lisäksi tällä ehkäistään orgaanisten liuottimien pyrolyysiä ja täten hiilen kertymistä injektoriin.<sup>48b</sup>

### 6.1.3.3 Signaaligeneraattori

Plasman ylläpitämiseen vaadittu energia välitetään signaaligeneraattorin (myös RF-generaattori, eng. *radio frequency generator*) avulla. Signaaligeneraattorilla voidaan tuottaa sähkösignaalia ja säätää sen ominaisuuksia, kuten taajuutta. ICP-tekniikoiden tapauksessa tuotetun signaalin taajuus on radiotaajuusalueella, minkä takia ICP:n yhteydessä puhutaan yleensä RF-generaattorista. Käytetty taajuusalue on  $27\text{--}50\text{ MHz}$  matala- ja keskitehoisissa ( $1\text{--}2\text{ kW}$ ) plasmoissa ja  $7\text{--}27$  korkea-





**Kuva 9:** Havainnekuva plasmasoihdun rakenteesta. Eri osien koko ja muoto vaihtelee laitteistoittain. Kuva muokattu lähteestä.<sup>50b</sup>

tehoisissa (3–7 kW) plasmoidissa.<sup>49b</sup> Nykylaitteistoissa yleisimmin käytetty taajuus on 40,68 MHz.<sup>48d,49b</sup>

Generaattorin piiri koostuu rinnan kytketystä kapasitaattorista ja kelasta. Kapasitaattorin purkautuessa kelan lävitse magneettikentän romahdus aiheuttaa napaisuudeltaan vastakkaisen varauksen muodostumisen kapasitaattorilla. Tämä oskilloiva prosessi jatkuisi loputtomasti, jos piirissä ei olisi resistanssia, joten sen ylläpitämiseksi piiriin pitää syöttää lisää energiaa. Erilaiset RF-generaattorit eroavat lähinnä siinä, miten tätä prosessia kontrolloidaan.<sup>49b</sup>

ICP-laitteistoissa käytetään tavallisesti kahta erilaista RF-generaattoria: taajuusvakautettua ja -vapaata. Taajuusvakautetussa generaattorissa tuotettua taajuutta kontrolloidaan hyvin vakaata ja tarkkaa taajuutta tuottavan kideoskillaattorin avulla. Taajuusvapaassa generaattorissa kiinteä perustaajuus riippuu generaattorin komponenteista, mutta varsinainen taajuus vaihtelee plasman impedanssin sekä induktiokäämin ja plasman välisen kytkeytymisen muutosten mukaan.<sup>48d,49b</sup>

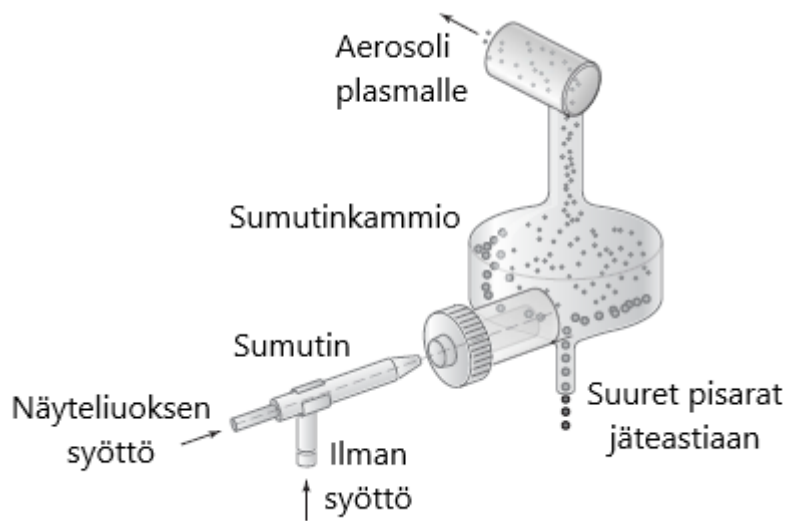
#### 6.1.3.4 Näytteensyöttöjärjestelmät

Näytteensyöttöjärjestelmän tehtävä on saattaa näyte plasmalle epävakauttamatta plasmaa ja vaikuttamatta emissiosignaalin laatuun. Käytännössä tämä tarkoittaa mahdollisimman hienojakoisia hiukkasia tai pisaroita. ICP-OES:llä analysoitavat näytteet ovat pääasiassa erilaisia liuoksia, mutta myös kiinteiden ja kaasumaisten näytteiden käyttäminen on mahdollista niille tarkoitetuilla näytteensyöttöjärjestelmillä.<sup>48e</sup> Tässä osiossa käsitellään nestemäisten näytteiden syöttöjärjestelmiä johtuen niiden relevanssista kyseessä olevalle työlle.

Nestemäisten näytteiden syöttöjärjestelmä koostuu tavallisesti pumpusta, sumutimesta, sumutinkammioista ja plasmasoihdusta. Pumppuna käytetään tavallisesti peristalttista pumppua. Olennaista on, että pumppu liikuttaa näyteliuosta tasaisella nopeudella ja paineella hyvän toistettavuuden takaamiseksi. Pumppausnopeuden kasvattaminen lisää signaalin intensiteettiä tiettyyn pisteeseen saakka, kunnes se tasaantuu ja kääntyy laskuun.<sup>48e</sup> Nopeus säädetään yleensä alueelle, jolla signaali on tasainen – tavallisesti välillä 1–3 ml min<sup>-1</sup>. Pumppu ei ole kuitenkaan välttämätön komponentti, vaan vapaasti hengittäviäkin sumuttimia käytetään. Tällöin täytyy kuitenkin huomioida liuoksen fysikaalisten ominaisuuksien, kuten viskositeetin, vaikutus virtausnopeuteen. Viskositeetti saattaa vaihdella eri näytteiden sekä standardien välillä, mikä voi aiheuttaa merkittävää virhettä. Pumpun käyttäminen onkin selkeästi yleisempää.<sup>52b</sup>

Keskeisemmässä roolissa nestemäisten näytteiden syöttöjärjestelmässä ovat kuitenkin sumutin ja sumutinkammio, joita on kehitelty useita erilaisia vastaamaan näytteensyötön asettamiin haasteisiin. Sumuttimen tehtävä on muuntaa näyteliuos aerosoliksi, joka viedään plasmalle. Tavallisimpia sumuttimia ovat erilaiset pneumaattiset ja toiseksi ultraäänisumuttimet.<sup>48e</sup> Esimerkki pneumaattisen näytteensyöttöjärjestelmän rakenteesta on esitetty kuvassa 10.

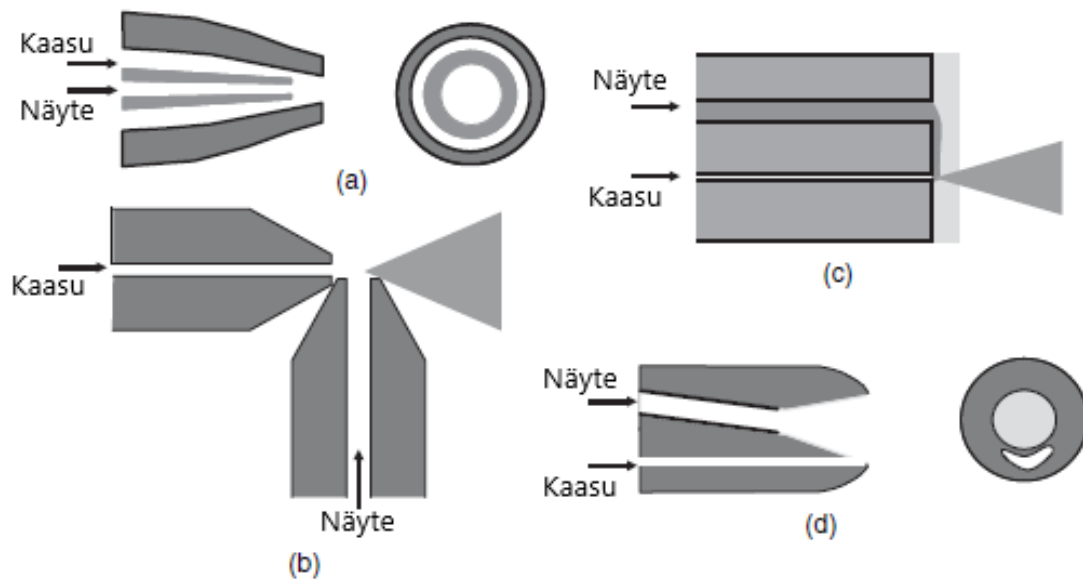
Pneumaattisilla sumuttimilla tuotettu aerosoli syntyy sumutinkaasun nopean virtauksen ja näyteliuoksen vuorovaikutuksesta. Nopea kaasuvirta luovuttaa kohda-



**Kuva 10:** Havainnekuva nestemäisille liuksille tyypillisen pneumaattisen näytteen-syöttöjärjestelmän rakenteesta. Kuva muokattu lähteestä.<sup>50b</sup>

nessaan murto-osan liike-energiastaan näyteliuokselle muodostaen nesteseen aaltoja, jotka kasvavat, kunnes ne muuttuvat epävakaaiksi ja hajottavat nesteen pisaroiksi. Hajoaminen voi tapahtua muutaman eri prosessin kautta synnyttäen hyvin hienojakoista aerosolia, pieniä pisaroita sekä suuria pisaroita. Aerosolin muodostumisen määrä riippuu sekä kaasun että näyteliuoksen virtausnopeudesta. Ääntä nopeammat sumutinkaasun virtausnopeudet on havaittu suotuisiksi hienon aerosolin muodostumiselle, mikä vaatii useiden baarien paineen. Yleisimpien pneumaattisten sumuttimien rakenteita on esitetty kuvassa 11.

Näiden lisäksi on kehitelty useita hyvin pienille näytemäärille tarkoitettuja mikrosuuttimia.<sup>52b</sup> Lisäksi on olemassa korkeapainesuuttimia, missä tuotetun hienon aerosolin määrää on saatu lisättyä käyttämällä hyvin korkeita paineita (100–400 bar) ja hyvin pieniä suuttimen suuttimen halkaisijoita. Tämä vaatii näytteiden esisuodattamista tukosten ehkäisemiseksi. Aerosolisaanto on itseasiassa niin korkea, että osa liuottimesta täytyy erottaa ennen plasmasoitua haihduttamalla ja kondensoimalla. Korkeapainesuuttimet eivät ole eduistaan huolimatta saavuttaneet laajaa hyväksyntää.<sup>48e</sup>



**Kuva 11:** Kaaviokuva yleisimpien pneumaattisten sumuttimien rakenteesta. a) Konsentrisen sumutin, jossa näyteliuos ja kaasu kohtaavat tangentiaalisesti; b) ristivirtaussumutin, jossa kaasu ajetaan kohtisuoraan näytesuutinta kohti; c) kiinteitä aineita enemmän sietävien sumuttimien yleinen rakenne, joissa näyteliuos valuu kaasusuuttimen päälle ja d) rinnakkaistiesumutin, joka muistuttaa toiminnaltaan konsentristä. Kuva muokattu lähteestä.<sup>52b</sup>

Ultraäänisumuttimia käytetään useimmiten hyvin pieniä määriä liuennutta ainetta, koska se tuottaa enemmän plasmalle asti päätyvää hienojakoista aerosolia. Tämän ansiosta herkkyys ja havaintorajat paranevat noin yhdellä kertaluokalla pneumaattisiin sumuttimiin verrattuna. Ultraäänisumuttimessa näyteliuoksen annetaan valua ultraäänitaajudella värähtelevää kvartsilevyä myöden, jolloin värähtely hajottaa ohuen nestefilmin hienoksi aerosoliksi. Kuten korkeapainesumuttimien tapauksessa, aerosolisaanto on jopa niin korkea, että osa liuottimesta tulee erottaa aerosolista ennen sen viemistä plasmalle.<sup>48e</sup>

Nestemäisille näytteille ideaalinen näytteesyöttöjärjestelmä tuottaisi mahdollisimman yhdenkokoisia ja halkaisijaltaan alle 10  $\mu\text{m}$  pisaroita, jotta näyte desolvatoituisi ja höyrystyisi täydellisesti. Liian suuret pisarat ( $\varnothing \approx 25 \mu\text{m}$ ) eivät ehdi desolvatoitua kokonaan. Tyypilliselle (800–1600 W tehoiselle) plasmalle sopiva aerosolin syöttönopeus on 20–40  $\text{mg min}^{-1}$ . Ideaalisten olosuhteiden saavuttaminen sekä yhdenkokoisten ja vain pienten pisaroiden tuottaminen on kuitenkin hyvin vaikeaa, ja nykyaikaisillakin pneumaattisilla sumuttimilla tuotetun plasmalle päätyvän aerosolin pisaroista 20–40 % desolvatioituu vain osittain.<sup>52a</sup> Sumuttimien tuottama aerosoli onkin tavallisesti liian karkeaa ja pisaroiden halkaisija jopa  $>100 \mu\text{m}$ . Tämän vuoksi aerosolia täytyy jatkojalostaa ja tähän tarkoitukseen on kehitetty erilaisia sumutinkammioita.<sup>52b</sup>

Sumutinkammioiden päätehtävä on poistaa liian suuria pisaroita aerosolista. Tavallisimpien sumuttimien ja sumutinkammioiden yhdistelmien tapauksessa tämä tarkoittaa kuitenkin valtaosaa kaikista pisaroista – plasmalle päätyy vain noin 2–4 % analyytistä. Suurten pisaroiden poistamisen lisäksi sumutinkammion tarkoitus on kaventaa pisaroiden kokojakaamaa, vähentää aerosolin kokonaismäärää plasman vakauden takaamiseksi sekä hidastaa pisaroiden nopeutta niiden viipymän pidentämiseksi plasmassa. Sumutinkammiossa tapahtuviin prosesseihin, jotka vaikuttavat lopullisen aerosolin koostumukseen, lukeutuu mm. liuottimen haihtuminen, pisaroiden yhdistyminen, laskeutuminen painovoiman vaikutuksesta, törmäykset kammion seiniin pisaroiden inertian vuoksi ja turbulenssi. Erilaisia sumu-

tinkammioiden rakenteita on kehitelty näiden ilmiöiden hyödyntämiseksi halutulla tavalla.<sup>52c</sup>

Yleisin malli on nk. “double-pass“ tai Scott-kammio, joka koostuu kahdesta kon-  
sentrisestä putkesta, jotka on yhdistetty toisesta päästä. Primääriaerosoli sumut-  
timelta kulkeutuu ensin sisemmän putken läpi, missä tapahtuu turbulenssin vähe-  
nemistä, pisaroiden yhdistymistä ja isojen pisaroiden laskeutumista. Putkien yh-  
tymäkohdassa virtauksen suunta muuttuu, jolloin isot pisaravat törmäävät kam-  
mion seiniin suuremman inertiansa vuoksi ja valuvat kammion pohjalle, mistä ne  
ohjataan jäteastiaan. Toinen yleinen malli on sykloninen kammio, johon aerosoli  
saapuu tangentiaalisesti ja alkaa pyörteillä kammiossa. Isot pisarat ajautuvat pyör-  
teessä kammion pohjalla olevasta aukosta jäteastiaan ja pienet pisarat kammion  
yläosassa olevan aukon kautta edelleen plasmalle.<sup>52c</sup>

### 6.1.3.5 Optiikka

Näytteen plasmassa emittoiman säteilyn tarkasteluun käytetään tavallisesti kah-  
ta eri mittaustapaa. Mittaus voidaan tehdä plasman sivusta eli radiaalisesti tai  
sen pituussuunnassa eli aksiaalisesti. Laitteistosta riippuen voidaan käyttää vain  
toista tai molempia mittaustapoja. Vanhemmissa laitteissa, joissa plasmasoihtu  
on asennettu pystysuoraan, voidaan käyttää vain radiaalista mittausta. Vaaka-  
suoraan asennetun plasmasoihdun tapauksessa mittaus voidaan suorittaa kummin  
tahansa.<sup>48c</sup> Kuvassa 12 esitetyssä spektrometrissä voidaan käyttää rinnakkain mo-  
lempia mittaustapoja.

Radiaalisessa mittauksessa voidaan valita miltä korkeudelta mittaus tehdään, min-  
kä ansiosta mittaus voidaan tehdä analyyttille sopivimmalta plasman alueelta. Ak-  
siaalisen mittauksen etuna puolestaan on kertaluokkaa parempi herkkyys ja kerta-  
luokkaa matalammat havaintorajat, sillä suurempi osa emittoidusta säteilystä pää-  
tyy spektrometrille asti. Aksiaalinen mittaus voi kuitenkin kärsiä plasman ‘hän-  
nän’ aiheuttamista spektraali- ja muista häiriöistä. Häiriöitä voidaan kuitenkin  
vähentää tai jopa ehkäistä kokonaan “leikkaamalla“ plasman häntä sivusuunnassa

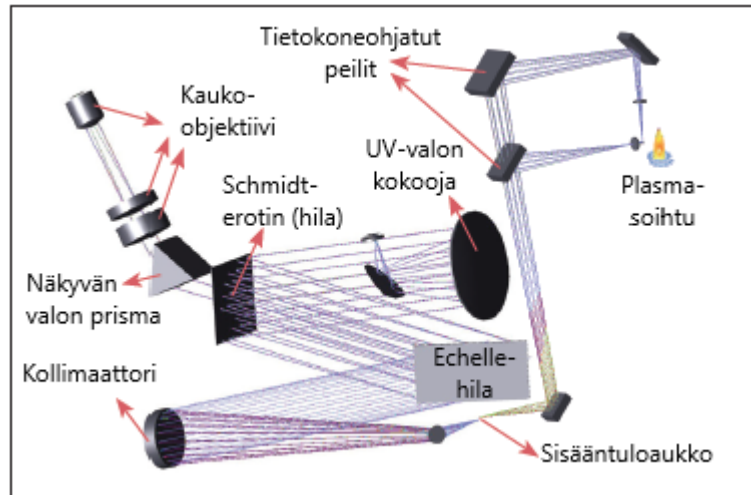
kohtisuoralla kaasuvirtauksella. Aksiaalinen mittaus ei ole välttämättä aina parempi, sillä mittausherkkyyteen eri mittaustavoilla vaikuttavat mm. määritettävät analyytit ja näytetausta.<sup>48c</sup>

Plasmalle päätyneet atomit ja ionit virittyvät ja säteilevät valoa niille ominaisilla aallonpituuksilla. Kullakin alkuaineella on kuitenkin useita mahdollisia emissioaallonpituuksia, joten useita aineita sisältävän näytteen emissiosignaali on hyvin monimuotoinen ja näytteen emissiospektrissä esiintyy lukuisia emissiopiikkejä. Osa piikeistä esiintyy hyvin lähekkäin toisiaan, joten niiden riittävän hyvä erottaminen on tärkeää mittaustuloksia väärentävien spektraalihäiriöiden välttämiseksi. Eri emissioaallonpituuksien erottaminen tapahtuu optisella spektrometrillä.<sup>48f</sup>

Spektrometrejä on karkeasti katsoen kahdenlaisia: eri aallonpituudet vuorollaan mittaavia eli *sekventiaalisia* ja kaikki (ennalta määrätyt) aallonpituudet kerralla mittaavia eli *simultaanispektrometrejä*. Simultaanispektrometrin etuna on nopeus, mutta sen käytettävissä olevat aallonpituudet on määritetty kiinteästi laitetta valmistettaessa. Sekventiaalisilla laitteilla voidaan skannata koko aallonpituusalue, mutta ne ovat hitaampia. Laitteiston kokoonpano vaihtelee eri laitteiden välillä, mutta toimintaperiaate on sama.<sup>48f</sup> Esimerkki ICP-OES:n optisesta järjestelmä on esitetty kuvassa 12.

Spektrometrit hyödyntävät diffraktiohiloja tai prismoja – toisinaan myös molempia – aallonpituuksien erottamiseen sekä sarjaa peilejä ja linsejä säteilyn ohjaamiseen ja kohdistamiseen detektoreille. Eri aallonpituuksien erottaminen on mahdollista, sillä valon taittumisen kulma hilassa ja prismassa riippuu sen aallonpituudesta. Hilassa vaikuttaa lisäksi hilan uurteiden tiheys ja prismassa materiaalin taitekerroin. Diffraktiohilan toimintaa kuvastaa hilayhtälö, joka on muotoa

$$n\lambda = d(\sin \alpha + \sin \beta), \quad (19)$$



**Kuva 12:** Kaavakuva PerkinElmer™ Avio® 500 ICP-OES:n optisesta järjestelmästä. Spektrometri käyttää Echelle-hilaa aallonpituuksien erottamiseen. Schmidt-erotin erottaa näkyvän ja UV-valon toisistaan sekä erottaa UV-aallonpituuksia entisestään. Näkyvän valon aallonpituuksien erottamiseen käytetään prismaa. UV- ja näkyvä valo ohjataan edelleen omille detektoreilleen. Kuva muokattu lähteestä.<sup>53</sup>

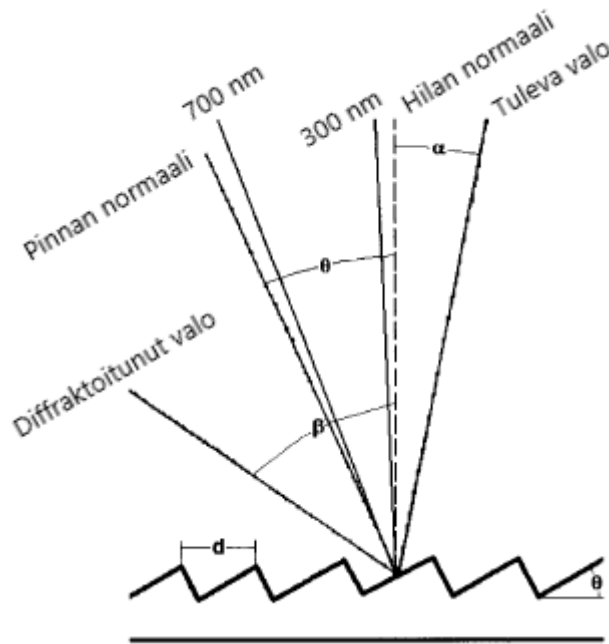
missä  $n$  on diffraktion kertaluku ( $n \in \mathbb{N}$ ),  $d$  hilan rakojen välinen etäisyys,  $\alpha$  saapuvan valon kulma ja  $\beta$  diffraktiokulma.<sup>48f</sup> Prosessi on havainnollistettu kuvassa 13.

### 6.1.3.6 Detektorit

Spektrometrin tehtäviin kuuluu valon eri aallonpituuksien erottamisen lisäksi niiden havaitseminen detektorin avulla. Todella vanhoissa laitteissa detektorin roolia toimitti lasinegatiivi (ts. valokuva), mutta laitteiden sähköistyttyä ne korvattiin valomonistinputkilla. Valomonistinputkia käytetään nykyäänkin sekventiaalisissa spektrometreissä, mutta nykyaikaisissa simultaanispektrometreissä käytetään puolijohdedetektoreita.<sup>48g,49a,54a</sup>

Valomonistinputken toiminta perustuu valosähköiseen ilmiöön eli se muuntaa fotoneita elektroneiksi. Se koostuu tyhjiöputkesta, jonka sisällä on valoherkällä puolijohdemateriaalilla päällystetty nk. fotokatodi, useita peräkkäisiä dynodeja ja ano-





**Kuva 13:** Diffraktiohilan toimintaperiaate. Valo saapuu hilalle kulmassa  $\alpha$  ja heijastuu diffraktoituneena kulmassa  $\beta$ . Kuva muokattu lähteestä.<sup>48f</sup>

di. Jokaisella dynodilla on edellistä korkeampi jännite. Fotonin osuessa katodille se irroittaa siitä yhden tai useamman elektronin, jotka kiihtyvät dynodin sähkökentän vuoksi sitä kohti kasvattaen liike-energiaansa. Dynodille törmätessään elektronilla on tarpeeksi energiaa irroittaa dynodin pinnasta useampia elektroneja, jotka kiihtyvät kohti seuraava dynodia moninkertaistaen signaalin voimakkuuden jokaisella dynodilla. Lopulta elektronit saapuvat anodille, jonka virta mitataan. Tyypillinen valomonistinputki vahvistaa alkuperäisen signaalin  $10^6$ – $10^8$ -kertaiseksi. Lämpö ja taustasäteily voivat myös aiheuttaa signaalin syntymisen, mistä aiheutuu kohinaa signaaliin, joten putki pitää olla hyvin eristetty ympäristöstä.<sup>48g,49a,54a</sup>

Puolijohdedetektoreihin kuuluu muutamia erilaisia laitteita. Varhaisimpia olivat fotodiodijärjestelmät (PDA, eng. *photodiode array*). Yksittäinen fotodiodei on merkittävästi pienempi kuin valomonistinputki, joten niiden avulla voitiin pienentää simultaanilaitteen kokoa ja kasvattaa detektorien määrää. Saapuneen säteilyn intensiteetti voidaan määrittää fotodiodin avulla helposti, koska se on suoraan verrannollinen diodin vuotovirtaan. Fotodiodit kärsivät kuitenkin suhteellisen kor-

keasta kohinasta. Näitä paremmin markkinoilla ovat menestyneet puolijohitteiset varauksensiirtolaitteet kuten CID, CCD ja SCD.<sup>48g,54a</sup>

Varauksensiirtolaitteet (CTD, eng. *charge-transfer device*) hyödyntävät doupattuja ja metallioksidipuolijohdekanavatransistoreja, jotka tuottavat ja säilövät varauksen fotonin osuessa niihin. Niiden tuottama kohina on verrattain pientä ja valoherkkyys korkea, joten ne soveltuvat hyvin detektoreiksi. Varauksensiirtolaitteita on kahdenlaisia, CID (eng. *charge-injection device*) ja CCD (eng. *charge-coupled device*), ja ne koostuvat tavallisesti suuresta joukosta riveihin järjestettyjä transistoreja, muodostaen kaksiulotteisen kennon. Yksi transistori kuvaa yhtä pikseliä – aivan kuten digitaalikamerassa – ja vastaanottaa yhtä aallonpituutta. Kukin pikseli pystyy säilömään kuitenkin vain tietynsuuruisen varauksen ennen kuin varaus alkaa vuotaa viereisiin pikseleihin. Vuodon ehkäisemiseksi varaus tulee lukea riittävän usein. CCD-kennon varaukset luetaan rivi kerrallaan ja peräkkäin, minkä jälkeen ne tuhotaan. CID-kennon varaukset puolestaan voidaan lukea yksittäin ja varausta tuhoamatta. CCD:n etuna on kuitenkin vähäisempi kohina. SCD-detektori (eng. *segmented CCD*) estää varausten vuotamisen segmentoimalla kennon osiin. Eri segmenttien varaukset voidaan myös lukea toisistaan riippumatta. Varaus mittaamalla saadaan määritettyä saapuneen säteilyn intensiteetti. Mittaus voidaan tehdä myös useita kertoja pidemmällä aikavälillä ja käyttää niiden keskiarvoa.<sup>48g,49a,54a</sup>

## 6.2 Pyyhkäisyelektronimikroskopia

### 6.2.1 Yleiskatsaus

Elektronimikroskooppi – kuten menetelmän nimi antaa olettaa – on mikroskooppi, joka käyttää kuvantamisessa valon sijaan elektroneja. Mikroskoopin resoluutio riippuu osin sen laitteistosta, mutta pääosin käytetyn säteilyn aallonpituudesta, minkä vuoksi valomikroskoopin ( $\lambda=400\text{--}800\text{ nm}$ ) resoluution teoreettinen alaraja on noin 150 nm. Lisäksi ihmissilmän erotuskyky on noin 0,2 mm, joten suurin

käytännöllinen suurennos mitä valomikroskoopilla kannattaa tuottaa on noin 1000-kertainen. Elektronimikroskoopin toiminta on hyvin pitkälti analoginen valomikroskoopin kanssa, vaikka laitteistot ovat hyvin erilaisia. Keskeisin käytännön ero näiden välillä onkin elektronien käyttäminen fotonien sijasta. Tyypillisen 100 kV elektronitykin tuottamien elektronien aallonpituus on 0,0037 nm, joka on jo paljon pienempi kuin atomin halkaisija. Elektronimikroskoopin laitteistosta aiheutuu kuitenkin muita resoluutiota rajoittavia tekijöitä.<sup>55a</sup>

Elektronimikroskooppeja on olemassa muutamaa eri tyyppiä. Näistä pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM, eng. *scanning electron microscopy*) skannaa näytteen pinnan piste kerrallaan ja muodostaa niistä kuvan.<sup>55a</sup> Elektronimikroskooppiin voidaan yhdistää useita eri detektoreita, mikä mahdollistaa hyvin monipuolisen tiedon tuottamisen näytteestä. Tavallisia detektoreja ovat sekundäärielektroni- (SE), takaisinsirontaelektronidetektorit (BSE) sekä energia- ja aallonpituusdispersiiviset röntgendetektorit (EDS, WDS). Näiden avulla nykyaikainen SEM pystyy tuottamaan näytteestä topografisen kuvan, jonka resoluutio on 1–5 nm, ja antamaan sekä kvalitatiivista että kvantitatiivista tietoa sen alkuainekoostumuksesta pikselikohtaisesti – tosin heikommalla resoluutiolla (n. 1  $\mu\text{m}$ ).<sup>56a</sup>

## 6.2.2 Toimintaperiaate ja teoriaa

### 6.2.2.1 Elektronisäteen tuottaminen

Elektronimikroskoopin kuvantamiseen käytettävä elektronisäde tuotetaan elektronitykiksi kutsutulla laitteella. Elektronitykin on tarkoitus tuottaa elektronivirta, jonka energiaa voidaan säädellä. Markkinoilla tarjolla olevat laitteet käyttävät monenlaisia elektronitykkeitä, mutta toimintaperiaatteeltaan ne jakautuvat pääasiassa kahdenlaisiin: termioniseen elektroniemissioon ja kenttäemissioon.<sup>55b,56b</sup> Termionisessa elektroniemissiossa elektronit saadaan irtoamaan materiaalin pinnasta lämmön avulla. Riittävän korkeassa lämpötilassa materiaalin elektronien energia kasvaa materiaalin työfunktia korkeammaksi johtaen elektronien emittoitumi-

seen pinnalta. Kenttäemissiossa elektronien emissio materiaalin pinnalta saadaan aikaan käyttämällä hyvin voimakasta sähkökenttää.

Termioninen elektroniemissio on yleisin tapa tuottaa elektronisäde vanhemmissa laitteissa. Termionisen säteilijän materiaalina käytetään tavallisimmin volframia (W) tai lantaaniheksaboridia ( $\text{LaB}_6$ ). Volframia käyttävissä laitteissa elektroni-tykki koostuu kolmesta pääkomponentista: katodina toimivasta volframilangasta, katodia ympäröivästä nk. Wehneltin sylinteristä sekä anodista. Volframisäteilijä on tavallisesti V:n muotoiseksi taivutettu ohut ( $\varnothing \approx 100$ )  $\mu\text{m}$  lanka. Lanka lämmitetään resistiivisesti 2000-2800 K lämpötilaan riittävän elektronivirran tuottamiseksi. Elektronien emissio tapahtuu V:n kärjestä hyvin pieneltä pinta-alalta, mutta laajalle kartion muotoiselle alueelle. Säteilijää ympäröivä Wehneltin sylinteri on elektrodi, jonka jännite säädetään hieman katodia negatiivisemmaksi. Sen muodostama sähkökenttä mahdollistaa emission kohdistamisen langan kärkeen kaventaen muodostuvaa sädettä. Katodin jännitteen olessa hyvin korkea ( $U = 0,1 - 30\text{kV}$ ) elektronit liikkuvat suurella nopeudella anodia ( $U = 0$ ) kohti. Anodissa on reikä, minkä lävitse osa elektroneista pääsee kulkemaan sädettä edelleen kohdistaville magneettisille linseille ja lopulta näytteelle.<sup>55b,56b</sup>

Volframilangan ohella toinen yleinen katodimateriaali on em.  $\text{LaB}_6$ :sta valmistettu pieni, halkaisijaltaan 100  $\mu\text{m}$  ja pituudeltaan 0,5 mm, teräväkärkiseksi hiottu yksittäiskide.  $\text{LaB}_6$ :n työfunktio on matalampi kuin volframin, joten vastaava säteilyvirta saavutetaan matalammassa lämpötilassa.  $\text{LaB}_6$ -kide kestää myös pidempään ja tuottaa 5–10 kertaa kirkkaamman säteen kuin volframilanka.<sup>55b,56b</sup>

Uudemmissa laitteissa suositaan on kuitenkin kasvattanut kenttäemission käyttäminen, koska se tarjoaa paremman suorituskyvyn ja eliniän kuin termioniset tykit. Kenttäemissiotykkejäkin on muutamia erilaisia: kylmä, terminen sekä Schottky. Kylmä kenttäemissio (CFE, eng. *cold field emission*) perustuu yksinomaan korkean jännitteen ja sähkökentän käyttämiseen. Säteilijän katodina käytetään lankaa, jonka kärki on hiottu hyvin ohueksi ( $\varnothing < 200$  nm). Kentän voimakkuuden ollessa suuruusluokkaa  $10^9$   $\text{V m}^{-1}$  langan kärjessä elektronit tunneloituvat irti ka-

todilta muodostaen kapean suihkun. Suihkun virta on varsin matala, mutta sen kirkkaus on 2-3 kertaluokkaa korkeampi sen kapeuden vuoksi. CFE vaatii katodin pinnan olevan täysin puhdas, joten laitteessa käytetyn tyhjiön pitää olla erityisen matalapaineinen ja katodi täytyy puhdistaa hyvin nopealla hehkutuksella 2500 K lämpötilassa ennen käyttöä. Sen etuna kapean säteen ohella on hyvin pienet erot tuotettujen elektronien energioissa muihin lähteisiin verrattuna.<sup>55b,56b</sup>

Terminen kenttäemissio (TFE, eng. *thermal field emission*) on periaatteeltaan sama kuin CFE, mutta katodia pidetään korkeammassa lämpötilassa. Lämmittäminen auttaa pitämään katodin puhtaana, vähentäen kohinaa ja epävakautta huomomassakin tyhjiössä. Sen suorituskkykin vastaa muuten CFE:ta, mutta tuotettujen elektronien energiaerot ovat hieman suurempia. Schottky-kenttäemissio (SFE, eng. *Schottky field emission*) puolestaan on teknisesti ottaen termioninen säteilijä. Se käyttää sähkökenttää emission tuottamisen sijaan materiaalin työfunktion alentamiseksi. Pinnalle lisätään myös zirkoniumdioksidia ( $ZrO_2$ ) työfunktion alentamiseksi edelleen. SFE luetaan kenttäemission piiriin, sillä se kuitenkin hyödyntää sähkökenttää ja sen suorituskky on samaa luokkaa CFE:n ja TFE:n kanssa. Sen tuottama säde ei ole kuitenkaan aivan yhtä kapea, koska käytetyt säteilijät ovat kookkaampia.<sup>55b,56b</sup>

### 6.2.2.2 Elektronisäteen kohdistaminen

Kuten perinteisessä mikroskopiassa käytetään linsejä käytetyn valon kohdistamiseen näytteelle, elektronimikroskoopit käyttävät magneettisia linsejä elektronisuihkun ohjaamiseen ja kohdistamiseen. Elektronin liikkuesssa magneettikentässä siihen kohdistuu voima, joka on riippuvainen sekä elektronin nopeudesta ja suunnasta että magneettikentän voimakkuudesta ja suunnasta. Kentän suuntaa ja voimakkuutta säätämällä voidaan suihku kohdistaa yhteen pisteeseen aivan kuten perinteinen linssi kohdistaa valonsäteet polttopisteeseensä. Kaikessa yksinkertaisuudessaan magneettinen linssi on rautakuoren sisään tiheään punottu käämi, joka muodosta magneettikentän sähkövirran kulkiessa sen lävitse. Koska polttoväli riip-

puu kentän voimakkuudesta, voidaan polttoväliä muuttaa sähkövirran suuruutta vaihtelemalla. Tästä on hyötyä erityisesti sen vuoksi, että eri jännitteillä kiihdytetyt elektronit vaativat erivahvuisen magneettikentän saman polttovälin säilyttämiseksi. Elektronimikroskooppi hyödyntää tyypillisesti muutamaa magneettista linssiä säteen tiivistämiseen ja yhtä nk. objektiivilinssiä säteen lopulliseen kohdistamiseen näytepinnalle.<sup>55b,56b</sup>

### 6.2.2.3 Elektronisäteen ja näytteen vuorovaikutukset

Elektronisäteen osuessa näytteeseen elektronit vuorovaikuttavat näytteen atomien kanssa muutamalla tavalla. Elastiseksi siroonaksi kutsutaan prosessia, jossa näytteen atomien ytimien positiivinen varaus aiheuttaa muutoksia negatiivisesti varautuneiden elektronien lentoradassa kuitenkin niiden liike-energiaan merkittävästi vaikuttamatta. Osa elektroneista jatkaa matkaansa näytteessä, mutta osa siroaa ulos näytteestä, mitä kutsutaan takaisinsironnaksi. Elektronit voivat myös eri prosessien kautta luovuttaa osan ja lopulta kaiken liike-energiastaan näytteeseen, jolloin puhutaan epäelastisesta siroonnasta. Sironnan vaikutuksesta elektronit leviävät näytepinnassa syvyys- ja vaakasuunnassa liike-energiastaan ja näytemateriaalista riippuen tyypillisesti muutamia mikrometrejä vuorovaikuttaen näytteessä elektronisäteen halkaisijaan nähden varsin laajalla alueella, mikä osaltaan heikentää resoluutiota.<sup>56c</sup> Osaa näistä mahdollisista vuorovaikutuksista ja niiden synnyttämistä ilmiöistä käsitellään seuraavissa kappaleissa.

### 6.2.2.4 Takaisinsironta

Takaisinsironneet elektronit (BSE) ovat elektronisuihkun elektroneja, joiden lentorata on tyypillisesti usean ja harvoin vain muutaman elastisen siroonnan jälkeen johtanut näytepinnan lävitse ulos näytteestä. Takaisinsironnan johdosta merkittävä osa elektronisäteen alkuperäisestä energiasta ei päädykään näytteeseen. Takaisinsironnan osuus on riippuvainen näytemateriaalista ja vaihtelee noin 5 prosentista kevyimmillä noin 50 prosenttiin raskaimmilla alkuaineilla. BSE:en määrä

on myös riippuvainen näytepinnan ja elektronisäteen välisestä kulmasta eritoten suurilla ( $> 45^\circ$ ) kulmilla. Myös elektronisäteen energialla on pieni vaikutus.<sup>56c</sup>

### 6.2.2.5 Sekundäärielektronit

Sekundäärielektronit (SE) ovat pääasiassa läheltä näytemateriaalin pintaa emittoituja valenssielektroneja, jotka ovat epäelastisten sirontaprosessien kautta saaneet tarpeeksi energiaa irrotakseen atomistaan ja poistuneet näytteestä. Sekundäärielektronit voidaan erottaa pääosasta takaisinsironneita elektroneja, sillä niiden energia on merkittävästi alhaisempi. Niiden energian ylärajaksi on määritelmässään valittu 50 eV, sillä sitä matalampienergistien BSE:en osuus on merkityksetön. SE:en energiat itseasiassa ovat tyypillisesti vielä matalampia ja emittoiduista SE:sta 90 prosentin energia on alle 10 eV. Sekundäärielektronien määrä kasvaa elektronisuihkun energian laskiessa johtuen siitä, että säde ei läpäise näytettä yhtä syväälle ja suuremmalla osuudella syntyneistä sekundäärielektroneja on täten mahdollisuus päästä ulos näytteestä. SE:en määrä on tyypillisesti korkea ja niiden suhde elektronisuihkun elektroneihin voi olla jopa yli 1 ja ne ovatkin eniten käytetty signaalin lähde elektronimikroskopiassa.<sup>55b,56c</sup>

### 6.2.2.6 Röntgenfluoresenssi ja Auger-ilmio

Elektronisuihkun korkeaenergiset elektronit voivat näytteen kanssa vuorovaikuttaessaan irrottaa elektroneja myös atomien sisemmiltä elektronikuorilta em. valenssielektronien lisäksi. Sisäkuoren elektronivajauksesta syntynyt viritystila purkautuu nopeasti ja atomi palaa alemmalle energiatilalle ulomman kuoren elektronin täyttäessä vajauksen. Tämä ilmiö saa aikaan kaksi eri kilpailevaa emissio- prosessia. Ylimääräinen energia voi emittoitua atomista fotonina tai nk. Augerin elektronina.<sup>55b,56f</sup>

Emittoidun fotonin energia on sama kuin energiatilojen välinen erotus. Ulompien kuorien tapauksessa energia on matalampi ja emittoitu foton on UV- tai näkyvän

valon alueella. Sisimpien kuorien tapauksessa energiat ovat merkittävästi suurempia ja emissio tapahtuu röntgensäteilynä. Koska atomien energiatilat ovat kullekin alkuaineelle ominaisia, emittoitujen röntgensäteidenkin energiat ovat, ja niitä kutsutaankin karakteristisiksi röntgensäteiksi. Röntgendetektorin avulla elektronimikroskoopilla saadaankin tietoa näytteen alkuainekoostumuksesta.<sup>55b,56f</sup>

Toinen vaihtoehto fotonin emissiolle on Augerin emissioprosessi, jossa ylimääräinen energia siirtyy liike-energiaksi ulomman kuoren elektronille, joka sitten irta-aa atomista. Prosessiin liittyy tässä tapauksessa kolme elektronia. Sisäkuorelta irronneen elektronin muodostamaa vajausta täyttämään siirtynyt ulomman kuoren elektroni luovuttaa tilojen välisen energiaeron vielä ulomman kuoren elektronille. Emittoitujen elektronien energia riippuu tilojen välisistä energioista samaan tapaan kuin röntgenfluoresenssin, joten nekin ovat kullekin alkuaineelle ominaisia. Karakterististen Auger-elektronien energioiden mittaamista kutsutaan Auger-elektronispektroskopiaksi.<sup>55b</sup>

### 6.2.3 Kuvan muodostaminen ja kuvantaminen

Pyyhkäisyelektronimikroskopiassa saadut signaalit ovat peräisin joko näytteen pinnasta tai sen välittömästä läheisyydestä. Osin tämän ansiosta SEM:lla tuotetuista signaaleista muodostetut kuvat ovat ihmissilmälle intuitiivisia tulkita toisin kuin esimerkiksi läpäisyelektronimikroskoopin tai tunnelointielektronimikroskoopin kuvat. SEM:ssa näytteen pintaa siis skannataan elektronisuihkulla piste kerrallaan. Elektronisuihkun ja näytteen väliset vuorovaikutukset tuottavat erilaisia, eri detektoreilla havaittavia ja mitattavia signaaleja. Laitetta ohjaavan tietokoneen muistiin tallennetaan kunkin pisteen koordinaatit ja signaalien intensiteetit kyseisessä pisteessä. Signaalien intensiteettien perusteella voidaan muodostaa käsitys näytteen eräistä ominaisuuksista kuten pinnanmuodoista, tiheydestä ja koostumuksesta.<sup>55c,56d</sup>



Kuvantamiseen käytettyjä signaaleja ovat pääasiassa sekundäärielektronit ja takaisinsironneet elektronit. SE:en ja BSE:en suhteellinen osuus riippuu elektronisuihkun ja näytepinnan välisestä kulmasta sen ollessa minimissään kun suihku osuu pintaan kohtisuoraan. SE:en määrä kasvaa kulman kasvaessa, mistä johtuen SE-kuvassa kaltevat alueet näyttävät kirkkaampina, saaden aikaan kolmiulotteisen vaikutelman ja tehden niistä jokseenkin tavallisen valokuvan näköisiä.<sup>55c,56d</sup>

Myös BSE:en avulla voidaan muodostaa topografisia kuvia, mutta niiden määrä riippuu myös näytteen sisältämistä alkuaineista. BSE:en määrä kasvaa raskailla alkuaineilla, joten BSE-kuvassa voidaan havaita näytteessä esiintyviä koostumus- ja tiheyseroja. BSE:t soveltuvat topografiseen kuvantamiseen SE:ja huonommin senkin vuoksi, että niiden vuorovaikutustilavuus näytteessä on suurempi, joten BSE:llä saavutettu resoluutio on poikkeuksetta selkeästi huonompi. BSE:t soveltuvat myös kristallografiseen kuvantamiseen, sillä niiden suhteellinen osuus on riippuvainen myös kiteen asennosta suhteessa elektronisuihkuun. BSE-signaalin avulla voidaan siis tarkastella esimerkiksi metalliseoksen tai vastaavan kristallirakennetta ja sen sisältämien “jyvien“ kokoa ja muotoa.<sup>55c,56d</sup>

## Kokeellinen osa

### 7 Tutkimuksen tarkoitus ja taustaa

Tässä Pro gradu-tutkielmassa tehdyn kokeellisen työn tarkoituksena oli tutkia harvinaisten maametallien talteenottoa neodyymimagneeteista. Kokeellisen työn tavoitteeksi valittiin tämän talteenoton mahdollistavan hydrometallurgisen prosessin kehittäminen ja optimointi. Prosessista haluttiin kuitenkin sellainen, joka välttäisi vahvojen happojen käyttöä, sillä niiden käyttöä on tutkittu jo entuudestaan varsin kattavasti. Prosessin lähtökohdaksi valittiin metallien klorinointi käyttäen ammoniumkloridia – lähestymistapa, joka oli tuottanut hyviä tuloksia työn toisen ohjajan nikkelihydridimetalliakkujen prosessoimista käsittelevässä tutkimuksessa.

Ammoniumkloridi sublimoituu 338 °C lämpötilassa,<sup>57</sup> missä se toisaalta myös disosioituu merkittävässä määrin ammoniakki- ja vetykloridikaasuiksi.<sup>27</sup> Vetykloridikaasu reagoi metallien kanssa muodostaen vesiliukoisia metalliklorideja.<sup>27</sup> Reaktio näyttäisi myös olevan jossain määrin selektiivinen REE:en suhteen niiden alhaisemman muodostumisentalpian vuoksi.<sup>29</sup> Reaktiossa muodostuu myös rauta(II)kloridia, mutta se toimii edelleen klorinointireagenssina ja edesauttaa REE-kloridien muodostumista magneettipartikkelien sisäosissa.<sup>13,29</sup>

Muodostuneesta tuotteesta voidaan siis liuottaa metallit pelkällä vedellä. Metallien talteenottamiseksi päätettiin käyttää saostamista. Kokeellisen työn toteutustavaksi valittiin menetelmän samanaikainen kehitys ja optimointi käyttäen hyväksi koesuunnittelua ja matemaattista mallintamista.

### 8 Laitteet ja reagenssit

Alkuaineanalyysissä käytettiin PerkinElmer Optima 8300 DV ICP-OES:a, jossa on vaakasuora plasmasoihtu, mahdollisuus sekä aksiaaliseen että radiaaliseen

**Taulukko 5:** Kokeellisessa työssä käytetyt reagenssit.

Reagenssi	Pitoisuus	Puhtaus	Valmistaja
HNO <sub>3</sub> (aq)	14 mol/l		JYU
HCl(aq)	12 mol/l		JYU
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	31,2 m-%		VWR
NH <sub>4</sub> Cl		≥ 99,5 %	Sigma-Aldrich
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		98,0–100,5 %	Merck
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		≥ 99,9 %	Merck
B-standardi	1000 mg/l		JYU
Dy-standardi	1000 mg/l		PerkinElmer
Fe-standardi	1000 mg/l		PerkinElmer
Nd-standardi	1000 mg/l		PerkinElmer
Ni-standardi	1000 mg/l		PerkinElmer
Pr-standardi	1000 mg/l		PerkinElmer
Tb-standardi	1000 mg/l		PerkinElmer
Zn-standardi	1000 mg/l		PerkinElmer

mittaamiseen, 40 Mhz taajuusgeneraattori, 1500 W maksimiteho, spektrometrin aallonpituusalue 165–782 nm, primääridiffraktiohilana Echelle-hila (79 uraa/nm,  $63,4^\circ$ :n kulmassa), UV:n ja näkyvän valon erotus toisistaan “cross-disperser”-elementillä, jossa UV:n diffraktoimiseksi toinen hila (374 uraa/nm) sekä näkyvälle valolle kvartsiprisma ( $60^\circ$ ), spektrometrin detektoreina kaksi SCD-kennoa ja 0,006 nm:n resoluutio. Näytteensyötössä käytettiin PerkinElmerin S10-automaattista näytteensyöttäjää ja peristalttista pumppua. Sumutinkammiona käytettiin lasista valmistettua syklonista sumutinkammiota ja sumuttimena GemCone Low Flow -sumutinta.

Materiaalitutkimuksessa käytettiin Zeiss EVO-50XVP pyyhkäiselektronimikroskooppia, jossa SE-, BSE- sekä EDS-detektorit, elektronilähteenä  $\text{LaB}_6$ -kide, tyhjiön paine 1–750 Pa, maksimisuurenos 150 000-kertainen, SE-resoluutio 3,0 nm ja EDS resoluutio <133 eV.

Kaikkiin työssä tehtyihin punnituksiin käytettiin KERN ABJ220-4NM -vaakaa ( $e=1$  mg,  $d=0,1$  mg). Näytteiden valmistamisessa käytettiin käsikäyttöistä Specac-hydraulipuristinta. Näytteiden ja posliiniastioiden lämpökäsittelyyn käytettiin Carbolite CWF 1300 -muhveliuunia. Vesiliuotuksissa käytettiin Bandelin Sonorex RK 512 H -ultraäänivesihaudetta, lämpötilasäädöllisiä IKA RCT basic ja IKA C-MAG HS 7 -magneettisekoittajia sekä niiden ohjaamiseen IKA ETS-5D -lämpömittaria. pH:n määrittämiseen käytettiin Orion model 520A -mittaria ja SHE-elektrodia.

## 9 Näyttemateriaalin esikäsittely

Kokeellisessa osassa tehdyn tutkimuksen kohteena ja näyttemateriaalina toimivat X:n toimittamat neodyymimagneetit, jotka olivat peräisin sähkö- ja elektroniikkaromusta. Magneettien käsittely sellaisenaan on hankalaa niiden magneettisuuden vuoksi, joten näyttemateriaalin esikäsittely aloitettiin demagnetisoinnilla. Näyttemateriaalia punnittiin noin 120 grammaa posliinimaljassa, joka siirrettiin muhve-

liuuniin. Magneetit demagnetisoitiin kuumentamalla niitä uunissa 400 °C lämpötilassa kolmen tunnin ajan. Hehkutus auttoi myös osin irrottamaan magneettien metallisen suojakuoren, mutta niiden täydellinen poistaminen manuaalisesti olisi ollut hyvin työlästä eikä niin luultavasti tehtäisi teollisen mittakaavan prosessissa, joten suojakuorten annettiin jäädä näyttemateriaalin joukkoon.



**Kuva 14:** Magneetit demagnetisoinnin jälkeen. Kuvassa on nähtävissä magneettien nikkelisuojakuoren osittainen irtoaminen magneetin pinnasta.

Demagnetisoidut magneetit murskattiin sitten jauheeksi käyttäen metallista mortteliä ja survinta sekä apuna vasaraa. Mortteli tuettiin ruuvipenkkiin ja sinne lisättiin kerrallaan pieni määrä magneetteja. Demagnetisoitu ja hehkutettu magneetti on varsin haurasta, joten ne hajosivat pienemmiksi paloiksi vain muutamalla survimen iskulla. Magneetin paloja painettiin survimella morttelin pohjaa vasten ja survinta lyötiin vasaralla niiden murentamiseksi entistä pienemmiksi paloiksi ja lopulta jauheeksi. Muodostunut jauhe siivilöitiin 500 mikrometrin siivilällä ja siivilään jäänyt materiaali palautettiin mortteliin. Jauhamista jatkettiin kunnes valtaosa magneettijauheesta läpäisi seulan.



**Kuva 15:** Magneetit jauhamisen ja siivilöimisen jälkeen. Saatu jauhe oli silmämääräisesti melko homogeeninen pl. kuvassakin erottuvat vaaleat nikkelikuorihuitaleet.

## 10 Näyttemateriaalin analysointi

### 10.1 ICP-OES

Näyttemateriaalin alkuainekoostumus selvitettiin totaalihappohajotuksella (TAD, eng. *total acid digestion*) ja ICP-OES -mittauksilla. Analysointia varten valmistettiin kolme rinakkaista näytettä, joita varten punnittiin tarkasti noin yksi gramma magneettijauhetta ( $m_1=1,0000$  g,  $m_2=1,0007$  g ja  $m_3=1,0009$  g). Magneettijauhe liuotettiin 10 millilitraan kuningasvettä käyttäen apuna magneettisekoittajaa. Näyteliuokset siirrettiin 100 ml:n mittapulloihin ja täytettiin mittatilavuuteen. ICP-OES -mittauksia varten näytteitä laimennettiin 1:100 ja edelleen 1:10 eli yhteensä 1:1000. Laimennokset tehtiin käyttäen 5-prosenttista typpihappoliuosta. Molempia laimennoksia käytettiin mittauksissa. Mittauksia varten kehitetyn menetelmän keskeiset parametrit olivat seuraavat: plasman teho 1500 W, plasma-kaasun virtausnopeus 8 l/min, apukaasun virtausnopeus 0,2 l/min, sumutinkaasun virtausnopeus 0,7 l/min, mittausaika 10 s ja replikaattien lukumäärä 3. Mittauksissa käytetyt emissioaallonpituudet on listattu taulukossa 6.

**Taulukko 6:** ICP-OES -mittauksissa käytetyt mittausaallonpituudet, mittaustavat sekä totaalihiappohajotusmittausten yhteydessä suoritettun kalibraation perusteella määritetyt havainto- ja määrittämisrajat käytetyille mittausten menetelmälle.

Analyytti	Aallonpituus (nm)	Mittaustapa	LoD (mg/l)	LoQ (mg/l)
B I	249,677	Aksiaalinen	0,09	0,31
B II	249,772	Aksiaalinen	0,08	0,27
Dy I	353,170	Aksiaalinen	0,01	0,03
Dy II	394,468	Aksiaalinen	0,05	0,18
Fe I	238,204	Radiaalinen	0,17	0,56
Fe II	239,562	Radiaalinen	0,13	0,42
Nd I	401,225	Aksiaalinen	0,04	0,13
Nd II	406,109	Aksiaalinen	0,06	0,21
Ni I	221,648	Aksiaalinen	0,05	0,17
Ni II	231,604	Aksiaalinen	0,04	0,15
Pr I	390,844	Aksiaalinen	0,06	0,19
Pr II	414,311	Aksiaalinen	0,03	0,09
Tb	350,917	Aksiaalinen	0,03	0,11
Zn I	206,200	Aksiaalinen	0,08	0,25
Zn II	213,857	Aksiaalinen	0,09	0,32

ICP-OES:n kalibrointia varten valmistettiin neljä standardiliuosta. Ensin valmistettiin pitoisuudeltaan 50 mg/l multistandardi, josta varsinaiset standardit (0,1; 1; 5; 10 mg/l) laimennettiin. Multistandardi valmistettiin lisäämällä 100 ml:n mittapulloon 5 ml kunkin määritettävän alkuaineen (B, Dy, Fe, Nd, Ni, Pr, Tb, Zn) 1000 mg/l kantaliuosta ja täyttämällä pullo mittatilavuuteen 5-prosenttisella typpihapolla. Standardit valmistettiin pipetoimalla multistandardia kolmeen eri 50 ml:n mittapulloon 1, 5 ja 10 ml ja täyttämällä pullot mittatilavuuteen 5-prosenttisella typpihapolla saaden pitoisuuksiltaan 1, 5 ja 10 mg/l standardiliuokset. 10 mg/l liuosta käytettiin 0,1 mg/l standardiliuoksen valmistamiseen laimentamalla sitä 1 ml 100 ml:an. Kalibroinnit suoritettiin käyttäen näitä neljää standardiliuosta ja sovittamalla mittausdataan lineaarinen yhtälö.

Kalibroinnin perusteella määritettiin havainto- ja määrittäysrajat (LoD ja LoQ), jotka on ilmoitettu taulukossa 6 ja laskut liitteessä 1. LoD ja LoQ määritettiin yhtälöiden

$$LoD = y_B + 3s_B \quad (20)$$

ja

$$LoQ = y_B + 10s_B, \quad (21)$$

mukaisesti, missä  $y_B$  on nollaliuoksen signaali, jonka sijasta käytetään kalibrointisuoran ja y-akselin leikkauspistettä, ja  $s_B$  nollan keskihajonta, jonka arviona käytetään kalibroinnin y-akselin arvojen hajontaa  $s_{y/x}$ .<sup>40a</sup>

Kalibroinnin jälkeen mitattiin valmistetut näyteliuokset. Ensin mitattiin laimeimmat 1:1000 laimennokset. Osa alkuainepitoisuuksista osoittautui hyvin alhaiseksi tällä laimennoksella, joten päätettiin varmuudeksi mitata myös väkevämmät 1:100 laimennokset. Väkevämmissä liuoksissa raudan ja neodyymin pitoisuudet kuitenkin ylittivät kalibrointialueen merkittävästi. Mittausten tulokset on esitetty taulukossa 7 ja mittausdata liitteessä 2. Tulosten perusteella magneettien koostumuk-



seksi saatiin keskimäärin noin 67 m-% Fe, 25 m-% Nd, 3,8 m-% Pr, 2,5 m-% Ni, 1,4 m-% Dy, 1,1 m-% B ja 0,2 m-% Tb. Massaprocentit laskettiin mittaustuloksista seuraavasti:

$$m - \% = \frac{c \times \text{laimennos} \times V}{1000 \times m} \times 100 \%, \quad (22)$$

missä  $c$  on näyteliuoksen pitoisuus,  $V$  alkuperäisen liuoksen tilavuus (0,1 l) ja  $m$  näytteen massa. Tuhannella jakaminen muuntaa milligrammat grammoiksi. Saatut tulokset vastaavat melko hyvin laskennallista koostumusta (ks. kappale 3.1). Olennaisimpana erona havaitaan pieni nikkelpitoisuus, joka on peräisin magneettien suojuorista. Sinkkipitoisuus oli alle havaintorajan alle väkevämmissäkin liuoksessa, joten voidaan olettaa, että niitä ei ole käytetty näiden magneettien suojuorissa.

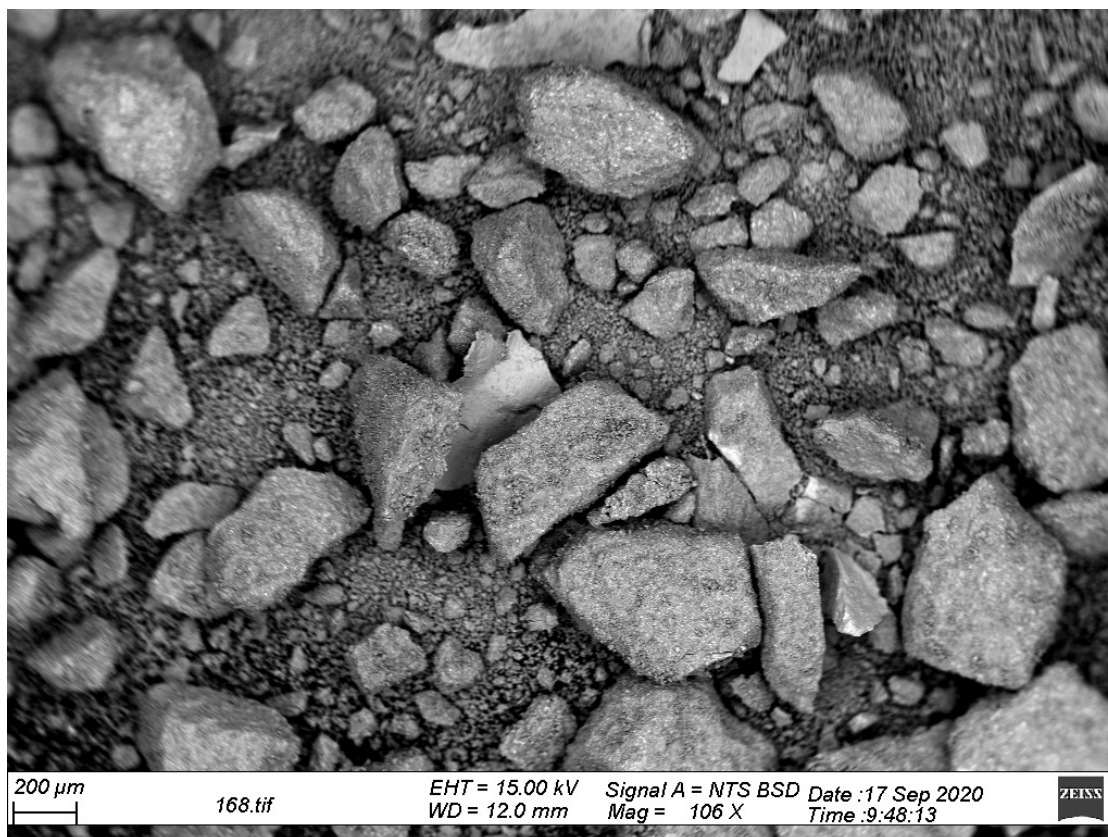
**Taulukko 7:** Magneettien totaalihiappohajotuksella saatujen näyteliuosten laimennoksista ICP-OES:lla mitatut alkuainepitoisuudet (mg/l).

Näyte	Laimennos	B	Dy	Fe	Nd	Ni	Pr	Tb	Zn
TAD1	1000	<LoQ	0,14	6,82	2,52	0,22	0,38	<LoD	<LoD
	100	1,04	1,41	-	-	2,30	3,82	0,24	<LoD
TAD2	1000	<LoQ	0,14	6,64	2,50	0,26	0,39	<LoD	<LoD
	100	1,04	1,38	-	-	2,62	3,86	0,23	<LoD
TAD3	1000	<LoQ	0,14	6,62	2,51	0,26	0,38	<LoD	<LoD
	100	1,08	1,43	-	-	2,69	3,90	0,24	<LoD

## 10.2 SEM

Magneettijauhetta analysoitiin myös pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Magneettisuuden SEM:ssa aiheuttamien häiriöiden välttämiseksi pieni määrä näytettä siirrettiin upokkaaseen ja sitä hehkutettiin 400 °C lämpötilassa 3 tunnin ajan demag-

netisaation varmistamiseksi ja annettiin jäähtyä huoneenlämpöön eksikaattoris-  
sa. Jauhetta siirrettiin sitten pieni määrä SEM-näytealustalle ja sitä tarkasteltiin  
“visuaalisesti“. Kuvan (16) muodostukseen käytettiin BSE-detektoria, koska sil-  
lä saatu kuva oli laadukkaampaa kuin SE-detektorilla. Lisäksi näytteen alkuaine-  
koostumusta tarkasteltiin EDX-detektorin avulla. Analyysin tulokset on tiivistetty  
taulukon 8 ja kokonaisuudessaan ne löytyvät liitteestä 3.



**Kuva 16:** Pyyhkäisyelektronimikroskoopin BSE-detektorilla tuotettu kuva mag-  
neettijauheesta 106-kertaisella suurennoksella. Kookkaimmat partikkelit ovat hal-  
kaisijaltaan korkeintaan noin 500 μm.

BSE-kuvassa havaitaan näytteessä olevan mikrotasolla selkeää heterogeenisyyttä  
pienimpien partikkeleiden ollessa halkaisijaltaan vain joitain mikrometrejä ja suu-  
rimpien ollessa odotetusti 500 mikrometrin luokkaa. Tällä voinee olla jotain vai-  
kutusta kehitettävän prosessin eri vaiheissa - esimerkiksi klorinointireagenssi ja  
liuotin eivät välttämättä kykene penetroitumaan kookkaimpien partikkeleiden yti-

**Taulukko 8:** SEM:lla tuotetun ja EDX-detektorilla mitatun karakteristisen röntgensäteilyn avulla määritetty magneettijauheen koostumus. Taulukossa on esitetty eri alkuaineiden normalisoidut suhteelliset massaprosentit ja atomiprosentit.

Alkuaine	Z	Massa-%	Atomi-%	Virhe (%)
Fe	26	64,13	56,15	2,1
Nd	60	16,05	5,44	1,3
O	8	11,05	33,78	2,0
Dy	66	4,64	1,40	1,6
C	6	0,33	1,35	0,1
Pr	59	3,24	1,13	0,7
Al	13	0,30	0,54	0,2
Ni	28	0,25	0,21	0,2
Tb	65	0,00	0,00	0,0

meen saakka. BSE-kuvan perusteella näytteessä ei näyttäisi olevan mitään olennaisia tiheyseroja.

EDX-analyysin tulokset poikkeavat jossain määrin ICP-OES:lla saaduista tuloksista, mutta havaitut alkuaineet ja niiden suhteet ovat samassa suuruusluokassa. Erityisesti neodyymiä vaikuttaisi olevan olennaisesti vähemmän, mutta EDX-analyysi ei kuitenkaan ole täysin luotettava näin heterogeenisestä ja paikoin pakusta näytteestä. Huomattavimpana erona merkittävä happipitoisuus, mikä on seurausta magneettijauheen hapettumisesta hehkutuksen aikana ja jauheen suuren pinta-alan sekä suojakuooren puutteen ansiota.

# 11 Näytteiden valmistus ja käsittely

## 11.1 Pellettien valmistaminen

Kaikki tässä tutkimuksessa tehtyjä kokeita varten valmistetut näytteet valmistettiin samalla menetelmällä. Näytteiden valmistustavaksi valittiin työn toisen ohjajan suosituksesta reagenssien eli magneettijauheen ja ammoniumkloridin yhdistäminen pelleteiksi. Pellettien eduksi katsottiin välittömän reaktiopinta-alan kasvattaminen ja muodostuvan kaasun karkaamisen välttäminen osittain. Huonona puolena lienee ainakin hankaluus valmistaa täysin homogeenisiä pellettejä.



**Kuva 17:** Valmis näytepelletti heti puristamisen jälkeen. Kyseisessä yksilössä on havaittavissa tietynasteista heterogeenisyyttä (vaaleampi oikea yläreuna).

Pelletit valmistettiin sekoittamalla tarkasti yksitellen punnitut määrät magneettijauhetta ja ammoniumkloridia muovisessa näytepurkissa (alustavia kokeita lukuun ottamatta). Reagenssien keskinäinen suhde vaihteli suoritettujen kokeiden mukaan. Seos puristettiin sitten pelletiksi käsikäyttöisellä Specac-hydraulipuristimella käyttäen noin 7 tonnin voimaa noin yhden minuutin ajan. Pelletiksi puristaminen tapahtui paksuseinäisessä metallisylinterissä kahden ympyrälieriön muotoisen metallisen pelletin välissä, joista toista painettiin männällä, jota puolestaan painettiin hydraulipuristimella.



**Kuva 18:** Käsikäyttöinen Specac-hydraulipuristin. Kuvassa nähtävissä myös pellettien valmistuksessa käytetty metallisylinteri ja mäntä.

## 11.2 Klorinointi

Pelletit siirrettiin valmistamisen jälkeen posliiniupokkaisiin ja upokkaat muhveliunin. Näytteitä kuumennettiin sitten kokeesta riippuen tietystä lämpötilasta ja tietyn aikaa. Kuumennuksen jälkeen upokkaat poistettiin uunista ja siirrettiin eksikaattoreihin jäähtymään huoneenlämpöön. Näytteiden jäähtyttyä reaktiossa muodostuneet 'klöntit' hajotettiin spaattelin kärjellä painelemalla karkeaksi jauheeksi ennen liuotusastioihin siirtämistä.

## 11.3 Vesiliuotus

### 11.3.1 Ultraäänivesihauteessa

Vesiliuotukset toteutettiin tutkimuksen aikana kahdella eri tapaa. Alustavien kokeiden ja klorinointikokeiden yhteydessä käytettiin liuotuksen apuna ultraäänivesihaudetta. Liuotusta varten kiinteät näytteet siirrettiin muovisiin (PE) 50 ml:n näyteputkiin ja kuhunkin lisättiin 20 ml ionivaihdettua vettä. Putket suljettiin kier-

rekorkeilla ja sekoitettiin ravistamalla ennen ultraäänivesihauteeseen siirtämistä. Näytteitä sonikoitiin 80 °C lämpötilassa 15 minuutin jaksoissa 60 minuutin ajan ja näytteitä jaksojen välissä sekoittaen.

