



Harvinaiset maametallit, sekä niiden määrittys- ja erotusmenetelmät

Antti Karppinen
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2021

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO.....	3
2. ANALYYSITEKNIIKAT HARVINAISTEN MAAMETALLIEN TUNNISTAMISEKSI.....	5
2.1 ICP eli induktiivisesti kytketty plasma.....	5
2.2 MS eli massaspektrometri.....	7
2.2.1 Yleistä.....	7
2.2.2 MS-väliosä.....	9
2.2.3 Ionioptiikka.....	10
2.2.4 Massa-analysaattori.....	10
2.2.5 Detektori.....	11
2.2.6 ICP-MS yhteenveto.....	12
2.3 ICP-OES.....	13
3. HARVINAISTEN MAAMETALLIEN EROTUSMENETELMÄT	15
3.1 Yleistä.....	15
3.2 Fysikaaliset erotusmenetelmät.....	15
3.3 Kemiaaliset erotusmenetelmät.....	17
4. POHDINTA JA YHTEENVETO.....	22
5. VIITTEET.....	23

1. JOHDANTO

Harvinaisia maametalleja luonnossa esiintyvät metallit, jotka ovat jaksollisessa järjestelmässä järjestysluvultaan 21, 39 ja 57-71. Nimitys harvinainen maametalli on jo hieman vanhanaikainen nimitys, koska niitä löytyykin varsin hyvin maaperästä, mutta erottaminen ja tunnistaminen oli varsinkin ennen hankalaa. Nimitykset "REE, HREE ja LREE" tulevat englannin kielen sanoista "light ja heavy rare earth elements". Harvinaisia maametalleja on siis yhteensä 17 kappaletta (Taulukko 1). REE-pitoisia eli harvinaisia maametalleja sisältäviä mineraaleja täytyy ensin analysoida esimerkiksi ICP-OES tai ICP-MS-menetelmillä. Kun harvinainen maametalli on tunnistettu näytteessä, täytyy käyttää erotusmenetelmiä, kuten fysikaalisia ja kemiallisia erotusmenetelmiä harvinaisten maametallien talteenottoa varten.

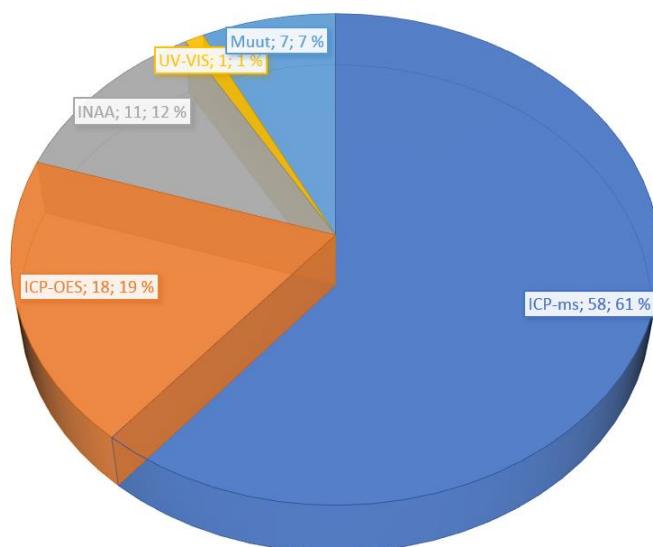
Taulukko 1. Harvinaisten maametallien kemialliset merkit, järjestysluvut, atomin ja kolmenarvoisen kationin elektronikonfiguraatiot¹:

Alkuaine	Kemiallinen merkki	Järjestysluku	Atomin perustilan elektroni-konfiguraatio	RE ³ perustilan elektroni-konfiguraatio
Skandium	Sc	21	[Ar]4s ² 3d ¹	[Ar]
Yttrium	Y	39	[Kr]5s ² 4d ¹	[Kr]
Lantaani	La	57	[Xe]6s ² 5d ¹	[Xe]
Cerium	Ce	58	[Xe]4f ¹ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ¹
Praseodyymi	Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²
Neodyymi	Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³
Prometium	Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴
Samarium	Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵
Europium	Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶
Gadolinium	Gd	64	[Xe]4f ⁷ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ⁷
Terbium	Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸
Dysprosium	Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹
Holmium	Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰
Erbium	Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹
Tulium	Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²
Ytterbium	Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³
Lutetium	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ¹⁴

Harvinaisia maametalleja sisältäviä mineraaleja on jopa yli 250 maailmassa. Niitä löytyy myös Skandinaviasta, missä esimerkiksi Kiirunavaaran rautakaivoksessa esiintyviä taloudellisesti tärkeimpinä harvinaisia maametalleja sisältävinä mineraaleja suurien esiintymispitoisuuksien vuoksi ovat Monatsiitti (Ce,La,Nd,Th)PO₄ ja Allaniitti (Ce,Ca,Y)₂(Al,Fe)₃(SiO₄)₃(OH). Kiirunavaarassakin harvinaisia maametalleja louhitaan sivutuotteena, koska monesti harvinaisen maametallien pitoisuus kaivoksilla on niin pieni, että pelkän harvinaisen maametallin kaivaminen ei ole

taloudellisesti kannattavaa. Kuitenkin maankuoren luontaisen runsauden suhteen harvinaisten maametallien arvioitu yhteenlaskettu pitoisuus on jopa suurempi kuin hiilen pitoisuus (220 ppm vs. 200 ppm). Tästä nähdään, että harvinaiset maametallit ovatkin varsin yleisiä, mutta niiden erotus käyttöä varten on suurempi ongelma.^{2,3}

Tässä kandidaatintutkielmassa tarkastellaan harvinaisten maametallien analyysimenetelmien puolelta ICP-, MS-, OES-, ICP-MS- ja ICP-OES-tekniikoita tarkemmin. ICP-MS ja ICP-OES ovat suosituimmat analyysimenetelmät, mitä käytetään harvinaisten maametallien määrittämisessä, joten on tärkeää kehittää niidenkin toimintaa entistäkin paremmaksi. Niiden jälkeen tulevat instrumentaaliset neutroniaktivaatioanalyysi- (INAA), röntgenfluoresenssi- (XRF) ja ultravioletti-näkyvä valo - spektroskooppiset (UV-VIS) - menetelmät (kuva 1).⁴



Kuva 1: Harvinaisten maametallien analyysimenetelmät 2019⁴

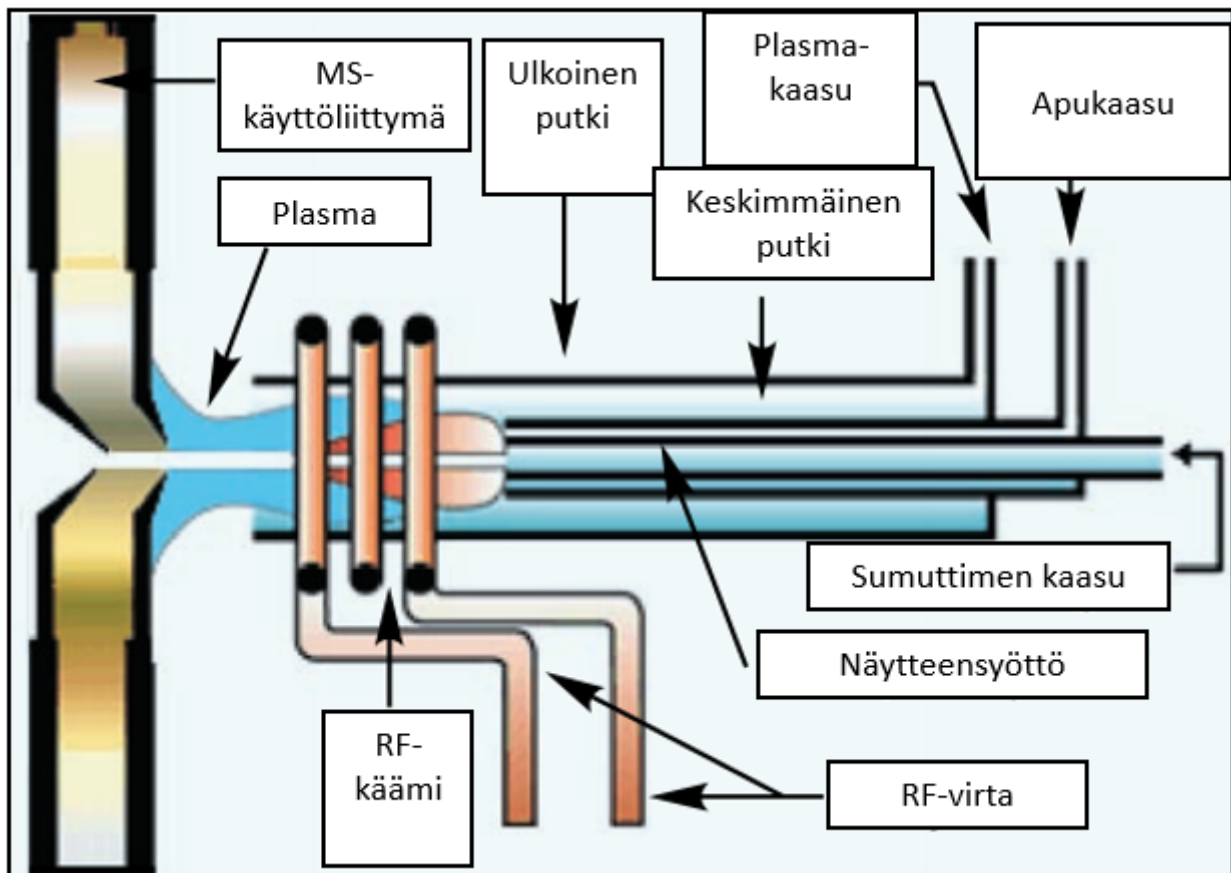
Erotusmenetelmien kannalta tarkastellaan tarkemmin sekä fysikaalisia, että kemiallisia erotusmenetelmiä. Näistä tietenkin tämän kirjoitelman kannalta tärkeämpiä ovat kemialliset erotusmenetelmät, mutta on hyvä tietää myös fysikaalisten erotusmenetelmien toimintaperiaatteita, joita myös kemistitkin hyödyntävät.

