

**JÄLGELEMENTIDE MÄÄRAMINE PÕLEVKIVIST JA
PÕLEVKIVITUHAST KASUTADES LA-ICP-MS
MEETODIT**

**LA-ICP-MS ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN OIL
SHALE AND OIL SHALE ASH**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Jennie-Ry Mesi

Üliõpilaskood: 204004MASM

Juhendajad: Birgit Maaten, vanemteadur

Päärn Paiste, teadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

27.05.2022

Autor: Jennie-Ry Mesi

/ allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

27.05.2022

Juhendaja: Birgit Maaten

/ allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

27.05.2022

Juhendaja: Päärn Paiste

/ allkirjastatud digitaalselt /

Kaitsmisele lubatud

.....2022

Kaitsmiskomisjoni esimees: Eduard Latõšov

/ allkirjastatud digitaalselt /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Jennie-Ry Mesi (sünnikuupäev 13.09.1998)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Jälgelementide määramine põlevkivist ja põlevkivituhast kasutades LA-ICP-MS meetodit“,

mille juhendajad on Birgit Maaten ja Päärn Paiste,

1.1. reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

¹Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.

/ allkirjastatud digitaalselt /

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Jennie-Ry Mesi, 204004
Õppekava: MASM02/18, energiatehnoloogia ja soojusenergeetika
Juhendajad: vanemteadur Birgit Maaten (50%), 53455128
teadur Päärn Paiste (50%), 53967592

Lõputöö teema:

„Jälgelementide määramine põlevkivist ja põlevkivituhaast kasutades LA-ICP-MS meetodit“

„LA-ICP-MS Analysis of Trace Elements in Oil Shale and Oil Shale Ash“

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Määrata jälgelementide sisaldused põlevkivi ja põlevkivituha proovides kasutades ICP-MS ja LA-ICP-MS meetodeid
2. Analüüsida tulemuste usaldusväärust ning erinevate standardite ja lähenemisviiside valikut kasutatud meetodite ja elementide lõikes

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Lõputöö teema ja eesmärkide seadmine	04.01.2022
2.	Eksperimentaalsete katsete kavandamine ja läbiviimine	15.04.2022
3.	Andmete analüüsimine ja täiendavate katsete teostamine	01.05.2022
4.	Kirjanduse ülevaate koostamine	01.05.2022
5.	Tulemuste kokkuvõtte ja järelduste tegemine	07.05.2022
6.	Lõputöö pealkirja sõnastamine	09.05.2022
7.	Lõputöö kirjutamine ja vormistamine	27.05.2022

Töö keel: eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: 27.05.2022

Üliõpilane: Jennie-Ry Mesi 27.05.2022

/ allkirjastatud digitaalselt /

Juhendaja: Birgit Maaten 27.05.2022

/ allkirjastatud digitaalselt /

Kaasjuhendaja: Päärn Paiste 27.05.2022

/ allkirjastatud digitaalselt /

Programmijuht: Eduard Latõšov 27.05.2022

/ allkirjastatud digitaalselt /

SISUKORD

EESSÕNA	6
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU	7
SISSEJUHATUS	8
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	10
1.1. Induktiivsidestunud plasma massispektromeetria	10
1.2. Laserablatsioon.....	15
1.3. Põlevkivi ja põlevkivituhk	17
1.3.1. Põlevkivis ja põlevkivituhas leiduvad jälgelemendid	18
1.3.2. Põlevkivi ja põlevkivituha LA-ICP-MS analüüs	20
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	23
2.1. Materjalid.....	23
2.2. Katsete teostamine ja analüüsimeetodid	23
3. TULEMUSTE ANALÜÜS	27
3.1. Kvaliteedikontroll kasutades SGR-1b referentsmaterjali	28
3.2. ACIRS-A1 lendtuha analüüs.....	31
3.3. Reaalsete põlevkivi ja põlevkivituha proovide analüüs.....	33
3.4. Järeldused	39
KOKKUVÕTE	42
ABSTRACT	44
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	46
LISAD	52
Lisa 1. SM68 Standard 1 sertifikaat.....	52
Lisa 2. SM68 Standard 2 sertifikaat.....	53
Lisa 3. NIST SRM 612 sertifikaat.....	54
Lisa 4. NIST SRM 614 sertifikaat.....	57
Lisa 5. SGR-1b sertifikaat	60
Lisa 6. ACIRS-A1 sertifikaat	61

EESSÕNA

Käesoleva töö teema ja eesmärk said sõnastatud Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituudi ja Tartu Ülikooli geoloogia osakonna koostöona. Töö jaoks vajalikud eksperimendid said sooritatud ning andmed kogutud Energiatehnoloogia instituudi laborites.

Magistritöö põhieesmärgiks oli töötada välja usaldusväärne meetod põlevkivis ja põlevkivituhas sisalduvate jälgelementide määramiseks kasutades LA-ICP-MS meetodit. Täpsemaks uurimissuunaks valiti XRF analüüsi jaoks kasutatavate põlevkivi ja põlevkivituha baasil valmistatud liitiumboraat-klaaside LA-ICP-MS analüüs. Saadud tulemustele tuginedes tuuakse välja parimad võimalikud meetodid ja lähenemisviisid põlevkivi ja põlevkivituha LA-ICP-MS analüüsiks, arvestades nii analüüsiks kasutatavaid standardeid kui ka erinevate huvipakkuvate elementide määramiseks sobilikke meetodeid.

Lisaks oma juhendajatele Birgit Maatenile ja Päärn Paistele soovin tänada ka Lauri Mölderit, Oliver Järvikut ja Heidi Leesi, kelle abita poleks käesoleva töö valmimine tulenevalt Energiatehnoloogia instituudi LA-ICP-MS seadme paljudest eripäradest olnud võimalik.

Märksõnad: LA-ICP-MS, ICP-MS, põlevkivi, põlevkivituhk, magistritöö

LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

AAS – aatomabsorptsioonspektroskoopia (*atomic absorption spectroscopy*)

ACIRS – Austraalia söetööstuse referentsmaterjal (*Australian Coal Industry Reference Sample*)

ICP-AES – induktiivsidestunud plasma aatomiemissioonspektromeetria (*inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*)

ICP-MS – induktiivsidestunud plasma massispektromeetria (*inductively coupled plasma mass spectrometry*)

KED – eraldamine kineetilise energia barjääri kaudu (*kinetic energy discrimination*)

LA – laserablatsioon (*laser ablation*)

LA-ICP-MS – laserablatsioon induktiivsidestunud plasma massispektromeetria (*laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*)

NIST – Ameerika Ühendriikide riiklik standardite ja tehnoloogia instituut (*National Institute of Standards and Technology*)

RF – raadiosageduslik (*radio frequency*)

SGR – Green River maardla põlevkivi (*Green River Shale*)

SRM – referentsmaterjal (*Standard Reference Material*)

XRF – röntgenfluorestsents (*X-ray fluorescence*)

SISSEJUHATUS

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli töötada välja usaldusväärne meetod põlevkivis ja põlevkivituhas sisalduvate jälgelementide määramiseks kasutades LA-ICP-MS meetodit. Jälgelementide analüüsimisel on sageli vajalik tuvastada väga paljude elementide kontsentratsioonid ning seda suures hulgas proovides. Seetõttu omas käesoleva töö meetodi valikul tähtsust ka analüüsi kiirus, turvalisus ja keskkonnasõbralikkus. Täpsemaks uurimissuunaks valiti XRF analüüsi jaoks kasutatavate põlevkivi ja põlevkivituha baasil valmistatud liitiumboraat-klaaside LA-ICP-MS analüüs.

Põlevkivi põletamisel tekib olenevalt kasutatavatest tehnoloogiast ligi 50% tahkeid jäätmeid (poolkoksi ja/või põlevkivituha) [1]. Eestis tekib hinnanguliselt 7-8 miljonit tonni tuha- ja poolkoksijäätmeid aastas [2]. Mitmed põllumajandus- ja tööstusvetesse jõudvad raskmetallid pärinevad põlevkivienergeetika tuhavoogudest; teatud põhi- ja jälgelementide liiga kõrgeid sisaldused põlevkivituhas on ka takistanud selle senist ringlusesse võtmist. Selleks, et kahjulike saasteainete keskkonda juhtimist paremini kontrollida, on vaja erinevates tuhafraktsioonides sisalduvate ja põlemisprotsessi käigus tekkivate elementide jaotus täpselt karakteriseerida. [3], [4]

Induktiivsidestunud plasma massispektromeetria (ICP-MS) on analüütiline meetod, mida kasutatakse põhiliselt vesilahustest jälgelementide määramiseks. ICP-MS seadmega on võimalik mõõta valdavalt enamust perioodilisustabelis olevatest elementidest, mille kontsentratsioonid jäävad ppm (mg/kg) või ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) skaalasse. [5] Proovi analüüsimiseks ICP-MS seadmega tuleb see aga esmalt lahustada. Selleks, et elemente lahusesse viia, kasutatakse kompleksseid happesegusid. Hapete ja nende koguste valik on keeruline, kuna erinevate elementide lahusest väljasadenemise takistamiseks on vaja ka erinevaid happesegusid. [6]

Laserablatsiooni (LA) süsteemi kombineerimine traditsioonilise ICP-MS seadmega võimaldab teha elementanalüüsi otse tahkest proovist. Põhiline eelis võrreldes klassikalise ICP-MS analüüsiga on märkimisväärselt lühem proovide ettevalmistusaeg. Enne analüüsi ei ole vaja katsetada sobivaid happesegusid ning proovi lahusesse viia. [7] Võrreldes ICP-MS meetodiga on LA-ICP-MS analüüsi puhul proovide ettevalmistus ka lihtsam, odavam, turvalisem ja keskkonnasõbralikum [8], [9].