### 11.3.2 Magneettisekoittajalla

Liutuskokeita varten luovuttiin ultraäänivesihauteesta, koska se ei erityisen hyvin vastaa tavallisimpia teollisia prosesseja, vaikka toimiikin hyvin laboratorio-olosuhteissa ja -mittakaavassa. Liutuskokeissa liuotuksen apuna käytettiin lämpölevyyltä magneettisekoittajaa, jonka lämpötila voitiin säätää automaattisesti ja hyvin tarkasti erillisen näyteliuokseen asetetun lämpötila-anturin avulla. Liuotusta varten kiinteä näyte siirrettiin 50 ml:n dekantterilasiin. Dekantterilasiin lisättiin sekoitusmagneetti ja kokeesta riippuen 10, 20 tai 30 ml esilämmitettyä ionivaihdettua vettä. Dekantterilasi peitettiin alumiinifoliolla veden haihtumisen ehkäisemiseksi, lämpötila-anturi tökättiin folion lävitse ja sen kärki upotettiin veteen. Magneettisekoittajan lämpötilaksi säädettiin kokeesta riippuen 20, 50 tai 80 °C.

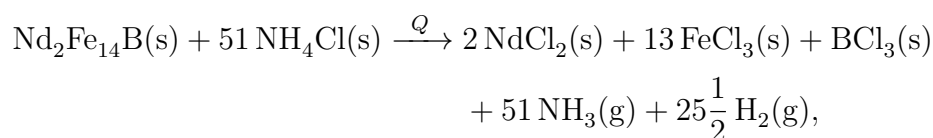
## 11.4 Suodatus ja näyteliuosten valmistaminen

Näytteet suodatettiin välittömästi vesiliuotuksen jälkeen paperisuodattimien lävitse jäljelle jääneen sakan erottamiseksi. Alustavissa kokeissa käytettiin hitaita ja hienojakoisia (2,5 µm) Whatman 42-suodatinpapereita, mutta ne katsottiin liian hienoiksi suodatusaikojen ollessa todella pitkiä. Kaikissa muissa kokeissa käytettiin keskinopeita ja karkeampia (8 µm) Whatman 40-suodatinpapereita. Suodattaminen suoritettiin Büchner-supiloissa, imupulloa, Wulffin pulloa ja hanaan liitettyä alipaine-ejektoria (imupumppua) käyttäen. Suodatinpaperille jäänyt sakka huuhdeltiin vielä pienellä määrällä ionivaihdettua vettä. Imupulloon kertynyt suodos siirrettiin 100 ml:n mittapulloon. Imupullo huuhdeltiin vielä pienellä määrällä ionivaihdettua vettä, joka lisättiin mittapulloon, minkä jälkeen mittapullo täytettiin

mittatilavuuteen ionivaihdetulla vedellä. Saadut näyteliuokset kukin laimennettiin (1:100) lisäämällä 1 ml näyteliuosta 100 ml:n mittapulloon ja täyttämällä mittatilavuuteen 5-prosenttisella typpihappoliuoksella.

## 12 Alustavat kokeet

Ennen koesuunnittelun aloittamista suoritettiin sarja alustavia kokeita, joiden tarkoituksena oli selvittää klorinointireaktion toisen komponentin eli ammoniumkloridin karkeuden vaikutusta. Kokeita varten valmistettiin kaksi seitsemän näytteen sarjaa. Ensimmäistä varten käytettiin karkeampikiteistä ammoniumkloridia ja toista varten se hienonnettiin huumareessa hienoksi jauheeksi. Sopivan magneettijauheen ja ammoniumkloridin suhteen arvioimiseksi tarkasteltiin hypoteettista reaktiota, jossa kaikki magneetin komponentit klorinoituvat täydellisesti ja muodostavat kloridiyhdisteen korkeimmalla hapetusluvullaan, jotta saatiin arvio kloridin tarpeen suurimmasta teoreettisesta minimimäärästä. Tämä reaktio on tasapainotettuna muotoa



missä jokaista moolia neodyymiyhdistettä kohden tarvitaan 51 moolia ammoniumkloridia. Neodyymiyhdisteen moolimassa on  $1081,124 \text{ g mol}^{-1}$  ja ammoniumkloridin  $53,49 \text{ g mol}^{-1}$ . Yhtä magneettigrammaa kohden tarvittavan ammoniumkloridin massaksi saadaan siten

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 51 \times n(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}) \times M(\text{NH}_4\text{Cl}) \\ = 51 \times \frac{1 \text{ g}}{1081,124 \text{ g mol}^{-1}} \times 53,49 \text{ g mol}^{-1} \\ \approx 2,52 \text{ g}.$$

Tämän perusteella magneettijauheen ja ammoniumkloridin massasuhteen minimiksi suoritettavissa kokeissa valittiin 1:2,6. Pienempikin määrä ammoniumkloridia olisi voinut riittää tutkimuksen tarkoituksen eli REE:en talteenoton nimissä,

sillä kuten jo todettua, on klorinointireaktio osoittanut selektiivisyyttä neodyymin suhteen.<sup>29</sup> Tässä tutkimuksessa suoritetuissa kokeissa reaktiot suoritettiin kuitenkin avoimissa astioissa, mikä sallii sublimoituvan ja dissosioituvan ammoniumkloridin karkaamisen ympäröivään ilmakehään, joten suurempi määrä on mahdollisesti tarpeen. Koesuunnittelua varten ammoniumkloridin massan alimmaksi tasoksi valittiin siis 2,6 g ja seuraaviksi 3,3 g ja 4,0 g.

Näistä keskimäinen taso valittiin alustavien kokeiden massasuhteeksi. Valmistettiin siis kaksi magneettijauheen ja ammoniumkloridin seosta, joista toinen karkealla ja toinen hienonnetulla ammoniumkloridilla. Ensimmäistä seosta varten punnittiin 5,0037 g magneettijauhetta ja 16,5160 g ammoniumkloridia sekä toista seosta varten 2,0004 g magneettijauhetta ja 6,6068 g ammoniumkloridia, jotka siirrettiin muovisiin ja kierrekorkillisiin muovipurkkeihin ja sekoitettiin hyvin.

Molemmista seoksista valmistettiin seitsemän pellettiä, joiden massa punnittiin taaratuissa upokkaissa vasta pellettien valmistamisen jälkeen, mistä johtuen pellettien massassa esiintyi pientä vaihtelua. Näissä kokeissa uunin lämpötilaksi asetettiin 400 °C ja näytteitä kuumennettiin 60 minuuttia. Kaikki 14 näytettä käsiteltiin uunissa yhdenaikaisesti. Saatujen näyteliuosten alkuainepitoisuudet analysoitiin ICP-OES:llä käyttäen osiossa 10.1 kuvattua mittausmenetelmää, mutta niistä määritettiin vain B-, Fe-, Nd- ja Ni-pitoisuudet. Alustavien kokeiden yhteydessä valmistettiin totaalihappohajotuksella myös kolme vertailunäytettä ( $m_1 = 0,9968$  g,  $m_2 = 1,0663$  g,  $m_3 = 1,0016$  g), joiden pitoisuuksiin alustavien kokeiden tuloksia verrattiin saantoprosenttien laskemiseksi. Näistä olennaisimpana Nd-pitoisuudet ja Nd-saannot on esitetty taulukossa 9. Tulokset kokonaisuudessaan on esitetty liitteessä 4.

Taulukosta 9 nähdään hyvin nopeasti, että näyteliuosten Nd-pitoisuudet ja saantoprosentit vaihtelevat hyvin merkittävästi ja suhteellinen keskihajonta onkin yli 30 %, vaikka kaikki näytteet käsiteltiin samoissa olosuhteissa ja näyteliuokset valmistettiin samalla tavalla. Ongelman juurisyyksi pääteltiin niiden näyteseosten, joista pelletit valmistettiin, merkittävä heterogeenisyys, koska mikään satunnais-



**Taulukko 9:** Alustavien kokeiden näytteet, pellettien massat, pellettien sisältämän magneettijauheen teoreettiset massat, saatujen näyteliuosten neodymipitoisuudet sekä teoreettiset neodyymisaantoprosentit.

Näyte	$m_{pelletti}$ (g)	$m_{magneetti}$ (g)	$c_{Nd}$ (mg l <sup>-1</sup> )	Saanto-%
1.1	0,807	0,188	6,002	59,63
1.2	0,850	0,198	6,084	57,39
1.3	0,787	0,183	2,966	30,21
1.4	0,886	0,206	3,324	30,11
1.5	1,014	0,236	7,950	62,88
1.6	0,692	0,161	3,324	38,52
1.7	1,049	0,244	7,777	59,46
2.1	0,719	0,167	3,212	35,80
2.2	0,874	0,203	2,674	24,53
2.3	0,957	0,223	4,208	35,23
2.4	0,871	0,202	2,810	25,86
2.5	0,923	0,215	2,997	26,00
2.6	0,941	0,219	5,830	49,64
2.7	0,947	0,220	6,433	54,46

vaihtelun lähde näytteiden käsittelyssä ei voi selittää näin suuria eroja. Saantoprosenttien laskemista varten oletettiin, että pelletin massasta tietty osuus olisi magneettia. Näytteenoton selkeän epäonnistumisen johdosta tähän olettamukseen ei voida luottaa.

Erot magneetti- ja ammoniumkloridipartikkelien koossa ja tiheydessä tehnevät seosten homogenisoinnista hyvin hankalaa ellei mahdotonta. Näytteenottoon jauhemaisista heterogeenisistä näytteistä on olemassa erilaisia tekniikoita, joiden avulla edustavan näytteen saamista voidaan yrittää edesauttaa,<sup>58</sup> mutta seuraavia kokeita varten päätettiin siirtyä jokaisen pelletin materiaalien punnitsemiseen yksittellen. Yksittäisten seosten valmistamisella jokaista pellettiä varten voitaisiin varmistua kunkin pelletin sisältämän magneettijauheen massasta.

Vaikka suoritetun kokeen pohjalta ei voida sanoa mitään tilastollisesti merkitsevää ammoniumkloridin hienontamisen vaikutuksesta reaktioon, päätettiin sen vaikutuksen tarkastelu jättää pois ja koesuunnittelua varten valittiin oletettavasti merkittävimmät itsenäiset muuttujat: reagenssien massasuhde, lämpötila ja reaktioaika.

## 13 Klorinointikokeet

### 13.1 Koesuunnitelman perusta

Klorinointiprosessin kehitystä ja optimointia varten käytettiin koesuunnittelua. Suunnitelmaa varten täytyi valita joukko itsenäisiä muuttujia, joiden tasoja voitaisiin manipuloida täsmällisesti, sekä riippuva muuttuja, jota tarkastelemalla prosessin toimivuutta arvioitaisiin. Kokeiden suorittamisen kannalta oli myös tärkeää valikoida itsenäisistä muuttujista ne, joilla on suurin vaikutus prosessin toimivuuden kannalta.

Klorinointiprosessiin vaikuttavia tekijöitä katsottiin olevan ainakin sekä magneettijauheen että ammoniumkloridin partikkelikoko ja niiden jakauma, reagenssien ainemäärien välinen suhde, valmistettavien pellettien kompressio (käytetty paine ja aika), pellettien homogeenisyys, klorinointireaktiossa käytetty lämpötila, aika ja paine. Näistä muuttujista partikkelikokojen ja niiden jakauman sekä pellettien homogeenisyyden täsmällinen säätäminen olisi ollut hyvin vaikeaa ellei mahdotonta. Klorinointireaktion painetta ei voitu säätää, koska reaktiot suoritettiin avoimissa reaktioastioissa. Partikkelikoolla voisi olla merkittävää vaikutusta, mutta täsmällisten jakeiden valmistaminen ei käytettävissä olleilla välineillä ollut mahdollista.

Koesuunnitelman muuttujiksi valikoitui siis reagenssien massasuhde, reaktiolämpötila sekä -aika. Nämä muuttujat ovat oletettavasti myös kaikkein merkittävimmät reaktion kannalta. Näiden itsenäisten muuttujien kesken oletettiin esiintyvän merkittävää yhteisvaikutusta, joten koesuunnitelma päätettiin laatia kolmella muuttujien tasolla, jotta yhteisvaikutusten mallintaminen ja vasteen ääriarvojen arviointi olisi mahdollista. Muuttujien ja niiden tasojen määrästä johtuen koesuunnitelmaksi päätettiin valita osittainen yhdistelykoe ja niistä tahkokeskeinen keskeiskomposiitti (CCF).

## 13.2 Koesuunnitelma ja toteutus

Koesuunnitelman laatimiseen ja myöhemmin analysointiin käytettiin R-ohjelmointiympäristöä<sup>59</sup>, data-analyysissä yleisesti käytettyä R Commander-graafista käyttöliittymää<sup>60</sup> ja RcmdrPlugin.DoE-lisäosaa<sup>61</sup> koesuunniteluun liittyvien toiminnallisuuden lisäämiseksi käyttöliittymään. Koesuunnitelmaksi valittiin siis keskeiskomposiitti. Suunnitelman muuttujat ja tasot on esitetty taulukossa 10.

Koesuunnitelman kuutio- sekä tähtiosan keskipisteiden replikaattien määräksi asetettiin kolme. Tähtiosan  $\alpha$ -arvoksi asetettiin 1, jolloin saatiin tahkokeskeinen keskeiskomposiitti. Kokeiden lukumääräksi tällä järjestelyllä tuli 20 ja ne on esitetty taulukossa 11. Kokeet suoritettiin vuorollaan, mutta siten että samanaikaisesti

**Taulukko 10:** Klorinointikokeiden koesuunnitelman muuttujat ja niiden tasot.

Muuttuja / taso	-1	0	1
Massasuhde	2,6	3,3	4,0
Lämpötila (°C)	300	350	400
Aika (min)	30	90	150

ti käsiteltiin ne näytteet, joille koesuunnitelmassa määräytyi sama reaktioaika ja -lämpötila. Lämpökäsittelyn jälkeen näytteet käsiteltiin osiossa 11 kuvaillulla tavalla ja saadut näyteliuokset mitattiin ICP-OES:llä. Tulokset neodyymin osalta on esitetty taulukossa 11 ja tulokset kokonaisuudessaan liitteessä 5.

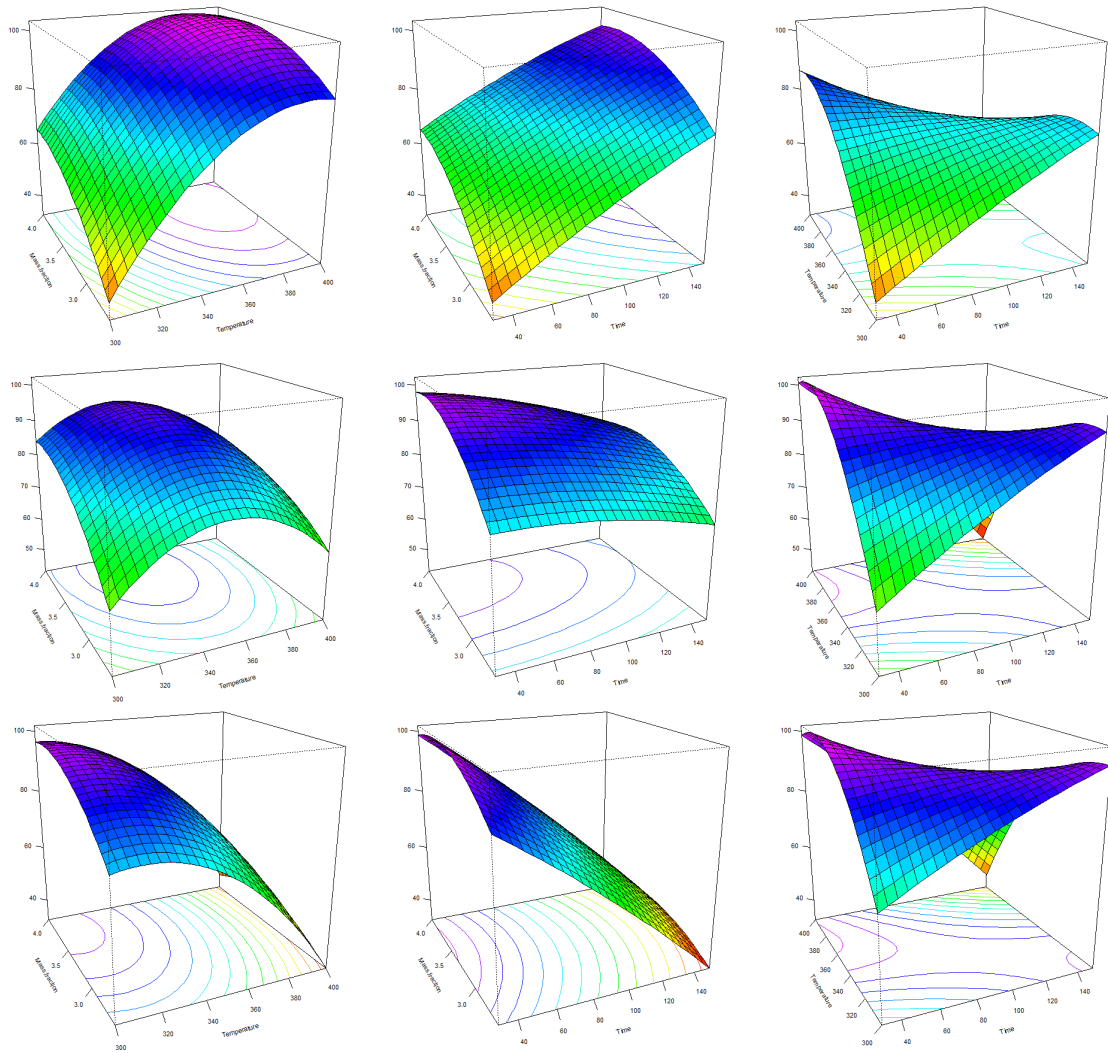
### 13.3 Analysointi vastepintamenetelmällä ja mallin arviointi

Koesuunnitelman toteuttamisen jälkeen saadut tulokset analysoitiin samalla ohjelmistopakettilla kuin suunnitelma luotiinkin. Analysointi suoritettiin vastepintamenetelmällä eli koesuunnitelman muodostamaan avaruuteen sovitettiin toisen asteen polynomifunktio. Sovitettua mallia varten riippuvaksi muuttujaksi eli tarkasteltavaksi vasteeksi valittiin neodyymin saantoprosentti. Sovitetusta funktiosta voitiin sitten piirtää kuvaaja, mutta koska kolmen muuttujan ja kolmen tason mallissa muodostuva pinta on neliulotteinen, ei sitä voida kuvantaa kolmessa ulottuvuudessa. Siispä kuvaaja hajotettiin ohjelmiston avulla osiin, jotta sitä voitaisiin tarkastella visuaalisesti. Kussakin kuvaajassa kuvataan yhden muuttujaparin yhteisvaikutusta kolmannen muuttujan pysyessä vakiona valituilla tasoilla. Valitut tasot kuvaajissa vastaavat koesuunnitelman tasoja (-1,0,1). Kolmen muuttujaparin ja kolmen tason johdosta kuvaajia saatiin yhteensä yhdeksän kappaletta (ks. kuva 19).

Kuvaajia tarkastelemalla selviää ensinnäkin se, että saantoprosentit ovat paremmat ammoniumkloridin määrän ollessa korkeampi. Toiseksi selviää mielenkiintoinen yhteisvaikutus lämpötilan ja reaktioajan välillä: lyhyellä reaktioajalla korkea

**Taulukko 11:** Klorinointikoesuunnitelman mukainen koesarja sekä ICP-mittauksilla määritetyt neodyymipitoisuudet laimennetuista näyteliuoksista sekä niiden perusteella lasketut saantoprosentit.

Koe	Massasuhde	T (°C)	t (min)	$c_{Nd}$ (mg l <sup>-1</sup> )	Saanto-%
C1	2,6	300	30	2,04	32,42
C2	4,0	300	30	4,53	71,94
C3	2,6	400	30	5,80	92,39
C4	4,0	400	30	<b>6,08</b>	<b>96,78</b>
C5	2,6	300	150	4,83	76,75
C6	4,0	300	150	5,62	89,47
C7	2,6	400	150	1,54	24,52
C8	4,0	400	150	2,62	41,77
C9	3,3	350	90	5,77	91,83
C10	3,3	350	90	5,70	90,75
C11	3,3	350	90	5,89	93,66
S1	2,6	350	90	5,22	83,15
S2	4,0	350	90	5,74	91,32
S3	3,3	300	90	5,29	84,15
S4	3,3	400	90	4,66	74,12
S5	3,3	350	30	5,71	90,86
S6	3,3	350	150	5,88	93,55
S7	3,3	350	90	5,71	90,86
S8	3,3	350	90	5,59	88,90
S9	3,3	350	90	5,39	85,92



**Kuva 19:** Klorinointikoesuunnitelmaan vastepintamenetelmällä sovitetun matemaattisen mallin muuttujapareista muodostettuja kuvaajia kolmannen eli vakio-muuttujan eri tasoilla. Kuvassa nähtävissä siis vasemmassa sarakkeessa massasuhteen ja lämpötilan yhteisvaikutus reaktioajan ollessa 30, 90 ja 150 minuuttia. Keskimmaisessä sarakkeessa massasuhteen ja ajan yhteisvaikutus reaktiolämpötilan ollessa 300, 350 ja 400 °C. Oikeanpuoleisessa sarakkeessa lämpötilan ja ajan yhteisvaikutus massasuhteen ollessa 2,6; 3,3 ja 4,0.

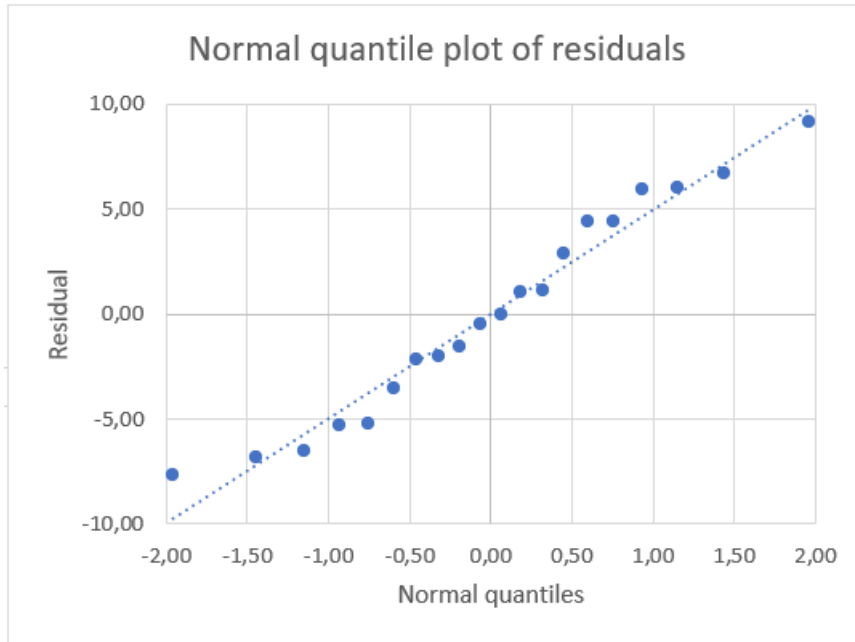
lämpötila tuottaa parempia tuloksia ja pitkällä reaktioajalla matalampi lämpötila. Kaiken kaikkiaan lyhyempi reaktioaika ja korkea lämpötila vaikuttaisi kuitenkin tuottavan parempia tuloksia. Visuaalisen tarkastelun perusteella voidaan siis optimin sijaitsevan koealueen pisteen läheisyydessä, missä massasuhde ja lämpötila ovat korkeita ja reaktioaika matala. Pelkkä tulosten tarkastelu taulukosta 11 vahvistaa saman: korkein saantoprosentti oli kokeessa C4, jonka olosuhteet olivat  $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 30 \text{ min}$  ja massasuhde 1:4,0.

Kehitetyn mallin tilastollinen tarkastelu kuitenkin paljasti, ettei mallin luotettavuus ja siten kyky ennustaa prosessin käyttäytymistä koealueella ollut tilastollisesti merkittävä ja siten hyväksyttävä. Kehitetyn mallin korrelaatiokerroin (multiple  $R^2$ ) oli 0,9443 ja muuttujien suhteen korjattu korrelaatiokerroin (adjusted  $R^2$ ) oli 0,8825, mikä on liian matala. Toiseksi mallin sopimattomuuden ja puhtaan virheen keskineliöiden suhde oli 21,994 kun kaksisuuntaisen F-jakauman kriittinen arvo niiden vapausasteilla (5 ja 4) on 9,364. Varianssianalyysi löytyy kokonaisuudessaan liitteestä 6. Mallin todettiin siis olevan parantamisen tarpeessa.

## 13.4 Mallin korjaaminen

Saadun mallin korjaamiseksi ei kuitenkaan ollut järkevää suorittaa uudelleen kaikkia koealueen kokeita. Tilastollisella analyysillä voitiin myös selvittää ne pisteet, jotka ovat niin sanottuja poikkeavia tai vieraita havaintoja ja joiden muuttamisella olisi potentiaalisesti suurin merkitys kehitetyn mallin kannalta.

Yksi keino poikkeavien havaintojen tunnistamiselle on nk. normaalikvantiilikuvaaaja. Menetelmä pohjautuu oletukseen, että normaalisti jakautuneen datan residuaalit ovat myös normaalisti jakautuneet. Kehitetyn mallin pisteiden ja niitä vastaavien mittapisteiden jäännökset (residuaalit) järjestettiin suuruusjärjestykseen ja normalisoitiin kvantiileihin (1/20). Residuaaleista piirrettiin sitten kuvaaja normaalikvantiilien funktiona ja siihen sovitettiin suora – ks. kuva (20). Laskentaan ja kuvaajan piirtämiseen käytettiin Microsoft Excel-ohjelmistoa.



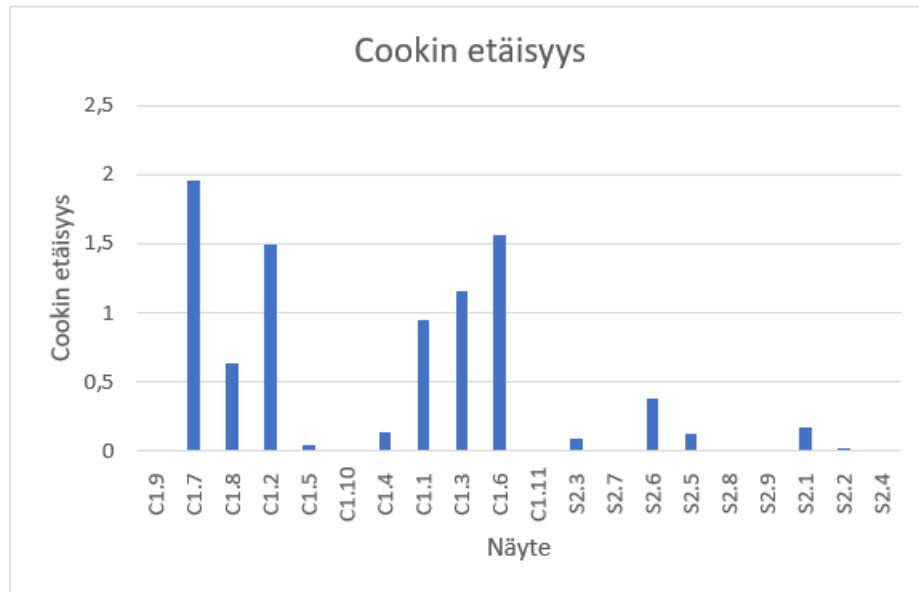
**Kuva 20:** Klorinointikoesuunnitelman mallin residuaalien normaalikvantiilikuvaaaja. Selkeitä poikkeavia havaintoja ei tämän kuvaaajan perusteella ollut ja suoran korrelaatiokerroin oli 0,97.

Toinen menetelmä mallin pisteiden tarkasteluun on ns. Cookin etäisyys (eng. *Cook's distance*), minkä avulla voidaan arvioida yksittäisten datapisteiden merkittävyyttä regressioanalyysin kannalta. Cookin etäisyys määritetään poistamalla yksittäinen havainto kerrallaan mallista ja tarkastelemalla kuinka paljon sen poistaminen vaikutti jäljelle jäävään malliin. Kyseinen analyysi suoritettiin automatisoidusti R-ohjelmiston tarkoitukseen tehdyllä funktiolla ja sen tulokset on esitetty kuvassa 21.

Cookin etäisyyksien perusteella päätettiin uusia koesuunnitelman kokeet C2, C3, C6 ja C7. Näistä kokeista C3, C6 ja C7 olivat myös normaalikvantiilikuvaaajan suurimpien poikkeamien joukossa, vaikka selkeitä poikkeavia havaintoja ei kuvaaajassa havaittukaan.

Kokeiden uusimisen jälkeen vastepintamalli muodostettiin uudelleen korjatuilla mittapisteillä. Tällä kertaa saatu malli ei kuitenkaan ollut alkuperäistä parempi (ks. liitteet 7 ja 8), vaan selkeästi huonompi korjatun korrelaatiokerroimen ollessa





**Kuva 21:** Klorinointikoesuunnitelman mallin pisteiden merkitsevyyden arviointi Cookin etäisyyden avulla. Korkea etäisyys ( $>1$ ) osoittaa tarkemman tarkastelun tarpeellisuutta.

noin 0,7 ja “lack of fit“-kokeen F-arvo noin 71. Mallin pisteitä arvioitiin jälleen Cookin etäisyydet määrittämällä, jolloin C2 ja C7 korostuivat vielä aiempaa selkeämmin muiden pisteiden vaikutuksen jäädessä alhaiseksi. Kokeet C2 ja C7 päätettiin suorittaa vielä kertaalleen mallin parantamisen toivossa. Uusintojen jälkeen saatu malli (ks. liitteet 9 ja 10) oli aiempaa parempi, muttei kuitenkaan alkuperäistä parempi. Tällä erää korjattu korrelaatiokerroin oli noin 0,8 ja “lack of fit“-kokeen F-arvo noin 48.

## 13.5 SEM

Klorinointireaktion tuotteita päätettiin tarkastella myös pyyhkäisyelektronimikroskoopin avulla. Tarkastelua varten valmistettiin kaksi näytettä, jotka käsiteltiin kokeen C4 olosuhteissa. Muodostuneet tuotteet murskattiin karkeaksi jauheeksi spaattelin avulla ja sekoitettiin ennen pienen näytemäärän siirtämistä SEM-näytealustalle. Näytteitä tarkasteltiin BSE-detektorilla muodostetun kuvan avulla

(ks. liitteet 11 ja 13) sekä niiden alkuainekoostumusta tarkasteltiin EDX-detektorin avulla. Alkuaineanalyysien tulokset on tiivistetty taulukkoon 12 ja esitetty kokonaisuudessaan liitteissä 12 ja 14. Lisäksi toisen näytteen kohdalla kuvannettiin alkuaineiden jakautumista näytteessä – saatu “kartta“ on esitetty liitteessä 15. Huomionarvoista tuloksissa on merkittävä hapen määrä, mikä implikoi metallioksidien muodostumista -kloridien ohella.

**Taulukko 12:** SEM:n EDX-detektorilla määritetty klorinointituotteiden alkuainekoostumus esitettynä normalisoituina massaprosentteina.

Alkuaine	Näyte 1 (m-%)	Näyte 2 (m-%)
Cl	32,88	41,42
Nd	27,18	23,72
Fe	14,27	16,08
O	12,35	7,72
Pr	4,00	3,46
C	3,80	1,21
N	2,70	4,10
Dy	2,25	1,98
Al	0,46	0,30
La	0,11	-
Tb	0,00	0,00

## 13.6 Johtopäätökset

Kehitetyn vastepintamallin korjausyritysten osoittauduttua tuloksettomiksi tultiin siihen johtopäätökseen, että reaktioon, tai tarkemmin neodyymin saantoprosenttiin, vaikuttaa joku tai joitain tuntemattomia tekijöitä, joita ei koosuunnitelmassa ja vastepintamallissa ole otettu huomioon. Näitä tekijöitä voivat olla esimerkiksi osiossa 13.1 pohditut tai kokonaan tuntemattomat tekijät. Yksi mahdollinen tekijä SEM-analyysin valossa voi olla veteen liukenemattoman neodyymi(III)oksidin

(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) muodostuminen klorinointireaktion aikana. Tämän varmistamiseen oltaisiin tarvittu röntgendiffraktometriä, mutta sellaista ei ollut käytettävissä.

Koesuunnitelma ja sen tulokset kuitenkin paljastivat, kuten edellä todettiin, että optimaaliset olosuhteet sijaitsevat koealueen pisteen C4 läheisyydessä ja saantoprosentti tässä pisteessä olikin erinomainen. Tarkasteltujen muuttujien erikoiset yhteisvaikutukset eivät olisi myöskään paljastuneet 'perinteisemmässä' koejärjestelyssä, missä muuttujien vaikutuksia oltaisiin tarkasteltu itsenäisesti ja yksitellen.

Klorinointireaktion pseudo-optimaaliseksi olosuhteiksi päätettiin täten kokeen C4 olosuhteet ja menetelmän kehitystä jatkettiin siirymällä liuotusprosessin tutkimiseen.

## 14 Liuotuskokeet

### 14.1 Koesuunnitelman perusta

Liuotusprosessin kehitystä ja optimointia varten päätettiin jälleen käyttää koesuunnittelua. Koesuunnitelmana käytettiin samaa tahkokeskeistä keskeiskomposiittia (CCF) kuin aiemminkin. Kirjallisuudessa liuotusprosessien optimointia on varten on pääasiassa tarkasteltu kiinteän aineen ja liuottimen määrän välistä suhdetta, lämpötilaa ja aikaa. Nämä itsenäiset muuttujat epäilemättä ovatkin liukenemisprosessin kannalta olennaisimmat tekijät ja ne päätettiin valita koesuunnitelman muuttujiksi. Muita mahdollisia muuttujia voisivat olla mm. sekoitusnopeus, avustavat tekniikat ja niiden intensiteetti (kuten mikroaallot ja ultraääni), paineliuotuksen kohdalla käytettävä paine. Sekoitusnopeudella ei katsottu olevan ratkaisevaa merkitystä ja muut mainitut eivät tässä tapauksessa ole relevantteja.

Klorinointikokeiden aikana 0,25 g magneettijauhetta kohden käytettiin liuottimena 20 ml ionivaihdettua vettä eli (massa)suhteessa 1:80. Kirjallisuudessa esiintyneissä liuotuskokeissa suhde on ollut enimmillään suuruusluokkaa 1:100 ja alimil-

laan 1:10. Vaihteluvälin matalammassa päässä saadut tulokset olivat muita heikompiä. Koska aiempien kokeiden 1:80 oli tuottanut hyviä tuloksia, päätettiin se valita koesuunnitelman keskimmäiseksi tasoksi ja ääripäiksi valittiin 1:40 ja 1:120. Käytännössä siis liuottimen määrä eri tasoilla oli 10, 20 ja 30 ml.

Liuotukseen käytetävän ajan lisääminen vaikuttaisi kirjallisuuden mukaan parantavan neodyymisaantoa tiettyyn pisteeseen saakka. Kirjallisuudessa oli tarkasteltu jopa 24 tunnin liuotusta, mutta yli 2–3 tunnin liuotuksella ei vaikuttaisi saavuttavan yhtään parempia tuloksia. Lämpötilalla ja ajalla on kuitenkin takuulla merkittävä yhteisvaikutus, ja lyhyempi aika korkeassa lämmössä voisi tuottaa samankaltaisia tuloksia kuin pitkä aika matalassa lämmössä. Tämän vuoksi koesuunnitelmaa varten aikamuuttujan eri tasoiksi päätettiin valita 30, 90 ja 150 minuuttia.

Huoneenlämpöä (20 °C) alhaisemman lämpötilan tarkastelu ei olisi käytännöllistä ja veden kiehumispisteen lähestyminen voisi aiheuttaa voimakasta haihtumista ja täten vaikuttaa kiinteä/neste-suhteeseen. Lämpötilamuuttujan eri tasoiksi päätettiin täten valita 20, 50 ja 80 °C. Koesuunnitelman muuttujat ja niiden tasot on koottu taulukkoon 13.

**Taulukko 13:** Liuotuskokeiden koesuunnitelman muuttujat ja niiden tasot.

Muuttuja / taso	-1	0	1
$V_{\text{liuotin}}$ (ml)	10	20	30
Aika (min)	30	90	150
Lämpötila (°C)	20	50	80

## 14.2 Koesuunnitelma ja toteutus

Koesuunnitelma laadittiin R-ohjelmistoympäristöä käyttäen kuten klorinointikoikeissakin. Laaditun koesuunnitelman kokeet muuttujineen on esitetty taulukossa 14. Koetta varten valmistettiin näytteet edellä kuvaillulla tavalla ja ne kaikki käsiteltiin uunissa samanaikaisesti. Tämä osoittautui kuitenkin katastrofaaliseksi vir-

heeksi ja silmin oli havaittavissa, että reaktiot eivät olleet tapahtuneet täydellisesti ja näytteiden välillä oli silminnähtäviä eroja. Nämä havainnot vahvistuivat liuotusten ja ICP-mittausten jälkeen vertaillessa koealueen keskipisteen replikaatteja, joissa oli merkittävää vaihtelua. ICP-mittaustulokset kokonaisuudessaan löytyvät liitteestä 16.

Näytteet valmistettiin uudelleen ja tällä kertaa ne käsiteltiin uunissa 2-4 näytteen erissä, mikä ratkaisi edellä kohdatun ongelman ja reaktiot olivat silmämääräisesti onnistuneet hyvin tai ainakin yhtä hyvin kuin klorinointikokeissa. Uusitun koesarjan tuloksia on esitetty taulukossa 14 ja ICP-mittausten tulokset löytyvät kokonaisuudessaan liitteestä 17.

### 14.3 Analysointi vastepintamenetelmällä ja mallin arviointi

Liuotuskokeista määritettyjä neodyymin saantoprosentteja käytettiin jälleen kehitetyn mallin vasteena ja koealueen pisteisiin sovitettiin toisen asteen vastapinta-kuvaaja. Saadut kuvaajat eivät kuitenkaan olleet kovinkaan valaisevia, sillä kuten taulukosta 14 nähdäänkin, ei neodyymin saantoprosentissa juurikaan esiinny vaihtelua ( $\bar{x}=90,30$ ;  $s=2,13$  ja  $RSD=2,36$  %) liuotusolosuhteiden muutoksista huolimatta. Lisäksi mallin regressio oli olematonta korjatun korrelaatiokertoimen ollessa 0,1126. Toisinsanoen tarkasteltu vaste oli miltei täydellisen riippumaton tarkasteluista muuttujista ja niiden muutoksista. Malli ja sen varianssianalyysi on esitetty liitteessä 18.

Saatu malli ei siis kyennyt lainkaan selittämään neodyymin saannossa esiintyviä eroja eikä neodyymin liukeneminen näyttänyt riippuvan juuri lainkaan liuotusolosuhteista. Toisaalta se voi olla myös seurausta siitä, että vaste ei ole lineaarinen eikä neliöllinen. Vaste saattaa käyttäytyä esimerkiksi eksponentiaalisesti, jolloin dataan sovitettu neliöllinen funktio ei sitä kykenisi mallintamaan.

**Taulukko 14:** Liuotuskoesuunnitelman mukainen koesarja sekä ICP-mittauksien tuloksista lasketut raudan ja neodyymin saantoprosentit.

Koe	V <sub>liuotin</sub> (ml)	Aika (min)	Lämpötila (°C)	Fe saanto-%	Nd saanto-%
C1	10	30	20	64,44	90,75
C2	30	30	20	58,82	92,30
C3	10	150	20	49,81	89,50
C4	30	150	20	75,11	93,43
C5	10	30	80	48,01	87,65
C6	30	30	80	48,87	90,70
C7	10	150	80	15,33	92,65
C8	30	150	80	8,12	90,65
C9	20	90	50	59,13	88,42
C10	20	90	50	61,06	85,17
C11	20	90	50	49,09	91,43
S1	10	90	50	18,60	91,11
S2	30	90	50	15,90	91,47
S3	20	30	50	54,31	93,17
S4	20	150	50	51,75	91,82
S5	20	90	20	14,78	87,38
S6	20	90	80	42,86	88,89
S7	20	90	50	7,06	88,55
S8	20	90	50	75,23	91,27
S9	20	90	50	71,38	89,68

## 14.4 Johtopäätökset

Tulokset olivat toisaalta kuitenkin rohkaisevia, sillä niiden perusteella voitiin todeta, että klorinointireaktio todella näyttäisi suosivan harvinaisia maametalleja ja että reaktio toimii hyvin, sillä neodyymin saantoprosentti oli keskimäärin noin 90 %, dysprosiumin 89 %, praseodyymin 87 % ja terbiumin 90 %. Reaktiossa muodostuneet vesiliukoiset REE-kloridit liukenevat käytettyihin liuotinmääriin selkeästi hyvin nopeasti – alle 30 minuutissa ja mahdollisesti sitäkin nopeammin.

Mielenkiintoista saaduissa tuloksissa oli myös vaihtelu raudan saantoprosentissa. Yleisesti harvinaisia maametalleja selkeästi alhaisempi saanto selittynee osin klorinointireaktion selektiivisyydellä, kuten edellä jo todettiin. Saantoprosentti oli kuitenkin muutaman kokeen kohdalla erityisen alhainen. Näiden kokeiden yhteisenä nimittäjänä näytti liuotuskoesarjan perusteella olevan pidempi reaktioaika ja korkeampi lämpötila. Raudan saostuminen havaittiin näiden kohdalla visuaalisestikin näytteitä liuotuksen jälkeen suodattaessa.

Ilmiötä oltaisiin voitu hyödyntää raudan erottamiseksi jo ennen varsinaista metallien talteenottovaihetta ja se koetettiin toisintaa valmistamalla kaksi lisänäytettä ja käsittelemällä ne kokeen C8 olosuhteissa ( $V=30$  ml,  $t=150$  min ja  $T=80$  °C), missä Fe-saanto oli hyvin matala sekä Fe- ja Nd-saantojen välinen erotus suurimmillaan. Kummassakaan näytteessä ei kuitenkaan ilmennyt silminnähden havaittavaa raudan saostumista ja suodos jäi vahvasti raudan värjäämäksi. Suodatuksesta saatu saostuma otettiin talteen ja sitä tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. SEM-kuvat ja EDX-analyysin tulokset on esitetty liitteissä 19, 20, 21 ja 22.

Liuoksista tarkistettiin pH karkeasti käyttäen pH-indikaattoripaperia, minkä perusteella molempien pH oli suuruusluokkaa 2, missä rauta onkin vielä veteen liukoinen. Kiteisen rautaoksidin ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) saostuminen alkaa noin pH 3 tuntumassa ja liukoisen raudan ( $\text{Fe}^{2+}$ ) pitoisuus käy häviävän pieneksi pH:n lähestyessä 5.

Aiempien kokeiden yhteydessä liuosten happamuutta ei valitettavasti tarkasteltu, mutta lienee mahdollista, että osa näytteistä on jäänyt happamammaksi sen

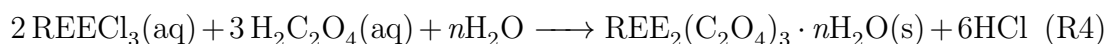
vuoksi, että osa klorinointireaktiossa muodostuvasta vetykloridikaasusta on jäänyt näytematriisiin tehden näyteliuoksesta happamamman. Raudan saostuminen olisi täten voinut tapahtua hivenen emäksisemmissä näytteissä, joissa suurempi osa vetykloridikaasusta vapautui näytematriisista.

SEM:lla tarkastelussa paljastui, että kookkaimmat partikkelit säilyvät varsin hyvin koko prosessin lävitse. Vesiliuotus ja sekoitus kuluttaa ja pyöristää partikkeleita, mutta suurimmat partikkelit olivat sen jälkeenkin halkaisijaltaan 500 mikrometrin luokkaa. EDX-analyysien perusteella sakka vaikuttaisi kuitenkin olevan lähes yksinomaan rautaa ( 80 %) ja happea ( 10 %). Näytteissä esiintyi pieniä määriä muita alkuaineita, mutta mielenkiintoisesti noin 5 % dysprosiumia, vaikka sen saannot olivat liuotuskokeissa samoissa lukemissa neodyymin kanssa. Suuremmat partikkelit voivat myös kätkeä sisäänsä harvinaisia maametalleja, mikä osaltaan voisi selittää niiden saantoprosenttien jäämistä sadasta prosentista.

## 15 Metallien talteenotto

### 15.1 Taustaa

Harvinaisten maametallien talteenottamiseen päätettiin käyttää siinä yleisesti hyödynnettyä saostamista. Saostaminen toteutetaan yleensä joko tuplasulfaatteina ( $\text{NaREE}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) tai oksalaatteina ( $\text{REE}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Tuplasulfaattisaostusta käytetään tyypillisesti kun liuottimena on käytetty rikkihappoa, sillä saostus vaatii merkittävän ylimäärän sulfaatti- ja natriumioneja. Oksalaattisaostusta sen sijaan hyödynnetään suolahappoliuoksissa,<sup>36</sup> joten saostus päätettiin toteuttaa oksaalihapon lisäyksellä. Saostusreaktio



vaatii Liu *et al.*<sup>36</sup> mukaan noin 1,8-kertaisesti stoikiometrisen määrän REE:en täydellisen saostumisen saavuttamiseksi.



Oksaalihapposaostus kärsii kuitenkin divalentin raudan ( $\text{Fe}^{2+}$ ) keraosaostumisesta, mikä heikentää halutun REE-seoksen puhtautta.<sup>23,36</sup> Keraosaostuminen voidaan estää raudan hapettamisella  $\text{Fe}^{3+}$ :ksi, mutta sen läsnäolo kuitenkin lisää merkittävästi oksaalihapon kulutusta.<sup>36</sup> Toinen vaihtoehto on poistaa rauta saostamalla se ennen harvinaisten maametallien saostamista.<sup>23</sup> Rauta voidaan erottaa esimerkiksi hapettamalla divalentti rauta trivalentiksi ja sitten saostamalla se rauta(II)hydroksidina ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), joka on hyvin niukkaliukoinen kun  $\text{pH} > 3$ , tai rauta(III)oksidina ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) syöttämällä liuokseen happea (tai ilmaa) ja säätämällä sen pH:ta.<sup>44</sup>

Metallien talteenottoa varten päätettiin selvittää keinoja erottaa rauta liuoksesta saostamalla ennen harvinaisten maametallien saostamista. Raudan saostaminen päätettiin toteuttaa hapetus-saostus-suodatus -menetelmällä, sillä se on yksi perinteisimmistä menetelmistä raudan poistamiseen vedestä.<sup>62</sup> Metallien talteenoton suunnittelun tukena käytettiin kemiallisten tasapainodiagrammien laatimiseen tarkoitettua Spana ja Database tietokoneohjelmistoparia.<sup>63</sup>

## 15.2 Saostuskokeet

### 15.2.1 Raudan saostus

#### 15.2.1.1 Alustavat kokeet

Raudan saostamista päätettiin selvittää ensin ilmausta ja pH:n korjausta hyödyntäen, sillä se tarjoaisi potentiaalisesti hyvin yksinkertaisen ja kustannustehokkaan keinon raudan poistamiseksi liuoksesta. Saostuskokeita varten varten valmistettiin näytteet (5 kpl) kuten edellä. Koska vesiliuotuksen olosuhteilla ei havaittu olevan merkitystä, valittiin liuotusolosuhteiksi mielivaltaisesti  $V = 30 \text{ ml}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$  ja  $t = 90 \text{ min}$ . Vesiliuotuksesta saatu suodos siirrettiin 100 ml:n dekantterilasiin magneettisekoittajan kanssa ja sen pH:ta seurattiin pH-elektrodin avulla. Liuokseen syötettiin vetokaapin paineilmanhanasta letkun avulla ilmaa varovaisesti liu-

osta kuplittaen. Liuoksen pH säädettiin ja pidettiin välillä 5–6 lisäämällä siihen tipoittain laimeaa (1 tai 2 M) natriumhydroksidiliuosta. pH-alue valittiin sen perusteella, että neodyymin saostumisen hydroksidina pitäisi alkaa vasta kun  $\text{pH} \approx 6,5$  (ks. liite 23). Ilmausta jatkettiin noin parin tunnin ajan. Näytteissä ei havaittu visuaalisesti merkittävää saostumista, joten ilmausaikaa pidennettiin kunkin näytteen kohdalla ja pisimmillään se oli noin 6 tuntia.

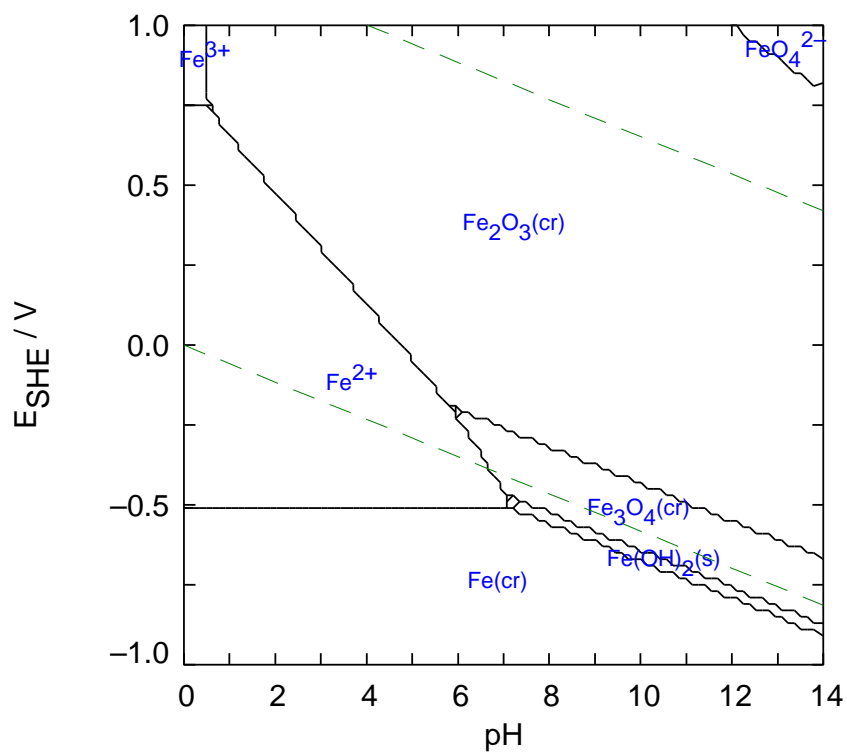
Saostumista ei kuitenkaan saatu toimimaan odotetulla tavalla. Osasyyski arivoitiin ilmauksen epäonnistuminen, sillä ilman syöttö letkulla tuotti varsin isoja kuplia, joista hapen siirtyminen liuokseen lienee ollut heikkoa. Toisaalta syynä saattoi olla myös liuosten todella korkea rautapitoisuus, jolloin edellinen huomioon ottaen ilmausaikoja pitäisi pidentää merkittävästi. Seuraavia kokeita varten ilmausta päätettiin parantaa syöttämällä ilma lasisuodattimen läpi, jolloin liuokseen muodostuisi paljon hyvin pieniä kuplia. Lisäksi päätettiin koestaa muita menetelmiä raudan saostamiseksi.

### 15.2.1.2 Raudan tasapainodiagrammit

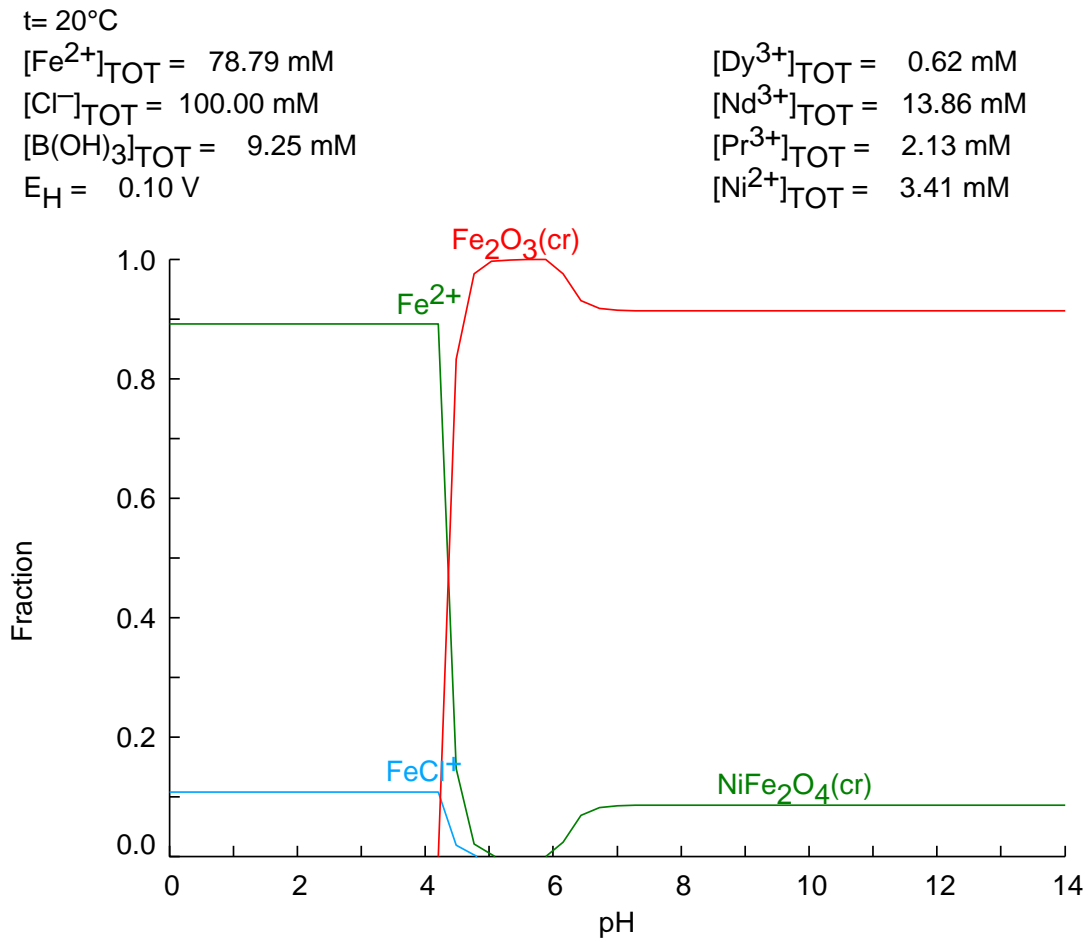
Raudan käyttäytymisen arvioimiseksi tarkemmin laadittiin sille Pourbaix-kuvaaja (ks. kuva 22), joka esittää raudan hallitsevat faasit eri sähkökemiallisissa olosuhteissa sekä ionijakaumadiagrammi (ks. kuva 23), joka esittää liuoksessa esiintyvien rautaa sisältävien komponenttien suhteelliset osuudet. Arviona raudan (ja muiden liuoksen komponenttien) pitoisuudesta käytettiin aiempien kokeiden yhteydessä määritettyjen pitoisuuksien yläpäättä. Väkevimmät mitatut liuokset olivat pitoisuudeltaan vajaa  $13 \text{ mg l}^{-1}$ , joten laimentamattomissa liuoksissa pitoisuudet ovat suuruusluokkaa  $4000 \text{ mg l}^{-1}$ . Liuoksen potentiaalina käytettiin 0,1 V, minkä tuntumassa alustavien saostuskokeiden liuosten potentiaalit liikkuivat käsittelyn aikana.

$[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}} = 3.41 \text{ mM}$   
 $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{TOT}} = 78.79 \text{ mM}$   
 $[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 100.00 \text{ mM}$   
 $[\text{B}(\text{OH})_3]_{\text{TOT}} = 9.25 \text{ mM}$

$t = 20^\circ\text{C}$   
 $[\text{Dy}^{3+}]_{\text{TOT}} = 0.62 \text{ mM}$   
 $[\text{Nd}^{3+}]_{\text{TOT}} = 13.86 \text{ mM}$   
 $[\text{Pr}^{3+}]_{\text{TOT}} = 2.13 \text{ mM}$



**Kuva 22:** Raudan Pourbaix- eli  $E_H$ -pH -kuvaaja.



**Kuva 23:** Raudan ionijakaumadiagrammi.

### 15.2.1.3 Eri saostusmenetelmien testaaminen

Raudan saostamista päätettiin kokeilla kolmella eri hapetukseen perustuvalla menetelmällä. Ensiksi päätettiin koettaa uudelleen ilmausta, mutta paremmalla välineistöllä. Toiseksi päätettiin kokeilla raudan kemiallista hapettamista. Hapettaminen voidaan toteuttaa useilla eri vahvoilla hapettimilla, kuten natriumhypohypokloriitti NaOCl, kaliumpermanganaatti  $\text{KMnO}_4$ , vetyperoksidi  $\text{H}_2\text{O}_2$ , kloori  $\text{Cl}_2$ , otsoni  $\text{O}_3$  ja klooridioksidi  $\text{ClO}_2$ .<sup>62</sup> Näistä vaihtoehtoista vetyperoksidi näyttäytyi houkuttelevimpana vaihtoehtona, sillä sen käsittely on helppoa ja turvallista eikä sen jäljiltä liuokseen jää muita ioneja, toisin kuin esimerkiksi NaOCl ja  $\text{KMnO}_4$  kohdalla. Hapettamista koetettiin sekä vetyperoksidin ja ilman yhdistelmällä että pelkällä vetyperoksidilla. Kolmanneksi päätettiin kokeilla mangaanin hapetus-saostuksessa käytettyä ilman ja natriumpyrosulfiitin  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  yhdistelmää.<sup>64</sup>

Koejärjestely oli vastaavanlainen kuin edellä. Kokeita varten valmistettiin 12 näytettä ja ne käsiteltiin kuten edellä. Vesiliuotuksesta saatu suodos siirrettiin edellisestä poiketen 400 ml:n dekantterilasiin, jotta lasiin mahtui samaan aikaan pH-elektrodi ja lasisuodattimen pää. Käsittelyn jälkeen näytteistä valmistettiin laimennokset ja niistä määritettiin metallipitoisuudet ICP-OES:lla. Näytteiden käsittelyyn käytetyt menetelmät tuloksineen on tiivistetty taulukkoon 15. Yksityiskohtaisempi selvitys ja tulokset liitteissä 24, 25 ja 26.

Näytesarjasta käsiteltiin ensin näytteet 1–7, joiden perusteella menetelmien toimivuutta arvioitiin. Näytteiden 1–7 perusteella arvioitiin ensinnäkin, että pH 6 saattoi olla jo liian korkea ja aiheuttaa jossain määrin  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  saostumista, vaikka Spanalla laaditun ionijakaumadiagrammin perusteella saostumisen pitäisi alkaa vasta hieman korkeammassa pH:ssa. Näytteestä 7 voitiin kuitenkin päätellä, että pH 6,4 on selkeästi liian korkea, sillä valtaosa kaikista metalleista oli saostunut. Toisaalta arvioitiin, että  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  aiheutti merkittävää neodyymin kersaostumista. Kolmanneksi katsottiin, että ilmauksen tehokkuus paremmallakin kuplituksella jäi vaatimattomaksi. Lisäksi havaittiin metallien saostumista lasisuodattimen

sisään, mikä voisi osin selittää heikon neodyymisaannon mahdollisen keraaostumisen ohella.

Näytesarjan loppuja näytteitä varten pH-tavoite päätettiin laskea kuudesta viiteen em. hypoteesin testaamiseksi, sillä pH:n 5 pitäisi kuitenkin olla riittävä raudan saostamiseksi. Ilman käyttämisen suhteen kuitenkin luovutettiin em. mainittujen ongelmien vuoksi. Natriumpyrosulfiitille annettiin kuitenkin vielä mahdollisuus, sillä pH:n laskeminen olisi voinut ehkäistä keraaostumista, mutta kuten tuloksista nähdään, suoriutui  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  heikommin kuin  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Vetyperoksidilla saatiinkin kaikista parhaat tulokset ja neodyymin keraaostumiselta vältyttiin kokonaan (vrt. liuotuskokeiden Nd-saannot).

**Taulukko 15:** Saostuskokeiden näytteet ja niiden käsittelyyn käytetyt menetelmät parametreineen ja tuloksineen. Saantoprosentilla tarkoitetaan liuokseen jääneen metallin osuutta eli raudan kohdalla matala saanto tarkoittaa hyvää tulosta.

Näyte	Menetelmä	pH <sub>alku</sub>	pH <sub>loppu</sub>	t (h)	Nd (%)	Fe (%)
1	Ilma	2,9	6,0	4 $\frac{1}{2}$	85	5
2	Ilma+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (n. 1 ekv.)	2,6	6,0	1 $\frac{1}{4}$	54	0
3	Ilma+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (n. 1 ekv.)	2,2	6,1	1 $\frac{1}{2}$	69	0
4	Ilma+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (n. 1 ekv.)	2,2	6,1	1 $\frac{1}{2}$	73	1
5	Ilma	2,5	5,5	50	63	4
6	Ilma+ $\text{H}_2\text{O}_2$ (n. 4 ekv.)	3,8	5,9	1 $\frac{1}{2}$	80	1
7	$\text{H}_2\text{O}_2$ (n. 11 ekv.)	3,0	6,4	2 $\frac{1}{2}$	1	1
8	$\text{H}_2\text{O}_2$ (n. 4 ekv.)	5,3	4,7	2	94	1
9	$\text{H}_2\text{O}_2$ (n. 21 ekv.)	3,0	4,8	2	91	9
10	$\text{H}_2\text{O}_2$ (n. 21 ekv.)	2,8	4,9	6	99	11
11	Ilma+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (n. 1 ekv.)	2,7	5,0	2	50	26
12	Ilma+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (n. 1 ekv.)	2,7	5,0	3	79	1

### 15.3 Johtopäätökset

Suoritettujen saostuskokeiden perusteella todettiin, että raudan saostamisessa hyvin yleisesti käytetyn ilmauksen tehokkuus oli verrokkeja heikompa erityisen pitkälläkin käsittelyajoilla. Menetelmä kuitenkin osoitti toimivuutensa periaatteessa ja voisi optimoituna olla yksi potentiaalinen keino tarkoitukseen tehdyllä laitteistolla. Toiseksi, ilman ja natriumpyrosulfiitin seoksen suorituskyky tässä tarkoituksessa oli heikko, sillä menetelmä kärsi merkittävästä neodyymin kersaostumasta.

Lopulta tultiin siihen johtopäätökseen, että testatuista menetelmistä vetyperoksidilla hapettaminen ja saostaminen tarjoaa parhaan vaihtoehdon raudan poistamiseen näyteliuksesta, sillä raudan saostuminen oli tehokasta ja neodyymin kersaostumiselta vältyttiin riittävän matalaa pH:ta käyttäessä. Menetelmä kuitenkin vaatisi kuitenkin jatkotutkimusta ja optimointia ennen suuremmissa mittakaavassa soveltamista. Menetelmälle tulisi selvittää ainakin optimaalinen pH-alue raudan saostamistehokkuuden maksimoiseksi ja neodyymin kersaostuminen minimoimiseksi, optimaalinen vetyperoksidiannostus ja annostusnopeus sekä riittävä reaktioaika.

## 16 Yhteenveto

Neodyymimagneetit sisältävät merkittäviä määriä harvinaisia maametalleja kuten neodyymiä, praseodyymiä, dysprosiumia ja terbiumia. Harvinaiset maametallit kuuluvat niin kutsuttuihin kriittisiin raaka-aineisiin, joiden saatavuuteen tulevaisuudessa liittyy merkittäviä riskitekijöitä. REE:en saatavuuden turvaamisen yhtenä keinona on voimakkaasti noussut esille niiden talteenotto erilaisista jätevirroista, kuten käytetyistä neodyymimagneeteista. Toisaalta se on myös maailmalla suosiotaan kasvattavan kiertotalousajattelun mukaista toimintaa, sillä kiertotaloudessa pyritään eliminoimaan jättevirroja hyödyntämällä ne raaka-aineina.

Kokeellisessa osassa kehitettiin hydrometallurgista prosessia harvinaisten maametallien talteenottamiseksi käytetyistä neodyymimagneeteista. Prosessissa hyödynnettiin kiinteän faasin klorinointireaktiota, jolla tuotettiin vesiliukoisia metalliklorideja. Klorinointireaktiolle selvitettiin optimaaliset olosuhteet (massasuhde,  $t$ ,  $T$ ) koesuunnittelun menetelmiä hyödyntäen. Reaktiota voitaisiin jatkojalostaa suorittamalla reaktio suljetussa reaktioastiassa ja typpi-ilmakehässä klorinointireagenssin kulutuksen vähentämiseksi ja metallioksidien muodostumisen estämiseksi. Saantoa voitaisiin mahdollisesti parantaa materiaalin raekokoa pienentämällä.

Prosessin toinen vaihe oli metallikloridien vesiliuotus. Liuotusprosessille pyrittiin selvittämään optimaalisia olosuhteita koesuunnittella. Tutkituilla muuttujilla (nestekiinteä -suhde,  $t$ ,  $T$ ) ei kuitenkaan havaittu olevan merkittävää vaikutusta tarkastellulla koealueella. Metallikloridien havaittiin liukenevan veteen tehokkaasti jopa huoneenlämmössä ja vain puolessa tunnissa.

Kolmannessa vaiheessa tutkittiin metallien talteenottoa. Harvinaisten maametallien talteenotto voidaan toteuttaa oksalaattisaostuksella, joka kuitenkin voi kärsiä raudan kersaostumisesta. Työssä pyrittiin tämän vuoksi selvittämään keinoja raudan erottamiseksi liuksesta ennen REE:en saostamista. Tutkituista menetelmistä lupaavimmaksi todettiin raudan hapettaminen ja saostaminen käyttäen vetyperoksidia.



## Viitteet

- [1] Critical Raw Materials, European Commission, [https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical\\_en](https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en) (viitattu 27.11.2020).
- [2] Critical Raw Materials, CRM Alliance, <http://criticalrawmaterials.org/critical-raw-materials/> (viitattu 02.12.2019).
- [3] Kirchherr, J., Reike, D. ja Hekkert, M., Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions, *Resour., Conserv. Recycl.*, **2017**, *127*, 221–232.
- [4] Korhonen, J., Honkasalo, A. ja Seppälä, J., Circular Economy: The Concept and its Limitations, *Ecological Economics*, **2017**, *143*, 37–46.
- [5] Connecting the dots in a circular economy: a new ISO technical committee just formed, International Organization for Standardization, 19.06.2019, <https://www.iso.org/news/ref2402.html> (viitattu 09.04.2020).
- [6] Kierrolla kärkeen – Suomen tiekartta kiertotalouteen 2016–2025, Sitra, 2016, <https://media.sitra.fi/2017/02/27175308/Selvityksia117-3.pdf> (viitattu 09.04.2020).
- [7] Towards the Circular Economy Vol. 1: an economic and business rationale for an accelerated transition, Ellen MacArthur Foundation, 25.01.2012, <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/Ellen-MacArthur-Foundation-Towards-the-Circular-Economy-vol.1.pdf> (viitattu 09.04.2020).
- [8] Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy, European Commission, 05.11.2018, <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/d1be1b43-e18f-11e8-b690-01aa75ed71a1/language-en/format-PDF/source-80004733> (viitattu 20.04.2020).

- [9] Brown, D., Ma, B.-M. ja Chen, Z., Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2002**, *248*, 432–440.
- [10] Herbst, J. F., Croat, J. J. ja Pinkerton, F. E., Relationships Between Crystal Structure and Magnetic Properties in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , *Phys. Rev. B*, **1984**, *29*, 1–4.
- [11] Sagawa, M., Hirosawa, S., Yamamoto, H., Fujimura, S. ja Matsuura, Y., Nd–Fe–B Permanent Magnet Materials, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1987**, *26*, 785–800.
- [12] Rademaker, J. H., Kleijn, R. ja Yang, Y., Recycling as a Strategy against Rare Earth Element Criticality: A Systemic Evaluation of the Potential Yield of NdFeB Magnet Recycling, *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, *47*, 10129–10136.
- [13] Yoon, H.-S., Kim, C.-J., Chung, K.-W., Kim, S.-D., Lee, J.-Y. ja Kumar, J. R., Solvent extraction, separation and recovery of dysprosium (Dy) and neodymium (Nd) from aqueous solutions: Waste recycling strategies for permanent magnet processing, *Hydrometallurgy*, **2016**, *165*, 27–43.
- [14] Kaya, M., *Electronic Waste And Printed Circuit Board Recycling Technologies*, 1. painos, Springer Nature, Cham, Sveitsi, 2019, s. 279–281.
- [15] Jin, H., Afiuny, P., Dove, S., Furlan, G., Zakotnik, M., Yih, Y. ja Sutherland, J. W., Life Cycle Assessment of Neodymium-Iron-Boron Magnet-to-Magnet Recycling for Electric Vehicle Motors, *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, *52*, 3796–3802.
- [16] Poskovic, E., Ferraris, L., Franchini, F., Grande, M. A. ja Pallavicini, E., A Different Approach to Rare-Earth Magnet Recycling, *2018 IEEE Int. Conf. on Environment and Electrical Engineering and 2018 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC / I CPS Europe)*, 2018, s. 1–6.
- [17] Li, C., Liu, W. Q., Yue, M., Liu, Y. Q., Zhang, D. T. ja Zuo, T. Y., Waste Nd-Fe-B Sintered Magnet Recycling by Doping With Rare Earth Rich Alloys, *IEEE Trans. Magn.*, **2014**, *50*, 1–3.