Ihmisille tärkeitä käyttökohteita harvinaisille maametalleille on esimerkiksi tietokoneiden ja puhelimien osat, akut, supermagneetit, LED-valot ja MRI-laitteet.⁴ Niillä on todella paljon käyttökohteita, koska niiden uniikkeja kemiallisia ominaisuuksia ei saa muualta kuin harvinaisista maametalleista, joten analysointi- ja erotusmenetelmien kehitys on todella tärkeää harvinaisten maametallien riittävyyden kannalta.

2. ANALYYSIMENETELMÄT HARVINAISTEN MAAMETALLIEN TUNNISTAMISEKSI

2.1 ICP eli induktiivisesti kytketty plasma

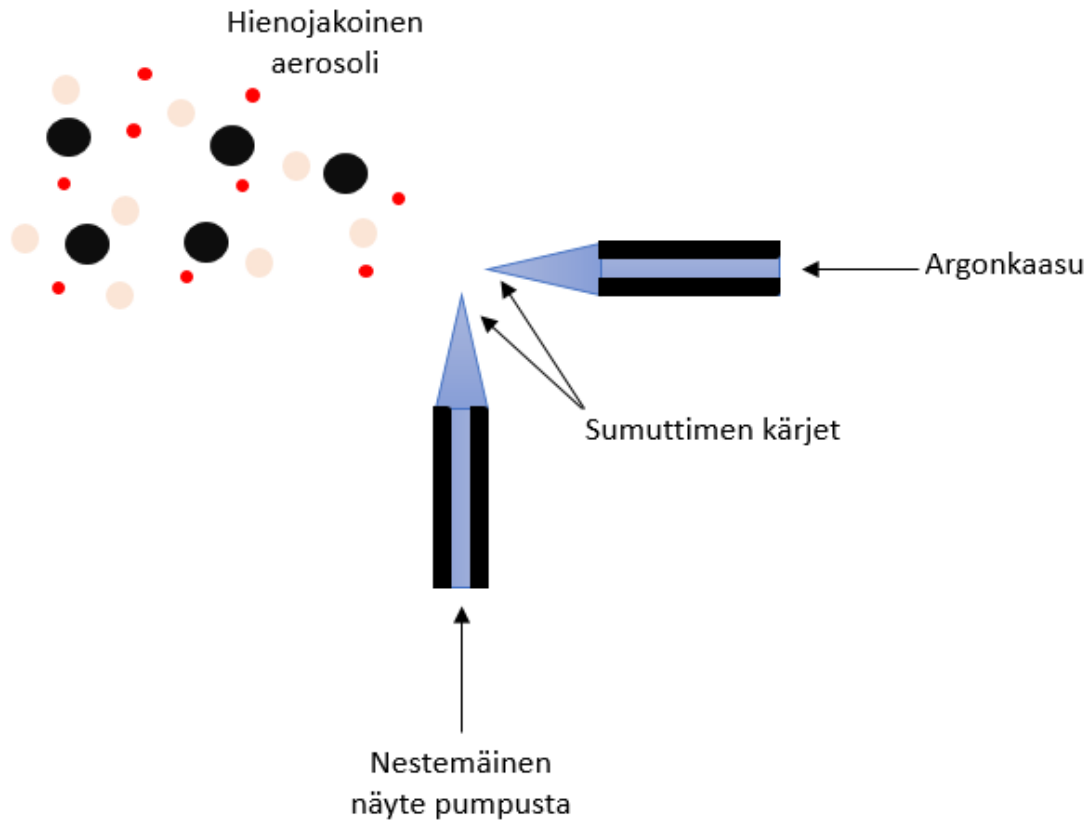
ICP tulee englannin kielen sanoista "Inductively Coupled Plasma". ICP sisältää plasmasoihdun, RF-käämin eli radiotaajuuskäämin ja RF-virtalähteen. ICP on usein kytkettynä massaspektrometriin, joka sitten analysoi ICP:llä tuotetun näyteplasman. Kuvassa 2 havainnollistetaan ICP:n komponentteja ja yhteyttä massaspektrometriin kaaviokuvana.⁵



Kuva 2: ICP:n kaaviokuva massaspektrometriin kytkettynä (muokattu)⁵

Näytteensyöttö ICP-laitteissa sisältää sumutinkammion ja sumuttimen. Sen tarkoitus on muodostaa todella hienojakoinen aerosoli, joka sen jälkeen syötetään plasmasoihtuun. Nestemäinen näyte yleensä pumpataan 1 litra/min virtausnopeudella sumuttimeen peristalttisella pumpulla. Pumpussa olevat minirullat saavat aikaan jatkuvan liikkeen ja paineen, joka pumppaa näytteen sumuttimeen. Neste hajoaa hienojakoiseksi aerosoliksi kaasuvirran pneumaattisen toiminnan ansiosta, joka on hyvinkin samankaltainen periaate deodoranttisprayhyn verrattuna.

Sumutin sumuttaa aerosolin sumutinkammioon, josta aerosoli jatkaa matkaansa plasmasoihdun sisimpään putkeen. Sumuttimen toimintaperiaate on esitetty kuvassa 3.^{5,6}

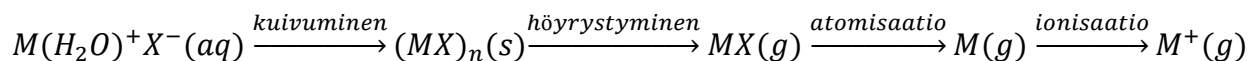


Kuva 3: ICP-MS sumuttimen toiminta periaate aerosolin muodostamiseksi (muokattu)⁶

Kuvasta 2 huomataan, että plasmasoihtu koostuu kolmesta putkesta, jotka ovat yleensä tehty kvartsista. Soihtu voi olla yksiosainen, jolloin siinä on kaikki kolme putkea yhdistettynä tai se voi olla irroitettava muoto, jolloin putket voidaan irrottaa toisistaan. Sisimmässä putkessa kulkee näyteaerosoli virtausnopeudella 1 litra/min, joten se hoitaa näytteensyötön. Näytettä kantaa sumuttimen kaasu hienojakoisena aerosolina, joka on tullut näytteensyötöstä. Keskimmäistä putkea pitkin kulkee apukaasu virtausnopeudella 1 litra/min. Apukaasu siirtää plasmaa injektoriputkesta eteenpäin. Ulointa putkea pitkin kulkee plasmaa muodostava kaasu eli yleensä argonkaasu virtausnopeudella 12-17 litraa/min.⁵

ICP:n periaate on muodostaa näyteaerosolista massaspektrometrikelpoinen alkuaineiden ionisumu. RF-käämiin kytketty RF-teho yleensä vaihtelee 750 ja 1500 watin välillä ja se on suurimmissa osassa ICP-laitteista taajuudella 27 tai 40 megahertsiä. Näin saavutetaan jopa 8000 K lämpötila näytteelle, jolloin saadaan muodostettua haluttu ionisumu. Näyteaerosolin muuttuminen

näytteensyötöstä ionisumuksi alkaa aerosolin kuivumisella kiinteäksi näytteeksi, jonka jälkeen näyte höyrystyy kaasuksi, jonka jälkeen kaasu atomisoituu ja lopulta atomit ionisoituvat massaspektrometriin seuraavan mekanismin mukaan (viite 6, sivu 29, muokattu):



2.2 Massapektrometria

2.2.1 Yleistä

Massaspektrometria eli toisin sanoen MS on analyysiteknikka, jonka toiminta perustuu näytteen ionien massojen ja varauksen suhdelukuihin (m/z). Kyseessä on siis kvalitatiivinen analyysimenetelmä. Massaspektrometri-laitteistoon kuuluvat MS-väliosa, massa-analysaattorit, ionioptiikka ja detektori (kuva 4). Ensimmäinen massaspektrometri on rakennettu jopa yli sata vuotta sitten eli vuonna 1912 J. J. Thomsonin toimesta. ⁷