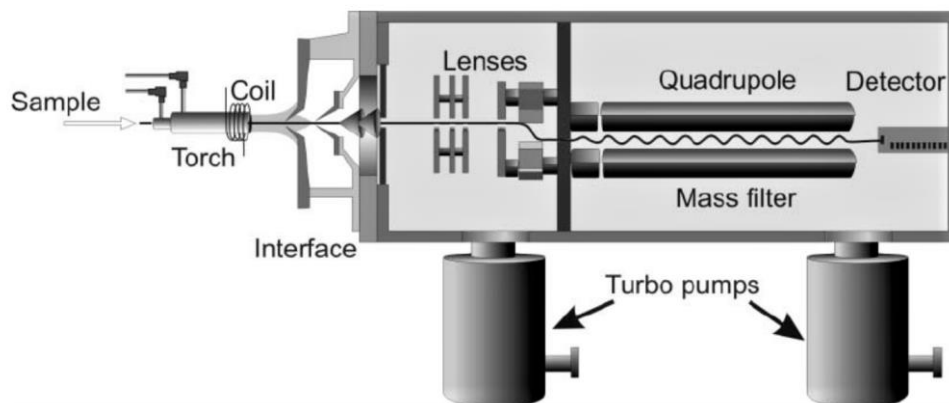
Põlevkivis ja põlevkivituhas leiduvate jälgelementide määramiseks kasutatakse tavaliselt XRF ja ICP-MS meetodeid. XRF analüüsiga ei saa aga määrata jälgelemente väga madalatel kontsentratsioonidel (ppm ja ppb skaalas). ICP-MS puhul tuleb enne analüüsi proovid lahustada, põhjustades ebatäpsusi elementide mittetäieliku lahustumise tõttu. [4] Käesolevas töös kasutati põlevkivis ja põlevkivituhas sisalduvate

jälgelementide määramiseks ning tulemuste edasiseks võrdluseks ja kontrollimiseks ICP-MS ja LA-ICP-MS meetodeid. Kuigi põlevkivis leiduvaid jälgelemente on määratud ka varem [1], [3], [4], [10]–[13], ei ole käesoleva töö autori andmetel põlevkivituhka LA-ICP-MS meetodiga seni analüüsitud.

Magistritöö teoreetilises osas antakse ülevaade ICP-MS ja LA-ICP-MS meetoditest, põlevkivist ja põlevkivituhast ning neis sisalduvate jälgelementide varasemast LA-ICP-MS analüüsist. Töö eksperimentaalses osas uuriti erinevaid põlevkivi ja põlevkivituha proove. Saadud tulemustele tuginedes tuuakse välja parimad võimalikud meetodid ja lähenemisviisid põlevkivi ja põlevkivituha LA-ICP-MS analüüsiks, arvestades nii analüüsiks kasutatavaid standardeid kui ka erinevate huvipakkuvate elementide määramiseks sobilikke meetodeid.

happesegusid. Näiteks elementide nagu Mg, Ba, La, Ce, Th ja U lahustamiseks tuleb kasutada HNO₃ ja HCl; samad elemendid sadenevad aga lahusest välja, kui see sisaldab HF. Teisest küljest ei saa mõningaid elemente (näiteks Zr, Mo, Sn, Sb) ilma HF kasutamata määrata. Tihti kasutatakse proovi lahustamiseks ka ainult HNO₃, kuna väga paljud levinud elemendid, mida ka kõige sagedamini määrata on tarvis, on juba ainult HNO₃ maatriksis piisavalt stabiilsed. Nende elementide hulka kuuluvad näiteks V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As ja Bi. [6] Kuna ICP-MS seadmesse ei tohi üldjuhul sisestada kangemaid kui 2% happelahuseid, tuleb kontsentreeritud happe-proovi segusid veel enne analüüsi deioniseeritud veega lahjendada [15].

Proov juhitakse ICP-MS seadmesse pihustuskambrini kaudu, kus tekitatakse aerosool. Aerosooli genereerimiseks kasutatakse gaasina argooni. Edasi siseneb proov argoon-plasmasse, kus toimub plasma kõrge temperatuuri (~10 000 K) tõttu aerosooli kuivamine, aurustumine, molekulide lõustumine, atomisatsioon ning aatomite ioniseerumine. Ioonid juhitakse läbi vaakumliidese (*interface*)ioon-optika (elektrostaatiliste läätsede) regiooni, mille eesmärk on ionide massispektromeetrisse suunamine. Massispektromeetris mõõdetakse vastavalt elementide massi-laengu suhtele signaali (ühik cps ehk *counts per second*), mille järgi on võimalik erinevaid elemente kvantifitseerida. [15] Joonisel 1.2 on toodud klassikalise ICP-MS seadme ristlõike illustratsioon ning tabelis 1.1. ICP-MS seadme põhikomponendid ning nende otstarve.

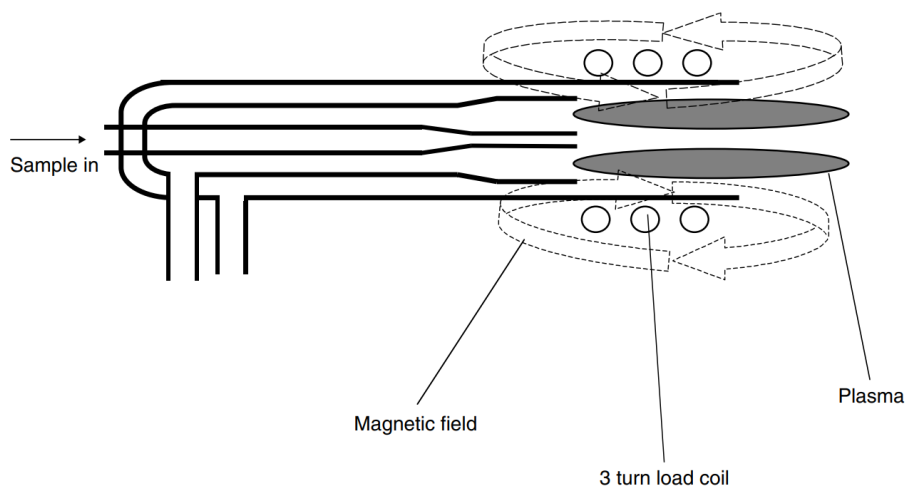


Joonis 1.2. ICP-MS seadme ristlõike illustratsioon [15]. *Sample* – proov, *torch* – tõrvik, *coil* – mähis, *interface* – vaakumliides, *lenses* – läätsed, *quadrupole mass filter* – kvadrupool massianalüsaator, *turbo pumps* – turbomolekulaarpumbad, *detector* – detektor

Tabel 1.1. ICP-MS seadme komponendid ja nende otstarve [5]

Komponent	Otstarve
Proovisisestussüsteem	Aerosooli genereerimine pihustis ja pihustuskambris; proovi instrumenti juhtimine
Tõrvik ja raadiosageduslik (RF) mähis	Plasma tekitamine; aerosooli lõhustamine ioonideks
Vaakumliides	Atmosfäärirõhul töötava ICP plasma ühendamine vaakumi all töötava massispektromeetriga; ionide transportimine vaakumi alla
Vaakumsüsteem	Vaakumi tekitamine;ioon-optika, kvadrupooli ja detektori töö kindlustamine
Kokkupõrke-reaktsiooni kamber	Spektraalsete ülekatete eemaldamine enne massispektromeetrit
Ioon-optika	Ainult ionide kvadrupooli juhtimine; neutraalsete elementide, footonite jms eemaldamine
Massispektromeeter	Ioonide eraldamine massi-laengu suhte järgi
Detektor	Ioonide kvantifitseerimine
Andmetöötuse ja süsteemi tarkvara	Instrumenti töö monitoorimine, andmete saamine tulemuste analüüsiks

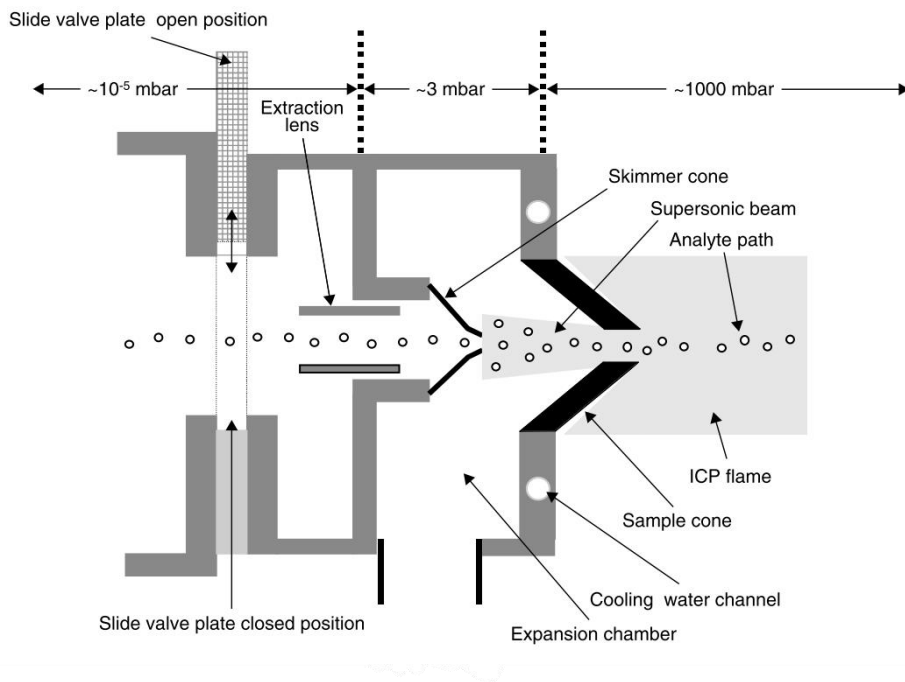
Induktiivsidestunud plasma on kõige laialdasemalt kasutatud ioniseerimise meetod jälgelementide analüüsimiseks. Plasma tekitamiseks kasutatakse tavaliselt argooni. Argoon läbib tõrvikut (joonis 1.3), mis on ümbritsetud RF-mähisega; tõrviku otsas tekivad elektri- ja magnetväljad. Argoon süüdatakse põlema ning argooni aatomitelt eemalduvad elektronid satuvad ringjooneliselt liikudes magnetvälja „lõksu“ (induktiivsidestumine). Kiirelt liikuvad elektronid põrkuvad neutraalsete argooni aatomitega ning tekib nn ahelreaktsioon, mille tulemusel eraldub paljudelt aatomitelt elektrone. See põhjustab ka plasma ligi 6000 – 10 000 K suurust temperatuuri. [16]