- [18] Yoon, H.-S., Kim, C.-J., Chung, K. W., Lee, S.-J., Joe, A.-R., Shin, Y.-H., Lee, S.-I., Yoo, S.-J. ja Kim, J.-G., Leaching kinetics of neodymium in sulfuric acid from E-scrap of NdFeB permanent magnet, *Korean J. Chem. Eng.*, **2014**, *31*, 706–711.
- [19] Kumari, A., Sinha, M. K., Pramanik, S. ja Sahu, S. K., Recovery of rare earth from spent NdFeB magnets of wind turbine: Leaching and kinetic aspects, *Waste Manage.*, **2018**, *75*, 486–498.
- [20] Liu, F., Porvali, A., Wang, J., Wang, H., Peng, C., Wilson, B. P. ja Lundström, M., Recovery and separation of rare earths and boron from spent Nd-Fe-B magnets, *Miner. Eng.*, **2020**, *145*, 106097.
- [21] Lee, C.-H., Yen, H.-Y., Liao, C.-H., Popuri, S. R., Cadogan, E. I. ja Hsu, C.-J., Hydrometallurgical processing of Nd-Fe-B magnets for Nd purification, *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, **2015**, *19*, 102–110.
- [22] Lee, C.-H., Chen, Y.-J., Liao, C.-H., Popuri, S. R., Tsai, S.-L. ja Hung, C.-E., Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap Nd-Fe-B Magnet, *Metall. Mater. Trans. A*, **2013**, *44*, 5825–5833.
- [23] Parhi, P. K., Sethy, T. R., Rout, P. C. ja Sarangi, K., Separation and recovery of neodymium and praseodymium from permanent magnet scrap through the hydrometallurgical route, *Sep. Scie. Technol.*, **2016**, *51*, 2232–2241.
- [24] Gergoric, M., Ekberg, C., Foreman, M. R. S. J., Steenari, B.-M. ja Retegan, T., Characterization and Leaching of Neodymium Magnet Waste and Solvent Extraction of the Rare-Earth Elements Using TODGA, *J. Sustain. Metall.*, **2017**, *3*, 638–645.
- [25] Behera, S. S., Panda, S. K., Mandal, D. ja Parhi, P. K., Ultrasound and Microwave assisted leaching of neodymium from waste magnet using organic solvent, *Hydrometallurgy*, **2019**, *185*, 61–70.
- [26] Behera, S. S. ja Parhi, P. K., Leaching kinetics study of neodymium from the scrap magnet using acetic acid, *Sep. Purif. Technol.*, **2016**, *160*, 59, 66.

- [27] Lorenz, T. ja Bertau, M., Recycling of rare earth elements from FeNdB-Magnets via solid-state chlorination, *J. Cleaner Prod.*, **2019**, *215*, 131–143.
- [28] Önal, M. A. R., Aktan, E., Borra, C. R., Blanpain, B., Gerven, T. V. ja Guo, M., Recycling of NdFeB magnets using nitration, calcination and water leaching for REE recovery, *Hydrometallurgy*, **2017**, *167*, 115–123.
- [29] Itoh, M., Miura, K. ja Machida, K.-i., Novel rare earth recovery process on Nd-Fe-B magnet scrap by selective chlorination using  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , *J. Alloys Compd.*, **2008**, *477*, 484–487.
- [30] Beamish, F. E., *The Analytical Chemistry of the Noble Metals*, 1. painos, Pergamon Press Inc., Edinburgh, Yhdistynyt kuningaskunta, 1966, s. 8–11.
- [31] Zhang, J., Zhao, B. ja Schreiner, B., *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*, 1. painos, Springer International Publishing, Cham, Sveitsi, 2016, a) ss. 1–17, b) 50–51 c) 55–78, d) 79–165, e) 171–241.
- [32] Mochizuki, Y., Tsubouchi, N. ja Sugawara, K., Selective Recovery of Rare Earth Elements from Dy containing NdFeB Magnets by Chlorination, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2013**, *1*, 655–662.
- [33] Kamimoto, Y., Itoh, T., Yoshimura, G., Kuroda, K., Hagio, T. ja Ichino, R., Electrodeposition of rare-earth elements from neodymium magnets using molten salt electrolysis, *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, **2018**, *20*, 1918–1922.
- [34] Abbasalizadeh, A., Teng., L., Sridhar, S. ja Seetharaman, S., Neodymium extraction using salt extraction process, *Miner. Process. Extr. Metall.*, **2015**, *124*, 191–198.
- [35] Shirayama, S. ja Okabe, T. H., Selective Extraction and Recovery of Nd and Dy from Nd-Fe-B Magnet Scrap by Utilizing Molten  $\text{MgCl}_2$ , *Metall. Mater. Trans. B*, **2018**, *49*, 1067–1077.

- [36] Liu, F., Porvali, A., Halli, P., Wilson, B. P. ja Lundström, M., Comparison of Different Leaching Media and Their Effect on REEs Recovery from Spent Nd-Fe-B Magnets, *JOM*, **2020**, *72*, 806–815.
- [37] Onoda, H. ja Nakamura, R., Recovery of neodymium from an iron-neodymium solution using phosphoric acid, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2014**, *2*, 1186–1190.
- [38] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 14: Imaging Technology to Lanthanides*, Kroschwitz, J. I. ja Howe-Grant, M. (toim.), 4. painos, Wiley, New York, Amerikan yhdysvallat, 2001, s. 539–549.
- [39] Krishnamurthy, N. ja Gupta, C. K., *Extractive metallurgy of rare earths*, 2. painos, CRC Press, Boca Raton, Florida, Amerikan yhdysvallat, 2016, s. 279–331.
- [40] Miller, J. N. ja Miller, J. C., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 7. painos, Pearson Education Limited, Harlow, Yhdistynyt kuningaskunta, 2010, a) ss. 120–164 b) 198–232.
- [41] Leardi, R., Experimental design in chemistry: A tutorial, *Anal. Chim. Acta*, **2009**, *652*, 161–172.
- [42] Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S. ja Escaleira, L. A., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, **2008**, *76*, 965–977.
- [43] Otto, M., *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*, 3. painos, Wiley-VCH, Weinheim, Saksa, 2017, a) ss. 93–134.
- [44] Free, M. L., *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*, 1. painos, Wiley-TMS, Weinheim, Saksa, 2013, a) ss. 2–18, b) 65–82, c) 84–133, d) 137–178, e) 183–213, f) 218–235.
- [45] Othusitse, N. ja Muzenda, E., Predictive Models of Leaching Processes: A Critical Review, *7th Int. Conf. on Latest Trends in Engineering & Technology*, 26.–27. 11. 2015, Irene, Pretoria, South Africa, s. 136–141.

- [46] Raza, N., Zafar, Z. I. ja Najam-ul-Haq, An Analytical Model Approach for the Dissolution Kinetics of Magnesite Ore Using Ascorbic Acid as Leaching Agent, *Int. J. Met.*, **2013**, 2013, 1–6.
- [47] Havlík, T., *Hydrometallurgy: Principles and application*, 1. painos, Woodhead Publishing, Cambridge, Yhdistynyt kuningaskunta, 2008, a) ss. 50–95, b) 96–172, c) 184–241 d) 255–293, e) 309–340.
- [48] Nölte, J., *ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide*, 1. painos, Wiley-VCH, Weinheim, Saksa, 2003, a) viii–4, b) 11–17 c) 18–36 d) 37–39 e) 39–63 f) 65–85 g) 85–97 h) 173–183.
- [49] Lajunen, L. H. J. ja Peramaki, P., *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 2. painos, RSC Publishing, Cambridge, Yhdistynyt kuningaskunta, 2004, a) ss. 47–52 b) 202–208.
- [50] Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*, 9. painos, W. H. Freeman ja Company., New York, NY, Yhdysvallat, 2016, a) 432 b) 532–539.
- [51] Atkins, P. ja Paula, J. de, *Atkins' Physical Chemistry*, 10. painos, Oxford University Press, Oxford, Yhdistynyt kuningaskunta, 2014, a) ss. 15 b) 605–608.
- [52] Todoli, J.-L. ja Mermet, J.-M., *Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry: A Practical Guide*, 1. painos, Elsevier Science, Amsterdam, Alankomaat, 2008, a) ss. 3–15 b) 17–76 c) 77–118.
- [53] Avio 500 ICP-OES Optical System and SCD Detector, Perkin Elmer, Inc., 2017, [https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/TCH\\_Avio-500-ICP-OES-Optical-Sys-SCD\\_013454\\_01.pdf](https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/TCH_Avio-500-ICP-OES-Optical-Sys-SCD_013454_01.pdf) (viitattu 07.04.2020).
- [54] Hill, S. J., *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, 2. painos, Blackwell Publishing, Oxford, Yhdistynyt Kuningaskunta, 2007, a) ss. 84–86.

- [55] Goodhew, P. J., Humphreys, J. ja Beanland, R., *Electron Microscopy and Analysis*, 3. painos, Taylor & Francis, Lontoo, Yhdistynyt Kuningaskunta, 2001, a) ss. 1–19 b) 20–39 c) 122–168.
- [56] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Sawyer, L. ja Michael, J. R., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3. painos, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, New York, Amerikan Yhdysvallat, 2003, a) ss. 1–20 b) 21–60 c) 61–98 d) 99–194 e) 195–270 f) 271–296 g) 297–354 h) 355–390 i) 391–452.
- [57] Haynes, W. M., Lide, D. R. ja Bruno, T. J., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97. painos, CRC Press, Boca Raton, Florida, Amerikan yhdysvallat, 2016, s. 4–46.
- [58] Brittain, H. G., Particle-Size Distribution II: The Problem of Sampling Powdered Solids, *Pharm. Technol.*, **2002**, *26*, 67–73.
- [59] The R Project for Statistical Computing, The R Foundation, <https://www.r-project.org/> (viitattu 18.08.2020).
- [60] Rcommander: a graphical interface for R, John Fox, 2013, <https://www.rcommander.com/> (viitattu 18.08.2020).
- [61] RcmdrPlugin.DoE: R Commander Plugin for (industrial) Design of Experiments, The Comprehensive R Archive Network, 28.08.2014, <https://cran.r-project.org/package=RcmdrPlugin.DoE> (viitattu 18.08.2020).
- [62] Khatri, N., Tyagi, S. ja Rawtani, D., Recent strategies for the removal of iron from water: A review, *Journal of Water Process Engineering*, **2017**, *19*, 291–304.
- [63] Chemical Equilibrium Diagrams, Ignasi Puigdomenech, <https://sites.google.com/site/chemdiagr/> (viitattu 18.08.2020).
- [64] Mwema, M. E., Mpoyo, M. ja Kafumbila, K., Oxidising precipitation of manganese using the mixture air and sodium metabisulphite solution, *2nd*

*Southern African Base Metals Conference*, 16.–18. 07. 2002, Sun City, Etelä-Afrikka.



## Liitteet

1	Havainto- ja määritysrajojen laskut taulukkolaskentaohjelmasta . . . . .	108
2	Totaalihappohajotuksen ICP-OES -mittaustulokset . . . . .	111
3	SEM-analyysin tulokset magneettijauheesta . . . . .	119
4	Alustavien kokeiden ICP-OES -mittaustulokset . . . . .	120
5	Klorinointikokeiden ICP-OES -mittaustulokset . . . . .	126
6	Klorinointikokeiden RSM ja ANOVA . . . . .	160
7	Klorinointikokeiden 1. korjausten ICP-OES -mittaustulokset . . . . .	161
8	Klorinointikokeiden 1. korjausten RSM ja ANOVA . . . . .	167
9	Klorinointikokeiden 2. korjausten ICP-OES -mittaustulokset . . . . .	168
10	Klorinointikokeiden 2. korjausten RSM ja ANOVA . . . . .	173
11	BSE-detektorilla tuotettu SEM-kuva 1. klorinointinäytteestä . . . . .	174
12	EDX-analyysi 1. klorinointinäytteestä . . . . .	175
13	BSE-detektorilla tuotettu SEM-kuva 2. klorinointinäytteestä . . . . .	176
14	EDX-analyysi 2. klorinointinäytteestä . . . . .	177
15	EDX-kuvannus 2. klorinointinäytteestä . . . . .	178
16	1. liuotuskokeiden ICP-OES -mittaustulokset . . . . .	180
17	2. liuotuskokeiden ICP-OES -mittaustulokset . . . . .	195
18	Liuotuskokeiden RSM ja ANOVA . . . . .	210
19	BSE-detektorilla tuotettu SEM-kuva 1. liuotusnäytteestä . . . . .	211
20	EDX-analyysi 1. liuotusnäytteestä . . . . .	212

21	BSE-detektorilla tuotettu SEM-kuva 2. liuotusnäytteestä . . . . .	213
22	EDX-analyysi 2. liuotusnäytteestä . . . . .	214
23	Neodyymin ionijakaumadiagrammi . . . . .	215
24	Saostuskokeissa käytetyt menetelmät . . . . .	216
25	Saostuskokeiden ICP-OES -mittaustulokset 1/2 . . . . .	217
26	Saostuskokeiden ICP-OES -mittaustulokset 2/2 . . . . .	224

**B 249,677**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x}$
0,1	3923,5	$a = -145,4$	3331,6	591,9	-3,9	1068,968
1,0	34501,9	$b = 34770$	34624,6	-122,7	-3,0	$s_b = 136,6352$
5,0	172482,8	$\bar{x} = 4,0$	173704,6	-1221,8	1,0	$s_a = 766,8935$
10,0	348208,2	$\bar{y} = 139779,1$	347554,6	653,6	6,0	LoD = 3061,505 = 0,0922 mg/l
						LoQ = 10544,28 = 0,3074 mg/l

**B 249,772**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x}$
0,1	7792,274	$a = -238,9$	6712,1	1080,2	-3,9	1898,75
1,0	69029,11	$b = 69510$	69271,1	-242,0	-3,0	$s_b = 242,6976$
5,0	345123,9	$\bar{x} = 4,0$	347311,1	-2187,2	1,0	$s_a = 1362,191$
10,0	695957,1	$\bar{y} = 279475,6$	694861,1	1096,0	6,0	LoD = 5457,351 = 0,0819 mg/l
						LoQ = 18748,6 = 0,2732 mg/l

**Fe 238,204**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x}$
0,1	1120,178	$a = 3,8$	1305,8	-185,6	-3,9	731,903
1,0	12736,75	$b = 13020$	13023,8	-287,1	-3,0	$s_b = 93,5516$
5,0	65974,72	$\bar{x} = 4,0$	65103,8	870,9	1,0	$s_a = 525,0779$
10,0	129761,1	$\bar{y} = 52398,2$	130203,8	-442,7	6,0	LoD = 2199,509 = 0,1686 mg/l
						LoQ = 7322,83 = 0,5621 mg/l

**Fe 239,562**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x}$
0,1	777,0776	$a = -15,5$	891,6	-114,5	-3,9	383,2677
1,0	8908,001	$b = 9071$	9055,5	-147,5	-3,0	$s_b = 48,98915$
5,0	45801,27	$\bar{x} = 4,0$	45339,5	461,8	1,0	$s_a = 274,9618$
10,0	90480,77	$\bar{y} = 36491,8$	90694,5	-213,7	6,0	LoD = 1134,303 = 0,1268 mg/l
						LoQ = 3817,177 = 0,4225 mg/l

**Ni 231,604**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x}$
0,1	2807,08	$a = 94,0$	2855,0	-47,9	-3,9	475,494
1,0	27539,09	$b = 27610$	27704,0	-164,9	-3,0	$s_b = 60,77748$
5,0	138747	$\bar{x} = 4,0$	138144,0	603,0	1,0	$s_a = 341,1263$
10,0	275950,9	$\bar{y} = 111261,0$	276194,0	-243,1	6,0	LoD = 1520,482 = 0,0517 mg/l
						LoQ = 4848,94 = 0,1722 mg/l

**Ni 221,648**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x}$
0,1	1674,298	$a = 15,3$	1653,3	21,0	-3,9	243,4244
1,0	16231,93	$b = 16380$	16395,3	-163,4	-3,0	$s_b = 31,11443$
5,0	82173,2	$\bar{x} = 4,0$	81915,3	257,9	1,0	$s_a = 174,6362$
10,0	163657,6	$\bar{y} = 65934,3$	163815,3	-157,7	6,0	LoD = 745,5732 = 0,0446 mg/l
						LoQ = 2449,544 = 0,1486 mg/l

**Zn 206,200**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x}$
0,1	3741,34	$a = -42,5$	3793,5	-52,2	-3,9	962,1122
1,0	37707,35	$b = 38360$	38317,5	-610,1	-3,0	$s_b = 122,9769$
5,0	192854,9	$\bar{x} = 4,0$	191757,5	1097,4	1,0	$s_a = 690,2333$
10,0	383035,9	$\bar{y} = 154334,9$	383557,5	-521,6	6,0	LoD = 2843,837 = 0,0752 mg/l
						LoQ = 9578,622 = 0,2508 mg/l

**Zn 213,857**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x}$
0,1	7079,399	$a = 22,8$	7334,8	-255,4	-3,9	2305,983
1,0	71925,82	$b = 73120$	73142,8	-1217,0	-3,0	$s_b = 294,75$
5,0	368372,3	$\bar{x} = 4,0$	365622,8	2749,5	1,0	$s_a = 1654,346$
10,0	729986,3	$\bar{y} = 294340,9$	731222,8	-1236,5	6,0	LoD = 6940,75 = 0,0946 mg/l
						LoQ = 23082,63 = 0,3154 mg/l

**Pr 390,844**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x}$
0,1	9126,625	$a = 596,2$	9305,2	-178,6	-3,9	1670,689
1,0	87372,86	$b = 87090$	87686,2	-313,3	-3,0	$s_b = 213,5469$
5,0	438126,6	$\bar{x} = 4,0$	436046,2	2080,4	1,0	$s_a = 1198,576$
10,0	870436	$\bar{y} = 351265,5$	871496,2	-1060,2	6,0	LoD = 5608,266 = 0,0576 mg/l
						LoQ = 17303,09 = 0,1918 mg/l

**Pr 414,311**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x}$
0,1	19932,57	$a = 653,8$	19573,8	358,8	-3,9	1737,433
1,0	191134,9	$b = 189200$	189853,8	1281,1	-3,0	$s_b = 222,0781$
5,0	944607,6	$\bar{x} = 4,0$	946653,8	-2046,2	1,0	$s_a = 1246,46$
10,0	1892937	$\bar{y} = 762153,0$	1892654	283,3	6,0	LoD = 5866,099 = 0,0275 mg/l
						LoQ = 18028,13 = 0,0918 mg/l

**Nd 406,109**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x}$
0,1	516,7108	$a = 70,4$	494,8	21,9	-3,9	56,16569
1,0	4331,836	$b = 4244$	4314,4	17,4	-3,0	$s_b = 7,17908$
5,0	21353,53	$\bar{x} = 4,0$	21290,4	63,1	1,0	$s_a = 40,29408$
10,0	42471,16	$\bar{y} = 17168,3$	42510,4	-39,2	6,0	LoD = 238,8971 = 0,0397 mg/l
						LoQ = 632,0569 = 0,1323 mg/l

**Nd 401,225**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x}$
0,1	547,9036	$a = 43,7$	569,7	-21,8	-3,9	108,0989
1,0	5300,794	$b = 5260$	5303,7	-2,9	-3,0	$s_b = 13,81716$
5,0	26478,57	$\bar{x} = 4,0$	26343,7	134,9	1,0	$s_a = 77,55172$
10,0	52575,16	$\bar{y} = 21225,6$	52643,7	-68,5	6,0	LoD = 367,9967 = 0,0617 mg/l
						LoQ = 1124,689 = 0,2055 mg/l

**Tb 350,917**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x} =$
0,1	11960,44	$a = 105,0$	11845,0	115,4	-3,9	1237,229
1,0	116724	$b = 117400$	117505,0	-781,0	-3,0	$s_b = 158,1422$
5,0	588585,7	$\bar{x} = 4,0$	587105,0	1480,7	1,0	$s_a = 887,6062$
10,0	1173609	$\bar{y} = 472719,9$	1174105,0	-495,6	6,0	LoD = 3816,687 = 0,0316 mg/l
						LoQ = 12477,29 = 0,1054 mg/l

**Dy 353,170**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x} =$
0,1	31934,42	$a = 119,2$	31519,2	415,2	-3,9	1062,337
1,0	314456,4	$b = 314000$	314119,2	337,2	-3,0	$s_b = 135,7875$
5,0	1568755	$\bar{x} = 4,0$	1570119,2	-1364,1	1,0	$s_a = 762,1358$
10,0	3140451	$\bar{y} = 1263899,2$	3140119,2	331,9	6,0	LoD = 3306,21 = 0,0101 mg/l
						LoQ = 10742,57 = 0,0338 mg/l

**Dy 394,468**

$x_i$	$y_i$		Y	$y_i - Y$	$x_i - \bar{x}$	$s_{y/x} =$
0,1	10152,04	$a = 515,3$	10259,2	-107,2	-3,9	1736,682
1,0	97434,86	$b = 97439$	97954,3	-519,4	-3,0	$s_b = 221,9821$
5,0	489845,5	$\bar{x} = 4,0$	487710,3	2135,2	1,0	$s_a = 1245,921$
10,0	973813,7	$\bar{y} = 392811,5$	974905,3	-1091,6	6,0	LoD = 5725,345 = 0,0535 mg/l
						LoQ = 17882,12 = 0,1782 mg/l

=====  
Reprocessing Begun

Logged In Analyst: Labra

Technique: ICP Continuous

Results Data Set (original): Joni NdFeB 2

Results Library (original): C:\Users\Public\PerkinElmer Syngistix\ICP\Data\Results\Results.mdb

Results Data Set (reprocessed):

Results Library (reprocessed):  
=====

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 1

Autosampler Location: 9

Sample ID: Nolla

Date Collected: 13.2.2020 14.59.37

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.35

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

## Mean Data: Nolla

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	650,0	18,21	2,80%	[0,00]	mg/L
B 249,772	640,2	28,57	4,46%	[0,00]	mg/L
Fe 238,204	264,7	19,57	7,39%	[0,00]	mg/L
Fe 239,562	166,7	18,23	10,94%	[0,00]	mg/L
Ni 231,604	-189,4	1,97	1,04%	[0,00]	mg/L
Ni 221,648	71,5	14,49	20,27%	[0,00]	mg/L
Zn 206,200	112,5	6,17	5,49%	[0,00]	mg/L
Zn 213,857	2467,1	30,13	1,22%	[0,00]	mg/L
Pr 390,844	1394,6	134,78	9,66%	[0,00]	mg/L
Pr 414,311	-1218,1	28,43	2,33%	[0,00]	mg/L
Nd 406,109	-49,0	22,59	46,12%	[0,00]	mg/L
Nd 401,225	40,7	12,69	31,21%	[0,00]	mg/L
Tb 350,917	258,2	49,37	19,12%	[0,00]	mg/L
Tb 384,873	27,1	98,31	363,11%	[0,00]	mg/L
Dy 353,170	-142,7	64,88	45,47%	[0,00]	mg/L
Dy 394,468	-2,8	123,43	>999.9%	[0,00]	mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 2

Autosampler Location: 10

Sample ID: Std1

Date Collected: 13.2.2020 15.01.56

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.36

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

## Mean Data: Std1

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	3923,5	28,23	0,72%	[0,1]	mg/L
B 249,772	7792,3	38,18	0,49%	[0,1]	mg/L
Fe 238,204	1120,2	6,76	0,60%	[0,1]	mg/L
Fe 239,562	777,1	22,25	2,86%	[0,1]	mg/L

Method: NdFeB - Joni N

Page 2

Date: 13.2.2020 16.43.24

Ni 231,604	2807,1	17,71	0,63%	[0,1] mg/L
Ni 221,648	1674,3	12,49	0,75%	[0,1] mg/L
Zn 206,200	3741,3	18,17	0,49%	[0,1] mg/L
Zn 213,857	7079,4	26,21	0,37%	[0,1] mg/L
Pr 390,844	9126,6	34,74	0,38%	[0,1] mg/L
Pr 414,311	19932,6	335,09	1,68%	[0,1] mg/L
Nd 406,109	516,7	27,73	5,37%	[0,1] mg/L
Nd 401,225	547,9	21,26	3,88%	[0,1] mg/L
Tb 350,917	11960,4	78,64	0,66%	[0,1] mg/L
Tb 384,873	8347,9	61,28	0,73%	[0,1] mg/L
Dy 353,170	31934,4	379,76	1,19%	[0,1] mg/L
Dy 394,468	10152,0	104,21	1,03%	[0,1] mg/L

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 3

Autosampler Location: 11

Sample ID: Std2

Date Collected: 13.2.2020 15.04.18

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.36

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: Std2

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	34501,9	308,60	0,89%	[1,0]	mg/L
B 249,772	69029,1	481,13	0,70%	[1,0]	mg/L
Fe 238,204	12736,7	230,46	1,81%	[1,0]	mg/L
Fe 239,562	8908,0	161,50	1,81%	[1,0]	mg/L
Ni 231,604	27539,1	162,37	0,59%	[1,0]	mg/L
Ni 221,648	16231,9	195,28	1,20%	[1,0]	mg/L
Zn 206,200	37707,4	437,60	1,16%	[1,0]	mg/L
Zn 213,857	71925,8	456,55	0,63%	[1,0]	mg/L
Pr 390,844	87372,9	563,56	0,65%	[1,0]	mg/L
Pr 414,311	191134,9	5476,83	2,87%	[1,0]	mg/L
Nd 406,109	4331,8	124,52	2,87%	[1,0]	mg/L
Nd 401,225	5300,8	148,92	2,81%	[1,0]	mg/L
Tb 350,917	116724,0	850,63	0,73%	[1,0]	mg/L
Tb 384,873	79710,2	508,95	0,64%	[1,0]	mg/L
Dy 353,170	314456,4	9655,76	3,07%	[1,0]	mg/L
Dy 394,468	97434,9	778,58	0,80%	[1,0]	mg/L

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 4

Autosampler Location: 12

Sample ID: Std3

Date Collected: 13.2.2020 15.06.11

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.37

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: Std3

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	172482,8	1080,56	0,63%	[5,0]	mg/L

Method: NdFeB - Joni N

Page 3

Date: 13.2.2020 16.43.24

B 249,772	345123,9	1586,34	0,46%	[5,0] mg/L
Fe 238,204	65974,7	267,10	0,40%	[5,0] mg/L
Fe 239,562	45801,3	49,61	0,11%	[5,0] mg/L
Ni 231,604	138747,0	918,35	0,66%	[5,0] mg/L
Ni 221,648	82173,2	402,91	0,49%	[5,0] mg/L
Zn 206,200	192854,9	1718,52	0,89%	[5,0] mg/L
Zn 213,857	368372,3	2908,45	0,79%	[5,0] mg/L
Pr 390,844	438126,6	2531,47	0,58%	[5,0] mg/L
Pr 414,311	944607,6	12556,08	1,33%	[5,0] mg/L
Nd 406,109	21353,5	107,65	0,50%	[5,0] mg/L
Nd 401,225	26478,6	150,41	0,57%	[5,0] mg/L
Tb 350,917	588585,7	3647,25	0,62%	[5,0] mg/L
Tb 384,873	400023,7	2336,90	0,58%	[5,0] mg/L
Dy 353,170	1568755,1	20642,51	1,32%	[5,0] mg/L
Dy 394,468	489845,5	2945,74	0,60%	[5,0] mg/L

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 5

Autosampler Location: 13

Sample ID: Std4

Date Collected: 13.2.2020 15.08.05

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.37

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

Mean Data: Std4

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Calib Conc. Units
B 249,677	348208,2	8059,11	2,31%	[10,0] mg/L
B 249,772	695957,1	14348,90	2,06%	[10,0] mg/L
Fe 238,204	129761,1	1412,72	1,09%	[10,0] mg/L
Fe 239,562	90480,8	1046,65	1,16%	[10,0] mg/L
Ni 231,604	275950,9	5661,94	2,05%	[10,0] mg/L
Ni 221,648	163657,6	3099,32	1,89%	[10,0] mg/L
Zn 206,200	383035,9	8895,46	2,32%	[10,0] mg/L
Zn 213,857	729986,3	14837,80	2,03%	[10,0] mg/L
Pr 390,844	870436,0	18584,29	2,14%	[10,0] mg/L
Pr 414,311	1892937,1	9156,79	0,48%	[10,0] mg/L
Nd 406,109	42471,2	598,69	1,41%	[10,0] mg/L
Nd 401,225	52575,2	477,51	0,91%	[10,0] mg/L
Tb 350,917	1173609,4	23747,57	2,02%	[10,0] mg/L
Tb 384,873	794103,3	17653,20	2,22%	[10,0] mg/L
Dy 353,170	3140451,1	16194,55	0,52%	[10,0] mg/L
Dy 394,468	973813,7	19854,38	2,04%	[10,0] mg/L

## Calibration Summary

Analyte	Stds.	Equation	Intercept	Slope	Curvature	Corr. Coef.	Reslope
B 249,677	4	Lin, Calc Int	-145,4	34770	0,00000	0,999987	
B 249,772	4	Lin, Calc Int	-238,9	69510	0,00000	0,999990	
Fe 238,204	4	Lin, Calc Int	3,8	13020	0,00000	0,999957	
Fe 239,562	4	Lin, Calc Int	-15,5	9071	0,00000	0,999976	
Ni 231,604	4	Lin, Calc Int	94,0	27610	0,00000	0,999996	
Ni 221,648	4	Lin, Calc Int	15,3	16380	0,00000	0,999997	
Zn 206,200	4	Lin, Calc Int	-42,5	38360	0,00000	0,999992	
Zn 213,857	4	Lin, Calc Int	22,8	73120	0,00000	0,999987	
Pr 390,844	4	Lin, Calc Int	596,2	87090	0,00000	0,999995	
Pr 414,311	4	Lin, Calc Int	653,8	189200	0,00000	0,999999	
Nd 406,109	4	Lin, Calc Int	70,4	4244	0,00000	0,999996	
Nd 401,225	4	Lin, Calc Int	43,7	5260	0,00000	0,999994	
Tb 350,917	4	Lin, Calc Int	105,0	117400	0,00000	0,999999	



Method: NdFeB - Joni N

Page 4

Date: 13.2.2020 16.43.24

Tb 384,873	4	Lin, Calc Int	590,1	79460	0,00000	0,999993
Dy 353,170	4	Lin, Calc Int	119,2	314000	0,00000	1,000000
Dy 394,468	4	Lin, Calc Int	515,3	97430	0,00000	0,999996

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 6

Autosampler Location: 25

Sample ID: Multi-std 2

Date Collected: 13.2.2020 15.11.57

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.38

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: Multi-std 2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	2138,6	0,066 mg/L	0,0026	0,066 mg/L	0,0026	3,98%	
B 249,772	3683,2	0,056 mg/L	0,0010	0,056 mg/L	0,0010	1,83%	
Fe 238,204	4596,6	0,353 mg/L	0,0026	0,353 mg/L	0,0026	0,73%	
Fe 239,562	72,1	0,010 mg/L	0,0004	0,010 mg/L	0,0004	3,90%	
Ni 231,604	294,4	0,007 mg/L	0,0005	0,007 mg/L	0,0005	7,56%	
Ni 221,648	-707,2	-0,044 mg/L	0,0011	-0,044 mg/L	0,0011	2,43%	
Zn 206,200	510,6	0,014 mg/L	0,0002	0,014 mg/L	0,0002	1,12%	
Zn 213,857	84,7	0,001 mg/L	0,0005	0,001 mg/L	0,0005	54,91%	
Pr 390,844	724386,4	8,311 mg/L	0,0068	8,311 mg/L	0,0068	0,08%	
Pr 414,311	1677508,2	8,865 mg/L	0,0101	8,865 mg/L	0,0101	0,11%	
Nd 406,109	43126,9	10,15 mg/L	0,233	10,15 mg/L	0,233	2,29%	
Nd 401,225	57842,8	10,99 mg/L	0,286	10,99 mg/L	0,286	2,60%	
Tb 350,917	1163216,2	9,906 mg/L	0,0132	9,906 mg/L	0,0132	0,13%	
Tb 384,873	287608,8	3,612 mg/L	0,1062	3,612 mg/L	0,1062	2,94%	
Dy 353,170	3141502,3	10,01 mg/L	0,011	10,01 mg/L	0,011	0,11%	
Dy 394,468	943538,3	9,679 mg/L	0,0114	9,679 mg/L	0,0114	0,12%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 7

Autosampler Location: 24

Sample ID: Multi-std 3

Date Collected: 13.2.2020 15.14.25

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.39

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: Multi-std 3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	999,9	0,033 mg/L	0,0023	0,033 mg/L	0,0023	7,08%	
B 249,772	1951,7	0,032 mg/L	0,0004	0,032 mg/L	0,0004	1,21%	
Fe 238,204	128817,0	9,896 mg/L	0,2642	9,896 mg/L	0,2642	2,67%	
Fe 239,562	93078,6	10,26 mg/L	0,276	10,26 mg/L	0,276	2,69%	
Ni 231,604	266087,7	9,633 mg/L	0,2234	9,633 mg/L	0,2234	2,32%	
Ni 221,648	162786,2	9,939 mg/L	0,1578	9,939 mg/L	0,1578	1,59%	
Zn 206,200	369626,7	9,638 mg/L	0,2395	9,638 mg/L	0,2395	2,49%	
Zn 213,857	736484,5	10,07 mg/L	0,228	10,07 mg/L	0,228	2,26%	
Pr 390,844	-1495,2	-0,024 mg/L	0,0015	-0,024 mg/L	0,0015	6,24%	
Pr 414,311	-2542,0	-0,017 mg/L	0,0007	-0,017 mg/L	0,0007	3,89%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 5

Date: 13.2.2020 16.43.24

---

Nd 406,109	105,8	0,008 mg/L	0,0133	0,008 mg/L	0,0133	159,75%
Nd 401,225	-163,3	-0,039 mg/L	0,0053	-0,039 mg/L	0,0053	13,55%
Tb 350,917	-4595,9	-0,040 mg/L	0,0014	-0,040 mg/L	0,0014	3,54%
Tb 384,873	13426,6	0,162 mg/L	0,0032	0,162 mg/L	0,0032	1,98%
Dy 353,170	-12941,8	-0,042 mg/L	0,0005	-0,042 mg/L	0,0005	1,23%
Dy 394,468	-5678,9	-0,064 mg/L	0,0019	-0,064 mg/L	0,0019	3,07%

Method: NdFeB - Joni N

Page 35

Date: 13.2.2020 16.43.24

Initial Sample Wt:  
Dilution:  
Wash Time (before sample):

Initial Sample Vol:  
Sample Prep Vol:

-----  
Mean Data: TAD1

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	5309,2	0,157	mg/L	0,0034	0,157	mg/L	2,19%
B 249,772	12088,3	0,177	mg/L	0,0026	0,177	mg/L	1,48%
Fe 238,204	87393,2	6,713	mg/L	0,0841	6,713	mg/L	1,25%
Fe 239,562	62897,1	6,936	mg/L	0,0997	6,936	mg/L	1,44%
Ni 231,604	6203,5	0,221	mg/L	0,0010	0,221	mg/L	0,47%
Ni 221,648	3654,2	0,222	mg/L	0,0017	0,222	mg/L	0,79%
Zn 206,200	167,7	0,005	mg/L	0,0006	0,005	mg/L	11,70%
Zn 213,857	466,9	0,006	mg/L	0,0004	0,006	mg/L	6,26%
Pr 390,844	32913,4	0,371	mg/L	0,0064	0,371	mg/L	1,72%
Pr 414,311	74104,6	0,388	mg/L	0,0056	0,388	mg/L	1,45%
Nd 406,109	10674,6	2,499	mg/L	0,0284	2,499	mg/L	1,14%
Nd 401,225	13458,3	2,550	mg/L	0,0171	2,550	mg/L	0,67%
Tb 350,917	2927,2	0,024	mg/L	0,0012	0,024	mg/L	5,05%
Dy 353,170	44559,5	0,142	mg/L	0,0021	0,142	mg/L	1,50%
Dy 394,468	13994,5	0,138	mg/L	0,0017	0,138	mg/L	1,21%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 31

Autosampler Location: 59

Sample ID: TAD2

Date Collected: 13.2.2020 16.05.04

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.22

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

## Mean Data: TAD2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	4143,2	0,123	mg/L	0,0006	0,123	mg/L	0,52%
B 249,772	9692,3	0,143	mg/L	0,0014	0,143	mg/L	1,01%
Fe 238,204	85052,5	6,534	mg/L	0,1275	6,534	mg/L	1,95%
Fe 239,562	61188,2	6,747	mg/L	0,1163	6,747	mg/L	1,72%
Ni 231,604	7363,4	0,263	mg/L	0,0012	0,263	mg/L	0,44%
Ni 221,648	4336,6	0,264	mg/L	0,0047	0,264	mg/L	1,79%
Zn 206,200	75,7	0,003	mg/L	0,0004	0,003	mg/L	14,13%
Zn 213,857	301,3	0,004	mg/L	0,0001	0,004	mg/L	1,64%
Pr 390,844	33371,3	0,376	mg/L	0,0054	0,376	mg/L	1,44%
Pr 414,311	75128,7	0,394	mg/L	0,0031	0,394	mg/L	0,79%
Nd 406,109	10636,9	2,490	mg/L	0,0410	2,490	mg/L	1,65%
Nd 401,225	13214,3	2,504	mg/L	0,0551	2,504	mg/L	2,20%
Tb 350,917	2820,3	0,023	mg/L	0,0004	0,023	mg/L	1,83%
Dy 353,170	43826,3	0,139	mg/L	0,0018	0,139	mg/L	1,29%
Dy 394,468	13796,7	0,136	mg/L	0,0016	0,136	mg/L	1,19%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 32

Autosampler Location: 60

Sample ID: TAD3

Date Collected: 13.2.2020 16.07.10

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.22

Method: NdFeB - Joni N

Page 36

Date: 13.2.2020 16.43.24

Logged In Analyst (Original) : Labra  
 Initial Sample Wt:  
 Dilution:  
 Wash Time (before sample):

Initial Sample Vol:  
 Sample Prep Vol:

-----  
**Mean Data: TAD3**

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	3853,4	0,115 mg/L	0,0023	0,115 mg/L	0,0023	2,00%	
B 249,772	9156,8	0,135 mg/L	0,0013	0,135 mg/L	0,0013	0,94%	
Fe 238,204	84752,9	6,511 mg/L	0,0408	6,511 mg/L	0,0408	0,63%	
Fe 239,562	60940,4	6,720 mg/L	0,0317	6,720 mg/L	0,0317	0,47%	
Ni 231,604	7171,4	0,256 mg/L	0,0017	0,256 mg/L	0,0017	0,66%	
Ni 221,648	4234,3	0,258 mg/L	0,0014	0,258 mg/L	0,0014	0,56%	
Zn 206,200	181,0	0,006 mg/L	0,0003	0,006 mg/L	0,0003	5,49%	
Zn 213,857	537,2	0,007 mg/L	0,0002	0,007 mg/L	0,0002	2,96%	
Pr 390,844	32928,0	0,371 mg/L	0,0092	0,371 mg/L	0,0092	2,48%	
Pr 414,311	74360,5	0,390 mg/L	0,0085	0,390 mg/L	0,0085	2,19%	
Nd 406,109	10656,3	2,495 mg/L	0,0066	2,495 mg/L	0,0066	0,27%	
Nd 401,225	13285,8	2,518 mg/L	0,0349	2,518 mg/L	0,0349	1,39%	
Tb 350,917	2779,2	0,023 mg/L	0,0003	0,023 mg/L	0,0003	1,38%	
Dy 353,170	44364,7	0,141 mg/L	0,0028	0,141 mg/L	0,0028	1,96%	
Dy 394,468	14029,7	0,139 mg/L	0,0044	0,139 mg/L	0,0044	3,16%	

=====  
**Method Loaded**

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 33

Autosampler Location: 61

Sample ID: TAD1 V

Date Collected: 13.2.2020 16.09.15

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.23

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----**Mean Data: TAD1 V**

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	32716,0	0,945 mg/L	0,0227	0,945 mg/L	0,0227	2,40%	
B 249,772	79206,2	1,143 mg/L	0,0312	1,143 mg/L	0,0312	2,73%	
Fe 238,204	861471,4	66,18 mg/L	1,555	66,18 mg/L	1,555	2,35%	
Fe 239,562	617246,1	68,05 mg/L	1,594	68,05 mg/L	1,594	2,34%	
Ni 231,604	61935,9	2,240 mg/L	0,0470	2,240 mg/L	0,0470	2,10%	
Ni 221,648	38698,5	2,362 mg/L	0,0182	2,362 mg/L	0,0182	0,77%	
Zn 206,200	892,4	0,024 mg/L	0,0003	0,024 mg/L	0,0003	1,08%	
Zn 213,857	3158,0	0,043 mg/L	0,0002	0,043 mg/L	0,0002	0,58%	
Pr 390,844	330449,3	3,788 mg/L	0,0748	3,788 mg/L	0,0748	1,98%	
Pr 414,311	728468,7	3,848 mg/L	0,0735	3,848 mg/L	0,0735	1,91%	
Nd 406,109	108637,9	25,58 mg/L	0,555	25,58 mg/L	0,555	2,17%	
Nd 401,225	136024,6	25,85 mg/L	0,512	25,85 mg/L	0,512	1,98%	
Tb 350,917	27792,4	0,236 mg/L	0,0037	0,236 mg/L	0,0037	1,56%	
Dy 353,170	442365,9	1,409 mg/L	0,0267	1,409 mg/L	0,0267	1,90%	
Dy 394,468	137935,6	1,410 mg/L	0,0259	1,410 mg/L	0,0259	1,83%	

=====  
**Method Loaded**

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 34

Autosampler Location: 62

Sample ID: TAD2 V

Date Collected: 13.2.2020 16.11.25

Method: NdFeB - Joni N

Page 37

Date: 13.2.2020 16.43.24

Analyst:  
 Logged In Analyst (Original) : Labra  
 Initial Sample Wt:  
 Dilution:  
 Wash Time (before sample):

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.24  
 Initial Sample Vol:  
 Sample Prep Vol:

-----  
 Mean Data: TAD2 V

Analyte	Mean Corrected		Calib.	Std.Dev.	Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units			Conc. Units	Std.Dev.	
B 249,677	32744,6	0,946 mg/L	0,0108	0,946 mg/L	0,0108	1,14%	
B 249,772	78914,9	1,139 mg/L	0,0126	1,139 mg/L	0,0126	1,11%	
Fe 238,204	852289,2	65,47 mg/L	0,892	65,47 mg/L	0,892	1,36%	
Fe 239,562	610557,5	67,31 mg/L	0,892	67,31 mg/L	0,892	1,33%	
Ni 231,604	70502,0	2,550 mg/L	0,0198	2,550 mg/L	0,0198	0,78%	
Ni 221,648	44166,0	2,696 mg/L	0,0223	2,696 mg/L	0,0223	0,83%	
Zn 206,200	399,2	0,012 mg/L	0,0004	0,012 mg/L	0,0004	3,69%	
Zn 213,857	2355,0	0,032 mg/L	0,0003	0,032 mg/L	0,0003	1,07%	
Pr 390,844	335193,5	3,842 mg/L	0,0270	3,842 mg/L	0,0270	0,70%	
Pr 414,311	735337,8	3,884 mg/L	0,0270	3,884 mg/L	0,0270	0,70%	
Nd 406,109	106787,8	25,15 mg/L	0,308	25,15 mg/L	0,308	1,23%	
Nd 401,225	133774,4	25,42 mg/L	0,288	25,42 mg/L	0,288	1,13%	
Tb 350,917	27641,7	0,235 mg/L	0,0022	0,235 mg/L	0,0022	0,94%	
Dy 353,170	433860,2	1,381 mg/L	0,0117	1,381 mg/L	0,0117	0,85%	
Dy 394,468	135180,6	1,382 mg/L	0,0101	1,382 mg/L	0,0101	0,73%	

## =====

Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

=====

Sequence No.: 35

Autosampler Location: 63

Sample ID: TAD3 V

Date Collected: 13.2.2020 16.13.34

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.24

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

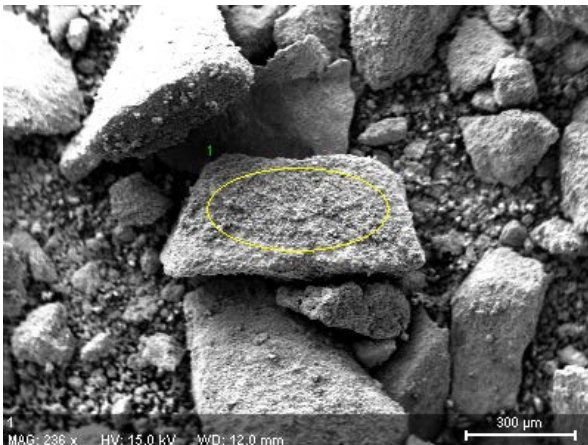
Wash Time (before sample):

-----  
 Mean Data: TAD3 V

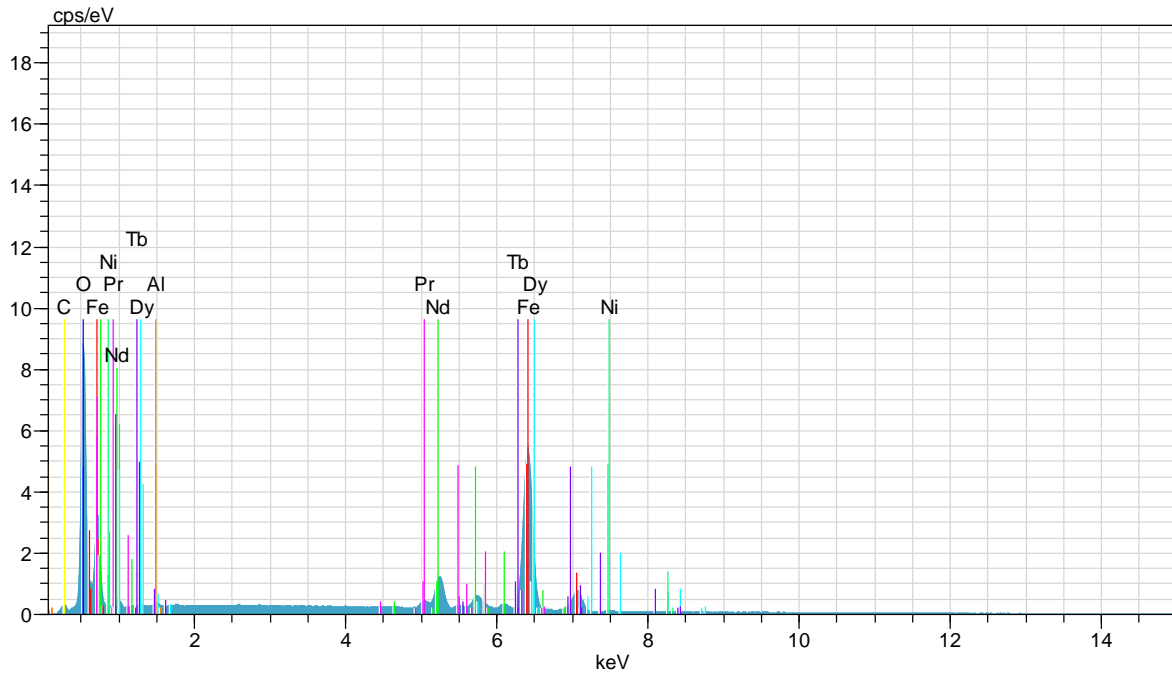
Analyte	Mean Corrected		Calib.	Std.Dev.	Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units			Conc. Units	Std.Dev.	
B 249,677	33887,6	0,979 mg/L	0,0112	0,979 mg/L	0,0112	1,14%	
B 249,772	82202,7	1,186 mg/L	0,0145	1,186 mg/L	0,0145	1,22%	
Fe 238,204	863732,2	66,35 mg/L	0,492	66,35 mg/L	0,492	0,74%	
Fe 239,562	619438,3	68,29 mg/L	0,429	68,29 mg/L	0,429	0,63%	
Ni 231,604	73120,3	2,645 mg/L	0,0378	2,645 mg/L	0,0378	1,43%	
Ni 221,648	44792,4	2,734 mg/L	0,0183	2,734 mg/L	0,0183	0,67%	
Zn 206,200	321,4	0,009 mg/L	0,0003	0,009 mg/L	0,0003	3,42%	
Zn 213,857	2195,3	0,030 mg/L	0,0003	0,030 mg/L	0,0003	1,16%	
Pr 390,844	337367,9	3,867 mg/L	0,0425	3,867 mg/L	0,0425	1,10%	
Pr 414,311	743923,9	3,929 mg/L	0,0465	3,929 mg/L	0,0465	1,18%	
Nd 406,109	108350,7	25,52 mg/L	0,179	25,52 mg/L	0,179	0,70%	
Nd 401,225	135522,5	25,76 mg/L	0,164	25,76 mg/L	0,164	0,64%	
Tb 350,917	28218,6	0,239 mg/L	0,0034	0,239 mg/L	0,0034	1,43%	
Dy 353,170	450476,4	1,434 mg/L	0,0175	1,434 mg/L	0,0175	1,22%	
Dy 394,468	140309,8	1,435 mg/L	0,0146	1,435 mg/L	0,0146	1,02%	

# Jyväskylän yliopisto

## Kemian laitos



1



1

Spectrum: 1

El	AN	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
Fe	26	K-series	69,80	64,13	56,15	2,1
Nd	60	L-series	17,47	16,05	5,44	1,3
Dy	66	L-series	5,05	4,64	1,40	1,6
Pr	59	L-series	3,53	3,24	1,13	0,7
C	6	K-series	0,36	0,33	1,35	0,1
Al	13	K-series	0,33	0,30	0,54	0,2
Ni	28	K-series	0,27	0,25	0,21	0,2
Tb	65	L-series	0,00	0,00	0,00	0,0
O	8	K-series	12,03	11,05	33,78	2,0
Total:			108,83	100,00	100,00	

Sample Id	Acquisition Time	Dataset File	Method File	B 249,677 (cps)	B 249,772 (cps)	Fe 238,204 (cps)	Fe 239,562 (cps)	Nd 406,109 (cps)	Nd 401,225 (cps)	Ni 231,604 (cps)	Ni 221,648 (cps)
1 blank	12.12.2019 9.47.16	Joni N	Joni magneetit	927,0	2374,8	26245,3	15378,3	-208,8	214,6	-232,2	23,1
2 std1	12.12.2019 9.49.23	Joni N	Joni magneetit	4351,1	7735,5	-24499,0	-14392,6	11065,0	11105,2	3246,9	1960,4
3 std2	12.12.2019 9.51.47	Joni N	Joni magneetit	38303,0	75765,6	-12191,7	-7306,7	101714,6	100510,7	32221,4	19596,3
4 std3	12.12.2019 9.53.38	Joni N	Joni magneetit	184476,4	368745,8	36221,4	20821,0	488410,0	481335,3	154210,5	93468,2
5 std4	12.12.2019 9.55.32	Joni N	Joni magneetit	368145,5	737041,1	97329,4	55685,1	960978,4	949752,5	305472,0	184707,7
6 std3	12.12.2019 9.57.24	Joni N	Joni magneetit	186928,1	374498,1	36662,6	21002,7	490322,8	481856,9	154603,8	93425,9
7 1. tad	12.12.2019 9.59.18	Joni N	Joni magneetit	4545,6	10862,7	42495,3	24198,3	208643,6	204237,1	6021,1	3603,6
8 2. tad	12.12.2019 10.01.11	Joni N	Joni magneetit	4069,2	10818,9	58159,7	33007,9	223075,3	218844,3	7198,5	4348,2
9 3. tad	12.12.2019 10.03.05	Joni N	Joni magneetit	3541,1	8877,8	45143,4	25840,1	209740,6	210092,5	6817,4	4055,1
10 1.1	12.12.2019 10.04.58	Joni N	Joni magneetit	9503,3	18395,7	-14038,2	-8397,2	581985,8	570300,6	2885,3	1374,8
11 1.2	12.12.2019 10.07.07	Joni N	Joni magneetit	7551,9	14134,8	-21590,0	-12744,9	590269,0	577605,3	3171,6	1897,5
12 1.3	12.12.2019 10.09.16	Joni N	Joni magneetit	3205,2	5392,8	-23360,5	-13759,6	289277,4	283133,0	2245,5	1365,9
13 1.4	12.12.2019 10.11.40	Joni N	Joni magneetit	4579,1	8606,9	-13308,3	-7970,0	323986,9	316852,5	3283,2	1988,3
14 1.5	12.12.2019 10.13.50	Joni N	Joni magneetit	10323,0	19884,0	-19242,6	-11519,7	769978,5	754224,1	4059,1	2390,9
15 1.6	12.12.2019 10.16.00	Joni N	Joni magneetit	4386,1	7763,5	-22880,7	-13496,2	324220,9	316662,4	2131,8	1236,3
16 1.7	12.12.2019 10.18.10	Joni N	Joni magneetit	10786,6	20977,9	-14680,7	-8802,6	754280,4	737008,3	4480,8	2634,8
17 2.1	12.12.2019 10.20.20	Joni N	Joni magneetit	2747,5	6348,7	19950,6	11246,2	313641,2	305857,8	2398,5	1401,1
18 2.2	12.12.2019 10.22.31	Joni N	Joni magneetit	2371,8	4332,2	-8536,5	-5244,8	261633,4	255132,8	2665,6	1586,2
19 2.3	12.12.2019 10.24.42	Joni N	Joni magneetit	5870,2	10751,1	-22315,1	-13233,8	409496,5	400181,5	3402,5	2021,6
20 2.4	12.12.2019 10.26.52	Joni N	Joni magneetit	3004,8	4900,3	-24334,8	-14309,7	275124,9	267602,1	2611,0	1577,1
21 2.5	12.12.2019 10.29.15	Joni N	Joni magneetit	2614,0	5596,0	7970,5	4311,7	293090,7	285279,2	2627,0	1545,4
22 2.6	12.12.2019 10.31.25	Joni N	Joni magneetit	7656,0	14517,9	-19327,5	-11476,1	565717,8	553628,8	4053,0	2419,7
23 2.7	12.12.2019 10.33.33	Joni N	Joni magneetit	7661,8	14581,9	-19423,3	-11531,7	624453,0	610047,2	3927,2	2338,5

	Sample Id	Acquisition Time	Dataset File	Method File	B 249,677	B 249,772	Fe 238,204	Fe 239,562	Nd 406,109	Nd 401,225	Ni 231,604	Ni 221,648
1	blank	12.12.2019 9.47.16	Joni N	Joni magneetit	1,7%	2,1%	0,2%	0,6%	52,3%	30,1%	8,8%	78,3%
2	std1	12.12.2019 9.49.23	Joni N	Joni magneetit	0,1%	0,8%	0,1%	0,1%	1,7%	0,6%	1,4%	1,0%
3	std2	12.12.2019 9.51.47	Joni N	Joni magneetit	3,0%	3,3%	1,2%	1,1%	2,8%	3,0%	2,9%	2,5%
4	std3	12.12.2019 9.53.38	Joni N	Joni magneetit	2,8%	2,9%	3,9%	5,3%	2,5%	2,8%	2,9%	2,9%
5	std4	12.12.2019 9.55.32	Joni N	Joni magneetit	0,3%	0,3%	2,0%	2,1%	0,2%	0,3%	0,3%	0,2%
6	std3	12.12.2019 9.57.24	Joni N	Joni magneetit	2,2%	2,3%	2,5%	3,0%	1,8%	2,0%	2,3%	2,6%
7	1. tad	12.12.2019 9.59.18	Joni N	Joni magneetit	0,8%	1,6%	1,4%	1,3%	2,0%	2,2%	0,7%	2,6%
8	2. tad	12.12.2019 10.01.11	Joni N	Joni magneetit	1,2%	2,8%	0,8%	1,3%	1,6%	1,6%	1,8%	2,5%
9	3. tad	12.12.2019 10.03.05	Joni N	Joni magneetit	3,1%	4,0%	2,0%	1,4%	1,2%	1,3%	2,0%	0,8%
10	1.1	12.12.2019 10.04.58	Joni N	Joni magneetit	1,1%	0,7%	16,4%	16,1%	1,7%	1,8%	0,9%	1,6%
11	1.2	12.12.2019 10.07.07	Joni N	Joni magneetit	1,0%	0,4%	2,7%	2,6%	0,3%	0,3%	0,9%	1,5%
12	1.3	12.12.2019 10.09.16	Joni N	Joni magneetit	1,1%	0,2%	0,1%	0,1%	1,3%	1,4%	2,5%	1,0%
13	1.4	12.12.2019 10.11.40	Joni N	Joni magneetit	0,9%	0,5%	4,2%	4,3%	0,9%	0,8%	0,6%	1,5%
14	1.5	12.12.2019 10.13.50	Joni N	Joni magneetit	0,9%	0,8%	8,0%	7,6%	2,3%	2,3%	1,0%	0,7%
15	1.6	12.12.2019 10.16.00	Joni N	Joni magneetit	0,6%	0,6%	0,1%	0,2%	0,6%	0,6%	1,1%	2,1%
16	1.7	12.12.2019 10.18.10	Joni N	Joni magneetit	1,0%	1,0%	6,8%	6,1%	1,1%	1,1%	0,3%	0,7%
17	2.1	12.12.2019 10.20.20	Joni N	Joni magneetit	0,1%	1,2%	1,1%	2,5%	1,3%	1,6%	0,7%	1,0%
18	2.2	12.12.2019 10.22.31	Joni N	Joni magneetit	1,3%	0,7%	2,4%	2,3%	1,7%	1,8%	0,3%	1,4%
19	2.3	12.12.2019 10.24.42	Joni N	Joni magneetit	0,7%	1,3%	2,1%	1,6%	1,4%	1,4%	1,1%	0,5%
20	2.4	12.12.2019 10.26.52	Joni N	Joni magneetit	1,3%	0,7%	0,5%	0,7%	0,4%	0,5%	0,4%	0,1%
21	2.5	12.12.2019 10.29.15	Joni N	Joni magneetit	1,3%	1,1%	2,1%	2,3%	1,1%	1,3%	2,0%	1,6%
22	2.6	12.12.2019 10.31.25	Joni N	Joni magneetit	0,4%	0,5%	1,5%	1,8%	0,5%	0,5%	1,1%	0,6%
23	2.7	12.12.2019 10.33.33	Joni N	Joni magneetit	0,6%	0,8%	2,2%	2,3%	0,6%	0,8%	0,4%	0,3%



Sample Id	Acquisition Time	Dataset File	Method File	B 249,677 (mg/L)	B 249,772 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Fe 239,562 (mg/L)	Nd 406,109 (mg/L)	Nd 401,225 (mg/L)	Ni 231,604 (mg/L)	Ni 221,648 (mg/L)
1	blank	12.12.2019 9.47.16	Joni N	Joni magneett	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	std1	12.12.2019 9.49.23	Joni N	Joni magneett	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
3	std2	12.12.2019 9.51.47	Joni N	Joni magneett	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
4	std3	12.12.2019 9.53.38	Joni N	Joni magneett	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
5	std4	12.12.2019 9.55.32	Joni N	Joni magneett	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
6	std3	12.12.2019 9.57.24	Joni N	Joni magneett	5,067	5,076	4,769	4,785	5,072	5,041	5,034
7	1. tad	12.12.2019 9.59.18	Joni N	Joni magneett	0,104	0,137	5,292	5,284	2,140	2,121	0,173
8	2. tad	12.12.2019 10.01.11	Joni N	Joni magneett	0,091	0,137	6,695	6,657	2,290	2,275	0,212
9	3. tad	12.12.2019 10.03.05	Joni N	Joni magneett	0,077	0,110	5,529	5,540	2,151	2,183	0,199
10	1.1	12.12.2019 10.04.58	Joni N	Joni magneett	0,239	0,239	0,227	0,202	6,026	5,978	0,070
11	1.2	12.12.2019 10.07.07	Joni N	Joni magneett	0,186	0,182	-0,450	-0,476	6,112	6,055	0,080
12	1.3	12.12.2019 10.09.16	Joni N	Joni magneett	0,068	0,063	-0,608	-0,634	2,979	2,952	0,049
13	1.4	12.12.2019 10.11.40	Joni N	Joni magneett	0,105	0,107	0,292	0,269	3,340	3,308	0,083
14	1.5	12.12.2019 10.13.50	Joni N	Joni magneett	0,261	0,260	-0,239	-0,285	7,983	7,916	0,109
15	1.6	12.12.2019 10.16.00	Joni N	Joni magneett	0,100	0,095	-0,565	-0,593	3,343	3,306	0,046
16	1.7	12.12.2019 10.18.10	Joni N	Joni magneett	0,274	0,275	0,169	0,139	7,820	7,735	0,122
17	2.1	12.12.2019 10.20.20	Joni N	Joni magneett	0,055	0,076	3,272	3,264	3,233	3,192	0,054
18	2.2	12.12.2019 10.22.31	Joni N	Joni magneett	0,045	0,048	0,720	0,693	2,691	2,657	0,063
19	2.3	12.12.2019 10.24.42	Joni N	Joni magneett	0,140	0,136	-0,515	-0,552	4,230	4,186	0,087
20	2.4	12.12.2019 10.26.52	Joni N	Joni magneett	0,062	0,056	-0,696	-0,720	2,832	2,789	0,061
21	2.5	12.12.2019 10.29.15	Joni N	Joni magneett	0,052	0,066	2,199	2,183	3,019	2,975	0,062
22	2.6	12.12.2019 10.31.25	Joni N	Joni magneett	0,189	0,187	-0,247	-0,278	5,857	5,803	0,108
23	2.7	12.12.2019 10.33.33	Joni N	Joni magneett	0,189	0,188	-0,256	-0,287	6,468	6,397	0,104

	Sample Id	Acquisition Time	Dataset File	Method File	B 249,677	B 249,772	Fe 238,204	Fe 239,562	Nd 406,109	Nd 401,225	Ni 231,604	Ni 221,648
1	blank	12.12.2019 9	Joni N	Joni magneetit								
2	std1	12.12.2019 9	Joni N	Joni magneetit								
3	std2	12.12.2019 9	Joni N	Joni magneetit								
4	std3	12.12.2019 9	Joni N	Joni magneetit								
5	std4	12.12.2019 9	Joni N	Joni magneetit								
6	std3	12.12.2019 9	Joni N	Joni magneetit	2,2%	2,3%	1,7%	2,1%	1,9%	2,0%	2,3%	2,6%
7	1. tad	12.12.2019 9	Joni N	Joni magneetit	1,0%	1,7%	1,0%	0,9%	2,1%	2,2%	0,8%	3,1%
8	2. tad	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	1,5%	3,0%	0,6%	1,0%	1,6%	1,6%	2,0%	2,8%
9	3. tad	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	3,9%	4,4%	1,5%	1,0%	1,3%	1,3%	2,3%	0,9%
10	1.1	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	1,2%	0,7%	90,9%	104,6%	1,7%	1,9%	1,2%	2,5%
11	1.2	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	1,1%	0,5%	11,5%	10,7%	0,3%	0,3%	1,2%	2,1%
12	1.3	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	1,4%	0,3%	0,2%	0,2%	1,3%	1,4%	3,8%	1,6%
13	1.4	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	1,1%	0,6%	17,2%	19,8%	0,9%	0,9%	0,8%	1,9%
14	1.5	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	0,9%	0,8%	57,3%	47,6%	2,4%	2,3%	1,2%	0,9%
15	1.6	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	0,7%	0,6%	0,4%	0,8%	0,7%	0,6%	1,7%	3,6%
16	1.7	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	1,0%	1,0%	52,8%	60,5%	1,1%	1,1%	0,4%	0,8%
17	2.1	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	0,1%	1,4%	0,6%	1,3%	1,3%	1,6%	1,1%	1,6%
18	2.2	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	1,8%	0,9%	2,5%	2,7%	1,7%	1,8%	0,4%	2,0%
19	2.3	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	0,8%	1,4%	8,1%	6,0%	1,4%	1,4%	1,4%	0,6%
20	2.4	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	1,8%	0,8%	1,7%	2,1%	0,4%	0,5%	0,6%	0,2%
21	2.5	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	1,8%	1,3%	0,7%	0,7%	1,1%	1,3%	2,8%	2,3%
22	2.6	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	0,5%	0,6%	10,4%	11,6%	0,5%	0,5%	1,4%	0,8%
23	2.7	12.12.2019 1	Joni N	Joni magneetit	0,6%	0,8%	14,8%	14,6%	0,6%	0,8%	0,5%	0,4%

	Sample Id	Acquisition Time	Dataset File	Method File	B 249,677 (mg/L)	B 249,772 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Fe 239,562 (mg/L)	Nd 406,109 (mg/L)	Nd 401,225 (mg/L)	Ni 231,604 (mg/L)	Ni 221,648 (mg/L)
1	blank	12.12.2019 9.47.16	Joni N	Joni magneetit								
2	std1	12.12.2019 9.49.23	Joni N	Joni magneetit								
3	std2	12.12.2019 9.51.47	Joni N	Joni magneetit								
4	std3	12.12.2019 9.53.38	Joni N	Joni magneetit								
5	std4	12.12.2019 9.55.32	Joni N	Joni magneetit								
6	std3	12.12.2019 9.57.24	Joni N	Joni magneetit	5,067	5,076	4,769	4,785	5,072	5,046	5,041	5,034
7	1. tad	12.12.2019 9.59.18	Joni N	Joni magneetit	0,104	0,137	5,292	5,284	2,140	2,121	0,173	0,168
8	2. tad	12.12.2019 10.01.11	Joni N	Joni magneetit	0,091	0,137	6,695	6,657	2,290	2,275	0,212	0,208
9	3. tad	12.12.2019 10.03.05	Joni N	Joni magneetit	0,077	0,110	5,529	5,540	2,151	2,183	0,199	0,193
10	1.1	12.12.2019 10.04.58	Joni N	Joni magneetit	0,239	0,239	0,227	0,202	6,026	5,978	0,070	0,047
11	1.2	12.12.2019 10.07.07	Joni N	Joni magneetit	0,186	0,182	-0,450	-0,476	6,112	6,055	0,080	0,075
12	1.3	12.12.2019 10.09.16	Joni N	Joni magneetit	0,068	0,063	-0,608	-0,634	2,979	2,952	0,049	0,046
13	1.4	12.12.2019 10.11.40	Joni N	Joni magneetit	0,105	0,107	0,292	0,269	3,340	3,308	0,083	0,080
14	1.5	12.12.2019 10.13.50	Joni N	Joni magneetit	0,261	0,260	-0,239	-0,285	7,983	7,916	0,109	0,102
15	1.6	12.12.2019 10.16.00	Joni N	Joni magneetit	0,100	0,095	-0,565	-0,593	3,343	3,306	0,046	0,039
16	1.7	12.12.2019 10.18.10	Joni N	Joni magneetit	0,274	0,275	0,169	0,139	7,820	7,735	0,122	0,115
17	2.1	12.12.2019 10.20.20	Joni N	Joni magneetit	0,055	0,076	3,272	3,264	3,233	3,192	0,054	0,048
18	2.2	12.12.2019 10.22.31	Joni N	Joni magneetit	0,045	0,048	0,720	0,693	2,691	2,657	0,063	0,058
19	2.3	12.12.2019 10.24.42	Joni N	Joni magneetit	0,140	0,136	-0,515	-0,552	4,230	4,186	0,087	0,082
20	2.4	12.12.2019 10.26.52	Joni N	Joni magneetit	0,062	0,056	-0,696	-0,720	2,832	2,789	0,061	0,058
21	2.5	12.12.2019 10.29.15	Joni N	Joni magneetit	0,052	0,066	2,199	2,183	3,019	2,975	0,062	0,056
22	2.6	12.12.2019 10.31.25	Joni N	Joni magneetit	0,189	0,187	-0,247	-0,278	5,857	5,803	0,108	0,104
23	2.7	12.12.2019 10.33.33	Joni N	Joni magneetit	0,189	0,188	-0,256	-0,287	6,468	6,397	0,104	0,099

