

# Geologisten näytteiden sisältämien harvinaisten maametallien erotus- ja analysointitekniikat

Linda Salo

Kandidaatintutkielma

2017

Kemian tutkinto-  
ohjelma

Oulun yliopisto

## SISÄLLYSLUETTELO

<b>LYHENNELUETTELO .....</b>	<b>4</b>
<b>1. JOHDANTO .....</b>	<b>6</b>
<b>1.1. Taustaa tutkimukselle .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2. Harvinaisten maametallien erotus- ja analyysitekniikat lyhyesti .....</b>	<b>6</b>
<b>2. HARVINAISET MAAMETALLIT .....</b>	<b>8</b>
<b>3. REE-ALKUAINEIDEN EROTUS- JA ESİKÄSITTELYMENETELMÄT .....</b>	<b>10</b>
<b>3.1. Näytteiden esikäsitteily .....</b>	<b>10</b>
3.1.1. Näytteenkäsitteily ICP-OES- ja ICP-MS-menetelmissä .....	10
3.1.2. Näytteenkäsitteily XRF-menetelmässä .....	11
<b>3.2. REE-alkuaineiden erotus- ja esikonsentroitimenetelmät .....</b>	<b>12</b>
3.2.1. Kromatografiset menetelmät .....	12
3.2.1.1. <i>HPLC</i> .....	12
3.2.1.2. <i>Käänteisfaasi-HPLC</i> .....	13
3.2.1.3. <i>Ionikromatografia</i> .....	14
3.2.2. Neste-nesteuutto .....	17
3.2.2.1. <i>Yleistä</i> .....	17
3.2.2.2. <i>Uuttoaineet</i> .....	19
3.2.2.3. <i>Liuottimet</i> .....	21
3.2.2.4. <i>HCl neste-nesteuutossa</i> .....	21
3.2.2.5. <i>Faasinmuuntajat</i> .....	21
3.2.2.6. <i>Esimerkkejä erilaisista uuttotavoista</i> .....	22
3.2.2.7. <i>Uuttovaiheen sisältämien analyysimenetelmien tarkkuus</i> .....	23
<b>4. HARVINAISTEN MAAMETALLIEN ANALYYSITEKNIIKAT .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1. ICP-OES .....</b>	<b>25</b>
4.1.1. <i>Yleistä</i> .....	25
4.1.2. ICP-OES-menetelmän edut ja haitat .....	25
4.1.3. ICP-OES-menetelmän häiriöt .....	26
4.1.4. Häiriöiden poisto .....	26
4.1.5. Esimerkki ICP-OES-menetelmän käytöstä .....	26
4.1.5.1. <i>Kationinvaihto + ICP-OES</i> .....	26
<b>4.2. ICP-MS .....</b>	<b>27</b>
4.2.1. <i>Yleistä</i> .....	27
4.2.2. ICP-MS-menetelmän edut ja haitat .....	27
4.2.3. ICP-MS-menetelmän häiriöt .....	27

4.2.4.	Häiriöiden poisto .....	28
4.2.5.	Esimerkki ICP-MS-menetelmän käytöstä .....	28
<b>4.3.</b>	<b>XRF .....</b>	<b>29</b>
4.3.1.	Yleistä.....	29
4.3.2.	XRF-menetelmien edut, häiriöt ja haitat .....	30
4.3.3.	Esimerkkejä XRF-menetelmän käytöstä .....	30
<b>4.4.</b>	<b>Erotus- ja analyysimenetelmien tärkeimmät ominaisuudet REE-analytiikan kannalta .....</b>	<b>32</b>
<b>5.</b>	<b>YHTEENVETO.....</b>	<b>33</b>
<b>6.</b>	<b>VIITTEET.....</b>	<b>35</b>

## LYHENNELUETTELO

$\alpha$ -HIBA	$\alpha$ -hydroksi-isobutyrihappo
C <sub>2</sub>	Etyylisilaani
C <sub>8</sub>	Oktyylisilaani
C <sub>18</sub>	Oktadekyylisilaani
CBA	Karboksimetyylisilaani
DEA	Dietyyliaminopropyylisilaani
EPMA	engl. <i>electron probe microanalysis</i>
GFAAS	Grafiittiuuni-atomiabsorptiospektrometria
HCl	Suolahappo
HF	Vetyfluoridihappo
HNO <sub>3</sub>	Typpihappo
HPLC	Korkean erotuskyvyn nestekromatografia
HREE	Raskaat harvinaiset maametallit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rikkihappo
IBMK	Isobutyylimetyyliketoni
ICP-MS	Induktiiviplasma-massaspektrometria
ICP-OES	Induktiiviplasma optinen emissiospektrometria
ID-MS	Isotooppilaimennosmassaspektrometria, engl. <i>isotope dilution mass spectrometry</i>
INAA	Instrumentaalinen neutroniaktivaatioanalyysi, engl. <i>instrumental neutron activation analysis</i>
LREE	Kevyet harvinaiset maametallit
PAR:n	4-(2-pyridyyliasoli)-resorsinoli, engl. <i>4-(2-pyridylazo)-resorcinol</i>
ppm	Miljoonasosa, engl. <i>parts per million</i>
PRS	Sulfonyylipropyylisilaani
PXRF	engl. <i>portable X-ray fluorescence spectrometry</i>
REE	Lyhenne kaikille harvinaisille maametalleille, engl. <i>rare earth elements</i>
RSD	Suhteellinen keskihajonta

SAX	Trimetyyliaminopropyylisilaani
SCX	Bentseenisulfonylipropyylisilaani
SF-ICP-MS	Sektorikenttä-induktiiviplasma-massaspektrometri
SXRF	Synkrotroniröntgenfluoresenssispektrometria
TBP	Tributyylifosfaatti
TOPO	Trioktyylifosfiinioksidi
UV-VIS	Ultravioletin ja näkyvän valon spektroskopia
XRF	Röntgenfluoresenssispektrometria

# 1. JOHDANTO

## 1.1. Taustaa tutkimukselle

Suurimmat harvinaisia maametalleja sisältämien mineraalien esiintymät ovat Kiinassa<sup>1</sup>. Nykypäivinä Kiina on kuitenkin tiukentanut harvinaisten maametallien vientiään, mikä on lisännyt tarvetta kehittää tehokkaampia menetelmiä harvinaisten maametallien erottamiseen ja analysointiin muualla kuin Kiinassa. Myös harvinaisten maametallien yleisesti lisääntynyt käyttö nostaa omalta osaltaan uusien harvinaisten maametallien erotus- ja analysointitekniikoiden sovellutuksien löytämistä ja tutkimista.<sup>1</sup>

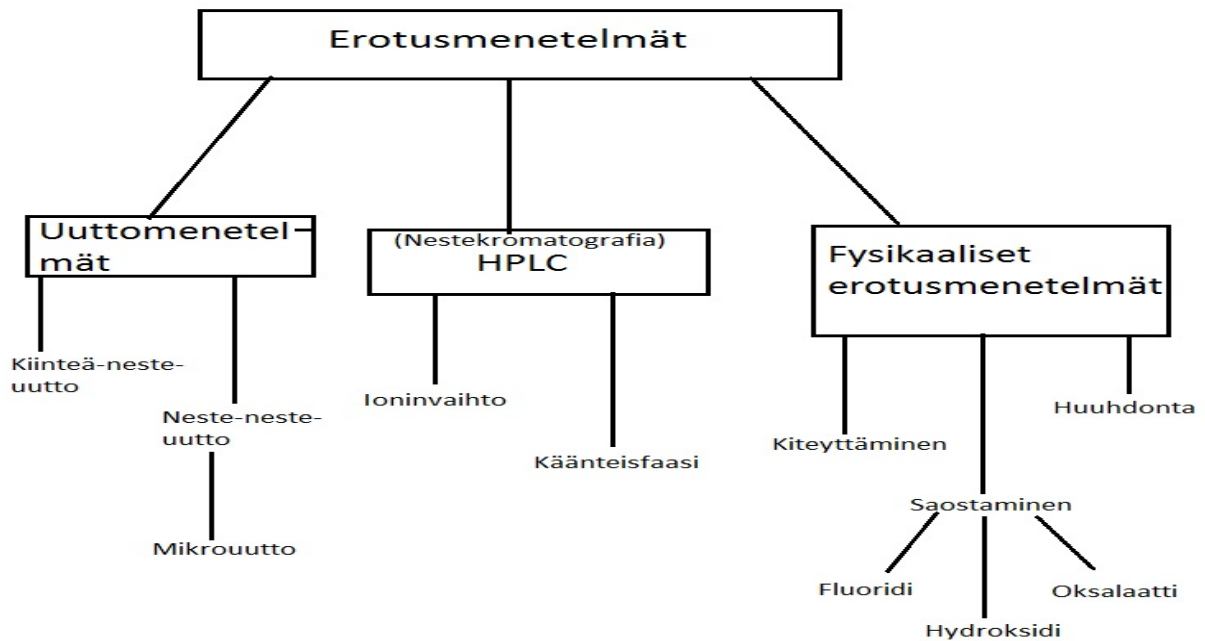
Harvinaisiin maametalleihin luetaan kuuluvaksi skandium, yttrium ja lantanoidit.<sup>2,3,4,5</sup> Niillä on monenlaisia käyttö- ja sovelluskohteita. Määrittämällä eri-ikäisten ja eri syvyydeltä louhittujen geologisten näytteiden harvinaisten maametallien pitoisuuksia voidaan saada selville miten erilaisten kivilajien ja maailman evoluutio on edennyt<sup>1,6,7</sup>. Harvinaisten maametallien geokemialla on tärkeä rooli myös tiettyjen geologisten prosessien ymmärtämisessä<sup>6,7</sup>.

## 1.2. Harvinaisten maametallien erotus- ja analyysitekniikat lyhyesti

Tässä kandidaatin työssä kerron laboratoriomittakaavassa suoritettavista erotus- ja analysointitekniikoista. Harvinaisten maametallien erotustekniikoita ovat muun muassa erilaiset kromatografiset menetelmät, esimerkiksi ioninvaihtokromatografia, käänteisfaasi-HPLC (HPLC eli korkean erotuskyvyn nestekromatografia) sekä neste-nesteuutto. Erotustekniikoita käytetään, jotta saadaan harvinaiset maametallit tarkemmin erilleen kivimatriisin alkuaineista ja näin niiden määrittäminen on luotettavampaa. Erotustekniikoilla vähennetään myös matriisialkuaineista johtuvia ainakin ICP-OES- ja ICP-MS-tekniikoissa esiintyviä matriisi- ja spektraalisia häiriöitä.<sup>8</sup>

Ioninvaihtokromatografiassa harvinaisten maametallien erotus perustuu siihen, että ensin ioninvaihtokolonnin läpi ajetaan ensimmäistä eluenttia (esim. suolahappo), jolloin matriisialkuaineet eluoituvat pois. Sitten kolonnin läpi ajetaan seuraava eluentti (esim. typpihappo), joka sitten eluoitaa harvinaiset maametallit. Käänteisfaasi-HPLC-tekniikan erotuskyky taas perustuu siihen, että harvinaiset maametallit vuorovaikuttavat eri tavoin erotuskolonnin stationääri- ja liikkuvan faasin kanssa, jolloin ne saadaan eroteltua matriisialkuaineista ja toisistaan. Neste-nesteuutossa matriisialkuaineiden ja harvinaisten maametallien erotus tapahtuu niin, että käyttämällä oikeita liuottimia ja uuttoaaineita matriisialkuaineet jäävät uuttoprosessin aikana joko vesi- tai orgaanisiin faaseihin, kun taas

harvinaiset maametallit onnistutaan viemään koko uuttoprosessin läpi ja näin erotettua matriisialkuaineista. Erotusmenetelmien jaottelua on esitetty kuvassa 1.<sup>8</sup>



Kuva 1. Lohkokaavio joistakin mahdollisista harvinaisten maametallien erotusmenetelmistä.