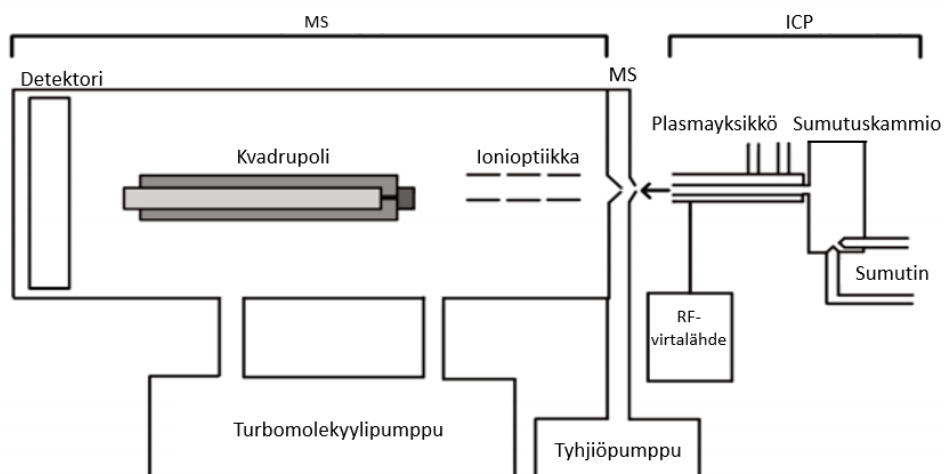
Harvinaisten maametallien ICP-MS-analyysissä esiintyy usein spektraalisia häiriöitä, jotka hankaloittavat tutkimusta. Käytetään myös isotooppilaimennosta, mikä on erittäin tarkka kalibrointimenetelmä, jossa näytteeseen punnitaan rikastettua isotooppistandardia. Isotoopit on kuitenkin voitava mitata ilman spektraalisia häiriöitä. Spektraaliset häiriöt voidaan jakaa kolmeen luokkaan: isobaariset häiriöt, kahdesti varautuneet ionit ja molekyyli-ionit. Tällöin täytyy hyödyntää keinoja, joilla voi minimoida häiriöitä. Esimerkiksi käsittelemällä näytematriisia. Häiriöitä aiheuttavat tekijät harvinaisten maametallien kohdalla on jaettu karkeasti kolmeen luokkaan: Plasmapohjaisiin polyatomisiin häiriöihin, jotka liittyvät strontiumiin, zirkoniumiin ja molybdeeniin, kevyiden harvinaisten maametallien oksideihin ja hydrokseihin, ja Bariumin hydrideihin, oksideihin ja hydrokseihin. Spektraalisia häiriöitä voidaan korjata esimerkiksi sisäisellä standardoimisella, jossa näytteeseen punnitaan tarkasti määritettävän aineen isotooppia, jolloin saadaan kalibroituja spektraalinen häiriö pois näytteen mittauksesta. ^{8,9}

Plasmapohjaiset moniatomiset häiriöionit, kuten $^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{88}\text{Sr}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{90}\text{Zr}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1\text{H}^+}$, $^{88}\text{Sr}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1\text{H}^+}$ ja $^{100}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$ saattavat häiritä seuraavien harvinaisten maametallien määrittämisessä: ^{151}Eu , ^{144}Nd , ^{147}Sm , ^{145}Nd ja ^{140}Ce . Jos molybdeenin, strontiumin tai zirkoniumin pitoisuudet ovat suuria näytteessä (enemmän kuin kuusi kertaisia REE:n pitoisuuteen verrattuna), täytyy ne tarvittaessa poistaa näytteestä ennen analyysiä, jos ei ole saatavilla sopivia instrumentaalisia

keinoja mittauksen aikana häiriöiden poistoon. LREE:n oksidit, kuten $^{139}\text{La}^{16}\text{O}$ ja $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}$ saattavat häiritä HREE:n, kuten ^{155}Gd ja ^{159}Tb analyysiä, koska kyseisten oksidien massat ovat samoja kuin kyseisten HREE:n massat. Näiden oksidien aiheuttamien häiriöiden poisto on haastavaa, koska eroteltavien aineiden kemialliset ominaisuudet ovat niin samanlaisia. Kolmas häiriötä aiheuttava luokka eli molekyyli-ionit, hydridit, oksidit, jne. Esimerkiksi bariumin hydroksidit häiritsevät europiumin ja gadoliniumin mittauksia. Bariumin tai ylipäättänsä alkalimetallien korkea pitoisuus häiritsevät harvinaisten maametallien analyysiä.⁸

Massaspektrometri voi olla yhdistettynä laitteeseen, joka erottelee näytteen aineet ennen massaspektrometriä. Kyseisiä yhdistettyjä massaspektrometrilaitteita ovat esimerkiksi kaasukromatografi – massaspektrometri eli GC-MS, nestekromatografi – massaspektrometri eli LC-MS, kapillaarielektroforeesi – massaspektrometri eli CE-MS, ioniliikkuvuuspektrometri – massaspektrometri eli IMS/MS ja tietenkin ICP-MS eli induktiivisesti kytketty plasma – spektrometri, jota hyödynnetään harvinaisten maametallien analysoinnissa yleisesti. Käytettävä erotteleva laite riippuu näytteen ominaisuuksista. Halutaan käyttää menetelmää, joka on mahdollisimman spesifi, tehokas ja tarvittaessa ei tuhoa näytettä, jos näin vaaditaan.

ICP-MS laitteen pääkomponentit on esitelty alla olevassa kaaviokuvassa (kuva 4):

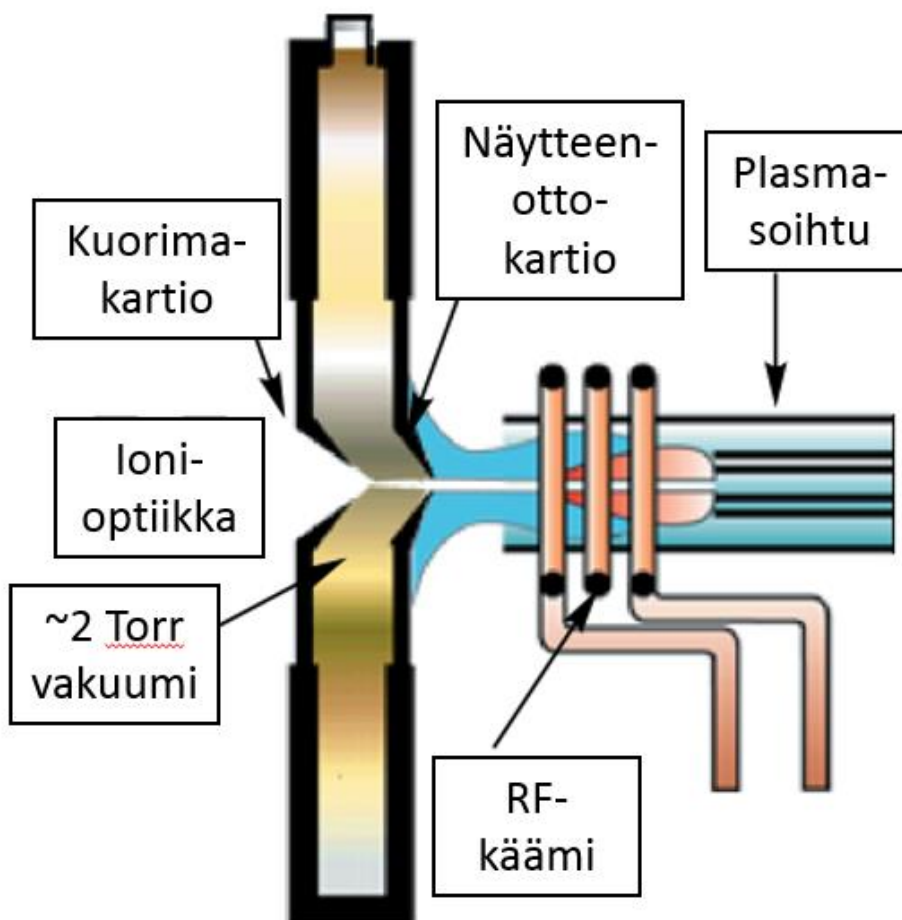


Kuva 4: ICP-MS Kaaviokuva (muokattu)⁹

2.2.2 MS-väliosa

MS-väliosan tehtävä on muodostaa plasmayksiköstä muodostuneista ioneista tasainen ionivirta massaspektrometriin. Väliosa on kytketty mekaaniseen pumppuun, joka saa aikaan väliosan sisälle vakuumin, jonka tarkoitus on poistaa näytteestä ilman sisältämät molekyylit analyysiä häiritsemästä. Plasmayksiköstä saapuva näyte on ilmanpaineessa eli 760 Torr, mutta väliosassa näyte on suunnilleen kahden Torr:n paineessa.¹⁰