	Sample Id	Acquisition Time	Dataset File	Method File	B 249,677	B 249,772	Fe 238,204	Fe 239,562	Nd 406,109	Nd 401,225	Ni 231,604	Ni 221,648
1	blank	12.12.2019 9.47.16	Joni N	Joni magneetit								
2	std1	12.12.2019 9.49.23	Joni N	Joni magneetit								
3	std2	12.12.2019 9.51.47	Joni N	Joni magneetit								
4	std3	12.12.2019 9.53.38	Joni N	Joni magneetit								
5	std4	12.12.2019 9.55.32	Joni N	Joni magneetit								
6	std3	12.12.2019 9.57.24	Joni N	Joni magneetit	2,2%	2,3%	1,7%	2,1%	1,9%	2,0%	2,3%	2,6%
7	1. tad	12.12.2019 9.59.18	Joni N	Joni magneetit	1,0%	1,7%	1,0%	0,9%	2,1%	2,2%	0,8%	3,1%
8	2. tad	12.12.2019 10.01.11	Joni N	Joni magneetit	1,5%	3,0%	0,6%	1,0%	1,6%	1,6%	2,0%	2,8%
9	3. tad	12.12.2019 10.03.05	Joni N	Joni magneetit	3,9%	4,4%	1,5%	1,0%	1,3%	1,3%	2,3%	0,9%
10	1.1	12.12.2019 10.04.58	Joni N	Joni magneetit	1,2%	0,7%	90,9%	104,6%	1,7%	1,9%	1,2%	2,5%
11	1.2	12.12.2019 10.07.07	Joni N	Joni magneetit	1,1%	0,5%	11,5%	10,7%	0,3%	0,3%	1,2%	2,1%
12	1.3	12.12.2019 10.09.16	Joni N	Joni magneetit	1,4%	0,3%	0,2%	0,2%	1,3%	1,4%	3,8%	1,6%
13	1.4	12.12.2019 10.11.40	Joni N	Joni magneetit	1,1%	0,6%	17,2%	19,8%	0,9%	0,9%	0,8%	1,9%
14	1.5	12.12.2019 10.13.50	Joni N	Joni magneetit	0,9%	0,8%	57,3%	47,6%	2,4%	2,3%	1,2%	0,9%
15	1.6	12.12.2019 10.16.00	Joni N	Joni magneetit	0,7%	0,6%	0,4%	0,8%	0,7%	0,6%	1,7%	3,6%
16	1.7	12.12.2019 10.18.10	Joni N	Joni magneetit	1,0%	1,0%	52,8%	60,5%	1,1%	1,1%	0,4%	0,8%
17	2.1	12.12.2019 10.20.20	Joni N	Joni magneetit	0,1%	1,4%	0,6%	1,3%	1,3%	1,6%	1,1%	1,6%
18	2.2	12.12.2019 10.22.31	Joni N	Joni magneetit	1,8%	0,9%	2,5%	2,7%	1,7%	1,8%	0,4%	2,0%
19	2.3	12.12.2019 10.24.42	Joni N	Joni magneetit	0,8%	1,4%	8,1%	6,0%	1,4%	1,4%	1,4%	0,6%
20	2.4	12.12.2019 10.26.52	Joni N	Joni magneetit	1,8%	0,8%	1,7%	2,1%	0,4%	0,5%	0,6%	0,2%
21	2.5	12.12.2019 10.29.15	Joni N	Joni magneetit	1,8%	1,3%	0,7%	0,7%	1,1%	1,3%	2,8%	2,3%
22	2.6	12.12.2019 10.31.25	Joni N	Joni magneetit	0,5%	0,6%	10,4%	11,6%	0,5%	0,5%	1,4%	0,8%
23	2.7	12.12.2019 10.33.33	Joni N	Joni magneetit	0,6%	0,8%	14,8%	14,6%	0,6%	0,8%	0,5%	0,4%

=====  
Reprocessing Begun

Logged In Analyst: Labra

Technique: ICP Continuous

Results Data Set (original): Joni NdFeB 2

Results Library (original): C:\Users\Public\PerkinElmer Syngistix\ICP\Data\Results\Results.mdb

Results Data Set (reprocessed):

Results Library (reprocessed):  
=====

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 1

Autosampler Location: 9

Sample ID: Nolla

Date Collected: 13.2.2020 14.59.37

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.35

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

## Mean Data: Nolla

Analyte	Mean Corrected		Std.Dev.	RSD	Conc.	Calib Units
	Intensity					
B 249,677	650,0		18,21	2,80%	[0,00]	mg/L
B 249,772	640,2		28,57	4,46%	[0,00]	mg/L
Fe 238,204	264,7		19,57	7,39%	[0,00]	mg/L
Fe 239,562	166,7		18,23	10,94%	[0,00]	mg/L
Ni 231,604	-189,4		1,97	1,04%	[0,00]	mg/L
Ni 221,648	71,5		14,49	20,27%	[0,00]	mg/L
Zn 206,200	112,5		6,17	5,49%	[0,00]	mg/L
Zn 213,857	2467,1		30,13	1,22%	[0,00]	mg/L
Pr 390,844	1394,6		134,78	9,66%	[0,00]	mg/L
Pr 414,311	-1218,1		28,43	2,33%	[0,00]	mg/L
Nd 406,109	-49,0		22,59	46,12%	[0,00]	mg/L
Nd 401,225	40,7		12,69	31,21%	[0,00]	mg/L
Tb 350,917	258,2		49,37	19,12%	[0,00]	mg/L
Tb 384,873	27,1		98,31	363,11%	[0,00]	mg/L
Dy 353,170	-142,7		64,88	45,47%	[0,00]	mg/L
Dy 394,468	-2,8		123,43	>999.9%	[0,00]	mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 2

Autosampler Location: 10

Sample ID: Std1

Date Collected: 13.2.2020 15.01.56

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.36

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

## Mean Data: Std1

Analyte	Mean Corrected		Std.Dev.	RSD	Conc.	Calib Units
	Intensity					
B 249,677	3923,5		28,23	0,72%	[0,1]	mg/L
B 249,772	7792,3		38,18	0,49%	[0,1]	mg/L
Fe 238,204	1120,2		6,76	0,60%	[0,1]	mg/L
Fe 239,562	777,1		22,25	2,86%	[0,1]	mg/L

Method: NdFeB - Joni N

Page 2

Date: 13.2.2020 16.43.24

Ni 231,604	2807,1	17,71	0,63%	[0,1] mg/L
Ni 221,648	1674,3	12,49	0,75%	[0,1] mg/L
Zn 206,200	3741,3	18,17	0,49%	[0,1] mg/L
Zn 213,857	7079,4	26,21	0,37%	[0,1] mg/L
Pr 390,844	9126,6	34,74	0,38%	[0,1] mg/L
Pr 414,311	19932,6	335,09	1,68%	[0,1] mg/L
Nd 406,109	516,7	27,73	5,37%	[0,1] mg/L
Nd 401,225	547,9	21,26	3,88%	[0,1] mg/L
Tb 350,917	11960,4	78,64	0,66%	[0,1] mg/L
Tb 384,873	8347,9	61,28	0,73%	[0,1] mg/L
Dy 353,170	31934,4	379,76	1,19%	[0,1] mg/L
Dy 394,468	10152,0	104,21	1,03%	[0,1] mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

=====  
Sequence No.: 3

Autosampler Location: 11

Sample ID: Std2

Date Collected: 13.2.2020 15.04.18

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.36

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std2

Analyte	Mean Corrected			Calib
	Intensity	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	34501,9	308,60	0,89%	[1,0] mg/L
B 249,772	69029,1	481,13	0,70%	[1,0] mg/L
Fe 238,204	12736,7	230,46	1,81%	[1,0] mg/L
Fe 239,562	8908,0	161,50	1,81%	[1,0] mg/L
Ni 231,604	27539,1	162,37	0,59%	[1,0] mg/L
Ni 221,648	16231,9	195,28	1,20%	[1,0] mg/L
Zn 206,200	37707,4	437,60	1,16%	[1,0] mg/L
Zn 213,857	71925,8	456,55	0,63%	[1,0] mg/L
Pr 390,844	87372,9	563,56	0,65%	[1,0] mg/L
Pr 414,311	191134,9	5476,83	2,87%	[1,0] mg/L
Nd 406,109	4331,8	124,52	2,87%	[1,0] mg/L
Nd 401,225	5300,8	148,92	2,81%	[1,0] mg/L
Tb 350,917	116724,0	850,63	0,73%	[1,0] mg/L
Tb 384,873	79710,2	508,95	0,64%	[1,0] mg/L
Dy 353,170	314456,4	9655,76	3,07%	[1,0] mg/L
Dy 394,468	97434,9	778,58	0,80%	[1,0] mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

=====  
Sequence No.: 4

Autosampler Location: 12

Sample ID: Std3

Date Collected: 13.2.2020 15.06.11

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.37

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std3

Analyte	Mean Corrected			Calib
	Intensity	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	172482,8	1080,56	0,63%	[5,0] mg/L

Method: NdFeB - Joni N

Page 3

Date: 13.2.2020 16.43.24

B 249,772	345123,9	1586,34	0,46%	[5,0] mg/L
Fe 238,204	65974,7	267,10	0,40%	[5,0] mg/L
Fe 239,562	45801,3	49,61	0,11%	[5,0] mg/L
Ni 231,604	138747,0	918,35	0,66%	[5,0] mg/L
Ni 221,648	82173,2	402,91	0,49%	[5,0] mg/L
Zn 206,200	192854,9	1718,52	0,89%	[5,0] mg/L
Zn 213,857	368372,3	2908,45	0,79%	[5,0] mg/L
Pr 390,844	438126,6	2531,47	0,58%	[5,0] mg/L
Pr 414,311	944607,6	12556,08	1,33%	[5,0] mg/L
Nd 406,109	21353,5	107,65	0,50%	[5,0] mg/L
Nd 401,225	26478,6	150,41	0,57%	[5,0] mg/L
Tb 350,917	588585,7	3647,25	0,62%	[5,0] mg/L
Tb 384,873	400023,7	2336,90	0,58%	[5,0] mg/L
Dy 353,170	1568755,1	20642,51	1,32%	[5,0] mg/L
Dy 394,468	489845,5	2945,74	0,60%	[5,0] mg/L

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 5

Autosampler Location: 13

Sample ID: Std4

Date Collected: 13.2.2020 15.08.05

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.37

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: Std4

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	348208,2	8059,11	2,31%	[10,0]	mg/L
B 249,772	695957,1	14348,90	2,06%	[10,0]	mg/L
Fe 238,204	129761,1	1412,72	1,09%	[10,0]	mg/L
Fe 239,562	90480,8	1046,65	1,16%	[10,0]	mg/L
Ni 231,604	275950,9	5661,94	2,05%	[10,0]	mg/L
Ni 221,648	163657,6	3099,32	1,89%	[10,0]	mg/L
Zn 206,200	383035,9	8895,46	2,32%	[10,0]	mg/L
Zn 213,857	729986,3	14837,80	2,03%	[10,0]	mg/L
Pr 390,844	870436,0	18584,29	2,14%	[10,0]	mg/L
Pr 414,311	1892937,1	9156,79	0,48%	[10,0]	mg/L
Nd 406,109	42471,2	598,69	1,41%	[10,0]	mg/L
Nd 401,225	52575,2	477,51	0,91%	[10,0]	mg/L
Tb 350,917	1173609,4	23747,57	2,02%	[10,0]	mg/L
Tb 384,873	794103,3	17653,20	2,22%	[10,0]	mg/L
Dy 353,170	3140451,1	16194,55	0,52%	[10,0]	mg/L
Dy 394,468	973813,7	19854,38	2,04%	[10,0]	mg/L

## Calibration Summary

Analyte	Stds.	Equation	Intercept	Slope	Curvature	Corr. Coef.	Reslope
B 249,677	4	Lin, Calc Int	-145,4	34770	0,00000	0,999987	
B 249,772	4	Lin, Calc Int	-238,9	69510	0,00000	0,999990	
Fe 238,204	4	Lin, Calc Int	3,8	13020	0,00000	0,999957	
Fe 239,562	4	Lin, Calc Int	-15,5	9071	0,00000	0,999976	
Ni 231,604	4	Lin, Calc Int	94,0	27610	0,00000	0,999996	
Ni 221,648	4	Lin, Calc Int	15,3	16380	0,00000	0,999997	
Zn 206,200	4	Lin, Calc Int	-42,5	38360	0,00000	0,999992	
Zn 213,857	4	Lin, Calc Int	22,8	73120	0,00000	0,999987	
Pr 390,844	4	Lin, Calc Int	596,2	87090	0,00000	0,999995	
Pr 414,311	4	Lin, Calc Int	653,8	189200	0,00000	0,999999	
Nd 406,109	4	Lin, Calc Int	70,4	4244	0,00000	0,999996	
Nd 401,225	4	Lin, Calc Int	43,7	5260	0,00000	0,999994	
Tb 350,917	4	Lin, Calc Int	105,0	117400	0,00000	0,999999	

Method: NdFeB - Joni N

Page 4

Date: 13.2.2020 16.43.24

Tb 384,873	4	Lin, Calc Int	590,1	79460	0,00000	0,999993
Dy 353,170	4	Lin, Calc Int	119,2	314000	0,00000	1,000000
Dy 394,468	4	Lin, Calc Int	515,3	97430	0,00000	0,999996

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 6

Autosampler Location: 25

Sample ID: Multi-std 2

Date Collected: 13.2.2020 15.11.57

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.38

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: Multi-std 2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	2138,6	0,066	mg/L	0,0026	0,066	mg/L	0,0026 3,98%
B 249,772	3683,2	0,056	mg/L	0,0010	0,056	mg/L	0,0010 1,83%
Fe 238,204	4596,6	0,353	mg/L	0,0026	0,353	mg/L	0,0026 0,73%
Fe 239,562	72,1	0,010	mg/L	0,0004	0,010	mg/L	0,0004 3,90%
Ni 231,604	294,4	0,007	mg/L	0,0005	0,007	mg/L	0,0005 7,56%
Ni 221,648	-707,2	-0,044	mg/L	0,0011	-0,044	mg/L	0,0011 2,43%
Zn 206,200	510,6	0,014	mg/L	0,0002	0,014	mg/L	0,0002 1,12%
Zn 213,857	84,7	0,001	mg/L	0,0005	0,001	mg/L	0,0005 54,91%
Pr 390,844	724386,4	8,311	mg/L	0,0068	8,311	mg/L	0,0068 0,08%
Pr 414,311	1677508,2	8,865	mg/L	0,0101	8,865	mg/L	0,0101 0,11%
Nd 406,109	43126,9	10,15	mg/L	0,233	10,15	mg/L	0,233 2,29%
Nd 401,225	57842,8	10,99	mg/L	0,286	10,99	mg/L	0,286 2,60%
Tb 350,917	1163216,2	9,906	mg/L	0,0132	9,906	mg/L	0,0132 0,13%
Tb 384,873	287608,8	3,612	mg/L	0,1062	3,612	mg/L	0,1062 2,94%
Dy 353,170	3141502,3	10,01	mg/L	0,011	10,01	mg/L	0,011 0,11%
Dy 394,468	943538,3	9,679	mg/L	0,0114	9,679	mg/L	0,0114 0,12%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 7

Autosampler Location: 24

Sample ID: Multi-std 3

Date Collected: 13.2.2020 15.14.25

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.39

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: Multi-std 3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	999,9	0,033	mg/L	0,0023	0,033	mg/L	0,0023 7,08%
B 249,772	1951,7	0,032	mg/L	0,0004	0,032	mg/L	0,0004 1,21%
Fe 238,204	128817,0	9,896	mg/L	0,2642	9,896	mg/L	0,2642 2,67%
Fe 239,562	93078,6	10,26	mg/L	0,276	10,26	mg/L	0,276 2,69%
Ni 231,604	266087,7	9,633	mg/L	0,2234	9,633	mg/L	0,2234 2,32%
Ni 221,648	162786,2	9,939	mg/L	0,1578	9,939	mg/L	0,1578 1,59%
Zn 206,200	369626,7	9,638	mg/L	0,2395	9,638	mg/L	0,2395 2,49%
Zn 213,857	736484,5	10,07	mg/L	0,228	10,07	mg/L	0,228 2,26%
Pr 390,844	-1495,2	-0,024	mg/L	0,0015	-0,024	mg/L	0,0015 6,24%
Pr 414,311	-2542,0	-0,017	mg/L	0,0007	-0,017	mg/L	0,0007 3,89%



Method: NdFeB - Joni N

Page 5

Date: 13.2.2020 16.43.24

Nd 406,109	105,8	0,008 mg/L	0,0133	0,008 mg/L	0,0133	159,75%
Nd 401,225	-163,3	-0,039 mg/L	0,0053	-0,039 mg/L	0,0053	13,55%
Tb 350,917	-4595,9	-0,040 mg/L	0,0014	-0,040 mg/L	0,0014	3,54%
Tb 384,873	13426,6	0,162 mg/L	0,0032	0,162 mg/L	0,0032	1,98%
Dy 353,170	-12941,8	-0,042 mg/L	0,0005	-0,042 mg/L	0,0005	1,23%
Dy 394,468	-5678,9	-0,064 mg/L	0,0019	-0,064 mg/L	0,0019	3,07%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 8

Autosampler Location: 38

Sample ID: C1

Date Collected: 13.2.2020 15.16.54

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.39

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: C1

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	3136,5	0,094	mg/L	0,0008	0,094	mg/L	0,82%
B 249,772	6918,4	0,103	mg/L	0,0010	0,103	mg/L	1,00%
Fe 238,204	32534,4	2,499	mg/L	0,0191	2,499	mg/L	0,77%
Fe 239,562	23563,0	2,599	mg/L	0,0249	2,599	mg/L	0,96%
Ni 231,604	250,0	0,006	mg/L	0,0002	0,006	mg/L	3,63%
Ni 221,648	132,2	0,007	mg/L	0,0010	0,007	mg/L	14,37%
Zn 206,200	74,9	0,003	mg/L	0,0002	0,003	mg/L	7,08%
Zn 213,857	186,0	0,002	mg/L	0,0000	0,002	mg/L	1,70%
Pr 390,844	32307,1	0,364	mg/L	0,0101	0,364	mg/L	2,76%
Pr 414,311	68512,5	0,359	mg/L	0,0095	0,359	mg/L	2,65%
Nd 406,109	8668,4	2,026	mg/L	0,0149	2,026	mg/L	0,74%
Nd 401,225	10821,6	2,049	mg/L	0,0234	2,049	mg/L	1,14%
Tb 350,917	1596,7	0,013	mg/L	0,0000	0,013	mg/L	0,23%
Tb 384,873	-7705,2	-0,104	mg/L	0,0085	-0,104	mg/L	8,17%
Dy 353,170	15379,4	0,049	mg/L	0,0013	0,049	mg/L	2,75%
Dy 394,468	5013,5	0,046	mg/L	0,0014	0,046	mg/L	3,11%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 9

Autosampler Location: 39

Sample ID: C2

Date Collected: 13.2.2020 15.18.57

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.40

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: C2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	5731,2	0,169	mg/L	0,0035	0,169	mg/L	2,06%
B 249,772	13021,4	0,191	mg/L	0,0033	0,191	mg/L	1,71%
Fe 238,204	102915,3	7,906	mg/L	0,1656	7,906	mg/L	2,10%
Fe 239,562	73943,4	8,153	mg/L	0,1655	8,153	mg/L	2,03%
Ni 231,604	870,6	0,028	mg/L	0,0010	0,028	mg/L	3,47%
Ni 221,648	515,0	0,031	mg/L	0,0015	0,031	mg/L	4,95%
Zn 206,200	64,3	0,003	mg/L	0,0005	0,003	mg/L	16,19%

Method: NdFeB - Joni N

Page 6

Date: 13.2.2020 16.43.24

Zn 213,857	164,5	0,002 mg/L	0,0001	0,002 mg/L	0,0001	6,41%
Pr 390,844	64209,5	0,730 mg/L	0,0038	0,730 mg/L	0,0038	0,52%
Pr 414,311	139973,8	0,737 mg/L	0,0043	0,737 mg/L	0,0043	0,58%
Nd 406,109	19158,5	4,498 mg/L	0,1155	4,498 mg/L	0,1155	2,57%
Nd 401,225	24078,3	4,569 mg/L	0,0766	4,569 mg/L	0,0766	1,68%
Tb 350,917	2956,8	0,024 mg/L	0,0009	0,024 mg/L	0,0009	3,86%
Tb 384,873	-17752,8	-0,231 mg/L	0,0052	-0,231 mg/L	0,0052	2,25%
Dy 353,170	43477,7	0,138 mg/L	0,0013	0,138 mg/L	0,0013	0,96%
Dy 394,468	14150,8	0,140 mg/L	0,0007	0,140 mg/L	0,0007	0,52%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 10

Autosampler Location: 40

Sample ID: C3

Date Collected: 13.2.2020 15.21.02

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.40

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C3

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	7825,0	0,229 mg/L	0,0034	0,229 mg/L	0,0034	1,46%
B 249,772	15724,1	0,230 mg/L	0,0046	0,230 mg/L	0,0046	2,02%
Fe 238,204	7616,5	0,585 mg/L	0,0186	0,585 mg/L	0,0186	3,17%
Fe 239,562	5456,0	0,603 mg/L	0,0246	0,603 mg/L	0,0246	4,08%
Ni 231,604	5331,4	0,190 mg/L	0,0008	0,190 mg/L	0,0008	0,43%
Ni 221,648	3134,4	0,190 mg/L	0,0023	0,190 mg/L	0,0023	1,23%
Zn 206,200	-34,4	0,000 mg/L	0,0002	0,000 mg/L	0,0002	80,90%
Zn 213,857	69,1	0,001 mg/L	0,0002	0,001 mg/L	0,0002	34,16%
Pr 390,844	78182,5	0,891 mg/L	0,0172	0,891 mg/L	0,0172	1,93%
Pr 414,311	174500,4	0,919 mg/L	0,0135	0,919 mg/L	0,0135	1,47%
Nd 406,109	24580,9	5,776 mg/L	0,2329	5,776 mg/L	0,2329	4,03%
Nd 401,225	30723,2	5,833 mg/L	0,1971	5,833 mg/L	0,1971	3,38%
Tb 350,917	5998,5	0,050 mg/L	0,0015	0,050 mg/L	0,0015	2,92%
Tb 384,873	-20495,9	-0,265 mg/L	0,0074	-0,265 mg/L	0,0074	2,80%
Dy 353,170	99762,1	0,317 mg/L	0,0052	0,317 mg/L	0,0052	1,63%
Dy 394,468	31380,2	0,317 mg/L	0,0047	0,317 mg/L	0,0047	1,50%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 11

Autosampler Location: 41

Sample ID: C4

Date Collected: 13.2.2020 15.23.06

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.41

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C4

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	7978,3	0,234 mg/L	0,0008	0,234 mg/L	0,0008	0,34%
B 249,772	16219,8	0,237 mg/L	0,0008	0,237 mg/L	0,0008	0,32%
Fe 238,204	9861,1	0,757 mg/L	0,0119	0,757 mg/L	0,0119	1,57%
Fe 239,562	7083,4	0,783 mg/L	0,0224	0,783 mg/L	0,0224	2,86%

Method: NdFeB - Joni N

Page 7

Date: 13.2.2020 16.43.24

Ni 231,604	8325,3	0,298 mg/L	0,0020	0,298 mg/L	0,0020	0,66%
Ni 221,648	4868,9	0,296 mg/L	0,0031	0,296 mg/L	0,0031	1,03%
Zn 206,200	62,8	0,003 mg/L	0,0004	0,003 mg/L	0,0004	15,12%
Zn 213,857	258,9	0,003 mg/L	0,0002	0,003 mg/L	0,0002	7,44%
Pr 390,844	83107,9	0,947 mg/L	0,0019	0,947 mg/L	0,0019	0,20%
Pr 414,311	185110,3	0,975 mg/L	0,0005	0,975 mg/L	0,0005	0,05%
Nd 406,109	25712,1	6,043 mg/L	0,1019	6,043 mg/L	0,1019	1,69%
Nd 401,225	32169,0	6,108 mg/L	0,0982	6,108 mg/L	0,0982	1,61%
Tb 350,917	6784,2	0,057 mg/L	0,0004	0,057 mg/L	0,0004	0,73%
Tb 384,873	-21375,4	-0,276 mg/L	0,0049	-0,276 mg/L	0,0049	1,76%
Dy 353,170	103150,4	0,328 mg/L	0,0004	0,328 mg/L	0,0004	0,13%
Dy 394,468	32612,8	0,329 mg/L	0,0009	0,329 mg/L	0,0009	0,27%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 12

Autosampler Location: 42

Sample ID: C5

Date Collected: 13.2.2020 15.25.08

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.42

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C5

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	6883,6	0,202 mg/L	0,0057	0,202 mg/L	0,0057	2,81%	
B 249,772	14522,1	0,212 mg/L	0,0046	0,212 mg/L	0,0046	2,18%	
Fe 238,204	49044,7	3,767 mg/L	0,0487	3,767 mg/L	0,0487	1,29%	
Fe 239,562	35423,6	3,907 mg/L	0,0541	3,907 mg/L	0,0541	1,38%	
Ni 231,604	1214,1	0,041 mg/L	0,0005	0,041 mg/L	0,0005	1,25%	
Ni 221,648	711,1	0,042 mg/L	0,0003	0,042 mg/L	0,0003	0,76%	
Zn 206,200	-50,3	-0,000 mg/L	0,0002	-0,000 mg/L	0,0002	112,80%	
Zn 213,857	-40,0	-0,001 mg/L	0,0001	-0,001 mg/L	0,0001	15,29%	
Pr 390,844	66584,9	0,758 mg/L	0,0156	0,758 mg/L	0,0156	2,06%	
Pr 414,311	145450,4	0,766 mg/L	0,0157	0,766 mg/L	0,0157	2,05%	
Nd 406,109	20379,5	4,786 mg/L	0,0536	4,786 mg/L	0,0536	1,12%	
Nd 401,225	25653,4	4,869 mg/L	0,0530	4,869 mg/L	0,0530	1,09%	
Tb 350,917	3084,9	0,025 mg/L	0,0017	0,025 mg/L	0,0017	6,68%	
Tb 384,873	-18819,8	-0,244 mg/L	0,0082	-0,244 mg/L	0,0082	3,38%	
Dy 353,170	43805,3	0,139 mg/L	0,0034	0,139 mg/L	0,0034	2,42%	
Dy 394,468	14244,5	0,141 mg/L	0,0032	0,141 mg/L	0,0032	2,29%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 13

Autosampler Location: 43

Sample ID: C6

Date Collected: 13.2.2020 15.27.13

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.42

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C6

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	6697,0	0,197 mg/L	0,0048	0,197 mg/L	0,0048	2,44%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 8

Date: 13.2.2020 16.43.24

B 249,772	15128,9	0,221 mg/L	0,0046	0,221 mg/L	0,0046	2,10%
Fe 238,204	102775,1	7,895 mg/L	0,1108	7,895 mg/L	0,1108	1,40%
Fe 239,562	73785,6	8,136 mg/L	0,1166	8,136 mg/L	0,1166	1,43%
Ni 231,604	2923,1	0,102 mg/L	0,0006	0,102 mg/L	0,0006	0,61%
Ni 221,648	1729,6	0,105 mg/L	0,0009	0,105 mg/L	0,0009	0,87%
Zn 206,200	51,0	0,002 mg/L	0,0006	0,002 mg/L	0,0006	23,08%
Zn 213,857	220,2	0,003 mg/L	0,0002	0,003 mg/L	0,0002	8,09%
Pr 390,844	77278,6	0,881 mg/L	0,0168	0,881 mg/L	0,0168	1,90%
Pr 414,311	173590,9	0,914 mg/L	0,0177	0,914 mg/L	0,0177	1,94%
Nd 406,109	23868,2	5,608 mg/L	0,0707	5,608 mg/L	0,0707	1,26%
Nd 401,225	29674,9	5,633 mg/L	0,0710	5,633 mg/L	0,0710	1,26%
Tb 350,917	5861,4	0,049 mg/L	0,0019	0,049 mg/L	0,0019	3,86%
Tb 384,873	-20589,2	-0,267 mg/L	0,0106	-0,267 mg/L	0,0106	3,97%
Dy 353,170	98392,1	0,313 mg/L	0,0063	0,313 mg/L	0,0063	2,01%
Dy 394,468	30914,0	0,312 mg/L	0,0053	0,312 mg/L	0,0053	1,71%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 14

Autosampler Location: 44

Sample ID: C7

Date Collected: 13.2.2020 15.29.16

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.43

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C7

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	2174,7	0,067 mg/L	0,0009	0,067 mg/L	0,0009	1,40%	
B 249,772	4352,3	0,066 mg/L	0,0007	0,066 mg/L	0,0007	1,04%	
Fe 238,204	333,4	0,025 mg/L	0,0071	0,025 mg/L	0,0071	28,06%	
Fe 239,562	187,3	0,022 mg/L	0,0088	0,022 mg/L	0,0088	39,18%	
Ni 231,604	784,7	0,025 mg/L	0,0006	0,025 mg/L	0,0006	2,39%	
Ni 221,648	437,0	0,026 mg/L	0,0003	0,026 mg/L	0,0003	1,19%	
Zn 206,200	810,6	0,022 mg/L	0,0003	0,022 mg/L	0,0003	1,48%	
Zn 213,857	1546,6	0,021 mg/L	0,0003	0,021 mg/L	0,0003	1,58%	
Pr 390,844	22809,6	0,255 mg/L	0,0038	0,255 mg/L	0,0038	1,48%	
Pr 414,311	50099,8	0,261 mg/L	0,0051	0,261 mg/L	0,0051	1,96%	
Nd 406,109	6567,4	1,531 mg/L	0,0050	1,531 mg/L	0,0050	0,33%	
Nd 401,225	8178,4	1,547 mg/L	0,0156	1,547 mg/L	0,0156	1,01%	
Tb 350,917	18071,6	0,153 mg/L	0,0018	0,153 mg/L	0,0018	1,15%	
Tb 384,873	995,0	0,005 mg/L	0,0024	0,005 mg/L	0,0024	48,07%	
Dy 353,170	57533,9	0,183 mg/L	0,0033	0,183 mg/L	0,0033	1,79%	
Dy 394,468	19022,9	0,190 mg/L	0,0018	0,190 mg/L	0,0018	0,97%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 15

Autosampler Location: 45

Sample ID: C8

Date Collected: 13.2.2020 15.31.38

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.43

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C8

Method: NdFeB - Joni N

Page 9

Date: 13.2.2020 16.43.24

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	2952,8	0,089	mg/L	0,0006	0,089	mg/L	0,69%
B 249,772	6064,2	0,091	mg/L	0,0008	0,091	mg/L	0,89%
Fe 238,204	7051,2	0,541	mg/L	0,0079	0,541	mg/L	1,46%
Fe 239,562	5059,5	0,559	mg/L	0,0087	0,559	mg/L	1,56%
Ni 231,604	2390,3	0,083	mg/L	0,0010	0,083	mg/L	1,20%
Ni 221,648	1422,1	0,086	mg/L	0,0018	0,086	mg/L	2,10%
Zn 206,200	710,4	0,020	mg/L	0,0002	0,020	mg/L	0,82%
Zn 213,857	1390,5	0,019	mg/L	0,0006	0,019	mg/L	3,30%
Pr 390,844	39111,9	0,442	mg/L	0,0077	0,442	mg/L	1,75%
Pr 414,311	84973,2	0,446	mg/L	0,0071	0,446	mg/L	1,59%
Nd 406,109	11163,5	2,614	mg/L	0,0341	2,614	mg/L	1,30%
Nd 401,225	13884,6	2,631	mg/L	0,0299	2,631	mg/L	1,14%
Tb 350,917	1899,2	0,015	mg/L	0,0004	0,015	mg/L	2,67%
Tb 384,873	-9846,1	-0,131	mg/L	0,0032	-0,131	mg/L	2,45%
Dy 353,170	29270,0	0,093	mg/L	0,0016	0,093	mg/L	1,67%
Dy 394,468	9936,4	0,097	mg/L	0,0008	0,097	mg/L	0,84%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 16

Autosampler Location: 46

Sample ID: C9

Date Collected: 13.2.2020 15.33.47

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.44

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C9

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	7841,7	0,230	mg/L	0,0014	0,230	mg/L	0,62%
B 249,772	16235,0	0,237	mg/L	0,0014	0,237	mg/L	0,61%
Fe 238,204	23489,2	1,804	mg/L	0,0095	1,804	mg/L	0,53%
Fe 239,562	16936,8	1,869	mg/L	0,0193	1,869	mg/L	1,03%
Ni 231,604	2702,9	0,094	mg/L	0,0004	0,094	mg/L	0,41%
Ni 221,648	1601,7	0,097	mg/L	0,0001	0,097	mg/L	0,14%
Zn 206,200	2164,4	0,058	mg/L	0,0010	0,058	mg/L	1,75%
Zn 213,857	4102,4	0,056	mg/L	0,0007	0,056	mg/L	1,25%
Pr 390,844	75211,5	0,857	mg/L	0,0194	0,857	mg/L	2,27%
Pr 414,311	168792,7	0,889	mg/L	0,0179	0,889	mg/L	2,02%
Nd 406,109	24409,4	5,736	mg/L	0,0173	5,736	mg/L	0,30%
Nd 401,225	30561,5	5,802	mg/L	0,0337	5,802	mg/L	0,58%
Tb 350,917	6727,4	0,056	mg/L	0,0002	0,056	mg/L	0,35%
Tb 384,873	-19869,3	-0,257	mg/L	0,0127	-0,257	mg/L	4,94%
Dy 353,170	101386,9	0,323	mg/L	0,0070	0,323	mg/L	2,16%
Dy 394,468	31938,3	0,323	mg/L	0,0068	0,323	mg/L	2,10%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 17

Autosampler Location: 47

Sample ID: C10

Date Collected: 13.2.2020 15.35.56

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.45

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: C10

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	7242,5	0,212 mg/L	0,0044	0,212 mg/L	0,0044	2,09%	
B 249,772	14916,4	0,218 mg/L	0,0051	0,218 mg/L	0,0051	2,33%	
Fe 238,204	24641,7	1,893 mg/L	0,0394	1,893 mg/L	0,0394	2,08%	
Fe 239,562	17691,9	1,952 mg/L	0,0596	1,952 mg/L	0,0596	3,05%	
Ni 231,604	2343,9	0,081 mg/L	0,0007	0,081 mg/L	0,0007	0,87%	
Ni 221,648	1393,9	0,084 mg/L	0,0021	0,084 mg/L	0,0021	2,46%	
Zn 206,200	243,2	0,007 mg/L	0,0002	0,007 mg/L	0,0002	3,33%	
Zn 213,857	537,2	0,007 mg/L	0,0002	0,007 mg/L	0,0002	2,28%	
Pr 390,844	75283,2	0,858 mg/L	0,0148	0,858 mg/L	0,0148	1,72%	
Pr 414,311	170281,1	0,897 mg/L	0,0153	0,897 mg/L	0,0153	1,71%	
Nd 406,109	24162,5	5,677 mg/L	0,1350	5,677 mg/L	0,1350	2,38%	
Nd 401,225	30134,9	5,721 mg/L	0,0995	5,721 mg/L	0,0995	1,74%	
Tb 350,917	6319,3	0,053 mg/L	0,0014	0,053 mg/L	0,0014	2,66%	
Tb 384,873	-21048,7	-0,272 mg/L	0,0050	-0,272 mg/L	0,0050	1,83%	
Dy 353,170	99673,0	0,317 mg/L	0,0061	0,317 mg/L	0,0061	1,93%	
Dy 394,468	31371,0	0,317 mg/L	0,0061	0,317 mg/L	0,0061	1,94%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 18

Autosampler Location: 12

Sample ID: STD3

Date Collected: 13.2.2020 15.38.01

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.45

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

## Mean Data: STD3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	172869,4	4,976 mg/L	0,1411	4,976 mg/L	0,1411	2,84%	
B 249,772	345865,2	4,979 mg/L	0,1338	4,979 mg/L	0,1338	2,69%	
Fe 238,204	65344,4	5,020 mg/L	0,1125	5,020 mg/L	0,1125	2,24%	
Fe 239,562	45302,0	4,996 mg/L	0,1187	4,996 mg/L	0,1187	2,38%	
Ni 231,604	138820,7	5,024 mg/L	0,1321	5,024 mg/L	0,1321	2,63%	
Ni 221,648	82467,7	5,035 mg/L	0,1340	5,035 mg/L	0,1340	2,66%	
Zn 206,200	192641,9	5,023 mg/L	0,1355	5,023 mg/L	0,1355	2,70%	
Zn 213,857	368398,0	5,038 mg/L	0,1303	5,038 mg/L	0,1303	2,59%	
Pr 390,844	439257,8	5,037 mg/L	0,1080	5,037 mg/L	0,1080	2,14%	
Pr 414,311	954277,2	5,042 mg/L	0,0547	5,042 mg/L	0,0547	1,08%	
Nd 406,109	21262,8	4,994 mg/L	0,0677	4,994 mg/L	0,0677	1,36%	
Nd 401,225	26469,7	5,024 mg/L	0,1040	5,024 mg/L	0,1040	2,07%	
Tb 350,917	590381,0	5,027 mg/L	0,1154	5,027 mg/L	0,1154	2,30%	
Tb 384,873	400881,4	5,038 mg/L	0,1201	5,038 mg/L	0,1201	2,38%	
Dy 353,170	1588010,0	5,057 mg/L	0,0584	5,057 mg/L	0,0584	1,15%	
Dy 394,468	490941,7	5,033 mg/L	0,1136	5,033 mg/L	0,1136	2,26%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 19

Autosampler Location: 48

Sample ID: C11

Date Collected: 13.2.2020 15.39.55

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.46

Logged In Analyst (Original) : Labra

Method: NdFeB - Joni N

Page 11

Date: 13.2.2020 16.43.24

Initial Sample Wt:  
Dilution:  
Wash Time (before sample):

Initial Sample Vol:  
Sample Prep Vol:

-----  
Mean Data: C11

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	9000,5	0,263 mg/L	0,0047	0,263 mg/L	0,0047	1,78%	
B 249,772	18218,0	0,266 mg/L	0,0041	0,266 mg/L	0,0041	1,55%	
Fe 238,204	16210,7	1,245 mg/L	0,0155	1,245 mg/L	0,0155	1,25%	
Fe 239,562	11519,5	1,272 mg/L	0,0193	1,272 mg/L	0,0193	1,51%	
Ni 231,604	2984,9	0,105 mg/L	0,0010	0,105 mg/L	0,0010	0,97%	
Ni 221,648	1782,8	0,108 mg/L	0,0016	0,108 mg/L	0,0016	1,48%	
Zn 206,200	-3,5	0,001 mg/L	0,0004	0,001 mg/L	0,0004	37,42%	
Zn 213,857	56,0	0,000 mg/L	0,0001	0,000 mg/L	0,0001	25,80%	
Pr 390,844	76846,1	0,876 mg/L	0,0135	0,876 mg/L	0,0135	1,54%	
Pr 414,311	173816,8	0,915 mg/L	0,0118	0,915 mg/L	0,0118	1,29%	
Nd 406,109	24981,3	5,870 mg/L	0,0428	5,870 mg/L	0,0428	0,73%	
Nd 401,225	31137,9	5,912 mg/L	0,0597	5,912 mg/L	0,0597	1,01%	
Tb 350,917	7365,5	0,062 mg/L	0,0006	0,062 mg/L	0,0006	1,03%	
Tb 384,873	-21103,0	-0,273 mg/L	0,0080	-0,273 mg/L	0,0080	2,94%	
Dy 353,170	100600,9	0,320 mg/L	0,0042	0,320 mg/L	0,0042	1,32%	
Dy 394,468	31553,0	0,319 mg/L	0,0034	0,319 mg/L	0,0034	1,07%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 20

Autosampler Location: 49

Sample ID: S1

Date Collected: 13.2.2020 15.42.01

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.46

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

## Mean Data: S1

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	6910,0	0,203 mg/L	0,0008	0,203 mg/L	0,0008	0,38%	
B 249,772	14181,1	0,207 mg/L	0,0023	0,207 mg/L	0,0023	1,10%	
Fe 238,204	7265,5	0,558 mg/L	0,0347	0,558 mg/L	0,0347	6,22%	
Fe 239,562	5179,1	0,573 mg/L	0,0372	0,573 mg/L	0,0372	6,49%	
Ni 231,604	1673,0	0,057 mg/L	0,0016	0,057 mg/L	0,0016	2,87%	
Ni 221,648	1009,9	0,061 mg/L	0,0006	0,061 mg/L	0,0006	0,91%	
Zn 206,200	-51,0	-0,000 mg/L	0,0004	-0,000 mg/L	0,0004	191,98%	
Zn 213,857	-40,7	-0,001 mg/L	0,0002	-0,001 mg/L	0,0002	24,43%	
Pr 390,844	73401,3	0,836 mg/L	0,0153	0,836 mg/L	0,0153	1,83%	
Pr 414,311	162178,4	0,854 mg/L	0,0160	0,854 mg/L	0,0160	1,87%	
Nd 406,109	22134,5	5,199 mg/L	0,1006	5,199 mg/L	0,1006	1,93%	
Nd 401,225	27580,6	5,235 mg/L	0,0998	5,235 mg/L	0,0998	1,91%	
Tb 350,917	4276,5	0,036 mg/L	0,0017	0,036 mg/L	0,0017	4,87%	
Tb 384,873	-20769,9	-0,269 mg/L	0,0062	-0,269 mg/L	0,0062	2,31%	
Dy 353,170	68672,2	0,218 mg/L	0,0044	0,218 mg/L	0,0044	2,03%	
Dy 394,468	21910,2	0,220 mg/L	0,0034	0,220 mg/L	0,0034	1,56%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 21

Autosampler Location: 50

Method: NdFeB - Joni N

Page 12

Date: 13.2.2020 16.43.24

Sample ID: S2

Date Collected: 13.2.2020 15.44.07

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.47

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: S2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	7671,5	0,225 mg/L	0,0053	0,225 mg/L	0,0053	2,36%	
B 249,772	15519,2	0,227 mg/L	0,0042	0,227 mg/L	0,0042	1,87%	
Fe 238,204	16869,5	1,296 mg/L	0,0379	1,296 mg/L	0,0379	2,93%	
Fe 239,562	12128,5	1,339 mg/L	0,0354	1,339 mg/L	0,0354	2,64%	
Ni 231,604	4040,7	0,143 mg/L	0,0012	0,143 mg/L	0,0012	0,85%	
Ni 221,648	2376,8	0,144 mg/L	0,0014	0,144 mg/L	0,0014	1,00%	
Zn 206,200	43,2	0,002 mg/L	0,0009	0,002 mg/L	0,0009	38,42%	
Zn 213,857	187,5	0,002 mg/L	0,0001	0,002 mg/L	0,0001	3,57%	
Pr 390,844	74751,4	0,852 mg/L	0,0151	0,852 mg/L	0,0151	1,78%	
Pr 414,311	167552,4	0,882 mg/L	0,0166	0,882 mg/L	0,0166	1,88%	
Nd 406,109	24220,2	5,691 mg/L	0,1837	5,691 mg/L	0,1837	3,23%	
Nd 401,225	30487,2	5,788 mg/L	0,1368	5,788 mg/L	0,1368	2,36%	
Tb 350,917	6162,1	0,052 mg/L	0,0017	0,052 mg/L	0,0017	3,34%	
Tb 384,873	-20686,1	-0,268 mg/L	0,0111	-0,268 mg/L	0,0111	4,16%	
Dy 353,170	101609,0	0,323 mg/L	0,0064	0,323 mg/L	0,0064	1,99%	
Dy 394,468	31987,3	0,323 mg/L	0,0059	0,323 mg/L	0,0059	1,82%	

=====

Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

=====

Sequence No.: 22

Autosampler Location: 51

Sample ID: S3

Date Collected: 13.2.2020 15.46.12

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.48

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: S3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	6635,8	0,195 mg/L	0,0023	0,195 mg/L	0,0023	1,17%	
B 249,772	14092,6	0,206 mg/L	0,0042	0,206 mg/L	0,0042	2,03%	
Fe 238,204	48087,1	3,694 mg/L	0,0592	3,694 mg/L	0,0592	1,60%	
Fe 239,562	34729,0	3,830 mg/L	0,0658	3,830 mg/L	0,0658	1,72%	
Ni 231,604	1623,3	0,055 mg/L	0,0012	0,055 mg/L	0,0012	2,10%	
Ni 221,648	951,6	0,057 mg/L	0,0006	0,057 mg/L	0,0006	1,12%	
Zn 206,200	-63,1	-0,001 mg/L	0,0000	-0,001 mg/L	0,0000	3,11%	
Zn 213,857	-69,0	-0,001 mg/L	0,0001	-0,001 mg/L	0,0001	10,04%	
Pr 390,844	71808,2	0,818 mg/L	0,0108	0,818 mg/L	0,0108	1,31%	
Pr 414,311	158348,0	0,834 mg/L	0,0117	0,834 mg/L	0,0117	1,41%	
Nd 406,109	22419,5	5,267 mg/L	0,0564	5,267 mg/L	0,0564	1,07%	
Nd 401,225	27997,5	5,315 mg/L	0,0928	5,315 mg/L	0,0928	1,75%	
Tb 350,917	3979,1	0,033 mg/L	0,0005	0,033 mg/L	0,0005	1,57%	
Tb 384,873	-21402,9	-0,277 mg/L	0,0111	-0,277 mg/L	0,0111	3,99%	
Dy 353,170	53399,5	0,170 mg/L	0,0028	0,170 mg/L	0,0028	1,67%	
Dy 394,468	17243,3	0,172 mg/L	0,0028	0,172 mg/L	0,0028	1,63%	

=====

Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit



```

=====
Sequence No.: 23                               Autosampler Location: 52
Sample ID: S4                                   Date Collected: 13.2.2020 15.48.16
Analyst:                                       Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.48
Logged In Analyst (Original) : Labra
Initial Sample Wt:                             Initial Sample Vol:
Dilution:                                    Sample Prep Vol:
Wash Time (before sample):
=====

```

## Mean Data: S4

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	4694,4	0,139 mg/L	0,0030	0,139 mg/L	0,0030	2,15%	
B 249,772	9487,7	0,140 mg/L	0,0016	0,140 mg/L	0,0016	1,15%	
Fe 238,204	2443,7	0,187 mg/L	0,0052	0,187 mg/L	0,0052	2,80%	
Fe 239,562	1720,0	0,191 mg/L	0,0045	0,191 mg/L	0,0045	2,38%	
Ni 231,604	2367,9	0,082 mg/L	0,0007	0,082 mg/L	0,0007	0,81%	
Ni 221,648	1375,8	0,083 mg/L	0,0002	0,083 mg/L	0,0002	0,27%	
Zn 206,200	12,8	0,001 mg/L	0,0005	0,001 mg/L	0,0005	32,27%	
Zn 213,857	71,8	0,001 mg/L	0,0002	0,001 mg/L	0,0002	33,03%	
Pr 390,844	64787,8	0,737 mg/L	0,0129	0,737 mg/L	0,0129	1,76%	
Pr 414,311	140393,2	0,739 mg/L	0,0107	0,739 mg/L	0,0107	1,45%	
Nd 406,109	19532,0	4,586 mg/L	0,0476	4,586 mg/L	0,0476	1,04%	
Nd 401,225	24942,5	4,734 mg/L	0,0085	4,734 mg/L	0,0085	0,18%	
Tb 350,917	2549,3	0,021 mg/L	0,0008	0,021 mg/L	0,0008	3,64%	
Tb 384,873	-17984,5	-0,234 mg/L	0,0020	-0,234 mg/L	0,0020	0,84%	
Dy 353,170	42117,0	0,134 mg/L	0,0021	0,134 mg/L	0,0021	1,54%	
Dy 394,468	13671,1	0,135 mg/L	0,0021	0,135 mg/L	0,0021	1,55%	

## Method Loaded

```

=====
Method Name: NdFeB - Joni N                    Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50
IEC File:                                       MSF File:
Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit
=====

```

```

=====
Sequence No.: 24                               Autosampler Location: 53
Sample ID: S5                                   Date Collected: 13.2.2020 15.50.39
Analyst:                                       Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.49
Logged In Analyst (Original) : Labra
Initial Sample Wt:                             Initial Sample Vol:
Dilution:                                    Sample Prep Vol:
Wash Time (before sample):
=====

```

## Mean Data: S5

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	7327,9	0,215 mg/L	0,0056	0,215 mg/L	0,0056	2,59%	
B 249,772	15068,2	0,220 mg/L	0,0056	0,220 mg/L	0,0056	2,55%	
Fe 238,204	28634,6	2,199 mg/L	0,0118	2,199 mg/L	0,0118	0,54%	
Fe 239,562	20641,2	2,277 mg/L	0,0121	2,277 mg/L	0,0121	0,53%	
Ni 231,604	1652,8	0,056 mg/L	0,0015	0,056 mg/L	0,0015	2,71%	
Ni 221,648	983,2	0,059 mg/L	0,0005	0,059 mg/L	0,0005	0,88%	
Zn 206,200	-69,3	-0,001 mg/L	0,0001	-0,001 mg/L	0,0001	12,64%	
Zn 213,857	-133,2	-0,002 mg/L	0,0001	-0,002 mg/L	0,0001	3,65%	
Pr 390,844	74367,1	0,847 mg/L	0,0161	0,847 mg/L	0,0161	1,90%	
Pr 414,311	166903,6	0,879 mg/L	0,0170	0,879 mg/L	0,0170	1,93%	
Nd 406,109	24119,6	5,667 mg/L	0,0508	5,667 mg/L	0,0508	0,90%	
Nd 401,225	30282,7	5,749 mg/L	0,0371	5,749 mg/L	0,0371	0,65%	
Tb 350,917	6033,8	0,050 mg/L	0,0012	0,050 mg/L	0,0012	2,43%	
Tb 384,873	-20992,7	-0,272 mg/L	0,0110	-0,272 mg/L	0,0110	4,05%	
Dy 353,170	86610,9	0,275 mg/L	0,0049	0,275 mg/L	0,0049	1,80%	
Dy 394,468	27365,0	0,276 mg/L	0,0048	0,276 mg/L	0,0048	1,76%	

## Method Loaded

Method: NdFeB - Joni N

Page 14

Date: 13.2.2020 16.43.24

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 25

Autosampler Location: 54

Sample ID: S6

Date Collected: 13.2.2020 15.52.44

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.49

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: S6

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	7443,7	0,218	mg/L	0,0030	0,218	mg/L	0,0030 1,35%
B 249,772	15048,3	0,220	mg/L	0,0023	0,220	mg/L	0,0023 1,05%
Fe 238,204	3412,3	0,262	mg/L	0,0083	0,262	mg/L	0,0083 3,19%
Fe 239,562	2417,2	0,268	mg/L	0,0121	0,268	mg/L	0,0121 4,51%
Ni 231,604	2852,2	0,100	mg/L	0,0017	0,100	mg/L	0,0017 1,74%
Ni 221,648	1693,0	0,102	mg/L	0,0016	0,102	mg/L	0,0016 1,59%
Zn 206,200	-63,3	-0,001	mg/L	0,0006	-0,001	mg/L	0,0006 114,86%
Zn 213,857	-70,0	-0,001	mg/L	0,0003	-0,001	mg/L	0,0003 19,73%
Pr 390,844	76284,5	0,869	mg/L	0,0050	0,869	mg/L	0,0050 0,58%
Pr 414,311	172474,8	0,908	mg/L	0,0048	0,908	mg/L	0,0048 0,53%
Nd 406,109	24966,6	5,867	mg/L	0,1367	5,867	mg/L	0,1367 2,33%
Nd 401,225	31056,6	5,896	mg/L	0,1243	5,896	mg/L	0,1243 2,11%
Tb 350,917	5737,9	0,048	mg/L	0,0006	0,048	mg/L	0,0006 1,35%
Tb 384,873	-20961,4	-0,271	mg/L	0,0048	-0,271	mg/L	0,0048 1,75%
Dy 353,170	95758,2	0,305	mg/L	0,0009	0,305	mg/L	0,0009 0,31%
Dy 394,468	30248,0	0,305	mg/L	0,0017	0,305	mg/L	0,0017 0,57%

-----  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 26

Autosampler Location: 55

Sample ID: S7

Date Collected: 13.2.2020 15.54.48

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.50

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: S7

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	7318,4	0,215	mg/L	0,0029	0,215	mg/L	0,0029 1,35%
B 249,772	14931,8	0,218	mg/L	0,0030	0,218	mg/L	0,0030 1,38%
Fe 238,204	17200,6	1,321	mg/L	0,0366	1,321	mg/L	0,0366 2,77%
Fe 239,562	12323,8	1,360	mg/L	0,0451	1,360	mg/L	0,0451 3,31%
Ni 231,604	2344,6	0,082	mg/L	0,0017	0,082	mg/L	0,0017 2,13%
Ni 221,648	1406,7	0,085	mg/L	0,0020	0,085	mg/L	0,0020 2,39%
Zn 206,200	-65,8	-0,001	mg/L	0,0004	-0,001	mg/L	0,0004 68,73%
Zn 213,857	-90,6	-0,002	mg/L	0,0003	-0,002	mg/L	0,0003 20,65%
Pr 390,844	77999,5	0,889	mg/L	0,0102	0,889	mg/L	0,0102 1,14%
Pr 414,311	175699,9	0,925	mg/L	0,0117	0,925	mg/L	0,0117 1,27%
Nd 406,109	24127,1	5,669	mg/L	0,1848	5,669	mg/L	0,1848 3,26%
Nd 401,225	30298,7	5,752	mg/L	0,1689	5,752	mg/L	0,1689 2,94%
Tb 350,917	6186,2	0,052	mg/L	0,0010	0,052	mg/L	0,0010 1,87%
Tb 384,873	-21215,8	-0,274	mg/L	0,0193	-0,274	mg/L	0,0193 7,05%
Dy 353,170	102133,4	0,325	mg/L	0,0040	0,325	mg/L	0,0040 1,22%
Dy 394,468	32109,6	0,324	mg/L	0,0040	0,324	mg/L	0,0040 1,22%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 27

Autosampler Location: 56

Sample ID: S8

Date Collected: 13.2.2020 15.56.53

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.51

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: S8

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	7288,0	0,214 mg/L	0,0040	0,214 mg/L	0,0040	1,89%	
B 249,772	15022,0	0,220 mg/L	0,0050	0,220 mg/L	0,0050	2,26%	
Fe 238,204	27722,6	2,129 mg/L	0,0322	2,129 mg/L	0,0322	1,51%	
Fe 239,562	20036,0	2,210 mg/L	0,0365	2,210 mg/L	0,0365	1,65%	
Ni 231,604	2450,7	0,085 mg/L	0,0005	0,085 mg/L	0,0005	0,56%	
Ni 221,648	1448,5	0,088 mg/L	0,0019	0,088 mg/L	0,0019	2,12%	
Zn 206,200	-94,0	-0,001 mg/L	0,0003	-0,001 mg/L	0,0003	20,87%	
Zn 213,857	-81,8	-0,001 mg/L	0,0001	-0,001 mg/L	0,0001	4,38%	
Pr 390,844	76567,2	0,872 mg/L	0,0140	0,872 mg/L	0,0140	1,61%	
Pr 414,311	173401,7	0,913 mg/L	0,0124	0,913 mg/L	0,0124	1,36%	
Nd 406,109	23711,9	5,571 mg/L	0,0844	5,571 mg/L	0,0844	1,51%	
Nd 401,225	29540,9	5,608 mg/L	0,0678	5,608 mg/L	0,0678	1,21%	
Tb 350,917	6182,7	0,052 mg/L	0,0005	0,052 mg/L	0,0005	0,98%	
Tb 384,873	-21654,0	-0,280 mg/L	0,0067	-0,280 mg/L	0,0067	2,41%	
Dy 353,170	98344,3	0,313 mg/L	0,0040	0,313 mg/L	0,0040	1,27%	
Dy 394,468	30999,9	0,313 mg/L	0,0053	0,313 mg/L	0,0053	1,70%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 28

Autosampler Location: 57

Sample ID: S9

Date Collected: 13.2.2020 15.58.57

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.51

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: S9

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	6800,4	0,200 mg/L	0,0014	0,200 mg/L	0,0014	0,71%	
B 249,772	14007,9	0,205 mg/L	0,0027	0,205 mg/L	0,0027	1,32%	
Fe 238,204	18066,3	1,388 mg/L	0,0250	1,388 mg/L	0,0250	1,80%	
Fe 239,562	13112,0	1,447 mg/L	0,0207	1,447 mg/L	0,0207	1,43%	
Ni 231,604	1591,1	0,054 mg/L	0,0002	0,054 mg/L	0,0002	0,34%	
Ni 221,648	946,3	0,057 mg/L	0,0007	0,057 mg/L	0,0007	1,21%	
Zn 206,200	616,4	0,017 mg/L	0,0007	0,017 mg/L	0,0007	3,81%	
Zn 213,857	1185,4	0,016 mg/L	0,0003	0,016 mg/L	0,0003	1,78%	
Pr 390,844	73993,3	0,843 mg/L	0,0022	0,843 mg/L	0,0022	0,26%	
Pr 414,311	164401,3	0,866 mg/L	0,0019	0,866 mg/L	0,0019	0,22%	
Nd 406,109	22830,3	5,363 mg/L	0,0934	5,363 mg/L	0,0934	1,74%	
Nd 401,225	28545,7	5,419 mg/L	0,0938	5,419 mg/L	0,0938	1,73%	
Tb 350,917	4687,0	0,039 mg/L	0,0005	0,039 mg/L	0,0005	1,21%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 16

Date: 13.2.2020 16.43.24

Tb 384,873	-22088,8	-0,285 mg/L	0,0105	-0,285 mg/L	0,0105	3,66%
Dy 353,170	69597,7	0,221 mg/L	0,0001	0,221 mg/L	0,0001	0,07%
Dy 394,468	22240,4	0,223 mg/L	0,0021	0,223 mg/L	0,0021	0,93%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 29

Autosampler Location: 12

Sample ID: STD3

Date Collected: 13.2.2020 16.01.04

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.52

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: STD3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	169391,0	4,876 mg/L	0,0395	4,876 mg/L	0,0395	0,81%	
B 249,772	339426,2	4,887 mg/L	0,0430	4,887 mg/L	0,0430	0,88%	
Fe 238,204	62730,9	4,819 mg/L	0,1043	4,819 mg/L	0,1043	2,16%	
Fe 239,562	43724,2	4,822 mg/L	0,0939	4,822 mg/L	0,0939	1,95%	
Ni 231,604	136329,3	4,934 mg/L	0,0469	4,934 mg/L	0,0469	0,95%	
Ni 221,648	80934,9	4,941 mg/L	0,0323	4,941 mg/L	0,0323	0,65%	
Zn 206,200	188277,9	4,910 mg/L	0,0474	4,910 mg/L	0,0474	0,96%	
Zn 213,857	360428,7	4,929 mg/L	0,0378	4,929 mg/L	0,0378	0,77%	
Pr 390,844	431228,7	4,945 mg/L	0,0384	4,945 mg/L	0,0384	0,78%	
Pr 414,311	927865,1	4,902 mg/L	0,0149	4,902 mg/L	0,0149	0,30%	
Nd 406,109	20516,5	4,818 mg/L	0,0739	4,818 mg/L	0,0739	1,53%	
Nd 401,225	25505,2	4,841 mg/L	0,0937	4,841 mg/L	0,0937	1,94%	
Tb 350,917	580279,5	4,941 mg/L	0,0469	4,941 mg/L	0,0469	0,95%	
Tb 384,873	393517,8	4,945 mg/L	0,0360	4,945 mg/L	0,0360	0,73%	
Dy 353,170	1543550,9	4,916 mg/L	0,0151	4,916 mg/L	0,0151	0,31%	
Dy 394,468	483182,0	4,954 mg/L	0,0413	4,954 mg/L	0,0413	0,83%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 30

Autosampler Location: 58

Sample ID: TAD1

Date Collected: 13.2.2020 16.02.59

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.52

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: TAD1

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	5309,2	0,157 mg/L	0,0034	0,157 mg/L	0,0034	2,19%	
B 249,772	12088,3	0,177 mg/L	0,0026	0,177 mg/L	0,0026	1,48%	
Fe 238,204	87393,2	6,713 mg/L	0,0841	6,713 mg/L	0,0841	1,25%	
Fe 239,562	62897,1	6,936 mg/L	0,0997	6,936 mg/L	0,0997	1,44%	
Ni 231,604	6203,5	0,221 mg/L	0,0010	0,221 mg/L	0,0010	0,47%	
Ni 221,648	3654,2	0,222 mg/L	0,0017	0,222 mg/L	0,0017	0,79%	
Zn 206,200	167,7	0,005 mg/L	0,0006	0,005 mg/L	0,0006	11,70%	
Zn 213,857	466,9	0,006 mg/L	0,0004	0,006 mg/L	0,0004	6,26%	
Pr 390,844	32913,4	0,371 mg/L	0,0064	0,371 mg/L	0,0064	1,72%	
Pr 414,311	74104,6	0,388 mg/L	0,0056	0,388 mg/L	0,0056	1,45%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 17

Date: 13.2.2020 16.43.24

Nd 406,109	10674,6	2,499 mg/L	0,0284	2,499 mg/L	0,0284	1,14%
Nd 401,225	13458,3	2,550 mg/L	0,0171	2,550 mg/L	0,0171	0,67%
Tb 350,917	2927,2	0,024 mg/L	0,0012	0,024 mg/L	0,0012	5,05%
Tb 384,873	-9149,4	-0,123 mg/L	0,0081	-0,123 mg/L	0,0081	6,63%
Dy 353,170	44559,5	0,142 mg/L	0,0021	0,142 mg/L	0,0021	1,50%
Dy 394,468	13994,5	0,138 mg/L	0,0017	0,138 mg/L	0,0017	1,21%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 31

Autosampler Location: 59

Sample ID: TAD2

Date Collected: 13.2.2020 16.05.04

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.53

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: TAD2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	4143,2	0,123	mg/L	0,0006	0,123	mg/L	0,52%
B 249,772	9692,3	0,143	mg/L	0,0014	0,143	mg/L	1,01%
Fe 238,204	85052,5	6,534	mg/L	0,1275	6,534	mg/L	1,95%
Fe 239,562	61188,2	6,747	mg/L	0,1163	6,747	mg/L	1,72%
Ni 231,604	7363,4	0,263	mg/L	0,0012	0,263	mg/L	0,44%
Ni 221,648	4336,6	0,264	mg/L	0,0047	0,264	mg/L	1,79%
Zn 206,200	75,7	0,003	mg/L	0,0004	0,003	mg/L	14,13%
Zn 213,857	301,3	0,004	mg/L	0,0001	0,004	mg/L	1,64%
Pr 390,844	33371,3	0,376	mg/L	0,0054	0,376	mg/L	1,44%
Pr 414,311	75128,7	0,394	mg/L	0,0031	0,394	mg/L	0,79%
Nd 406,109	10636,9	2,490	mg/L	0,0410	2,490	mg/L	1,65%
Nd 401,225	13214,3	2,504	mg/L	0,0551	2,504	mg/L	2,20%
Tb 350,917	2820,3	0,023	mg/L	0,0004	0,023	mg/L	1,83%
Tb 384,873	-9051,5	-0,121	mg/L	0,0035	-0,121	mg/L	2,88%
Dy 353,170	43826,3	0,139	mg/L	0,0018	0,139	mg/L	1,29%
Dy 394,468	13796,7	0,136	mg/L	0,0016	0,136	mg/L	1,19%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 32

Autosampler Location: 60

Sample ID: TAD3

Date Collected: 13.2.2020 16.07.10

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.54

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: TAD3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	3853,4	0,115	mg/L	0,0023	0,115	mg/L	2,00%
B 249,772	9156,8	0,135	mg/L	0,0013	0,135	mg/L	0,94%
Fe 238,204	84752,9	6,511	mg/L	0,0408	6,511	mg/L	0,63%
Fe 239,562	60940,4	6,720	mg/L	0,0317	6,720	mg/L	0,47%
Ni 231,604	7171,4	0,256	mg/L	0,0017	0,256	mg/L	0,66%
Ni 221,648	4234,3	0,258	mg/L	0,0014	0,258	mg/L	0,56%
Zn 206,200	181,0	0,006	mg/L	0,0003	0,006	mg/L	5,49%

Method: NdFeB - Joni N

Page 18

Date: 13.2.2020 16.43.24

Zn 213,857	537,2	0,007 mg/L	0,0002	0,007 mg/L	0,0002	2,96%
Pr 390,844	32928,0	0,371 mg/L	0,0092	0,371 mg/L	0,0092	2,48%
Pr 414,311	74360,5	0,390 mg/L	0,0085	0,390 mg/L	0,0085	2,19%
Nd 406,109	10656,3	2,495 mg/L	0,0066	2,495 mg/L	0,0066	0,27%
Nd 401,225	13285,8	2,518 mg/L	0,0349	2,518 mg/L	0,0349	1,39%
Tb 350,917	2779,2	0,023 mg/L	0,0003	0,023 mg/L	0,0003	1,38%
Tb 384,873	-8957,5	-0,120 mg/L	0,0058	-0,120 mg/L	0,0058	4,86%
Dy 353,170	44364,7	0,141 mg/L	0,0028	0,141 mg/L	0,0028	1,96%
Dy 394,468	14029,7	0,139 mg/L	0,0044	0,139 mg/L	0,0044	3,16%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 33

Autosampler Location: 61

Sample ID: TAD1 V

Date Collected: 13.2.2020 16.09.15

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.54

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: TAD1 V

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	32716,0	0,945 mg/L	0,0227	0,945 mg/L	0,0227	2,40%	
B 249,772	79206,2	1,143 mg/L	0,0312	1,143 mg/L	0,0312	2,73%	
Fe 238,204	861471,4	66,18 mg/L	1,555	66,18 mg/L	1,555	2,35%	
Fe 239,562	617246,1	68,05 mg/L	1,594	68,05 mg/L	1,594	2,34%	
Ni 231,604	61935,9	2,240 mg/L	0,0470	2,240 mg/L	0,0470	2,10%	
Ni 221,648	38698,5	2,362 mg/L	0,0182	2,362 mg/L	0,0182	0,77%	
Zn 206,200	892,4	0,024 mg/L	0,0003	0,024 mg/L	0,0003	1,08%	
Zn 213,857	3158,0	0,043 mg/L	0,0002	0,043 mg/L	0,0002	0,58%	
Pr 390,844	330449,3	3,788 mg/L	0,0748	3,788 mg/L	0,0748	1,98%	
Pr 414,311	728468,7	3,848 mg/L	0,0735	3,848 mg/L	0,0735	1,91%	
Nd 406,109	108637,9	25,58 mg/L	0,555	25,58 mg/L	0,555	2,17%	
Nd 401,225	136024,6	25,85 mg/L	0,512	25,85 mg/L	0,512	1,98%	
Tb 350,917	27792,4	0,236 mg/L	0,0037	0,236 mg/L	0,0037	1,56%	
Tb 384,873	-91893,1	-1,164 mg/L	0,0616	-1,164 mg/L	0,0616	5,29%	
Dy 353,170	442365,9	1,409 mg/L	0,0267	1,409 mg/L	0,0267	1,90%	
Dy 394,468	137935,6	1,410 mg/L	0,0259	1,410 mg/L	0,0259	1,83%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 34

Autosampler Location: 62

Sample ID: TAD2 V

Date Collected: 13.2.2020 16.11.25

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.55

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: TAD2 V

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	32744,6	0,946 mg/L	0,0108	0,946 mg/L	0,0108	1,14%	
B 249,772	78914,9	1,139 mg/L	0,0126	1,139 mg/L	0,0126	1,11%	
Fe 238,204	852289,2	65,47 mg/L	0,892	65,47 mg/L	0,892	1,36%	
Fe 239,562	610557,5	67,31 mg/L	0,892	67,31 mg/L	0,892	1,33%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 19