Analyysitekniikoina käytetään puolestaan muun muassa induktiiviplasma optista emissiospektrometriaa (ICP-OES), induktiiviplasma-massaspektrometriaa (ICP-MS) sekä röntgenfluoresenssispektrometriaa (XRF). ICP-OES ja ICP-MS perustuvat niissä käytettävän plasman virittämien tai ionisoimien alkuaineiden analysointiin.<sup>8</sup> ICP-OES-menetelmässä ionien ja atomien virittymisen aiheuttamaa emissiota analysoidaan optisella emissiospektrometrillä. ICP-MS-menetelmässä plasmassa syntyneiden ionien analysointi taas tapahtuu massaspektrometrin avulla. XRF-menetelmissä röntgensäteily poistaa atomista elektroneja sisäkuorilta, elektronien poistumisista syntyy aukkoja, näitä aukkoja täytetään ja näin atomi lopulta palautuu normaalitilaansa. Normaalitilaan siirtyessään analysoitava alkuaine emittoi sille tyypillistä röntgensäteilyä, jota sitten analysoidaan. Muita harvinaisten maametallien analyysitekniikoita ovat esimerkiksi instrumentaalinen neutroniaktivaatioanalyysi (INAA), grafiittiuuni-atomiabsorptiospektrometria (GFAAS) ja isotooppilaimennosmassaspektrometria (ID-MS, engl. *isotope dilution mass spectrometry*), mutta tämän kandidaatin tutkielman laajuudessa käsittelen vain ICP-MS-, ICP-OES- ja XRF-tekniikoita.<sup>5,8,9,10</sup>

## 2. HARVINAISET MAAMETALLIT

Harvinaisiin maametalleihin (REE) luetaan seuraavat 17 kemiallisesti samankaltaista metallia: skandium, yttrium ja lantanoidit<sup>2,3,4,5</sup>. Niiden järjestysluvut ovat 21, 39 ja 57 – 71. Näistä kevyihin harvinaisiin maametalleihin (LREE) luetaan lantaani, cerium, praseodyymi, neodyymi, prometium ja samarium, kun taas raskaita harvinaisia maametalleja (HREE) ovat europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, tulium, ytterbium, lutetium ja yttrium<sup>2,4,11,12</sup>. Jako on häilyvä (lähteestä riippuen kevyisiin harvinaisiin maametalleihin luetaan lantanoideista alkuaineet joskus jopa gadoliniumiin asti), mutta se on tehty vertaamalla näiden alkuaineiden kemiallisia ominaisuuksia ja jaotteleamalla läheisiä ominaisuuksia omaavat alkuaineet sitten samaan ryhmään. Esimerkiksi kevyiden harvinaisten maametallien elektronikonfiguraatiossa ei ole pariutuneita 4f-elektroneja.<sup>11</sup> Alkuaineet voidaan lisäksi jakaa kevyisiin ja raskaisiin vertaamalla harvinaisten maametallien kaupallista arvoa niiden pitoisuuksiin eri mineraaleissa<sup>2</sup>. Niitä käytetään ja sovelletaan muun muassa keramiikassa, magneeteissa, katalyytteinä, lasien pigmentteissä, lisäaineina teollisissa prosesseissa, lääkkeinä, kosmetiikassa, lannoitteina, kehittyneessä elektroniikassa ja lasertekniikassa<sup>2,3,13</sup>.

Prometium-alkuainetta lukuun ottamatta kaikki harvinaiset maametallit on mahdollista löytää luonnosta. Ne ovat melko yleisiä metalleja, erityisesti maapallon maankuoressa ja niitä on mahdollista löytää monistakin lähteistä, vaikka niiden yleisnimitys saattaakin antaa ymmärtää muuta<sup>2,3,4,14</sup>. Tarkka harvinaisten maametallien määrittäminen moninaisista geologisista materiaaleista, erityisesti refraktorimineraaleista, on kuitenkin haastava tehtävä<sup>6</sup>. Harvinaisten maametallien sisältämien mineraalien esiintymät ovat yleensä niin pieniä, että niitä ei ole taloudellista lähteä louhimaan. Lisäksi harvinaisten maametallien esiintymien määrä ja koko vaihtelevat hyvin paljon alueittain ja se on hyvin epätasaista. Löydetyt esiintymät saattavat myös olla radioaktiivisia<sup>3</sup>. Näiden syiden takia harvinaisia maametalleja voi myöskin olla vaikeaa saada erotettua niitä sisältämistä esiintymistä.

Nykyisin yleisimmin hyödynnetyt harvinaisia maametalleja sisältävät kivimineraalit ovat bastnäsiitti, monatsiitti, lopariitti ja ksenotiimi<sup>2,3,4</sup>. Muita potentiaalisia harvinaisten maametallien geologisia lähteitä ovat fergusoniiitti ja apatiitti<sup>4</sup>. Suomesta löytyviä harvinaisia maametalleja sisältäviä mineraaleja ovat muun muassa apatiitti, monatsiitti, bastnäsiitti, ankyliitti, strontianiitti, Ba-REE-karbonaatit, fergusoniiitti ja allaniitti.<sup>4</sup> Eri mineraalien kemialliset kaavat on esitetty taulukossa 1.



Taulukko 1. Harvinaisia maametalleja sisältäviä kivimineraaleja ja niiden kemialliset kaavat.<sup>15,16,17</sup>

<b>Mineraali</b>	<b>Kemiallinen kaava</b>
Bastnäsiitti	$(\text{REE})(\text{CO}_3)\text{F}$
Monatsiitti	$(\text{REE})\text{PO}_4$
Lopariitti	$(\text{Ce,Na,Ca})(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$
Ksenotiimi	$\text{YPO}_4$
Fergusoniitti	$(\text{REE})(\text{Nb,Ti})\text{O}_4$
Apatiitti	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$
Ankyliitti	$\text{SrCe}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Strontianiitti	$\text{SrCO}_3$
Allaniitti	$(\text{Ce,Ca,Y})_2(\text{Al,Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$

### 3. REE-ALKUAINEIDEN EROTUS- JA ESİKÄSITTELYMENETELMÄT

#### 3.1. Näytteiden esikäsittely

##### 3.1.1. Näytteenkäsittely ICP-OES- ja ICP-MS-menetelmissä

Usein refraktorimineraaleja, eli erilaisia käsittelytapoja kemiallisesti hyvin kestäviä mineraaleja, sisältäviä kiviäytteitä on hajotettu käyttämällä HF-happoa sekä happohajotusta. Happohajotus on pitänyt suorittaa yleensä kovassa paineessa, oikeanlaisia astioita ja välineitä käyttämällä, korkeissa lämpötiloissa ( $>160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sekä hajottamalla näytteitä useita päiviä. Happohajotuksen tilalle on kuitenkin vaihtoehdoksi kehitetty erilaisia fuusiointitekniikoita erilaisten reagenssien kanssa (esim.  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ). Näiden fuusiointitekniikoiden avulla monenlaiset geologiset näytteet on mahdollista hajottaa kokonaisvaltaisesti ja nopeasti.<sup>7,18</sup>

Fuusiointi lisää kuitenkin suuria määriä suoloja näyteliuokseen, mikä osaltaan lisää spektraalisia häiriöitä jo matriisialkuaineista johtuvien spektraalisten- ja taustahäiriöiden lisäksi. Suuri suolamäärä muuttaa plasman viritysolosuhteita sekä mittauksesta saatavaa emissiospektriä. Lisäksi, vaikka alkuaine ei vaikuttaisi mittaolosuhteisiin eikä spektriin pieninä määrinä, voi se kuitenkin suurina pitoisuuksina aiheuttaa systemaattisia virheitä harvinaisten maametallien määritysten tuloksiin. Suolat voivat myös kasvattaa harvinaisten maametallien toteamisrajoja. Tämän johdosta harvinaisten maametallien selektiivinen ryhmäerotus sekä esikonsentroidi ovat välttämättömiä ennen ICP-OES-määrittystä.<sup>6</sup>

ICP-OES- ja ICP-MS-menetelmiä varten näytteet tehdään yleensä liuoksiksi. Joissakin tapauksissa on kuitenkin mahdollista analysoida myös kiinteää näytettä suoraan, esimerkiksi ICP-OES-menetelmällä. Suoran analyysin tarkkuutta on kuitenkin parannettava esimerkiksi valitsemalla tarkoin emissioviivojen aallonpituudet, valitsemalla sellaisia tutkittavia isotooppeja, joiden kohdalla ei esiinny molekyyli-ionihäiriöitä sekä käyttämällä sisäistä standardointia.<sup>9,19,20</sup>

Refraktorimineraalien (esimerkiksi zirkoni, ilmieniitti, rutiili, kolumbiniitti-tantaliitti, granaatti ja silliminiitti) näytteenkäsittely ICP-OES-menetelmää varten voidaan suorittaa eri tavoin. Zirkoni, ilmieniitti ja rutiili fuusioitiin kaliumvetydifluoridin,  $\text{KHF}_2$ , ja natriumfluoridin,  $\text{NaF}$  kanssa ja jäädytetty sulate käsiteltiin vielä rikkihapolla fluoridin poistamiseksi.<sup>6</sup> Tästä käsittelystä jäljelle jäänyt sulate liuotettiin 0,25 M oksaalihappoon, tähän lisättiin 0,5 g boorihappoa, liuos laimennettiin 150 ml lopputilavuuteen sekä kuumennettiin kiehumispisteeseen. Liuoksen happamuus säädettiin vielä 1 M käyttämällä 5 ml suolahappoa ja lopulta siirrettiin kationien vaihtoon. Fluoridisulatteen käyttö on

hyödyllinen näytteessä mahdollisesti olevan silikaatin poistoon, erityisesti zirkonin kohdalla. Tutkimuksessa tehtiin myös vertailunäyte käsittelemällä kivimineraalinäytteitä hieman erilaisella tavalla.<sup>6</sup>

Kolumbiniitti-tantaliittinäytteet fuusioitiin kaliumvetysulfaatin ( $\text{KHSO}_4$ ) kanssa, sulate liuotettiin oksaalihappoon, lisättiin 5 ml väkevää suolahappoa ja laimennettiin vedellä 150 ml lopputilavuuteen. Myös tälle näytetyypille tehtiin vaihtoehtoinen näytteenkäsittely ja tällä toisella näytteenkäsittelytavalla valmistettu kolumbiniitti-tantaliittinäytteen suolapitoisuus oli paljon pienempi kuin ensimmäisen näytteenkäsittelytavan jälkeen. Sitten kaksi eri näytettä siirrettiin kationinvaihtoerotukseen.<sup>6</sup>

Granaatti- ja silliminiittimineraalien näytteet käsiteltiin happohajotuksella (vetyfluoridi-, vetykloridi- ja perkloorihappo) ja tästä jäljelle jäänyt jäännös (liukenematon materiaali) fuusioitiin fuusioreagenssien kanssa, käsiteltiin rikkihapolla ja laimennettiin veteen. Liuokset yhdistettiin, lisättiin 1 g boorihappoa, kiehutettiin ja jäädytettiin pienten jäljelle jääneiden fluoridi-ionimäärien kompleksoimiseksi. Lopulta näyte laimennettiin lopputilavuuteen 100 ml riittävää happamuutta ylläpitäen. Silliminiittinäytteelle tehtiin vielä lisäkäsittely. Lopulta molemmat näytteet siirrettiin kationinvaihtoerotukseen.<sup>6</sup>

Yksi näytteenkäsittelytapa ICP-MS-menetelmää ajatellen etenee seuraavalla tavalla: ennen fuusiointia kahteen kimberliitti-kivinäytteeseen lisättiin tunnettu määrä harvinaisia maametalleja määritysmenetelmän tarkkuuden parantamiseksi (lisäysmenetelmä) ja sitten kivimatriisin sisältämä näyte fuusioitiin upokkaassa natriumperoksidin kanssa. Tämän jälkeen fuusioitu näyte huuhdeltiin deionisoidulla vedellä ja tehtiin happamaksi vetykloridihapolla. Lopuksi näyte vielä laimennettiin typpihapolla.<sup>21</sup>

Myös emäsfuusiota  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ja  $\text{NaOH}$  kanssa voidaan käyttää harvinaisten maametallien erotukseen geologisista näytteistä ICP-MS-menetelmän näytteenkäsittelytapana. Tähän voidaan esikonsentroitimenetelmänä lisätä harvinaisten maametallien kersaostus rautahydroksidilla käyttämällä saostusreagenssina  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-Ti}(\text{OH})_4$ .<sup>18</sup> Näiden näytteenkäsittelytapojen jälkeen geologinen näyte on mahdollista siirtää analysoitavaksi ICP-MS-menetelmällä.<sup>7</sup>

### 3.1.2. Näytteenkäsittely XRF-menetelmässä

Kiinteälle näytteelle on XRF-menetelmässä periaatteessa kolme erilaista käsittelytapaa. Ensimmäisessä kiinteä näyte voidaan jauhaa ja sen jälkeen puristaa pelleteiksi. Kiinteästä näytteestä on myös mahdollista valmistaa sulate ja metallinäytteille voi riittää vain pinnan hionta. Erityisesti kevyitä alkuaineita määritettäessä on myöskin näytteenkäsittelyssä

huomioitava erityinen tarkkuus ja huolellisuus. Myös liuosnäytteen valmistaminen on mahdollista.<sup>8</sup>

Chen *et al.* tekivät Bayan Obo kivinäytteistä ohuthieitä, joiden paksuus oli 30 µm. Näiden näytteiden sisältämien harvinaisten maametallien K-kuorien säteily analysoitiin synkrotroniröntgenfluoresenssispektrometria-menetelmällä (SXRF). Synteettiset silikaatista valmistetut ”lasit” valmistettiin nitraattiliuosta ja ”geelistämis”-tekniikkaa apuna käyttäen. Synteettisistä näytteistä osa analysoitiin SXRF-menetelmällä ja toinen osa taas INAA-menetelmällä.<sup>1</sup>