MS-väliosa koostuu kahdesta metallisesta (nikkeli tai platina) kartiosta, joilla on todella pienet aukot. Plasmassa tuotetut ionit läpäisevät ensimmäisen kartion eli näytteenottokartion, jonka aukon läpimitta on 0,8-1,2 millimetriä. Sieltä ionit matkustavat lyhyen matkan toiseen kartioon eli kuorimakartioon, joka on tyypillisesti terävämpi ja kapeampi kuin ensimmäinen kartio. Sen jälkeen ionit matkaavat kuorimakartiosta eteenpäin ionioptikkaa kohti. Kuvassa 5 on esitetty MS-väliosan tarkempi rakenne.¹⁰



Kuva 5: MS-väliosan komponentit (muokattu).¹⁰

MS-väliosian huolellinen suunnittelu on erittäin tärkeää, kun analysoitava näyte ei ole käytännössä yksinkertainen nestemäinen näyte. Se voi olla sellainen, että plasman olosuhteita on muutettava, koska näytteen matriisi on muuttunut tai näytteen aerosoli onkin kuiva. Laitte on suunniteltava siten, että sekundäärinen sähköpurkaus plasman ja näytteenottokartion välillä vältetään. Muuten laite voi aiheuttaa toissijaisen ionin purkautumisen, muuttaa ionien kineettistä energiaa tai vaikuttaa ionioptiikan viritykseen.¹⁰

2.2.3 Ionioptiikka

Ionioptiikan tehtävä on varmistaa, että vain positiiviset ionit pääsevät massa-analysointiin asti, koska varauksettomat hiukkaset ja fotonit mahdollisesti häiritsevät mittausta. Ilman ionioptiikkaa ylimääräiset fotonit ja varauksettomat ionit nostavat taustakohinaa ja siten huonontavat laitteiston havaitsemiskykyä. Pahimmassa tapauksessa hiukkaset matriisista voivat saavuttaa massa-analysointin, jolloin voi muodostua signaalin epävakautta ja kasvattaa laitteiston huollon tarvetta. Ionioptiikkaan kuuluu yksi tai useampi metallinen ionilinsikomponentti, jotka sähköstaattisesti ohjaavat analyysi-ionit MS-väliosasta massa-analysointille.¹¹

2.2.4 Massa-analysointilaitteisto

Massa-analysointilaitteistoa voidaan kutsua massaspektrometrilaitteen sydämeksi. Massa-analysointilaitteistojen tehtävä on erottaa saapuvat ionit massa-varaussuhteen (m/z) perusteella. On useita tapoja, miten kyseinen erotus saavutetaan riippuen massa-analysointilaitteistosta, mutta yhteinen päämäärä on sama: ionien erottaminen ei-analysoitavista aineista, matriisista, liuotimesta ja argon-pohjaisista ioneista ($^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$, ^{38}ArH tai $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$).¹²

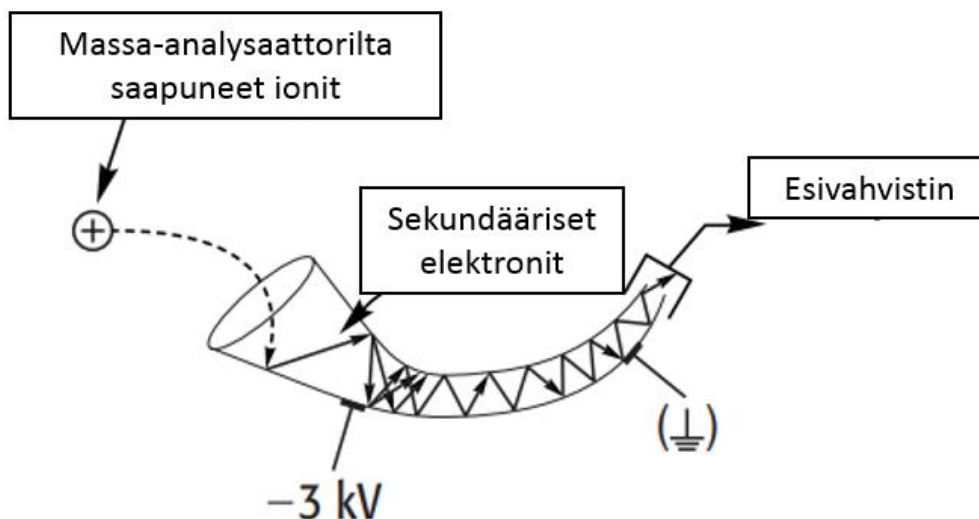
Yleisin ICP-MS -tekniikassa käytettävistä massa-analysointilaitteistoista on kvadrupoli. Kvadrupolit ovat tyypillisesti 15-20 cm pitkiä, noin yksi senttimetri halkaisijaltaan ja 2-3 megahertsin taajuudella toimivia neljän metallisen sylinterimäisen sauvan laitteita. Kvadrupoli toimii siten, että yhteen sauvapariin kytketään tasavirta ja vastakkaiseen sauvapariin radiotaajuus. Tällöin asetettu virta ja taajuus estävät osan ionien läpikäymisen kvadrupolista detektorille, kun taas halutut ionit pääsevät detektorille sähköstaattisesti ohjautumalla kvadrupolin keskelle. Kvadrupolit ovat sen verran nopeita, että analyysi-aika jopa 25 alkuaineelle on vain 1-2 minuuttia hyvällä tarkkuudella toistettuna.¹²

Massa-analysointilaitteilla on kaksi erittäin tärkeää seikkaa, joista massa-analysointilaitteen tehokkuus erottaa näytteenäytteistä spektraalisista häiriöistä. Ensimmäinen muuttuja on resoluutio (R) ja toinen on runsaamman isotoopin häntymisen aiheuttama häiriö mitattavan isotoopin spektriin. Resoluutio voidaan yleisesti määrittää kvadrupolin tapauksessa siten, että se on piikin leveys 10 % piikin korkeuden kohdalla. Toinen muuttuja eli ”abundance sensitivity” on se häiriö, minkä yhden ylemmän ja yhden alemman isotoopin aiheuttama häntymisen aiheuttaa analysoitavan isotoopin piikille. Molemmat ovat tärkeitä, mutta isotooppien aiheuttama häntymisen häiritsee ultrahivenaineanalyysiä, vaikka resoluutio olisikin hyvä. Häntymiseen vaikuttaa useat eri tekijät yhdessä, kuten sauvojen muotoilu, virrantuoton taajuus ja käyttövakuumi.¹²

2.2.5 Detektori

Detektorin tehtävä on muuttaa massa-analysointilaitteelta saapunut ionivirta dataksi, josta voidaan muodostaa massaspektri, mistä nähdään näytteen epäorgaanisten alkuaineiden eli harvinaisten maametallien pitoisuudet. Detektori muuntaa ionit sähköisiksi pulsseiksi, jotka sitten mittauslaitteen sisäinen mittauspiiri laskee. Sähköpulssien suuruus vastaa näytteessä olevien analyysi-ionien lukumäärää. Hivenaineiden analyysitulosta tuntemattomassa näytteessä verrataan tunnetun kalibroinnin tulokseen ja täten saadaan määritettyä harvinaisten maametallien hivenainepitoisuudet näytteessä.¹³

Tavallisin detektori on elektronimonistin, jonka toiminta on samantapainen ICP-OES -laitteissa käytettävään valomonistinputkeen verrattuna. Elektronit kulkevat putkea pitkin siten, että ne osuvat putken seinämiin ja samalla emittoituu sekundäärisiä elektroneita. Tämä prosessi toistetaan monta kertaa, kunnes miljoonia elektroneita sisältävä pulssi lopulta osuu detektorin kartioon. Pulssin tunnistaa todella nopea esivahvistin, josta lähtevä pulssi kulkee mittauslaitteeseen sisäisen mittauspiirin laskemista varten. Kyseinen kulkeminen on havainnollistettu kuvassa 6.¹³



Kuva 6: Elektronien monistuminen detektoriin kulkiessaan (muokattu)¹³

2.2.6 ICP-MS yhteenveto

ICP-MS-laitteistojen ongelmana on ollut se, että ne ovat tyypillisesti kaksi kertaa hintavampia kuin ICP-OES-laitteistot ja niiden käyttö on vaatinut taitavampaa käyttäjää. On siis yritetty kehittää helpommin käytettäviä ICP-MS-laitteita, jonka seurauksena vielä 2000-luvun alussa ICP-OES oli suosittu laite kuin ICP-MS. Sitten 2000-luvun edetessä on kirjallisuuteen ilmestynyt enemmän tietoa ICP-MS-laitteistoista, sekä niiden käyttämistavoista ja tekniikoista. Tämän johdosta ICP-MS on nykyään se suosituin analyysilaitte epäorgaanisten aineiden, kuten harvinaisten maametallien määrittämisessä.¹⁴ Nykyään ICP-MS-laitteistojen toimintaperiaatteet ovat laajasti yleisessä tiedossa ja niiden kehittämistä jatketaan entistä kovemmalla tahdilla. Tyypilliset käyttöolosuhteet ja toteamisrajat nähdään taulukoissa 2 ja 3.