Date: 13.2.2020 16.43.24

Ni 231,604	70502,0	2,550 mg/L	0,0198	2,550 mg/L	0,0198	0,78%
Ni 221,648	44166,0	2,696 mg/L	0,0223	2,696 mg/L	0,0223	0,83%
Zn 206,200	399,2	0,012 mg/L	0,0004	0,012 mg/L	0,0004	3,69%
Zn 213,857	2355,0	0,032 mg/L	0,0003	0,032 mg/L	0,0003	1,07%
Pr 390,844	335193,5	3,842 mg/L	0,0270	3,842 mg/L	0,0270	0,70%
Pr 414,311	735337,8	3,884 mg/L	0,0270	3,884 mg/L	0,0270	0,70%
Nd 406,109	106787,8	25,15 mg/L	0,308	25,15 mg/L	0,308	1,23%
Nd 401,225	133774,4	25,42 mg/L	0,288	25,42 mg/L	0,288	1,13%
Tb 350,917	27641,7	0,235 mg/L	0,0022	0,235 mg/L	0,0022	0,94%
Tb 384,873	-89701,9	-1,136 mg/L	0,0082	-1,136 mg/L	0,0082	0,72%
Dy 353,170	433860,2	1,381 mg/L	0,0117	1,381 mg/L	0,0117	0,85%
Dy 394,468	135180,6	1,382 mg/L	0,0101	1,382 mg/L	0,0101	0,73%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.38.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 35

Autosampler Location: 63

Sample ID: TAD3 V

Date Collected: 13.2.2020 16.13.34

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.39.56

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

Mean Data: TAD3 V

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	33887,6	0,979 mg/L	0,0112	0,979 mg/L	0,0112	1,14%	
B 249,772	82202,7	1,186 mg/L	0,0145	1,186 mg/L	0,0145	1,22%	
Fe 238,204	863732,2	66,35 mg/L	0,492	66,35 mg/L	0,492	0,74%	
Fe 239,562	619438,3	68,29 mg/L	0,429	68,29 mg/L	0,429	0,63%	
Ni 231,604	73120,3	2,645 mg/L	0,0378	2,645 mg/L	0,0378	1,43%	
Ni 221,648	44792,4	2,734 mg/L	0,0183	2,734 mg/L	0,0183	0,67%	
Zn 206,200	321,4	0,009 mg/L	0,0003	0,009 mg/L	0,0003	3,42%	
Zn 213,857	2195,3	0,030 mg/L	0,0003	0,030 mg/L	0,0003	1,16%	
Pr 390,844	337367,9	3,867 mg/L	0,0425	3,867 mg/L	0,0425	1,10%	
Pr 414,311	743923,9	3,929 mg/L	0,0465	3,929 mg/L	0,0465	1,18%	
Nd 406,109	108350,7	25,52 mg/L	0,179	25,52 mg/L	0,179	0,70%	
Nd 401,225	135522,5	25,76 mg/L	0,164	25,76 mg/L	0,164	0,64%	
Tb 350,917	28218,6	0,239 mg/L	0,0034	0,239 mg/L	0,0034	1,43%	
Tb 384,873	-99973,3	-1,266 mg/L	0,0226	-1,266 mg/L	0,0226	1,78%	
Dy 353,170	450476,4	1,434 mg/L	0,0175	1,434 mg/L	0,0175	1,22%	
Dy 394,468	140309,8	1,435 mg/L	0,0146	1,435 mg/L	0,0146	1,02%	

## Reprocessing Begun

Logged In Analyst: Labra

Technique: ICP Continuous

Results Data Set (original): Joni NdFeB 2

Results Library (original): C:\Users\Public\PerkinElmer Syngistix\ICP\Data\Results\Results.mdb

Results Data Set (reprocessed):

Results Library (reprocessed):

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 1

Autosampler Location: 9

Sample ID: Nolla

Date Collected: 13.2.2020 14.59.37

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.03

Logged In Analyst (Original) : Labra

Method: NdFeB - Joni N

Page 20

Date: 13.2.2020 16.43.24

Initial Sample Wt:  
Dilution:  
Wash Time (before sample):

Initial Sample Vol:  
Sample Prep Vol:

-----  
Mean Data: Nolla

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	650,0	18,21	2,80%	[0,00]	mg/L
B 249,772	640,2	28,57	4,46%	[0,00]	mg/L
Fe 238,204	264,7	19,57	7,39%	[0,00]	mg/L
Fe 239,562	166,7	18,23	10,94%	[0,00]	mg/L
Ni 231,604	-189,4	1,97	1,04%	[0,00]	mg/L
Ni 221,648	71,5	14,49	20,27%	[0,00]	mg/L
Zn 206,200	112,5	6,17	5,49%	[0,00]	mg/L
Zn 213,857	2467,1	30,13	1,22%	[0,00]	mg/L
Pr 390,844	1394,6	134,78	9,66%	[0,00]	mg/L
Pr 414,311	-1218,1	28,43	2,33%	[0,00]	mg/L
Nd 406,109	-49,0	22,59	46,12%	[0,00]	mg/L
Nd 401,225	40,7	12,69	31,21%	[0,00]	mg/L
Tb 350,917	258,2	49,37	19,12%	[0,00]	mg/L
Dy 353,170	-142,7	64,88	45,47%	[0,00]	mg/L
Dy 394,468	-2,8	123,43	>999.9%	[0,00]	mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 2

Autosampler Location: 10

Sample ID: Std1

Date Collected: 13.2.2020 15.01.56

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.04

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std1

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	3923,5	28,23	0,72%	[0,1]	mg/L
B 249,772	7792,3	38,18	0,49%	[0,1]	mg/L
Fe 238,204	1120,2	6,76	0,60%	[0,1]	mg/L
Fe 239,562	777,1	22,25	2,86%	[0,1]	mg/L
Ni 231,604	2807,1	17,71	0,63%	[0,1]	mg/L
Ni 221,648	1674,3	12,49	0,75%	[0,1]	mg/L
Zn 206,200	3741,3	18,17	0,49%	[0,1]	mg/L
Zn 213,857	7079,4	26,21	0,37%	[0,1]	mg/L
Pr 390,844	9126,6	34,74	0,38%	[0,1]	mg/L
Pr 414,311	19932,6	335,09	1,68%	[0,1]	mg/L
Nd 406,109	516,7	27,73	5,37%	[0,1]	mg/L
Nd 401,225	547,9	21,26	3,88%	[0,1]	mg/L
Tb 350,917	11960,4	78,64	0,66%	[0,1]	mg/L
Dy 353,170	31934,4	379,76	1,19%	[0,1]	mg/L
Dy 394,468	10152,0	104,21	1,03%	[0,1]	mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 3

Autosampler Location: 11

Sample ID: Std2

Date Collected: 13.2.2020 15.04.18

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.04



Method: NdFeB - Joni N

Page 21

Date: 13.2.2020 16.43.24

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std2

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	34501,9	308,60	0,89%	[1,0]	mg/L
B 249,772	69029,1	481,13	0,70%	[1,0]	mg/L
Fe 238,204	12736,7	230,46	1,81%	[1,0]	mg/L
Fe 239,562	8908,0	161,50	1,81%	[1,0]	mg/L
Ni 231,604	27539,1	162,37	0,59%	[1,0]	mg/L
Ni 221,648	16231,9	195,28	1,20%	[1,0]	mg/L
Zn 206,200	37707,4	437,60	1,16%	[1,0]	mg/L
Zn 213,857	71925,8	456,55	0,63%	[1,0]	mg/L
Pr 390,844	87372,9	563,56	0,65%	[1,0]	mg/L
Pr 414,311	191134,9	5476,83	2,87%	[1,0]	mg/L
Nd 406,109	4331,8	124,52	2,87%	[1,0]	mg/L
Nd 401,225	5300,8	148,92	2,81%	[1,0]	mg/L
Tb 350,917	116724,0	850,63	0,73%	[1,0]	mg/L
Dy 353,170	314456,4	9655,76	3,07%	[1,0]	mg/L
Dy 394,468	97434,9	778,58	0,80%	[1,0]	mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 4

Autosampler Location: 12

Sample ID: Std3

Date Collected: 13.2.2020 15.06.11

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.05

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std3

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	172482,8	1080,56	0,63%	[5,0]	mg/L
B 249,772	345123,9	1586,34	0,46%	[5,0]	mg/L
Fe 238,204	65974,7	267,10	0,40%	[5,0]	mg/L
Fe 239,562	45801,3	49,61	0,11%	[5,0]	mg/L
Ni 231,604	138747,0	918,35	0,66%	[5,0]	mg/L
Ni 221,648	82173,2	402,91	0,49%	[5,0]	mg/L
Zn 206,200	192854,9	1718,52	0,89%	[5,0]	mg/L
Zn 213,857	368372,3	2908,45	0,79%	[5,0]	mg/L
Pr 390,844	438126,6	2531,47	0,58%	[5,0]	mg/L
Pr 414,311	944607,6	12556,08	1,33%	[5,0]	mg/L
Nd 406,109	21353,5	107,65	0,50%	[5,0]	mg/L
Nd 401,225	26478,6	150,41	0,57%	[5,0]	mg/L
Tb 350,917	588585,7	3647,25	0,62%	[5,0]	mg/L
Dy 353,170	1568755,1	20642,51	1,32%	[5,0]	mg/L
Dy 394,468	489845,5	2945,74	0,60%	[5,0]	mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 5

Autosampler Location: 13

Sample ID: Std4

Date Collected: 13.2.2020 15.08.05

Method: NdFeB - Joni N

Page 22

Date: 13.2.2020 16.43.24

Analyst:  
 Logged In Analyst (Original) : Labra  
 Initial Sample Wt:  
 Dilution:  
 Wash Time (before sample):

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.05  
 Initial Sample Vol:  
 Sample Prep Vol:

-----  
**Mean Data: Std4**

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	348208,2	8059,11	2,31%	[10,0]	mg/L
B 249,772	695957,1	14348,90	2,06%	[10,0]	mg/L
Fe 238,204	129761,1	1412,72	1,09%	[10,0]	mg/L
Fe 239,562	90480,8	1046,65	1,16%	[10,0]	mg/L
Ni 231,604	275950,9	5661,94	2,05%	[10,0]	mg/L
Ni 221,648	163657,6	3099,32	1,89%	[10,0]	mg/L
Zn 206,200	383035,9	8895,46	2,32%	[10,0]	mg/L
Zn 213,857	729986,3	14837,80	2,03%	[10,0]	mg/L
Pr 390,844	870436,0	18584,29	2,14%	[10,0]	mg/L
Pr 414,311	1892937,1	9156,79	0,48%	[10,0]	mg/L
Nd 406,109	42471,2	598,69	1,41%	[10,0]	mg/L
Nd 401,225	52575,2	477,51	0,91%	[10,0]	mg/L
Tb 350,917	1173609,4	23747,57	2,02%	[10,0]	mg/L
Dy 353,170	3140451,1	16194,55	0,52%	[10,0]	mg/L
Dy 394,468	973813,7	19854,38	2,04%	[10,0]	mg/L

-----  
**Calibration Summary**

Analyte	Stds.	Equation	Intercept	Slope	Curvature	Corr. Coef.	Reslope
B 249,677	4	Lin, Calc Int	-145,4	34770	0,00000	0,999987	
B 249,772	4	Lin, Calc Int	-238,9	69510	0,00000	0,999990	
Fe 238,204	4	Lin, Calc Int	3,8	13020	0,00000	0,999957	
Fe 239,562	4	Lin, Calc Int	-15,5	9071	0,00000	0,999976	
Ni 231,604	4	Lin, Calc Int	94,0	27610	0,00000	0,999996	
Ni 221,648	4	Lin, Calc Int	15,3	16380	0,00000	0,999997	
Zn 206,200	4	Lin, Calc Int	-42,5	38360	0,00000	0,999992	
Zn 213,857	4	Lin, Calc Int	22,8	73120	0,00000	0,999987	
Pr 390,844	4	Lin, Calc Int	596,2	87090	0,00000	0,999995	
Pr 414,311	4	Lin, Calc Int	653,8	189200	0,00000	0,999999	
Nd 406,109	4	Lin, Calc Int	70,4	4244	0,00000	0,999996	
Nd 401,225	4	Lin, Calc Int	43,7	5260	0,00000	0,999994	
Tb 350,917	4	Lin, Calc Int	105,0	117400	0,00000	0,999999	
Dy 353,170	4	Lin, Calc Int	119,2	314000	0,00000	1,000000	
Dy 394,468	4	Lin, Calc Int	515,3	97430	0,00000	0,999996	

-----  
**Method Loaded**

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
**Sequence No.: 6**

Autosampler Location: 25

Sample ID: Multi-std 2

Date Collected: 13.2.2020 15.11.57

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.06

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
 -----**Mean Data: Multi-std 2**

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	2138,6	0,066 mg/L	0,0026	0,066 mg/L	0,0026	3,98%	
B 249,772	3683,2	0,056 mg/L	0,0010	0,056 mg/L	0,0010	1,83%	
Fe 238,204	4596,6	0,353 mg/L	0,0026	0,353 mg/L	0,0026	0,73%	
Fe 239,562	72,1	0,010 mg/L	0,0004	0,010 mg/L	0,0004	3,90%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 23

Date: 13.2.2020 16.43.24

Ni 231,604	294,4	0,007 mg/L	0,0005	0,007 mg/L	0,0005	7,56%
Ni 221,648	-707,2	-0,044 mg/L	0,0011	-0,044 mg/L	0,0011	2,43%
Zn 206,200	510,6	0,014 mg/L	0,0002	0,014 mg/L	0,0002	1,12%
Zn 213,857	84,7	0,001 mg/L	0,0005	0,001 mg/L	0,0005	54,91%
Pr 390,844	724386,4	8,311 mg/L	0,0068	8,311 mg/L	0,0068	0,08%
Pr 414,311	1677508,2	8,865 mg/L	0,0101	8,865 mg/L	0,0101	0,11%
Nd 406,109	43126,9	10,15 mg/L	0,233	10,15 mg/L	0,233	2,29%
Nd 401,225	57842,8	10,99 mg/L	0,286	10,99 mg/L	0,286	2,60%
Tb 350,917	1163216,2	9,906 mg/L	0,0132	9,906 mg/L	0,0132	0,13%
Dy 353,170	3141502,3	10,01 mg/L	0,011	10,01 mg/L	0,011	0,11%
Dy 394,468	943538,3	9,679 mg/L	0,0114	9,679 mg/L	0,0114	0,12%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

=====  
Sequence No.: 7

Autosampler Location: 24

Sample ID: Multi-std 3

Date Collected: 13.2.2020 15.14.25

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.07

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Multi-std 3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	999,9	0,033 mg/L	0,0023	0,033 mg/L	0,0023	7,08%	
B 249,772	1951,7	0,032 mg/L	0,0004	0,032 mg/L	0,0004	1,21%	
Fe 238,204	128817,0	9,896 mg/L	0,2642	9,896 mg/L	0,2642	2,67%	
Fe 239,562	93078,6	10,26 mg/L	0,276	10,26 mg/L	0,276	2,69%	
Ni 231,604	266087,7	9,633 mg/L	0,2234	9,633 mg/L	0,2234	2,32%	
Ni 221,648	162786,2	9,939 mg/L	0,1578	9,939 mg/L	0,1578	1,59%	
Zn 206,200	369626,7	9,638 mg/L	0,2395	9,638 mg/L	0,2395	2,49%	
Zn 213,857	736484,5	10,07 mg/L	0,228	10,07 mg/L	0,228	2,26%	
Pr 390,844	-1495,2	-0,024 mg/L	0,0015	-0,024 mg/L	0,0015	6,24%	
Pr 414,311	-2542,0	-0,017 mg/L	0,0007	-0,017 mg/L	0,0007	3,89%	
Nd 406,109	105,8	0,008 mg/L	0,0133	0,008 mg/L	0,0133	159,75%	
Nd 401,225	-163,3	-0,039 mg/L	0,0053	-0,039 mg/L	0,0053	13,55%	
Tb 350,917	-4595,9	-0,040 mg/L	0,0014	-0,040 mg/L	0,0014	3,54%	
Dy 353,170	-12941,8	-0,042 mg/L	0,0005	-0,042 mg/L	0,0005	1,23%	
Dy 394,468	-5678,9	-0,064 mg/L	0,0019	-0,064 mg/L	0,0019	3,07%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

=====  
Sequence No.: 8

Autosampler Location: 38

Sample ID: C1

Date Collected: 13.2.2020 15.16.54

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.07

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: C1

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	3136,5	0,094 mg/L	0,0008	0,094 mg/L	0,0008	0,82%	
B 249,772	6918,4	0,103 mg/L	0,0010	0,103 mg/L	0,0010	1,00%	
Fe 238,204	32534,4	2,499 mg/L	0,0191	2,499 mg/L	0,0191	0,77%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 24

Date: 13.2.2020 16.43.24

Fe 239,562	23563,0	2,599 mg/L	0,0249	2,599 mg/L	0,0249	0,96%
Ni 231,604	250,0	0,006 mg/L	0,0002	0,006 mg/L	0,0002	3,63%
Ni 221,648	132,2	0,007 mg/L	0,0010	0,007 mg/L	0,0010	14,37%
Zn 206,200	74,9	0,003 mg/L	0,0002	0,003 mg/L	0,0002	7,08%
Zn 213,857	186,0	0,002 mg/L	0,0000	0,002 mg/L	0,0000	1,70%
Pr 390,844	32307,1	0,364 mg/L	0,0101	0,364 mg/L	0,0101	2,76%
Pr 414,311	68512,5	0,359 mg/L	0,0095	0,359 mg/L	0,0095	2,65%
Nd 406,109	8668,4	2,026 mg/L	0,0149	2,026 mg/L	0,0149	0,74%
Nd 401,225	10821,6	2,049 mg/L	0,0234	2,049 mg/L	0,0234	1,14%
Tb 350,917	1596,7	0,013 mg/L	0,0000	0,013 mg/L	0,0000	0,23%
Dy 353,170	15379,4	0,049 mg/L	0,0013	0,049 mg/L	0,0013	2,75%
Dy 394,468	5013,5	0,046 mg/L	0,0014	0,046 mg/L	0,0014	3,11%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 9

Autosampler Location: 39

Sample ID: C2

Date Collected: 13.2.2020 15.18.57

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.08

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	5731,2	0,169 mg/L	0,0035	0,169 mg/L	0,0035	2,06%	
B 249,772	13021,4	0,191 mg/L	0,0033	0,191 mg/L	0,0033	1,71%	
Fe 238,204	102915,3	7,906 mg/L	0,1656	7,906 mg/L	0,1656	2,10%	
Fe 239,562	73943,4	8,153 mg/L	0,1655	8,153 mg/L	0,1655	2,03%	
Ni 231,604	870,6	0,028 mg/L	0,0010	0,028 mg/L	0,0010	3,47%	
Ni 221,648	515,0	0,031 mg/L	0,0015	0,031 mg/L	0,0015	4,95%	
Zn 206,200	64,3	0,003 mg/L	0,0005	0,003 mg/L	0,0005	16,19%	
Zn 213,857	164,5	0,002 mg/L	0,0001	0,002 mg/L	0,0001	6,41%	
Pr 390,844	64209,5	0,730 mg/L	0,0038	0,730 mg/L	0,0038	0,52%	
Pr 414,311	139973,8	0,737 mg/L	0,0043	0,737 mg/L	0,0043	0,58%	
Nd 406,109	19158,5	4,498 mg/L	0,1155	4,498 mg/L	0,1155	2,57%	
Nd 401,225	24078,3	4,569 mg/L	0,0766	4,569 mg/L	0,0766	1,68%	
Tb 350,917	2956,8	0,024 mg/L	0,0009	0,024 mg/L	0,0009	3,86%	
Dy 353,170	43477,7	0,138 mg/L	0,0013	0,138 mg/L	0,0013	0,96%	
Dy 394,468	14150,8	0,140 mg/L	0,0007	0,140 mg/L	0,0007	0,52%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 10

Autosampler Location: 40

Sample ID: C3

Date Collected: 13.2.2020 15.21.02

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.09

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	7825,0	0,229 mg/L	0,0034	0,229 mg/L	0,0034	1,46%	
B 249,772	15724,1	0,230 mg/L	0,0046	0,230 mg/L	0,0046	2,02%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 25

Date: 13.2.2020 16.43.24

Fe 238,204	7616,5	0,585 mg/L	0,0186	0,585 mg/L	0,0186	3,17%
Fe 239,562	5456,0	0,603 mg/L	0,0246	0,603 mg/L	0,0246	4,08%
Ni 231,604	5331,4	0,190 mg/L	0,0008	0,190 mg/L	0,0008	0,43%
Ni 221,648	3134,4	0,190 mg/L	0,0023	0,190 mg/L	0,0023	1,23%
Zn 206,200	-34,4	0,000 mg/L	0,0002	0,000 mg/L	0,0002	80,90%
Zn 213,857	69,1	0,001 mg/L	0,0002	0,001 mg/L	0,0002	34,16%
Pr 390,844	78182,5	0,891 mg/L	0,0172	0,891 mg/L	0,0172	1,93%
Pr 414,311	174500,4	0,919 mg/L	0,0135	0,919 mg/L	0,0135	1,47%
Nd 406,109	24580,9	5,776 mg/L	0,2329	5,776 mg/L	0,2329	4,03%
Nd 401,225	30723,2	5,833 mg/L	0,1971	5,833 mg/L	0,1971	3,38%
Tb 350,917	5998,5	0,050 mg/L	0,0015	0,050 mg/L	0,0015	2,92%
Dy 353,170	99762,1	0,317 mg/L	0,0052	0,317 mg/L	0,0052	1,63%
Dy 394,468	31380,2	0,317 mg/L	0,0047	0,317 mg/L	0,0047	1,50%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 11

Autosampler Location: 41

Sample ID: C4

Date Collected: 13.2.2020 15.23.06

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.09

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C4

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	7978,3	0,234	mg/L	0,0008	0,234	mg/L	0,34%
B 249,772	16219,8	0,237	mg/L	0,0008	0,237	mg/L	0,32%
Fe 238,204	9861,1	0,757	mg/L	0,0119	0,757	mg/L	1,57%
Fe 239,562	7083,4	0,783	mg/L	0,0224	0,783	mg/L	2,86%
Ni 231,604	8325,3	0,298	mg/L	0,0020	0,298	mg/L	0,66%
Ni 221,648	4868,9	0,296	mg/L	0,0031	0,296	mg/L	1,03%
Zn 206,200	62,8	0,003	mg/L	0,0004	0,003	mg/L	15,12%
Zn 213,857	258,9	0,003	mg/L	0,0002	0,003	mg/L	7,44%
Pr 390,844	83107,9	0,947	mg/L	0,0019	0,947	mg/L	0,20%
Pr 414,311	185110,3	0,975	mg/L	0,0005	0,975	mg/L	0,05%
Nd 406,109	25712,1	6,043	mg/L	0,1019	6,043	mg/L	1,69%
Nd 401,225	32169,0	6,108	mg/L	0,0982	6,108	mg/L	1,61%
Tb 350,917	6784,2	0,057	mg/L	0,0004	0,057	mg/L	0,73%
Dy 353,170	103150,4	0,328	mg/L	0,0004	0,328	mg/L	0,13%
Dy 394,468	32612,8	0,329	mg/L	0,0009	0,329	mg/L	0,27%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 12

Autosampler Location: 42

Sample ID: C5

Date Collected: 13.2.2020 15.25.08

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.10

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C5

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	6883,6	0,202	mg/L	0,0057	0,202	mg/L	2,81%

Method: NdFeB - Joni N

Page 26

Date: 13.2.2020 16.43.24

B 249,772	14522,1	0,212 mg/L	0,0046	0,212 mg/L	0,0046	2,18%
Fe 238,204	49044,7	3,767 mg/L	0,0487	3,767 mg/L	0,0487	1,29%
Fe 239,562	35423,6	3,907 mg/L	0,0541	3,907 mg/L	0,0541	1,38%
Ni 231,604	1214,1	0,041 mg/L	0,0005	0,041 mg/L	0,0005	1,25%
Ni 221,648	711,1	0,042 mg/L	0,0003	0,042 mg/L	0,0003	0,76%
Zn 206,200	-50,3	-0,000 mg/L	0,0002	-0,000 mg/L	0,0002	112,80%
Zn 213,857	-40,0	-0,001 mg/L	0,0001	-0,001 mg/L	0,0001	15,29%
Pr 390,844	66584,9	0,758 mg/L	0,0156	0,758 mg/L	0,0156	2,06%
Pr 414,311	145450,4	0,766 mg/L	0,0157	0,766 mg/L	0,0157	2,05%
Nd 406,109	20379,5	4,786 mg/L	0,0536	4,786 mg/L	0,0536	1,12%
Nd 401,225	25653,4	4,869 mg/L	0,0530	4,869 mg/L	0,0530	1,09%
Tb 350,917	3084,9	0,025 mg/L	0,0017	0,025 mg/L	0,0017	6,68%
Dy 353,170	43805,3	0,139 mg/L	0,0034	0,139 mg/L	0,0034	2,42%
Dy 394,468	14244,5	0,141 mg/L	0,0032	0,141 mg/L	0,0032	2,29%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 13

Autosampler Location: 43

Sample ID: C6

Date Collected: 13.2.2020 15.27.13

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.11

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C6

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,772	6697,0	0,197	mg/L	0,0048	0,197	mg/L	2,44%
B 249,772	15128,9	0,221	mg/L	0,0046	0,221	mg/L	2,10%
Fe 238,204	102775,1	7,895	mg/L	0,1108	7,895	mg/L	1,40%
Fe 239,562	73785,6	8,136	mg/L	0,1166	8,136	mg/L	1,43%
Ni 231,604	2923,1	0,102	mg/L	0,0006	0,102	mg/L	0,61%
Ni 221,648	1729,6	0,105	mg/L	0,0009	0,105	mg/L	0,87%
Zn 206,200	51,0	0,002	mg/L	0,0006	0,002	mg/L	23,08%
Zn 213,857	220,2	0,003	mg/L	0,0002	0,003	mg/L	8,09%
Pr 390,844	77278,6	0,881	mg/L	0,0168	0,881	mg/L	1,90%
Pr 414,311	173590,9	0,914	mg/L	0,0177	0,914	mg/L	1,94%
Nd 406,109	23868,2	5,608	mg/L	0,0707	5,608	mg/L	1,26%
Nd 401,225	29674,9	5,633	mg/L	0,0710	5,633	mg/L	1,26%
Tb 350,917	5861,4	0,049	mg/L	0,0019	0,049	mg/L	3,86%
Dy 353,170	98392,1	0,313	mg/L	0,0063	0,313	mg/L	2,01%
Dy 394,468	30914,0	0,312	mg/L	0,0053	0,312	mg/L	1,71%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 14

Autosampler Location: 44

Sample ID: C7

Date Collected: 13.2.2020 15.29.16

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.11

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C7

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	

Method: NdFeB - Joni N

Page 27

Date: 13.2.2020 16.43.24

B 249,677	2174,7	0,067 mg/L	0,0009	0,067 mg/L	0,0009	1,40%
B 249,772	4352,3	0,066 mg/L	0,0007	0,066 mg/L	0,0007	1,04%
Fe 238,204	333,4	0,025 mg/L	0,0071	0,025 mg/L	0,0071	28,06%
Fe 239,562	187,3	0,022 mg/L	0,0088	0,022 mg/L	0,0088	39,18%
Ni 231,604	784,7	0,025 mg/L	0,0006	0,025 mg/L	0,0006	2,39%
Ni 221,648	437,0	0,026 mg/L	0,0003	0,026 mg/L	0,0003	1,19%
Zn 206,200	810,6	0,022 mg/L	0,0003	0,022 mg/L	0,0003	1,48%
Zn 213,857	1546,6	0,021 mg/L	0,0003	0,021 mg/L	0,0003	1,58%
Pr 390,844	22809,6	0,255 mg/L	0,0038	0,255 mg/L	0,0038	1,48%
Pr 414,311	50099,8	0,261 mg/L	0,0051	0,261 mg/L	0,0051	1,96%
Nd 406,109	6567,4	1,531 mg/L	0,0050	1,531 mg/L	0,0050	0,33%
Nd 401,225	8178,4	1,547 mg/L	0,0156	1,547 mg/L	0,0156	1,01%
Tb 350,917	18071,6	0,153 mg/L	0,0018	0,153 mg/L	0,0018	1,15%
Dy 353,170	57533,9	0,183 mg/L	0,0033	0,183 mg/L	0,0033	1,79%
Dy 394,468	19022,9	0,190 mg/L	0,0018	0,190 mg/L	0,0018	0,97%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 15

Autosampler Location: 45

Sample ID: C8

Date Collected: 13.2.2020 15.31.38

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.12

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C8

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	2952,8	0,089 mg/L	0,0006	0,089 mg/L	0,0006	0,69%
B 249,772	6064,2	0,091 mg/L	0,0008	0,091 mg/L	0,0008	0,89%
Fe 238,204	7051,2	0,541 mg/L	0,0079	0,541 mg/L	0,0079	1,46%
Fe 239,562	5059,5	0,559 mg/L	0,0087	0,559 mg/L	0,0087	1,56%
Ni 231,604	2390,3	0,083 mg/L	0,0010	0,083 mg/L	0,0010	1,20%
Ni 221,648	1422,1	0,086 mg/L	0,0018	0,086 mg/L	0,0018	2,10%
Zn 206,200	710,4	0,020 mg/L	0,0002	0,020 mg/L	0,0002	0,82%
Zn 213,857	1390,5	0,019 mg/L	0,0006	0,019 mg/L	0,0006	3,30%
Pr 390,844	39111,9	0,442 mg/L	0,0077	0,442 mg/L	0,0077	1,75%
Pr 414,311	84973,2	0,446 mg/L	0,0071	0,446 mg/L	0,0071	1,59%
Nd 406,109	11163,5	2,614 mg/L	0,0341	2,614 mg/L	0,0341	1,30%
Nd 401,225	13884,6	2,631 mg/L	0,0299	2,631 mg/L	0,0299	1,14%
Tb 350,917	1899,2	0,015 mg/L	0,0004	0,015 mg/L	0,0004	2,67%
Dy 353,170	29270,0	0,093 mg/L	0,0016	0,093 mg/L	0,0016	1,67%
Dy 394,468	9936,4	0,097 mg/L	0,0008	0,097 mg/L	0,0008	0,84%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 16

Autosampler Location: 46

Sample ID: C9

Date Collected: 13.2.2020 15.33.47

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.12

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C9

Mean Corrected	Calib.	Sample
----------------	--------	--------

Method: NdFeB - Joni N

Page 28

Date: 13.2.2020 16.43.24

Analyte	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	7841,7	0,230 mg/L	0,0014	0,230 mg/L	0,0014	0,62%
B 249,772	16235,0	0,237 mg/L	0,0014	0,237 mg/L	0,0014	0,61%
Fe 238,204	23489,2	1,804 mg/L	0,0095	1,804 mg/L	0,0095	0,53%
Fe 239,562	16936,8	1,869 mg/L	0,0193	1,869 mg/L	0,0193	1,03%
Ni 231,604	2702,9	0,094 mg/L	0,0004	0,094 mg/L	0,0004	0,41%
Ni 221,648	1601,7	0,097 mg/L	0,0001	0,097 mg/L	0,0001	0,14%
Zn 206,200	2164,4	0,058 mg/L	0,0010	0,058 mg/L	0,0010	1,75%
Zn 213,857	4102,4	0,056 mg/L	0,0007	0,056 mg/L	0,0007	1,25%
Pr 390,844	75211,5	0,857 mg/L	0,0194	0,857 mg/L	0,0194	2,27%
Pr 414,311	168792,7	0,889 mg/L	0,0179	0,889 mg/L	0,0179	2,02%
Nd 406,109	24409,4	5,736 mg/L	0,0173	5,736 mg/L	0,0173	0,30%
Nd 401,225	30561,5	5,802 mg/L	0,0337	5,802 mg/L	0,0337	0,58%
Tb 350,917	6727,4	0,056 mg/L	0,0002	0,056 mg/L	0,0002	0,35%
Dy 353,170	101386,9	0,323 mg/L	0,0070	0,323 mg/L	0,0070	2,16%
Dy 394,468	31938,3	0,323 mg/L	0,0068	0,323 mg/L	0,0068	2,10%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 17

Autosampler Location: 47

Sample ID: C10

Date Collected: 13.2.2020 15.35.56

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.13

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C10

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	7242,5	0,212 mg/L	0,0044	0,212 mg/L	0,0044	2,09%
B 249,772	14916,4	0,218 mg/L	0,0051	0,218 mg/L	0,0051	2,33%
Fe 238,204	24641,7	1,893 mg/L	0,0394	1,893 mg/L	0,0394	2,08%
Fe 239,562	17691,9	1,952 mg/L	0,0596	1,952 mg/L	0,0596	3,05%
Ni 231,604	2343,9	0,081 mg/L	0,0007	0,081 mg/L	0,0007	0,87%
Ni 221,648	1393,9	0,084 mg/L	0,0021	0,084 mg/L	0,0021	2,46%
Zn 206,200	243,2	0,007 mg/L	0,0002	0,007 mg/L	0,0002	3,33%
Zn 213,857	537,2	0,007 mg/L	0,0002	0,007 mg/L	0,0002	2,28%
Pr 390,844	75283,2	0,858 mg/L	0,0148	0,858 mg/L	0,0148	1,72%
Pr 414,311	170281,1	0,897 mg/L	0,0153	0,897 mg/L	0,0153	1,71%
Nd 406,109	24162,5	5,677 mg/L	0,1350	5,677 mg/L	0,1350	2,38%
Nd 401,225	30134,9	5,721 mg/L	0,0995	5,721 mg/L	0,0995	1,74%
Tb 350,917	6319,3	0,053 mg/L	0,0014	0,053 mg/L	0,0014	2,66%
Dy 353,170	99673,0	0,317 mg/L	0,0061	0,317 mg/L	0,0061	1,93%
Dy 394,468	31371,0	0,317 mg/L	0,0061	0,317 mg/L	0,0061	1,94%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 18

Autosampler Location: 12

Sample ID: STD3

Date Collected: 13.2.2020 15.38.01

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.14

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: STD3



Method: NdFeB - Joni N

Page 29

Date: 13.2.2020 16.43.24

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	172869,4	4,976 mg/L	0,1411	4,976 mg/L	0,1411	2,84%	
B 249,772	345865,2	4,979 mg/L	0,1338	4,979 mg/L	0,1338	2,69%	
Fe 238,204	65344,4	5,020 mg/L	0,1125	5,020 mg/L	0,1125	2,24%	
Fe 239,562	45302,0	4,996 mg/L	0,1187	4,996 mg/L	0,1187	2,38%	
Ni 231,604	138820,7	5,024 mg/L	0,1321	5,024 mg/L	0,1321	2,63%	
Ni 221,648	82467,7	5,035 mg/L	0,1340	5,035 mg/L	0,1340	2,66%	
Zn 206,200	192641,9	5,023 mg/L	0,1355	5,023 mg/L	0,1355	2,70%	
Zn 213,857	368398,0	5,038 mg/L	0,1303	5,038 mg/L	0,1303	2,59%	
Pr 390,844	439257,8	5,037 mg/L	0,1080	5,037 mg/L	0,1080	2,14%	
Pr 414,311	954277,2	5,042 mg/L	0,0547	5,042 mg/L	0,0547	1,08%	
Nd 406,109	21262,8	4,994 mg/L	0,0677	4,994 mg/L	0,0677	1,36%	
Nd 401,225	26469,7	5,024 mg/L	0,1040	5,024 mg/L	0,1040	2,07%	
Tb 350,917	590381,0	5,027 mg/L	0,1154	5,027 mg/L	0,1154	2,30%	
Dy 353,170	1588010,0	5,057 mg/L	0,0584	5,057 mg/L	0,0584	1,15%	
Dy 394,468	490941,7	5,033 mg/L	0,1136	5,033 mg/L	0,1136	2,26%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 19

Autosampler Location: 48

Sample ID: C11

Date Collected: 13.2.2020 15.39.55

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.14

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C11

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	9000,5	0,263 mg/L	0,0047	0,263 mg/L	0,0047	1,78%	
B 249,772	18218,0	0,266 mg/L	0,0041	0,266 mg/L	0,0041	1,55%	
Fe 238,204	16210,7	1,245 mg/L	0,0155	1,245 mg/L	0,0155	1,25%	
Fe 239,562	11519,5	1,272 mg/L	0,0193	1,272 mg/L	0,0193	1,51%	
Ni 231,604	2984,9	0,105 mg/L	0,0010	0,105 mg/L	0,0010	0,97%	
Ni 221,648	1782,8	0,108 mg/L	0,0016	0,108 mg/L	0,0016	1,48%	
Zn 206,200	-3,5	0,001 mg/L	0,0004	0,001 mg/L	0,0004	37,42%	
Zn 213,857	56,0	0,000 mg/L	0,0001	0,000 mg/L	0,0001	25,80%	
Pr 390,844	76846,1	0,876 mg/L	0,0135	0,876 mg/L	0,0135	1,54%	
Pr 414,311	173816,8	0,915 mg/L	0,0118	0,915 mg/L	0,0118	1,29%	
Nd 406,109	24981,3	5,870 mg/L	0,0428	5,870 mg/L	0,0428	0,73%	
Nd 401,225	31137,9	5,912 mg/L	0,0597	5,912 mg/L	0,0597	1,01%	
Tb 350,917	7365,5	0,062 mg/L	0,0006	0,062 mg/L	0,0006	1,03%	
Dy 353,170	100600,9	0,320 mg/L	0,0042	0,320 mg/L	0,0042	1,32%	
Dy 394,468	31553,0	0,319 mg/L	0,0034	0,319 mg/L	0,0034	1,07%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 20

Autosampler Location: 49

Sample ID: S1

Date Collected: 13.2.2020 15.42.01

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.15

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

Method: NdFeB - Joni N

Page 30

Date: 13.2.2020 16.43.24

## Mean Data: S1

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	6910,0	0,203	mg/L	0,0008	0,203	mg/L	0,38%
B 249,772	14181,1	0,207	mg/L	0,0023	0,207	mg/L	1,10%
Fe 238,204	7265,5	0,558	mg/L	0,0347	0,558	mg/L	6,22%
Fe 239,562	5179,1	0,573	mg/L	0,0372	0,573	mg/L	6,49%
Ni 231,604	1673,0	0,057	mg/L	0,0016	0,057	mg/L	2,87%
Ni 221,648	1009,9	0,061	mg/L	0,0006	0,061	mg/L	0,91%
Zn 206,200	-51,0	-0,000	mg/L	0,0004	-0,000	mg/L	191,98%
Zn 213,857	-40,7	-0,001	mg/L	0,0002	-0,001	mg/L	24,43%
Pr 390,844	73401,3	0,836	mg/L	0,0153	0,836	mg/L	1,83%
Pr 414,311	162178,4	0,854	mg/L	0,0160	0,854	mg/L	1,87%
Nd 406,109	22134,5	5,199	mg/L	0,1006	5,199	mg/L	1,93%
Nd 401,225	27580,6	5,235	mg/L	0,0998	5,235	mg/L	1,91%
Tb 350,917	4276,5	0,036	mg/L	0,0017	0,036	mg/L	4,87%
Dy 353,170	68672,2	0,218	mg/L	0,0044	0,218	mg/L	2,03%
Dy 394,468	21910,2	0,220	mg/L	0,0034	0,220	mg/L	1,56%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 21

Autosampler Location: 50

Sample ID: S2

Date Collected: 13.2.2020 15.44.07

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.16

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: S2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	7671,5	0,225	mg/L	0,0053	0,225	mg/L	2,36%
B 249,772	15519,2	0,227	mg/L	0,0042	0,227	mg/L	1,87%
Fe 238,204	16869,5	1,296	mg/L	0,0379	1,296	mg/L	2,93%
Fe 239,562	12128,5	1,339	mg/L	0,0354	1,339	mg/L	2,64%
Ni 231,604	4040,7	0,143	mg/L	0,0012	0,143	mg/L	0,85%
Ni 221,648	2376,8	0,144	mg/L	0,0014	0,144	mg/L	1,00%
Zn 206,200	43,2	0,002	mg/L	0,0009	0,002	mg/L	38,42%
Zn 213,857	187,5	0,002	mg/L	0,0001	0,002	mg/L	3,57%
Pr 390,844	74751,4	0,852	mg/L	0,0151	0,852	mg/L	1,78%
Pr 414,311	167552,4	0,882	mg/L	0,0166	0,882	mg/L	1,88%
Nd 406,109	24220,2	5,691	mg/L	0,1837	5,691	mg/L	3,23%
Nd 401,225	30487,2	5,788	mg/L	0,1368	5,788	mg/L	2,36%
Tb 350,917	6162,1	0,052	mg/L	0,0017	0,052	mg/L	3,34%
Dy 353,170	101609,0	0,323	mg/L	0,0064	0,323	mg/L	1,99%
Dy 394,468	31987,3	0,323	mg/L	0,0059	0,323	mg/L	1,82%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 22

Autosampler Location: 51

Sample ID: S3

Date Collected: 13.2.2020 15.46.12

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.16

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

Method: NdFeB - Joni N

Page 31

Date: 13.2.2020 16.43.24

-----  
Mean Data: S3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	6635,8	0,195 mg/L	0,0023	0,195 mg/L	0,0023	1,17%	
B 249,772	14092,6	0,206 mg/L	0,0042	0,206 mg/L	0,0042	2,03%	
Fe 238,204	48087,1	3,694 mg/L	0,0592	3,694 mg/L	0,0592	1,60%	
Fe 239,562	34729,0	3,830 mg/L	0,0658	3,830 mg/L	0,0658	1,72%	
Ni 231,604	1623,3	0,055 mg/L	0,0012	0,055 mg/L	0,0012	2,10%	
Ni 221,648	951,6	0,057 mg/L	0,0006	0,057 mg/L	0,0006	1,12%	
Zn 206,200	-63,1	-0,001 mg/L	0,0000	-0,001 mg/L	0,0000	3,11%	
Zn 213,857	-69,0	-0,001 mg/L	0,0001	-0,001 mg/L	0,0001	10,04%	
Pr 390,844	71808,2	0,818 mg/L	0,0108	0,818 mg/L	0,0108	1,31%	
Pr 414,311	158348,0	0,834 mg/L	0,0117	0,834 mg/L	0,0117	1,41%	
Nd 406,109	22419,5	5,267 mg/L	0,0564	5,267 mg/L	0,0564	1,07%	
Nd 401,225	27997,5	5,315 mg/L	0,0928	5,315 mg/L	0,0928	1,75%	
Tb 350,917	3979,1	0,033 mg/L	0,0005	0,033 mg/L	0,0005	1,57%	
Dy 353,170	53399,5	0,170 mg/L	0,0028	0,170 mg/L	0,0028	1,67%	
Dy 394,468	17243,3	0,172 mg/L	0,0028	0,172 mg/L	0,0028	1,63%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 23

Autosampler Location: 52

Sample ID: S4

Date Collected: 13.2.2020 15.48.16

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.17

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

## Mean Data: S4

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	4694,4	0,139 mg/L	0,0030	0,139 mg/L	0,0030	2,15%	
B 249,772	9487,7	0,140 mg/L	0,0016	0,140 mg/L	0,0016	1,15%	
Fe 238,204	2443,7	0,187 mg/L	0,0052	0,187 mg/L	0,0052	2,80%	
Fe 239,562	1720,0	0,191 mg/L	0,0045	0,191 mg/L	0,0045	2,38%	
Ni 231,604	2367,9	0,082 mg/L	0,0007	0,082 mg/L	0,0007	0,81%	
Ni 221,648	1375,8	0,083 mg/L	0,0002	0,083 mg/L	0,0002	0,27%	
Zn 206,200	12,8	0,001 mg/L	0,0005	0,001 mg/L	0,0005	32,27%	
Zn 213,857	71,8	0,001 mg/L	0,0002	0,001 mg/L	0,0002	33,03%	
Pr 390,844	64787,8	0,737 mg/L	0,0129	0,737 mg/L	0,0129	1,76%	
Pr 414,311	140393,2	0,739 mg/L	0,0107	0,739 mg/L	0,0107	1,45%	
Nd 406,109	19532,0	4,586 mg/L	0,0476	4,586 mg/L	0,0476	1,04%	
Nd 401,225	24942,5	4,734 mg/L	0,0085	4,734 mg/L	0,0085	0,18%	
Tb 350,917	2549,3	0,021 mg/L	0,0008	0,021 mg/L	0,0008	3,64%	
Dy 353,170	42117,0	0,134 mg/L	0,0021	0,134 mg/L	0,0021	1,54%	
Dy 394,468	13671,1	0,135 mg/L	0,0021	0,135 mg/L	0,0021	1,55%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 24

Autosampler Location: 53

Sample ID: S5

Date Collected: 13.2.2020 15.50.39

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.17

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: S5

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	7327,9	0,215	mg/L	0,0056	0,215	mg/L	2,59%
B 249,772	15068,2	0,220	mg/L	0,0056	0,220	mg/L	2,55%
Fe 238,204	28634,6	2,199	mg/L	0,0118	2,199	mg/L	0,54%
Fe 239,562	20641,2	2,277	mg/L	0,0121	2,277	mg/L	0,53%
Ni 231,604	1652,8	0,056	mg/L	0,0015	0,056	mg/L	2,71%
Ni 221,648	983,2	0,059	mg/L	0,0005	0,059	mg/L	0,88%
Zn 206,200	-69,3	-0,001	mg/L	0,0001	-0,001	mg/L	12,64%
Zn 213,857	-133,2	-0,002	mg/L	0,0001	-0,002	mg/L	3,65%
Pr 390,844	74367,1	0,847	mg/L	0,0161	0,847	mg/L	1,90%
Pr 414,311	166903,6	0,879	mg/L	0,0170	0,879	mg/L	1,93%
Nd 406,109	24119,6	5,667	mg/L	0,0508	5,667	mg/L	0,90%
Nd 401,225	30282,7	5,749	mg/L	0,0371	5,749	mg/L	0,65%
Tb 350,917	6033,8	0,050	mg/L	0,0012	0,050	mg/L	2,43%
Dy 353,170	86610,9	0,275	mg/L	0,0049	0,275	mg/L	1,80%
Dy 394,468	27365,0	0,276	mg/L	0,0048	0,276	mg/L	1,76%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 25

Autosampler Location: 54

Sample ID: S6

Date Collected: 13.2.2020 15.52.44

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.18

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: S6

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	7443,7	0,218	mg/L	0,0030	0,218	mg/L	1,35%
B 249,772	15048,3	0,220	mg/L	0,0023	0,220	mg/L	1,05%
Fe 238,204	3412,3	0,262	mg/L	0,0083	0,262	mg/L	3,19%
Fe 239,562	2417,2	0,268	mg/L	0,0121	0,268	mg/L	4,51%
Ni 231,604	2852,2	0,100	mg/L	0,0017	0,100	mg/L	1,74%
Ni 221,648	1693,0	0,102	mg/L	0,0016	0,102	mg/L	1,59%
Zn 206,200	-63,3	-0,001	mg/L	0,0006	-0,001	mg/L	114,86%
Zn 213,857	-70,0	-0,001	mg/L	0,0003	-0,001	mg/L	19,73%
Pr 390,844	76284,5	0,869	mg/L	0,0050	0,869	mg/L	0,58%
Pr 414,311	172474,8	0,908	mg/L	0,0048	0,908	mg/L	0,53%
Nd 406,109	24966,6	5,867	mg/L	0,1367	5,867	mg/L	2,33%
Nd 401,225	31056,6	5,896	mg/L	0,1243	5,896	mg/L	2,11%
Tb 350,917	5737,9	0,048	mg/L	0,0006	0,048	mg/L	1,35%
Dy 353,170	95758,2	0,305	mg/L	0,0009	0,305	mg/L	0,31%
Dy 394,468	30248,0	0,305	mg/L	0,0017	0,305	mg/L	0,57%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 26

Autosampler Location: 55

Sample ID: S7

Date Collected: 13.2.2020 15.54.48

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.19

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: S7

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	7318,4	0,215	mg/L	0,0029	0,215	mg/L	1,35%
B 249,772	14931,8	0,218	mg/L	0,0030	0,218	mg/L	1,38%
Fe 238,204	17200,6	1,321	mg/L	0,0366	1,321	mg/L	2,77%
Fe 239,562	12323,8	1,360	mg/L	0,0451	1,360	mg/L	3,31%
Ni 231,604	2344,6	0,082	mg/L	0,0017	0,082	mg/L	2,13%
Ni 221,648	1406,7	0,085	mg/L	0,0020	0,085	mg/L	2,39%
Zn 206,200	-65,8	-0,001	mg/L	0,0004	-0,001	mg/L	68,73%
Zn 213,857	-90,6	-0,002	mg/L	0,0003	-0,002	mg/L	20,65%
Pr 390,844	77999,5	0,889	mg/L	0,0102	0,889	mg/L	1,14%
Pr 414,311	175699,9	0,925	mg/L	0,0117	0,925	mg/L	1,27%
Nd 406,109	24127,1	5,669	mg/L	0,1848	5,669	mg/L	3,26%
Nd 401,225	30298,7	5,752	mg/L	0,1689	5,752	mg/L	2,94%
Tb 350,917	6186,2	0,052	mg/L	0,0010	0,052	mg/L	1,87%
Dy 353,170	102133,4	0,325	mg/L	0,0040	0,325	mg/L	1,22%
Dy 394,468	32109,6	0,324	mg/L	0,0040	0,324	mg/L	1,22%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 27

Autosampler Location: 56

Sample ID: S8

Date Collected: 13.2.2020 15.56.53

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.19

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: S8

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	7288,0	0,214	mg/L	0,0040	0,214	mg/L	1,89%
B 249,772	15022,0	0,220	mg/L	0,0050	0,220	mg/L	2,26%
Fe 238,204	27722,6	2,129	mg/L	0,0322	2,129	mg/L	1,51%
Fe 239,562	20036,0	2,210	mg/L	0,0365	2,210	mg/L	1,65%
Ni 231,604	2450,7	0,085	mg/L	0,0005	0,085	mg/L	0,56%
Ni 221,648	1448,5	0,088	mg/L	0,0019	0,088	mg/L	2,12%
Zn 206,200	-94,0	-0,001	mg/L	0,0003	-0,001	mg/L	20,87%
Zn 213,857	-81,8	-0,001	mg/L	0,0001	-0,001	mg/L	4,38%
Pr 390,844	76567,2	0,872	mg/L	0,0140	0,872	mg/L	1,61%
Pr 414,311	173401,7	0,913	mg/L	0,0124	0,913	mg/L	1,36%
Nd 406,109	23711,9	5,571	mg/L	0,0844	5,571	mg/L	1,51%
Nd 401,225	29540,9	5,608	mg/L	0,0678	5,608	mg/L	1,21%
Tb 350,917	6182,7	0,052	mg/L	0,0005	0,052	mg/L	0,98%
Dy 353,170	98344,3	0,313	mg/L	0,0040	0,313	mg/L	1,27%
Dy 394,468	30999,9	0,313	mg/L	0,0053	0,313	mg/L	1,70%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 28

Autosampler Location: 57

Sample ID: S9

Date Collected: 13.2.2020 15.58.57

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.20

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Method: NdFeB - Joni N

Page 34

Date: 13.2.2020 16.43.24

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: S9

Analyte	Mean Corrected Intensity	Conc. Units	Calib.	Std.Dev.	Conc. Units	Sample	Std.Dev.	RSD
B 249,677	6800,4	0,200 mg/L		0,0014	0,200 mg/L		0,0014	0,71%
B 249,772	14007,9	0,205 mg/L		0,0027	0,205 mg/L		0,0027	1,32%
Fe 238,204	18066,3	1,388 mg/L		0,0250	1,388 mg/L		0,0250	1,80%
Fe 239,562	13112,0	1,447 mg/L		0,0207	1,447 mg/L		0,0207	1,43%
Ni 231,604	1591,1	0,054 mg/L		0,0002	0,054 mg/L		0,0002	0,34%
Ni 221,648	946,3	0,057 mg/L		0,0007	0,057 mg/L		0,0007	1,21%
Zn 206,200	616,4	0,017 mg/L		0,0007	0,017 mg/L		0,0007	3,81%
Zn 213,857	1185,4	0,016 mg/L		0,0003	0,016 mg/L		0,0003	1,78%
Pr 390,844	73993,3	0,843 mg/L		0,0022	0,843 mg/L		0,0022	0,26%
Pr 414,311	164401,3	0,866 mg/L		0,0019	0,866 mg/L		0,0019	0,22%
Nd 406,109	22830,3	5,363 mg/L		0,0934	5,363 mg/L		0,0934	1,74%
Nd 401,225	28545,7	5,419 mg/L		0,0938	5,419 mg/L		0,0938	1,73%
Tb 350,917	4687,0	0,039 mg/L		0,0005	0,039 mg/L		0,0005	1,21%
Dy 353,170	69597,7	0,221 mg/L		0,0001	0,221 mg/L		0,0001	0,07%
Dy 394,468	22240,4	0,223 mg/L		0,0021	0,223 mg/L		0,0021	0,93%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 13.2.2020 16.41.23

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

=====  
Sequence No.: 29

Autosampler Location: 12

Sample ID: STD3

Date Collected: 13.2.2020 16.01.04

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 13.2.2020 16.42.21

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

Mean Data: STD3

Analyte	Mean Corrected Intensity	Conc. Units	Calib.	Std.Dev.	Conc. Units	Sample	Std.Dev.	RSD
B 249,677	169391,0	4,876 mg/L		0,0395	4,876 mg/L		0,0395	0,81%
B 249,772	339426,2	4,887 mg/L		0,0430	4,887 mg/L		0,0430	0,88%
Fe 238,204	62730,9	4,819 mg/L		0,1043	4,819 mg/L		0,1043	2,16%
Fe 239,562	43724,2	4,822 mg/L		0,0939	4,822 mg/L		0,0939	1,95%
Ni 231,604	136329,3	4,934 mg/L		0,0469	4,934 mg/L		0,0469	0,95%
Ni 221,648	80934,9	4,941 mg/L		0,0323	4,941 mg/L		0,0323	0,65%
Zn 206,200	188277,9	4,910 mg/L		0,0474	4,910 mg/L		0,0474	0,96%
Zn 213,857	360428,7	4,929 mg/L		0,0378	4,929 mg/L		0,0378	0,77%
Pr 390,844	431228,7	4,945 mg/L		0,0384	4,945 mg/L		0,0384	0,78%
Pr 414,311	927865,1	4,902 mg/L		0,0149	4,902 mg/L		0,0149	0,30%
Nd 406,109	20516,5	4,818 mg/L		0,0739	4,818 mg/L		0,0739	1,53%
Nd 401,225	25505,2	4,841 mg/L		0,0937	4,841 mg/L		0,0937	1,94%
Tb 350,917	580279,5	4,941 mg/L		0,0469	4,941 mg/L		0,0469	0,95%
Dy 353,170	1543550,9	4,916 mg/L		0,0151	4,916 mg/L		0,0151	0,31%
Dy 394,468	483182,0	4,954 mg/L		0,0413	4,954 mg/L		0,0413	0,83%

```

1 Call:
2 rsm(formula = Nd.recovery.... ~ Block.ccd + FO(x1, x2, x3) +
3     TWI(x1, x2, x3) + PQ(x1, x2, x3), data = Design2.coded.coded)
4
5           Estimate Std. Error t value      Pr(>|t|)
6 (Intercept)   90.7854     4.0548  22.3898 0.000000003348 ***
7 Block.ccd[T.2]  1.6585     4.0365   0.4109   0.690773
8 x1             8.1750     2.2995   3.5551   0.006167 **
9 x2            -2.5450     2.2995  -1.1067   0.297105
10 x3            -5.8030     2.2995  -2.5236   0.032578 *
11 x1:x2         -3.8625     2.5709  -1.5024   0.167251
12 x1:x3         -1.7050     2.5709  -0.6632   0.523836
13 x2:x3        -23.0550     2.5709  -8.9675 0.000008794370 ***
14 x1^2          -7.1508     4.4800  -1.5962   0.144914
15 x2^2         -15.2508     4.4800  -3.4042   0.007821 **
16 x3^2          -2.1808     4.4800  -0.4868   0.638042
17 ---
18 Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
19
20 Multiple R-squared:  0.9443,    Adjusted R-squared:  0.8825
21 F-statistic: 15.27 on 10 and 9 DF,  p-value: 0.0001787
22
23 Analysis of Variance Table
24
25 Response: Nd.recovery....
26           Df Sum Sq Mean Sq F value      Pr(>F)
27 Block.ccd    1  980.5   980.46  18.542   0.001973
28 FO(x1, x2, x3) 3 1069.8   356.61   6.744   0.011150
29 TWI(x1, x2, x3) 3 4394.9 1464.96  27.704 0.00007068
30 PQ(x1, x2, x3) 3 1626.8   542.28  10.255   0.002914
31 Residuals    9   475.9    52.88
32 Lack of fit   5   459.2    91.84  21.994   0.005201
33 Pure error    4    16.7     4.18
34
35 Stationary point of response surface:
36           x1           x2           x3
37 0.6360980 -0.3437313  0.2377976
38
39 Stationary point in original units:
40 Mass.fraction  Temperature      Time
41 3.745269      332.813437      104.267857
42
43 Eigenanalysis:
44 eigen() decomposition
45 $values
46 [1] 4.540036 -6.864261 -22.258170
47
48 $vectors
49           [,1]           [,2]           [,3]
50 x1 0.02043808  0.99028236 -0.1375614
51 x2 -0.50469542 -0.10855366 -0.8564453
52 x3 0.86305551 -0.08693069 -0.4975723

```

Sample Id	Acquisition Time	B 249,677 (cps)	B 249,772 (cps)	Fe 238,204 (cps)	Fe 239,562 (cps)	Ni 231,604 (cps)	Ni 221,648 (cps)	Pr 390,844 (cps)	Pr 414,311 (cps)	Nd 406,109 (cps)	Nd 401,225 (cps)	Tb 350,917 (cps)	Dy 353,170 (cps)	Dy 394,468 (cps)
1	Nolla 15.6.2020 11.26.16	1884,8	2831,4	206,1	148,7	6743,7	4369,5	967,4	-727,9	-11,8	18,1	153,0	-66,6	-24,2
2	Std1 15.6.2020 11.28.18	5193,8	10655,6	1262,6	875,1	1176,0	622,0	9280,9	19106,9	462,0	585,9	11648,6	34445,3	10443,2
3	Std2 15.6.2020 11.30.26	33915,7	69235,0	12116,0	8636,2	21184,6	12613,7	89583,2	188331,8	4422,4	5558,9	115330,6	343420,5	102661,9
4	Std3 15.6.2020 11.32.16	168169,5	343968,6	61048,8	43328,4	112774,4	67580,7	451561,3	904455,5	22227,1	27820,7	584294,2	1658729,3	517877,8
5	Std4 15.6.2020 11.34.09	333890,3	683144,3	121284,9	86050,9	224946,9	134451,0	893331,3	1806659,0	44125,7	54991,6	1155847,5	3315524,8	1021859,0
6	Std2 15.6.2020 11.36.04	167120,6	342572,3	60003,4	42514,5	110588,7	66216,5	445173,7	899306,9	21968,4	27124,4	574976,6	1648980,6	509738,4
7	Cl.2 15.6.2020 11.37.58	2652,3	5461,7	9672,0	7171,1	-2306,5	-1380,1	6759,2	13487,7	1657,1	2121,6	116,4	1741,2	640,2
8	Cl.3 15.6.2020 11.39.46	7267,6	15313,0	24918,4	18169,8	-1326,7	-779,2	73643,0	153052,9	23508,5	29764,5	5133,7	81859,9	25541,0
9	Cl.6 15.6.2020 11.41.38	6219,7	14746,3	88780,6	65036,2	-347,9	-177,0	72966,0	146328,0	23389,8	29666,1	5727,2	93536,1	30294,6
10	Cl.7 15.6.2020 11.43.29	5476,9	11357,3	5110,6	3717,0	-112,7	-111,4	63542,4	126283,2	20055,9	25415,3	4690,5	77692,9	24053,3
11	Std3 15.6.2020 11.45.21	166282,8	339886,6	59902,4	42528,0	110538,1	66246,3	446372,9	908664,6	21931,9	27329,1	577182,8	1667374,9	512223,0



Sample Id	Acquisition Time	B 249,677	B 249,772	Fe 238,204	Fe 239,562	Ni 231,604	Ni 221,648	Pr 390,844	Pr 414,311	Nd 406,109	Nd 401,225	Tb 350,917	DY 353,170	DY 394,468
1	Nolla	15.6.2020 11.26.16	1,4%	0,7%	6,3%	3,1%	4,5%	11,3%	1,7%	213,6%	99,5%	35,6%	131,6%	23,2%
2	Std1	15.6.2020 11.28.18	1,7%	2,6%	0,7%	1,7%	13,3%	2,2%	1,0%	7,1%	1,4%	1,8%	2,1%	2,5%
3	Std2	15.6.2020 11.30.26	0,7%	0,6%	1,4%	1,4%	0,6%	0,7%	0,5%	0,9%	1,1%	0,5%	0,5%	0,4%
4	Std3	15.6.2020 11.32.16	0,7%	0,8%	1,3%	1,3%	0,8%	0,8%	0,5%	1,3%	2,0%	0,7%	0,5%	0,7%
5	Std4	15.6.2020 11.34.09	0,5%	0,4%	0,4%	0,5%	0,3%	0,3%	0,5%	0,5%	0,6%	0,3%	0,6%	0,3%
6	std2	15.6.2020 11.36.04	3,5%	3,4%	1,5%	1,7%	3,5%	3,1%	0,4%	1,5%	1,8%	3,1%	0,4%	3,0%
7	Cl.2	15.6.2020 11.37.58	4,1%	2,3%	1,9%	1,8%	2,4%	0,8%	0,5%	1,8%	2,1%	35,1%	6,0%	14,2%
8	Cl.3	15.6.2020 11.39.46	2,0%	2,5%	2,8%	2,7%	7,9%	0,8%	0,8%	2,0%	2,0%	0,6%	1,8%	1,8%
9	Cl.6	15.6.2020 11.41.38	3,3%	3,0%	0,8%	0,8%	43,9%	2,3%	1,2%	0,9%	0,7%	2,4%	1,1%	1,9%
10	Cl.7	15.6.2020 11.43.29	0,7%	2,1%	38,6%	39,1%	60,1%	1,0%	1,1%	2,2%	1,5%	5,3%	1,0%	1,1%
11	std3	15.6.2020 11.45.21	0,7%	0,8%	2,4%	2,1%	0,7%	0,8%	0,4%	2,6%	2,7%	0,5%	0,4%	0,5%

Sample Id	Acquisition Time	B 249,677 (mg/L)	B 249,772 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Fe 239,562 (mg/L)	Ni 231,604 (mg/L)	Ni 221,648 (mg/L)	Pr 390,844 (mg/L)	Pr 414,311 (mg/L)	Nd 406,109 (mg/L)	Nd 401,225 (mg/L)	Tb 350,917 (mg/L)	Dy 353,170 (mg/L)	Dy 394,468 (mg/L)
1	Nolla 15.6.2020 11.26.16	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	Std1 15.6.2020 11.28.18	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
3	Std2 15.6.2020 11.30.26	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
4	Std3 15.6.2020 11.32.16	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
5	Std4 15.6.2020 11.34.09	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
6	Std2 15.6.2020 11.36.04	4,987	4,997	4,939	4,931	4,928	4,935	4,969	4,969	4,969	4,916	4,961	4,967	4,971
7	Cl.2 15.6.2020 11.37.58	0,052	0,053	0,792	0,827	-0,071	-0,069	0,067	0,059	0,369	0,373	-0,005	-0,007	-0,004
8	Cl.3 15.6.2020 11.39.46	0,190	0,197	2,048	2,104	-0,027	-0,025	0,815	0,833	5,317	5,395	0,038	0,235	0,239
9	Cl.6 15.6.2020 11.41.38	0,159	0,189	7,310	7,547	0,016	0,020	0,807	0,796	5,291	5,378	0,043	0,270	0,286
10	Cl.7 15.6.2020 11.43.29	0,136	0,139	0,416	0,426	0,027	0,025	0,702	0,685	4,536	4,605	0,034	0,222	0,225
11	std3 15.6.2020 11.45.21	4,962	4,958	4,931	4,933	4,926	4,937	4,983	5,021	4,960	4,953	4,980	5,023	4,995

Sample Id	Acquisition Time	B 249,677	B 249,772	Fe 238,204	Fe 239,562	Ni 231,604	Ni 221,648	Pr 390,844	Pr 414,311	Nd 406,109	Nd 401,225	Tb 350,917	Dy 353,170	Dy 394,468
1	Nolla 15.6.2020 11.26.16													
2	Std1 15.6.2020 11.28.18													
3	Std2 15.6.2020 11.30.26													
4	Std3 15.6.2020 11.32.16													
5	Std4 15.6.2020 11.34.09													
6	std2 15.6.2020 11.36.04	3,5%	3,4%	1,5%	1,7%	3,4%	3,5%	3,1%	0,4%	1,5%	1,8%	3,1%	0,4%	3,1%
7	C1.2 15.6.2020 11.37.58	6,3%	3,5%	2,0%	1,8%	5,7%	3,5%	0,9%	0,6%	1,8%	2,2%	6,6%	4,5%	21,1%
8	C1.3 15.6.2020 11.39.46	2,3%	2,9%	2,9%	2,7%	10,4%	18,4%	0,8%	0,8%	2,0%	2,0%	0,6%	1,9%	1,9%
9	C1.6 15.6.2020 11.41.38	3,9%	3,4%	0,8%	0,8%	26,2%	29,0%	2,3%	1,2%	1,0%	0,7%	2,8%	1,1%	1,9%
10	C1.7 15.6.2020 11.43.29	0,8%	2,5%	39,1%	39,7%	11,3%	19,7%	1,0%	1,1%	2,2%	1,5%	6,2%	1,1%	1,1%
11	std3 15.6.2020 11.45.21	0,7%	0,8%	2,4%	2,1%	0,7%	0,8%	0,6%	0,4%	2,6%	2,7%	0,5%	0,4%	0,5%

Sample Id	Acquisition Time	B 249,677 (mg/L)	B 249,772 (mg/L)	Fe 238,204 (mg/L)	Fe 239,562 (mg/L)	Ni 231,604 (mg/L)	Ni 221,648 (mg/L)	Pr 390,844 (mg/L)	Pr 414,311 (mg/L)	Nd 406,109 (mg/L)	Nd 401,225 (mg/L)	Tb 350,917 (mg/L)	Dy 353,170 (mg/L)	Dy 394,468 (mg/L)
1	Nolla 15.6.2020 11.26.16													
2	Std1 15.6.2020 11.28.18													
3	Std2 15.6.2020 11.30.26													
4	Std3 15.6.2020 11.32.16													
5	Std4 15.6.2020 11.34.09													
6	std2 15.6.2020 11.36.04	4,987	4,997	4,939	4,931	4,928	4,935	4,969	4,969	4,969	4,916	4,961	4,967	4,971
7	C1.2 15.6.2020 11.37.58	0,052	0,053	0,792	0,827	-0,071	-0,069	0,067	0,059	0,369	0,373	-0,005	-0,007	-0,004
8	C1.3 15.6.2020 11.39.46	0,190	0,197	2,048	2,104	-0,027	-0,025	0,815	0,833	5,317	5,395	0,038	0,235	0,239
9	C1.6 15.6.2020 11.41.38	0,159	0,189	7,310	7,547	0,016	0,020	0,807	0,796	5,291	5,378	0,043	0,270	0,286
10	C1.7 15.6.2020 11.43.29	0,136	0,139	0,416	0,426	0,027	0,025	0,702	0,685	4,536	4,605	0,034	0,222	0,225
11	std3 15.6.2020 11.45.21	4,962	4,958	4,931	4,933	4,926	4,937	4,983	5,021	4,960	4,953	4,980	5,023	4,995