GC11-silikaattinäyte, joka ei aluksi sisältänyt harvinaisia maametalleja, murskattiin ja seulottiin alle 45 µm kokoisiksi hiukkasiksi. Sen jälkeen noin 200 mg tätä uutta jauhetta siirrettiin platinaupokkaaseen ja 200 µl harvinaisia maametalleja sisältävää NaCl-KCl-HCl-liuosta lisättiin jauheen päälle. Seos siirrettiin painesäiliöön ja painesäiliötä kuumennettiin uunissa 800 °C lämpötilassa ja 2 kbar paineessa 7 päivän ajan. Tämän jälkeen käsitelty seos jäähdytettiin huoneenlämpöiseksi ja uutettiin. Uuton jälkeen lasimainen kiinteä aines erotettiin nesteestä, pestiin ja kuivattiin. Osa tästä ”lasista” analysoitiin INAA-menetelmällä, kun taas loppuosa valmistettiin SXRF-analyysiä varten.<sup>1</sup>

Toisena XRF-menetelmän näytteenkäsittelytapana käytettiin pellettien valmistusta. Tässä näytteenkäsittelytavassa kaikki kivinäytteet jauhettiin aluksi alle 200 mesh hiukkaskokoon volframikarbidirengasmyllyllä. Itse näytepelletit valmistettiin käyttämällä 3 g tätä jauhetta, lisäämällä 3 tippaa 2 % polyvinyylialkoholisidosainetta sekä lisäämällä boorihappoa tuki- ja pakkausaineeksi. Pelletit puristettiin kokoon käyttämällä 327 MPa painetta. Pelleteistä analysoitiin kevyistä harvinaisista maametalleista La, Ce ja Nd käyttämällä Philipsin PW1410 röntgenspektrometriä.<sup>5</sup>

## **3.2. REE-alkuaineiden erotus- ja esikonsentroitimenetelmät**

### **3.2.1. Kromatografiset menetelmät**

#### **3.2.1.1. HPLC**

HPLC eli korkean erotuskyvyn nestekromatografiassa harvinaisten maametallien erottaminen tapahtuu niin, että korkean paineen avulla sekä harvinaiset maametallit sisältävä liuosnäyte, että eluentti ajetaan HPLC-laitteiston ohuen kolonnin läpi, jolloin erilaisten vuorovaikutusten avulla (vuorovaikutukset sekä stationääri faasiin että liikkuvaan faasiin) harvinaiset maametallit erottuvat ensin matriisialkuaineista sekä sen jälkeen vielä toisistaan.<sup>8</sup> HPLC-tekniikan sisäisiä erilaisia kromatografisia erotustekniikoita ovat muun muassa adsorptiokromatografia, partitiokromatografia, ioniparikromatografia,

ioninvaihtokromatografia, ionikromatografia sekä kokoerottelukromatografia. Harvinaisiin maametalleihin liittyen sekä kandidaatintyön laajuuden puitteissa käsittelen kuitenkin vain partitiokromatografiaa sekä ioninvaihtokromatografiaa. Menetelmien etuja ovat muun muassa niiden erittäin hyvät erotustehokkuudet, lyhyet analyysiajat, korkeat herkkyudet, korkea selektiivisyys, niiden soveltuminen monialkuaineanalyysiin sekä pienet vaadittavat näytemäärät. Lisäksi näistä tekniikoista on mahdollista kehittää sovelluksia, joissa erotettaisiin harvinaisia maametalreja teollisuuden sivutuotteista.<sup>3,8</sup>

### 3.2.1.2. Käänteisfaasi-HPLC

Käänteisfaasi-HPLC kuuluu partitiokromatografiaan, jossa analysoitavien molekyylien ja ionien erotus perustuu näiden erilaiseen jakautumiseen kahden erilaisen käytettävän faasin välillä. Tässä kromatografialajissa jakautuminen tapahtuu kahden sellaisen nestefaasin välillä, jotka eivät voi sekoittua keskenään. Erotus tapahtuu sen ansiosta, että kiinteeseen faasin sidotun nesteen ja erotettavien molekyylien ja yhdisteiden välillä tapahtuu erilaisia ei-spesifisiä vuorovaikutuksia.<sup>8</sup> Käänteisfaasi-HPLC-menetelmässä käytetty stationäärifaasi on melko pooliton (oktadekyylisilaani C<sub>18</sub>, oktyylisilaani C<sub>8</sub>, etyyilisilaani C<sub>2</sub>, fenyyilisilaani ja sykloheksyyilisilaani) ja liikkuva faasi poolinen (vesi, metanoli, asetonitriili, suolahappo, typpihappo). Määritettävät yhdisteet eluotuvat yleensä seuraavassa järjestyksessä: ensimmäisenä alifaattiset yhdisteet, sitten indusoidun dipolin sisältävät yhdisteet, kolmanneksi pysyvän dipolin sisältävät yhdisteet, neljänneksi heikot emäkset, viidenneksi heikot hapot ja viimeisenä vahvat hapot.<sup>3,8</sup>

Yleensä harvinaisten maametallien erotukseen käytetty eluentti on joko suolahappoa tai typpihappoa. Esimerkiksi seuraavalla menetelmällä saadaan käänteisfaasi-HPLC-tekniikkaa käyttämällä harvinaisten maametallien toteamisrajoiksi 0,5-10 ng luokkaa<sup>3</sup>: liuotus huoneenlämpötilassa ja -paineessa 0,6 M typpihappoon, matriisialkuaineiden erotus pylväserotuksella (panostyyppinen esikäsitteilymenetelmä, eluentti 6 M HNO<sub>3</sub>), näyteliuoksen haihdutus kuiviin vakuumissa ioninvaihdon jälkeen ja uudelleenliuotus käänteisfaasi-HPLC-tekniikan liikkuvaan faasiin sekä lopulta REE erotus käänteisfaasikromatografialla. Lisäksi käänteisfaasikolonnin jälkeen tehtiin määritettävien aineiden derivatisointi laittamalla ne reagoimaan 4-(2-pyridyyliasoli)-resorsinolin (PAR) kanssa reaktorissa, jotta käänteisfaasikolonnissa eluotujen aineiden detektointi olisi ylipäänsä mahdollista. Esimerkkitutkimuksessa erotettiin harvinaiset maametallit sekä punaliete- että bauksiittinäytteistä. Stationäärifaasina käytettiin C<sub>18</sub> ja liikkuvana faasina  $\alpha$ -hydroksi-isobutyryihapon ( $\alpha$ -HIBA) ja n-oktaanisulfonihapon natriumsuolan seosta.

Eluointi suoritettiin lisäksi gradientteluointina sekä eluentin virtausnopeudella  $1 \frac{mL}{min}$  paremman erotustehokkuuden aikaansaamiseksi.<sup>3</sup>

Käänteisfaasi-HPLC-menetelmän tarkkuutta parannettiin kalibroitikuvaajien ja ”spiking”-metodia käyttämällä ja tarkkuutta testattiin vertaamalla käänteisfaasi-HPLC-menetelmällä saatuja tuloksia ICP-OES-menetelmällä saatuihin tuloksiin. Lisäksi oli huomioitava, että menetelmän näytteenkäsittelyssä käytetty näyteliuoksen haihdutus kuiviin vakuuissa ennen käänteisfaasi-HPLC-kolonnia saattoi aiheuttaa ongelmia kromatografiseen erotukseen, koska raudan ja harvinaisten maametallien konsentraatiot saattoivat esikonsentroitua liiankin suuriksi. Tsakanika *et al.* tutkimuksessa kehitetyn käänteisfaasi-HPLC-tekniikan sovellutuksen etuja olivat sen nopeus (analyysaika alle 20 minuuttia, gradientteluointi), alhaiset toteamisrajat (nanogrammojen luokkaa), hyvä resoluutio suurimmalle osalle harvinaisista maametalleista, paitsi yttriumille ja dysprosiumille, korkea herkkyys, hyvin alhaiset tulosten suhteelliset keskihajonnat (RSD) sekä erinomainen toistettavuus, tarkkuus ja selektiivisyys.<sup>3</sup>

### 3.2.1.3. Ionikromatografia

Ioninvaihto on erotusmenetelmä, jossa erottuminen perustuu erilaisiin vuorovaikutuksiin ioninvaihtohartsin ja eluentin välillä. Menetelmässä käytetään muuten perinteistä HPLC-laitteistoa, mutta HPLC-kolonneihin on itsessään sijoitettu kationin- tai anioninvaihtohartsit. Kationinvaihtajahartsit ovat yleensä happamia (vahvat sisältävät sulfonihapporyhmän ja heikot ionisoidun karboksyyliiryhmän) ja anioninvaihtajahartsit yleensä emäksisiä (vahvat sisältävät kvaternäärisen ammoniumryhmän ja heikot amiiniryhmän). Erityisesti harvinaisia maametalleja erotettaessa käytetään kationinvaihtoa.<sup>3,8</sup>

Esimerkiksi ICP-OES-tekniikassa häiriöitä aiheuttavat matriisialkuaineet voidaan erottaa käyttämällä hyväksi ioninvaihtokromatografiaa<sup>3,8,9</sup>. Tsakanika *et al.* esittelemässä sovellutuksessa eluenteina käytettiin 1,75 M suolahappoa (HCl) sekä 6 M typpihappoa (HNO<sub>3</sub>). Ioninvaihtajahartsina käytettiin vahvaa kationinvaihtajaa eli sulfonihapporyhmän H<sup>+</sup>-muodossa sisältävää stationäärifaasia. Aluksi näytteet suodatettiin ja sen jälkeen matriisialkuaineet erotettiin harvinaisista maametalleista eluoimalla 1,75 M suolahapolla, jolloin matriisialkuaineet (esimerkiksi rauta, kalsium, alumiini, titaani, natrium, vanadiini, zirkonium ja niobium) eluoutuivat, mutta skandium, yttrium ja muut harvinaiset maametallit jäivät kolonneihin. Tämän jälkeen harvinaiset maametallit eluointiin kolonnista yhtä aikaa käyttämällä eluointina 6 M typpihappoa.<sup>3</sup>

Myöskin Premadas *et al.* käyttivät kationinvaihtoa erottamaan matriisialkuaineet ja harvinaiset maametallit toisistaan. Yhdistämällä kationinvaihtoerotus ja ICP-OES-menetelmä voidaan kvantitatiivisesti erottaa milligrammamääriä zirkoniumia, titaania, niobiumia ja tantaalia mikrogrammamääristä harvinaisia maametalleja. Pitää kuitenkin ottaa huomioon, että käytettäessä oksalaattia eluenttina tai fluoridisaostuserotusta erotusmenetelmänä ei kaikkea zirkoniumia pystytä poistamaan, vaan tämä vaatii vielä erillisen oman käsittelynsä.<sup>6</sup>

Premadas *et al.* mukaan kationinvaihtokromatografiaa on laajalti käytetty harvinaisten maametallien erotukseen geologisista näytteistä ja yleisen käytön takia menetelmä onkin käynyt läpi monia modifikaatioita riippuen näytteen luonteesta. On tutkittu, että samariumin, europiumin ja gadoliumin määrät saattavat pienentyä, mikäli rautaa ja alumiinia on näytteessä läsnä todella suuret määrät sekä mikäli kolonni pestään 1,7 M typpihapolla alkuaineiden eluomiseksi samanaikaisesti<sup>22</sup>. Lisäksi on huomattu, että mikäli näytteen rautapitoisuus on korkea, kuten ilmeniitissä ja graniitissa, on raudan täydellinen erotus harvinaisista maametalleista vaikeaa ja erottaminen vaatii useampia kolonnin pesukertoja. Suuremmissa konsentraatioissa esimerkiksi zirkonium, titaani, niobium ja tantaali hydrolysoituvat käytettäessä eluenttina noin 1 M HCl- tai HNO<sub>3</sub>-liuoksia. Tätä käytetäänkin hyödyksi kationinvaihtoerotuksessa erotettaessa näitä matriisialkuaineita harvinaisista maametalleista.<sup>6</sup>

Ennen Premadas *et al.* artikkelin julkaisemista ei myöskään oltu kehitetty sopivaa ioninvaihtoerotusmenetelmää harvinaisten maametallien erottamiselle refraktorimineraaleista, kuten zirkonista, ilmeniitistä, rutiilista, kolumbiitti-tantalitista, graniitista sekä silliminiitistä. Kehitetystä kationinvaihtokromatografiaa ja ICP-OES-menetelmää yhdistävässä menetelmässä käytettiin eluenttiliuoksessa oksaalihappoa, sillä aikaisemmin oli tutkittu, että noin 0,2-0,3 M oksaalihapon läsnä ollessa zirkonium, titaani, niobium ja tantaali oli mahdollista stabiloida noin 1 M suolahappoon. Lisäksi oli huomattu, että hieman suuremmat suolahapon konsentraatiot estäisivät myöskin harvinaisten maametallien oksalaattien saostumista.<sup>6</sup>