Joonis 1.3. ICP-MS seadme tõrviku illustratsioon [16]. *Sample in* – proovisisestus, *magnetic field* – magnetväli, *3 turn load coil* – induksioonipool, *plasma* – plasma

ICP plasma koosneb seega neutraalsetest argooni aatomitest, positiivse laenguga argooni ionidest ning elektronidest. Plasma eesmärgiks on lõhustada proov (mis on tavaliselt vedeliku kujul, kuid laserablatsiooni puhul ka tahke) ionideks. Plasmaga kokku puutuv aerosool esialgu aurustub, seejärel atomiseerub ning lõpuks ioniseerub. [16]

Vaakumliideses toimub ionide transport plasma väga kõrge temperatuuri ja atmosfäärirõhuga alalt massispektrometri regiooni, mille tööparameetrid on toatemperatuur ja (osaline) vaakum. Rõhu vähendamiseks kasutatakse tavaliselt kahte metallist (üldiselt niklist või platinast) koonust (joonis 1.4). Kahe koonuse vahele tekitatakse rõhk 3-5 mbar ning pärast teist koonust vaakum (10^{-5} - 10^{-9} mbar). Pärast koonuseid toimub läätsedes elektrivälja mõjul analüüsitavate positiivsete ionide eraldamine negatiivsetest ionidest, neutraalsetest aatomitest, molekulidest ja elektronidest. [16]



Joonis 1.4. ICP-MS seadme vaakumliidese jaioonläätsede konfiguratsioon [15]. *Slide valve plate open position* – avatud asendis liugventiil, *slide valve plate closed position* – suletud asendis liugventiil, *extraction lens* – ekstraktsiooni lääts, *sample cone* – välimine koonus, *skimmer cone* – sisemine koonus, *supersonic beam* – ühelikiirusel osakeste voog, *analyte path* – analüüdi liikumistrajektor, *ICP flame* – ICP leek, *cooling water channel* – jahutusvee kanal, *expansion chamber* – paisumiskamber

Üks suur probleem ICP-MS analüüsis on molekulaarsete ionide ja nendest põhjustatud spektraalsete ülekatete tekkimine plasmas [17], [18]. Näiteks plasma tekitamiseks kasutatakse argooni ja hapniku proovi maatriksist, mis annavad kokku interferentsi ArO^+ molekulmassiga 56 g/mol, mis on sama nagu raua (Fe) aatommass [5]. Tabelis 1.2 on toodud mõned ICP-MS analüüsi käigus tekkivatest enamlevinud spektraalsetest ülekatetumistest. Tegelikult tekkivate ülekatete nimekiri on aga märkimisväärselt mahukam [18]. ICP-MS seadet kasutades jälgitakse ka alati tseeriumoksiidi (suhte CeO/Ce) moodustumise taset, mis võimaldab hinnata plasma oksiidsete molekulaarsete ionide tekkimise energeetilist potentsiaali [19].

Tabel 1.2. Mõned ICP-MS analüüsi segavad spektraalsed ülekatsumised [5]

Spektraalne ülekatsumine	Sama aatommassiga element
$^{12}\text{C}^{15}\text{N}$, $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^1\text{H}$	^{27}Al
$^{38}\text{Ar}^1\text{H}$	^{39}K
^{40}Ar	^{40}Ca
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	^{51}V
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$	^{52}Cr
$^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$	^{55}Mn
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$	^{56}Fe
$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	^{75}As
$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$	^{80}Se

Spektraalsete ülekatsete eemaldamiseks kasutatakse ICP-MS seadmes kokkupõrke-reaktsiooni kambrit. KED-režiimis (eraldamine kineetilise energia barjääri kaudu) on võimalik ionkiirest eemaldada mõõtmelt suuremad molekulaarsed ionid (molekulaarne ion ArO^+ on mõõtmelt suurem kui atomaarne ion Fe^+) väiksematest atomaarsetest ionidest. Kokkupõrkel mingisuguse inertgaasi (tavaliselt heeliumi) molekulidega väheneb molekulaarsete ionide summaarne kineetiline energia oluliselt rohkem kui huvipakkuvate atomaarsete analüütide ionide oma. Seega on kokkupõrke-reaktsiooni kambri väljundile energiabarjääri tekitamisega võimalik vähendada molekulaarsete ionide transmissiooni detektori suunal. Siiski nõrgeneb aga kohati ka analüüdi enda signaal. [5]

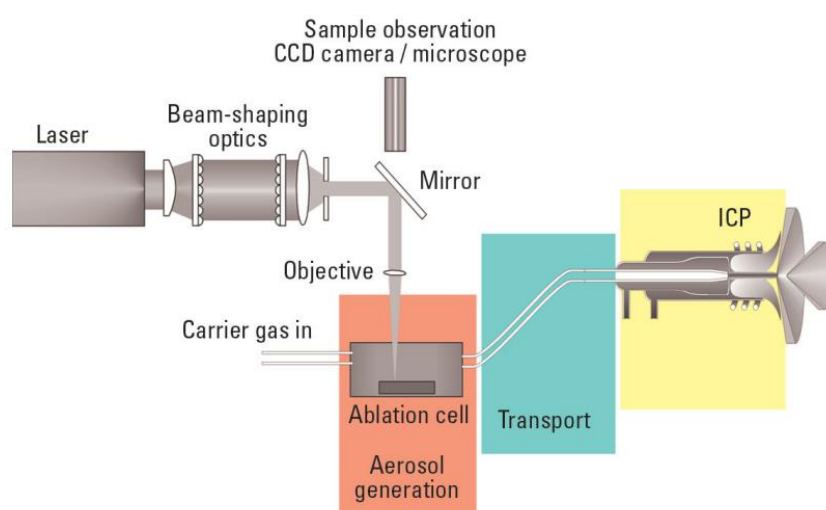
Kvadrupool-massispektromeetris toimub vastavalt nende massi-laengu suhetele ionide üksteisest eraldamine; teatud ajahetkel pääseb läbi ainult üks kindla massi-laengu suhtega element. Massispektromeetrist väljudes põrkuvad ionid detektori esimese dünoodi vastu ning signaali võimendatakse, kuni tekib mõõdetav impulss. ICP-MS tarkvara võimaldab saadud analüütide impulsse (ühik cps ehk *counts per second*) võrrelda standardmaterjali proovi analüüsimisel mõõdetud impulssidega. [5]

1.2. Laserablatsioon

Laserablatsiooni (LA) süsteemi kombineerimine traditsioonilise ICP-MS seadmega võimaldab teha elementanalüüsi otse tahkest proovist. Põhiline eelis võrreldes klassikalise ICP-MS-ga on märkimisväärselt lühem proovide ettevalmistusaeg, mis

vedeliku puhul võib ulatuda isegi nädalatesse. Enne analüüsi ei ole vaja katsetada sobivaid happesegusid ning proovi lahusesse viia. [7] Võrreldes tavalise ICP-MS seadmega on LA-ICP-MS analüüsi puhul proovide ettevalmistus ka lihtsam, odavam, turvalisem ja keskkonnasõbralikum [8], [9].

LA-süsteem koosneb pulseerivast laserkiire allikast (impulsi kestvus umbes 5-10 ns), laserkiire fokuseerimiseks kasutatavast optikast, õhukindlast ablatsioonikambrist ning aerosooli transpordiks kasutatavast transportliidesest, mis võimaldab tahke aine aerosooli otse ICP-MS plasmasse juhtida [20]. LA-seadme illustratsioon on toodud joonisel 1.5.



Joonis 1.5. LA-seadme ja selle komponentide illustratsioon [21]. *Laser* – laser, *beam-shaping optics* – laserkiire fokuseerimiseks kasutatav optika, *sample observation CCD camera/microscope* – proovi jälgimiseks kasutatav kaamera, *carrier gas in* – kandegaasi sisend, *objective* – objektiiiv, *mirror* – peegel, *ablation cell* – ablatsioonikamber, *aerosol generation* – aerosooli genereerimine, *transport* – transportliides

Fokuseeritud laserkiire toimel muundatakse väike osa tahkest proovist heterogeenseks aerosooliks [22]. Olenevalt laserkiire lainepikkusest, energiast pinnaühiku kohta ja ablateeritava proovi maatriksist eemaldatakse iga laserkiire impulsiga materjali umbes 0,02-5 μm sügavuselt [23]. Tekkiva aerosooli parameetrite puhul mängib kõige olulisemat rolli just laserkiire energia ajaühiku ja pindala kohta. Sarnaselt ICP-MS süsteemile kasutatakse spektraalsete ülekattete minimeerimiseks aerosooli plasmasse transportimiseks tavaliselt inertgaasina heeliumi. [20] Küll aga ei ole LA-ICP-MS jaoks spektraalsed ülekatted sama suur probleem kui klassikalise ICP-MS analüüsi puhul, kuna oksiidsete molekulaarsete ionide teke on tänu „kuivale“ aerosoolile oluliselt

väiksem [24], [25]. Jõudes ICP-MS seadme plasmasse, tahke proovi aerosooli osakesed aurustuvad, atomiseeruvad ja ioniseeruvad [26].