Sample ID	Acquisition Time	B 249,677	B 249,772	Fe 238,204	Fe 239,562	Ni 231,604	Ni 221,648	Pr 390,844	Pr 414,311	Nd 406,109	Nd 401,225	Tb 350,917	Dy 353,170	Dy 394,468
1 Nolla	15.6.2020 11.26.16													
2 Std1	15.6.2020 11.28.18													
3 Std2	15.6.2020 11.30.26													
4 Std3	15.6.2020 11.32.16													
5 Std4	15.6.2020 11.34.09													
6 std2	15.6.2020 11.36.04	3,5%	3,4%	1,5%	1,7%	3,4%	3,5%	3,1%	0,4%	1,5%	1,8%	3,1%	0,4%	3,1%
7 C1.2	15.6.2020 11.37.58	6,3%	3,5%	2,0%	1,8%	5,7%	3,5%	0,9%	0,6%	1,8%	2,2%	6,6%	4,5%	21,1%
8 C1.3	15.6.2020 11.39.46	2,3%	2,9%	2,9%	2,7%	10,4%	18,4%	0,8%	0,8%	2,0%	2,0%	0,6%	1,9%	1,9%
9 C1.6	15.6.2020 11.41.38	3,9%	3,4%	0,8%	0,8%	26,2%	29,0%	2,3%	1,2%	1,0%	0,7%	2,8%	1,1%	1,9%
10 C1.7	15.6.2020 11.43.29	0,8%	2,5%	39,1%	39,7%	11,3%	19,7%	1,0%	1,1%	2,2%	1,5%	6,2%	1,1%	1,1%
11 std3	15.6.2020 11.45.21	0,7%	0,8%	2,4%	2,1%	0,7%	0,8%	0,6%	0,4%	2,6%	2,7%	0,5%	0,4%	0,5%

```

1 Call
2 rsm(formula = Nd.recovery ~ Block.ccd + FO(x1, x2, x3) + TWI(x1,
3   x2, x3) + PQ(x1, x2, x3), data = Design2.coded)
4
5           Estimate Std. Error t value    Pr(t)
6 (Intercept)   90.5382     7.2146 12.5492 0.0000005255
7 Block.ccd[T.2]  2.6474     7.1821  0.3686  0.7209392
8 x1            -3.0050     4.0915 -0.7344  0.4813766
9 x2             8.6350     4.0915  2.1104  0.0640234 .
10 x3            5.8910     4.0915  1.4398  0.1837866
11 x1x2          -0.1850     4.5745 -0.0404  0.9686240
12 x1x3          -0.9500     4.5745 -0.2077  0.8401073
13 x2x3         -23.8100     4.5745 -5.2049  0.0005603
14 x1^2          -8.2633     7.9712 -1.0366  0.3269494
15 x2^2         -16.3633     7.9712 -2.0528  0.0702939 .
16 x3^2          -3.2933     7.9712 -0.4132  0.6891649
17 ---
18 Signif. codes  0 ' ' 0.001 ' ' 0.01 ' ' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
19
20 Multiple R-squared  0.8588, Adjusted R-squared  0.7019
21 F-statistic 5.473 on 10 and 9 DF,  p-value 0.008716
22
23 Analysis of Variance Table
24
25 Response Nd.recovery
26           Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(F)
27 Block.ccd    1 1388.5  1388.52   8.2942 0.0181790
28 FO(x1, x2, x3)  3 1183.0   394.32   2.3555 0.1399139
29 TWI(x1, x2, x3)  3 4542.8  1514.27   9.0454 0.0044313
30 PQ(x1, x2, x3)  3 2048.1   682.70   4.0781 0.0438774
31 Residuals    9 1506.7   167.41
32 Lack of fit    5 1490.0   297.99  71.3629 0.0005317
33 Pure error    4   16.7    4.18
34
35 Stationary point of response surface
36           x1           x2           x3
37 -0.18589476  0.24865671  0.02233063
38
39 Stationary point in original units
40 Mass.fraction  Temperature           Time
41   3.169874    362.432835    91.339838
42
43 Eigenanalysis
44 eigen() decomposition
45 $values
46 [1]  3.763254 -8.267374 -23.415838
47
48 $vectors
49           [,1]           [,2]           [,3]
50 x1 -0.0300680  0.99932255 -0.02122141
51 x2 -0.5087778 -0.03357624 -0.86024284
52 x3  0.8603726  0.01506880 -0.50944274

```

=====  
Analysis Begun

Start Time: 25.6.2020 12.40.46

Plasma On Time: 25.6.2020 12.08.22

Logged In Analyst: Labra

Technique: ICP Continuous

Spectrometer: Optima 8300 , S/N 078N2011602

Autosampler: S10

Sample Information File: C:\Users\Public\PerkinElmer Syngistix\ICP\Data\Sample Information\  
Elmeri Kesä 2020.sifx

Batch ID:

Results Data Set: Joni NdFeB 5

Results Library: C:\Users\Public\PerkinElmer Syngistix\ICP\Data\Results\Results.mdb  
=====

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 1

Autosampler Location: 9

Sample ID: Nolla

Date Collected: 25.6.2020 12.40.48

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

Mean Data: Nolla

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc. Units	Calib
B 249,677	1604,6	18,34	1,14%	[0,00] mg/L	
B 249,772	2422,7	24,90	1,03%	[0,00] mg/L	
Fe 238,204	1049,9	14,23	1,36%	[0,00] mg/L	
Fe 239,562	765,9	6,35	0,83%	[0,00] mg/L	
Ni 231,604	866,8	9,32	1,08%	[0,00] mg/L	
Ni 221,648	755,1	10,86	1,44%	[0,00] mg/L	
Pr 390,844	974,3	16,21	1,66%	[0,00] mg/L	
Pr 414,311	-955,1	43,86	4,59%	[0,00] mg/L	
Nd 406,109	-0,8	28,74	>999.9%	[0,00] mg/L	
Nd 401,225	47,3	20,71	43,76%	[0,00] mg/L	
Tb 350,917	170,6	33,93	19,89%	[0,00] mg/L	
Dy 353,170	9,2	34,86	380,12%	[0,00] mg/L	
Dy 394,468	93,4	27,16	29,08%	[0,00] mg/L	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 2

Autosampler Location: 10

Sample ID: Std1

Date Collected: 25.6.2020 12.43.09

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30  
-----

Mean Data: Std1

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc. Units	Calib
B 249,677	3835,6	26,08	0,68%	[0,1] mg/L	
B 249,772	7800,8	66,30	0,85%	[0,1] mg/L	
Fe 238,204	1432,1	16,78	1,17%	[0,1] mg/L	
Fe 239,562	997,3	3,55	0,36%	[0,1] mg/L	
Ni 231,604	2567,2	24,31	0,95%	[0,1] mg/L	

Method: NdFeB - Joni N

Page 2

Date: 25.6.2020 13.05.42

Ni 221,648	1527,0	16,64	1,09%	[0,1] mg/L
Pr 390,844	10014,9	100,00	1,00%	[0,1] mg/L
Pr 414,311	20019,2	114,89	0,57%	[0,1] mg/L
Nd 406,109	509,6	13,34	2,62%	[0,1] mg/L
Nd 401,225	607,8	27,60	4,54%	[0,1] mg/L
Tb 350,917	12529,6	92,57	0,74%	[0,1] mg/L
Dy 353,170	35573,7	141,20	0,40%	[0,1] mg/L
Dy 394,468	11101,8	10,98	0,10%	[0,1] mg/L

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 3

Autosampler Location: 11

Sample ID: Std2

Date Collected: 25.6.2020 12.45.30

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: Std2

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc. Units
B 249,677	36316,0	903,17	2,49%	[1,0] mg/L
B 249,772	73694,0	1792,73	2,43%	[1,0] mg/L
Fe 238,204	13556,8	55,30	0,41%	[1,0] mg/L
Fe 239,562	9561,9	41,14	0,43%	[1,0] mg/L
Ni 231,604	24619,0	569,54	2,31%	[1,0] mg/L
Ni 221,648	14501,0	396,94	2,74%	[1,0] mg/L
Pr 390,844	96151,6	2114,21	2,20%	[1,0] mg/L
Pr 414,311	198266,9	572,54	0,29%	[1,0] mg/L
Nd 406,109	4845,7	104,23	2,15%	[1,0] mg/L
Nd 401,225	6080,2	26,95	0,44%	[1,0] mg/L
Tb 350,917	123306,1	2775,25	2,25%	[1,0] mg/L
Dy 353,170	357057,1	1465,82	0,41%	[1,0] mg/L
Dy 394,468	108374,4	2607,30	2,41%	[1,0] mg/L

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 4

Autosampler Location: 12

Sample ID: Std3

Date Collected: 25.6.2020 12.47.22

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: Std3

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc. Units
B 249,677	179902,5	2398,66	1,33%	[5,0] mg/L
B 249,772	365167,8	4841,21	1,33%	[5,0] mg/L
Fe 238,204	68716,9	1314,84	1,91%	[5,0] mg/L
Fe 239,562	48507,8	734,74	1,51%	[5,0] mg/L
Ni 231,604	124334,3	1755,30	1,41%	[5,0] mg/L
Ni 221,648	73392,4	853,58	1,16%	[5,0] mg/L
Pr 390,844	476786,3	6576,88	1,38%	[5,0] mg/L
Pr 414,311	961979,8	6267,63	0,65%	[5,0] mg/L
Nd 406,109	24323,0	379,18	1,56%	[5,0] mg/L
Nd 401,225	30249,0	530,86	1,75%	[5,0] mg/L



Method: NdFeB - Joni N

Page 3

Date: 25.6.2020 13.05.42

Tb 350,917	613956,7	7968,51	1,30%	[5,0] mg/L
Dy 353,170	1741845,0	11845,86	0,68%	[5,0] mg/L
Dy 394,468	538015,0	7191,51	1,34%	[5,0] mg/L

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 5

Autosampler Location: 13

Sample ID: Std4

Date Collected: 25.6.2020 12.49.15

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: Std4

Analyte	Mean Corrected			RSD	Calib	
	Intensity	Std.Dev.	Conc.		Units	
B 249,677	360016,9	4289,25	1,19%	[10,0]	mg/L	
B 249,772	729426,3	9396,68	1,29%	[10,0]	mg/L	
Fe 238,204	136985,3	664,62	0,49%	[10,0]	mg/L	
Fe 239,562	96801,9	484,21	0,50%	[10,0]	mg/L	
Ni 231,604	246752,9	2649,45	1,07%	[10,0]	mg/L	
Ni 221,648	145382,5	1343,18	0,92%	[10,0]	mg/L	
Pr 390,844	945858,3	9169,53	0,97%	[10,0]	mg/L	
Pr 414,311	1907377,2	14598,48	0,77%	[10,0]	mg/L	
Nd 406,109	48478,7	325,60	0,67%	[10,0]	mg/L	
Nd 401,225	60241,5	237,18	0,39%	[10,0]	mg/L	
Tb 350,917	1221180,5	12173,13	1,00%	[10,0]	mg/L	
Dy 353,170	3451710,6	23892,42	0,69%	[10,0]	mg/L	
Dy 394,468	1067418,0	11174,99	1,05%	[10,0]	mg/L	

## Calibration Summary

Analyte	Stds.	Equation	Intercept	Slope	Curvature	Corr. Coef.	Reslope
B 249,677	4	Lin, Calc Int	159,1	35980	0,00000	1,000000	
B 249,772	4	Lin, Calc Int	448,4	72910	0,00000	1,000000	
Fe 238,204	4	Lin, Calc Int	6,4	13710	0,00000	0,999998	
Fe 239,562	4	Lin, Calc Int	-12,1	9685	0,00000	0,999998	
Ni 231,604	4	Lin, Calc Int	134,3	24700	0,00000	0,999992	
Ni 221,648	4	Lin, Calc Int	99,6	14550	0,00000	0,999988	
Pr 390,844	4	Lin, Calc Int	1124,0	94610	0,00000	0,999992	
Pr 414,311	4	Lin, Calc Int	3566,1	190700	0,00000	0,999987	
Nd 406,109	4	Lin, Calc Int	17,9	4849	0,00000	0,999998	
Nd 401,225	4	Lin, Calc Int	34,2	6025	0,00000	0,999998	
Tb 350,917	4	Lin, Calc Int	871,8	122100	0,00000	0,999996	
Dy 353,170	4	Lin, Calc Int	5839,5	345200	0,00000	0,999987	
Dy 394,468	4	Lin, Calc Int	1155,8	106800	0,00000	0,999992	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 6

Autosampler Location: 25

Sample ID: Sample025

Date Collected: 25.6.2020 12.51.09

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

User canceled analysis.

=====  
Analysis Begun

Start Time: 25.6.2020 12.55.26

Plasma On Time: 25.6.2020 12.08.22

Logged In Analyst: Labra

Technique: ICP Continuous

Spectrometer: Optima 8300 , S/N 078N2011602

Autosampler: S10

Sample Information File: C:\Users\Public\PerkinElmer Syngistix\ICP\Data\Sample Information\  
joni\_magneetit3.sifx

Batch ID:

Results Data Set: Joni NdFeB 5

Results Library: C:\Users\Public\PerkinElmer Syngistix\ICP\Data\Results\Results.mdb

=====  
Sequence No.: 1

Autosampler Location: 12

Sample ID: std3

Date Collected: 25.6.2020 12.55.27

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: std3

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	188040,3	5,222 mg/L	0,0523	5,222 mg/L	0,0523	1,00%
B 249,772	383038,8	5,247 mg/L	0,0584	5,247 mg/L	0,0584	1,11%
Fe 238,204	68930,1	5,029 mg/L	0,0548	5,029 mg/L	0,0548	1,09%
Fe 239,562	48843,2	5,044 mg/L	0,0566	5,044 mg/L	0,0566	1,12%
Ni 231,604	128343,6	5,192 mg/L	0,0479	5,192 mg/L	0,0479	0,92%
Ni 221,648	75916,3	5,210 mg/L	0,0469	5,210 mg/L	0,0469	0,90%
Pr 390,844	490805,0	5,176 mg/L	0,0612	5,176 mg/L	0,0612	1,18%
Pr 414,311	962848,8	5,031 mg/L	0,0257	5,031 mg/L	0,0257	0,51%
Nd 406,109	24488,4	5,047 mg/L	0,0332	5,047 mg/L	0,0332	0,66%
Nd 401,225	30435,6	5,046 mg/L	0,0613	5,046 mg/L	0,0613	1,21%
Tb 350,917	635674,4	5,197 mg/L	0,0556	5,197 mg/L	0,0556	1,07%
Dy 353,170	1742925,9	5,033 mg/L	0,0298	5,033 mg/L	0,0298	0,59%
Dy 394,468	557475,7	5,210 mg/L	0,0609	5,210 mg/L	0,0609	1,17%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

=====  
Sequence No.: 2

Autosampler Location: 14

Sample ID: C1.2

Date Collected: 25.6.2020 12.57.20

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

-----  
Mean Data: C1.2

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	5436,5	0,147 mg/L	0,0037	0,147 mg/L	0,0037	2,55%
B 249,772	11208,0	0,148 mg/L	0,0040	0,148 mg/L	0,0040	2,71%
Fe 238,204	7785,5	0,568 mg/L	0,0050	0,568 mg/L	0,0050	0,89%
Fe 239,562	5684,2	0,588 mg/L	0,0052	0,588 mg/L	0,0052	0,88%
Ni 231,604	22,6	-0,005 mg/L	0,0001	-0,005 mg/L	0,0001	3,25%
Ni 221,648	-8,3	-0,007 mg/L	0,0007	-0,007 mg/L	0,0007	9,91%
Pr 390,844	5448,5	0,046 mg/L	0,0006	0,046 mg/L	0,0006	1,27%
Pr 414,311	10813,8	0,038 mg/L	0,0001	0,038 mg/L	0,0001	0,36%
Nd 406,109	1279,1	0,260 mg/L	0,0080	0,260 mg/L	0,0080	3,08%
Nd 401,225	1541,3	0,250 mg/L	0,0062	0,250 mg/L	0,0062	2,48%
Tb 350,917	203,1	-0,005 mg/L	0,0001	-0,005 mg/L	0,0001	2,59%
Dy 353,170	2025,7	-0,011 mg/L	0,0001	-0,011 mg/L	0,0001	1,15%

Method: NdFeB - Joni N

Page 5

Date: 25.6.2020 13.05.42

Dy 394,468                      648,0                      -0,005 mg/L                      0,0003                      -0,005 mg/L                      0,0003                      6,43%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 3

Autosampler Location: 15

Sample ID: C1.7

Date Collected: 25.6.2020 12.59.27

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30  
-----

## Mean Data: C1.7

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	6745,0	0,183 mg/L	0,0011	0,183 mg/L	0,0011	0,62%	
B 249,772	13822,7	0,183 mg/L	0,0006	0,183 mg/L	0,0006	0,35%	
Fe 238,204	3480,7	0,253 mg/L	0,0280	0,253 mg/L	0,0280	11,05%	
Fe 239,562	2493,7	0,259 mg/L	0,0203	0,259 mg/L	0,0203	7,83%	
Ni 231,604	1528,7	0,056 mg/L	0,0017	0,056 mg/L	0,0017	2,96%	
Ni 221,648	877,4	0,053 mg/L	0,0018	0,053 mg/L	0,0018	3,42%	
Pr 390,844	50672,5	0,524 mg/L	0,0050	0,524 mg/L	0,0050	0,96%	
Pr 414,311	104140,2	0,527 mg/L	0,0061	0,527 mg/L	0,0061	1,15%	
Nd 406,109	16067,7	3,310 mg/L	0,0648	3,310 mg/L	0,0648	1,96%	
Nd 401,225	20288,1	3,361 mg/L	0,0457	3,361 mg/L	0,0457	1,36%	
Tb 350,917	2996,6	0,017 mg/L	0,0002	0,017 mg/L	0,0002	1,19%	
Dy 353,170	51315,2	0,132 mg/L	0,0018	0,132 mg/L	0,0018	1,38%	
Dy 394,468	16717,7	0,146 mg/L	0,0006	0,146 mg/L	0,0006	0,40%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 4

Autosampler Location: 12

Sample ID: std3

Date Collected: 25.6.2020 13.01.33

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30  
-----

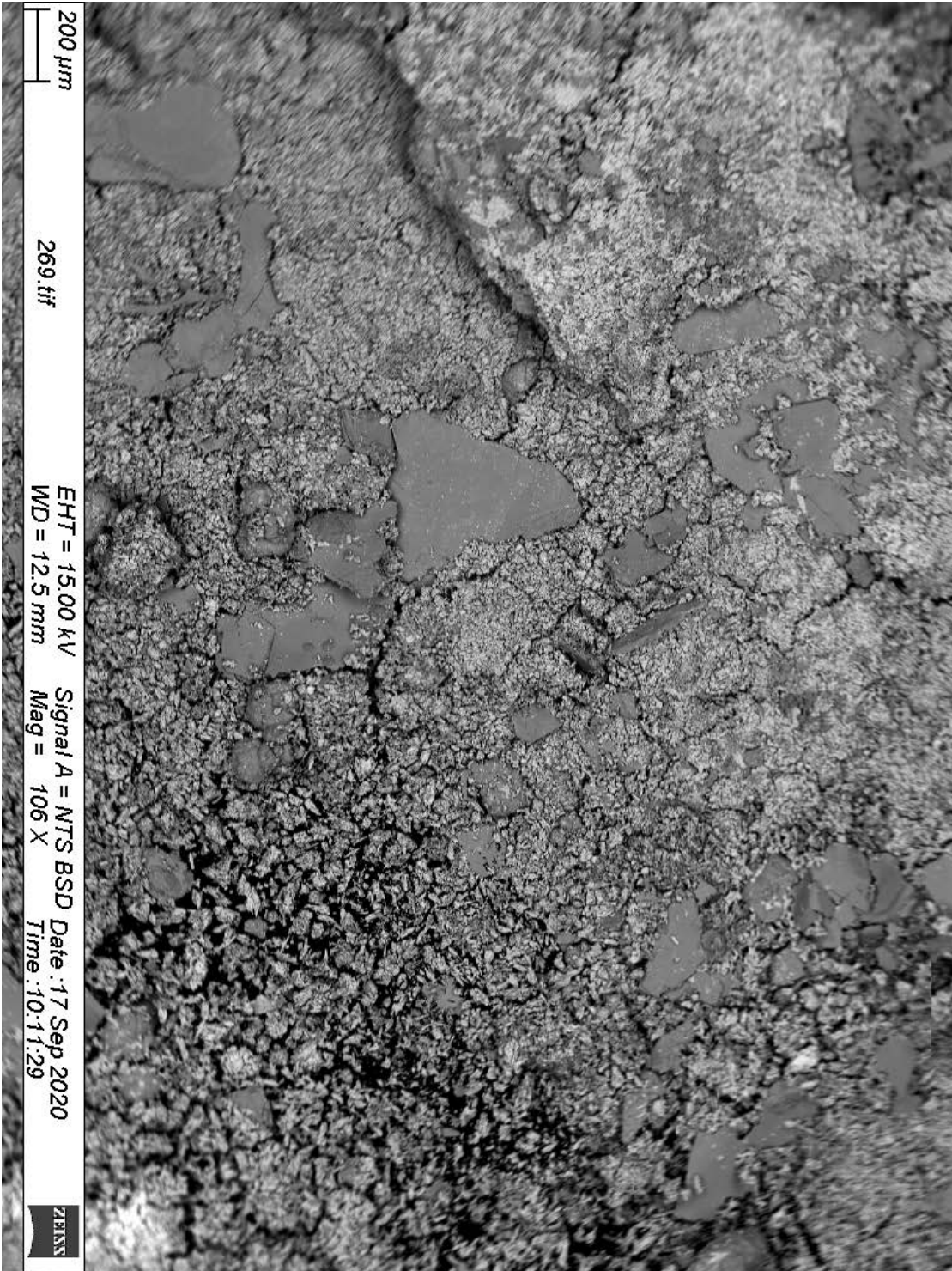
## Mean Data: std3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	180272,6	5,006 mg/L	0,0263	5,006 mg/L	0,0263	0,53%	
B 249,772	367025,5	5,028 mg/L	0,0207	5,028 mg/L	0,0207	0,41%	
Fe 238,204	68378,9	4,989 mg/L	0,0646	4,989 mg/L	0,0646	1,29%	
Fe 239,562	48417,3	5,000 mg/L	0,0762	5,000 mg/L	0,0762	1,52%	
Ni 231,604	124577,0	5,039 mg/L	0,0272	5,039 mg/L	0,0272	0,54%	
Ni 221,648	73894,1	5,071 mg/L	0,0158	5,071 mg/L	0,0158	0,31%	
Pr 390,844	473030,5	4,988 mg/L	0,0216	4,988 mg/L	0,0216	0,43%	
Pr 414,311	961368,2	5,023 mg/L	0,0685	5,023 mg/L	0,0685	1,36%	
Nd 406,109	24254,3	4,998 mg/L	0,0618	4,998 mg/L	0,0618	1,24%	
Nd 401,225	30105,3	4,991 mg/L	0,0714	4,991 mg/L	0,0714	1,43%	
Tb 350,917	615440,9	5,031 mg/L	0,0198	5,031 mg/L	0,0198	0,39%	
Dy 353,170	1739096,4	5,022 mg/L	0,0691	5,022 mg/L	0,0691	1,38%	
Dy 394,468	540016,8	5,047 mg/L	0,0190	5,047 mg/L	0,0190	0,38%	

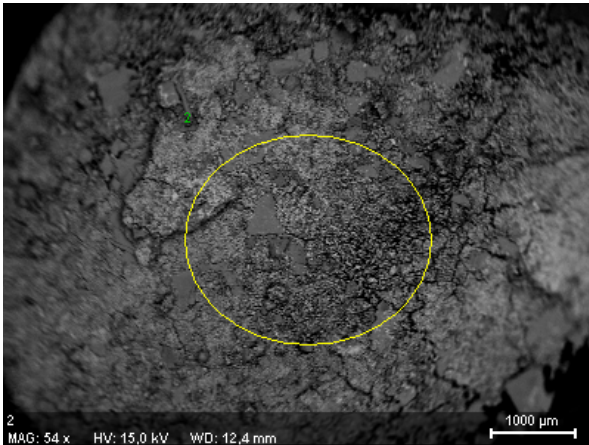
```

1  rsm(formula = Nd.recovery ~ Block.ccd + FO(x1, x2, x3) + TWI(x1,
2      x2, x3) + PQ(x1, x2, x3), data = Design2.coded)
3
4      Estimate Std. Error t value    Pr(>|t|)
5  (Intercept)   90.3573    5.9588 15.1637 0.0000001027 ***
6  Block.ccd[T.2]  3.3708    5.9319  0.5682  0.58377
7  x1            -1.2210    3.3793 -0.3613  0.72620
8  x2             6.8510    3.3793  2.0273  0.07325 .
9  x3             4.1070    3.3793  1.2153  0.25516
10 x1:x2          2.5050    3.7782  0.6630  0.52394
11 x1:x3          1.7400    3.7782  0.4605  0.65606
12 x2:x3        -26.5000    3.7782 -7.0139 0.0000622841 ***
13 x1^2          -9.0771    6.5836 -1.3787  0.20127
14 x2^2         -17.1771    6.5836 -2.6091  0.02831 *
15 x3^2          -4.1071    6.5836 -0.6238  0.54822
16 ---
17 Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
18
19 Multiple R-squared:  0.9106,    Adjusted R-squared:  0.8112
20 F-statistic: 9.166 on 10 and 9 DF,  p-value: 0.001341
21
22 Analysis of Variance Table
23
24 Response: Nd.recovery
25      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
26 Block.ccd      1 1731.8  1731.84 15.1652 0.0036512
27 FO(x1, x2, x3)  3  652.9   217.65  1.9059 0.1991644
28 TWI(x1, x2, x3)  3 5692.4 1897.47 16.6156 0.0005177
29 PQ(x1, x2, x3)  3 2390.2   796.72  6.9766 0.0100667
30 Residuals      9 1027.8   114.20
31 Lack of fit     5 1011.1   202.22 48.4265 0.0011368
32 Pure error      4   16.7     4.18
33
34 Stationary point of response surface:
35      x1      x2      x3
36 -0.0411675  0.1226233  0.0956698
37
38 Stationary point in original units:
39 Mass.fraction  Temperature      Time
40      3.271183      356.131165      95.740188
41
42 Eigenanalysis:
43 eigen() decomposition
44 $values
45 [1]  4.132276 -8.936797 -25.556782
46
47 $vectors
48      [,1]      [,2]      [,3]
49 x1  0.00589737  0.99573892  0.09202837
50 x2 -0.52777929  0.08126739 -0.84548485
51 x3  0.84936108  0.04358453 -0.52600964

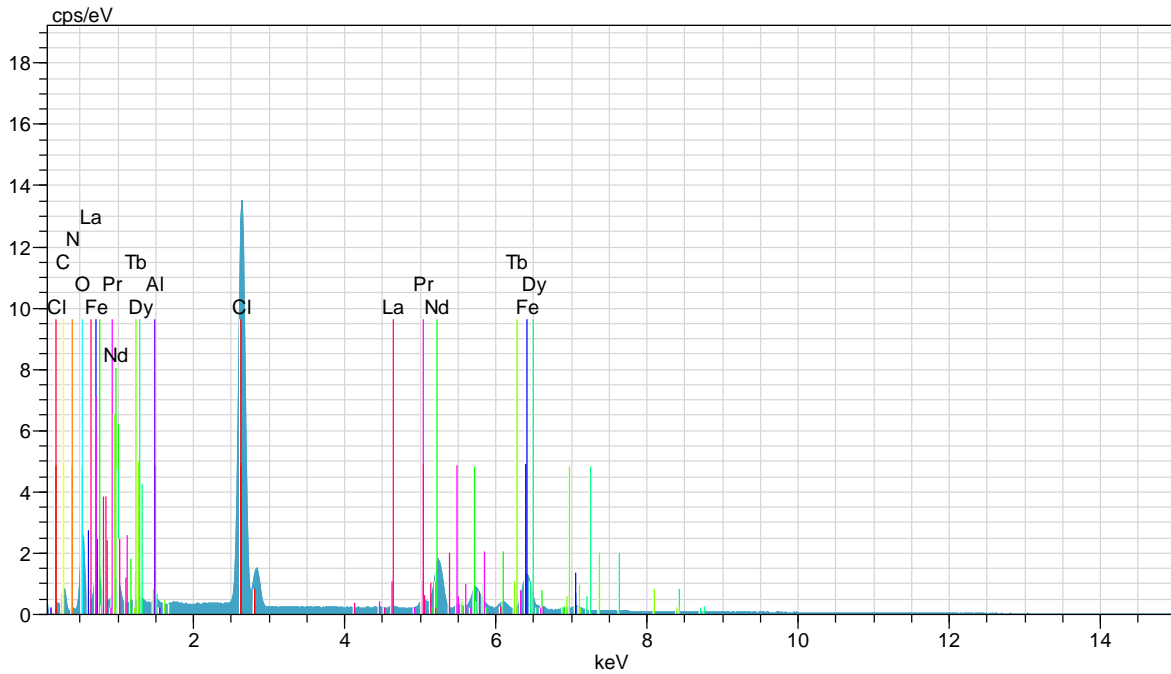
```



# Jyväskylän yliopisto Kemian laitos

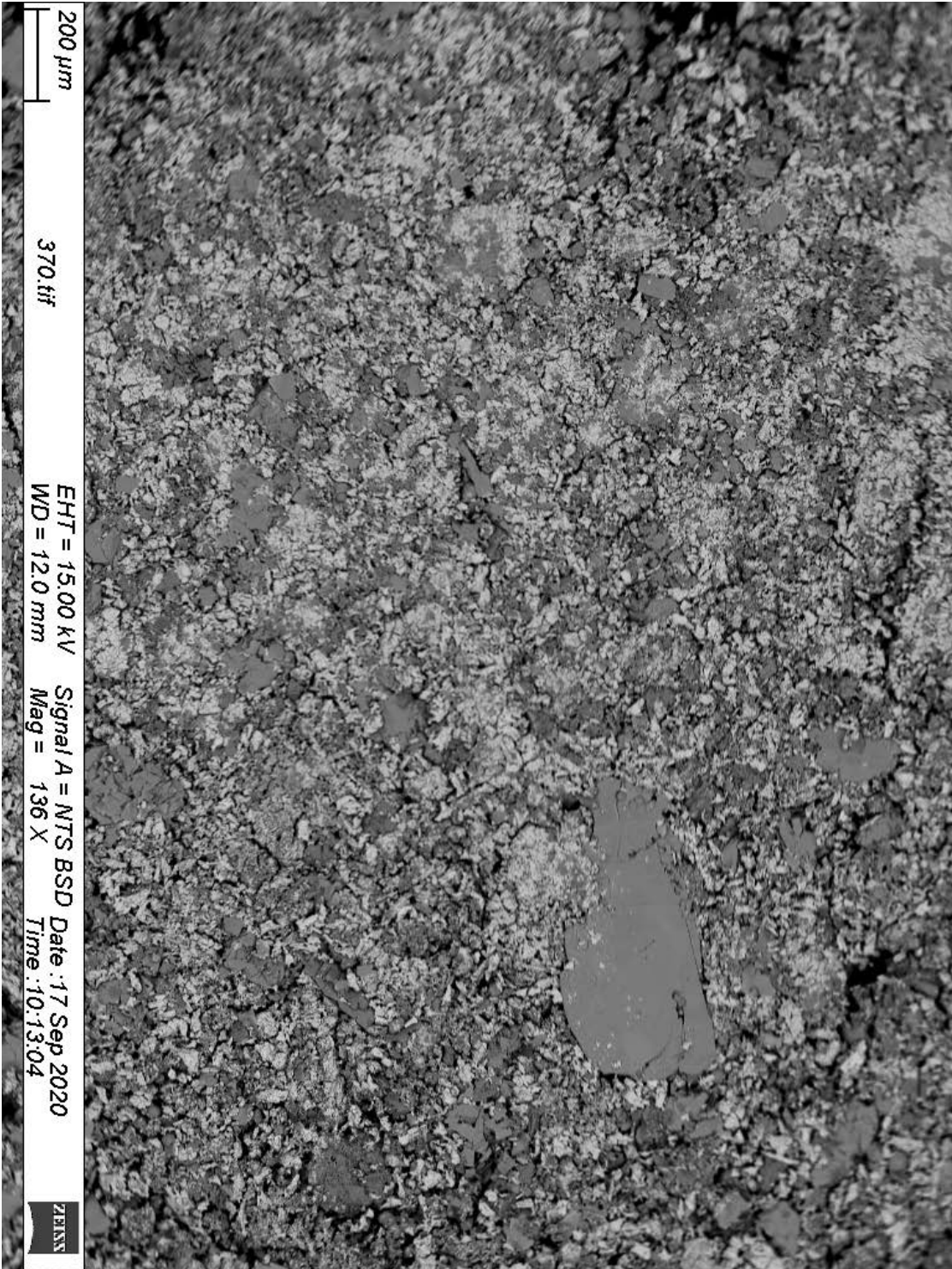


2



Spectrum: 2

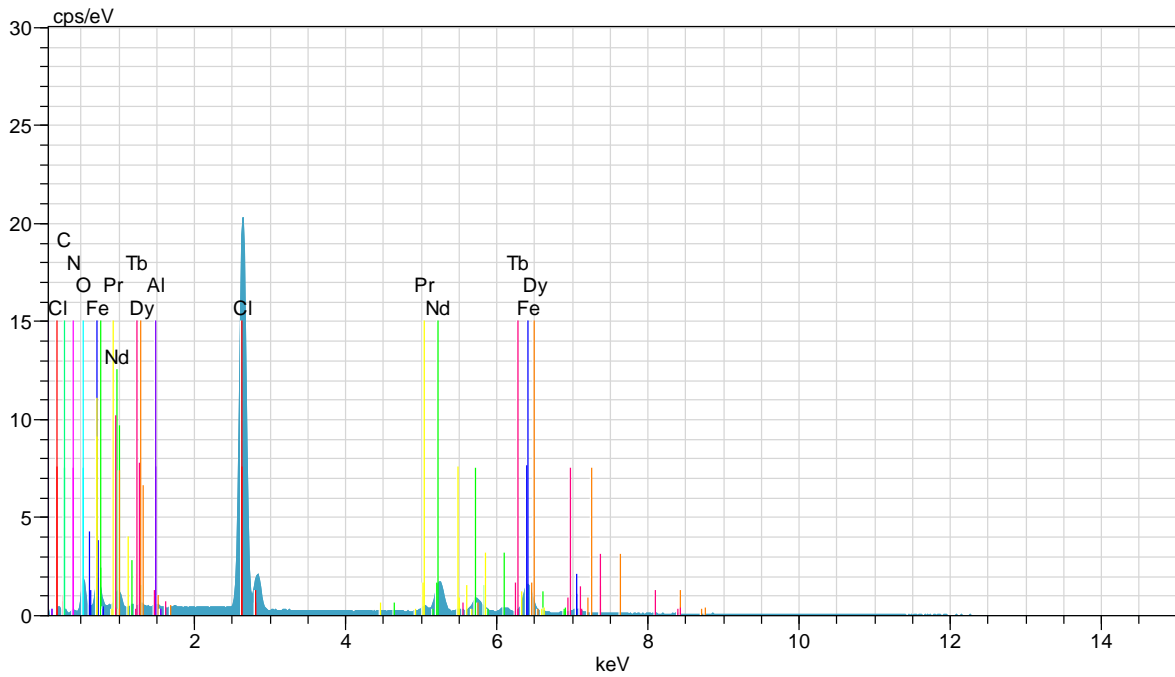
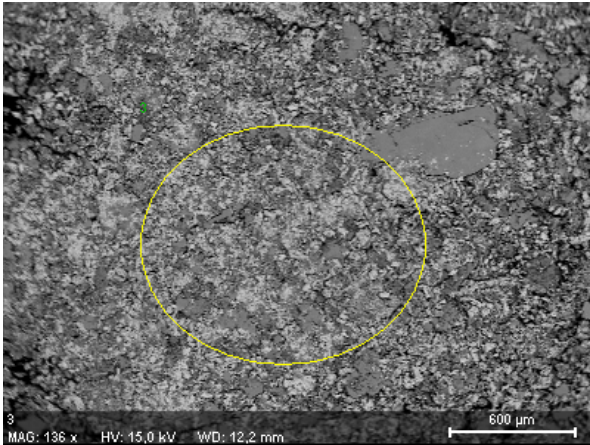
El	AN	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
Cl	17	K-series	33,16	32,88	34,19	1,1
Nd	60	L-series	27,42	27,18	6,95	1,7
Fe	26	K-series	14,40	14,27	9,42	0,7
Pr	59	L-series	4,04	4,00	1,05	0,8
C	6	K-series	3,83	3,80	11,65	0,9
N	7	K-series	2,73	2,70	7,12	3,3
Dy	66	L-series	2,27	2,25	0,51	1,2
Al	13	K-series	0,47	0,46	0,63	0,1
La	57	L-series	0,11	0,11	0,03	0,1
Tb	65	L-series	0,00	0,00	0,00	0,0
O	8	K-series	12,45	12,35	28,45	2,3
Total:			100,86	100,00	100,00	





# Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos



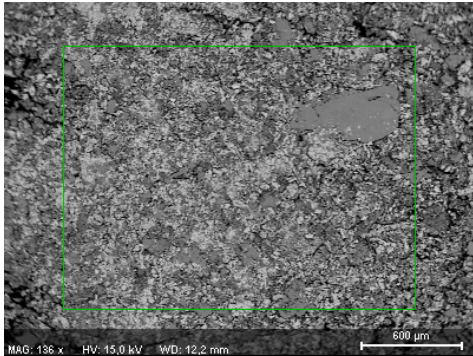
Spectrum: 3

El	AN	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
Cl	17	K-series	41,99	41,42	45,92	1,4
Nd	60	L-series	24,04	23,72	6,46	1,7
Fe	26	K-series	16,30	16,08	11,32	0,7
N	7	K-series	4,15	4,10	11,50	2,5
Pr	59	L-series	3,51	3,46	0,97	0,8
Dy	66	L-series	2,01	1,98	0,48	1,1
C	6	K-series	1,22	1,21	3,95	0,6
Al	13	K-series	0,31	0,30	0,44	0,2
Tb	65	L-series	0,00	0,00	0,00	0,0
O	8	K-series	7,82	7,72	18,95	1,6
Total:			101,37	100,00	100,00	

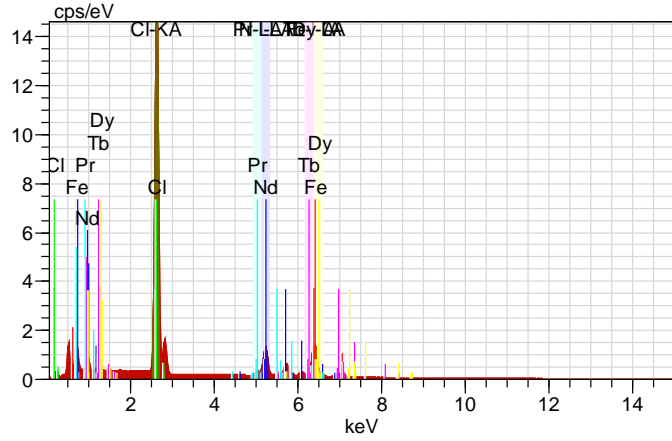


# Jyväskylän yliopisto

## Kemian laitos

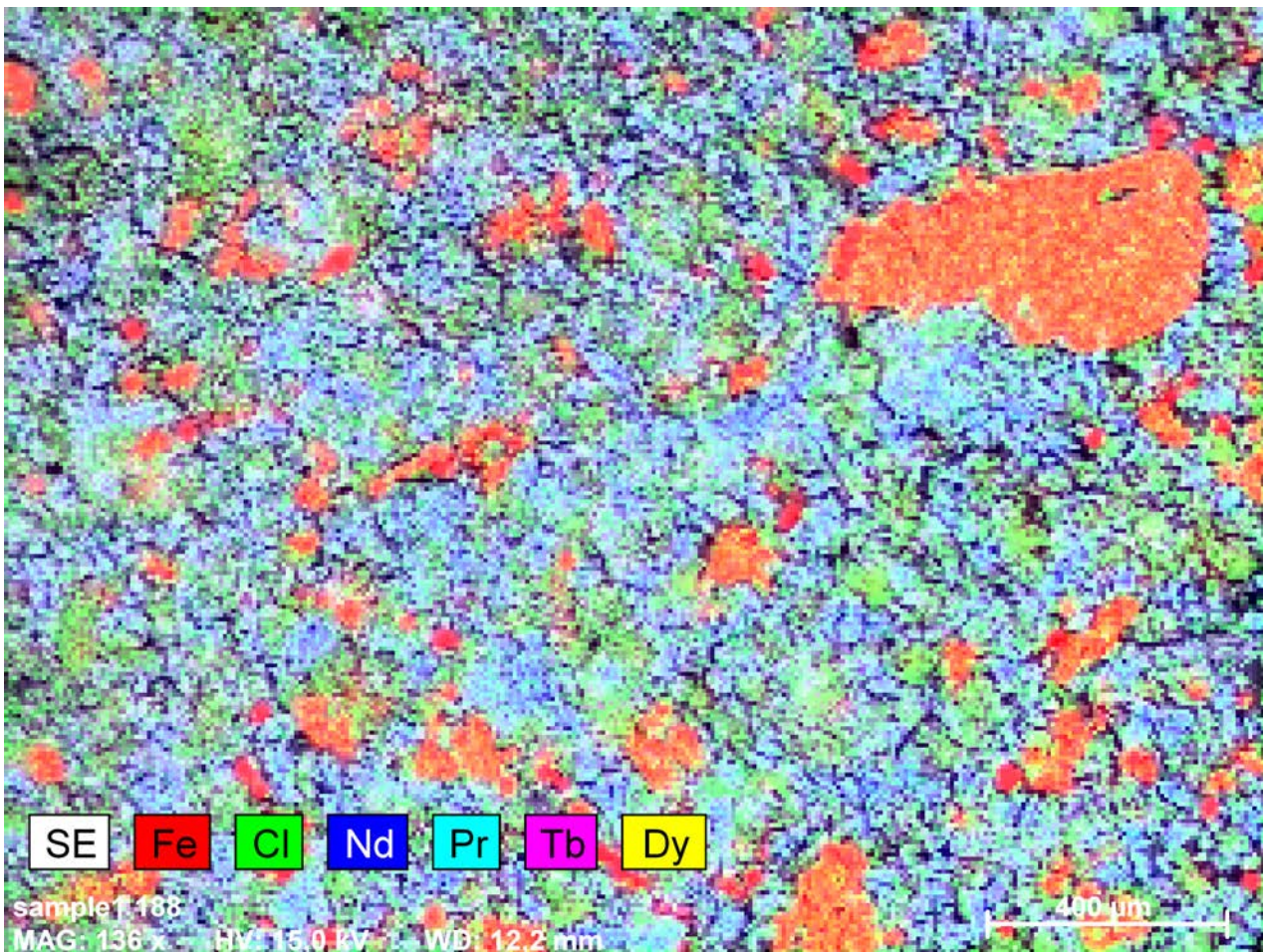


Name:



sample1 188

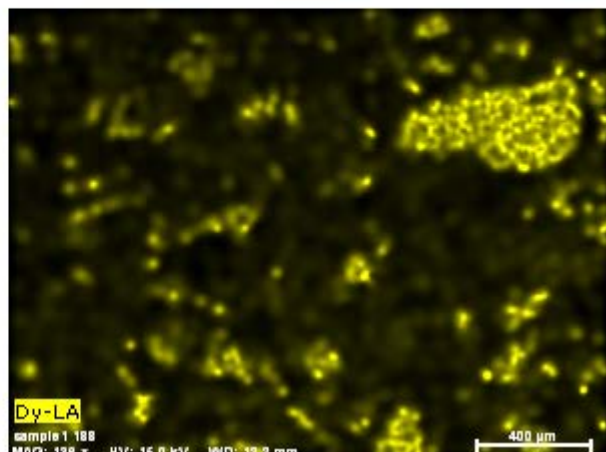
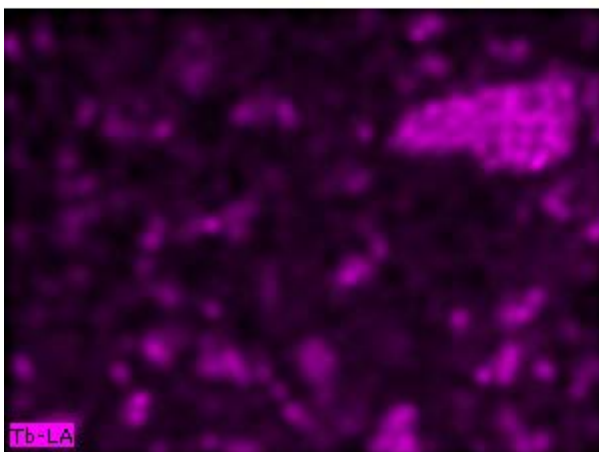
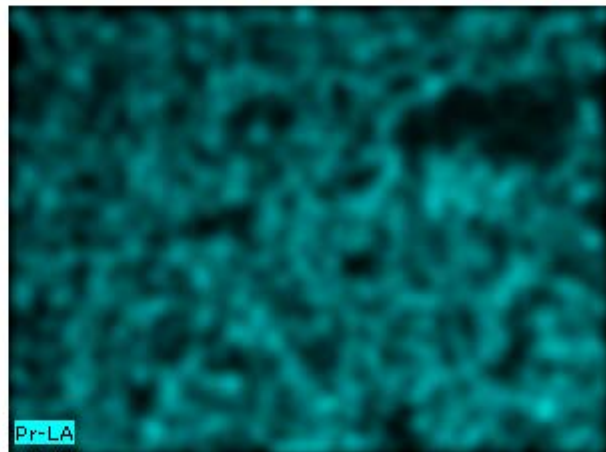
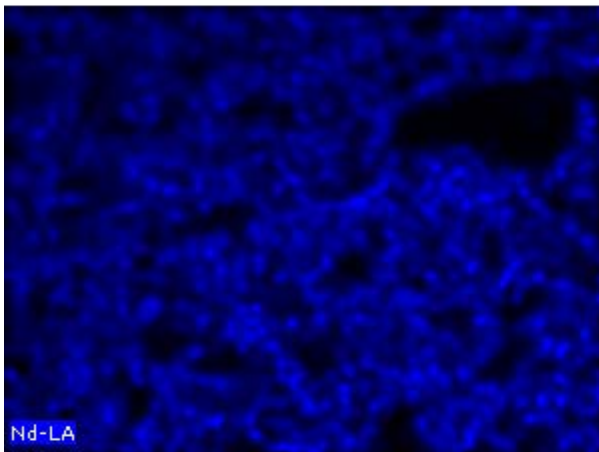
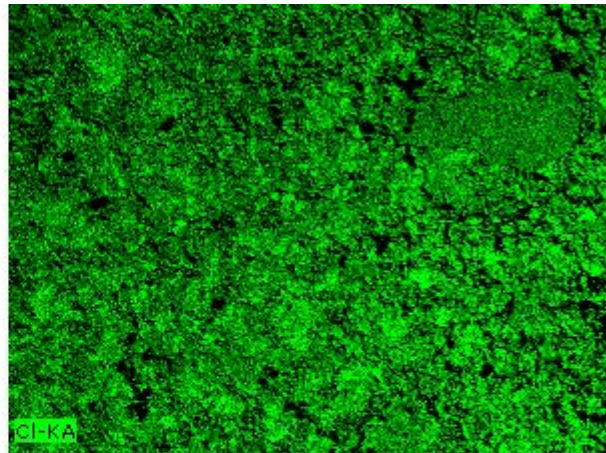
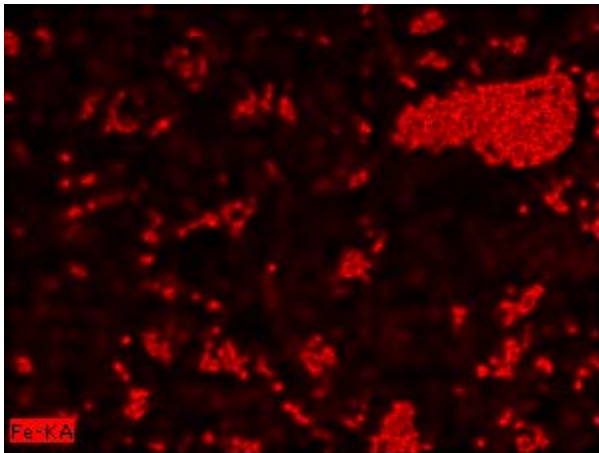
Map





# Jyväskylän yliopisto

## Kemian laitos



Fe-KA, Cl-KA, Nd-LA, Pr-LA, Tb-LA, Dy-LA  
Date: 17.9.2020 8:40:08  
Bildgrösse: \*\*  
Image size: 300 x 225  
Mag: 135,7645 x  
HV: 15,0 kV

=====  
Analysis Begun

Start Time: 28.7.2020 11.37.47

Plasma On Time: 28.7.2020 11.05.34

Logged In Analyst: Labra

Technique: ICP Continuous

Spectrometer: Optima 8300 , S/N No Serial #

Autosampler: S10

Sample Information File: C:\Users\Public\PerkinElmer Syngistix\ICP\Data\Sample Information\  
joni\_magneetti\_liuotukset.sifx

Batch ID: Liuotuskokeet 1

Results Data Set: Joni NdFeB-liuotukset 1

Results Library: C:\Users\Public\PerkinElmer Syngistix\ICP\Data\Results\Results.mdb  
=====

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 1

Autosampler Location: 9

Sample ID: Nolla

Date Collected: 28.7.2020 11.37.48

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

Mean Data: Nolla

Analyte	Mean Corrected		RSD		Calib
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	-208,6	22,03	10,56%	[0,00]	mg/L
B 249,772	505,2	3,22	0,64%	[0,00]	mg/L
Fe 238,204	114,0	4,20	3,69%	[0,00]	mg/L
Fe 239,562	44,1	9,95	22,58%	[0,00]	mg/L
Ni 231,604	111,6	18,76	16,82%	[0,00]	mg/L
Ni 221,648	187,2	9,40	5,02%	[0,00]	mg/L
Pr 390,844	1263,6	179,12	14,18%	[0,00]	mg/L
Pr 414,311	-1265,6	215,56	17,03%	[0,00]	mg/L
Nd 406,109	51,2	36,39	71,04%	[0,00]	mg/L
Nd 401,225	6,3	7,93	125,39%	[0,00]	mg/L
Tb 350,917	198,6	95,08	47,87%	[0,00]	mg/L
Dy 353,170	249,0	91,14	36,60%	[0,00]	mg/L
Dy 394,468	56,9	35,84	62,95%	[0,00]	mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 2

Autosampler Location: 10

Sample ID: Std1

Date Collected: 28.7.2020 11.40.03

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30  
-----

Mean Data: Std1

Analyte	Mean Corrected		RSD		Calib
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	3184,2	32,52	1,02%	[0,1]	mg/L
B 249,772	4487,5	23,22	0,52%	[0,1]	mg/L
Fe 238,204	1150,8	17,74	1,54%	[0,1]	mg/L
Fe 239,562	730,4	5,73	0,78%	[0,1]	mg/L
Ni 231,604	2059,9	31,88	1,55%	[0,1]	mg/L

Method: NdFeB - Joni N

Page 2

Date: 28.7.2020 12.41.49

Ni 221,648	896,2	23,65	2,64%	[0,1] mg/L
Pr 390,844	8044,4	25,27	0,31%	[0,1] mg/L
Pr 414,311	17661,1	219,29	1,24%	[0,1] mg/L
Nd 406,109	419,8	13,56	3,23%	[0,1] mg/L
Nd 401,225	284,8	17,52	6,15%	[0,1] mg/L
Tb 350,917	9892,4	20,88	0,21%	[0,1] mg/L
Dy 353,170	27950,8	392,62	1,40%	[0,1] mg/L
Dy 394,468	7347,5	30,21	0,41%	[0,1] mg/L

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 3

Autosampler Location: 11

Sample ID: Std2

Date Collected: 28.7.2020 11.42.25

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: Std2

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc. Units
B 249,677	27866,2	181,82	0,65%	[1,0] mg/L
B 249,772	39891,0	199,94	0,50%	[1,0] mg/L
Fe 238,204	11314,4	65,66	0,58%	[1,0] mg/L
Fe 239,562	7194,0	160,74	2,23%	[1,0] mg/L
Ni 231,604	20442,6	104,92	0,51%	[1,0] mg/L
Ni 221,648	9686,4	61,75	0,64%	[1,0] mg/L
Pr 390,844	78103,5	9,80	0,01%	[1,0] mg/L
Pr 414,311	177495,2	1947,14	1,10%	[1,0] mg/L
Nd 406,109	3778,8	72,98	1,93%	[1,0] mg/L
Nd 401,225	2732,3	95,67	3,50%	[1,0] mg/L
Tb 350,917	98397,3	102,85	0,10%	[1,0] mg/L
Dy 353,170	289830,5	218,12	0,08%	[1,0] mg/L
Dy 394,468	74765,5	141,84	0,19%	[1,0] mg/L

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 4

Autosampler Location: 12

Sample ID: Std3

Date Collected: 28.7.2020 11.44.18

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: Std3

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc. Units
B 249,677	144966,8	2783,46	1,92%	[5,0] mg/L
B 249,772	211576,9	3744,04	1,77%	[5,0] mg/L
Fe 238,204	59732,1	234,73	0,39%	[5,0] mg/L
Fe 239,562	38017,5	199,18	0,52%	[5,0] mg/L
Ni 231,604	105794,1	1562,02	1,48%	[5,0] mg/L
Ni 221,648	51213,7	844,98	1,65%	[5,0] mg/L
Pr 390,844	399936,4	6634,27	1,66%	[5,0] mg/L
Pr 414,311	869678,1	7119,00	0,82%	[5,0] mg/L
Nd 406,109	19721,4	85,88	0,44%	[5,0] mg/L
Nd 401,225	14922,7	143,47	0,96%	[5,0] mg/L

Method: NdFeB - Joni N

Page 3

Date: 28.7.2020 12.41.49

Tb 350,917	508489,5	8207,57	1,61%	[5,0] mg/L
Dy 353,170	1481454,6	23924,79	1,61%	[5,0] mg/L
Dy 394,468	390540,1	6214,93	1,59%	[5,0] mg/L

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 5

Autosampler Location: 13

Sample ID: Std4

Date Collected: 28.7.2020 11.46.10

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: Std4

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	288351,3	6142,12	2,13%	[10,0]	mg/L
B 249,772	428094,6	9831,45	2,30%	[10,0]	mg/L
Fe 238,204	117372,3	1020,37	0,87%	[10,0]	mg/L
Fe 239,562	75394,9	699,06	0,93%	[10,0]	mg/L
Ni 231,604	210167,9	4437,93	2,11%	[10,0]	mg/L
Ni 221,648	102699,4	2076,46	2,02%	[10,0]	mg/L
Pr 390,844	778407,8	12849,52	1,65%	[10,0]	mg/L
Pr 414,311	1782912,6	5873,79	0,33%	[10,0]	mg/L
Nd 406,109	38740,8	375,03	0,97%	[10,0]	mg/L
Nd 401,225	30461,8	250,88	0,82%	[10,0]	mg/L
Tb 350,917	997484,6	18105,03	1,82%	[10,0]	mg/L
Dy 353,170	2856056,8	46216,25	1,62%	[10,0]	mg/L
Dy 394,468	769510,9	14998,95	1,95%	[10,0]	mg/L

## Calibration Summary

Analyte	Stds.	Equation	Intercept	Slope	Curvature	Corr. Coef.	Reslope
B 249,677	4	Lin, Calc Int	-89,2	28870	0,00000	0,999987	
B 249,772	4	Lin, Calc Int	-1098,9	42830	0,00000	0,999966	
Fe 238,204	4	Lin, Calc Int	-4,7	11780	0,00000	0,999947	
Fe 239,562	4	Lin, Calc Int	-71,0	7558	0,00000	0,999977	
Ni 231,604	4	Lin, Calc Int	-97,0	21050	0,00000	0,999989	
Ni 221,648	4	Lin, Calc Int	-233,5	10290	0,00000	0,999987	
Pr 390,844	4	Lin, Calc Int	1482,3	78080	0,00000	0,999905	
Pr 414,311	4	Lin, Calc Int	-2965,0	177800	0,00000	0,999925	
Nd 406,109	4	Lin, Calc Int	25,7	3884	0,00000	0,999951	
Nd 401,225	4	Lin, Calc Int	-137,5	3049	0,00000	0,999920	
Tb 350,917	4	Lin, Calc Int	768,1	100000	0,00000	0,999948	
Dy 353,170	4	Lin, Calc Int	7604,2	286800	0,00000	0,999826	
Dy 394,468	4	Lin, Calc Int	-54,5	77170	0,00000	0,999963	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 6

Autosampler Location: 14

Sample ID: Multi-std 2

Date Collected: 28.7.2020 11.48.04

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

Method: NdFeB - Joni N

Page 4

Date: 28.7.2020 12.41.49

## Mean Data: Multi-std 2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	-1044,3	-0,033	mg/L	0,0016	-0,033	mg/L	4,81%
B 249,772	4894,8	0,140	mg/L	0,0028	0,140	mg/L	2,03%
Fe 238,204	4669,2	0,397	mg/L	0,0022	0,397	mg/L	0,55%
Fe 239,562	-7,4	0,008	mg/L	0,0023	0,008	mg/L	27,58%
Ni 231,604	391,9	0,023	mg/L	0,0009	0,023	mg/L	3,87%
Ni 221,648	-30,1	0,020	mg/L	0,0013	0,020	mg/L	6,38%
Pr 390,844	305667,1	3,896	mg/L	0,0532	3,896	mg/L	1,37%
Pr 414,311	2121549,0	11,95	mg/L	0,091	11,95	mg/L	0,76%
Nd 406,109	38267,8	9,846	mg/L	0,1775	9,846	mg/L	1,80%
Nd 401,225	18217,0	6,020	mg/L	0,2056	6,020	mg/L	3,42%
Tb 350,917	1043262,7	10,42	mg/L	0,104	10,42	mg/L	1,00%
Dy 353,170	2913986,7	10,13	mg/L	0,088	10,13	mg/L	0,87%
Dy 394,468	804133,1	10,42	mg/L	0,101	10,42	mg/L	0,97%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 7

Autosampler Location: 12

Sample ID: Std 2

Date Collected: 28.7.2020 11.50.28

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: Std 2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	154280,0	5,347	mg/L	0,1219	5,347	mg/L	2,28%
B 249,772	238024,5	5,583	mg/L	0,1345	5,583	mg/L	2,41%
Fe 238,204	59938,4	5,090	mg/L	0,0484	5,090	mg/L	0,95%
Fe 239,562	38972,8	5,166	mg/L	0,0702	5,166	mg/L	1,36%
Ni 231,604	112801,6	5,363	mg/L	0,1227	5,363	mg/L	2,29%
Ni 221,648	56626,3	5,526	mg/L	0,1324	5,526	mg/L	2,40%
Pr 390,844	406400,8	5,186	mg/L	0,0974	5,186	mg/L	1,88%
Pr 414,311	901551,7	5,087	mg/L	0,0234	5,087	mg/L	0,46%
Nd 406,109	19655,9	5,054	mg/L	0,0479	5,054	mg/L	0,95%
Nd 401,225	16900,0	5,588	mg/L	0,0438	5,588	mg/L	0,78%
Tb 350,917	529299,1	5,284	mg/L	0,0986	5,284	mg/L	1,87%
Dy 353,170	1494400,7	5,184	mg/L	0,0986	5,184	mg/L	1,90%
Dy 394,468	415081,9	5,380	mg/L	0,1006	5,380	mg/L	1,87%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 8

Autosampler Location: 38

Sample ID: C1

Date Collected: 28.7.2020 11.52.22

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: C1

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	6675,7	0,234	mg/L	0,0027	0,234	mg/L	1,17%
B 249,772	10190,0	0,264	mg/L	0,0030	0,264	mg/L	1,14%

Method: NdFeB - Joni N

Page 5

Date: 28.7.2020 12.41.49

Fe 238,204	98545,2	8,369 mg/L	0,1076	8,369 mg/L	0,1076	1,29%
Fe 239,562	67029,8	8,878 mg/L	0,1019	8,878 mg/L	0,1019	1,15%
Ni 231,604	1171,7	0,060 mg/L	0,0014	0,060 mg/L	0,0014	2,37%
Ni 221,648	204,5	0,043 mg/L	0,0013	0,043 mg/L	0,0013	3,10%
Pr 390,844	62985,1	0,788 mg/L	0,0108	0,788 mg/L	0,0108	1,37%
Pr 414,311	124649,9	0,718 mg/L	0,0108	0,718 mg/L	0,0108	1,51%
Nd 406,109	16727,6	4,300 mg/L	0,0481	4,300 mg/L	0,0481	1,12%
Nd 401,225	15667,6	5,184 mg/L	0,0695	5,184 mg/L	0,0695	1,34%
Tb 350,917	4090,1	0,033 mg/L	0,0006	0,033 mg/L	0,0006	1,79%
Dy 353,170	68662,6	0,213 mg/L	0,0044	0,213 mg/L	0,0044	2,07%
Dy 394,468	19712,0	0,256 mg/L	0,0064	0,256 mg/L	0,0064	2,48%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 9

Autosampler Location: 39

Sample ID: C2

Date Collected: 28.7.2020 11.54.30

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: C2

Analyte	Mean Corrected Intensity	Conc. Units	Calib.	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	5052,7	0,178 mg/L		0,0006	0,178 mg/L	0,0006	0,34%
B 249,772	7781,7	0,207 mg/L		0,0011	0,207 mg/L	0,0011	0,53%
Fe 238,204	84676,0	7,191 mg/L		0,1029	7,191 mg/L	0,1029	1,43%
Fe 239,562	57764,9	7,652 mg/L		0,1230	7,652 mg/L	0,1230	1,61%
Ni 231,604	544,1	0,030 mg/L		0,0006	0,030 mg/L	0,0006	2,11%
Ni 221,648	-171,9	0,006 mg/L		0,0011	0,006 mg/L	0,0011	18,32%
Pr 390,844	44666,7	0,553 mg/L		0,0100	0,553 mg/L	0,0100	1,81%
Pr 414,311	87301,4	0,508 mg/L		0,0066	0,508 mg/L	0,0066	1,30%
Nd 406,109	11663,7	2,996 mg/L		0,0515	2,996 mg/L	0,0515	1,72%
Nd 401,225	11293,4	3,749 mg/L		0,0525	3,749 mg/L	0,0525	1,40%
Tb 350,917	2990,7	0,022 mg/L		0,0004	0,022 mg/L	0,0004	1,63%
Dy 353,170	46054,4	0,134 mg/L		0,0025	0,134 mg/L	0,0025	1,83%
Dy 394,468	14425,3	0,188 mg/L		0,0006	0,188 mg/L	0,0006	0,32%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 10

Autosampler Location: 40

Sample ID: C3

Date Collected: 28.7.2020 11.56.37

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: C3

Analyte	Mean Corrected Intensity	Conc. Units	Calib.	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	3656,6	0,130 mg/L		0,0012	0,130 mg/L	0,0012	0,95%
B 249,772	5610,5	0,157 mg/L		0,0007	0,157 mg/L	0,0007	0,44%
Fe 238,204	55716,7	4,732 mg/L		0,0336	4,732 mg/L	0,0336	0,71%
Fe 239,562	38240,3	5,069 mg/L		0,0282	5,069 mg/L	0,0282	0,56%
Ni 231,604	407,2	0,024 mg/L		0,0012	0,024 mg/L	0,0012	4,90%
Ni 221,648	-190,9	0,004 mg/L		0,0003	0,004 mg/L	0,0003	8,35%
Pr 390,844	37684,9	0,464 mg/L		0,0074	0,464 mg/L	0,0074	1,60%

Method: NdFeB - Joni N

Page 6

Date: 28.7.2020 12.41.49

Pr 414,311	74039,9	0,433 mg/L	0,0047	0,433 mg/L	0,0047	1,08%
Nd 406,109	9654,3	2,479 mg/L	0,0254	2,479 mg/L	0,0254	1,03%
Nd 401,225	9534,6	3,172 mg/L	0,0123	3,172 mg/L	0,0123	0,39%
Tb 350,917	1011,5	0,002 mg/L	0,0006	0,002 mg/L	0,0006	23,39%
Dy 353,170	17526,4	0,035 mg/L	0,0005	0,035 mg/L	0,0005	1,30%
Dy 394,468	5103,9	0,067 mg/L	0,0004	0,067 mg/L	0,0004	0,53%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 11

Autosampler Location: 41

Sample ID: C4

Date Collected: 28.7.2020 11.58.44

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: C4

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	7941,6	0,278 mg/L	0,0019	0,278 mg/L	0,0019	0,67%
B 249,772	12812,8	0,325 mg/L	0,0023	0,325 mg/L	0,0023	0,72%
Fe 238,204	135274,4	11,49 mg/L	0,122	11,49 mg/L	0,122	1,06%
Fe 239,562	93193,4	12,34 mg/L	0,149	12,34 mg/L	0,149	1,21%
Ni 231,604	1646,8	0,083 mg/L	0,0005	0,083 mg/L	0,0005	0,58%
Ni 221,648	518,2	0,073 mg/L	0,0003	0,073 mg/L	0,0003	0,44%
Pr 390,844	78358,0	0,985 mg/L	0,0230	0,985 mg/L	0,0230	2,34%
Pr 414,311	158128,5	0,906 mg/L	0,0190	0,906 mg/L	0,0190	2,09%
Nd 406,109	20864,4	5,365 mg/L	0,0443	5,365 mg/L	0,0443	0,83%
Nd 401,225	21287,9	7,027 mg/L	0,0672	7,027 mg/L	0,0672	0,96%
Tb 350,917	5919,6	0,052 mg/L	0,0002	0,052 mg/L	0,0002	0,42%
Dy 353,170	92406,5	0,296 mg/L	0,0067	0,296 mg/L	0,0067	2,26%
Dy 394,468	27475,8	0,357 mg/L	0,0075	0,357 mg/L	0,0075	2,11%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 12

Autosampler Location: 42

Sample ID: C5

Date Collected: 28.7.2020 12.00.50

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: C5

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	8965,9	0,314 mg/L	0,0037	0,314 mg/L	0,0037	1,17%
B 249,772	14796,2	0,371 mg/L	0,0050	0,371 mg/L	0,0050	1,34%
Fe 238,204	140302,2	11,91 mg/L	0,075	11,91 mg/L	0,075	0,63%
Fe 239,562	96665,2	12,80 mg/L	0,071	12,80 mg/L	0,071	0,55%
Ni 231,604	2629,1	0,129 mg/L	0,0014	0,129 mg/L	0,0014	1,09%
Ni 221,648	1029,8	0,123 mg/L	0,0015	0,123 mg/L	0,0015	1,18%
Pr 390,844	77242,1	0,970 mg/L	0,0186	0,970 mg/L	0,0186	1,92%
Pr 414,311	158079,3	0,906 mg/L	0,0176	0,906 mg/L	0,0176	1,95%
Nd 406,109	21495,5	5,528 mg/L	0,0199	5,528 mg/L	0,0199	0,36%
Nd 401,225	22344,2	7,373 mg/L	0,0196	7,373 mg/L	0,0196	0,27%
Tb 350,917	6252,4	0,055 mg/L	0,0004	0,055 mg/L	0,0004	0,67%
Dy 353,170	98694,9	0,318 mg/L	0,0071	0,318 mg/L	0,0071	2,24%



Method: NdFeB - Joni N

Page 7

Date: 28.7.2020 12.41.49

Dy 394,468                      29751,1                      0,386 mg/L                      0,0086                      0,386 mg/L                      0,0086                      2,23%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 13

Autosampler Location: 43

Sample ID: C6

Date Collected: 28.7.2020 12.02.56

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: C6

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	7945,7	0,278 mg/L	0,0015	0,278 mg/L	0,0015	0,55%	
B 249,772	13267,6	0,335 mg/L	0,0021	0,335 mg/L	0,0021	0,62%	
Fe 238,204	100353,5	8,522 mg/L	0,1568	8,522 mg/L	0,1568	1,84%	
Fe 239,562	69487,6	9,203 mg/L	0,1522	9,203 mg/L	0,1522	1,65%	
Ni 231,604	948,9	0,050 mg/L	0,0009	0,050 mg/L	0,0009	1,71%	
Ni 221,648	83,2	0,031 mg/L	0,0003	0,031 mg/L	0,0003	0,97%	
Pr 390,844	63860,0	0,799 mg/L	0,0019	0,799 mg/L	0,0019	0,24%	
Pr 414,311	128195,1	0,738 mg/L	0,0036	0,738 mg/L	0,0036	0,48%	
Nd 406,109	17188,4	4,419 mg/L	0,0865	4,419 mg/L	0,0865	1,96%	
Nd 401,225	18052,8	5,966 mg/L	0,1355	5,966 mg/L	0,1355	2,27%	
Tb 350,917	3360,8	0,026 mg/L	0,0002	0,026 mg/L	0,0002	0,59%	
Dy 353,170	45593,2	0,132 mg/L	0,0003	0,132 mg/L	0,0003	0,26%	
Dy 394,468	14856,5	0,193 mg/L	0,0013	0,193 mg/L	0,0013	0,65%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 14