Eluointi suoritettiin seuraavalla tavalla: aluksi kolonni pestiin 400 ml 6 M suolahappoa sekä 100 ml valmistettua 1 M suolahappoa. Näytteiden ajonopeutena pidettiin 1  $\frac{ml}{min}$ . Näytteiden ajon jälkeen häiritsevät matriisialkuaineet eluointiin noin 150 ml 1,5 M suolahappoliuoksella. Tämän jälkeen kolonni pestiin käyttämällä 15 ml vettä. Itse harvinaiset maametallit eluointiin käyttämällä 100 ml 7 M typpihappoliuosta. Tämä

harvinaisten maametallien fraktio kerättiin dekantterilasiin, siihen lisättiin noin 2 ml perkloorihappoa ja seos haihdutettiin kuiviin kuumennuslevyllä. Haihdutuksesta jäljelle jääneeseen jäännökseen lisättiin noin 3 ml 4 M suolahappoa, seosta lämmitettiin sekä lopuksi se vielä laimennettiin vedellä 25 ml lopputilavuuteen mittapullossa. Laimennoksessa pidettiin huolta, että suolahapon konsentraatio pysyi 0,5 M tasolla. Tämä valmistettu liuos analysoitiin sitten käyttäen ICP-OES-tekniikkaa.<sup>6</sup>

Kationinvaihto-olosuhteita on Premadas *et al.* mukaan mahdollista optimoida käyttämällä oksaalihappoa sekä säätämällä sen määrää ja liuoksen happamuutta. Erotusolosuhteita optimoitiin lisäksi säätelämällä fuusioinnista johtuvaa näyteliuoksen suolapitoisuuden lisääntymistä sekä säätämällä joidenkin näytteiden hajottamiseen käytetyn rikkihapon konsentraatiota. On myös mahdollista tutkia, miten erilaiset matriisialkuaineet ja erilaiset näytteenkäsittelytavat aiheuttavat häiriöitä harvinaisten maametallien analysointiin ja emissiospektriin.<sup>6</sup>

Analysoitaessa refraktorimineraaleja täytyy kuitenkin ottaa huomioon muutamia asioita. Mikäli harvinaisia maametalleja yritetään erottaa zirkoninäytteistä fluoridi- tai oksalaattisaostuksella, ei näiden näytteiden sisältämien zirkoniumin kvantitatiivinen poistaminen ole välttämättä mahdollista.<sup>6</sup> Oksaalihapon käyttöä puoltaa se, että hapon ansiosta zirkoniumin määrä näyteliuksessa väheni ja näin zirkoniumista johtuvat spektraaliset häiriöt harvinaisten maametallien määrittämisessä vähenivät. Toiseksi, sekä zirkonium että titaani muodostavat oksaalihapon kanssa anionisia oksalaattikomplekseja, jotka eivät adsorboitu ioninvaihtohartsiin, ja sitä kautta nämä alkuaineet on helppo pestä pois kolonnista. Pesun aikana ei myöskään tapahdu kovinkaan paljon harvinaisten maametallien häviöitä, sillä harvinaiset maametallit adsorboituvat kvantitatiivisesti ioninvaihtohartsiin eluentin happamuuden ollessa noin 1 M.<sup>6</sup>

Ilmeniittimineraalit sisältävät niin paljon rautaa, että tarvitaan jopa 125 ml 1,5 M HCl-liuosta, jotta kaikki ilmeniitin sisältämä titaani ja rauta saadaan pestyä pois erotuskolonnista. Premadas *et al.* huomasivat myös, että suuret suola- ja happokonsentraatiot vaimensivat joistakin raskaista maametalleista, erityisesti ytterbiumista ja lutetiumista, saatavia emissiosignaaleja jopa noin 10-15 %. Siksi näytteenkäsittelystä alkaen on näytteiden sisältämien suolojen määrät minimoitava ja näytteiden happamuutta säädettävä koko käsittelyprosessin ajan.<sup>6</sup>



### 3.2.2. Neste-nesteuutto

#### 3.2.2.1. Yleistä

Neste-nesteuutto, toiselta nimeltään liuotinuutto, (engl. *liquid-liquid extraction, solvent extraction*) on erotusmenetelmänä sellainen, että siinä käytetään hyödyksi kahta toisiinsa liukenematonta nestettä ja näiden väliin syntyvää tasapainotilaa. Tasapainotilan ja käytettyjen erilaisten liuosten avulla erotettavaksi tarkoitettut alkuaineet tai yhdisteet yritetään saada uuttumaan mahdollisimman hyvin vain toiseen kahdesta nestefaasista. Uuttojen erilaisista nestefaaseista toinen on yleensä vesifaasi ja toinen orgaaninen faasi, sillä orgaaniset liuottimet eivät yleensä ole kovinkaan liukoisia veteen. Vettä käytetään yleensä sen vuoksi, että se liuottaa hyvin monia analysoitavia aineita, jotka sitten uuton avulla siirretään orgaaniseen faasiin.<sup>23</sup>

Uuton aluksi analysoitava aine siirretään uuttoaineen avulla orgaaniseen faasiin. Tämän jälkeen orgaaninen faasi pestään epäpuhtauksista (esimerkiksi käyttämättömällä vesifaasilla tai lisäämällä orgaaniseen faasiin jotain toista ainetta). Lopuksi analysoitava aine vielä siirretään takaisin uuteen vesifaasiin eli takaisin uutetaan. Uutto-olosuhteita on mahdollista säätää hyvinkin tarkasti niin, että ioninvaihtokromatografian tavoin jopa toisiaan hyvin lähellä olevat harvinaiset maametallit on mahdollista erottaa toisistaan.<sup>23</sup>

Vaikka ioninvaihtoa käytetään yleisesti ja useimmin harvinaisten maametallien erotukseen ja esikonsentroidiin, on uutto yksinkertaisuutensa ja nopeutensa lisäksi vaihtoehtoinen ja taloudellisempi (mm. pienemmät reagenssimäärät<sup>24</sup>) menetelmä ioninvaihdon sijasta. Uuttoa voidaan yhdistää esimerkiksi ICP-OES- ja ICP-MS-analyysimenetelmiin. Uuton etuja erotusmenetelmänä ovat yksinkertaisuus, nopeus, tarkkuus, sopivuus suurten näytemäärien simultaanisiin erotuksiin ja analysointeihin ICP-OES-menetelmällä sekä ICP-OES-menetelmän analyysitehokkuuden kasvattaminen (liittyen kasvaneeseen näytteenkäsittelykapasiteettiin sekä menetelmän yksinkertaisuuteen).<sup>10</sup>

Monet tekijät vaikuttavat siihen, miten eri metalli-ionien uuttaminen saadaan onnistumaan. Näitä tekijöitä ovat käytettyjen reagenssien konsentraatio, uutetun vesifaasin happamuus sekä uutettavien metallien hapetusaste ja ionisäde. Reagenssien konsentraatioiden ollessa yhtä suuria tai suurempia kuin 0,2 M, on kaikkien harvinaisten maametallien uuttaminen mahdollista suorittaa kvantitatiivisesti.<sup>10</sup> Srivastava *et al.* päätyivät käyttämään uuttoaaineiden yhteiskonsentraationa 0,40 M ja 0,47 M, sillä silikaattikivimatriisi sekä uutettavat harvinaiset maametallit vaativat 0,2 M suurempaa uuttoaaineiden konsentraatiota. Silti näissäkin suuremmissa konsentraatioissa oli uutto

suoritettava vähintään kaksi kertaa, jotta oli mahdollista uuttaa ja näin saada talteen mahdollisimman suuri osa silikaattikivien sisältämistä harvinaisista maametalleista. Lisäksi pääteltiin, että 0,5 M konsentraatiota suuremmissa konsentraatioissa tuliumin, ytterbiumin ja lutetium takaisinuuhto vaikeutuisi huomattavasti.<sup>10</sup>

Harvinaisten maametallien uuttoon voidaan käyttää esimerkiksi erilaisia fosforihapon estereitä. Estereitä sisältävien uuttoaaineseosten esterikonsentraation on kuitenkin oltava oikea eli esteriseoksen sisältämän monoesterin konsentraatio on oltava tarpeeksi korkea, jotta kevyiden harvinaisten maametallien uuttaminen on tarpeeksi tehokasta.<sup>10</sup> Monoesterin konsentraation lisäämisessä on kuitenkin se ongelma, että silloin esteriseoksen uuttotehokkuuden parantuessa myös häiritsevät ionit uuttuvat tehokkaammin yhdessä harvinaisten maametallien kanssa. Tämä lisäisi ICP-OES-määrityksessä esiintyviä spektraalisia häiriöitä, joten mukana uuttuneet häiritsevät alkuaineet on erotettava harvinaisista maametalleista viimeistään takaisinuuhtovaiheessa.<sup>10</sup>

Takaisinuuhtoon käytetyn HCl:n konsentraatio ei saa olla liian korkea (yli 4,5 M), sillä silloin tuliumin, ytterbiumin ja lutetiumin kvantitatiivinen ”strippaus” vaikeutuu. Tributyylifosfaatin (TBP) lisäys parantaa näiden ja muiden raskaiden harvinaisten maametallien uuttumista sekä estää ainakin raudan, titaanin, uraanin, toriumin ja zirkoniumin takaisinuuhtumista.<sup>10</sup> Näyteliuokseen on myös mahdollista vielä lisätä oksaalihappoa ennen uuttoprosessia, jolloin niobiumin ja tantaalin siirtyminen orgaaniseen faasiin vähenee selvästi. Vaikka alumiinia ei Srivastava *et al.* tekemässä tutkimuksessa uuttunut eikä takaisinuuhtunut häiritsevissä määrin (konsentraatio alle 500 µg/ml), aiheuttaisi alumiini yli 75 mg määrissä lisääntyntä orgaanisen faasin dispersiota vesifaasiin ja eri faasikerrosten erottuminen vaatisi enemmän aikaa.<sup>10</sup>

Harvinaisten maametallien uutto onnistuu nitraattipitoisesta liuoksesta (esimerkiksi 3 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-liuos) trioktyylifosfiinioksidin läsnä ollessa, kun pH on säädetty välille 2,2-2,4. pH on säädettävä tälle välille, sillä alhaisemmassa pH:ssa NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-liuoksen typpihappo lähtisi myöskin uuttumaan, mikä vähentäisi harvinaisten maametallien siirtymistä orgaaniseen faasiin. Suuremmassa pH:ssa olisi ongelmana harvinaisten maametallien hydrolyysi (ilmenee maitomaisena valkoisena samentumana orgaanisessa faasissa).<sup>24</sup>

Uuton tehokkuutta voidaan säätää ja parantaa vaihtamalla käytettyä apuliuotinta<sup>24,25</sup>: käyttämällä tolueenia saadaan uuttotehokkuudeksi todella hyvä, 99,9 %, metyyliipentyyliketonilla (*2-heptanoni*) uuttotehokkuus taas on 99,1 % ja isobutyylimetyyliketonilla (IBMK) uuttotehokkuus on puolestaan 99 %. IBMK:n ja tolueenin käyttäminen suoraan uuttoliuottimina aiheuttaisi sen, että harvinaisten

maametallien emissiosignaalit pienenisivät IBMK:ta käytettäessä 10 % ja toluenia käytettäessä 5 %. Signaalien heikkenemiselle on luultavimmin syynä joko alkuainehäviöt takaisinuuton aikana tai takaisinuutetun liuoksen mahdollisesti sisältämien orgaanisten jäämien emissiosignaaleihin aiheuttamat heikentävät vaikutukset.<sup>24</sup>

Trioktyylifosfiinoksiduuutossa harvinaisten maametallien kanssa yhtä aikaa voivat uuttua myöskin seuraavat häiritsevät matriisialkuaineet:  $V^{4+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{+}$ ,  $Mo^{5+}$ ,  $Ti^{4+}$  sekä liuokseen syntyneet kloridit voivat lisätä  $Cu^{+}$ -onin ja sinkin uuttumista<sup>24,25</sup>. Skandium ja uraani on mahdollista uuttaa tällä menetelmällä, mutta niiden takaisinuutto 6 M suolahapolla ei ole mahdollista. Nämä alkuaineet on kuitenkin mahdollista määrittää analysoimalla orgaanista faasia.<sup>24,26</sup>

Harvinaiset maametallit on takaisinuutettava vesifaasiin, sillä usein orgaanisen liuoksen sumutus vaatisi korkeampaa plasman tehoa kuin pelkän vesifaasin sumutus. Orgaanisten liuottimien pyrolyysi tuottaa lisäksi hiilikarstaa injektoriputken suulle. Tämän takia lisätään usein happea ”plasma-soihdun” keskimmäiseen putkeen, jotta hiili hapettuisi.<sup>24</sup>

Kun takaisinuuttoon käytetyn suolahapon konsentraatio on 6 M, heikentää se mitattuja emissiosignaaleja jopa 15 % verrattuna 2 M suolahappoon. Toteamisrajoja on kuitenkin mahdollista pienentää suorittamalla liuoksen tilavuuden pienennys jopa vain 2 ml tilavuuteen ja siirtämällä tämä uusi liuostilavuus 2 M suolahapon avulla 10 ml kokoiseen kalibroituun mittapulloon. Tämä työskentelytapa kasvattaa analyyttien konsentraatioita sekä pienentää happojen ICP-mittauksiin aiheuttamaa signaalien alentumaa.<sup>24</sup>

