

# Harjavallan seleeni ei pääse enää piiloon

■ **Uudet laitteet käyttävät ovelaa tekniikkaa seleenin ja monen muun hankalasti mitattavan aineen pyydystämiseen kemian laboratoriomittauksissa. Raskaan teollisuuden lisäksi hyötyjiä ovat muun muassa ympäristö- ja elintarvike-analytiikka.**

RAILI LEINO

Puhtaan nikkelin seleenipitoisuus on elintärkeä tieto teräksen ainesosien toimittajille. Nikkelissä ei saa olla liikaa seleeniä, koska seleeni tekee teräksen hauraaksi.

Seleenipitoisuuksien mittaaminen teollisuudessa yleisesti käytettävällä ICP-MS-tekniikalla on hankalaa, sillä esimerkiksi argonpohjaiset häiriöt vaikeuttavat analytiikkaa. Mittaustarkkuus on heikko erityisesti näytteissä, jotka sisältävät harvinaisia maametalleja ja runsaasti nikkeliä.

Myös Nornickel Harjavallan tehtaassa seleenin analysointi on ollut näihin asti haastavaa.

”Yhtiön laboratorion mittalaitteet eivät jäljittäneet pieniä seleenimääriä tyydyttävästi”, kertoo laboratoriokeemisti **Esa Kalliovaara**.

Pulmana oli, että mittausherkkyyks oli samalla tasolla kuin tavoiteltu mittausraja 0,1 milligrammaa litraa kohden.

”Mittausepätaarkkuus oli siis sata prosenttia, ja todellinen seleenipitoisuus saattoi olla mitä tahansa nollan ja 0,2 milligramman välillä”, Kalliovaara kuvailee.

Nornickel Harjavallan laboratoriossa käsitellään joka vuosi kymmeniä tuhansia näytteitä ja tehdään noin miljoona analyysia.



Tomi Glad

Engelma ratkesi viime vuonna, kun laboratorioon hankittiin TQ-ICP-MS-massaspektrometri, joka kohensi mitausherkkyyttä huomattavasti.

”Seleenin havainnointiraja nikkeli-pitoisesta näytteestä parani satakertaisesti, eli alkuperäiset tavoitteet ylittyivät kymmenkertaisesti.”

## Satavuotias keksintö on kemistin keskeinen työkalu

Reilut sata vuotta sitten keksitty massaspektrometri on kemistin tärkeimpiä työkaluja atomien ja yhdisteiden tunnistamisessa ja pitoisuuksien määrittämisessä.

Laitte on eräänlainen atomi- tai molekyyliavaaka, jossa analysoitava aine höyrystetään tai tehdään hienojakoiseksi aerosoliksi ja ionisoidaan. Ionien kulkua voidaan ohjata sähkökentällä, jolloin ne päätyvät havaitsemalleen painonsa ja sähkövarauksensa määräämällä tavalla.

Massaspektrometrejä on käytössä monenlaisia ja -tasoisia. Kaikissa on ionisaattori, massa-analysointori ja ionien havaitsin, mutta laitteet voivat soveltaa useaa eri tekniikkaa sekä näytteen syötössä että ionisaatiossa ja ionien kulun ohjailussa.

Pienille atomeille ja suurille molekyyli- ja suurille molekyyleille on omat laitteensa, joiden hintahaitari ulottuu miljoonaan euroon.

ICP-MS eli induktiokytketty massaspektrometri tuli ensimmäisen kerran käyttöön jo 1980-luvulla. Teollisuuden lisäksi sitä hyödynnetään laajasti myös tutkimuksessa.

”Mitä häiriöttömämmin ja täydellisemmin alkuaine ionisoituu, sen varmempi ICP-MS on mittaustekniikkana”, toteaa laitteita maahantuovan Hosmed Oy:n asiantuntija **Harri Köymäri**.

Laitte ionisoi näytteen argonplasmalla, jota ylläpidetään radiotaajuuden säteilyn avulla. Ionit ohjataan pienen aukon kautta vakuuikammioon, jossa niin sanottu kvadrupoli eli neljän sähköisesti varatun tangon ympärille levittyvä sähkökenttä muuttaa ionien kulkusuuntaa.

Lopulta vain ionit, joilla on valikoitu massa ja varaus, osuvat vuorollaan havaitsemalle.

ICP-MS-tekniikka herätti aluksi suuria toiveita. Sittemmin sen haasteeksi ilmenivät niin sanotut polyatomiset häiriöt eli mittauksen yhteydessä syntyvät samamassaiset yhdisteet. Esimer-

kiksi seleenin havaitsemista häiritsevät nikkelioksidit ja plasman argon.

Plasmakammiossa muodostuu väkisin sekä nikkelioksidia että kahden argonatomien muodostamaa argondimeeriä. Molempien massa on 80 eli sama kuin seleenin yleisimmällä isotoopilla, eikä perinteinen ICP-MS-laitte pysty erottamaan näitä kolmea toisistaan.