Üks põhilisi LA-ICP-MS analüüsi piiravaid tegureid on aerosooli heterogeensus. Olenevalt laserkiire parameetritest ja proovi maatriksist ei teki terve ablatsiooni käigus tihtipeale võrdsel hulgal aerosooli; samuti on erinev iga pulsatsiooniga eralduv aerosooli kogus [7], [8], [22]. Mida paremini konkreetne ühend lendub, seda paremini toimub tihtipeale ka selle ühendi ablatsioon [7]. Veel mängivad rolli gravitatsioonilised efektid – paratamatult kanduvad ablatsioonikambri ICP seadmesse suuremad ja väiksemad osakesed erinevalt [20]; erineb ka osakeste aurustumine, atomiseerumine ja ioniseerumine [7], [27]. Nimetatud tegurid põhjustavad nn maatriksi efekte ning signaale, mis ei vasta tegelikule proovi koostisele [7]. Proovis leiduvate jälgelementide (mida on niigi vähe) analüüsimiseks tuleb aga olla kindel, et plasmasse sisenev materjal väljendaks reaalse proovi elementkoostist. Seega tuleb tagada võimalikult ühtlane ablatsioon, aerosooli efektiivne transport ICP-MS plasmasse ning osakeste täielik ioniseerumine. [20]

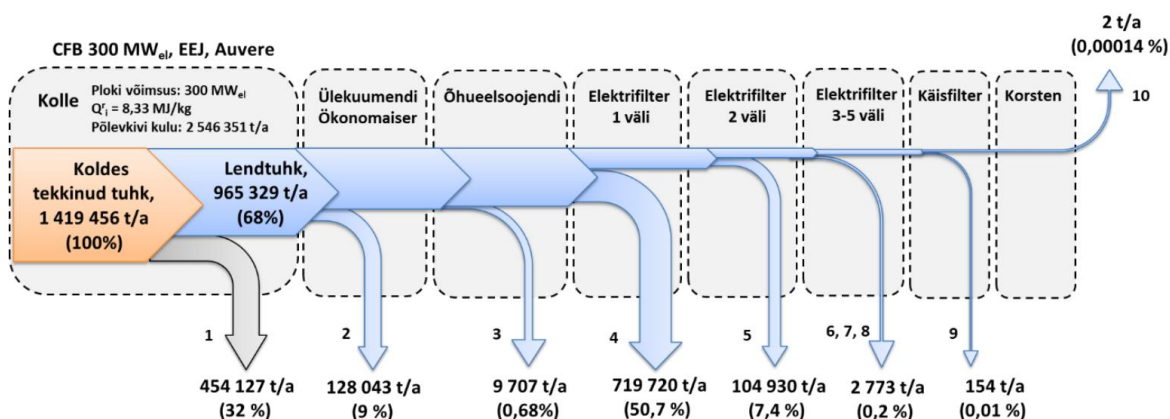
Tulemuste kvantifitseerimiseks kasutatakse LA-ICP-MS analüüsis referentsmaterjalidena üldiselt NIST (*National Institute of Standards*) klaase [28]. Tundmatute proovide (klaaside vms tahkete homogeensete materjalide) maatriksid ei ole aga tavaliselt samad nagu standardainetel ning igale proovile sarnase maatriksiga standardi leidmine ei ole enamasti võimalik. Eelmises lõigus kirjeldatud põhjuste tõttu reageerivad isegi sarnased materjalid ablatsioonile mõneti erinevalt. Seega on LA-ICP-MS analüüsis vaja tulemuste korrigeerimiseks kasutada sisestandardit; see tähendab mingit elementi, mis on proovis homogeenselt jaotunud ning mille kontsentratsioon on kõikides proovides juba mõne teise analüütilise meetodiga (näiteks XRF analüüsiga) määratud. Sisestandardi kasutamine võimaldab korrigeerida erinevast ablatsioonist, osakeste transpordist, ioniseerumisest jms tingitud ebatäpsusi. [21]

1.3. Põlevkivi ja põlevkivituhk

Põlevkivi on settekivim, mis tekkis ligi 450 miljonit aastat tagasi. Põlevkivi orgaanilise aine lähteallikaks on enamasti sinivetikad; mineraalosa on tekkinud organismide lubikodadest. Põlevkivi paikneb maapinnas erineva paksusega kihtidena. [29] Maailmas on enam kui 42 riigis arvestatavad põlevkivivarud (kokku ligi 689 miljardit tonni, arvestatud õlina). See on palju enam kui naftavarusid (mida on umbes 170 miljardit tonni). Kõige suuremad põlevkivivarud – ligi 77% kogu maailma varudest – asuvad USAs. [30] Suurim teadaolev põlevkivivaru on Green River maardlas [31].

Teadaolevalt on põlevkivi kasutamine toimunud kogu ajaloo vältel. Põlevkivi tööstusliku kasutamise alguseks loetakse aga 14. sajandit. Alates 19. sajandist on põlevkivi tööstuslikult kaevandatud ja tarbitud riikides nagu näiteks Hispaania, Saksamaa, USA, Venemaa, Hiina, Eesti, Brasiilia, Austraalia jpm. [32] Eestis hakkas põlevkivienergeetika valdkond oluliselt arenema 20. sajandil, mil käivitati Balti Elektri jaam ja Eesti Elektri jaam [1].

Põlevkivi põletamisel tekib olenevalt kasutatavatest tehnoloogiatest ligi 50% tahkeid jäätmeid (poolkoksi ja/või põlevkivituhka). Võrreldes söejaamadega tekib põlevkivienergeetikas ühe toodetud energiaühiku kohta isegi kuni 5 korda rohkem tuhka. [1] Eestis tekib hinnanguliselt 7-8 miljonit tonni tuha- ja poolkoksijäätmeid aastas [2]. Suurem osa põlevkivituhast tekib jaamade kateldes; osa tekkivast tuhast sadestub kolde põhja (koldetuhk) ning osa kandub gaasivooluga kaasa (lendtuhk). Jaamade summaarsetest tuhavoogudest moodustab koldetuhk hinnanguliselt 30-40% ning lendtuhk 60-70%. Joonisel 1.6 on kujutatud näitena Auvere elektri jaamas tekkivate tuhavoogude jaotus. Koldetuhk eemaldatakse kolde põhjast puhastustsükli ajal ning lendtuhk enamasti elektrifiltritest. [1]



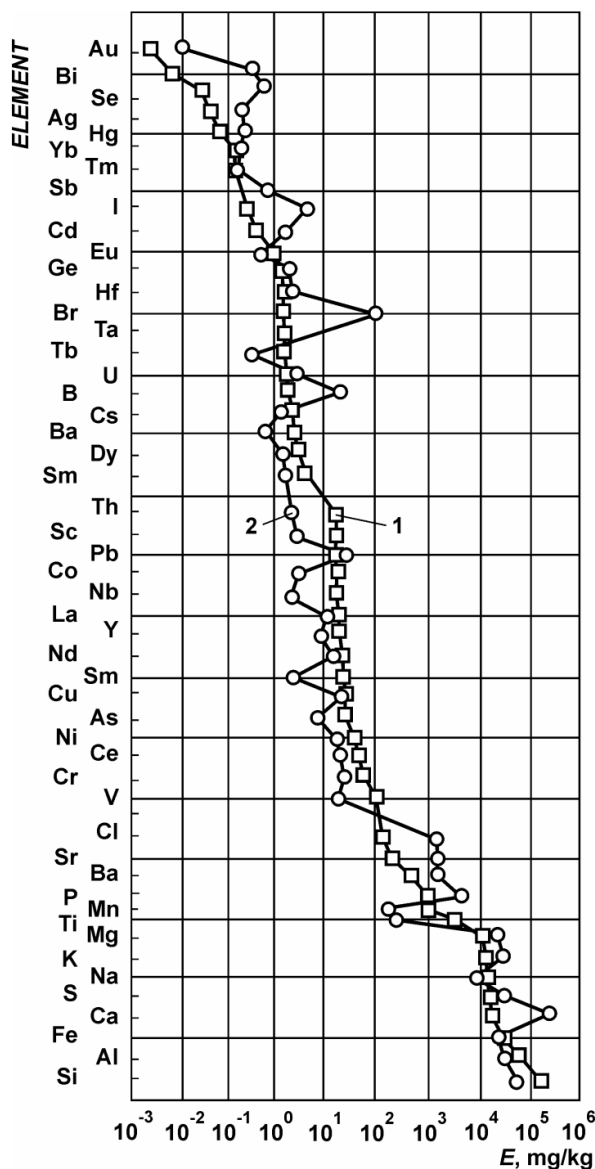
Joonis 1.6. Auvere elektri jaamas tekkivate tuhavoogude kogused ja jaotus [1]

1.3.1. Põlevkivis ja põlevkivituhas leiduvad jälgelemendid

Olenevalt leiukohast on põlevkivi mineraalse osa koostis küllaltki erinev [31]. Eesti põlevkivi mineraalne osa koosneb suuremas osas kvartsist, kaltsiidist, dolomiidist, päevakividest ja savimineraalidest. Põlevkivituhkade mineraalne koostis on oluliselt põletustehnoloogiast. [1] Eesti põlevkivis leidub ka mitmeid jälgelemente (samuti raskmetalle), mille maksimaalsed lubatud kontsentratsioonid keskkonda juhitavates tuhavoogudes on reguleeritud erinevate normatiividega [1], [13]. Põlevkivis sisalduvad

jälgelemendid paiknevad enamasti selle mineraalosas, kuid mõned neist (näiteks Be, Ni, Cr, Sb) võivad asuda ka orgaanilises osas [13].