#### 3.2.2.2. *Uuttoaineet*

Uuttoaineille on annettu monenlaisia vaatimuksia. Uuttoaineiden on pystyttävä erottamaan erilleen haluttuja aineita tietyllä pH-alueella, niiden on oltava selektiivisiä ja niiden on oltava kemiallisesti kestäviä koko uuton ajan. Uuttoaineet ovat yleensä joko happamia, neutraaleja, emäksisiä tai kelatoivia/kompleksoivia aineita.<sup>23,24,27</sup>

Happamat uuttoaineet käyttävät hyväkseen kationinvaihtoprosessia, jossa uuttoaineen happoryhmän protoni vaihtuu analysoitavaan metalliin, jolloin metalli saadaan siis erilleen vesiliuoksesta ja liukenemaan uuttoaineen mukana orgaaniseen faasiin. Yleisimmät happamat uuttoaineet ovat joko karboksyylihappoja tai fosforihappojohdannaisia. Emäksiset uuttoaineet taas toimivat happamia uuttoaineita vastaavalla periaatteella, mutta emäksiset uuttoaineet vaan vaihtavat anioneja. Emäksisinä uuttoaineina voidaan käyttää esimerkiksi ammoniumsuolaa tai amiineja.<sup>23</sup>

Neutraalit uuttoaaineet käyttävät hyväkseen erilaisia solvatoointimekanismeja, joiden avulla analysoitavat aineet siirretään vesifaasista orgaaniseen faasiin. Neutraaleina uuttoaaineina käytetään organofosforiyhdisteitä, ketoneita ja eettereitä. Yksi vanhin ja yleisimmin käytetty neutraali uuttoaaine on tributyylifosfaatti.<sup>23</sup>

Kelatoiville uuttoaaineille on annettu oma luokkansa, mutta niiden uuttomekanismien perusta on happamien uuttoaaineiden uuttomekanismissa. Kelatoivat uuttoaaineet muodostavat metallin kanssa erilaisia kelaatteja, joissa metallikationi on keskusatomi ja uuttoaaine ligandi, ja näin metalli voidaan nyt siirtää orgaaniseen faasiin. Kelatoivina uuttoaaineina käytetään esimerkiksi  $\beta$ -diketoneja.<sup>23</sup>

Uuttoaaineina voidaan käyttää esimerkiksi organofosforiyhdisteitä (esimerkiksi trioktyylifosfiinioksidi eli TOPO)<sup>24,27</sup>. Trioktyylifosfiinioksidin etu on se, että se uuttaa kaikkia harvinaisia maametalleja, kun käytetty apuliuotin on orgaaninen, esimerkiksi ketoni, esteri tai hiilivety<sup>28</sup>. Sen avulla voidaan uuttaa harvinaisia maametalleja myöskin metalliseoksista<sup>28</sup> tai teräs- ja raakarautaharkoista muodostetuista liuoksista<sup>24-26</sup>. Trioktyylifosfiinioksidiuutto on nopea suorittaa, mutta tätä reagenssia käytettäessä uutto- ja näyteliuosten pH:ta on säädeltävä tarkasti ja takaisinuuuttua liuosta on käsiteltävä ennen näyteliuoksen analysointia eri menetelmillä.<sup>10,24</sup>

Uuttoaaine voi myös olla kahden aineen seos, esimerkiksi 2-etyyliheksyylidivetyfosfaatin ja bis-2-etyyliheksyylidivetyfosfaatin seos. 2-etyyliheksyylidivetyfosfaatin ja bis-2-etyyliheksyylidivetyfosfaatin seosta liuotettuna kerosiinissä voidaan käyttää harvinaisten maametallien erottamiseen ja esikonsentroiintiin erityisesti silikaattikivistä.<sup>10</sup> Bis-2-etyyliheksyylidivetyfosfaatti ja 2-etyyliheksyylidivetyfosfaatti ovat vahvasti kompleksoivia aineita ja niillä on lisäksi mahdollista uuttaa harvinaisia maametalleja kvantitatiivisesti sellaisista liuosnäytteistä, joiden happokonsentraatio on alhainen. 2-etyyliheksyylidivetyfosfaatti ja bis-2-etyyliheksyylidivetyfosfaatti ovat myöskin laajalti käytössä, kun halutaan erottaa aktinoideja erilaisista kivistä.<sup>10,27</sup>

Muutamia ongelmia saattaa kuitenkin ilmetä käytettäessä 2-etyyliheksyylidivetyfosfaatin ja bis-2-etyyliheksyylidivetyfosfaatin seosta uuttoaaineena. Näitä ovat muun muassa harvinaisten maametallien määrittämisen mahdollisesti pienentynyt selektiivisyys, tuliumin, ytterbiumin ja lutetiumin takaisinuuuton vaikeudet sekä häiritsevien matriisialkuaineiden (muun muassa rauta, titaani, uraani, zirkonium ja alumiini) uutuminen ja/tai takaisinuuuttuminen osittain tai kokonaan harvinaisten maametallien

kanssa yhtä aikaa<sup>24,29</sup>. On kuitenkin löydetty keinoja ainakin häiritsevien matriisialkuaineiden määrän vähentämiseen uuton tai takaisinuuton aikana.<sup>10,24</sup>

### 3.2.2.3. *Liuottimet*

Neste-nesteuuton liuotin pienentää uuttoaineen viskositeettia ja laimentaa uuttoaainetta. Liuottimen olisi hyvä olla kemiallisessa mielessä pysyvä ja sen pitäisi pystyä liuottamaan sekä puhdas että erotettavan aineen kanssa kompleksoitunut uuttoaaine. Liuottimen pitäisi lisäksi olla halpaa, se saisi liueta vesifaasiin mahdollisimman vähän ja sen viskositeetin, höyrönpaineen, haihtumisnopeuden sekä myrkyllisyyden pitäisi olla mahdollisimman alhainen. Yleisesti käytettyjä neste-nesteuuton liuottimia ovat alifaattiset hiilivedyt, kloroformi sekä aromaattiset yhdisteet kuten ksyleeni tai tolueni.<sup>23</sup>

### 3.2.2.4. *HCl neste-nesteuutossa*

Suolahapolla on hyvin tehokkaat hajotusominaisuudet silikaattikivien sisältämien kationeiden suhteen. Srivastava *et al.* tutkimuksista saatiinkin tuloksiksi, että melko pienilläkin HCl:n konsentraatioilla (jopa vain noin 0,12 M) oli mahdollista erottaa harvinaisia maametalleja kvantitatiivisesti kivinäyteliuoksista ja tämä onnistui jo yhden uuttokerran aikana.<sup>10</sup> Lisäksi tutkijat huomasivat, että yli 0,36 M happokonsentraation omaavien vesiliuosten käyttö teki kevyiden harvinaisten maametallien siirtymisestä orgaaniseen faasiin epätäydellistä. Myöskään liian alhaisten happokonsentraatioiden käyttö ei ollut suotavaa, sillä alle 0,08 M happamuudessa ainakin silikaattikivinäyteliuos saattoi muodostaa emulsion, mikä vaikeutti harvinaisten maametallien uuttamista tällaisesta seoksesta. Uuttoon käytettävien vesiliuosten oli oltava tarpeeksi happamia myöskin sen vuoksi, että kaikki silikaattikivien sisältämät alkuaineet eivät välttämättä pysyneet liuenneena edes pH:ssa 2. Tämä asetti rajoituksia ja vaatimuksia myös käytetyillä uuttoaineille, esimerkiksi, että niiden oli pystyttävä uuttamaan alkuaineita jopa pH:ssa 1.<sup>10</sup>

### 3.2.2.5. *Faasinmuuntajat*

Joskus uuton aikana saattaa vesifaasin ja orgaanisen faasin välille syntyä emulsio, minkä muodostumista pyritään estämään käyttämällä niin sanottua faasinmuuntajaa. Emulsio saattaa nimittäin sulkea sisäänsä isohkon osan erotettavan aineen ja uuttoaineen muodostamaa kompleksia, mikä vaikeuttaisi uuton onnistumista ja analysoitavan aineen erottamista. Yleisesti faasinmuuntajina käytetään pitkäketjuisia alkoholeja, kuten isodekanolia, 2-etyyliheksanolia tai 1-oktanolia, mutta myös uuttoaineinakin käytettäviä neutraaleja reagensseja, kuten TBP:tä, on mahdollista käyttää faasinmuuntajina.<sup>23</sup>

### 3.2.2.6. Esimerkkejä erilaisista uuttotavoista

Srivastava *et al.* käyttivät harvinaisten maametallien erotukseen uuttoa 2-etyyliheksyyli-divetyfosfaatin ja bis-2-etyyliheksyyli-divetyfosfaatin seoksella. Näytteet hajotettiin happohajotuksella käyttämällä typpihappoa, vetyfluoridihappoa, perkloorihappoa sekä suolahappoa. Uutettava liuos valmistettiin 6 M HCl-liuoksen ja veden avulla.<sup>10</sup> Liuoksen sisältämä häiritsevä  $\text{Fe}^{3+}$  pelkistettiin alemmalle hapetusasteelle  $\text{Fe}^{2+}$  lisäämällä 10 ml 10 % askorbiinihappoliuosta. Tämän jälkeen liuos siirrettiin 100 ml erotussuppiloon. Tähän lisättiin 10 ml uuttoliuososeosta ja harvinaiset maametallit erotettiin ravistamalla erotussuppiloa 5 minuutin ajan ja antamalla eri faasikerrosten erottua. Erottuneista kerroksista poistettiin vesifaasi, joka uutettiin uudestaan eri erotussuppilossa. Koko tämä uuttoprosessi vielä toistettiin. Erilleen kerätyt vesifaasit heitettiin pois ja molemmista uutoista jäljelle jääneet orgaaniset faasit yhdistettiin ja pestiin 30 sekunnin ajan käyttämällä 25 ml 0,12 M HCl-liuosta.<sup>10</sup>

Takaisinuuhto suoritettiin seuraavalla tavalla: 5 ml TBP-liuosta lisättiin orgaaniseen faasiin ja harvinaiset maametallit takaisin uutettiin käyttämällä 10 ml 4,5 M HCl ja ravistelemalla nämä liuokset sisältävää erotussuppiloa 2 minuutin ajan. Tämä käsittely myös toistettiin. Takaisin uutosta jäljelle jääneet vesifaasit kerättiin samaan dekanterilasiin ja tätä liuosta käsiteltiin vielä uudestaan orgaanisten jäämien poistamiseksi.<sup>10</sup>

Aikaisemmin mainittu häiritsevien matriisialkuaineiden poisto tapahtui Srivastava *et al.* tutkimuksessa niin, että matriisialkuaineista magnesium, kalsium, mangaani, natrium ja kalium eivät uutuneet ensimmäisessäkään uutossa. Raudan siirtymistä orgaaniseen faasiin taas vähennettiin lisäämällä liuokseen askorbiinihappoa. Titaani, torium, uraani ja zirkonium jäivät takaisin uutossa orgaaniseen faasiin. Alumiini siirtyi koko uuttoprosessin läpi vain osittain, jolloin sen konsentraatio oli niin pieni, ettei se aiheuttanut häiriöitä harvinaisten maametallien spektriin.<sup>10</sup>

Weiss *et al.* tutkimuksessa kivinäytteet hajotettiin ensin happohajotuksella käyttämällä HF- ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -happoja ja tästä käsittelystä liukenemattomaksi jäänyt aines fuusioitiin emäksisen fuusiointireagenssin kanssa ja liuotettiin typpihappoon. Sitten suoritettiin uuttoprosessi trioktyylifosfiinioksidia käyttäen.<sup>24</sup> Uuton aluksi happohajotuksesta jäljelle jääneiden suolojen liukenemisen jälkeen liuokseen lisättiin 1 g askorbiinihappoa (häiritsevän raudan pelkistys ja titaanifosfaattisaostuman muodostumisen estäminen) ja liuoksen happamuus säädettiin kahden vaiheen kautta pH-arvoon 2,3 käyttämällä apuna ammoniakki-liuoksia ja pH-mittaria. Liuos siirrettiin kvantitatiivisesti 150 ml erotussuppiloon, erotussuppiloon lisättiin 10 ml uuttoliuosta ja harvinaiset maametallit erotettiin orgaaniseen faasiin

ravistelemalla erotussuppiloa viiden minuutin ajan. Faasikerrosten annettiin erottua, vesifaasi valutettiin pois ja orgaaninen faasi pestiin nopeasti käyttämällä 20 ml pesuliuosta pH:ssa 2,3. Tästä orgaanisesta faasista harvinaiset maametallit takaisinuuutettiin, mutta skandiumin määrittystä varten myös tätä orgaanista faasia oli mahdollista käyttää harvinaisten maametallien analysointiin.<sup>24</sup>