## Uusi tekniikka eliminoi polyatomiset häiriöt

Kolmisen vuotta sitten markkinoille tullut TQ-ICP-MS eli kolmoiskvadrupoliteknikka käyttää hyväkseen kemian eliminoimista polyatomisia häiriöitä.

Ensimmäinen kvadrupoli (Q1) poistaa kaikki muunmassaiset ionit. Sitten ionisuihku ohjataan seuraavaan kammiioon (Q2) ja joukkoon sekoitetaan jotain reaktiivista kaasua, kuten hapetta. Seleenin reagoi ähräkkäästi hapen kanssa muodostaen seleenioksidia, jonka massa on 96.

Nikkelioksidit ja argondimeerit eivät reagoi hapen kanssa, ja ne voidaan erottaa seleenioksidista seuraavalla kvadrupolilla (Q3).

Tällä massansiirroksi kutsutulla tekniikalla voidaan parantaa monien muidenkin aineiden, kuten elohopean, kadmiumin ja arseenin, havaitsemista.

Eriyksen hyödyllinen tekniikka on mitattaessa monoisotooppisia aineita, jotka esiintyvät käytännössä vain yhtenä isotooppina: mangaanin havainnointiraja on parantunut 9-kertaisesti, arseenin 10-kertaisesti ja vanadiinin peräti 20-kertaisesti arvoon 0,1 nanogrammaa litraa kohti.

Myös fosfori ja rikki ovat kärsineet pahoista polyatomisista häiriöistä, jotka voidaan nyt eliminoida hapettamalla nämä alkuaineet oksideiksi.

Teoriassa uudet TQ-ICP-MS-laitteet pystyvät tunnistamaan yhtä aikaa yli 70 erilaista alkuainetta jopa alle nanogramman tasosta alkaen ja alle atomimassayksikön erotuskyvyllä. Käytännössäkin yksi kolmen minuutin mittaus kertoo näytteestä kymmenien alkuaineiden pitoisuudet.

Massansiirto voidaan tehdä joko analytille tai häiriönaiheuttajalle sen mukaan, kumpi reagoi käytettävän kaasun kanssa helpommin. Esimerkiksi elohopea-analyysit häiritsevät volframi saadaan poistettua massansiirrolla hyvin.

## Automatiikka tuo helpokäyttöisyyden

Automatiikka on tehnyt myös laitteista paljon aiempaa helpokäyttöisempiä.

Käyttäjä päättää, mitä alkuaineita haluaa mitata. Sen jälkeen ohjelmisto ehdottaa, millä isotoopilla mittausta kannattaa tehdä, valitsee niin massansiirrossa käytettävän kaasun kuin muutkin parametrit, ja tekee tarvittavat laimenukset automaattisesti.

ICP-MS-analytiikassa on perinteisesti käytetty satakertaisia tai jopa kymmentuhattokertaisia laimennuksia, koska laitteet eivät kestä liian väkeviä näyteliuoksia.

Moninkertainen laimennus on kuitenkin työläästä ja aikaavievää. Manuaaliset laimennukset ovat myös merkittävä virhelähde, koska ne vähentävät mittausten tarkkuutta.

”Nykyään selviämme yhdellä 20-kertaisella laimennuksella”, Esa Kalliovaara kertoo.

”TQ-ICP-MS on hyvin monikäyttöinen laite. Nyt voimme ajaa kuparipitoisen näytteen heti nikkelinäytteen jälkeen ja analysoida siinä olevan pienen nikkelpitoisuuden oikein.”

Kaikkiaan Nornickel Harjavalta käsittelee vuosittain noin 54 000 näytettä ja tekee miljoona analyysia. Kahden TQ-ICP-MS-massaspektrometrin lisäksi laboratorion käytössä on viisi optista ICP-OES-spektrometriä, röntgenfluoresenssilaitte, titraattoreita, laimennusrobotteja ja muita laitteita.

Harri Köymäriin mukaan TQ-ICP-MS on hyödyllinen tekniikka metalliteollisuuden lisäksi myös kemianteollisuudessa, ympäristö- ja elintarvikeanalytiikassa ja tutkimuksessa.

Tyypillisen kolmoiskvadrupolilaitteen hinta on noin 200 000 euroa eli kaksinkertainen ICP-MS-tekniikkaan verrattuna. Laboratoriolaittevalmistaja Thermo Scientific on kuitenkin julkaissut tänä vuonna myös edullisemmän iCAP TQe -laitteen.

Kun kalliimmassa iCAP TQ -versiossa on mahdollisuus käyttää häiriönpoistoon ja massansiirtoon neljää erilaista apukaasua, edullisemmassa iCAP TQe -laitteessa on käytettävissä kaksi kaasua, happi ja helium. □

Kirjoittaja on tiedetoimittaja.  
raili.leino@gmail.com