Autosampler Location: 44

Sample ID: C7

Date Collected: 28.7.2020 12.05.03

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: C7

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	9583,7	0,335 mg/L	0,0039	0,335 mg/L	0,0039	1,15%	
B 249,772	16204,0	0,404 mg/L	0,0045	0,404 mg/L	0,0045	1,12%	
Fe 238,204	86288,1	7,328 mg/L	0,2166	7,328 mg/L	0,2166	2,96%	
Fe 239,562	59943,8	7,940 mg/L	0,2503	7,940 mg/L	0,2503	3,15%	
Ni 231,604	4233,2	0,206 mg/L	0,0007	0,206 mg/L	0,0007	0,33%	
Ni 221,648	1805,3	0,198 mg/L	0,0071	0,198 mg/L	0,0071	3,59%	
Pr 390,844	81700,3	1,027 mg/L	0,0170	1,027 mg/L	0,0170	1,66%	
Pr 414,311	170971,5	0,978 mg/L	0,0125	0,978 mg/L	0,0125	1,27%	
Nd 406,109	23734,4	6,104 mg/L	0,1739	6,104 mg/L	0,1739	2,85%	
Nd 401,225	25550,3	8,425 mg/L	0,2573	8,425 mg/L	0,2573	3,05%	
Tb 350,917	7006,3	0,062 mg/L	0,0022	0,062 mg/L	0,0022	3,50%	
Dy 353,170	97995,4	0,315 mg/L	0,0045	0,315 mg/L	0,0045	1,41%	
Dy 394,468	31560,6	0,410 mg/L	0,0039	0,410 mg/L	0,0039	0,94%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

Method: NdFeB - Joni N

Page 8

Date: 28.7.2020 12.41.49

IEC File: MSF File:  
 Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 15 Autosampler Location: 45  
 Sample ID: C8 Date Collected: 28.7.2020 12.06.55  
 Analyst: Data Type: Original  
 Initial Sample Wt: Initial Sample Vol:  
 Dilution: Sample Prep Vol:  
 Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: C8

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	7491,2	0,263 mg/L	0,0023	0,263 mg/L	0,0023	0,89%	
B 249,772	12895,6	0,327 mg/L	0,0024	0,327 mg/L	0,0024	0,74%	
Fe 238,204	122640,7	10,41 mg/L	0,048	10,41 mg/L	0,048	0,47%	
Fe 239,562	85048,6	11,26 mg/L	0,056	11,26 mg/L	0,056	0,50%	
Ni 231,604	1695,5	0,085 mg/L	0,0013	0,085 mg/L	0,0013	1,51%	
Ni 221,648	794,8	0,100 mg/L	0,0010	0,100 mg/L	0,0010	1,02%	
Pr 390,844	72619,0	0,911 mg/L	0,0049	0,911 mg/L	0,0049	0,54%	
Pr 414,311	147978,2	0,849 mg/L	0,0073	0,849 mg/L	0,0073	0,87%	
Nd 406,109	19400,7	4,988 mg/L	0,0230	4,988 mg/L	0,0230	0,46%	
Nd 401,225	21335,4	7,043 mg/L	0,0164	7,043 mg/L	0,0164	0,23%	
Tb 350,917	4825,9	0,041 mg/L	0,0008	0,041 mg/L	0,0008	2,08%	
Dy 353,170	65964,0	0,203 mg/L	0,0015	0,203 mg/L	0,0015	0,72%	
Dy 394,468	20076,4	0,261 mg/L	0,0023	0,261 mg/L	0,0023	0,86%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50  
 IEC File: MSF File:  
 Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 16 Autosampler Location: 46  
 Sample ID: C9 Date Collected: 28.7.2020 12.09.03  
 Analyst: Data Type: Original  
 Initial Sample Wt: Initial Sample Vol:  
 Dilution: Sample Prep Vol:  
 Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: C9

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	7478,9	0,262 mg/L	0,0092	0,262 mg/L	0,0092	3,51%	
B 249,772	13052,9	0,330 mg/L	0,0135	0,330 mg/L	0,0135	4,09%	
Fe 238,204	154230,6	13,10 mg/L	0,441	13,10 mg/L	0,441	3,37%	
Fe 239,562	107239,1	14,20 mg/L	0,489	14,20 mg/L	0,489	3,44%	
Ni 231,604	10785,6	0,517 mg/L	0,0202	0,517 mg/L	0,0202	3,90%	
Ni 221,648	5693,2	0,576 mg/L	0,0186	0,576 mg/L	0,0186	3,23%	
Pr 390,844	78922,0	0,992 mg/L	0,0363	0,992 mg/L	0,0363	3,66%	
Pr 414,311	160350,7	0,919 mg/L	0,0085	0,919 mg/L	0,0085	0,93%	
Nd 406,109	20985,2	5,396 mg/L	0,1892	5,396 mg/L	0,1892	3,51%	
Nd 401,225	23337,5	7,699 mg/L	0,2428	7,699 mg/L	0,2428	3,15%	
Tb 350,917	5902,7	0,051 mg/L	0,0020	0,051 mg/L	0,0020	3,85%	
Dy 353,170	101783,0	0,328 mg/L	0,0127	0,328 mg/L	0,0127	3,86%	
Dy 394,468	31049,2	0,403 mg/L	0,0117	0,403 mg/L	0,0117	2,91%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50  
 IEC File: MSF File:  
 Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 17 Autosampler Location: 47

Method: NdFeB - Joni N

Page 9

Date: 28.7.2020 12.41.49

Sample ID: C10

Date Collected: 28.7.2020 12.10.55

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

-----  
Mean Data: C10

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	7384,8	0,259 mg/L	0,0014	0,259 mg/L	0,0014	0,52%	
B 249,772	12913,4	0,327 mg/L	0,0014	0,327 mg/L	0,0014	0,43%	
Fe 238,204	123443,1	10,48 mg/L	0,136	10,48 mg/L	0,136	1,30%	
Fe 239,562	86247,9	11,42 mg/L	0,121	11,42 mg/L	0,121	1,06%	
Ni 231,604	1461,8	0,074 mg/L	0,0005	0,074 mg/L	0,0005	0,72%	
Ni 221,648	689,7	0,090 mg/L	0,0014	0,090 mg/L	0,0014	1,58%	
Pr 390,844	72487,0	0,909 mg/L	0,0091	0,909 mg/L	0,0091	1,00%	
Pr 414,311	151265,5	0,867 mg/L	0,0105	0,867 mg/L	0,0105	1,21%	
Nd 406,109	19769,6	5,083 mg/L	0,0621	5,083 mg/L	0,0621	1,22%	
Nd 401,225	22114,0	7,298 mg/L	0,0711	7,298 mg/L	0,0711	0,97%	
Tb 350,917	5597,2	0,048 mg/L	0,0004	0,048 mg/L	0,0004	0,88%	
Dy 353,170	77966,1	0,245 mg/L	0,0035	0,245 mg/L	0,0035	1,42%	
Dy 394,468	24235,9	0,315 mg/L	0,0046	0,315 mg/L	0,0046	1,46%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 18

Autosampler Location: 48

Sample ID: C11

Date Collected: 28.7.2020 12.13.04

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

-----  
Mean Data: C11

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	6939,1	0,243 mg/L	0,0027	0,243 mg/L	0,0027	1,10%	
B 249,772	12256,4	0,312 mg/L	0,0038	0,312 mg/L	0,0038	1,20%	
Fe 238,204	116103,0	9,860 mg/L	0,0899	9,860 mg/L	0,0899	0,91%	
Fe 239,562	81235,9	10,76 mg/L	0,119	10,76 mg/L	0,119	1,11%	
Ni 231,604	843,2	0,045 mg/L	0,0011	0,045 mg/L	0,0011	2,57%	
Ni 221,648	323,0	0,054 mg/L	0,0025	0,054 mg/L	0,0025	4,66%	
Pr 390,844	68905,4	0,864 mg/L	0,0036	0,864 mg/L	0,0036	0,42%	
Pr 414,311	142877,7	0,820 mg/L	0,0005	0,820 mg/L	0,0005	0,06%	
Nd 406,109	19029,6	4,893 mg/L	0,0459	4,893 mg/L	0,0459	0,94%	
Nd 401,225	21768,8	7,185 mg/L	0,0721	7,185 mg/L	0,0721	1,00%	
Tb 350,917	4085,9	0,033 mg/L	0,0008	0,033 mg/L	0,0008	2,31%	
Dy 353,170	59391,1	0,181 mg/L	0,0006	0,181 mg/L	0,0006	0,31%	
Dy 394,468	18601,1	0,242 mg/L	0,0016	0,242 mg/L	0,0016	0,68%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 19

Autosampler Location: 49

Sample ID: S1 (FAIL)

Date Collected: 28.7.2020 12.15.14

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

-----  
Mean Data: S1 (FAIL)

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	6226,4	0,219 mg/L	0,0005	0,219 mg/L	0,0005	0,25%	
B 249,772	11063,9	0,284 mg/L	0,0011	0,284 mg/L	0,0011	0,38%	
Fe 238,204	120632,6	10,24 mg/L	0,104	10,24 mg/L	0,104	1,01%	
Fe 239,562	84368,2	11,17 mg/L	0,104	11,17 mg/L	0,104	0,93%	
Ni 231,604	1772,0	0,089 mg/L	0,0004	0,089 mg/L	0,0004	0,41%	
Ni 221,648	858,4	0,106 mg/L	0,0012	0,106 mg/L	0,0012	1,17%	
Pr 390,844	61438,6	0,768 mg/L	0,0143	0,768 mg/L	0,0143	1,86%	
Pr 414,311	129527,2	0,745 mg/L	0,0168	0,745 mg/L	0,0168	2,25%	
Nd 406,109	16573,5	4,261 mg/L	0,0624	4,261 mg/L	0,0624	1,46%	
Nd 401,225	19209,8	6,345 mg/L	0,0767	6,345 mg/L	0,0767	1,21%	
Tb 350,917	5359,7	0,046 mg/L	0,0002	0,046 mg/L	0,0002	0,35%	
Dy 353,170	74748,2	0,234 mg/L	0,0056	0,234 mg/L	0,0056	2,40%	
Dy 394,468	23297,2	0,303 mg/L	0,0066	0,303 mg/L	0,0066	2,20%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 20

Autosampler Location: 50

Sample ID: S1

Date Collected: 28.7.2020 12.17.23

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

-----  
Mean Data: S1

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	7810,4	0,274 mg/L	0,0059	0,274 mg/L	0,0059	2,15%	
B 249,772	14032,6	0,353 mg/L	0,0061	0,353 mg/L	0,0061	1,71%	
Fe 238,204	152899,5	12,98 mg/L	0,067	12,98 mg/L	0,067	0,51%	
Fe 239,562	107009,2	14,17 mg/L	0,046	14,17 mg/L	0,046	0,33%	
Ni 231,604	14317,0	0,685 mg/L	0,0144	0,685 mg/L	0,0144	2,10%	
Ni 221,648	7621,5	0,763 mg/L	0,0150	0,763 mg/L	0,0150	1,97%	
Pr 390,844	78825,6	0,991 mg/L	0,0143	0,991 mg/L	0,0143	1,44%	
Pr 414,311	165681,0	0,949 mg/L	0,0125	0,949 mg/L	0,0125	1,32%	
Nd 406,109	21801,2	5,606 mg/L	0,0173	5,606 mg/L	0,0173	0,31%	
Nd 401,225	25148,3	8,293 mg/L	0,0112	8,293 mg/L	0,0112	0,13%	
Tb 350,917	5844,5	0,051 mg/L	0,0012	0,051 mg/L	0,0012	2,39%	
Dy 353,170	101627,8	0,328 mg/L	0,0053	0,328 mg/L	0,0053	1,63%	
Dy 394,468	31427,8	0,408 mg/L	0,0066	0,408 mg/L	0,0066	1,61%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 21

Autosampler Location: 51

Sample ID: S2

Date Collected: 28.7.2020 12.19.15

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

-----  
Mean Data: S2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	

Method: NdFeB - Joni N

Page 11

Date: 28.7.2020 12.41.49

B 249,677	7774,1	0,272 mg/L	0,0102	0,272 mg/L	0,0102	3,74%
B 249,772	14199,0	0,357 mg/L	0,0063	0,357 mg/L	0,0063	1,77%
Fe 238,204	161742,2	13,74 mg/L	0,067	13,74 mg/L	0,067	0,49%
Fe 239,562	113202,1	14,99 mg/L	0,091	14,99 mg/L	0,091	0,61%
Ni 231,604	8421,6	0,405 mg/L	0,0077	0,405 mg/L	0,0077	1,90%
Ni 221,648	4506,8	0,461 mg/L	0,0134	0,461 mg/L	0,0134	2,90%
Pr 390,844	78173,3	0,982 mg/L	0,0168	0,982 mg/L	0,0168	1,71%
Pr 414,311	165630,7	0,948 mg/L	0,0140	0,948 mg/L	0,0140	1,48%
Nd 406,109	20928,7	5,382 mg/L	0,0337	5,382 mg/L	0,0337	0,63%
Nd 401,225	24457,4	8,067 mg/L	0,0285	8,067 mg/L	0,0285	0,35%
Tb 350,917	6490,1	0,057 mg/L	0,0018	0,057 mg/L	0,0018	3,19%
Dy 353,170	94579,8	0,303 mg/L	0,0057	0,303 mg/L	0,0057	1,89%
Dy 394,468	30736,7	0,399 mg/L	0,0086	0,399 mg/L	0,0086	2,16%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 22

Autosampler Location: 52

Sample ID: S3

Date Collected: 28.7.2020 12.21.06

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: S3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	6795,3	0,238 mg/L	0,0015	0,238 mg/L	0,0015	0,61%	
B 249,772	12518,5	0,318 mg/L	0,0014	0,318 mg/L	0,0014	0,44%	
Fe 238,204	133686,0	11,35 mg/L	0,090	11,35 mg/L	0,090	0,79%	
Fe 239,562	93685,9	12,40 mg/L	0,100	12,40 mg/L	0,100	0,80%	
Ni 231,604	1046,2	0,054 mg/L	0,0009	0,054 mg/L	0,0009	1,64%	
Ni 221,648	493,7	0,071 mg/L	0,0011	0,071 mg/L	0,0011	1,53%	
Pr 390,844	71977,1	0,903 mg/L	0,0122	0,903 mg/L	0,0122	1,35%	
Pr 414,311	152567,0	0,875 mg/L	0,0066	0,875 mg/L	0,0066	0,75%	
Nd 406,109	19704,1	5,067 mg/L	0,0186	5,067 mg/L	0,0186	0,37%	
Nd 401,225	23166,2	7,643 mg/L	0,0676	7,643 mg/L	0,0676	0,88%	
Tb 350,917	5159,3	0,044 mg/L	0,0003	0,044 mg/L	0,0003	0,67%	
Dy 353,170	75411,8	0,236 mg/L	0,0031	0,236 mg/L	0,0031	1,33%	
Dy 394,468	23631,6	0,307 mg/L	0,0018	0,307 mg/L	0,0018	0,59%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 23

Autosampler Location: 53

Sample ID: S4

Date Collected: 28.7.2020 12.23.13

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: S4

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	7441,3	0,261 mg/L	0,0024	0,261 mg/L	0,0024	0,93%	
B 249,772	13656,2	0,345 mg/L	0,0017	0,345 mg/L	0,0017	0,48%	
Fe 238,204	112735,0	9,574 mg/L	0,0112	9,574 mg/L	0,0112	0,12%	
Fe 239,562	79145,7	10,48 mg/L	0,013	10,48 mg/L	0,013	0,12%	
Ni 231,604	1315,3	0,067 mg/L	0,0011	0,067 mg/L	0,0011	1,69%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 12

Date: 28.7.2020 12.41.49

Ni 221,648	646,4	0,086 mg/L	0,0030	0,086 mg/L	0,0030	3,48%
Pr 390,844	73071,2	0,917 mg/L	0,0068	0,917 mg/L	0,0068	0,74%
Pr 414,311	156338,0	0,896 mg/L	0,0023	0,896 mg/L	0,0023	0,26%
Nd 406,109	19730,8	5,073 mg/L	0,0121	5,073 mg/L	0,0121	0,24%
Nd 401,225	23342,4	7,701 mg/L	0,0425	7,701 mg/L	0,0425	0,55%
Tb 350,917	4991,1	0,042 mg/L	0,0009	0,042 mg/L	0,0009	2,10%
Dy 353,170	79129,5	0,249 mg/L	0,0005	0,249 mg/L	0,0005	0,21%
Dy 394,468	24943,2	0,324 mg/L	0,0027	0,324 mg/L	0,0027	0,85%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 24

Autosampler Location: 54

Sample ID: S5

Date Collected: 28.7.2020 12.25.20

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: S5

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	6362,2	0,223 mg/L	0,0009	0,223 mg/L	0,0009	0,41%	
B 249,772	11893,6	0,303 mg/L	0,0013	0,303 mg/L	0,0013	0,43%	
Fe 238,204	137806,7	11,70 mg/L	0,177	11,70 mg/L	0,177	1,51%	
Fe 239,562	96414,1	12,77 mg/L	0,218	12,77 mg/L	0,218	1,71%	
Ni 231,604	2011,2	0,100 mg/L	0,0015	0,100 mg/L	0,0015	1,51%	
Ni 221,648	1019,5	0,122 mg/L	0,0007	0,122 mg/L	0,0007	0,56%	
Pr 390,844	70927,0	0,889 mg/L	0,0179	0,889 mg/L	0,0179	2,02%	
Pr 414,311	152579,8	0,875 mg/L	0,0157	0,875 mg/L	0,0157	1,80%	
Nd 406,109	19428,4	4,996 mg/L	0,0463	4,996 mg/L	0,0463	0,93%	
Nd 401,225	23167,1	7,643 mg/L	0,1213	7,643 mg/L	0,1213	1,59%	
Tb 350,917	6322,3	0,056 mg/L	0,0005	0,056 mg/L	0,0005	0,93%	
Dy 353,170	90977,1	0,291 mg/L	0,0060	0,291 mg/L	0,0060	2,07%	
Dy 394,468	28548,2	0,371 mg/L	0,0077	0,371 mg/L	0,0077	2,07%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 25

Autosampler Location: 55

Sample ID: S6

Date Collected: 28.7.2020 12.27.27

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: S6

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	7937,6	0,278 mg/L	0,0043	0,278 mg/L	0,0043	1,55%	
B 249,772	15054,7	0,377 mg/L	0,0048	0,377 mg/L	0,0048	1,27%	
Fe 238,204	161947,3	13,75 mg/L	0,383	13,75 mg/L	0,383	2,78%	
Fe 239,562	113530,1	15,03 mg/L	0,425	15,03 mg/L	0,425	2,83%	
Ni 231,604	18082,8	0,864 mg/L	0,0192	0,864 mg/L	0,0192	2,23%	
Ni 221,648	9910,5	0,986 mg/L	0,0141	0,986 mg/L	0,0141	1,43%	
Pr 390,844	78347,0	0,984 mg/L	0,0144	0,984 mg/L	0,0144	1,47%	
Pr 414,311	166071,6	0,951 mg/L	0,0208	0,951 mg/L	0,0208	2,19%	
Nd 406,109	21676,4	5,574 mg/L	0,1427	5,574 mg/L	0,1427	2,56%	
Nd 401,225	25966,6	8,562 mg/L	0,2309	8,562 mg/L	0,2309	2,70%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 13

Date: 28.7.2020 12.41.49

Tb 350,917	6850,5	0,061 mg/L	0,0009	0,061 mg/L	0,0009	1,47%
Dy 353,170	101042,6	0,326 mg/L	0,0059	0,326 mg/L	0,0059	1,81%
Dy 394,468	31727,3	0,412 mg/L	0,0073	0,412 mg/L	0,0073	1,78%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 26

Autosampler Location: 56

Sample ID: S7

Date Collected: 28.7.2020 12.29.18

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: S7

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	6637,1	0,233 mg/L	0,0010	0,233 mg/L	0,0010	0,44%	
B 249,772	12328,6	0,314 mg/L	0,0028	0,314 mg/L	0,0028	0,88%	
Fe 238,204	92088,9	7,820 mg/L	0,0489	7,820 mg/L	0,0489	0,63%	
Fe 239,562	65072,6	8,619 mg/L	0,0626	8,619 mg/L	0,0626	0,73%	
Ni 231,604	710,0	0,038 mg/L	0,0013	0,038 mg/L	0,0013	3,39%	
Ni 221,648	350,6	0,057 mg/L	0,0008	0,057 mg/L	0,0008	1,36%	
Pr 390,844	66028,4	0,827 mg/L	0,0093	0,827 mg/L	0,0093	1,13%	
Pr 414,311	142066,4	0,816 mg/L	0,0083	0,816 mg/L	0,0083	1,02%	
Nd 406,109	17996,7	4,627 mg/L	0,0315	4,627 mg/L	0,0315	0,68%	
Nd 401,225	21614,0	7,134 mg/L	0,0392	7,134 mg/L	0,0392	0,55%	
Tb 350,917	4347,7	0,036 mg/L	0,0003	0,036 mg/L	0,0003	0,92%	
Dy 353,170	53249,0	0,159 mg/L	0,0017	0,159 mg/L	0,0017	1,06%	
Dy 394,468	18360,1	0,239 mg/L	0,0015	0,239 mg/L	0,0015	0,64%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 27

Autosampler Location: 57

Sample ID: S8

Date Collected: 28.7.2020 12.31.25

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: S8

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	5429,4	0,191 mg/L	0,0009	0,191 mg/L	0,0009	0,45%	
B 249,772	9956,1	0,258 mg/L	0,0013	0,258 mg/L	0,0013	0,49%	
Fe 238,204	78117,3	6,634 mg/L	0,1190	6,634 mg/L	0,1190	1,79%	
Fe 239,562	55095,2	7,299 mg/L	0,1414	7,299 mg/L	0,1414	1,94%	
Ni 231,604	753,1	0,040 mg/L	0,0005	0,040 mg/L	0,0005	1,19%	
Ni 221,648	383,4	0,060 mg/L	0,0003	0,060 mg/L	0,0003	0,57%	
Pr 390,844	53405,4	0,665 mg/L	0,0065	0,665 mg/L	0,0065	0,98%	
Pr 414,311	113536,3	0,655 mg/L	0,0060	0,655 mg/L	0,0060	0,92%	
Nd 406,109	14153,8	3,638 mg/L	0,0720	3,638 mg/L	0,0720	1,98%	
Nd 401,225	17080,6	5,647 mg/L	0,0641	5,647 mg/L	0,0641	1,13%	
Tb 350,917	3298,7	0,025 mg/L	0,0006	0,025 mg/L	0,0006	2,51%	
Dy 353,170	46115,0	0,134 mg/L	0,0011	0,134 mg/L	0,0011	0,80%	
Dy 394,468	15769,1	0,205 mg/L	0,0006	0,205 mg/L	0,0006	0,31%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 14

Date: 28.7.2020 12.41.49

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 28

Autosampler Location: 58

Sample ID: S9

Date Collected: 28.7.2020 12.33.32

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: S9

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	7212,9	0,253 mg/L	0,0037	0,253 mg/L	0,0037	1,46%	
B 249,772	14060,1	0,354 mg/L	0,0034	0,354 mg/L	0,0034	0,97%	
Fe 238,204	169562,5	14,40 mg/L	0,131	14,40 mg/L	0,131	0,91%	
Fe 239,562	119083,0	15,76 mg/L	0,172	15,76 mg/L	0,172	1,09%	
Ni 231,604	13903,8	0,665 mg/L	0,0072	0,665 mg/L	0,0072	1,08%	
Ni 221,648	7705,8	0,772 mg/L	0,0017	0,772 mg/L	0,0017	0,22%	
Pr 390,844	80441,7	1,011 mg/L	0,0031	1,011 mg/L	0,0031	0,31%	
Pr 414,311	169665,4	0,971 mg/L	0,0156	0,971 mg/L	0,0156	1,61%	
Nd 406,109	21509,6	5,531 mg/L	0,0595	5,531 mg/L	0,0595	1,08%	
Nd 401,225	26070,0	8,595 mg/L	0,1051	8,595 mg/L	0,1051	1,22%	
Tb 350,917	6937,3	0,062 mg/L	0,0005	0,062 mg/L	0,0005	0,83%	
Dy 353,170	104133,8	0,337 mg/L	0,0004	0,337 mg/L	0,0004	0,12%	
Dy 394,468	32605,8	0,423 mg/L	0,0019	0,423 mg/L	0,0019	0,44%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 29

Autosampler Location: 14

Sample ID: Multi-std 2

Date Collected: 28.7.2020 12.35.24

Analyst:

Data Type: Original

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample): 30

## Mean Data: Multi-std 2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	466,4	0,019 mg/L	0,0007	0,019 mg/L	0,0007	3,43%	
B 249,772	2845,6	0,092 mg/L	0,0012	0,092 mg/L	0,0012	1,29%	
Fe 238,204	4667,3	0,397 mg/L	0,0023	0,397 mg/L	0,0023	0,58%	
Fe 239,562	120,1	0,025 mg/L	0,0047	0,025 mg/L	0,0047	18,44%	
Ni 231,604	299,7	0,019 mg/L	0,0008	0,019 mg/L	0,0008	4,10%	
Ni 221,648	-234,6	-0,000 mg/L	0,0020	-0,000 mg/L	0,0020	>999.9%	
Pr 390,844	643457,4	8,222 mg/L	0,1813	8,222 mg/L	0,1813	2,20%	
Pr 414,311	1992866,3	11,23 mg/L	0,253	11,23 mg/L	0,253	2,25%	
Nd 406,109	38023,2	9,783 mg/L	0,0612	9,783 mg/L	0,0612	0,63%	
Nd 401,225	41259,7	13,58 mg/L	0,138	13,58 mg/L	0,138	1,02%	
Tb 350,917	1196716,0	11,96 mg/L	0,283	11,96 mg/L	0,283	2,37%	
Dy 353,170	3140214,9	10,92 mg/L	0,262	10,92 mg/L	0,262	2,40%	
Dy 394,468	950101,6	12,31 mg/L	0,289	12,31 mg/L	0,289	2,35%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 15.6.2020 11.13.50

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit



Sequence No.: 30

Sample ID: Std 2

Analyst:

Initial Sample Wt:

Dilution:

Wash Time (before sample): 30

Autosampler Location: 12

Date Collected: 28.7.2020 12.37.49

Data Type: Original

Initial Sample Vol:

Sample Prep Vol:

Mean Data: Std 2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	181698,7	6,297 mg/L	0,1148	6,297 mg/L	0,1148	1,82%	
B 249,772	344707,1	8,074 mg/L	0,1499	8,074 mg/L	0,1499	1,86%	
Fe 238,204	61814,2	5,250 mg/L	0,0426	5,250 mg/L	0,0426	0,81%	
Fe 239,562	42303,3	5,606 mg/L	0,0363	5,606 mg/L	0,0363	0,65%	
Ni 231,604	136965,4	6,510 mg/L	0,1131	6,510 mg/L	0,1131	1,74%	
Ni 221,648	76954,6	7,502 mg/L	0,1230	7,502 mg/L	0,1230	1,64%	
Pr 390,844	440284,6	5,620 mg/L	0,0855	5,620 mg/L	0,0855	1,52%	
Pr 414,311	982229,0	5,541 mg/L	0,0399	5,541 mg/L	0,0399	0,72%	
Nd 406,109	19471,8	5,007 mg/L	0,0317	5,007 mg/L	0,0317	0,63%	
Nd 401,225	22988,9	7,585 mg/L	0,0736	7,585 mg/L	0,0736	0,97%	
Tb 350,917	602349,9	6,014 mg/L	0,0888	6,014 mg/L	0,0888	1,48%	
Dy 353,170	1574254,9	5,463 mg/L	0,0397	5,463 mg/L	0,0397	0,73%	
Dy 394,468	487301,9	6,315 mg/L	0,0948	6,315 mg/L	0,0948	1,50%	



Method: NdFeB - Joni N

Page 2

Date: 3.9.2020 12.17.08

Sample ID: Std2

Date Collected: 3.9.2020 10.33.38

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.42

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std2

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	36461,5	461,27	1,27%	[1,0]	mg/L
B 249,772	73942,4	793,55	1,07%	[1,0]	mg/L
Fe 238,204	12053,3	181,78	1,51%	[1,0]	mg/L
Fe 239,562	8466,6	70,13	0,83%	[1,0]	mg/L
Ni 231,604	28656,3	223,91	0,78%	[1,0]	mg/L
Ni 221,648	17373,9	234,55	1,35%	[1,0]	mg/L
Pr 390,844	84247,4	837,56	0,99%	[1,0]	mg/L
Pr 414,311	193410,5	1682,08	0,87%	[1,0]	mg/L
Nd 406,109	3662,3	95,74	2,61%	[1,0]	mg/L
Nd 401,225	4833,5	14,22	0,29%	[1,0]	mg/L
Tb 350,917	119029,5	892,43	0,75%	[1,0]	mg/L
Dy 353,170	319380,2	3242,16	1,02%	[1,0]	mg/L
Dy 394,468	97821,1	797,78	0,82%	[1,0]	mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 4

Autosampler Location: 12

Sample ID: Std3

Date Collected: 3.9.2020 10.35.28

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.43

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std3

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	372535,1	3682,92	0,99%	[10,0]	mg/L
B 249,772	752407,6	8343,80	1,11%	[10,0]	mg/L
Fe 238,204	119853,7	605,53	0,51%	[10,0]	mg/L
Fe 239,562	84596,2	403,38	0,48%	[10,0]	mg/L
Ni 231,604	284602,5	3066,06	1,08%	[10,0]	mg/L
Ni 221,648	172064,6	2030,66	1,18%	[10,0]	mg/L
Pr 390,844	842194,1	7307,78	0,87%	[10,0]	mg/L
Pr 414,311	1906209,0	16367,24	0,86%	[10,0]	mg/L
Nd 406,109	37193,4	253,86	0,68%	[10,0]	mg/L
Nd 401,225	48017,6	134,20	0,28%	[10,0]	mg/L
Tb 350,917	1190147,8	10773,14	0,91%	[10,0]	mg/L
Dy 353,170	3180489,3	27924,09	0,88%	[10,0]	mg/L
Dy 394,468	977114,2	8152,96	0,83%	[10,0]	mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 5

Autosampler Location: 13

Sample ID: Std4

Date Collected: 3.9.2020 10.37.18

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.43

Logged In Analyst (Original) : Labra

Method: NdFeB - Joni N

Page 3

Date: 3.9.2020 12.17.08

Initial Sample Wt:  
Dilution:  
Wash Time (before sample):

Initial Sample Vol:  
Sample Prep Vol:

-----  
Mean Data: Std4

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	748184,3	9261,66	1,24%	[20,0]	mg/L
B 249,772	1515251,1	18329,63	1,21%	[20,0]	mg/L
Fe 238,204	239911,6	6372,95	2,66%	[20,0]	mg/L
Fe 239,562	169299,4	4516,49	2,67%	[20,0]	mg/L
Ni 231,604	562567,9	8247,12	1,47%	[20,0]	mg/L
Ni 221,648	339440,4	4741,77	1,40%	[20,0]	mg/L
Pr 390,844	1687088,8	19684,77	1,17%	[20,0]	mg/L
Pr 414,311	3755636,7	34126,92	0,91%	[20,0]	mg/L
Nd 406,109	74905,4	1821,50	2,43%	[20,0]	mg/L
Nd 401,225	96721,5	2371,71	2,45%	[20,0]	mg/L
Tb 350,917	2378711,5	27631,85	1,16%	[20,0]	mg/L
Dy 353,170	6284036,6	61142,85	0,97%	[20,0]	mg/L
Dy 394,468	1950113,2	22594,65	1,16%	[20,0]	mg/L

-----  
Calibration Summary

Analyte	Stds.	Equation	Intercept	Slope	Curvature	Corr. Coef.	Reslope
B 249,677	4	Lin, Calc Int	-407,9	37400	0,00000	0,999997	
B 249,772	4	Lin, Calc Int	-1021,1	75720	0,00000	0,999994	
Fe 238,204	4	Lin, Calc Int	27,3	11990	0,00000	1,000000	
Fe 239,562	4	Lin, Calc Int	11,6	8463	0,00000	1,000000	
Ni 231,604	4	Lin, Calc Int	608,7	28160	0,00000	0,999984	
Ni 221,648	4	Lin, Calc Int	433,2	16990	0,00000	0,999978	
Pr 390,844	4	Lin, Calc Int	-100,7	84330	0,00000	1,000000	
Pr 414,311	4	Lin, Calc Int	5352,3	188000	0,00000	0,999973	
Nd 406,109	4	Lin, Calc Int	-66,0	3744	0,00000	0,999995	
Nd 401,225	4	Lin, Calc Int	-29,2	4831	0,00000	0,999993	
Tb 350,917	4	Lin, Calc Int	251,2	118900	0,00000	1,000000	
Dy 353,170	4	Lin, Calc Int	6247,4	314600	0,00000	0,999982	
Dy 394,468	4	Lin, Calc Int	428,6	97520	0,00000	0,999999	

## =====

Method Loaded  
Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

=====

Sequence No.: 6

Autosampler Location: 14

Sample ID: Std 10/2

Date Collected: 3.9.2020 10.39.52

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.44

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std 10/2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	2099,2	0,067 mg/L	0,0042	0,067 mg/L	0,0042	6,31%	
B 249,772	7821,6	0,117 mg/L	0,0043	0,117 mg/L	0,0043	3,71%	
Fe 238,204	118888,7	9,912 mg/L	0,1289	9,912 mg/L	0,1289	1,30%	
Fe 239,562	86135,0	10,18 mg/L	0,166	10,18 mg/L	0,166	1,64%	
Ni 231,604	-15,6	-0,022 mg/L	0,0016	-0,022 mg/L	0,0016	7,12%	
Ni 221,648	-33,3	-0,027 mg/L	0,0004	-0,027 mg/L	0,0004	1,49%	
Pr 390,844	167887,9	1,992 mg/L	0,0324	1,992 mg/L	0,0324	1,63%	
Pr 414,311	320992,7	1,679 mg/L	0,0251	1,679 mg/L	0,0251	1,50%	
Nd 406,109	7700,9	2,074 mg/L	0,0406	2,074 mg/L	0,0406	1,96%	
Nd 401,225	9794,9	2,034 mg/L	0,0121	2,034 mg/L	0,0121	0,59%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 4

Date: 3.9.2020 12.17.08

Tb 350,917	178,1	-0,001 mg/L	0,0004	-0,001 mg/L	0,0004	70,43%
Dy 353,170	1676,3	-0,015 mg/L	0,0001	-0,015 mg/L	0,0001	0,81%
Dy 394,468	1446,9	0,010 mg/L	0,0007	0,010 mg/L	0,0007	6,41%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 7

Autosampler Location: 11

Sample ID: Std 2

Date Collected: 3.9.2020 10.41.54

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.44

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: Std 2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	38271,4	1,034 mg/L	0,0223	1,034 mg/L	0,0223	2,15%	
B 249,772	77452,5	1,036 mg/L	0,0237	1,036 mg/L	0,0237	2,28%	
Fe 238,204	12284,0	1,022 mg/L	0,0140	1,022 mg/L	0,0140	1,37%	
Fe 239,562	8696,6	1,026 mg/L	0,0137	1,026 mg/L	0,0137	1,33%	
Ni 231,604	28777,2	1,000 mg/L	0,0209	1,000 mg/L	0,0209	2,09%	
Ni 221,648	17485,3	1,003 mg/L	0,0245	1,003 mg/L	0,0245	2,45%	
Pr 390,844	84537,9	1,004 mg/L	0,0187	1,004 mg/L	0,0187	1,86%	
Pr 414,311	186307,8	0,962 mg/L	0,0055	0,962 mg/L	0,0055	0,57%	
Nd 406,109	3749,6	1,019 mg/L	0,0171	1,019 mg/L	0,0171	1,68%	
Nd 401,225	4959,4	1,033 mg/L	0,0086	1,033 mg/L	0,0086	0,83%	
Tb 350,917	119654,8	1,004 mg/L	0,0197	1,004 mg/L	0,0197	1,96%	
Dy 353,170	321747,7	1,003 mg/L	0,0214	1,003 mg/L	0,0214	2,13%	
Dy 394,468	98474,4	1,005 mg/L	0,0180	1,005 mg/L	0,0180	1,79%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 8

Autosampler Location: 38

Sample ID: C1

Date Collected: 3.9.2020 10.43.47

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.45

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2498 g

Initial Sample Vol:

Dilution: 100,X

Sample Prep Vol: 100, mL

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C1

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	9994,6	0,278 mg/L	0,0028			1,02%	
B 249,772	23545,2	0,324 mg/L	0,0030			0,94%	
Fe 238,204	127594,0	10,64 mg/L	0,142			1,33%	
Fe 239,562	92272,2	10,90 mg/L	0,130			1,19%	
Ni 231,604	17921,0	0,615 mg/L	0,0057			0,93%	
Ni 221,648	10608,5	0,599 mg/L	0,0075			1,25%	
Pr 390,844	70230,9	0,834 mg/L	0,0092			1,10%	
Pr 414,311	163656,6	0,842 mg/L	0,0144			1,72%	
Nd 406,109	21335,7	5,716 mg/L	0,0752			1,32%	
Nd 401,225	27284,5	5,654 mg/L	0,0715			1,26%	
Tb 350,917	6791,8	0,055 mg/L	0,0014			2,49%	
Dy 353,170	97649,4	0,291 mg/L	0,0032			1,11%	
Dy 394,468	31698,3	0,321 mg/L	0,0043			1,35%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 5

Date: 3.9.2020 12.17.08

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 9

Autosampler Location: 39

Sample ID: C2

Date Collected: 3.9.2020 10.45.38

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.45

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2502 g

Initial Sample Vol:

Dilution: 100,X

Sample Prep Vol: 100, mL

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	9708,3	0,270 mg/L	0,0059			2,17%	
B 249,772	23005,8	0,317 mg/L	0,0045			1,43%	
Fe 238,204	116459,1	9,709 mg/L	0,0769			0,79%	
Fe 239,562	84474,8	9,980 mg/L	0,0875			0,88%	
Ni 231,604	14989,1	0,511 mg/L	0,0071			1,38%	
Ni 221,648	8849,5	0,495 mg/L	0,0040			0,81%	
Pr 390,844	69849,2	0,829 mg/L	0,0082			0,99%	
Pr 414,311	163663,4	0,842 mg/L	0,0067			0,80%	
Nd 406,109	21697,7	5,813 mg/L	0,0549			0,95%	
Nd 401,225	27847,4	5,770 mg/L	0,0448			0,78%	
Tb 350,917	6697,2	0,054 mg/L	0,0006			1,13%	
Dy 353,170	102230,1	0,305 mg/L	0,0030			1,00%	
Dy 394,468	33082,5	0,335 mg/L	0,0051			1,53%	

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 10

Autosampler Location: 40

Sample ID: C3

Date Collected: 3.9.2020 10.47.31

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.46

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2503 g

Initial Sample Vol:

Dilution: 100,X

Sample Prep Vol: 100, mL

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	10040,1	0,279 mg/L	0,0035			1,26%	
B 249,772	23207,9	0,320 mg/L	0,0020			0,63%	
Fe 238,204	98605,7	8,220 mg/L	0,2098			2,55%	
Fe 239,562	71609,2	8,460 mg/L	0,2315			2,74%	
Ni 231,604	16027,0	0,548 mg/L	0,0059			1,08%	
Ni 221,648	9406,0	0,528 mg/L	0,0048			0,91%	
Pr 390,844	69831,8	0,829 mg/L	0,0040			0,49%	
Pr 414,311	160826,9	0,827 mg/L	0,0056			0,68%	
Nd 406,109	21056,1	5,642 mg/L	0,1300			2,31%	
Nd 401,225	27001,6	5,595 mg/L	0,1351			2,42%	
Tb 350,917	6427,6	0,052 mg/L	0,0013			2,47%	
Dy 353,170	100577,0	0,300 mg/L	0,0026			0,87%	
Dy 394,468	32513,3	0,329 mg/L	0,0021			0,63%	

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 11

Autosampler Location: 41

Sample ID: C4

Date Collected: 3.9.2020 10.49.23

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.46

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,25 g

Initial Sample Vol:

Dilution: 100,X

Sample Prep Vol: 100, mL

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C4

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	9094,0	0,254 mg/L	0,0003			0,12%
B 249,772	22798,8	0,315 mg/L	0,0014			0,43%
Fe 238,204	148791,3	12,41 mg/L	0,368			2,97%
Fe 239,562	107646,8	12,72 mg/L	0,370			2,91%
Ni 231,604	14689,4	0,500 mg/L	0,0029			0,57%
Ni 221,648	8667,4	0,485 mg/L	0,0067			1,39%
Pr 390,844	72332,9	0,859 mg/L	0,0067			0,79%
Pr 414,311	168042,3	0,865 mg/L	0,0120			1,39%
Nd 406,109	21937,9	5,877 mg/L	0,1402			2,39%
Nd 401,225	28177,4	5,839 mg/L	0,1555			2,66%
Tb 350,917	6839,9	0,055 mg/L	0,0012			2,18%
Dy 353,170	103396,7	0,309 mg/L	0,0027			0,88%
Dy 394,468	33518,8	0,339 mg/L	0,0030			0,89%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 12

Autosampler Location: 42

Sample ID: C5

Date Collected: 3.9.2020 10.51.15

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.47

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2499 g

Initial Sample Vol:

Dilution: 100,X

Sample Prep Vol: 100, mL

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C5

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	9383,6	0,262 mg/L	0,0016			0,60%
B 249,772	21814,7	0,302 mg/L	0,0051			1,68%
Fe 238,204	95006,4	7,920 mg/L	0,1855			2,34%
Fe 239,562	68825,4	8,131 mg/L	0,1781			2,19%
Ni 231,604	14802,6	0,504 mg/L	0,0098			1,94%
Ni 221,648	8908,9	0,499 mg/L	0,0098			1,96%
Pr 390,844	64976,7	0,772 mg/L	0,0100			1,29%
Pr 414,311	153104,1	0,786 mg/L	0,0077			0,98%
Nd 406,109	20560,4	5,509 mg/L	0,1196			2,17%
Nd 401,225	26430,5	5,477 mg/L	0,0964			1,76%
Tb 350,917	6483,1	0,052 mg/L	0,0009			1,75%
Dy 353,170	100040,6	0,298 mg/L	0,0039			1,31%
Dy 394,468	32442,5	0,328 mg/L	0,0040			1,21%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

Method: NdFeB - Joni N

Page 7

Date: 3.9.2020 12.17.08

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 13

Autosampler Location: 43

Sample ID: C6

Date Collected: 3.9.2020 10.53.08

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.47

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2503 g

Initial Sample Vol:

Dilution: 100,X

Sample Prep Vol: 100, mL

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: C6

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	8863,9	0,248	mg/L	0,0063			2,53%
B 249,772	20632,7	0,286	mg/L	0,0034			1,17%
Fe 238,204	96676,2	8,059	mg/L	0,0918			1,14%
Fe 239,562	70299,5	8,305	mg/L	0,1006			1,21%
Ni 231,604	15062,7	0,513	mg/L	0,0094			1,84%
Ni 221,648	9098,5	0,510	mg/L	0,0107			2,10%
Pr 390,844	70620,7	0,839	mg/L	0,0136			1,62%
Pr 414,311	166631,5	0,858	mg/L	0,0081			0,95%
Nd 406,109	21301,6	5,707	mg/L	0,0882			1,55%
Nd 401,225	27412,7	5,680	mg/L	0,0503			0,89%
Tb 350,917	6133,4	0,049	mg/L	0,0004			0,86%
Dy 353,170	101039,0	0,301	mg/L	0,0042			1,38%
Dy 394,468	32591,7	0,330	mg/L	0,0052			1,57%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 14

Autosampler Location: 44

Sample ID: C7

Date Collected: 3.9.2020 10.55.00

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.48

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2501 g

Initial Sample Vol:

Dilution: 100,X

Sample Prep Vol: 100, mL

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: C7

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	8279,6	0,232	mg/L	0,0016			0,69%
B 249,772	17407,4	0,243	mg/L	0,0023			0,93%
Fe 238,204	13419,6	1,117	mg/L	0,0288			2,58%
Fe 239,562	9668,2	1,141	mg/L	0,0332			2,91%
Ni 231,604	10157,5	0,339	mg/L	0,0027			0,79%
Ni 221,648	6156,0	0,337	mg/L	0,0033			0,97%
Pr 390,844	69677,8	0,827	mg/L	0,0194			2,35%
Pr 414,311	168358,4	0,867	mg/L	0,0208			2,40%
Nd 406,109	21071,8	5,646	mg/L	0,1488			2,64%
Nd 401,225	27200,3	5,636	mg/L	0,1338			2,37%
Tb 350,917	6069,3	0,049	mg/L	0,0007			1,50%
Dy 353,170	99548,1	0,297	mg/L	0,0065			2,20%
Dy 394,468	33380,2	0,338	mg/L	0,0040			1,18%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.



Method: NdFeB - Joni N

Page 8

Date: 3.9.2020 12.17.08

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 15

Autosampler Location: 45

Sample ID: C7 rerun

Date Collected: 3.9.2020 10.56.52

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.48

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2503 g

Initial Sample Vol:

Dilution: 100,X

Sample Prep Vol: 100, mL

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C7 rerun

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	9731,7	0,271 mg/L	0,0023			0,84%
B 249,772	20726,7	0,287 mg/L	0,0012			0,42%
Fe 238,204	30305,4	2,525 mg/L	0,0182			0,72%
Fe 239,562	22101,2	2,610 mg/L	0,0112			0,43%
Ni 231,604	7820,6	0,256 mg/L	0,0020			0,78%
Ni 221,648	4668,5	0,249 mg/L	0,0006			0,25%
Pr 390,844	70972,1	0,843 mg/L	0,0126			1,50%
Pr 414,311	171188,0	0,882 mg/L	0,0145			1,64%
Nd 406,109	21759,8	5,829 mg/L	0,0509			0,87%
Nd 401,225	28003,8	5,803 mg/L	0,0417			0,72%
Tb 350,917	6821,9	0,055 mg/L	0,0009			1,64%
Dy 353,170	99828,3	0,297 mg/L	0,0051			1,72%
Dy 394,468	33763,6	0,342 mg/L	0,0028			0,82%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 16

Autosampler Location: 46

Sample ID: C8

Date Collected: 3.9.2020 10.58.44

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.48

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,25 g

Initial Sample Vol:

Dilution: 100,X

Sample Prep Vol: 100, mL

Wash Time (before sample):

## Mean Data: C8

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	9522,6	0,266 mg/L	0,0034			1,27%
B 249,772	19915,4	0,277 mg/L	0,0050			1,81%
Fe 238,204	16051,0	1,336 mg/L	0,0584			4,37%
Fe 239,562	11688,3	1,380 mg/L	0,0517			3,75%
Ni 231,604	6680,4	0,216 mg/L	0,0059			2,73%
Ni 221,648	4001,3	0,210 mg/L	0,0035			1,66%
Pr 390,844	68718,0	0,816 mg/L	0,0062			0,76%
Pr 414,311	166234,1	0,856 mg/L	0,0072			0,84%
Nd 406,109	21270,6	5,699 mg/L	0,1727			3,03%
Nd 401,225	27351,6	5,668 mg/L	0,1923			3,39%
Tb 350,917	6469,1	0,052 mg/L	0,0011			2,16%
Dy 353,170	97675,4	0,291 mg/L	0,0026			0,89%
Dy 394,468	33347,3	0,338 mg/L	0,0045			1,34%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

## Method Loaded

Method: NdFeB - Joni N

Page 9

Date: 3.9.2020 12.17.08

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 17

Autosampler Location: 47

Sample ID: C9

Date Collected: 3.9.2020 11.00.36

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.49

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2499 g

Initial Sample Vol:

Dilution: 100,X

Sample Prep Vol: 100, mL

Wash Time (before sample):

Mean Data: C9

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	8305,7	0,233	mg/L	0,0074			3,19%
B 249,772	20241,5	0,281	mg/L	0,0068			2,40%
Fe 238,204	116953,1	9,750	mg/L	0,1548			1,59%
Fe 239,562	84802,9	10,02	mg/L	0,194			1,94%
Ni 231,604	5883,5	0,187	mg/L	0,0055			2,95%
Ni 221,648	3539,6	0,183	mg/L	0,0078			4,28%
Pr 390,844	65594,6	0,779	mg/L	0,0100			1,29%
Pr 414,311	157652,7	0,810	mg/L	0,0118			1,46%
Nd 406,109	20781,6	5,568	mg/L	0,0749			1,34%
Nd 401,225	26611,8	5,515	mg/L	0,0902			1,63%
Tb 350,917	6602,4	0,053	mg/L	0,0010			1,85%
Dy 353,170	96602,0	0,287	mg/L	0,0046			1,60%
Dy 394,468	33367,0	0,338	mg/L	0,0085			2,51%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 18

Autosampler Location: 48

Sample ID: C10

Date Collected: 3.9.2020 11.02.30

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.49

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2503 g

Initial Sample Vol:

Dilution: 100,X

Sample Prep Vol: 100, mL

Wash Time (before sample):

Mean Data: C10

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	7737,8	0,218	mg/L	0,0060			2,75%
B 249,772	19249,7	0,268	mg/L	0,0054			2,00%
Fe 238,204	121003,0	10,09	mg/L	0,272			2,70%
Fe 239,562	87701,6	10,36	mg/L	0,264			2,55%
Ni 231,604	12582,9	0,425	mg/L	0,0131			3,09%
Ni 221,648	7503,2	0,416	mg/L	0,0095			2,29%
Pr 390,844	66965,6	0,795	mg/L	0,0162			2,04%
Pr 414,311	154007,9	0,791	mg/L	0,0054			0,68%
Nd 406,109	20029,8	5,367	mg/L	0,1576			2,94%
Nd 401,225	25697,2	5,325	mg/L	0,1370			2,57%
Tb 350,917	6551,2	0,053	mg/L	0,0003			0,55%
Dy 353,170	94596,4	0,281	mg/L	0,0062			2,19%
Dy 394,468	30634,9	0,310	mg/L	0,0070			2,26%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

Method: NdFeB - Joni N

Page 10

Date: 3.9.2020 12.17.08

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 19

Autosampler Location: 49

Sample ID: C11

Date Collected: 3.9.2020 11.04.23

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.50

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,25 g

Initial Sample Vol:

Dilution: 100,X

Sample Prep Vol: 100, mL

Wash Time (before sample):

Mean Data: C11

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	8196,8	0,230	mg/L	0,0027			1,18%
B 249,772	19587,2	0,272	mg/L	0,0031			1,13%
Fe 238,204	97164,1	8,100	mg/L	0,0634			0,78%
Fe 239,562	70419,3	8,319	mg/L	0,0765			0,92%
Ni 231,604	12488,9	0,422	mg/L	0,0053			1,27%
Ni 221,648	7528,6	0,418	mg/L	0,0085			2,04%
Pr 390,844	72222,1	0,858	mg/L	0,0065			0,76%
Pr 414,311	169334,5	0,872	mg/L	0,0107			1,23%
Nd 406,109	21430,5	5,742	mg/L	0,0571			0,99%
Nd 401,225	27619,1	5,723	mg/L	0,0339			0,59%
Tb 350,917	6906,9	0,056	mg/L	0,0009			1,61%
Dy 353,170	100446,5	0,299	mg/L	0,0020			0,68%
Dy 394,468	32477,6	0,329	mg/L	0,0034			1,02%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 20

Autosampler Location: 50

Sample ID: S1

Date Collected: 3.9.2020 11.06.16

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.50

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2499 g

Initial Sample Vol:

Dilution: 100,X

Sample Prep Vol: 100, mL

Wash Time (before sample):

Mean Data: S1

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	9140,9	0,255	mg/L	0,0037			1,45%
B 249,772	19615,9	0,273	mg/L	0,0055			2,02%
Fe 238,204	36753,1	3,063	mg/L	0,0773			2,52%
Fe 239,562	26714,6	3,155	mg/L	0,0766			2,43%
Ni 231,604	6712,3	0,217	mg/L	0,0085			3,90%
Ni 221,648	4004,8	0,210	mg/L	0,0052			2,46%
Pr 390,844	71234,1	0,846	mg/L	0,0114			1,34%
Pr 414,311	171516,0	0,884	mg/L	0,0117			1,32%
Nd 406,109	21373,2	5,726	mg/L	0,1191			2,08%
Nd 401,225	27479,8	5,694	mg/L	0,1241			2,18%
Tb 350,917	6840,6	0,055	mg/L	0,0014			2,53%
Dy 353,170	98066,1	0,292	mg/L	0,0043			1,46%
Dy 394,468	33736,7	0,342	mg/L	0,0063			1,85%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

## Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

```

=====
Sequence No.: 21                               Autosampler Location: 51
Sample ID: S2                                  Date Collected: 3.9.2020 11.08.08
Analyst:                                       Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.51
Logged In Analyst (Original) : Labra
Initial Sample Wt: 0,2502 g                    Initial Sample Vol:
Dilution: 100,X                              Sample Prep Vol: 100, mL
Wash Time (before sample):
=====

```

## Mean Data: S2

Analyte	Mean Corrected		Calib.	Std.Dev.	Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units			Conc. Units	Std.Dev.	
B 249,677	8275,0	0,232 mg/L	0,0089				3,81%
B 249,772	17902,8	0,250 mg/L	0,0076				3,05%
Fe 238,204	31494,3	2,624 mg/L	0,0119				0,45%
Fe 239,562	22861,3	2,700 mg/L	0,0146				0,54%
Ni 231,604	5912,1	0,188 mg/L	0,0043				2,28%
Ni 221,648	3623,8	0,188 mg/L	0,0033				1,76%
Pr 390,844	67816,5	0,805 mg/L	0,0194				2,41%
Pr 414,311	164266,1	0,845 mg/L	0,0212				2,51%
Nd 406,109	21456,7	5,749 mg/L	0,0534				0,93%
Nd 401,225	27655,6	5,731 mg/L	0,0291				0,51%
Tb 350,917	6603,7	0,053 mg/L	0,0018				3,44%
Dy 353,170	96530,7	0,287 mg/L	0,0080				2,80%
Dy 394,468	33368,9	0,338 mg/L	0,0086				2,56%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

## Method Loaded

```

=====
Method Name: NdFeB - Joni N                    Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03
IEC File:                                       MSF File:
Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit
=====

```

```

=====
Sequence No.: 22                               Autosampler Location: 52
Sample ID: S3                                  Date Collected: 3.9.2020 11.10.01
Analyst:                                       Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.51
Logged In Analyst (Original) : Labra
Initial Sample Wt: 0,2498 g                    Initial Sample Vol:
Dilution: 100,X                              Sample Prep Vol: 100, mL
Wash Time (before sample):
=====

```

## Mean Data: S3

Analyte	Mean Corrected		Calib.	Std.Dev.	Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units			Conc. Units	Std.Dev.	
B 249,677	8854,1	0,248 mg/L	0,0004				0,15%
B 249,772	21341,8	0,295 mg/L	0,0007				0,25%
Fe 238,204	107174,6	8,935 mg/L	0,2149				2,41%
Fe 239,562	78019,3	9,217 mg/L	0,2330				2,53%
Ni 231,604	14283,4	0,486 mg/L	0,0030				0,63%
Ni 221,648	8672,6	0,485 mg/L	0,0062				1,27%
Pr 390,844	71620,7	0,850 mg/L	0,0019				0,22%
Pr 414,311	168881,1	0,870 mg/L	0,0095				1,10%
Nd 406,109	21873,3	5,860 mg/L	0,1373				2,34%
Nd 401,225	28056,0	5,813 mg/L	0,1367				2,35%
Tb 350,917	6722,4	0,054 mg/L	0,0010				1,89%
Dy 353,170	103138,7	0,308 mg/L	0,0010				0,31%
Dy 394,468	33206,7	0,336 mg/L	0,0010				0,30%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

## Method Loaded

```

=====
Method Name: NdFeB - Joni N                    Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03
IEC File:                                       MSF File:
Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit
=====

```

```

=====
Sequence No.: 23                               Autosampler Location: 53
Sample ID: S4                                   Date Collected: 3.9.2020 11.11.53
Analyst:                                        Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.52
Logged In Analyst (Original) : Labra
Initial Sample Wt: 0,2501 g                    Initial Sample Vol:
Dilution: 100,X                               Sample Prep Vol: 100, mL
Wash Time (before sample):
=====

```

## Mean Data: S4

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	7791,8	0,219 mg/L	0,0050			2,27%
B 249,772	18961,8	0,264 mg/L	0,0030			1,15%
Fe 238,204	102468,9	8,543 mg/L	0,1377			1,61%
Fe 239,562	74258,9	8,773 mg/L	0,1541			1,76%
Ni 231,604	15879,9	0,542 mg/L	0,0052			0,96%
Ni 221,648	9623,6	0,541 mg/L	0,0035			0,65%
Pr 390,844	71109,9	0,844 mg/L	0,0104			1,23%
Pr 414,311	163500,4	0,841 mg/L	0,0150			1,78%
Nd 406,109	21602,3	5,787 mg/L	0,1012			1,75%
Nd 401,225	27659,3	5,731 mg/L	0,0754			1,32%
Tb 350,917	6084,6	0,049 mg/L	0,0006			1,32%
Dy 353,170	100344,6	0,299 mg/L	0,0037			1,23%
Dy 394,468	32585,2	0,330 mg/L	0,0028			0,86%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

## Method Loaded

```

=====
Method Name: NdFeB - Joni N                    Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03
IEC File:                                       MSF File:
Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit
=====

```

```

=====
Sequence No.: 24                               Autosampler Location: 54
Sample ID: S5                                   Date Collected: 3.9.2020 11.13.45
Analyst:                                        Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.52
Logged In Analyst (Original) : Labra
Initial Sample Wt: 0,2499 g                    Initial Sample Vol:
Dilution: 100,X                               Sample Prep Vol: 100, mL
Wash Time (before sample):
=====

```

## Mean Data: S5

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	8169,7	0,229 mg/L	0,0038			1,67%
B 249,772	17560,5	0,245 mg/L	0,0029			1,19%
Fe 238,204	29234,7	2,436 mg/L	0,0362			1,49%
Fe 239,562	21215,6	2,505 mg/L	0,0467			1,86%
Ni 231,604	4480,7	0,138 mg/L	0,0022			1,61%
Ni 221,648	2659,8	0,131 mg/L	0,0015			1,14%
Pr 390,844	65090,8	0,773 mg/L	0,0196			2,53%
Pr 414,311	157127,7	0,807 mg/L	0,0217			2,69%
Nd 406,109	20496,9	5,492 mg/L	0,0763			1,39%
Nd 401,225	26348,2	5,460 mg/L	0,0417			0,76%
Tb 350,917	6419,5	0,052 mg/L	0,0006			1,15%
Dy 353,170	90061,3	0,266 mg/L	0,0070			2,63%
Dy 394,468	30726,7	0,311 mg/L	0,0027			0,87%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

## Method Loaded

```

=====
Method Name: NdFeB - Joni N                    Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03
IEC File:                                       MSF File:
Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit
=====

```

Method: NdFeB - Joni N

Page 13

Date: 3.9.2020 12.17.08

Sequence No.: 25

Sample ID: S6

Analyst:

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2503 g

Dilution: 100,X

Wash Time (before sample):

Autosampler Location: 55

Date Collected: 3.9.2020 11.15.38

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.53

Initial Sample Vol:

Sample Prep Vol: 100, mL

Mean Data: S6

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	7938,6	0,223 mg/L	0,0027			1,20%
B 249,772	18742,7	0,261 mg/L	0,0050			1,91%
Fe 238,204	84833,2	7,072 mg/L	0,1004			1,42%
Fe 239,562	61641,0	7,282 mg/L	0,1134			1,56%
Ni 231,604	13207,4	0,447 mg/L	0,0094			2,10%
Ni 221,648	7961,2	0,443 mg/L	0,0119			2,69%
Pr 390,844	66548,0	0,790 mg/L	0,0118			1,50%
Pr 414,311	160322,5	0,824 mg/L	0,0112			1,36%
Nd 406,109	20905,3	5,601 mg/L	0,0913			1,63%
Nd 401,225	26823,2	5,558 mg/L	0,1015			1,83%
Tb 350,917	6049,5	0,049 mg/L	0,0009			1,93%
Dy 353,170	97948,7	0,291 mg/L	0,0057			1,95%
Dy 394,468	31929,5	0,323 mg/L	0,0061			1,90%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

IEC File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

MSF File:

Sequence No.: 26

Sample ID: S7

Analyst:

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2499 g

Dilution: 100,X

Wash Time (before sample):

Autosampler Location: 56

Date Collected: 3.9.2020 11.17.30

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.53

Initial Sample Vol:

Sample Prep Vol: 100, mL

Mean Data: S7

Analyte	Mean Corrected Intensity	Calib. Conc. Units	Std.Dev.	Sample Conc. Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	8968,1	0,251 mg/L	0,0020			0,78%
B 249,772	18763,9	0,261 mg/L	0,0012			0,47%
Fe 238,204	13998,7	1,165 mg/L	0,0194			1,67%
Fe 239,562	10124,4	1,195 mg/L	0,0191			1,60%
Ni 231,604	2906,2	0,082 mg/L	0,0005			0,66%
Ni 221,648	1722,9	0,076 mg/L	0,0005			0,70%
Pr 390,844	66385,3	0,788 mg/L	0,0063			0,80%
Pr 414,311	160990,7	0,828 mg/L	0,0062			0,75%
Nd 406,109	20837,0	5,583 mg/L	0,1050			1,88%
Nd 401,225	26617,4	5,516 mg/L	0,0736			1,33%
Tb 350,917	6198,2	0,050 mg/L	0,0004			0,71%
Dy 353,170	94236,6	0,280 mg/L	0,0023			0,81%
Dy 394,468	30749,4	0,311 mg/L	0,0039			1,24%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

IEC File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

MSF File:

Method: NdFeB - Joni N

Page 14

Date: 3.9.2020 12.17.08

Sequence No.: 27

Sample ID: S8

Analyst:

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2501 g

Dilution: 100,X

Wash Time (before sample):

Autosampler Location: 57

Date Collected: 3.9.2020 11.19.38

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.54

Initial Sample Vol:

Sample Prep Vol: 100, mL

-----  
Mean Data: S8

Analyte	Mean Corrected		Calib.	Std.Dev.	Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units			Conc. Units	Std.Dev.	
B 249,677	8664,6	0,243 mg/L		0,0043			1,76%
B 249,772	22038,9	0,305 mg/L		0,0021			0,68%
Fe 238,204	149126,7	12,43 mg/L		0,030			0,24%
Fe 239,562	107845,9	12,74 mg/L		0,070			0,55%
Ni 231,604	16286,2	0,557 mg/L		0,0059			1,06%
Ni 221,648	9891,5	0,557 mg/L		0,0043			0,78%
Pr 390,844	69502,4	0,825 mg/L		0,0066			0,80%
Pr 414,311	161269,4	0,829 mg/L		0,0036			0,43%
Nd 406,109	21450,5	5,747 mg/L		0,0247			0,43%
Nd 401,225	27519,8	5,703 mg/L		0,0072			0,13%
Tb 350,917	6616,1	0,054 mg/L		0,0010			1,92%
Dy 353,170	104999,8	0,314 mg/L		0,0031			0,99%
Dy 394,468	33767,6	0,342 mg/L		0,0022			0,65%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 28

Sample ID: S9

Analyst:

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt: 0,2502 g

Dilution: 100,X

Wash Time (before sample):

Autosampler Location: 58

Date Collected: 3.9.2020 11.21.30

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.54

Initial Sample Vol:

Sample Prep Vol: 100, mL

-----  
Mean Data: S9

Analyte	Mean Corrected		Calib.	Std.Dev.	Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units			Conc. Units	Std.Dev.	
B 249,677	8707,5	0,244 mg/L		0,0029			1,21%
B 249,772	21830,2	0,302 mg/L		0,0032			1,06%
Fe 238,204	141463,2	11,79 mg/L		0,273			2,31%
Fe 239,562	102414,9	12,10 mg/L		0,265			2,19%
Ni 231,604	18359,7	0,630 mg/L		0,0041			0,65%
Ni 221,648	11081,2	0,627 mg/L		0,0046			0,73%
Pr 390,844	67790,6	0,805 mg/L		0,0108			1,34%
Pr 414,311	160839,0	0,827 mg/L		0,0104			1,26%
Nd 406,109	21062,0	5,643 mg/L		0,1031			1,83%
Nd 401,225	27081,9	5,612 mg/L		0,1109			1,98%
Tb 350,917	6407,3	0,052 mg/L		0,0003			0,53%
Dy 353,170	99554,5	0,297 mg/L		0,0027			0,92%
Dy 394,468	32228,6	0,326 mg/L		0,0028			0,86%

Sample conc. not calculated. Nominal Wt. AND Initial Wt. required OR sample units incorrect.