Weiss *et al.* suorittivat takaisinuuuton seuraavasti: ensin erotussuppiloon lisättiin 20 ml suolahappoa (laimennettu suhteessa 1:1) ja liuosta ravisteltiin kolmen minuutin ajan ja annettiin faasien erottua. Takaisinuuutto suoritettiin vielä toisen kerran. Näistä uutoista erilleen otetut vesifaasit yhdistettiin ja tätä uutta liuosta kuumennettiin, jotta orgaanisen liuottimen jäämät saataisiin poistettua liuoksesta. Liuos jäähdytettiin, siirrettiin 25 ml kalibroituun mittapulloon sekä laimennettiin merkkiin käyttämällä 6 M HCl-liuosta.<sup>24</sup>

### 3.2.2.7. Uuttovaiheen sisältämien analyysimenetelmien tarkkuus

Esteriseosta käytävä uuttomenetelmä yhdistettynä ICP-OES-analyysiin antoivat kirjallisuusarvoja hyvin vastaavia analyysituloksia. Tällä menetelmällä saatu harvinaisten maametallien pitoisuuksien RSD:t olivat välillä 1-3 %. Menetelmää ei kuitenkaan voida käyttää suoraan muiden kuin silikaattikivien käsittelyyn.<sup>10</sup> Monimutkaisempia matriiseja sisältävien kiviäytteidien (esimerkiksi zirkoni, ilmeniitti, rutiili, kolumbiitti-tantaliitti ja uraanirikkaat kiviäytteet) matriisialkuaineet saattavat helpostikin kyllästyä uutossa erottuneen orgaanisen faasin, jolloin harvinaisia maametalleja ei saada erottumaan kunnolla edes kahden uuton jälkeen. Tätä uuttotapaa voidaan kuitenkin soveltaa harvinaisten maametallien erotukseen monimutkaisemmista kiviäytteistä, kun uutto suoritetaan oksalaattisaostuksen jälkeen.<sup>10</sup>

Weiss *et al.* paransivat uuttomenetelmän tarkkuutta tekemällä jokaisesta näytteestä kaksi eri määrittystä. Tämän menetelmän toistotarkkuus tarkistettiin tekemällä kolminkertaiset analyysit referenssibasalttikiviäytteestä JB-1. Toteamisrajat laskettiin kaikista yleisimpien harvinaisten maametallien kohdalla kymmenestä nollareferenssinäyteliuoksen toistomäärittäyksistä ja harvinaisempien harvinaisten maametallien kohdalla (Eu, Tb, Ho, Tm ja Lu) kymmenestä näyteliuoksen toistomäärittäyksistä.<sup>24</sup> Suurin suhteellinen keskihajonta saatiin terbiumille, jonka konsentraatio oli JB-1-näytteessä vain 3 kertaa toteamisrajan suuruinen. Lisäksi menetelmän ”oikean” tuloksen ja saadun tuloksen (keskiarvon) välinen ero tarkistettiin analysoimalla useita kansainvälisiä standardireferenssimateriaaleja ja vertaamalla näitä analyysituloksia ioninvaihtokromatografialla saatuihin tuloksiin. Weiss *et al.* mukaan

liotinuuttoerotuksen tulokset olivat usein suurempia kuin ioninvaihtoerotuksella saadut tulokset. Suurempiin arvoihin arveltiin olevan syynä joko harvinaisten maametallien häviöt ioninvaihtokromatografiamenetelmän aikana tai Weiss *et al.* tutkimusmenetelmässä käytetyn  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -epäpuhtaudet.<sup>24</sup>



## 4. HARVINAISTEN MAAMETALLIEN ANALYYSITEKNIIKAT

### 4.1. ICP-OES

#### 4.1.1. Yleistä

Harvinaisten maametallien analyysiin on kehitetty monia erilaisia menetelmiä (esimerkiksi ID-MS, INAA, ICP-MS, ICP-OES), joista kaikkia pystytään käyttämään harvinaisten maametallien hyvinkin pienten pitoisuuksien määrittäisiin. ICP-OES-menetelmän laitteisto on kuitenkin yksi halvimmista ja sen vuoksi ICP-OES-analyysijä onkin mahdollista suorittaa useissa eri laboratorioissa. Lisäksi ICP-OES-laitteistot ovat melko yksinkertaisia. Tämän takia ylhäällä listatuista tekniikoista ICP-OES on eniten käytössä.<sup>10</sup>

ICP-OES eli induktiiviplasma optisessa emissiospektrometriassa induktiivisesti kytketty plasma virittää näyteliuoksen atomeja ja ioneja, jolloin ne emittoivat alkuaineille tyypillistä emissiosäteilyä, joka sitten mitataan ja analysoidaan optisella spektrometrillä.<sup>8</sup> Se on laajalti käytössä ja sitä käytetään muun muassa määriteltäessä refraktorialkuaineita (kuten titaania, zirkoniumia, toriumia, yttriumia, skandiumia, tantaalia ja niobiumia) erilaisista kivinäytteistä. Menetelmässä analysoitava näyte on yleensä liuoksena. Määritettäessä harvinaisia maametalleja kivinäytteistä on liuosnäytteen ideaalilavuudeksi esitetty noin 25 ml. ICP-OES-menetelmällä analysoitavat harvinaisten maametallien pitoisuudet voivat olla tutkitusta näytteestä ja käytetystä näytteenkäsittelytavasta riippuen ilmoitettuna esimerkiksi joko mikrogrammoja,  $\mu\text{g/l}$ ,  $\mu\text{g/g}$  tai ppm.<sup>6,8,10,24</sup>

#### 4.1.2. ICP-OES-menetelmän edut ja haitat

ICP-OES-menetelmän etuja ovat vähäiset kemialliset häiriöt, laajahko lineaarinen alue, monenlaisten alkuaineiden ja näytetyyppien analysointiin soveltuminen, simultaanisuus, nopeus, käytetyn plasman korkea virityslämpötila ja täten monen eri alkuaineiden atomien ionisoinnin ja virityksen onnistuminen, matalat toteamisrajat sekä helppokäyttöisyys.<sup>6,8,9</sup> Menetelmän haittoja ovat muun muassa, että sen laitteistot ovat melko kalliita ja että menetelmää voi olla hyvinkin hankala kehittää. Haittoja ovat myös, että menetelmän käyttökelpoisuus heikkenee helposti monimutkaisen spektrin ja suurien matriisihäiriöiden vuoksi. Erityisesti sekä pienten että suurten matriisialkuaineiden pitoisuuksien aiheuttamat spektraaliset ja taustahäiriöt ovat yleisiä ICP-OES-tekniikassa, varsinkin, jos analysoitavien aineiden konsentraatiot ovat hyvin pieniä.<sup>6,8,10</sup>

#### 4.1.3. ICP-OES-menetelmän häiriöt

ICP-OES-menetelmässä voi esiintyä fysikaalisia häiriöitä, kun analysoitavaa näytettä syötetään analysointilaitteistoon. Useimmin esiintyvät häiriöt ovat kuitenkin spektraalisia häiriöitä, joita ilmentävät yleensä emissioviivojen runsas määrä ja näistä aiheutuvat päällekkäisyydet. Myös laitteistossa käytettävästä plasmasta sekä näytteen matriisista syntyy usein spektriä häiritsevää taustaemissiota, joka saattaa esimerkiksi peittää analysoitavien alkuaineiden spektriviivoja.<sup>8</sup>

#### 4.1.4. Häiriöiden poisto

ICP-OES-menetelmän spektraaliset häiriöt ovat niin suuria, että erityisesti kivinäytteiden matriisin poisto on ensiarvoisen tärkeää spektraalisten häiriöiden minimoimiseksi<sup>10</sup>. Näitä häiriöitä voidaan poistaa myös käyttämällä esimerkiksi taustankorjausta tai vaihtoehtoista spektriviivaa<sup>8,30</sup>. Geologisen näytteen matriisin aiheuttamia häiriöitä voidaan poistaa esimerkiksi poistamalla matriisialkuaineita ioninvaihtomenetelmällä<sup>3,6,9</sup>. Myös laskennallisia menetelmiä voidaan käyttää<sup>8,31-33</sup>. Laitteiston kalibrointi ja analysoitavien alkuaineiden tarkempi erottaminen spektrometrin erotuskykyä parantamalla yleensä myöskin vähentävät spektraalisia häiriöitä.

#### 4.1.5. Esimerkki ICP-OES-menetelmän käytöstä

ICP-OES-menetelmä on siis mahdollista yhdistää esimerkiksi ioninvaihtokromatografiaan<sup>3,6</sup>. Siinä kivinäytteistä valmistettujen liuosten sisältämät matriisialkuaineet poistetaan ioninvaihtokolonnin avulla vaiheittain niin, että ensin eluoidaan matriisialkuaineet ja sitten eluoidaan ioninvaihtohartsin adsorboituneet harvinaiset maametallit. Asiaa on käsitelty tarkemmin kappaleessa ”*Ionikromatografia*”. Tämän jälkeen ICP-OES-analyysi on mahdollista suorittaa käyttämällä alkuaineille ominaisia emissioviivoja sekä korjaamalla matriisialkuaineista ja plasmasta aiheutuvaa taustaemissiota käyttämällä esimerkiksi yhden pisteen taustankorjausta<sup>6</sup>.

##### 4.1.5.1. Kationinvaihto + ICP-OES

Kationinvaihdon ja ICP-OES-menetelmän yhdistämisessä on useita etuja. Nämä kaksi menetelmää yhdistettynä ovat hyödyllisiä harvinaisten maametallien hivenainetasoisten määrien erotukseen, esikonsentroiintiin ja analysointiin sellaisista matriiseista, joissa on paljon zirkoniumia, titaania, niobiumia sekä tantaalia. Näiden menetelmien tarkkuus on lisäksi erittäin hyvä (virhe  $\pm 5$  %) suurimmalle osalle harvinaisista maametalleista. Menetelmällä saatujen tulosten RSD on myös melko alhainen, noin 2-7 %, riippuen

kuitenkin harvinaisten maametallien konsentraatioista. Tätä menetelmää käytettäessä saadaan myös kaikille harvinaisille maametalleille hyvät saannot, varsinkin, jos alkuaineiden liuottamiseen käytetään oksaalihappoa. Yhdistetty menetelmä on lisäksi yksinkertainen ja nopea. Erotusmenetelmänä kationinvaihtokromatografia poistaa suurimman osan matriisialkuaineista sekä pienentää niiden konsentraatiota häiriöitä aiheuttavia konsentraatioita alhaisemmiksi.<sup>6</sup>

## 4.2. ICP-MS

### 4.2.1. Yleistä

ICP-MS eli induktiiviplasma-massaspektrometria on monissa laboratorioissa käytössä oleva luotettava ja tarkka harvinaisten maametallien analyysitekniikka. Tekniikan toimintaperiaate perustuu siihen, että ensin ionisoidaan näyteliuoksen atomit käyttämällä apuna induktiivisesti kytkettyä plasmaa, minkä jälkeen syntyneet ionit erotellaan massaspektrometrillä ja kutakin massa-varaussuhteen-arvoa vastaava intensiteetti mitataan detektorilla (useimmiten elektronimonistin). Saatu massaspektri kuvaa intensiteetin (pulsseja per yksi sekunti) massa-varaussuhteen funktiona. ICP-MS-menetelmän toteamisrajat harvinaisille maametalleille ovat luokkaa  $\mu\text{g/g}$  tai  $\text{ng/g}$ .<sup>7,19,20</sup>

### 4.2.2. ICP-MS-menetelmän edut ja haitat

ICP-MS-menetelmän avulla pystytään määrittämään monia alkuaineita yhtä aikaa sekä mitata monenlaisia näytteitä, vaikka määritettävien aineiden pitoisuudet olisivatkin pieniä. ICP-MS-tekniikalla on myös alhaiset toteamisrajat. Tällä tekniikalla on myös mahdollista saada yksinkertaisempi spektri kuin ICP-OES-tekniikalla. Tämän ansiosta geologisista näytteistä ei ole välttämättä pakko poistaa näytteen matriisia, toisin kuin ICP-OES-menetelmässä. Menetelmän haittoja ovat esimerkiksi käytettävien laitteistojen korkea hinta sekä menetelmän kehittämisen vaativuus.<sup>9,19,20,34-36</sup>

### 4.2.3. ICP-MS-menetelmän häiriöt

ICP-MS-menetelmän häiriöt esiintyvät yleensä spektrissä. ICP-MS-menetelmässä voi esiintyä isobaaria häiriöitä eli kahden eri alkuaineen eri isotoopeilla on sama massa, mikä häiritsee mitattavan alkuaineen määrittystä.<sup>19,20</sup> Spektraalisia häiriöitä aiheuttavat myös molekyyli-ionit eli plasmassa muodostuvalla molekyyllillä on sama massa-varaussuhde kuin mitattavalla alkuaineella, mikä jälleen häiritsee mitattavan alkuaineen määrittystä. REE-määrittämissä häiritseviä molekyyli-ioneja ovat esimerkiksi kevyiden harvinaisten maametallien ja bariumin muodostamat oksidit ja hydroksidit. Spektraalisia häiriöitä

aiheuttavat lisäksi kahdesti varautuneet ionit eli kahdesti varautuneen ionin massa-  
varaussuhde on sama kuin mitattavalla alkuaineella, mikä edelleen häiritsee mitattavan  
alkuaineen määritystä. Lisäksi tässä menetelmässä voi myös esiintyä matriisihäiriöitä,  
mutta matriisin poisto ei kuitenkaan ole aina välttämätöntä.<sup>9,19,20,34-37</sup>