Esimerkilliset käyttöolosuhteet ICP-MS-laitteelle harvinaisten maametallien analysointia varten on esitetty alla olevassa Taulukossa 2:¹⁵

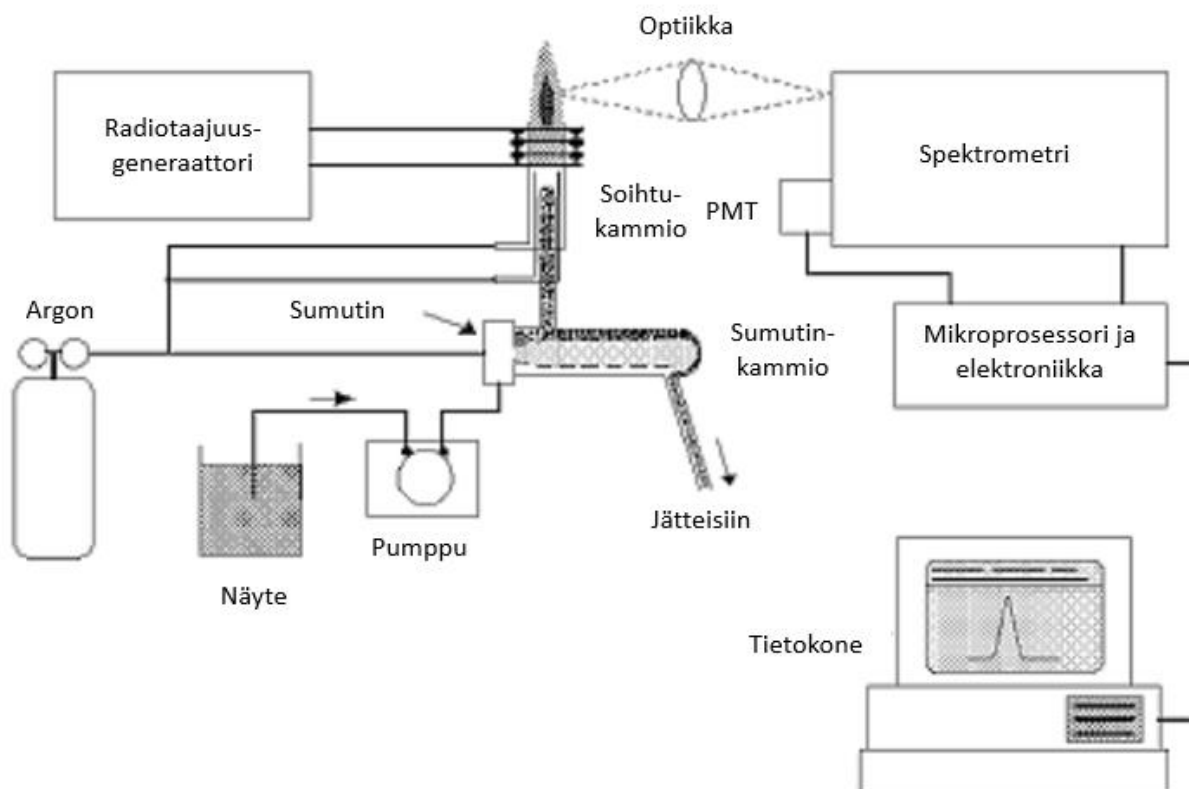
Plasman radiotaajuusteho	1150 W
Plasmakaasun virtaus	15 l/min
Sumutuskaasun virtaus	0,95 l/min
Apukaasun virtaus	0,9 l/min
Näytteenotto	1 ml/min
Resoluutio	Korkea: $0,60 \pm 0,1$ amu
Pyyhkäisy/luku	12
Luku/toisto	1
Datankeräyspisteitä / massasignaali	1
Skannaus moodi	piikkihyppy

Saavutetut toteamisrajat 15 harvinaisille maametalille hiilituhkanäytteessä ICP-MS:llä on todettu alla olevassa Taulukossa 3:¹⁶

REE	Isotooppi (m/z)	Toteamisraja (µg/g)	REE	Isotooppi (m/z)	Toteamisraja (µg/g)
Y	89	0,023	Tb	159	0,018
La	139	0,023	Dy	163	0,011
Ce	140	0,018	Ho	165	0,009
Pr	141	0,009	Er	166	0,033
Nd	146	0,017	Tm	169	0,012
Sm	147	0,010	Yb	172	0,024
Eu	153	0,008	Lu	175	0,009
Gd	157	0,007			

2.3 ICP-OES

ICP-OES-laitteistoon kuuluu näytteenyöttö (peristalttinen pumppu, sumutin ja sumutinkammio), soihtukammio, optiikkaa ja detektori eli spektrometri (kuva 7).¹⁷



Kuva 7: ICP-OES kaaviokuva (muokattu)¹⁷

ICP-OES (induktiivisesti kytketty plasma - optinen emissio) on erityisen tehokas analyysilaitte. Se voi mitata kymmeniä alkuaineita samalla mittauskerralla laajalla pitoisuusalueella. Se sopeutuu esimerkiksi vesinäytteiden, jalometallien, elintarvikkeiden ja öljynäytteiden analysointiin. Tässä tapauksessa sen toimintaa hyödynnetään harvinaisten maametallinäytteiden analysointiin.

ICP-OES – menetelmää on hyödynnetty jo 1970-luvun alkupuolella ultrahivenaineiden määrittämiseen, joten menetelmänä se on tunnettu jo useamman vuosikymmenen ajan. Jo silloin ICP-OES – menetelmää pidettiin lupaavana analyysitapana ajatellen kaikkien metallien analyysiä ultrahivenainetasolla. Harvinaisten maametallien analysoimista varten ICP-OES – menetelmää hyödynnettiin vasta yli kymmenen vuotta myöhemmin. Vuonna 1988 saksalainen Zachmann Dieter Wolfram käytti tutkimuksessaan ICP-OES – menetelmää analysoidakseen harvinaisten maametallien pitoisuuksia kondriiteissä eli meteoriiteissa. Suurena ongelmana havaittiin jo tuolloin matriisialkuaineiden aiheuttamat häiriöt näytteissä, joita olivat matriisin aiheuttamat spektrien päällekkäisyydet ja taustan kontinuumin häiriöt. Siis tarvittiin erotusmenetelmiä matriisin puhdistamiseen. Tutkimuksessa käytettiin ioninvaihtotekniikkaa erotusmenetelmänä.^{18,19}

ICP-OES on nykyäänkin suosituin analyysimenetelmä heti ICP-MS:n jälkeen harvinaisten maametallien osalta. Se on siitä hyvä menetelmä, että mittauksista ei tarvitse valvoa, ei esiinny kemiallisia häiriöitä, voidaan analysoida kymmeniä eri alkuaineita, lineaarinen alue on laaja. Huonoja puolia ovat fysikaaliset häiriöt, spektraaliset häiriöt ja menetelmien kehittäminen voi olla vaativaa.

3. HARVINAISTEN MAAMETALLIEN EROTUSMENETELMÄT

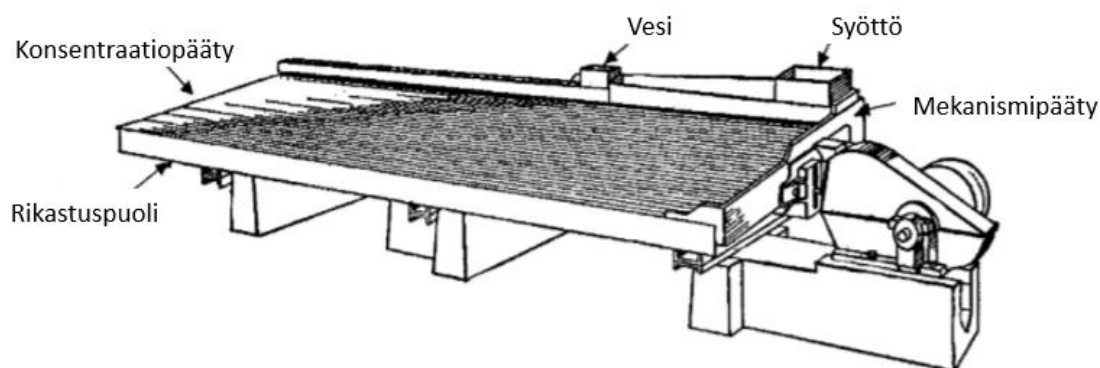
3.1 Yleistä

Sekä teollisuudessa, että laboratoriomittakaavoissa harvinaisten maametallien erottamiseen hyödynnetään sekä fysikaalisia, että kemiallisia erotusmenetelmiä. Fysikaaliset erotusmenetelmät perustuvat harvinaisten maametallien fysikaalisiin ominaisuuksiin, sekä niiden eroihin, joiden mukaan niitä sitten voidaan erotella matriisistaan eri menetelmillä. Kemialliset erotusmenetelmät taas perustuvat aineiden kemiallisiin ominaisuuksiin – tarkemmin sanottuna niiden kemiallisten ominaisuuksien eroihin. Erotusmenetelmän kohteet voidaan karkeasti erotella kahteen luokkaan: halutun aineen suora erottaminen ja matriisin poistaminen erottamalla, jolloin jäljelle jäisi vain haluttu aine eli tässä tapauksessa harvinainen maametalli. Fysikaalinen erotusmenetelmä voi perustua esimerkiksi aineen ominaispainoon, tiheyteen tai magneettisuuteen. Kemiallinen erotusmenetelmä voi perustua esimerkiksi aineen saostumiseen, happamuuteen tai kompleksinmuodostukseen.