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 29

Autosampler Location: 14

Method: NdFeB - Joni N

Page 15

Date: 3.9.2020 12.17.08

Sample ID: Std 10/2

Date Collected: 3.9.2020 11.23.22

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.55

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std 10/2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	-486,8	-0,002	mg/L	0,0006	-0,002	mg/L	0,0006 29,78%
B 249,772	2685,1	0,049	mg/L	0,0011	0,049	mg/L	0,0011 2,28%
Fe 238,204	117858,2	9,826	mg/L	0,1642	9,826	mg/L	0,1642 1,67%
Fe 239,562	85533,5	10,11	mg/L	0,181	10,11	mg/L	0,181 1,79%
Ni 231,604	-69,1	-0,024	mg/L	0,0003	-0,024	mg/L	0,0003 1,28%
Ni 221,648	-22,4	-0,027	mg/L	0,0004	-0,027	mg/L	0,0004 1,38%
Pr 390,844	166997,6	1,981	mg/L	0,0305	1,981	mg/L	0,0305 1,54%
Pr 414,311	320521,6	1,676	mg/L	0,0242	1,676	mg/L	0,0242 1,44%
Nd 406,109	7701,2	2,075	mg/L	0,0291	2,075	mg/L	0,0291 1,40%
Nd 401,225	9763,6	2,027	mg/L	0,0315	2,027	mg/L	0,0315 1,56%
Tb 350,917	139,4	-0,001	mg/L	0,0004	-0,001	mg/L	0,0004 47,75%
Dy 353,170	1631,3	-0,015	mg/L	0,0001	-0,015	mg/L	0,0001 0,43%
Dy 394,468	1478,3	0,011	mg/L	0,0021	0,011	mg/L	0,0021 19,76%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 3.9.2020 12.01.03

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 30

Autosampler Location: 11

Sample ID: Std 2

Date Collected: 3.9.2020 11.25.25

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 3.9.2020 12.15.55

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std 2

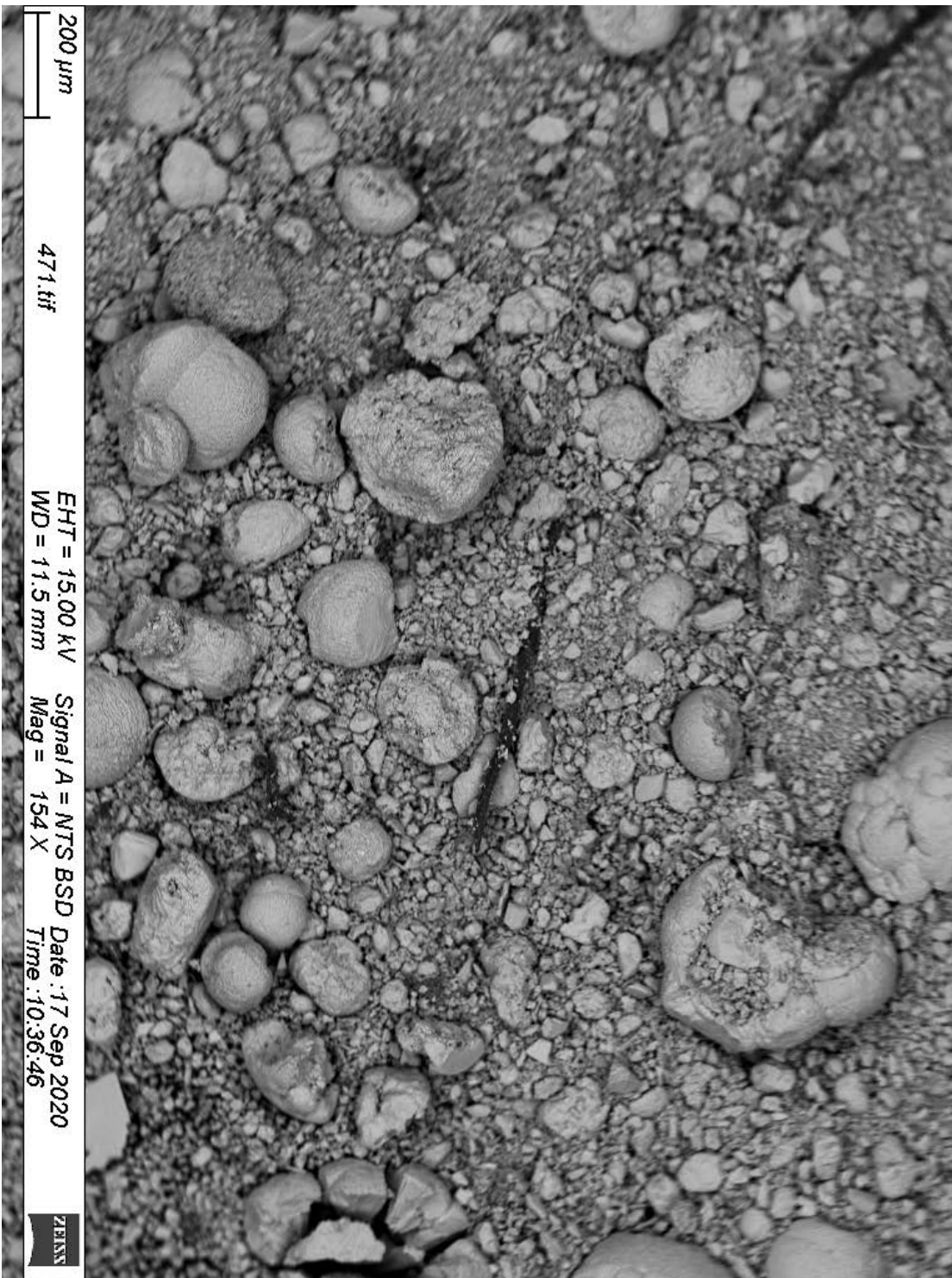
Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	35914,3	0,971	mg/L	0,0141	0,971	mg/L	0,0141 1,46%
B 249,772	73056,6	0,978	mg/L	0,0148	0,978	mg/L	0,0148 1,52%
Fe 238,204	12055,2	1,003	mg/L	0,0214	1,003	mg/L	0,0214 2,14%
Fe 239,562	8556,6	1,010	mg/L	0,0124	1,010	mg/L	0,0124 1,23%
Ni 231,604	28096,6	0,976	mg/L	0,0156	0,976	mg/L	0,0156 1,60%
Ni 221,648	16967,8	0,973	mg/L	0,0118	0,973	mg/L	0,0118 1,21%
Pr 390,844	82773,8	0,983	mg/L	0,0115	0,983	mg/L	0,0115 1,17%
Pr 414,311	186795,3	0,965	mg/L	0,0138	0,965	mg/L	0,0138 1,43%
Nd 406,109	3697,2	1,005	mg/L	0,0271	1,005	mg/L	0,0271 2,70%
Nd 401,225	4819,7	1,004	mg/L	0,0190	1,004	mg/L	0,0190 1,89%
Tb 350,917	117564,1	0,986	mg/L	0,0100	0,986	mg/L	0,0100 1,01%
Dy 353,170	315897,4	0,984	mg/L	0,0126	0,984	mg/L	0,0126 1,28%
Dy 394,468	96742,0	0,988	mg/L	0,0121	0,988	mg/L	0,0121 1,22%



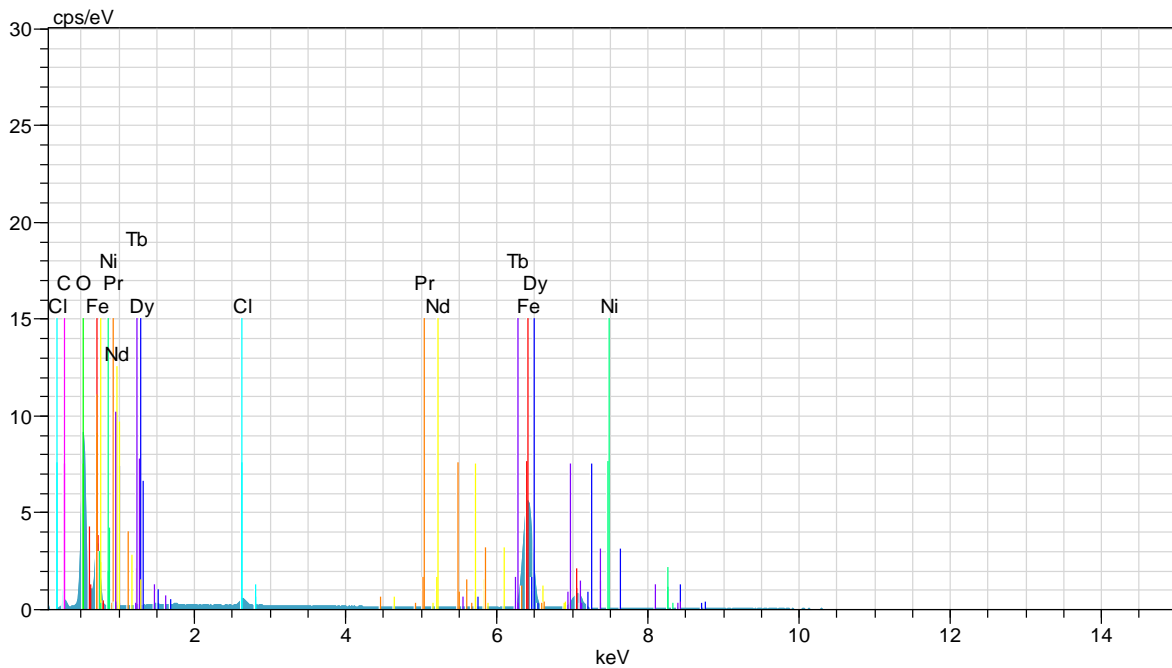
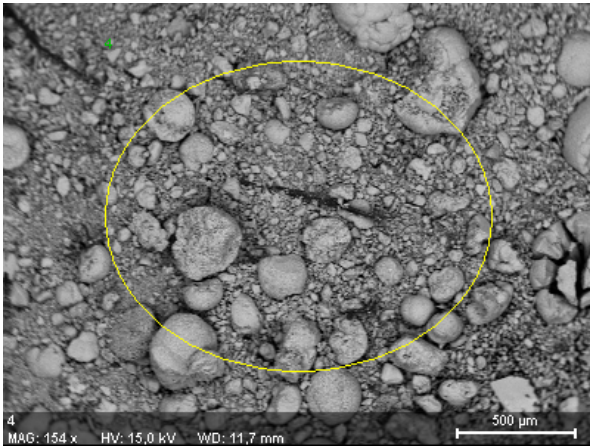
```

1 Call:
2 rsm(formula = Nd.recovery ~ Block.ccd + FO(x1, x2, x3) + TWI(x1,
3     x2, x3) + PQ(x1, x2, x3), data = Leaching2.coded)
4
5           Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
6 (Intercept)  88.35197    1.11839  78.9996 4.224e-14 ***
7 Block.ccd[T.2]  1.44206    1.11334   1.2953  0.22747
8 x1           0.68871    0.63426   1.0859  0.30577
9 x2           0.34914    0.63426   0.5505  0.59540
10 x3          -0.28175    0.63426  -0.4442  0.66738
11 x1:x2       -0.33638    0.70912  -0.4744  0.64654
12 x1:x3       -0.55392    0.70912  -0.7811  0.45478
13 x2:x3        0.63245    0.70912   0.8919  0.39567
14 x1^2        1.51756    1.23566   1.2281  0.25054
15 x2^2        2.72108    1.23566   2.2021  0.05515 .
16 x3^2       -1.64157    1.23566  -1.3285  0.21671
17 ---
18 Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
19
20 Multiple R-squared:  0.5796,    Adjusted R-squared:  0.1126
21 F-statistic: 1.241 on 10 and 9 DF,  p-value: 0.3778
22
23 Analysis of Variance Table
24
25 Response: Nd.recovery
26           Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
27 Block.ccd    1  0.084  0.0842  0.0209 0.88817
28 FO(x1, x2, x3)  3  6.756  2.2520  0.5598 0.65477
29 TWI(x1, x2, x3)  3  6.560  2.1866  0.5436 0.66459
30 PQ(x1, x2, x3)  3 36.522 12.1741  3.0263 0.08614
31 Residuals    9 36.205  4.0228
32 Lack of fit   5 12.868  2.5737  0.4411 0.80332
33 Pure error   4  23.337  5.8342
34
35 Stationary point of response surface:
36           x1           x2           x3
37 -0.24560391 -0.07255302 -0.05835506
38
39 Stationary point in original units:
40 Lixiviant      Time Temperature
41  17.54396      85.64682      48.24935
42
43 Eigenanalysis:
44 eigen() decomposition
45 $values
46 [1]  2.772312  1.510968 -1.686208
47
48 $vectors
49           [,1]           [,2]           [,3]
50 x1  0.14975580  0.98528576 -0.08237211
51 x2 -0.98548121  0.15548681  0.06819562
52 x3 -0.07999995 -0.07096348 -0.99426565

```



**Jyväskylän  
yliopisto**  
Kemian laitos

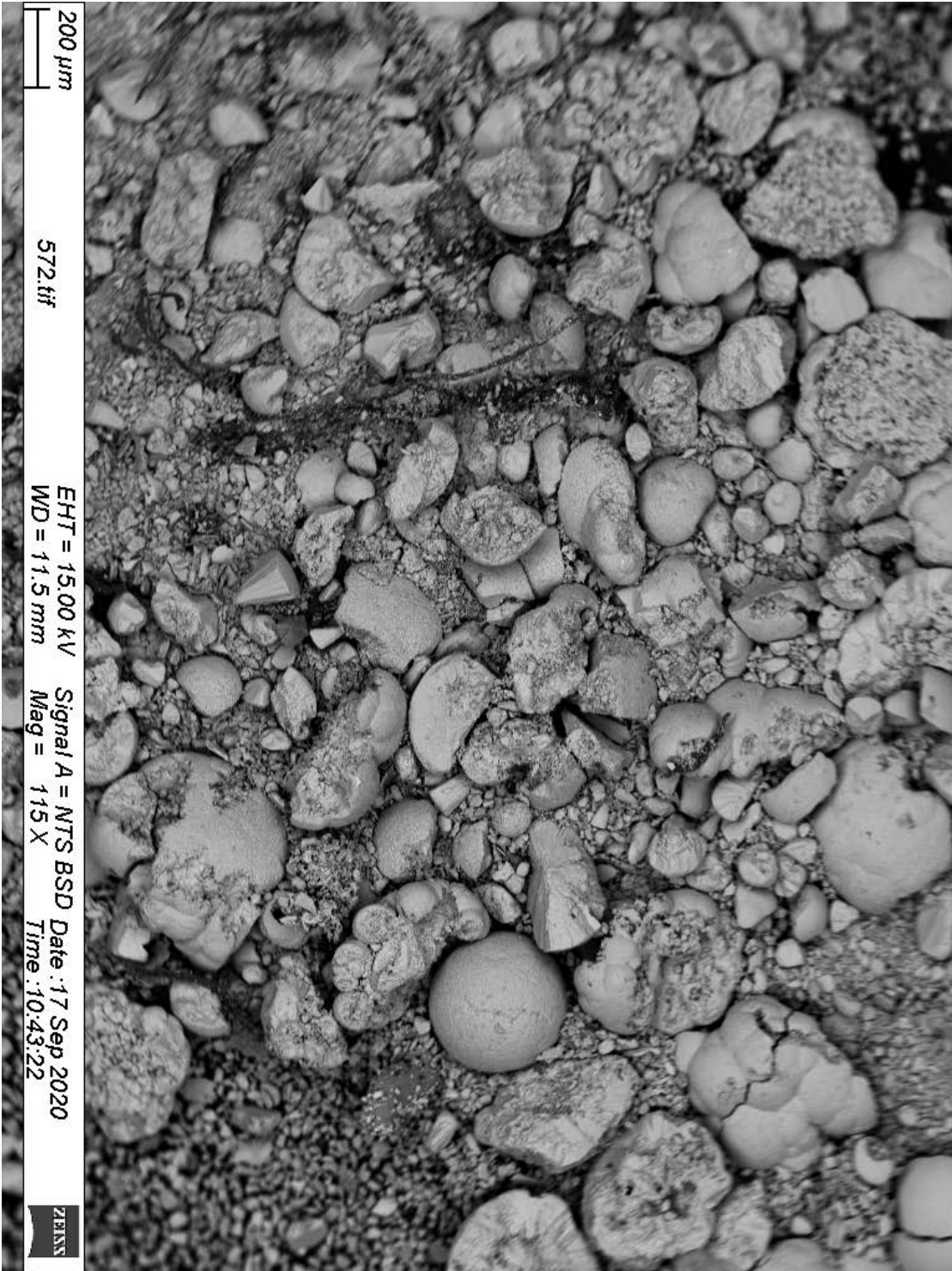


Spectrum: 4

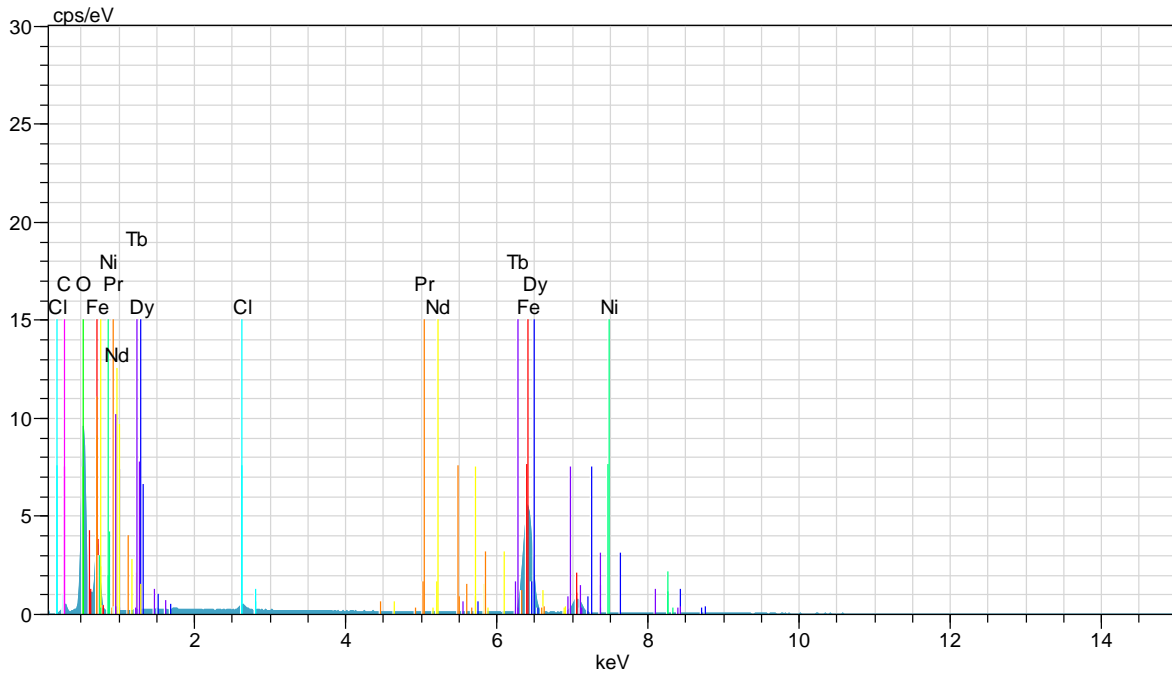
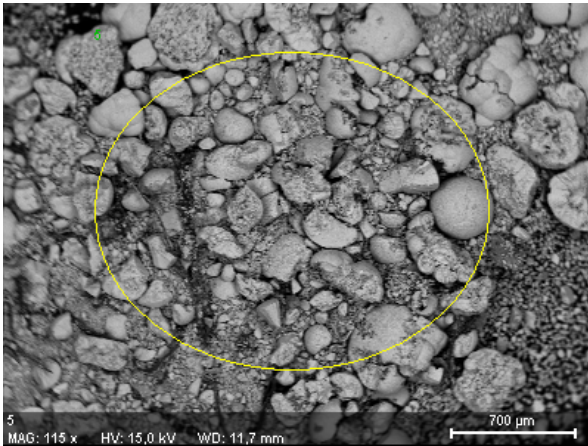
El AN Series un. C norm. C Atom. C Error  
[wt.-%] [wt.-%] [at.-%] [%]

Fe	26	K-series	100,22	81,05	64,18	3,0
Dy	66	L-series	7,09	5,74	1,56	2,1
Cl	17	K-series	1,25	1,01	1,26	0,2
C	6	K-series	0,71	0,57	2,11	0,2
Nd	60	L-series	0,44	0,35	0,11	0,2
Pr	59	L-series	0,20	0,16	0,05	0,1
Ni	28	K-series	0,00	0,00	0,00	0,0
Tb	65	L-series	0,00	0,00	0,00	0,0
O	8	K-series	13,75	11,12	30,74	2,2

Total: 123,66 100,00 100,00



# Jyväskylän yliopisto Kemian laitos



5 Spectrum: 5

El	AN	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
Fe	26	K-series	97,91	80,31	61,68	2,9
Dy	66	L-series	6,46	5,30	1,40	2,0
Cl	17	K-series	0,96	0,79	0,95	0,2
C	6	K-series	0,81	0,67	2,38	0,2
Nd	60	L-series	0,41	0,34	0,10	0,2
Pr	59	L-series	0,15	0,12	0,04	0,1
Ni	28	K-series	0,00	0,00	0,00	0,0
Tb	65	L-series	0,00	0,00	0,00	0,0
O	8	K-series	15,21	12,48	33,45	2,5
Total:			121,91	100,00	100,00	

t = 20°C

[Fe<sup>2+</sup>]<sub>TOT</sub> = 78.79 mM

[Cl<sup>-</sup>]<sub>TOT</sub> = 100.00 mM

[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>TOT</sub> = 9.25 mM

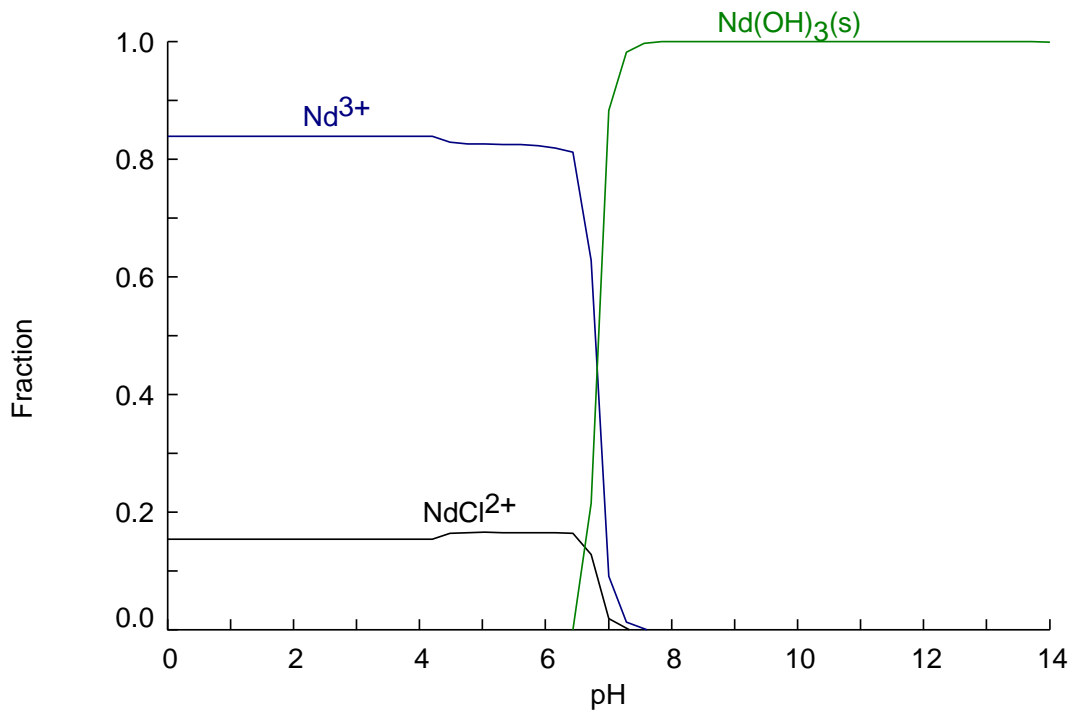
E<sub>H</sub> = 0.10 V

[Dy<sup>3+</sup>]<sub>TOT</sub> = 0.62 mM

[Nd<sup>3+</sup>]<sub>TOT</sub> = 13.86 mM

[Pr<sup>3+</sup>]<sub>TOT</sub> = 2.13 mM

[Ni<sup>2+</sup>]<sub>TOT</sub> = 3.41 mM



LIITE 24

Sample ID	Recovery (%)						Initial pH	Final pH	Time	Method	Notes
	B	Dy	Fe	Nd	Ni	Pr					
1	73,33	79,70	4,82	85,26	10,03	84,45	2,9	6,0	4,5 h	Air	
2	57,53	45,97	0,06	54,18	11,13	52,58	2,6	6,0	1,25 h	Air + Na2S2O5 (ca. 1 Eq) added gradually	
3	64,58	58,43	0,13	69,21	82,73	65,70	2,2	6,1	1,5 h	Air + Na2S2O5 (ca. 1 Eq), added gradually	
4	62,51	72,56	0,74	72,58	83,65	72,19	2,2	6,1	1,5 h	Air + Na2S2O5 (ca. 1 Eq), added instantly	
5	52,89	57,51	3,53	62,76	58,17	61,92	2,5	5,5	50 h	Air	
6	66,55	72,82	1,28	79,90	11,21	78,33	3,8	5,9	1,5 h	Air + H2O2 (ca. 4 Eq), added gradually	
7	7,30	-1,21	0,98	0,59	0,09	-0,33	3,0	6,4	2,5 h	H2O2 (ca. 21 Eq.), added instantly	
8	76,94	78,86	0,70	94,21	76,95	86,70	5,3	4,7	2 h	H2O2, 1 ml, 1/4th every 30 min	Left exposed to air overnight to vaporize excess water
9	67,87	88,55	8,58	91,09	87,45	92,10	3,0	4,8	2 h	H2O2, 5 ml, 1/4th every 30 min	
10	79,33	94,72	10,69	98,74	123,34	95,06	2,8	4,9	6 h	H2O2, 5 ml, 1/6th every 1 h	Excess water boiled off, dissociating any leftover H2O2
11	65,62	36,94	25,56	49,91	85,36	50,30	2,7	5,0	2 h	Air + Na2S2O5 (ca. 1 Eq), 1/2 every 1 h	
12	72,12	63,34	1,41	79,36	90,71	75,14	2,7	5,0	3 h	Air + Na2S2O5 (ca. 1 Eq), added instantly	

=====  
Reprocessing Begun

Logged In Analyst: Labra

Technique: ICP Continuous

Results Data Set (original): Joni NdFeB saostukset 3

Results Library (original): C:\Users\Public\PerkinElmer Syngistix\ICP\Data\Results\Results.mdb

Results Data Set (reprocessed): Joni NdFeB saostukset 3 F

Results Library (reprocessed): C:\Users\Public\PerkinElmer Syngistix\ICP\Data\Results\Results.mdb  
=====

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 30.11.2020 13.35.39

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 1

Autosampler Location: 9

Sample ID: Nolla

Date Collected: 30.11.2020 12.45.28

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 30.11.2020 13.36.40

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

## Mean Data: Nolla

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Calib Units
B 249,677	643,6	9,39	1,46%	[0,00]	mg/L
B 249,772	458,0	27,31	5,96%	[0,00]	mg/L
Fe 238,204	227,2	7,88	3,47%	[0,00]	mg/L
Fe 239,562	127,5	8,37	6,56%	[0,00]	mg/L
Ni 231,604	-367,4	5,65	1,54%	[0,00]	mg/L
Ni 221,648	118,7	8,51	7,17%	[0,00]	mg/L
Pr 390,844	911,3	50,46	5,54%	[0,00]	mg/L
Pr 414,311	-1391,9	118,07	8,48%	[0,00]	mg/L
Nd 406,109	119,5	44,79	37,49%	[0,00]	mg/L
Nd 401,225	39,7	10,19	25,66%	[0,00]	mg/L
Tb 350,917	275,0	17,12	6,23%	[0,00]	mg/L
Dy 353,170	-185,5	7,77	4,19%	[0,00]	mg/L
Dy 394,468	63,1	81,46	129,14%	[0,00]	mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 30.11.2020 13.35.39

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 2

Autosampler Location: 10

Sample ID: Std1

Date Collected: 30.11.2020 12.47.44

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 30.11.2020 13.36.41

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

## Mean Data: Std1

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Calib Units
B 249,677	5152,4	38,29	0,74%	[0,1]	mg/L
B 249,772	10411,1	81,83	0,79%	[0,1]	mg/L
Fe 238,204	1199,1	22,33	1,86%	[0,1]	mg/L
Fe 239,562	851,6	26,53	3,12%	[0,1]	mg/L
Ni 231,604	2879,8	50,91	1,77%	[0,1]	mg/L
Ni 221,648	1729,5	18,62	1,08%	[0,1]	mg/L
Pr 390,844	8103,4	79,03	0,98%	[0,1]	mg/L



Method: NdFeB - Joni N

Page 2

Date: 30.11.2020 13.41.34

Pr 414,311	21495,9	178,93	0,83%	[0,1] mg/L
Nd 406,109	424,0	3,36	0,79%	[0,1] mg/L
Nd 401,225	532,3	25,49	4,79%	[0,1] mg/L
Tb 350,917	13286,2	62,69	0,47%	[0,1] mg/L
Dy 353,170	36955,3	117,96	0,32%	[0,1] mg/L
Dy 394,468	11492,9	116,21	1,01%	[0,1] mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 30.11.2020 13.35.39

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

=====  
Sequence No.: 3

Autosampler Location: 11

Sample ID: Std2

Date Collected: 30.11.2020 12.50.07

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 30.11.2020 13.36.42

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std2

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Calib Conc. Units
B 249,677	37217,6	226,79	0,61%	[1,0] mg/L
B 249,772	74474,9	608,98	0,82%	[1,0] mg/L
Fe 238,204	11005,8	204,07	1,85%	[1,0] mg/L
Fe 239,562	7644,9	137,26	1,80%	[1,0] mg/L
Ni 231,604	26953,3	171,75	0,64%	[1,0] mg/L
Ni 221,648	16498,9	224,01	1,36%	[1,0] mg/L
Pr 390,844	74572,7	564,05	0,76%	[1,0] mg/L
Pr 414,311	202235,5	1993,37	0,99%	[1,0] mg/L
Nd 406,109	3792,4	18,94	0,50%	[1,0] mg/L
Nd 401,225	4704,5	106,50	2,26%	[1,0] mg/L
Tb 350,917	125443,6	993,04	0,79%	[1,0] mg/L
Dy 353,170	365878,3	3556,82	0,97%	[1,0] mg/L
Dy 394,468	108420,3	1026,89	0,95%	[1,0] mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 30.11.2020 13.35.39

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

=====  
Sequence No.: 4

Autosampler Location: 12

Sample ID: Std3

Date Collected: 30.11.2020 12.52.01

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 30.11.2020 13.36.43

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std3

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Calib Conc. Units
B 249,677	185062,2	1721,38	0,93%	[5,0] mg/L
B 249,772	370520,4	3237,31	0,87%	[5,0] mg/L
Fe 238,204	54603,5	717,11	1,31%	[5,0] mg/L
Fe 239,562	37861,0	631,84	1,67%	[5,0] mg/L
Ni 231,604	133790,5	1220,85	0,91%	[5,0] mg/L
Ni 221,648	81743,8	673,10	0,82%	[5,0] mg/L
Pr 390,844	371614,6	2985,87	0,80%	[5,0] mg/L
Standard intensity and concentration values are not in the same order.				
Pr 414,311	999524,8	14597,76	1,46%	[5,0] mg/L
Nd 406,109	18934,6	221,05	1,17%	[5,0] mg/L

Method: NdFeB - Joni N

Page 3

Date: 30.11.2020 13.41.34

Nd 401,225	23717,1	295,71	1,25%	[5,0] mg/L
Tb 350,917	628934,6	5427,71	0,86%	[5,0] mg/L
Dy 353,170	1831421,9	16384,89	0,89%	[5,0] mg/L
Dy 394,468	541345,0	4757,38	0,88%	[5,0] mg/L

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 30.11.2020 13.35.39

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 5

Autosampler Location: 13

Sample ID: Std4

Date Collected: 30.11.2020 12.53.55

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 30.11.2020 13.36.45

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: Std4

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc. Units
B 249,677	360550,6	2755,87	0,76%	[10,0] mg/L
B 249,772	720024,2	6644,71	0,92%	[10,0] mg/L
Fe 238,204	108195,7	1236,19	1,14%	[10,0] mg/L
Fe 239,562	75093,9	710,42	0,95%	[10,0] mg/L
Ni 231,604	259255,9	2190,13	0,84%	[10,0] mg/L
Ni 221,648	158579,8	1508,26	0,95%	[10,0] mg/L
Pr 390,844	717960,8	5000,75	0,70%	[10,0] mg/L
Pr 414,311	1975722,4	26153,14	1,32%	[10,0] mg/L
Nd 406,109	37700,9	449,59	1,19%	[10,0] mg/L
Nd 401,225	47271,1	596,38	1,26%	[10,0] mg/L
Tb 350,917	1215012,9	10636,09	0,88%	[10,0] mg/L
Dy 353,170	3510917,2	28919,37	0,82%	[10,0] mg/L
Dy 394,468	1044092,5	9524,63	0,91%	[10,0] mg/L

## Calibration Summary

Analyte	Stds.	Equation	Intercept	Slope	Curvature	Corr. Coef.	Reslope
B 249,677	4	Lin, Calc Int	1450,9	36070	0,00000	0,999920	
B 249,772	4	Lin, Calc Int	3099,5	72050	0,00000	0,999904	
Fe 238,204	4	Lin, Calc Int	156,6	10820	0,00000	0,999990	
Fe 239,562	4	Lin, Calc Int	112,5	7509	0,00000	0,999992	
Ni 231,604	4	Lin, Calc Int	911,8	25980	0,00000	0,999878	
Ni 221,648	4	Lin, Calc Int	539,3	15890	0,00000	0,999886	
Pr 390,844	4	Lin, Calc Int	2683,3	71980	0,00000	0,999854	
Pr 414,311	4	Lin, Calc Int	3396,7	197600	0,00000	0,999984	
Nd 406,109	4	Lin, Calc Int	32,7	3769	0,00000	0,999998	
Nd 401,225	4	Lin, Calc Int	23,3	4727	0,00000	0,999998	
Tb 350,917	4	Lin, Calc Int	4179,3	121800	0,00000	0,999852	
Dy 353,170	4	Lin, Calc Int	14324,1	352400	0,00000	0,999775	
Dy 394,468	4	Lin, Calc Int	3910,1	104700	0,00000	0,999838	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 30.11.2020 13.35.39

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 6

Autosampler Location: 12

Sample ID: Std3

Date Collected: 30.11.2020 12.55.50

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 30.11.2020 13.36.46

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Method: NdFeB - Joni N

Page 4

Date: 30.11.2020 13.41.34

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	184994,1	5,089 mg/L	0,0152	5,089 mg/L	0,0152	0,30%	
B 249,772	369941,2	5,092 mg/L	0,0154	5,092 mg/L	0,0154	0,30%	
Fe 238,204	55088,9	5,076 mg/L	0,0206	5,076 mg/L	0,0206	0,41%	
Fe 239,562	38392,6	5,098 mg/L	0,0306	5,098 mg/L	0,0306	0,60%	
Ni 231,604	132852,7	5,078 mg/L	0,0177	5,078 mg/L	0,0177	0,35%	
Ni 221,648	81241,6	5,078 mg/L	0,0108	5,078 mg/L	0,0108	0,21%	
Pr 390,844	369553,9	5,097 mg/L	0,0054	5,097 mg/L	0,0054	0,11%	
Pr 414,311	1006993,2	5,078 mg/L	0,1055	5,078 mg/L	0,1055	2,08%	
Nd 406,109	19244,1	5,097 mg/L	0,0181	5,097 mg/L	0,0181	0,35%	
Nd 401,225	23941,2	5,060 mg/L	0,0153	5,060 mg/L	0,0153	0,30%	
Tb 350,917	624193,8	5,088 mg/L	0,0093	5,088 mg/L	0,0093	0,18%	
Dy 353,170	1778990,6	5,008 mg/L	0,1067	5,008 mg/L	0,1067	2,13%	
Dy 394,468	537764,4	5,099 mg/L	0,0079	5,099 mg/L	0,0079	0,16%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 30.11.2020 13.35.39

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 7

Autosampler Location: 14

Sample ID: 12

Date Collected: 30.11.2020 12.57.45

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 30.11.2020 13.36.47

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: 12

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	8270,6	0,189 mg/L	0,0024	0,189 mg/L	0,0024	1,29%	
B 249,772	16945,9	0,192 mg/L	0,0041	0,192 mg/L	0,0041	2,13%	
Fe 238,204	926,1	0,071 mg/L	0,0012	0,071 mg/L	0,0012	1,73%	
Fe 239,562	629,1	0,069 mg/L	0,0014	0,069 mg/L	0,0014	2,08%	
Ni 231,604	11438,5	0,405 mg/L	0,0053	0,405 mg/L	0,0053	1,32%	
Ni 221,648	7015,1	0,407 mg/L	0,0077	0,407 mg/L	0,0077	1,89%	
Pr 390,844	55249,1	0,730 mg/L	0,0090	0,730 mg/L	0,0090	1,24%	
Pr 414,311	144381,7	0,713 mg/L	0,0027	0,713 mg/L	0,0027	0,38%	
Nd 406,109	18695,7	4,951 mg/L	0,0178	4,951 mg/L	0,0178	0,36%	
Nd 401,225	23735,5	5,016 mg/L	0,0333	5,016 mg/L	0,0333	0,66%	
Tb 350,917	5421,4	0,010 mg/L	0,0015	0,010 mg/L	0,0015	14,82%	
Dy 353,170	89545,9	0,213 mg/L	0,0022	0,213 mg/L	0,0022	1,04%	
Dy 394,468	28272,3	0,233 mg/L	0,0033	0,233 mg/L	0,0033	1,43%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 30.11.2020 13.35.39

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 8

Autosampler Location: 15

Sample ID: 11

Date Collected: 30.11.2020 12.59.55

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 30.11.2020 13.36.48

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----

Method: NdFeB - Joni N

Page 5

Date: 30.11.2020 13.41.34

## Mean Data: 11

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	7270,8	0,161	mg/L	0,0016	0,161	mg/L	0,99%
B 249,772	16429,4	0,185	mg/L	0,0018	0,185	mg/L	0,99%
Fe 238,204	83547,4	7,706	mg/L	0,0509	7,706	mg/L	0,66%
Fe 239,562	60071,9	7,985	mg/L	0,0602	7,985	mg/L	0,75%
Ni 231,604	15551,1	0,563	mg/L	0,0038	0,563	mg/L	0,67%
Ni 221,648	9594,4	0,570	mg/L	0,0066	0,570	mg/L	1,16%
Pr 390,844	38611,4	0,499	mg/L	0,0013	0,499	mg/L	0,27%
Pr 414,311	95431,2	0,466	mg/L	0,0051	0,466	mg/L	1,10%
Nd 406,109	11786,1	3,118	mg/L	0,0296	3,118	mg/L	0,95%
Nd 401,225	14870,1	3,141	mg/L	0,0251	3,141	mg/L	0,80%
Tb 350,917	3149,3	-0,008	mg/L	0,0006	-0,008	mg/L	7,30%
Dy 353,170	57465,7	0,122	mg/L	0,0009	0,122	mg/L	0,75%
Dy 394,468	18288,7	0,137	mg/L	0,0013	0,137	mg/L	0,96%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 30.11.2020 13.35.39

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

## Sequence No.: 9

Autosampler Location: 16

Sample ID: 10

Date Collected: 30.11.2020 13.01.47

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 30.11.2020 13.36.49

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: 10

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	19838,5	0,510	mg/L	0,0184	0,510	mg/L	3,61%
B 249,772	41852,1	0,538	mg/L	0,0160	0,538	mg/L	2,98%
Fe 238,204	77920,9	7,186	mg/L	0,1992	7,186	mg/L	2,77%
Fe 239,562	55904,4	7,430	mg/L	0,2023	7,430	mg/L	2,72%
Ni 231,604	40261,6	1,514	mg/L	0,0443	1,514	mg/L	2,92%
Ni 221,648	24724,7	1,522	mg/L	0,0468	1,522	mg/L	3,07%
Pr 390,844	171307,1	2,343	mg/L	0,0653	2,343	mg/L	2,79%
Pr 414,311	442125,2	2,220	mg/L	0,0205	2,220	mg/L	0,92%
Nd 406,109	58426,0	15,49	mg/L	0,415	15,49	mg/L	2,68%
Nd 401,225	73236,9	15,49	mg/L	0,399	15,49	mg/L	2,58%
Tb 350,917	16176,6	0,098	mg/L	0,0038	0,098	mg/L	3,90%
Dy 353,170	299593,3	0,810	mg/L	0,0220	0,810	mg/L	2,71%
Dy 394,468	93637,9	0,857	mg/L	0,0245	0,857	mg/L	2,86%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 30.11.2020 13.35.39

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

## Sequence No.: 10

Autosampler Location: 17

Sample ID: 9

Date Collected: 30.11.2020 13.03.39

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 30.11.2020 13.36.50

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: 9

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	

Method: NdFeB - Joni N

Page 6

Date: 30.11.2020 13.41.34

B 249,677	17148,4	0,435 mg/L	0,0074	0,435 mg/L	0,0074	1,70%
B 249,772	36163,5	0,459 mg/L	0,0061	0,459 mg/L	0,0061	1,32%
Fe 238,204	69911,8	6,446 mg/L	0,1096	6,446 mg/L	0,1096	1,70%
Fe 239,562	50163,6	6,666 mg/L	0,1278	6,666 mg/L	0,1278	1,92%
Ni 231,604	13781,1	0,495 mg/L	0,0059	0,495 mg/L	0,0059	1,18%
Ni 221,648	8444,1	0,497 mg/L	0,0098	0,497 mg/L	0,0098	1,96%
Pr 390,844	163633,4	2,236 mg/L	0,0011	2,236 mg/L	0,0011	0,05%
Pr 414,311	433024,1	2,174 mg/L	0,0041	2,174 mg/L	0,0041	0,19%
Nd 406,109	53750,7	14,25 mg/L	0,198	14,25 mg/L	0,198	1,39%
Nd 401,225	67427,2	14,26 mg/L	0,218	14,26 mg/L	0,218	1,53%
Tb 350,917	16530,1	0,101 mg/L	0,0027	0,101 mg/L	0,0027	2,70%
Dy 353,170	273630,1	0,736 mg/L	0,0013	0,736 mg/L	0,0013	0,18%
Dy 394,468	89594,6	0,818 mg/L	0,0075	0,818 mg/L	0,0075	0,91%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 30.11.2020 13.35.39

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 11

Autosampler Location: 18

Sample ID: 8

Date Collected: 30.11.2020 13.05.31

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 30.11.2020 13.36.51

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

Mean Data: 8

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	19668,1	0,505	mg/L	0,0086	0,505	mg/L	1,71%
B 249,772	39979,4	0,512	mg/L	0,0092	0,512	mg/L	1,79%
Fe 238,204	3260,7	0,287	mg/L	0,0034	0,287	mg/L	1,18%
Fe 239,562	2195,2	0,277	mg/L	0,0030	0,277	mg/L	1,09%
Ni 231,604	9000,8	0,311	mg/L	0,0076	0,311	mg/L	2,45%
Ni 221,648	5504,1	0,312	mg/L	0,0064	0,312	mg/L	2,04%
Pr 390,844	153878,5	2,101	mg/L	0,0595	2,101	mg/L	2,83%
Pr 414,311	411296,6	2,064	mg/L	0,0510	2,064	mg/L	2,47%
Nd 406,109	55957,3	14,84	mg/L	0,716	14,84	mg/L	4,82%
Nd 401,225	69727,6	14,75	mg/L	0,685	14,75	mg/L	4,65%
Tb 350,917	13861,5	0,079	mg/L	0,0014	0,079	mg/L	1,82%
Dy 353,170	249745,5	0,668	mg/L	0,0175	0,668	mg/L	2,61%
Dy 394,468	79349,8	0,720	mg/L	0,0192	0,720	mg/L	2,66%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 30.11.2020 13.35.39

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 12

Autosampler Location: 26

Sample ID: Multi std 2

Date Collected: 30.11.2020 13.07.41

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 30.11.2020 13.36.53

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

Mean Data: Multi std 2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	
B 249,677	1707,9	0,007	mg/L	0,0013	0,007	mg/L	18,42%
B 249,772	2001,5	-0,015	mg/L	0,0004	-0,015	mg/L	2,58%
Fe 238,204	3765,7	0,334	mg/L	0,0023	0,334	mg/L	0,70%

Method: NdFeB - Joni N

Page 7

Date: 30.11.2020 13.41.34

Fe 239,562	162,3	0,007 mg/L	0,0012	0,007 mg/L	0,0012	17,85%
Ni 231,604	331,0	-0,022 mg/L	0,0009	-0,022 mg/L	0,0009	4,11%
Ni 221,648	-247,1	-0,049 mg/L	0,0005	-0,049 mg/L	0,0005	1,05%
Pr 390,844	859156,2	11,90 mg/L	0,118	11,90 mg/L	0,118	0,99%
Pr 414,311	1520485,0	7,676 mg/L	0,0682	7,676 mg/L	0,0682	0,89%
Nd 406,109	40363,5	10,70 mg/L	0,298	10,70 mg/L	0,298	2,78%
Nd 401,225	54842,8	11,60 mg/L	0,351	11,60 mg/L	0,351	3,02%
Tb 350,917	1263204,1	10,33 mg/L	0,101	10,33 mg/L	0,101	0,97%
Dy 353,170	3632022,0	10,27 mg/L	0,093	10,27 mg/L	0,093	0,90%
Dy 394,468	1082834,1	10,30 mg/L	0,096	10,30 mg/L	0,096	0,93%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 30.11.2020 13.35.39

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 13

Autosampler Location: 27

Sample ID: Multi std 3

Date Collected: 30.11.2020 13.10.06

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 30.11.2020 13.36.53

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: Multi std 3

Analyte	Mean Corrected		Calib.	Std.Dev.	Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units			Conc. Units	Std.Dev.	
B 249,677	361,1	-0,030 mg/L	0,0015	-0,030 mg/L	0,0015	5,06%	
B 249,772	1345,1	-0,024 mg/L	0,0010	-0,024 mg/L	0,0010	3,96%	
Fe 238,204	112002,0	10,34 mg/L	0,128	10,34 mg/L	0,128	1,24%	
Fe 239,562	80216,5	10,67 mg/L	0,132	10,67 mg/L	0,132	1,24%	
Ni 231,604	286069,9	10,97 mg/L	0,103	10,97 mg/L	0,103	0,94%	
Ni 221,648	173429,7	10,88 mg/L	0,087	10,88 mg/L	0,087	0,80%	
Pr 390,844	397,7	-0,032 mg/L	0,0022	-0,032 mg/L	0,0022	6,79%	
Pr 414,311	-13747,1	-0,087 mg/L	0,0024	-0,087 mg/L	0,0024	2,75%	
Nd 406,109	71,2	0,010 mg/L	0,0171	0,010 mg/L	0,0171	167,07%	
Nd 401,225	-52,4	-0,016 mg/L	0,0114	-0,016 mg/L	0,0114	71,21%	
Tb 350,917	-4328,7	-0,070 mg/L	0,0013	-0,070 mg/L	0,0013	1,92%	
Dy 353,170	-11880,0	-0,074 mg/L	0,0003	-0,074 mg/L	0,0003	0,36%	
Dy 394,468	-5640,0	-0,091 mg/L	0,0004	-0,091 mg/L	0,0004	0,45%	

=====  
Reprocessing Begun

Logged In Analyst: Labra

Technique: ICP Continuous

Results Data Set (original): Joni NdFeB saostukset 2

Results Library (original): C:\Users\Public\PerkinElmer Syngistix\ICP\Data\Results\Results.mdb

Results Data Set (reprocessed): Joni NdFeB saostukset 2 F

Results Library (reprocessed): C:\Users\Public\PerkinElmer Syngistix\ICP\Data\Results\Results.mdb  
=====

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 1

Autosampler Location: 9

Sample ID: Nolla

Date Collected: 16.11.2020 12.02.11

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.23

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

## Mean Data: Nolla

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Calib Units
B 249,677	1742,0	5,54	0,32%	[0,00]	mg/L
B 249,772	2402,0	35,35	1,47%	[0,00]	mg/L
Fe 238,204	617,6	6,14	0,99%	[0,00]	mg/L
Fe 239,562	432,8	8,23	1,90%	[0,00]	mg/L
Ni 231,604	-301,1	15,66	5,20%	[0,00]	mg/L
Ni 221,648	144,6	9,40	6,50%	[0,00]	mg/L
Pr 390,844	828,1	11,56	1,40%	[0,00]	mg/L
Pr 414,311	-1498,7	71,50	4,77%	[0,00]	mg/L
Nd 406,109	59,9	45,42	75,87%	[0,00]	mg/L
Nd 401,225	60,1	33,11	55,12%	[0,00]	mg/L
Tb 350,917	268,7	11,88	4,42%	[0,00]	mg/L
Dy 353,170	30,5	14,94	48,96%	[0,00]	mg/L
Dy 394,468	34,5	36,75	106,55%	[0,00]	mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit  
=====

Sequence No.: 2

Autosampler Location: 10

Sample ID: Std1

Date Collected: 16.11.2020 12.04.47

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.24

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):  
-----

## Mean Data: Std1

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Calib Units
B 249,677	5347,1	10,77	0,20%	[0,1]	mg/L
B 249,772	10876,6	32,89	0,30%	[0,1]	mg/L
Fe 238,204	2183,8	55,22	2,53%	[0,1]	mg/L
Fe 239,562	1559,4	54,14	3,47%	[0,1]	mg/L
Ni 231,604	3459,3	6,16	0,18%	[0,1]	mg/L
Ni 221,648	2157,4	7,52	0,35%	[0,1]	mg/L
Pr 390,844	7071,9	21,52	0,30%	[0,1]	mg/L

Method: NdFeB - Joni N

Page 2

Date: 16.11.2020 13.09.25

Pr 414,311	23956,7	164,97	0,69%	[0,1] mg/L
Nd 406,109	651,8	48,36	7,42%	[0,1] mg/L
Nd 401,225	732,9	3,38	0,46%	[0,1] mg/L
Tb 350,917	14988,0	50,27	0,34%	[0,1] mg/L
Dy 353,170	36395,2	256,35	0,70%	[0,1] mg/L
Dy 394,468	12342,7	44,32	0,36%	[0,1] mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 3

Autosampler Location: 11

Sample ID: Std2

Date Collected: 16.11.2020 12.07.11

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.24

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std2

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Calib Conc. Units
B 249,677	45206,4	745,76	1,65%	[1,0] mg/L
B 249,772	92646,3	1496,29	1,62%	[1,0] mg/L
Fe 238,204	17081,9	153,59	0,90%	[1,0] mg/L
Fe 239,562	11993,5	82,51	0,69%	[1,0] mg/L
Ni 231,604	32989,9	518,23	1,57%	[1,0] mg/L
Ni 221,648	20517,5	330,19	1,61%	[1,0] mg/L
Pr 390,844	64597,0	1164,31	1,80%	[1,0] mg/L
Pr 414,311	230998,7	1558,66	0,67%	[1,0] mg/L
Nd 406,109	5934,6	37,95	0,64%	[1,0] mg/L
Nd 401,225	7049,2	94,30	1,34%	[1,0] mg/L
Tb 350,917	138297,9	2246,10	1,62%	[1,0] mg/L
Dy 353,170	351221,1	6174,96	1,76%	[1,0] mg/L
Dy 394,468	114059,9	1895,41	1,66%	[1,0] mg/L

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 4

Autosampler Location: 12

Sample ID: Std3

Date Collected: 16.11.2020 12.09.04

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.25

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std3

Analyte	Mean Corrected Intensity	Std.Dev.	RSD	Calib Conc. Units
B 249,677	234417,9	3374,61	1,44%	[5,0] mg/L
B 249,772	482201,8	7311,61	1,52%	[5,0] mg/L
Fe 238,204	75833,5	1351,75	1,78%	[5,0] mg/L
Fe 239,562	53529,1	1020,42	1,91%	[5,0] mg/L
Ni 231,604	160966,0	2323,91	1,44%	[5,0] mg/L
Ni 221,648	100629,9	1601,27	1,59%	[5,0] mg/L
Pr 390,844	332890,3	4688,32	1,41%	[5,0] mg/L
Pr 414,311	1135635,3	14547,45	1,28%	[5,0] mg/L
Nd 406,109	29048,7	626,78	2,16%	[5,0] mg/L
Nd 401,225	33956,3	790,39	2,33%	[5,0] mg/L



Method: NdFeB - Joni N

Page 3

Date: 16.11.2020 13.09.25

Tb 350,917	711480,1	9167,31	1,29%	[5,0] mg/L
Dy 353,170	1763277,2	21594,11	1,22%	[5,0] mg/L
Dy 394,468	585514,1	7672,82	1,31%	[5,0] mg/L

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 5

Autosampler Location: 13

Sample ID: Std4

Date Collected: 16.11.2020 12.10.58

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.25

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: Std4

Analyte	Mean Corrected			Calib	
	Intensity	Std.Dev.	RSD	Conc.	Units
B 249,677	458562,7	6660,84	1,45%	[10,0]	mg/L
B 249,772	943596,4	13659,71	1,45%	[10,0]	mg/L
Fe 238,204	152749,1	1318,55	0,86%	[10,0]	mg/L
Fe 239,562	107515,5	1006,38	0,94%	[10,0]	mg/L
Ni 231,604	311952,5	4395,50	1,41%	[10,0]	mg/L
Ni 221,648	195302,8	2658,42	1,36%	[10,0]	mg/L
Pr 390,844	645351,5	8683,14	1,35%	[10,0]	mg/L
Pr 414,311	2255728,7	37978,28	1,68%	[10,0]	mg/L
Nd 406,109	58341,5	434,78	0,75%	[10,0]	mg/L
Nd 401,225	68594,0	455,00	0,66%	[10,0]	mg/L
Tb 350,917	1379406,7	18884,12	1,37%	[10,0]	mg/L
Dy 353,170	3514366,9	48268,95	1,37%	[10,0]	mg/L
Dy 394,468	1135004,1	15174,71	1,34%	[10,0]	mg/L

## Calibration Summary

Analyte	Stds.	Equation	Intercept	Slope	Curvature	Corr. Coef.	Reslope
B 249,677	4	Lin, Calc Int	693,2	45970	0,00000	0,999933	
B 249,772	4	Lin, Calc Int	1252,2	94600	0,00000	0,999933	
Fe 238,204	4	Lin, Calc Int	689,3	15180	0,00000	0,999924	
Fe 239,562	4	Lin, Calc Int	502,5	10690	0,00000	0,999936	
Ni 231,604	4	Lin, Calc Int	1258,2	31250	0,00000	0,999877	
Ni 221,648	4	Lin, Calc Int	726,7	19560	0,00000	0,999889	
Pr 390,844	4	Lin, Calc Int	1479,3	64750	0,00000	0,999875	
Pr 414,311	4	Lin, Calc Int	3031,2	225500	0,00000	0,999993	
Nd 406,109	4	Lin, Calc Int	37,8	5825	0,00000	0,999995	
Nd 401,225	4	Lin, Calc Int	30,2	6844	0,00000	0,999981	
Tb 350,917	4	Lin, Calc Int	3178,9	138400	0,00000	0,999876	
Dy 353,170	4	Lin, Calc Int	1103,8	351500	0,00000	0,999998	
Dy 394,468	4	Lin, Calc Int	2709,3	113900	0,00000	0,999876	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 6

Autosampler Location: 12

Sample ID: Std 3

Date Collected: 16.11.2020 12.12.53

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.25

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std 3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	241977,1	5,249 mg/L	0,0692	5,249 mg/L	0,0692	1,32%	
B 249,772	500484,0	5,277 mg/L	0,0729	5,277 mg/L	0,0729	1,38%	
Fe 238,204	77621,2	5,068 mg/L	0,1629	5,068 mg/L	0,1629	3,22%	
Fe 239,562	54640,7	5,065 mg/L	0,1543	5,065 mg/L	0,1543	3,05%	
Ni 231,604	163202,1	5,183 mg/L	0,0675	5,183 mg/L	0,0675	1,30%	
Ni 221,648	102136,7	5,184 mg/L	0,0616	5,184 mg/L	0,0616	1,19%	
Pr 390,844	339069,0	5,214 mg/L	0,0664	5,214 mg/L	0,0664	1,27%	
Pr 414,311	1152393,3	5,096 mg/L	0,0313	5,096 mg/L	0,0313	0,61%	
Nd 406,109	29402,3	5,041 mg/L	0,1652	5,041 mg/L	0,1652	3,28%	
Nd 401,225	34731,9	5,071 mg/L	0,1684	5,071 mg/L	0,1684	3,32%	
Tb 350,917	723319,9	5,203 mg/L	0,0692	5,203 mg/L	0,0692	1,33%	
Dy 353,170	1795747,0	5,105 mg/L	0,0295	5,105 mg/L	0,0295	0,58%	
Dy 394,468	596038,4	5,210 mg/L	0,0701	5,210 mg/L	0,0701	1,35%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 7

Autosampler Location: 25

Sample ID: Multi std 2

Date Collected: 16.11.2020 12.14.48

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.26

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Multi std 2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	4848,4	0,090 mg/L	0,0034	0,090 mg/L	0,0034	3,72%	
B 249,772	6449,9	0,055 mg/L	0,0040	0,055 mg/L	0,0040	7,36%	
Fe 238,204	5913,0	0,344 mg/L	0,0023	0,344 mg/L	0,0023	0,66%	
Fe 239,562	-43,9	-0,051 mg/L	0,0011	-0,051 mg/L	0,0011	2,18%	
Ni 231,604	485,7	-0,025 mg/L	0,0014	-0,025 mg/L	0,0014	5,55%	
Ni 221,648	-163,8	-0,046 mg/L	0,0010	-0,046 mg/L	0,0010	2,24%	
Pr 390,844	768096,9	11,84 mg/L	0,203	11,84 mg/L	0,203	1,71%	
Pr 414,311	2130366,0	9,432 mg/L	0,1650	9,432 mg/L	0,1650	1,75%	
Nd 406,109	57765,4	9,910 mg/L	0,3627	9,910 mg/L	0,3627	3,66%	
Nd 401,225	88659,2	12,95 mg/L	0,501	12,95 mg/L	0,501	3,87%	
Tb 350,917	1416827,1	10,21 mg/L	0,171	10,21 mg/L	0,171	1,67%	
Dy 353,170	3596880,1	10,23 mg/L	0,185	10,23 mg/L	0,185	1,81%	
Dy 394,468	1163861,9	10,20 mg/L	0,164	10,20 mg/L	0,164	1,60%	

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

-----  
Sequence No.: 8

Autosampler Location: 14

Sample ID: 1

Date Collected: 16.11.2020 12.17.16

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.26

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: 1

Method: NdFeB - Joni N

Page 5

Date: 16.11.2020 13.09.25

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample			
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	9370,4	0,189	mg/L	0,0021	0,189	mg/L	0,0021	1,09%
B 249,772	20084,3	0,199	mg/L	0,0019	0,199	mg/L	0,0019	0,95%
Fe 238,204	12792,0	0,797	mg/L	0,0117	0,797	mg/L	0,0117	1,47%
Fe 239,562	9256,6	0,819	mg/L	0,0104	0,819	mg/L	0,0104	1,27%
Ni 231,604	3166,6	0,061	mg/L	0,0008	0,061	mg/L	0,0008	1,37%
Ni 221,648	1992,9	0,065	mg/L	0,0012	0,065	mg/L	0,0012	1,87%
Pr 390,844	54810,1	0,824	mg/L	0,0097	0,824	mg/L	0,0097	1,18%
Pr 414,311	183373,6	0,800	mg/L	0,0069	0,800	mg/L	0,0069	0,87%
Nd 406,109	30816,3	5,284	mg/L	0,0700	5,284	mg/L	0,0700	1,33%
Nd 401,225	37179,6	5,428	mg/L	0,0621	5,428	mg/L	0,0621	1,14%
Tb 350,917	7196,2	0,029	mg/L	0,0009	0,029	mg/L	0,0009	3,05%
Dy 353,170	101348,7	0,285	mg/L	0,0028	0,285	mg/L	0,0028	1,00%
Dy 394,468	34180,3	0,276	mg/L	0,0027	0,276	mg/L	0,0027	0,98%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 9

Autosampler Location: 15

Sample ID: 2

Date Collected: 16.11.2020 12.19.24

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.27

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

Mean Data: 2

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample			
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	7558,8	0,149	mg/L	0,0003	0,149	mg/L	0,0003	0,23%
B 249,772	15839,5	0,154	mg/L	0,0007	0,154	mg/L	0,0007	0,48%
Fe 238,204	861,5	0,011	mg/L	0,0011	0,011	mg/L	0,0011	9,78%
Fe 239,562	605,1	0,010	mg/L	0,0004	0,010	mg/L	0,0004	4,47%
Ni 231,604	3422,5	0,069	mg/L	0,0014	0,069	mg/L	0,0014	2,01%
Ni 221,648	2098,2	0,070	mg/L	0,0009	0,070	mg/L	0,0009	1,29%
Pr 390,844	35035,7	0,518	mg/L	0,0051	0,518	mg/L	0,0051	0,98%
Pr 414,311	113527,3	0,490	mg/L	0,0049	0,490	mg/L	0,0049	1,01%
Nd 406,109	19502,5	3,341	mg/L	0,0615	3,341	mg/L	0,0615	1,84%
Nd 401,225	23640,5	3,450	mg/L	0,0165	3,450	mg/L	0,0165	0,48%
Tb 350,917	3531,9	0,003	mg/L	0,0001	0,003	mg/L	0,0001	5,41%
Dy 353,170	58912,0	0,164	mg/L	0,0012	0,164	mg/L	0,0012	0,72%
Dy 394,468	20780,0	0,159	mg/L	0,0002	0,159	mg/L	0,0002	0,15%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 10

Autosampler Location: 16

Sample ID: 3

Date Collected: 16.11.2020 12.21.47

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.27

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

Mean Data: 3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample			
	Intensity	Conc.	Units	Std.Dev.	Conc.	Units	Std.Dev.	RSD
B 249,677	8397,3	0,168	mg/L	0,0036	0,168	mg/L	0,0036	2,15%

Method: NdFeB - Joni N

Page 6

Date: 16.11.2020 13.09.25

B 249,772	17631,8	0,173 mg/L	0,0014	0,173 mg/L	0,0014	0,80%
Fe 238,204	1055,5	0,024 mg/L	0,0005	0,024 mg/L	0,0005	2,04%
Fe 239,562	724,0	0,021 mg/L	0,0014	0,021 mg/L	0,0014	6,95%
Ni 231,604	17216,2	0,511 mg/L	0,0089	0,511 mg/L	0,0089	1,74%
Ni 221,648	10994,3	0,525 mg/L	0,0087	0,525 mg/L	0,0087	1,67%
Pr 390,844	43593,7	0,650 mg/L	0,0091	0,650 mg/L	0,0091	1,39%
Pr 414,311	140474,5	0,609 mg/L	0,0098	0,609 mg/L	0,0098	1,61%
Nd 406,109	24612,5	4,219 mg/L	0,0566	4,219 mg/L	0,0566	1,34%
Nd 401,225	30529,9	4,457 mg/L	0,0161	4,457 mg/L	0,0161	0,36%
Tb 350,917	4520,0	0,010 mg/L	0,0015	0,010 mg/L	0,0015	15,53%
Dy 353,170	75989,4	0,213 mg/L	0,0023	0,213 mg/L	0,0023	1,10%
Dy 394,468	25219,9	0,198 mg/L	0,0018	0,198 mg/L	0,0018	0,89%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 11

Autosampler Location: 17

Sample ID: 4

Date Collected: 16.11.2020 12.23.57

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.28

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: 4

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	15581,7	0,324 mg/L	0,0050	0,324 mg/L	0,0050	1,54%	
B 249,772	33040,0	0,336 mg/L	0,0059	0,336 mg/L	0,0059	1,77%	
Fe 238,204	4500,1	0,251 mg/L	0,0046	0,251 mg/L	0,0046	1,82%	
Fe 239,562	3132,3	0,246 mg/L	0,0069	0,246 mg/L	0,0069	2,81%	
Ni 231,604	33767,2	1,040 mg/L	0,0123	1,040 mg/L	0,0123	1,18%	
Ni 221,648	21362,2	1,055 mg/L	0,0139	1,055 mg/L	0,0139	1,32%	
Pr 390,844	93589,4	1,422 mg/L	0,0206	1,422 mg/L	0,0206	1,45%	
Pr 414,311	306846,3	1,347 mg/L	0,0243	1,347 mg/L	0,0243	1,81%	
Nd 406,109	52264,6	8,965 mg/L	0,1505	8,965 mg/L	0,1505	1,68%	
Nd 401,225	63244,6	9,237 mg/L	0,1096	9,237 mg/L	0,1096	1,19%	
Tb 350,917	9561,7	0,046 mg/L	0,0009	0,046 mg/L	0,0009	2,05%	
Dy 353,170	183257,1	0,518 mg/L	0,0068	0,518 mg/L	0,0068	1,31%	
Dy 394,468	59912,1	0,502 mg/L	0,0066	0,502 mg/L	0,0066	1,31%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 12

Autosampler Location: 18

Sample ID: 5

Date Collected: 16.11.2020 12.25.52

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.28

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: 5

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	6853,5	0,134 mg/L	0,0050	0,134 mg/L	0,0050	3,73%	
B 249,772	15002,5	0,145 mg/L	0,0045	0,145 mg/L	0,0045	3,09%	
Fe 238,204	9595,2	0,587 mg/L	0,0071	0,587 mg/L	0,0071	1,22%	
Fe 239,562	6848,2	0,594 mg/L	0,0065	0,594 mg/L	0,0065	1,09%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 7

Date: 16.11.2020 13.09.25

Ni 231,604	12540,6	0,361 mg/L	0,0104	0,361 mg/L	0,0104	2,89%
Ni 221,648	7924,8	0,368 mg/L	0,0095	0,368 mg/L	0,0095	2,57%
Pr 390,844	40674,2	0,605 mg/L	0,0127	0,605 mg/L	0,0127	2,09%
Pr 414,311	134613,4	0,583 mg/L	0,0037	0,583 mg/L	0,0037	0,63%
Nd 406,109	22804,6	3,908 mg/L	0,0619	3,908 mg/L	0,0619	1,58%
Nd 401,225	27182,5	3,968 mg/L	0,0556	3,968 mg/L	0,0556	1,40%
Tb 350,917	4297,7	0,008 mg/L	0,0005	0,008 mg/L	0,0005	6,57%
Dy 353,170	74949,7	0,210 mg/L	0,0042	0,210 mg/L	0,0042	1,99%
Dy 394,468	24872,8	0,195 mg/L	0,0058	0,195 mg/L	0,0058	2,97%

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 13

Autosampler Location: 19

Sample ID: 6

Date Collected: 16.11.2020 12.27.44

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.28

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: 6

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	8533,6	0,171 mg/L	0,0012	0,171 mg/L	0,0012	0,68%	
B 249,772	18374,2	0,181 mg/L	0,0008	0,181 mg/L	0,0008	0,43%	
Fe 238,204	3960,1	0,215 mg/L	0,0289	0,215 mg/L	0,0289	13,42%	
Fe 239,562	2794,0	0,214 mg/L	0,0310	0,214 mg/L	0,0310	14,45%	
Ni 231,604	3408,6	0,069 mg/L	0,0008	0,069 mg/L	0,0008	1,17%	
Ni 221,648	2129,5	0,072 mg/L	0,0019	0,072 mg/L	0,0019	2,70%	
Pr 390,844	50054,5	0,750 mg/L	0,0036	0,750 mg/L	0,0036	0,49%	
Pr 414,311	173015,1	0,754 mg/L	0,0058	0,754 mg/L	0,0058	0,78%	
Nd 406,109	29005,2	4,973 mg/L	0,0912	4,973 mg/L	0,0912	1,83%	
Nd 401,225	34618,8	5,054 mg/L	0,1150	5,054 mg/L	0,1150	2,28%	
Tb 350,917	6339,5	0,023 mg/L	0,0006	0,023 mg/L	0,0006	2,76%	
Dy 353,170	93525,7	0,263 mg/L	0,0018	0,263 mg/L	0,0018	6,68%	
Dy 394,468	31124,1	0,250 mg/L	0,0029	0,250 mg/L	0,0029	1,17%	

## Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

Sequence No.: 14

Autosampler Location: 20

Sample ID: 7

Date Collected: 16.11.2020 12.30.09

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.29

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

## Mean Data: 7

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.	RSD	
B 249,677	2328,6	0,036 mg/L	0,0005	0,036 mg/L	0,0005	1,28%	
B 249,772	5171,9	0,041 mg/L	0,0004	0,041 mg/L	0,0004	1,06%	
Fe 238,204	5605,9	0,324 mg/L	0,0178	0,324 mg/L	0,0178	5,51%	
Fe 239,562	4063,2	0,333 mg/L	0,0179	0,333 mg/L	0,0179	5,37%	
Ni 231,604	1267,8	0,000 mg/L	0,0013	0,000 mg/L	0,0013	441,79%	
Ni 221,648	766,9	0,002 mg/L	0,0015	0,002 mg/L	0,0015	72,93%	
Pr 390,844	729,1	-0,012 mg/L	0,0006	-0,012 mg/L	0,0006	5,37%	

Method: NdFeB - Joni N

Page 8

Date: 16.11.2020 13.09.25

Pr 414,311	2799,7	-0,001 mg/L	0,0006	-0,001 mg/L	0,0006	53,76%
Nd 406,109	472,0	0,075 mg/L	0,0092	0,075 mg/L	0,0092	12,30%
Nd 401,225	531,2	0,073 mg/L	0,0039	0,073 mg/L	0,0039	5,34%
Tb 350,917	18,2	-0,023 mg/L	0,0002	-0,023 mg/L	0,0002	1,08%
Dy 353,170	1609,4	0,001 mg/L	0,0001	0,001 mg/L	0,0001	5,08%
Dy 394,468	615,2	-0,018 mg/L	0,0002	-0,018 mg/L	0,0002	1,32%

=====  
Method Loaded

Method Name: NdFeB - Joni N

Method Last Saved: 16.11.2020 13.04.57

IEC File:

MSF File:

Method Description: Klorinoidut ja vesiliuotetut NdFeB-magneetit

=====  
Sequence No.: 15

Autosampler Location: 12

Sample ID: Std 3

Date Collected: 16.11.2020 12.32.17

Analyst:

Data Type: Reprocessed on 16.11.2020 13.07.29

Logged In Analyst (Original) : Labra

Initial Sample Wt:

Initial Sample Vol:

Dilution:

Sample Prep Vol:

Wash Time (before sample):

-----  
Mean Data: Std 3

Analyte	Mean Corrected		Calib.		Sample		RSD
	Intensity	Conc. Units	Std.Dev.	Conc. Units	Std.Dev.		
B 249,677	227735,5	4,939 mg/L	0,0565	4,939 mg/L	0,0565	1,14%	
B 249,772	487853,9	5,144 mg/L	0,0540	5,144 mg/L	0,0540	1,05%	
Fe 238,204	77142,2	5,036 mg/L	0,0373	5,036 mg/L	0,0373	0,74%	
Fe 239,562	53137,1	4,924 mg/L	0,0330	4,924 mg/L	0,0330	0,67%	
Ni 231,604	159476,1	5,063 mg/L	0,0468	5,063 mg/L	0,0468	0,93%	
Ni 221,648	101896,4	5,171 mg/L	0,0483	5,171 mg/L	0,0483	0,93%	
Pr 390,844	319072,0	4,905 mg/L	0,0571	4,905 mg/L	0,0571	1,16%	
Pr 414,311	1144800,1	5,062 mg/L	0,0460	5,062 mg/L	0,0460	0,91%	
Nd 406,109	28282,4	4,849 mg/L	0,0356	4,849 mg/L	0,0356	0,73%	
Nd 401,225	33578,4	4,902 mg/L	0,0411	4,902 mg/L	0,0411	0,84%	
Tb 350,917	705761,7	5,076 mg/L	0,0478	5,076 mg/L	0,0478	0,94%	
Dy 353,170	1823389,5	5,184 mg/L	0,0474	5,184 mg/L	0,0474	0,91%	
Dy 394,468	586583,4	5,127 mg/L	0,0460	5,127 mg/L	0,0460	0,90%	