ICP-MS-menetelmään aiheutuu häiriöitä myös näytteensyötön aikana. Vaikka sumutin  
muuttaakin liuosnäytteen aerosoliksi, saattaa plasmaan menevä aerosoli sisältää todella  
paljon käytettyä liuotinta, yleisimmin vettä. Suuri liuotinmäärä lisää plasman  
liuotinkuormaa. Kun liuotinkuorma kasvaa, plasma ei välttämättä ”kykene” ionisoimaan  
näytettä tarpeeksi tehokkaasti tai ainakin plasman ionisointikyky muuttuu. Suuri  
liuotinmäärä lisää liuotinperäisten molekyylien lukumäärää, jolloin tämä myös osaltaan  
lisää spektraalisia häiriöitä.<sup>19,20</sup>

#### 4.2.4. Häiriöiden poisto

ICP-MS-menetelmässä häiriöiden poistoon voidaan käyttää laskennallisia  
menetelmiä<sup>19,20,31-33</sup>, kalibrointia, häiritsevien alkuaineiden erottamista, mittausta  
vaihtoehtoisella isotoopilla<sup>8,9,19,20,30</sup> tai kehittyneitä kemometrisiä menetelmiä. Häiritsevien  
molekyyli-ionien muodostumista sekä liuosmuotoisen näytteen näytteensyötössä syntyvää  
liuotinkuormaa on mahdollista vähentää käyttämällä termостоitua sumutuskammiota.  
Molekyyli-ionien aiheuttamia häiriöitä on myös mahdollista vähentää laiteparametrien  
optimoinnilla sekä erilaisilla desolvaatiota hyödyntävillä menetelmillä.<sup>9,19,20</sup>

#### 4.2.5. Esimerkki ICP-MS-menetelmän käytöstä

ICP-MS-menetelmään voidaan yhdistää aikaisemmin esitetty emäsfuusio ( $\text{NaOH-Na}_2\text{O}_2$ )  
sekä esikonsentroitimenetelmänä harvinaisten maametallien hydroksidien  
kerasaostaminen<sup>7</sup>. Näiden näytteenkäsittelytapojen jälkeen liuosmuotoinen näyte voidaan  
mitata esimerkiksi sektorikenttä-induktiiviplasma-massaspektrometrillä (SF-ICP-MS).  
Tällaista geologisten näytteiden käsittelytapaa voidaan käyttää monenlaisten kivi-  
näytteiden analysointiin ja useiden hivenainemääraisten alkuaineiden määritykseen. Esimerkiksi  
basaltti-, ultramafisia, sedimentti-, maaperä- ja graniittikivinäytteitä on mahdollista  
käsitellä ja analysoida edellä mainittuja tekniikoita käyttämällä. Tekniikoita yhdistämällä  
on myös mahdollista määrittää muitakin alkuaineita kuin harvinaisia maametal-  
leja ja tämä määrittäminen voidaan suorittaa jopa harvinaisten maametallien  
määrityksen kanssa yhtäaikaaisesti.<sup>7</sup>

Näytteen fuusioinnin ja ICP-MS-menetelmän yhdistämisessä on omat haasteensa.  
Epäpuhtaat reagenssit ja käytetyt metalliupokkaat voivat herkästi aiheuttaa näyteliuokseen

kontaminaatiota. Fuusioinnin käyttäminen saattaa lisätä liuennun kiinteän aineksen määrää liuoksessa. Tämä aiheuttaa sen, että näyteliuosta on fuusioinnin jälkeen laimennettava ja määritettävät alkuaineet on erotettava eri näyteliuoksista useampaan kertaan. Fuusiointi voi myös herkästi aiheuttaa alkuainehäviöitä. Alkuainehäviöitä voidaan kuitenkin vähentää ja määrittystarkkuutta parantaa esimerkiksi lisäämällä pieni määrä tuliumia näyteliuokseen ennen fuusiointia emäksisen fuusiointireagenssin kanssa.<sup>7,38</sup>

Emäsfuusion ja ICP-MS-tekniikan yhdistävän menetelmän tarkkuus paranee sokeita näytteitä käyttämällä sekä käsittelemällä nämä sokeat näytteet samalla tavoin kuin analysoitavat näytteet. Tarkkuutta pystytään lisäksi parantamaan mittaamalla sokeita näytteitä, referenssinäytteitä ja analysoitavia näytteitä tietyillä sekvensseillä. ”Raakoja” analyysituloksia on myös mahdollista korjata näytesekvensseistä, menetelmää koskevasta sokeasta näytteestä ja häiriöanalyyseistä saaduilla tuloksilla. Tämä myös parantaa menetelmän tarkkuutta.<sup>7</sup>

Emäsfuusion ja ICP-MS-tekniikan yhdistävässä menetelmässä yleisiä spektraalisia häiriöitä aiheuttavia molekyyli-ioneja olivat bariumoksidi, ceriumhydroksidi ja praseodyymioksidi. Bariumoksidi häiritsi erityisesti europiumin <sup>151</sup>Eu-isotoopin määrittämistä. Ceriumhydroksidi ja praseodyymioksidi häiritsivät merkittävästi gadoliniumin <sup>157</sup>Gd-isotoopin määrittystä. Muiden harvinaisten maametallien oksidien ja hydroksidien aiheuttamat spektraaliset häiriöt olivat merkityksettömiä.<sup>7</sup>

Emäsfuusion ja ICP-MS-tekniikan yhdistävän menetelmän RSD harvinaisille maametalkeille oli alle 5 %. Tästä löytyi kuitenkin poikkeuksiakin. Menetelmällä saadut toteamisrajat olivat ng/g -luokkaa ja ne määritettiin kertomalla saatujen tulosten keskihajonta kolmella. Yhdistelmämenetelmällä oli mahdollista saada luotettavia tuloksia, sillä ne vastasivat kirjallisuudesta löytyviä samantyyppisistä tutkimuksista saatuja tutkimustuloksia. Saatua analyysituloksia on myös mahdollista normalisoida vertaamalla tuloksia niin sanottujen kondriittikivien analyyseistä saatuihin tuloksiin.<sup>7</sup>

### **4.3. XRF**

#### **4.3.1. Yleistä**

Röntgenfluoresenssispektrometriassa (XRF) röntgensäteily irrottaa analysoitavan alkuaineen atomin sisäkuorelta elektronin, jolloin sisäkuorelle jää aukko. Tämä aukko täyttyy ulomman kuoren elektronilla, mutta tällöin tälle uloimmalle kuorelle syntyy uusi aukko. Aukkojen täyttyminen ja syntyminen jatkuvat niin kauan, kunnes atomi on välivaiheiden kautta päässyt takaisin perustilaansa. Perustilaansa päästyään atomi on

lähettänyt atomin alkuaineella tyypillistä röntgensäteilyä. Näin eri alkuaineet ja eri ”kuorien” säteily voidaan tunnistaa, erottaa ja analysoida XRF-tekniikoissa.<sup>8</sup> XRF-menetelmät sopivat erityisesti kevyiden harvinaisten maametallien määrittäisiin ja kaikkien harvinaisten maametallien toteamisrajat ovat näillä menetelmillä ppm-luokkaa. XRF-menetelmän sovelluksia ovat muun muassa SXRF (synkrotroniröntgenfluoresenssispektrometria) ja PXRF (engl. *portable X-ray fluorescence spectrometry*).<sup>1,5</sup>

XRF-menetelmällä saatujen tulosten oikeellisuutta voidaan testata vertaamalla saatuja tuloksia esimerkiksi EPMA- (engl. *electron probe microanalysis*) tai INAA-menetelmillä saatuihin tuloksiin. XRF-menetelmää on mahdollista testata myös esimerkiksi analysoimalla synteettisiä näytteitä ja vertaamalla sitten näistä analyyseistä saatuja tuloksia eri tahojen tarjoamiin kirjallisuusarvoihin. Tällaisia tahoja ovat esimerkiksi ”the National Institute of Standards and Technology”. Röntgenfluoresenssispektrometrian etuja ovat menetelmän nopeus sekä menetelmän riittävä herkkyys ja tarkkuus.<sup>1,5</sup>

#### 4.3.2. XRF-menetelmien edut, häiriöt ja haitat

XRF-menetelmien etuja ovat laajahko lineaarinen mittausalue, melkein kaikkien alkuaineiden määrittämisen onnistuminen (kevyimmät beryllium ja boori), mahdollisuus analysoida sekä kiinteitä että liuosmuotoisia näytteitä, nopeus, vähäiset spektraaliset peittämät sekä hyvä tarkkuus. XRF-menetelmät eivät myöskään vahingoita käytettyjä näytteitä, vaan ne voidaan jopa säilyttää ja mitata myöhemmin uudelleen. Näistä menetelmistä saadut tulokset ovat usein hyvinkin verrannollisia muilla menetelmillä saatuihin tuloksiin.<sup>1,5,8</sup>

XRF-menetelmissä esiintyy kuitenkin myös häiriöitä ja haittoja. XRF-menetelmillä on hankalaa mitata ja määrittää niitä alkuaineita, joiden järjestysluku on alle 23. Kevyiden alkuaineiden määrittämisestä aiheutuvia häiriöitä ovat muun muassa vääränlainen ja ei-toivottu röntgensäteilyn absorptio sekä Auger-ilmiö. Muita XRF-menetelmän häiriöitä ovat röntgensäteilyn ja elektronien haitallinen sironta sekä erityisesti voimakkaat matriisihäiriöt. Matriisihäiriöt tulevat esille erityisesti silloin, kun analysoidaan kiinteää näytettä. Menetelmän haittana voidaan pitää tarvittavien laitteistojen korkeaa hintaa.<sup>8</sup>

#### 4.3.3. Esimerkkejä XRF-menetelmän käytöstä

Esimerkiksi SXRF-menetelmää voidaan käyttää harvinaisten maametallien analysointiin sellaisista harvinaisten maametallien mineraaleista sekä sellaisista kivimineraaleista, joissa

harvinaisten maametallien pitoisuudet ovat alhaisia, jopa hivenaineluokkaa. Chen *et al.* tutkimuksessa harvinaisten maametallien analysointiin käytettiin harvinaisten maametallien K-kuorien elektronien viritystä, sillä harvinaisten maametallien L-kuorien elektronien viritys tuottaa liikaa spektriipiikkejä. Lisäksi tiettyjen matriisialkuaineiden K-kuorien elektronien viritys (mm. rauta, kupari, sinkki) häiritsevät ja hankaloittavat harvinaisten maametallien L-kuorien elektronien virityksestä aiheutuvan säteilyn analysointia. Tutkittavat näytteet olivat Kiinan Bayan Obo malmiesiintymästä ja analysoitavat kivimineraalit olivat apatiittia ja monatsiittia. SXRF-menetelmällä analysoitujen näytteiden tulokset vastasivat hyvin EPMA- ja INAA-menetelmillä saatuja tuloksia.<sup>1</sup>

Harvinaisten maametallien konsentraatiot laskettiin vertaamalla saatuja tuloksia standardimateriaalin La-konsentraatioon (näytteiden sisältämä lantaani) tai vertaamalla jokaisen harvinaisen maametallin (muut harvinaiset maametallit kuin lantaani)  $K_{\alpha_1}$ -viivan intensiteettiä standardimateriaalin lantaanin mukaan muodostettuun alkuaineiden tehokkuuskäyrään käyttäen apuna tietokoneohjelmaa. Konsentraatiolaskujen tuloksiin vaikuttivat synkrotronisäteilyn energiajakauma, käytetty tantaalisuodatin, erilaiset alkuaineiden fluoresenssituotot sekä itseabsorptio. SXRF-menetelmän harvinaisten maametallien toteamisrajojen minimi vaihtelivat lantaanin 6 ppm aina lutetiumin 26 ppm konsentraatioihin. Saaduissa tuloksissa oli kuitenkin epävarmuuksia.<sup>1</sup>

Apatiittimineraalia tutkittaessa huomattiin, että niin sanotun ”mineralisoitumisen aste” vaikuttaa saatujen harvinaisten maametallien konsentraatioiden suuruuksiin. Saadut harvinaisten maametallien tulokset olivat nimittäin 2-7 kertaa suurempia, kun tutkittu näyte oli mineralisoitunut kokonaan verrattuna mineralisoitumattomaan näytteeseen. Suuremmista konsentraatioista ei voitu kuitenkaan olla varmoja erbiumin, tuliumin ja ytterbiumin kohdalla, sillä niiden tuloksiin saattoi liittyä jopa noin 50 % epävarmuus johtuen siitä, että näiden alkuaineiden pienet spektriipiikit hukkuivat suureen taustaan. Monatsiittimineraalin kohdalla kahden eri mineralisoituneen näytteen SXRF-menetelmällä saadut tulokset vastasivat toisiaan, mutta myös EPMA- ja INAA-menetelmillä saatuja tuloksia.<sup>1</sup>