3.2 Fysikaaliset erotusmenetelmät

Esimerkkejä¹ fysikaalisista erotusmenetelmistä ovat painovoimaerotus (kuva 7)²⁰, magneettinen erotus, tiheyteen perustuva erotus ja elektrostaattinen erotus. Fysikaaliset erotusmenetelmät perustuvat eri aineiden fysikaalisten ominaisuuksien eroihin, joiden pohjalta eri menetelmillä eri aineet voidaan erottaa toisistaan. Esimerkiksi magneettisella erotuksella voidaan erottaa magneettinen ja ei-magneettinen aine toisistaan. Erotusmenetelmien on oltava varsin selektiivisiä, koska harvinaisia maametalleja sisältävät mineraalit ovat ominaisuuksiltaan monesti todella lähellä toisiaan¹. Fysikaalisilla erotusmenetelmillä erotetuille välituotteille jatkokäsittely suoritetaan joko hydrometallurgisia tai pyrometallurgisia prosesseja hyödyntäen.

Esimerkiksi tärypöydän avulla voidaan hyödyntää painovoimaerotusmenetelmää ja partikkelien kokoeroa. Tärypöytä voidaan hyödyntää laboratorio- ja teollisuusmittakaavassa, mutta yleisesti tärypöytä toimii hyvin pienessä koossa, jolloin se on hyödyllisempi laboratoriomittakaavassa, kun määritetään malmin harvinaisten maametallien pitoisuutta eli kaivoksen taloudellista kannattavuutta. Harvinaisten maametallien lisäksi tärypöytä on yleinen keino erotella kultaa kultakaivosten rikasteesta. Tärypöydän toiminta perustuu siihen, että pöydän liikkuminen jakaa mineraalit hiljalleen eri vyöhykkeisiin partikkelien ominaispainojen mukaan.²¹



Kuva 7: Wilfleyn tärypöytä²⁰ (muokattu)

Tiheyteen perustuva fysikaalinen harvinaisten maametallien erotusmenetelmä on antanut parhaimpia lopputuloksia fysikaalisista erotusmenetelmistä. Magneettisiin ominaisuuksiin, partikkelikokoon ja painovoimaan perustuviin erotuksiin verrattuna tiheyteen perustuva erotus on saavuttanut lopputuotteessa suurimman harvinaisen maametallin rikastumisen. Kuitenkin, jos näitä menetelmiä yhdistää, saadaan kaikista paras lopputulos, joka onkin suositeltu erotusmenetelmä fysikaalisten erotusmenetelmien saralta. Tämä johtaa siihen, että taloudellista kannattavuutta ajatellen kannattaa panostaa useiden menetelmien yhdistämiseen, koska tällöin saadaan saavutettua paras saanto käytettyihin resursseihin suhteutettuna. Taulukossa 4 on listattu harvinaisia maametalleja sisältäviä mineraaleja, joita löytyy tyypillisesti kivihiilestä, tuhkasta, savesta, liuskekivestä ja kivihiilen sivutuotteista löytyy. Huomataan, että varsinkin harvinaisia maametalleja sisältävien mineraalien tiheydet eroavat muista mineraaleista reilusti. Tiheyksien erot ovat niin suuria, että iso osa muista kuin harvinaisia maametalleja sisältävistä mineraaleista saadaan eroteltua pois näytteestä.²²

Taulukko 4. Tyypillisesti kivihiilestä, tuhkasta, savesta, liuskekivestä ja kivihiilen sivutuotteista löytyvät mineraalit, sekä niiden tiheydet (g/ml):²² (muokattu)

Mineraali	Kemiallinen kaava	Tiheys (g/ml)
Albiitti	$\text{Na}_{1.0-0.9}\text{Ca}_{0.0-0.1}\text{Al}_{1.0-1.1}\text{Si}_{3.0-2.9}\text{O}_8$	2,6-2,65
Bastnäsiitti	$(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$, $(\text{La},\text{Ce})(\text{CO}_3)\text{F}$, $\text{Nd}(\text{CO}_3)\text{F}$, $\text{Y}(\text{CO}_3)\text{F}$	3,9-5,2

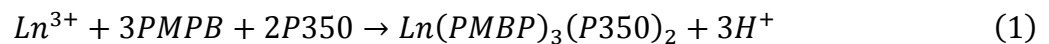
Biotiitti	$K(Mg,Fe^{2+})_3(Al,Fe^{3+})Si_3O_{10}(OH,F)_2$	2,7-3,3
Kalsiitti	$CaCO_3$	2,71
Gibsiitti	$Al(OH)_3$	2,40
Kipsi	$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	2,31
Hematiitti	$\alpha-Fe_2O_3$	5,26
Kaoliniitti	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	2,61-2,68
Magnetiitti	$Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$	5,18
Monatsiitti	$(Ce,La,Nd,Th)PO_4$	4,98-5,43
Mulliitti	$Al_6Si_2O_{13}$	3,11-3,26
Muskoviitti	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$	2,77-2,88
Ortoklaasi	$KAlSi_3O_8$	2,55-2,63
Pyriitti	FeS_2	5,01
Kvartsi	SiO_2	2,59-2,63
Spinelli	$MgAl_2O_4$	3,6-4,1
Tridymiitti	SiO_2	2,25-2,28
Ksenotiimi	YPO_4	4,4-5,1

3.3 Kemialliset erotusmenetelmät

Kemiallisia erotusmenetelmiä ovat esimerkiksi hydrometallurgia²³, pelkistäminen, saostaminen, synergistinen erotus²⁴, kiteyttäminen, neste-nesteuutto, ioninvaihto ja selektiivinen hapettaminen. Saostaminen kuuluu kemiallisiin erotusmenetelmiin, jossa hyödynnetään emäksisyyseroja, jotka vaikuttavat suolojen liukoisuuteen, kompleksinmuodostukseen ja ionien hydrolyysiin.^{1, 3, 23}

Yksi tapa erottaa harvinaisia maametalleja näytematriisista on käyttää useampaa eri kemikaalia eli toisin sanoen hyödynnetään synergististä erotusta ja niiden yhdistettynä muodostuvaa kompleksia. Esimerkiksi nitraattiliuoksista voidaan analyysijä varten erottaa harvinaisia maametalleja käyttäen dimetyyliheptyyli-metyyli-fosfaatin (P350) ja 1-fenyyl-3-metyyli-4-bentsoyyl-pyratsaloni-5 (PMBP):n seosta heksametyleenissä. Harvinaisten maametalli-ionien synergiseen erottamiseen vaikuttavia tekijöitä ovat pH, orgaaninen liuotin ja orgaanisen ja

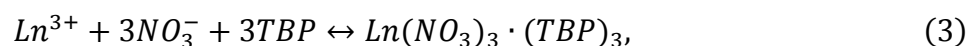
vesifaasin keskinäinen suhde. Synergisen erottamisen jälkeen orgaaninen faasi johdettiin suoraan grafiittiuuniin ETV-ICP-MS – laitteeseen (elektroterminen vaporisaatio – induktiivisesti kytketty plasma – massaspektrometria). Eräässä tutkimuksessa huomattiin, että PMBP ja P350 yhdessä muokkasivat kemiallisesti harvinaisten maametallien ominaisuuksia siten, että 15 harvinaisen maametallin toteamisrajat olivat välillä 0.02 – 0.09 ng/litra. Kyseisen tutkimuksen kemiallinen erottaminen suoritettiin laboratoriomittakaavassa. Käytetyt pitoisuudet ja aineiden määrät olivat pieniä, mutta niiden tarkoitus oli vain kokeilla, että onko kyseinen menetelmä käyttökelpoinen teollisuudessa. Teollisuudessa ovat käytössä siis pääosin samat menetelmät kuin kyseisessä tutkimuksessa. Lantanoidi muodostaa PMBP:n ja P350:n kanssa reaktioyhtälön (1) mukaisen kompleksin:



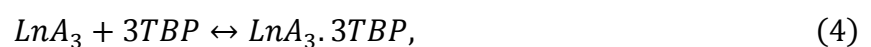
Lopullinen kompleksi on siis $Ln(PMBP)_3(P350)_2$.¹⁸ Toinen esimerkki synergisestä erotuksesta on Cyanex 272:n (bis/2,4,4-trimetyylipentyyli / fosfiinihappo) ja TBP:n (2,4,6-tribromifenoli) yhteiskäyttö kerosiinissa eli laimennusaineessa yttriumionien erotuksessa harvinaisten maametallilantanoidien seoksesta. Molempia kemikaaleja käytetään kerosiinissa eli laimennusaineessa erikseen lantanoidien erottamiseen, mutta on huomattu, että niiden käyttö yhdessä on selvästi parantanut erotusprosentteja. Yttriumilla on korkea tarve kehittyneessä teknologiassa, teollisessa leikkaamisessa ja hitsauksessa, joten sen erottaminen muista harvinaisista maametalleista on tärkeää. Synerginen erotus tapahtuu, kun TBP:tä lisätään Cyanex 272:een, jolloin tapahtuu kolme erotusreaktiota. Ensimmäinen reaktio on lantanoidien ja Cyanex 272:n välinen reaktio reaktioyhtälön (2) mukaan:



toisena reaktiona tapahtuu lantanoidien ja TBP:n välinen reaktio reaktioyhtälön (3) mukaan:

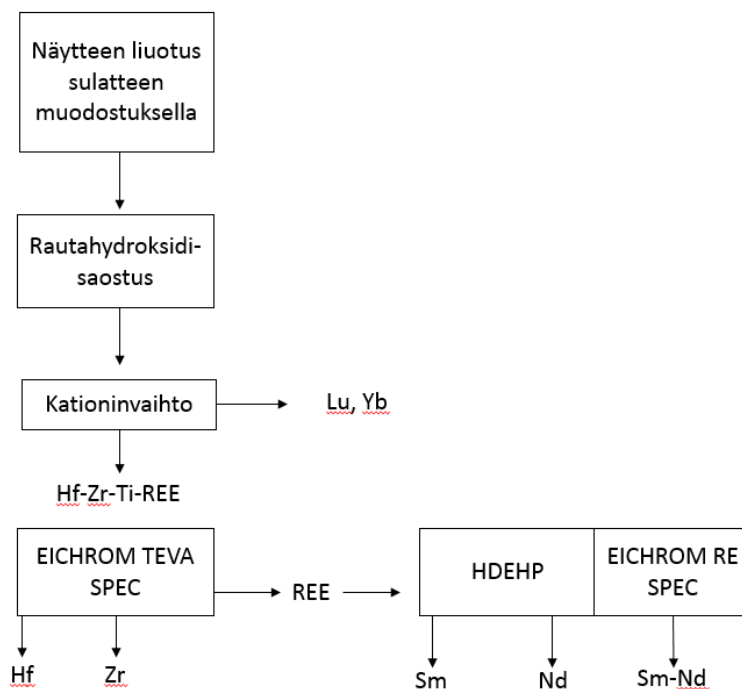


jonka jälkeen tapahtuu vielä mielenkiintoinen kolmas reaktio, jossa TBP reagoi LnA_3 :n kanssa reaktioyhtälön (4) mukaan:



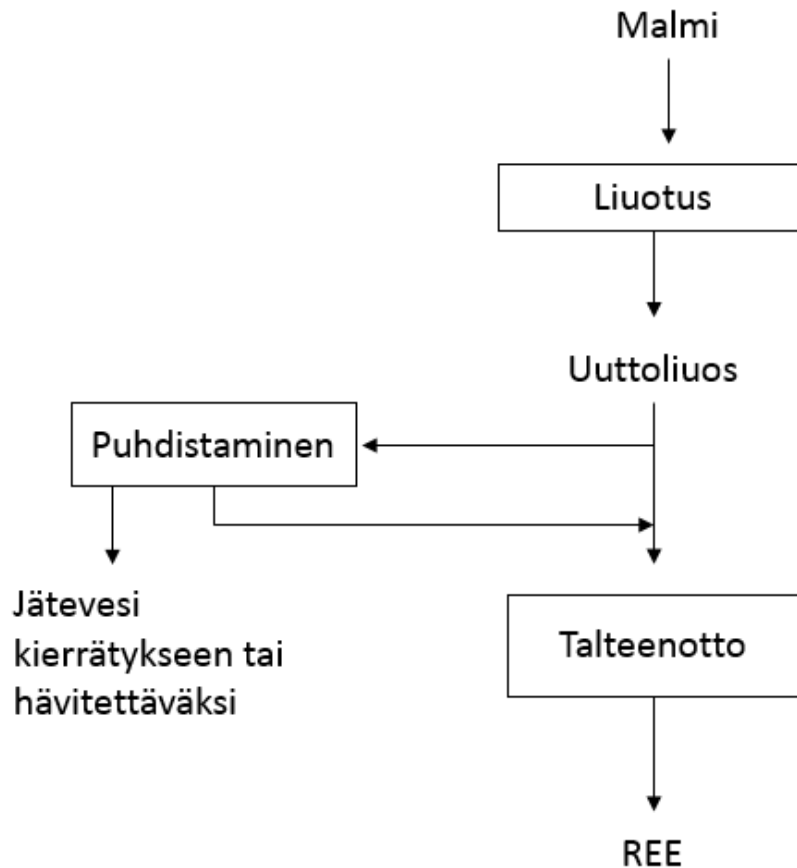
jolloin saadaan lantanoidikompleksi, joka muodostuu orgaaniseen faasiin, joka edelleen siirtää reaktion tasapainovakiota halutun tuotteen eli yttriumin puolelle. Täten yttriumin erotusprosentti on korkeampi kuin pelkän TBP:n tai pelkän Cyanex 272:n kanssa.²⁴

Tarkastellaan erotusmenetelmää, jossa yhdistyvät sekä ioninvaihto, että saostaminen: Kationinvaihtoon ja rautasaostukseen perustuva kemiallinen erotusmenetelmä toimii esimerkiksi siten, että näytteestä saostetaan samanaikaisesti rautahydroksidilla harvinaiset maametallit ja HFSE:t ”High-field-strength elements” eli ionit, joiden varauksen ja koon suhde Z/r on isompi kuin 2. Tuote liuotetaan suolahappoon, jonka jälkeen liuennut tuote siirretään normaaliin kationinvaihtokolonniin, jonka seurauksena pystytään erottelemaan HREE, LREE ja HFSE eli hafnium. Menetelmässä hyödynnetään Eichromin TEVA hartsia. Tällä menetelmällä saadaan jopa kahdessa päivässä erotettua näytteestä analysoitavaan muotoon harvinaisia maametalleja. Jälleen kyseisen tutkimuksen toiminta on suoritettu laboratoriomittakaavassa, mutta samat periaatteet pätevät teollisuusmittakaavassakin. Esimerkiksi kyseisen menetelmän toimintaperiaate on esitetty kuvassa 8.²⁵



Kuva 8: Erään tutkimuksen havainnoiva kaavio Lu-Hf ja Sm-Nd erotusprosessista (muokattu)²⁵

Pääasiallisesti metallurgia tarkoittaa sitä, että yhden tai useampien menetelmien avulla saadaan metallia sisältävät mineraalit jalostettua siten, että metalliset alkuaineet ovat tarpeeksi puhtaita niille tarkoitettua käyttöä varten. Sitä voidaan erittäin hyvin hyödyntää harvinaisten maametallien erotukseen (kuva 9).

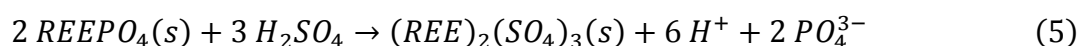


Kuva 9: Hydrometallurgisen erotusmenetelmän osaprosessit (muokattu, viite 23, s. 460)

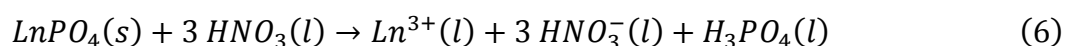
Kun verrataan nykyaikaisia erotusmenetelmiä, kuten ioninvaihtoa ja liotinuuttoa, liotinuutto on taloudellisesti kannattavampi menetelmä, koska se on nopea, jatkuva ja se toimii vahvemmillekin liuoksille. Sitä voidaan myös käyttää isommissa määrissä, joka edelleen parantaa menetelmän taloudellista kannattavuutta. Tosin ioninvaihto on edelleen parempi vaihtoehto, kun halutaan saada äärimmäisen puhdasta tuotetta. 99,9 % tai jopa 99,99 % puhtauden omaavaa tuotetta on kuitenkin onnistuttu saavuttamaan liotinuutolla, mutta menetelmät sen saavuttamiseen ovat vielä vajaita. Jos tuotteen ei tarvitse olla puhtaudeltaan 99,9% tai vähemmän runsaat harvinaiset maametallit, kuten Tm, Yb ja Lu täytyy erottaa liotinerotuksella. Liotinuutto toimii hyvin isoimmillekin

ainemäärille, jolloin se soveltuu myös paremmin teollisuuskäyttöön kuin ioninvaihto. Muulloin liotinuutto on ehdottomasti se parempi ja taloudellisempi vaihtoehto.³