Joonisel 1.7 on kujutatud elemendid, mida on teadaolevalt põlevkivist leitud ning nende suurusjärguline kontsentratsioon. Tabelis 1.3 on toodud mõningate jälgelementide sisaldused Eesti põlevkivis. Olenevalt kütuse põletustehnoloogiast (peamiselt põletustemperatuurist), settib osa jälgelemente koos põlevkivituhaga gaasikäikude põhja, osa aga kandub edasi korstnasse ning sealt koos põlemisgaasiga atmosfääri [13]. On ka täheldatud, et raskmetallide (näiteks Pb, Cd, Zn, Cr, As, V) sisaldus on üldiselt suurem lendtuhkades kui koldetuhkades [1], [13].



Joonis 1.7. Põlevkivis leiduvate jälgelementide sisaldus (joonisel tähistatud numbriga 2) [13]

Tabel 1.3. Mõningate jälgelementide sisaldused Eesti põlevkivis [13]

Elemendi nimetus	Elemendi tähis	Kontsentratsioon, ppm
Antimon	Sb	0,5-0,6
Arseen	As	7,6-21
Baarium	Ba	140-148
Koobalt	Co	2,9-3,0
Kroom	Cr	17-38
Mangaan	Mn	310-387
Molübdeen	Mo	3
Nikkel	Ni	12-21
Plii	Pb	20-30
Toorium	Th	2,3-3,4
Uraan	U	3
Vask	Cu	17-55

Mitmed raskmetallid ning põllumajandus- ja tööstusvetesse jõudvad elemendid pärinevad just põlevkivienergeetika tuhavoogudest; need elemendid kontsentreeruvad rohkelt orgaanilist ainet sisaldavates järvedes, ookeanides jms. Teatud põhi- ja jälgelementide liiga kõrged sisaldused põlevkivituhas on ka takistanud selle senist ringlusesse võtmist. Selleks, et kahjulike saasteainete keskkonda juhtimist paremini kontrollida, on vaja erinevates tuhafraktsioonides sisalduvate ja põlemisprotsessi käigus tekkivate elementide jaotus korralikult karakteriseerida. [3], [4] Samamoodi on oluline, et ka lendtuhaga atmosfääri sattuvad elemendid ei ületaks keskkonnale ohtlikke kontsentratsioone [33].

1.3.2. Põlevkivi ja põlevkivituha LA-ICP-MS analüüs

Põlevkivis ja põlevkivituhas leiduvate jälgelementide määramiseks kasutatakse tavaliselt kas kombinatsiooni XRF ja ICP-MS meetoditest või ICP-AES ja AAS meetodeid. XRF-ga ei saa aga määrata jälgelemente väga madalatel kontsentratsioonidel (ppm ja ppb skaalas). ICP-AES, AAS ja ICP-MS puhul tuleb enne analüüsi proovid lahustada, põhjustades ebatäpsusi elementide mittetäieliku lahustumise tõttu. [4] LA-ICP-MS meetod arendatigi välja just selleks, et geoloogilistest proovidest jälgelemente mõõta [4], [34], [35].

LA-ICP-MS meetodiga on võimalik määrata jälgelemente sisuliselt kolmel erineval viisil. Esimene variant on analüüsida geoloogilist materjali otse proovi pinnalt; see aga eeldab pinna eelnevat poleerimist. Samuti saab siis elementide paiknemist vaid n-ö kaardistada, kuna geoloogilised proovid ei ole kunagi täielikult homogeenised. Teine võimalus on analüüsida peenestatud pulbrist pressitud tablette. Selle meetodi piiravaks teguriks on aga sarnase maatriksiga standardite puudumine. Samuti tuleks enne analüüsi maatriksi efektide korrigeerimiseks määrata tabletist ühe homogeenelt jaotunud makrokomponendi kontsentratsioon. Kolmas ning kõige paljulubavam meetod on kasutada XRF analüüsiks valmistatud liitumboraat-klaase (LiB-klaase). [4] LiB-klaasid on head, kuna need on keemiliselt stabiilsed ja homogeenne koostisega [12]; lisaks on klaasis oleva ühe makrokomponendi kontsentratsioon juba XRF analüüsist varem teada [4].

LA-ICP-MS meetodiga põlevkivist jälgelementide määramise kohta on saadaval väga piiratud hulk kirjandust. Osad artiklid on keskendunud konkreetsemalt põlevkivis leiduvate elementide jaotuse kaardistamisele [3], [10], [11] ning teised põlevkivis sisalduvate jälgelementide kontsentratsioonide määramisele diskreetsetes proovi osades (punktanalüüs) [4], [12]. Oluliselt rohkem on uuritud sütt ja söetuhkasid [33], [36]–[43]. Käesoleva töö eesmärgiks oli põlevkivis ja põlevkivituhas leiduvate jälgelementide kvantifitseerimine; sarnaseid töid on kirjandusest leida vaid kaks [4], [12]. Mõlemad tööd tegelesid jahvatatud (homogeniseeritud) põlevkivi analüüsiga. Põlevkivituhka (ei kolde- ega lendtuhka) ei ole käesoleva töö autori andmetel varem LA-ICP-MS meetodiga analüüsitud. Samuti ei ole töö autori teadmiste kohaselt tehtud põlevkivi ICP-MS või LA-ICP-MS analüüsil erinevate standardite ja meetodite võrdlust.

Leite ja kaasautorite töös [12] keskenduti enim LA-süsteemi tööparameetrite uurimisele. Võrreldi aerosooli transpordiks kasutatavaid gaase ning leiti, et parim kandegaas on heelium, mis võimaldab võrreldes argooniga saada palju kõrgemaid signaale. Lisaks uuriti laseri fokuseerimise, tulistamissageduse ning laserkiire liikumise kiiruse mõju. Analüüsiti põlevkivi referentsmaterjali SGR-1 ning Brasiilia põlevkivi (Campos Basin); LA-ICP-MS analüüsiks kasutati LiB-klaase (75% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ja 25% LiBO_2 , lahjendusega 1:7). Tulemusi kvantifitseeriti kasutades põlevkivi standardit SGR-1 (Green River maardla põlevkivi referentsmaterjal). Saadud kontsentratsioone võrreldi ka ICP-MS analüüsil saadud tulemustega. Antud töös ei kasutatud kalibratsiooniks NIST-klaase; põhjenduseks toodi, et nende klaasidega on võimalik kvantifitseerida liiga väikeseid kontsentratsioonivahemikke. [12]

Sonibare ja kaasautorite töös [4] uuriti Lokpanta põlevkivi; referentsmaterjalina kasutati põlevkivi standardit SGR-1b (Green River maardla põlevkivi referentsmaterjal).

Keskenduti peamiselt klaaside valmistamise parameetritele, töötamaks välja optimaalsed tingimused homogeensete klaaside saamiseks. Kalibratsiooniks kasutati NIST SRM 612 klaasi (LA-ICP-MS kalibratsioonistandard) ning sisestandardiks räni (Si). Antud töös kasutati SGR-1b referentsmaterjali kvaliteedikontrolliks (mitte kalibratsiooniks). [4]

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1. Materjalid

ICP-MS analüüsis kasutati kalibratsioonistandarditena SM68 Standard 1 ja SM68 Standard 2, mille sertifikaadid on toodud vastavalt Lisas 1 ja Lisas 2. LA-ICP-MS analüüsis kasutati kalibratsioonistandarditena NIST SRM 612 klaasi, milles sisalduvate elementide kontsentratsioonid jäävad vahemikku 10-80 ppm ning NIST SRM 614 klaasi, milles sisalduvate elementide kontsentratsioonid jäävad vahemikku 0,5-50 ppm. Mõlema klaasi maatriks on 72% SiO₂, 14% Na₂O, 12% CaO ja 2% Al₂O₃. NIST SRM 612 ja NIST SRM 614 sertifikaadid on toodud vastavalt Lisas 3 ja Lisas 4.

LA-ICP-MS analüüsis kasutati nii kalibratsioonistandardina kui kvaliteedikontrolliks Green River maardla põlevkivi referentsmaterjali SGR-1b, mille sertifikaat on toodud Lisas 5. Lisaks kasutati täiendavaks LA-ICP-MS kvaliteedikontrolliks Austraalia kivisöe lendtuha referentsmaterjali ACIRS-A1, mille sertifikaat on toodud Lisas 6. Käesolevas töös kasutati tundmatute proovidena viite põlevkivi või põlevkivituha proovi, mille nimetused ja kirjeldused on toodud tabelis 2.1.

Tabel 2.1. Töös kasutatud tundmatud põlevkivi ja põlevkivituha proovid

Proovi tähis	Kirjeldus
19-1188	Balti Elektriijaama 11. ploki 1. katla koldetuhk
19-221	Ojamaa kaevanduse põlevkivi proov 1
21-128	Ojamaa kaevanduse põlevkivi proov 2
21-725	Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituudi poolkoksi põletamise katsel saadud koldetuhk
21-726	Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituudi poolkoksi põletamise katsel saadud lendtuhk

2.2. Katsete teostamine ja analüüsimeetodid

Käesolevas töös kasutati põlevkivis ja põlevkivituhas leiduvate jälgelementide määramiseks ICP-MS ja LA-ICP-MS meetodeid, mille tulemusi kasutati meetodite omavaheliseks võrdluseks. Samuti kasutati XRF analüüsi LA-ICP-MS meetodi sisestandardiks kasutatava elemendi (Ca) kontsentratsiooni määramiseks. XRF analüüs sooritati Energiatehnoloogia instituudi akrediteeritud labori poolt.

Põlevkivi ja põlevkivituha proovide ICP-MS meetodiga analüüsimiseks tuli proovid eelnevalt lahustada. Selleks kaaluti igat proovi 100 mg ning lisati kas 5 mL kontsentreeritud HNO_3 või happesegu, kus oli 5 mL kontsentreeritud HNO_3 ja 0,5 mL kontsentreeritud HF. Põlevkivi ja põlevkivituha proovide lahustamiseks kasutati mikrolaineahju CEM Mars 6 ja suletavaid Teflonist mikrolaineahju anumaid. Mikrolaineahjus kuumutati proovid 15 minutiga temperatuurini 210 °C ning hoiti antud temperatuuri juures 30 minutit.