Juras *et al.* tutkivat yli 150 näytettä alkaen ”ultramafisista kivistä” päättyen ryoliitteihin. Tutkimuksessa käytettiin pulveriröntgenfluoresenssispektrometriaa kevyiden harvinaisten maametallien määrittämiseen. Juras *et al.* mukaan harvinaisten maametallien määrittämiseen oli ennen vuotta 1987 käytetty yleensä neutroniaktivaatiota tai massaspektrometriaa. Näiden menetelmien käytön ongelmina olivat kuitenkin harvinaiset laitteistot ja kalliit kaupallisesti

suoritetut analyysit. Erilaisia kiviäytteitä oli kuitenkin mahdollista analysoida käyttäen esimerkiksi atomiabsorptiota ja röntgenfluoresenssispektrometriaa. Näiden menetelmien laitteistot olivat yleisiä, melko halpoja ja helposti saatavilla.<sup>5</sup>

Jo vuonna 1987 olemassa olevilla pulveri-XRF-tekniikoilla oli mahdollista analysoida monenlaisia geologisia näytteitä ja saada näistä analyyseistä hyväksyttäviä tuloksia ainakin kevyille harvinaisille maametalleille. Muiden kuin kevyiden harvinaisten maametallien analysointi oli näillä XRF-menetelmillä kuitenkin hankalaa, sillä analyyseissä ei pystytty määrittämään riittävän alhaisia pitoisuuksia. Onneksi määrittämisvaikeutta oli kuitenkin mahdollista parantaa esimerkiksi erilaisilla esikonsentroitimenetelmillä ja näin saatiin XRF-menetelmillä kohtuullisia tuloksia muillekin harvinaisille maametalleille.<sup>5</sup>

XRF-menetelmään valmistetuista pelleteistä Juras *et al.* analysoivat lantaani-, cerium- ja neodyymi-pitoisuudet. Tutkimuksesta saadut tulokset vastasivat hyvin kirjallisuusarvoja, kondriittikiviäytteiden tuloksia ja neutroniaktivaatiolla saatuja tuloksia. Saatuja tuloksia voidaan myös normalisoida verrattuna kondriittikiviäytteisiin, kuten ICP-MS-menetelmän kohdalla.<sup>5</sup>

#### **4.4. Erotus- ja analyysimenetelmien tärkeimmät ominaisuudet REE-analytiikan kannalta**

REE-analytiikan kannalta tärkeitä ominaisuuksia ovat ensinnäkin tarkkuus, nopeus sekä laitteistojen, analyysimenetelmien ja näytteiden käsittelytapojen luotettavuus.<sup>8,13</sup> Erityisen tärkeä ominaisuus on hyvin matalien pitoisuuksien määrittämisen onnistuminen, sillä harvinaisten maametallien pitoisuudet erilaisissa kiviäytteissä ovat joskus hyvinkin matalia.<sup>1,3,5,7</sup> Kivimineraalien sisältämien matriisialkuaineiden poisto saattaa olla ongelmallista, mutta erityisesti ICP-OES-tekniikassa matriisialkuaineiden poisto on välttämätöntä.<sup>6,8,10</sup>



## 5. YHTEENVETO

Kiinan kiristäessä harvinaisten maametallien vientiään sekä harvinaisten maametallien käytön lisääntyessä kysyntä entistä tehokkaammille harvinaisten maametallien erotus- ja analyysitekniikoille on kasvanut. Harvinaisten maametallien käyttöönottoa ja louhintaa muualla kuin Kiinassa rajoittavat kuitenkin esiintymien pienet mineraalivarannot, esiintymien hyvin epätasainen paikkakohtainen jakautuminen sekä kivinäytteiden mahdollinen radioaktiivisuus.

Harvinaisiin maametalleihin kuuluvat skandium, yttrium ja kaikki lantanoidit. Ne sopivat käytettäväksi moneen eri asiaan, kuten keramiikkaan, magneetteihin, katalyytteihin, lääkkeisiin ja kehittyneeseen elektroniikkaan. Selvittämällä eri-ikäisten ja erilaisten kivilajien REE-koostumukset, voidaan saada tietoa maailman evoluutiosta, kivilajien kehityksestä sekä geologisista prosesseista. Harvinaisia maametalleja sisältäviä kivimineraaleja ovat muun muassa bastnäsiitti, monatsiitti, lopariitti, ksenotiimi, fergusoniitti, ankyliitti ja allaniitti.

Erilaiset geologiset näytteet käsitellään yleensä joko happohajotuksella, happo- tai emäsfuusiolla tai näiden menetelmien yhdistelmällä. Harvinaisten maametallien erotus- ja esikonsentroitimenetelminä käytetään muun muassa kromatografisia menetelmiä (ioninvaihto, HPLC, käänteisfaasi-HPLC) sekä neste-nesteuuttoa. Erotustekniikoita käytetään, jotta harvinaiset maametallit saadaan tarkemmin erilleen kivimatriisin alkuaineista ja näin harvinaisten maametallien määrittäminen on luotettavampaa.

Harvinaisten maametallien analyysitekniikoita ovat esimerkiksi induktiiviplasma optinen emissiospektrometria (ICP-OES), induktiiviplasma-massaspektrometria (ICP-MS) ja röntgenfluoresenssispektrometria (XRF). Sekä ICP-OES- että ICP-MS-menetelmissä käytetään hyväksi argonplasmaa. ICP-OES-menetelmässä harvinaisten maametallien atomit ja ionit viritetään argonplasmaan avulla, kun taas ICP-MS-menetelmässä argonplasmaa käytetään ionisoimaan harvinaisten maametallien atomit. ICP-OES-menetelmässä analysoidaan harvinaisten maametallien viritystilojen purkautumisesta aiheutuvia emissioaallonpituuksia ja näiden intensiteettejä. ICP-MS-menetelmässä taas analysoidaan massa-varaussuhteen mukaan erotettujen ionien määriä (intensiteetti vs. massa-varaussuhde). XRF-menetelmässä taas analysoidaan röntgensäteilyllä viritettyjen atomien viritystilojen purkautumisesta aiheutuvaa säteilyä (eri ”kuorien” säteilyt).

Geologisten näytteiden käsittelyssä on omat haasteensa, sillä ne sisältävät harvinaisia maametalleja yleensä hyvin alhaisina pitoisuuksina, niissä on paljon matriisialkuaineita eikä kiinteä kivinäyte välttämättä edes hajoa ensimmäisellä käsittelykerralla. Lisäksi

näytteenkäsittelyn aikana voi esiintyä alkuainehäviöitä tai näiden näytteenkäsittelytapojen takia näyteliuokseen saattaa joutua epäpuhtauksia. Vaikka monia happohajotus- ja fuusiointitekniikoita onkin jo kehitetty, eivät ne ole vielä riittävän tehokkaita geologisten kiviläytteen täydelliseen hajottamiseen. Sen takia on toivottavaa, että tulevaisuudessa kehitettäisiin entistä tehokkaampia näytteenkäsittelytapoja entistä tarkempien analyysien onnistumiseksi sekä pienempien näytemäärien ja toteamisrajojen mahdollistamiseksi.

Erityisesti ioninvaihtokromatografia on tehokas ja yksi käyttökelpoisimmista erotusmenetelmistä käsiteltäessä geologisista näytteistä tehtyjä liuoksia. Se on tarpeeksi yksinkertainen ja tarkka menetelmä erottamaan harvinaisia maametalleja. Tämä menetelmä ei myöskään vaadi kovin suuria laitteistoja. Näiden syiden takia sitä voitaisiin käyttää myös monissa eri laboratorioissa.

Erityisen mielenkiintoista olisi nähdä kehittyvätkö erotus- ja analyysimenetelmät niin paljon, että lähitulevaisuudessa olisi mahdollista ja kannattavaa lähteä erottamaan ja analysoimaan harvinaisia maametalleja muualla kuin Kiinassa.

## 6. VIITTEET

1. Chen, J. R., Chao, E. C. T., Back, J. M., Minkin, J. A., Rivers, M. L., Sutton, S. R., Cygan, G. L., Grossman, J. N., Reed, M. J., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B75*, **1993**, *1*, 576-581.
2. Gupta, C. K., Krishnamurthy, N., *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, 1, CRC Press, Boca Raton, Florida, **2005**, 3-515.
3. Tsakanika, L. V., Ochsenkühn-Petropoulou, M. Th., Mendrinou, L. N., *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, *379*, 796–802.
4. Sarapää, O., Lauri, L. S., Ahtola, T., Al-Ani, T., Grönholm, S., *Geological survey of finland, REE, Report of Investigation 219*, **2015**, *1*, 1-56.
5. Juras, S. J., Hickson, C. J., Horsky, S. J., Godwin, C. L., Mathews W.H., *Chem. Geo.*, **1987**, *64*, 143-148.
6. Premadas, A., *Atomic Spectroscopy*, **2003**, *24*, 149-158.
7. Bayon, G., Barrat, J., Etoubleau, J., Benoit, M., Bollinger, C., Révillon, S., *Intern. Associat. of Geoanal.*, **2008**, *33*, 51-62.
8. Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., *Principles of Instrumental Analysis*, 6, Thomson Brooks/Cole, **2007**, 1-1039.
9. Ardini, F., Soggia, F., Rugi, F., Udisti, R., Grotti, M., *Anal. Chim. Acta*, **2010**, *678*, 18-25.
10. Srivastava, P. K., Premadas, A., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, *14*, 1087-1091.
11. Housecroft, C. E., Sharpe, A. G., *Inorganic Chemistry*, 3, Prentice Hall, Harlow, Englanti, **2008**, 1-871.
12. Connelly, N. G., Damhus, T., Hartshorn, R. M., Hutton, A. T., *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations*, 1, RSC Publishing, Lontoo, **2005**, 51-52.
13. Fisher, A., Kara, D., *Anal. Chim. Acta*, **2016**, *935*, 1-29.
14. Long, K. R., Van Gosen, B. S., Foley, N. K., Cordier, D., *The principal rare earth elements deposits of the United States - A summary of domestic deposits and a global perspective: U.S. Geological Survey, Scientific Investigations Report 2010–5220*, **2010**, *1*, 1-95.
15. Roskill Information Services Ltd. London, *The Economics of Rare Earths and Yttrium*, 13, Lontoo, Iso-Britannia, **2007**, 1-275.
16. Saltikoff, B., *Tutkimusraportti N:o 11, Mineraalisanasto*, **1976**, *1*, 10-59.
17. Haapala, I. et al., *Kallioperägeologista sanastoa*, 1, Suomi, **2017**, 358.
18. Duan, D., Hangting, C., Xianjin, Z., *J. Anal. At. Spect.*, **2002**, *17*, 410-413.
19. Barshick, C. M., Duckworth, D. C., Smith, D. H., *Inorganic Mass Spectrometry*, 23, Marcel Dekker, Inc., New York, **2000**, 1-528.
20. Thomas, R., *Practical guide to ICP-MS*, 1, Marcel Dekker, Inc., New York, **2004**, 1-303.
21. Kumar, S. A., Pandey, S. P., Kumar, S. D., *J Radioanal. Nucl. Chem.*, **2012**, *294*, 419-424.
22. Iwasaki K., Haraguchi H., *Anal. Chim. Acta*, **1988**, *208*, 163-172.
23. Gupta, C. K., *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa, **2003**, 509-524.
24. Weiss, D., Paukert, T., Rubeska, I., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1990**, *5*, 371-375.
25. Janousek, I., *Chem. Listy*, **1982**, *76*, 975.
26. Janousek, I., *Chem. Listy*, **1984**, *78*, 1320.
27. De, A. K., Khopkar, S. M., Chalmers, R. A., *Solvent Extraction of Metals*, 1, Van Nostrand Reinhold, London, **1970**, 1-259.

28. Suvorovskaya, N. A., Kuznetsova, J. S., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tsvet. Metall.*, **1969**, *1*, 90.
29. Rydberg, J., Musikas, C., Choppin, G. R., *Principles and Practices of Solvent Extraction*, 2, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, **1992**, 398.
30. Walsh, J. N., Buckley, F., Barker, J., *Chem. Geol.*, **1981**, *33*, 141–153.
31. Raut, N. M., Huang, L. S., Lin, K. C., Aggarwal, S. K., *Anal. Chim. Acta*, **2005**, *530*, 91–103.
32. Vaughan, M. A., Horlick, G., *Appl. Spectrosc.*, **1990**, *44*, 587–593.
33. Riondato, J., Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R., Fresenius, *J. Anal. Chem.*, **2001**, *370*, 44–552.
34. Jarvis, K. E., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1989**, *4*, 563–570.
35. Lichte, F. E., Meier, A. L., Crock, J. G., *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 1150–1157.
36. Date, A. R., Hutchison, D., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1987**, *2*, 269–276.
37. Dulski, P., Fresenius, *J. Anal. Chem.*, **1994**, *350*, 194–203.
38. Barrat J. A., Keller F., Amossé J., Taylor R. N., Nesbitt R. W., Hirata T., *Geostand. Newsl.*, **1996**, *20*, 133-139.