Happosuodatus kuuluu liotinuuttomenetelmään ja sillä pyritään erottamaan harvinaiset maametallit näytteestä siten, että näyte liotetaan rikkihappoon, suolahappoon tai typpihappoon laboratoriokeolosuhteissa. Tällöin muodostuu epäpuhtauksista tai halutusta harvinaisesta maametallista sakkaa ja toinen liukenee happoon.²¹ Yleisin tapa on ollut käyttää rikkihappoa, jolloin esimerkiksi monatsiitin harvinaiset maametallit reagoivat rikkihapon ligandina toimivan sulfaatti-ionin kanssa korkeassa lämpötilassa reaktioyhtälön (5) mukaan seuraavasti:²⁶



Typpihapon kanssa reagoidessa harvinainen maametalli eli tässä tilanteessa Ln reagoi reaktioyhtälön (6) mukaan seuraavasti:²⁷



Suolahappoon liotetaan esimerkiksi $Ce(OH)_3$, jonka jälkeen seokseen lisätään oksaalihappoa tai ammoniumhydroksidia, jolloin saostuma kalsinoidaan, jotta saadaan erittäin puhdasta CeO_2 erittäin hyvällä saannolla, joka on vielä senkin puolesta hyvä tapa, koska yleinen haluttu muoto harvinaisille maametalille on juurikin oksidit, kuten tässä tilanteessa CeO_2 .²⁶

Oksalaattisaostusta käytetään myös harvinaisten maametallien erotuksessa. Oksalaattisaostus erottaa harvinaiset maametallit muista matriisielementeistä. Kalsiumoksulaatti on erityisen tehokas kantaja harvinaisille maametalille. Kalsiumoksulaattia käytetään laimennettujen harvinaisten maametallioksulaattien vesiliuosten adsorbenttina. Tällöin saadaan kompleksi, joka on muotoa $Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot 9 H_2O$. Harvinaisten maametallien erottamiseen voi hyödyntää muitakin kalsiumyhdisteitä, kuin pelkkiä kalsiumoksulaatteja, kuten esimerkiksi kalsiumsulfaatti hemihydraattia.^{27,28}

4. POHDINTA JA YHTEENVETO

ICP-MS- ja ICP-OES -menetelmät ovat yksiä nykyaikaisen epäorgaanisen analyysin ja samalla harvinaisiin maametalleihin liittyvän analyysin tärkeimpiä menetelmiä. ICP-lähteen muodostamien positiivisten ionien sumusta saadaan muodostettua MS- ja OES-yksiköissä lopullinen data näytteen sisällöstä. Resoluution ja erotustehokkuuden muutoksilla, sekä useiden alkuaineiden samanaikaiseen analyysiin kykenemisellä saadaan erittäin tehokkaasti muodostettua tarkka analyysi REE-mineraalit sisältämistä harvinaisista maametalleista.

Harvinaisten maametallien ongelma on ollut aina, miten niitä saadaan käyttöön maaperästä. Nyt, kun erotusmenetelmiä on löytynyt, täytyy niitä vain parannella. Fysikaalisten ja kemiallisten erotusmenetelmien tunteminen ja hyödyntäminen harvinaisten maametallien erotuksessa on äärimmäisen tärkeää kysynnän kasvuun vastaamisessa. Menetelmiä ovat muun muassa: neste-nesteuutto, synergistisiä erotuksia, saostamista, painovoimaerotus, magneettinen erotus tai tiheyteen perustuva erotus. Jokaisen päämäärä on sama – sellaisen tuotteen saaminen, jonka puhtaus on tarpeeksi hyvä tarkoitettua käyttökohdetta varten.

Harvinaisten maametallien tarve ei näillä näkymin tule koskaan loppumaan tai edes vähenemään. Jatkuva tekniikan kehitys kasvattaa harvinaisten maametallien kysyntää, johon täytyy vastata parantelemalla nykyisiä analyysi- ja erotusmenetelmiä tai kehittämällä uusia menetelmiä, kuten ICP-MS syrjäytti ICP-OES -analyysin vain parissa vuosikymmenessä. Jokaisella on omistuksessa harvinaisia maametalleja esimerkiksi älypuhelimien tai älykellojen muodossa, joten tämä kemian ala koskee kaikkia nykyaikaisen teknologian ääressä eläviä ihmisiä. Jos harvinaisten maametallien tutkiminen, analysointi ja erotus kehittyy samalla tahdilla kuin se on tähänkin asti kehittynyt, ehkä tulevaisuudessa harvinaisten maametallien sijaan niitä voidaan kutsua pelkästään maametalleiksi.

5. LIITTEET

1. Tiihonen, A. Harvinaisista maametalleista ja niiden erotusmenetelmistä. University of Jyväskylä; **2014**
2. Wanhainen C, Palsson BI, Martinsson O, Lahaye Y. Rare earth mineralogy in tailings from Kiirunavaara iron ore, northern sweden: Implications for mineral processing. *Miner Metall Process.* **2017**;34(4), 189-200.
3. C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, Boca Raton, Florida, **2005**.
4. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers.* **2019**, 1285-1303.
5. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS, part III: The plasma source. *Spectroscopy.* **2001**;16(6):26-30.
6. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS, part II: The sample introduction system. *Spectroscopy.* **2001**;16(6):56-60.
7. de Hoffman, E., Stroobant, V. *Mass Spectrometry Principles and Applications*, 3rd Ed. John Wiley & Sons, **2007**
8. Asai, S., Limbeck, A. LA-ICP-MS of rare earth elements concentrated in cation-exchange resin particles for origin attribution of uranium ore concentrate. *Talanta*, **2015**, 135, 41-49.
9. Sulasalmi J. Alkuaineiden isotooppisuhteiden määrittäminen: Mittaus ICP-MS-tekniikalla ja tulosten hyödyntämismahdollisuudet. University of Oulu, **2019**.
10. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS, part IV: The Interface Region. *Spectroscopy.* **2001**;16(7):26-28, 34.
11. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS, part V: The Ion Focusing System. *Spectroscopy.* **2001**;16(9):38-44.
12. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS, part VI: The Mass Analyzer. *Spectroscopy.* **2001**;16(10):44-48.
13. Thomas R. A beginner's guide to ICP-MS, part X: Detectors. *Spectroscopy.* **2002**; 17(4):34-39.
14. Yin J, Hu B, He M, Jiang Z. Determination of trace rare earth elements in environmental samples by low temperature electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after synergistic extraction with dimethylheptyl methyl phosphate and 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazalone-5. *Anal Chim Acta.* **2007**;594(1):61-68.
15. Biddau R, Cidu R, Frau F. Rare earth elements in waters from the albitite-bearing granodiorites of central sardinia, italy. *Chem Geol.* **2002**;182(1):1-14.
16. Wu S, Hong W, Zhang B, et al. Study on the determination of rare earth elements in coal ash by ICP-MS. *Integr Ferroelectr.* **2019**, 116-121.
17. Möhwald, Michael. Aspherical, Nanostructured Microparticles for Pulmonary Gene Delivery to Alveolar Macrophages. **2017**; 70.
18. Fassel VA, Kniseley RN. Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. *Anal Chem.* **1974**;46(13):1110A-1120A.
19. Zachmann DW. Matrix effects in the separation of rare-earth elements, scandium, and yttrium and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Anal Chem.* **1988**;60(5):420-427.
20. Fuerstenau M. C., Han K. C. *Principles of Mineral Processing*. Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, **2009**; 211.
21. Käyhkö, T. REE-mineraalien rikastusmenetelmät. University of Oulu, **2016**; 17.
22. Lin R, Howard BH, Roth EA, Bank TL, Granite EJ, Soong Y. Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations. *Fuel.* **2017**;200:506-520.
23. Gupta, C.K., *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2003**, 459-524. <https://web.vscht.cz/~vun/Metallurgy.pdf> (haettu 23.11.2020)
24. Ramakul P, Supajaroen T, Prapasawat T, Pancharoen U, Lothongkum AW. Synergistic separation of yttrium ions in lanthanide series from rare earths mixture via hollow fiber supported liquid membrane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* **2009**;15(2):224-228.
25. Bizzarro M, Baker JA, Ulfbeck D. A new digestion and chemical separation technique for rapid and highly reproducible determination of Lu/Hf and Hf isotope ratios in geological materials by mc-ICP-MS. *Geostandards News* **2003**, 133-145.
26. Kumari A, Panda R, Jha MK, Kumar JR, Lee JY. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. *Minerals Eng.* **2015**, 102-115.
27. Webster JR, Gilstrap MS. Matrix-independent separation of rare-earth elements and yttrium from geological materials using constant calcium content-oxalate precipitation and cation exchange for determination by

- high-resolution inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). *Chem Geol.* **1990**;85(3-4):287-294.
28. Zinin DS, Bushuev NN. Isolation of rare-earth elements from mixtures of calcium and lanthanide oxalates. *Russ J Inorg Chem.* **2018**;63(2):251-255.