Proove lahjendati 50 mL mahuni kasutades 2% HNO_3 lahust; lahuseid säilitati 50 mL tsentrifuugituubides. ICP-MS seadmesse juhtimiseks lahjendati proove suhtes 1:9 deioniseeritud veega. Tulemuste kvantifitseerimiseks valmistati igaks analüüsiks 1% HNO_3 maatriksiga standardlahused (kasutades SM68 Standard 1 ja SM68 Standard 2) erinevatel kontsentratsioonidel (0,05 ppb; 0,1 ppb; 0,25 ppb; 0,5 ppb; 1 ppb; 2,5 ppb; 5 ppb; 10 ppb; 25 ppb; 50 ppb ja 100 ppb).

Põlevkivis ja põlevkivituhas sisalduvate jälgelementide kogust analüüsiti Thermo Scientific ICAP Q ICP-MS seadmega. Enne igat analüüsi kontrolliti elementide signaale ning veenduti, et signaal oleks maksimaalne arvestades ka seda, et oksiidide (CeO/Ce) moodustumise tase oleks minimaalne, kuid kindlasti alla 1%. Seadme käivitamisel optimeeriti seadme parameetreid (näiteks gaasi kulu, läätsele rakendatavaid pingeid, tõrviku asendit). Spektraalsete ülekattumiste minimeerimiseks kasutati analüüsiks KED-režiimi.

LA-ICP-MS analüüsiks kasutatavad LiB-klaasid valmistati Energiatehnoloogia instituudi akrediteeritud labori poolt. Klaasid valmistati kasutades 49,75% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 49,75% LiBO_2 ja 0,5% LiI segumaterjali. Klaasid purustati väikesteks tükkideks ning asetati koos NIST SRM 612 ja NIST SRM 614 standarditega LA-süsteemi ablatsioonikambrisse. Proovide paigutusel on tähtis, et need asetseksid samas tasapinnas, vastasel juhul ei ole võimalik laserkiirt piisava täpsusega proovi pinna suhtes fokuseerida ning toimuks ebaühtlane ablatsioon ja aerosooli transport plasmasse [43]. Enne analüüsi voolutati analüüsikambrit heeliumiga, eemaldamaks kambrit täielikult õhk.

LA-ICP-MS analüüsiks kasutati ESI NWR213 Nd:YAG laserit kombineerituna Thermo Scientific ICAP Q ICP-MS-ga. Enne igat analüüsi kontrolliti elementide signaale kasutades NIST SRM 610 klaasi, 10 Hz sagedust, 50 μm laserkiire diameetrit ja laserkiire energiat 2 J/cm^2 . Seadme käivitamisel optimeeriti seadme parameetreid tagamaks maksimaalne signaal ning minimaalne oksiidide moodustumise (ThO/Th) suhe, mis oleks väiksem kui 0,5%. Kandegaasina kasutati heeliumi. Teaduskirjanduses on näidatud, et heeliumiga toimub kõige parem aerosooli transport plasmasse [9], [44],

[45]. Tabelis 2.2 on toodud käesolevas töös kasutatud ICP-MS ja LA-ICP-MS seadmete tööparameetrid.

Tabel 2.2. ICP-MS ja LA-ICP-MS seadmete tööparameetrid

Parameeter	LA-ICP-MS	ICP-MS
Plasma võimsus, W	1550	1550
Kandegaasi kulu, L/min	0,8	1,04
Plasmat tekitava gaasi kulu, L/min	14	14
Jahutusgaasi kulu, L/min	0,8	0,8
Tõrviku kaugus välimisest koonusest, mm	4,71	5
Välimine koonus	Pt 82880	Pt 82880
Sisemine koonus	Ni 39278	Ni 39278
Ekstraktsiooni läätsele rakendatav pinge, V	-110	-139,93

LA-ICP-MS analüüsil tehti standardmaterjalidelt korrektse signaali saamiseks ja seadme triivi arvutamiseks igal proovil üheksa paralleelmõõtmist. Tundmatute proovide analüüsimisel tehti kuus paralleelkatset. Ablatsiooniks kasutatud parameetrid on toodud tabelis 2.3; elementide määramiseks kasutati KED-režiimi. Enne igat analüüsi mõõdeti ka 20 s taustasignaali, mis lahutati hiljem ablatsioonisignaalist maha. Kalibratsioon tehti hilisemaks võrdluseks mitmel erineval moel – kasutati NIST SRM 612, NIST SRM 614 ja SGR-1b standardmaterjale, milles sisalduvate elementide kontsentratsioonid saadi GeoReM andmebaasist [46].

Tabel 2.3. Tundmatute proovide analüüsiks kasutatud LA-süsteemi parameetrid

Parameeter	Väärtus
Laseri lainepikkus, nm	213
Laserkiire tulistamissagedus, Hz	10
Laseri impulsside arv proovi kohta	600
Laserkiire energia pinnaühiku kohta, J/cm ²	1
Laserkiire diameeter, µm	100
Heeliumi kandegaasi vool, mL/min	800
Isotoobi mõõtmisaeg, s	0,01-0,015
ThO/Th, %	<0,5

LA-ICP-MS meetodiga saadud tulemuste andmetöötlus tehti programmiga Iolite (versioon 3.71).

3. TULEMUSTE ANALÜÜS

Käesoleva töö eesmärgiks oli töötada välja parim võimalik meetod põlevkivis ja põlevkivituhas leiduvate jälgelementide määramiseks LiB-klaasidest. Selleks valiti 19 elementi, mille kontsentratsioone analüüsiti. Valitud elemendid on toodud tabelis 3.1. Ühtlasi on tabelis 3.1 toodud happed, mis antud elementide lahustamiseks vajalikud on.

Tabel 3.1. Käesoleva töö meetodi kontrollimiseks valitud elemendid ning hape, mis selle elemendi lahustamiseks vajalik on [6]

Elemendi tähis	Elemendi nimetus	Vajalik hape
⁵¹ V	Vanaadium	HNO ₃
⁵² Cr	Kroom	HNO ₃
⁵⁵ Mn	Mangaan	HNO ₃
⁵⁹ Co	Koobalt	HNO ₃
⁶⁰ Ni	Nikkel	HNO ₃
⁶³ Cu	Vask	HNO ₃
⁶⁶ Zn	Tsink	HNO ₃
⁷⁵ As	Arseen	HNO ₃
⁹⁰ Zr	Tsirkoon	HF
⁹⁵ Mo	Molübdeen	HF
¹¹⁸ Sn	Tina	HF
¹²¹ Sb	Antimon	HF
¹³⁷ Ba	Baarium	HNO ₃ , vältida HF
¹³⁹ La	Lantaan	HNO ₃ , vältida HF
¹⁴⁰ Ce	Tseerium	HNO ₃ , vältida HF
²⁰⁸ Pb	Plii	HNO ₃
²⁰⁹ Bi	Vismut	HNO ₃
²³² Th	Toorium	HNO ₃ , vältida HF
²³⁸ U	Uraan	HNO ₃ , vältida HF

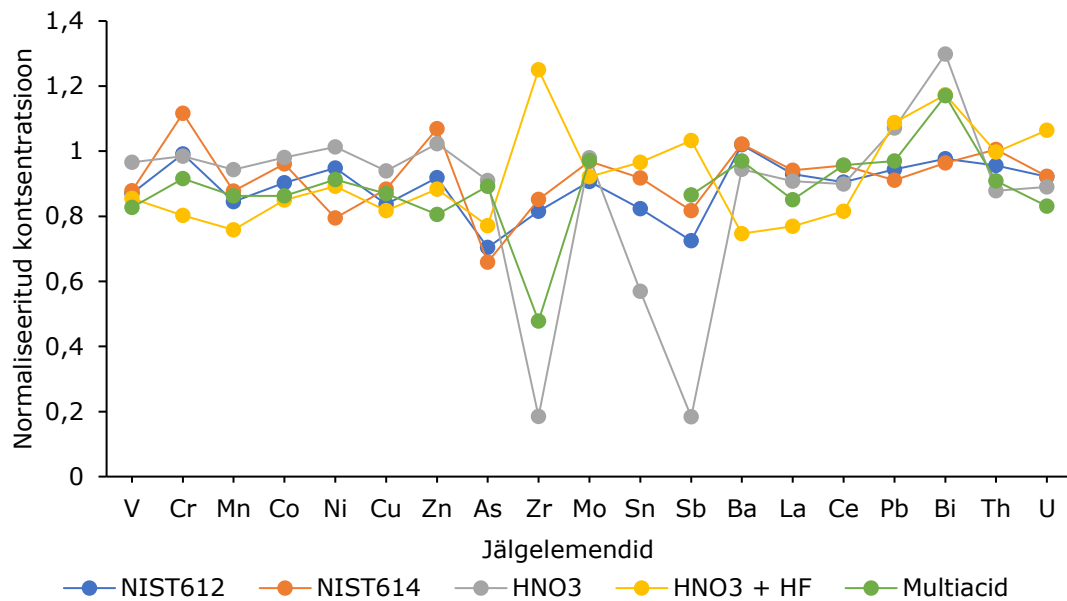
Nii ICP-MS kui ka LA-ICP-MS analüüs tehti seitsmele proovile, millest SGR-1b kasutati ka referentsmaterjalina ja kvaliteedikontrolliks ning ACIRS-A1 täiendavaks

kvaliteedikontrolliks. Kõiki põlevkivi ja põlevkivituha proove analüüsiti seitsme erineva lähenemisviisiga:

- 1) LA-ICP-MS analüüs kasutades standardina NIST SRM 612 klaasi ning sisestandardina Ca, mille kontsentratsioon oli varem XRF-ga määratud;
- 2) LA-ICP-MS analüüs kasutades standardina NIST SRM 614 klaasi ning sisestandardina Ca, mille kontsentratsioon oli varem XRF-ga määratud;
- 3) LA-ICP-MS analüüs kasutades standardina põlevkivi referentsmaterjali SGR-1b LiB-klaasi ning sisestandardina Li, mille kontsentratsioon oli kõikide LiB-klaaside sulamite tegemisel sama;
- 4) LA-ICP-MS analüüs kasutades standardina põlevkivi referentsmaterjali SGR-1b LiB-klaasi ning sisestandardina B, mille kontsentratsioon oli kõikide LiB-klaaside sulamite tegemisel sama;
- 5) ICP-MS analüüs kasutades proovide lahustamiseks kontsentreeritud HNO₃ ning standarditena SM68 Standard 1 ja SM68 Standard 2;
- 6) ICP-MS analüüs kasutades proovide lahustamiseks kontsentreeritud HNO₃ ja kontsentreeritud HF segu ning standarditena SM68 Standard 1 ja SM68 Standard 2;
- 7) Võrdluskatsena teostatud ICP-MS analüüs Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas Agilent 8800 ICP-MS/MS seadmega, kasutades nn *multiacid* lahustamismeetodit, mis baseerub HNO₃, HCl, HF ja HClO₄ segul.

3.1. Kvaliteedikontroll kasutades SGR-1b referentsmaterjali

Tundmatute proovide ICP-MS ja LiB-klaaside LA-ICP-MS analüüsil saadud tulemuste kvaliteedikontrolliks kasutati SGR-1b põlevkivi referentsmaterjali. Sellist kvaliteedikontrolli on kasutatud ka varasemates uuringutes (SGR-1 [3], [10], [12] ja SGR-1b [4]). SGR-1b analüüsil saadud 19 elemendi tulemused on nii vedeliku (kolme mõõtmise keskmine) kui laseri (üheksa mõõtmise keskmine) puhul normaliseeritud kujul toodud joonisel 3.1. Joonisel 3.1 olevad tulemused on normaliseeritud SGR-1b sertifitseeritud sisalduste järgi (tabel 3.2). Kõikide tulemuste relatiivne standardhälve jäi enamiku mõõtmiste puhul $\pm 10\%$ ulatusse.



Joonis 3.1. Kvaliteedikontroll SGR-1b põlevkivi referentsmaterjali järgi

Jooniselt 3.1 võib järeldada, et LA-ICP-MS analüüs kasutades LiB-klasse on usaldusväärne meetod põlevkivis ja põlevkivituhas leiduvate jälgelementide määramiseks. Nii NIST SRM 612 kui ka NIST SRM 614 järgi kvantifitseeritud tulemused jäävad sertifitseeritud väärtustest $\pm 20\%$ ulatusse. LA-ICP-MS meetodiga oli probleeme ainult As ja Sb määramisega. Probleeme nende elementidega on täheldatud ka varem ning põhjenduseks võib tuua selle, et XRF klaaside valmistamisel need elemendid lenduvad [3], [4].

Tabel 3.2 SGR-1b põlevkivi referentsmaterjalis olevate elementide kontsentratsioonid [46], [47]

Element	Kontsentratsioon, ppm	Lubatud standardhälve, ppm
⁵¹ V	130	6
⁵² Cr	30	3
⁵⁵ Mn	267	34
⁵⁹ Co	12	1,5
⁶⁰ Ni	29	–
⁶³ Cu	66	9
⁶⁶ Zn	74	9
⁷⁵ As	67	5
⁹⁰ Zr	53	–
⁹⁵ Mo	35	0,9
¹¹⁸ Sn	1,9	–
¹²¹ Sb	3,4	0,5
¹³⁷ Ba	290	40
¹³⁹ La	20	1,8
¹⁴⁰ Ce	36	4
²⁰⁸ Pb	38	4
²⁰⁹ Bi	0,689	–
²³² Th	4,8	0,21
²³⁸ U	5,4	0,4

Palju suurem tulemuste varieeruvus on aga ICP-MS analüüsil. Üldiselt langevad enamus lämmastikhappega analüüsitud elementidest siiski ligi 10% ulatuses sertifikaadiga kokku. HNO₃ puhul oli probleemi Zr, Sb ja Bi määramisega. Seda võis aga oodata, kuna Zr ja Sb lahustamiseks on tarvis HF – see tähendab, et ainult HNO₃ kasutades neid lahusesse ei saa (tabel 3.1); Bi kontsentratsioon on SGR-1b materjalis väga madal (tabel 3.2), võimendades tulemuste varieeruvust.

Üldjoontes olid HNO₃ tulemused märkimisväärselt stabiilsemad kui HNO₃ ja HF seguga lahustades. HNO₃ ja HF segu tulemused jäid suuremas osas küll ± 20% ulatusse, kuid probleeme oli rohkemate elementidega. Põhjuseks võib tuua selle, et osad elemendid, mis on HNO₃ kasutades stabiilsed, ei ole seda, kui lahusesse lisada HF (tabel 3.1). ICP-

MS tulemusi vaadates olid kõige stabiilsemad *multiacid* lahustamise tulemused; mõningatest ebatäpsustest ei päästnud aga ka see meetod.

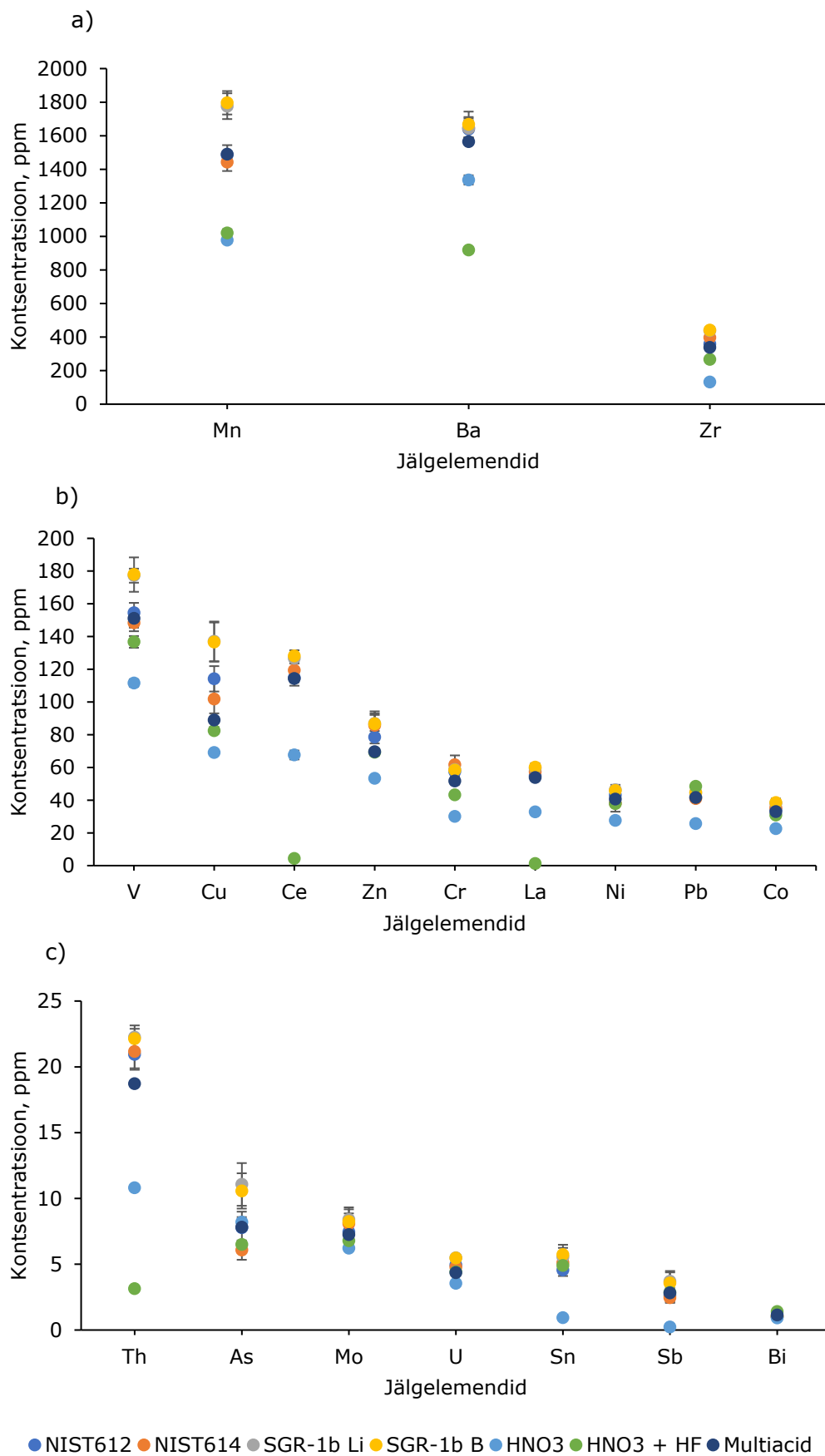
3.2. ACIRS-A1 lendtuha analüüs

Ühe nn tundmatu proovina analüüsiti ka ACIRS-A1 söe lendtuha referentsmaterjali. Seda tuhka ei saanud aga kasutada standardina teiste proovide analüüsiks (nagu SGR-1b materjali), kuna sertifitseeritud on ainult üheksa käesolevas töös uuritud elemendi kontsentratsioon (tabel 3.3). Seega kasutati ACIRS-A1 tuhka samuti üheks kvaliteedikontrolli materjaliks.

Tabel 3.3. ACIRS-A1 lendtuha referentsmaterjalis olevate elementide kontsentratsioonid [48]

Element	Kontsentratsioon, ppm	Lubatud standardhälve, ppm
Ba	1612	90
Mn	1585	144
V	176	11
Cu	99	8
Zn	90	12
Cr	58	9
Ni	47	6
Pb	47	6
Co	43	6

Joonisel 3.2 on toodud ACIRS-A1 analüüsil saadud tulemused. Proovi analüüsiti seitsme erineva lähenemisviisiga (nagu kirjeldatud peatüki 3 alguses). Kuna valitud jälgelementide sisaldused on küllaltki erinevad, jaotati tulemuste paremaks hindamiseks graafikud kolme kontsentratsioonivahemikku. Kõikidele proovidele sai tehtud mitu paralleelkatset, seega on graafikutel kujutatud ka tulemuste standardhälbed.

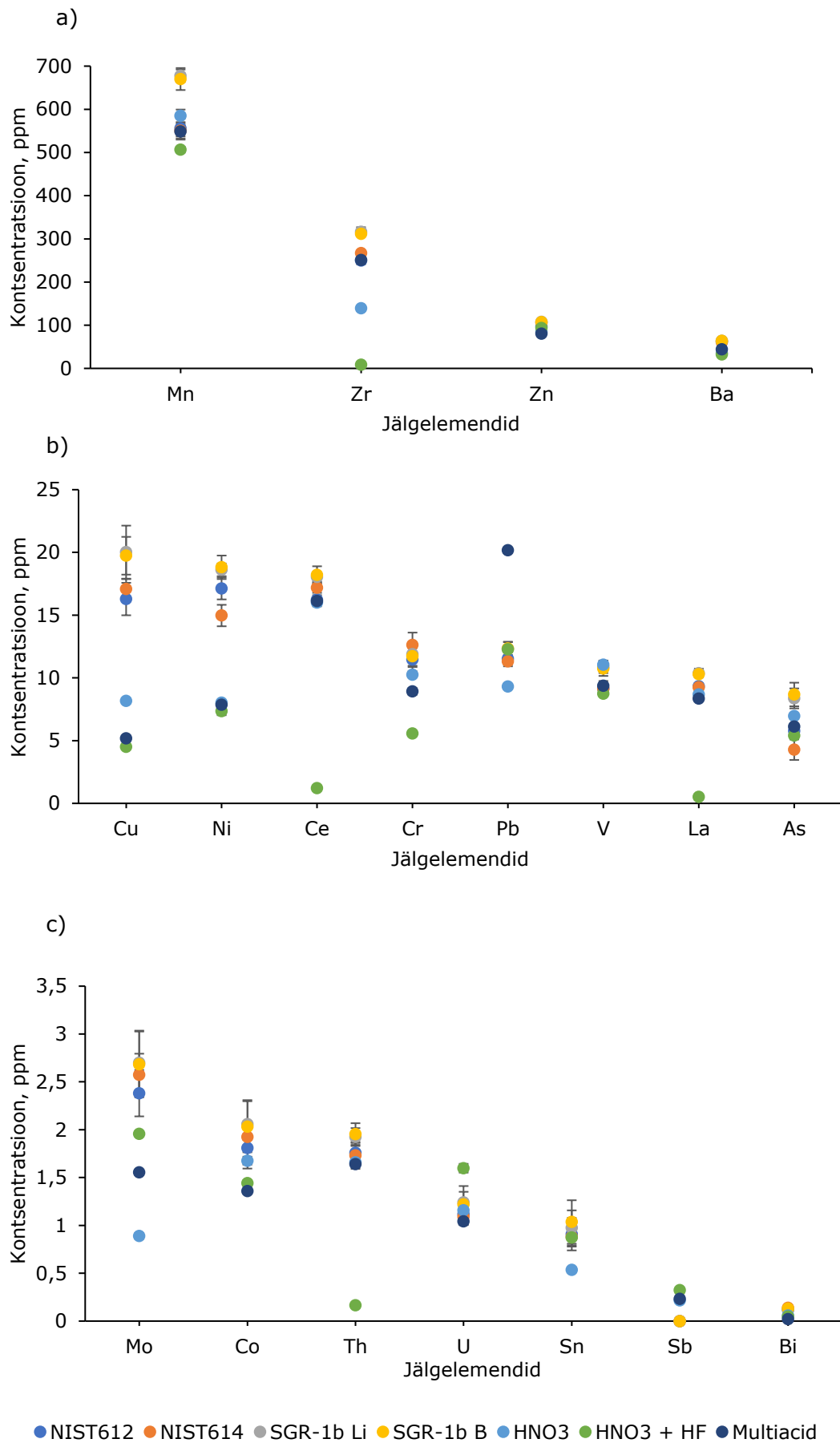


Joonis 3.2. Proovis ACIRS-A1 määratud elementide kontsentratsioonid, a) vahemikus 200-2000 ppm, b) vahemikus 25-200 ppm, c) vahemikus 0-25 ppm

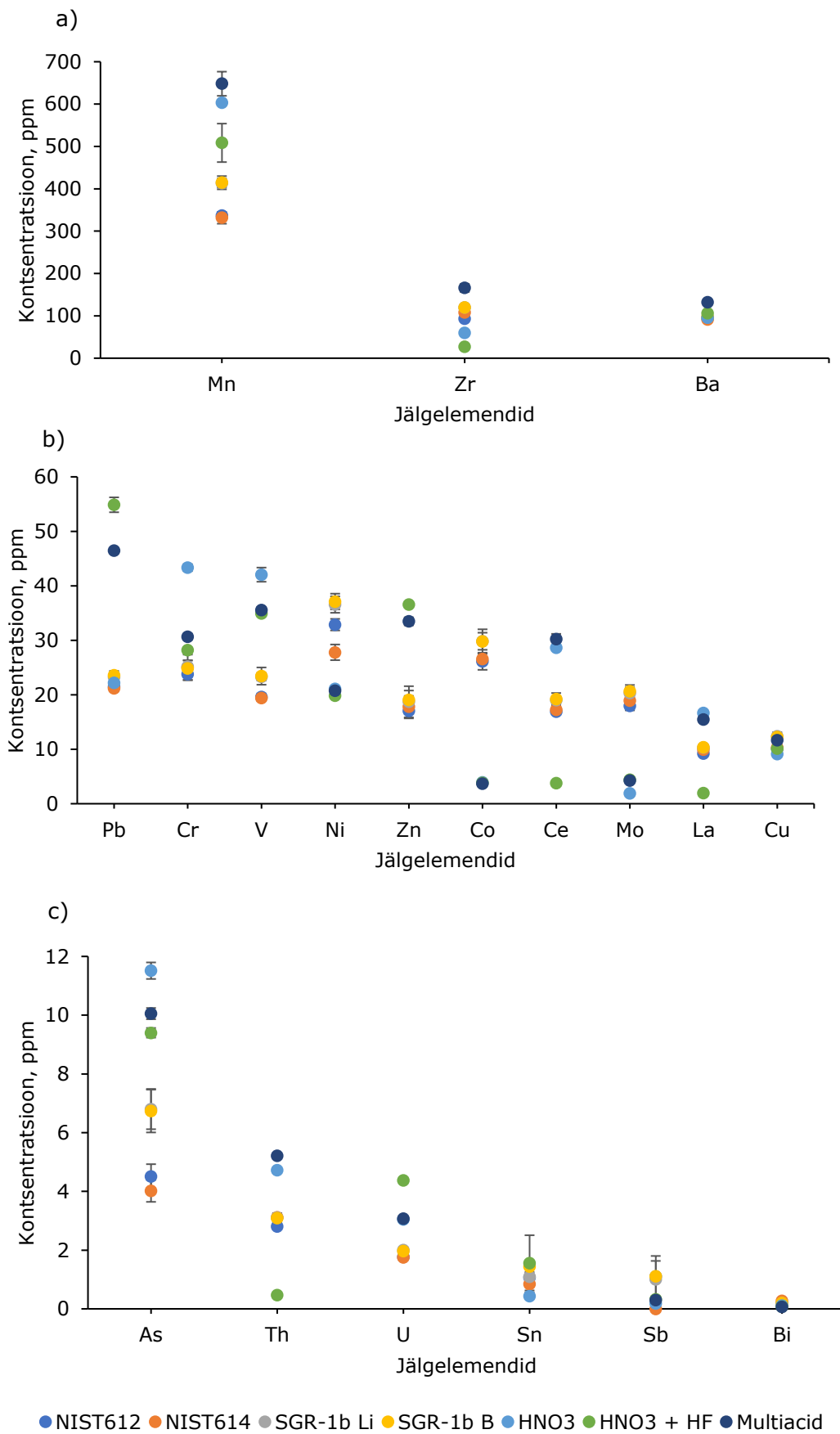
Jooniselt 3.2 on näha, et käesoleva töö tulemused lähevad väga hästi kokku kõikide sertifikaadis toodud elementide kontsentratsioonidega. ACIRS-A1 analüüsist tuleb ka välja, et kõige paremini sobivad tulemuste kvantifitseerimiseks NIST-klaasid. Lõplikult ei saa seda aga ainult ühe referentsmaterjali analüüsitulemuste põhjal väita; vaja oleks sooritada täiendav kvaliteedikontroll rohkemate materjalidega. Taaskord võib aga järeldada, et LA-ICP-MS analüüs kasutades LiB-klaase on usaldusväärne meetod põlevkivis ja põlevkivituhas leiduvate jälgelementide määramiseks. Seda kinnitab ka tõik, et LA-ICP-MS meetodiga saadud tulemused lähevad ACIRS-A1 sertifikaadiga kokku palju paremini kui ICP-MS-ga leitud kontsentratsioonid.

3.3. Reaalsete põlevkivi ja põlevkivituha proovide analüüs

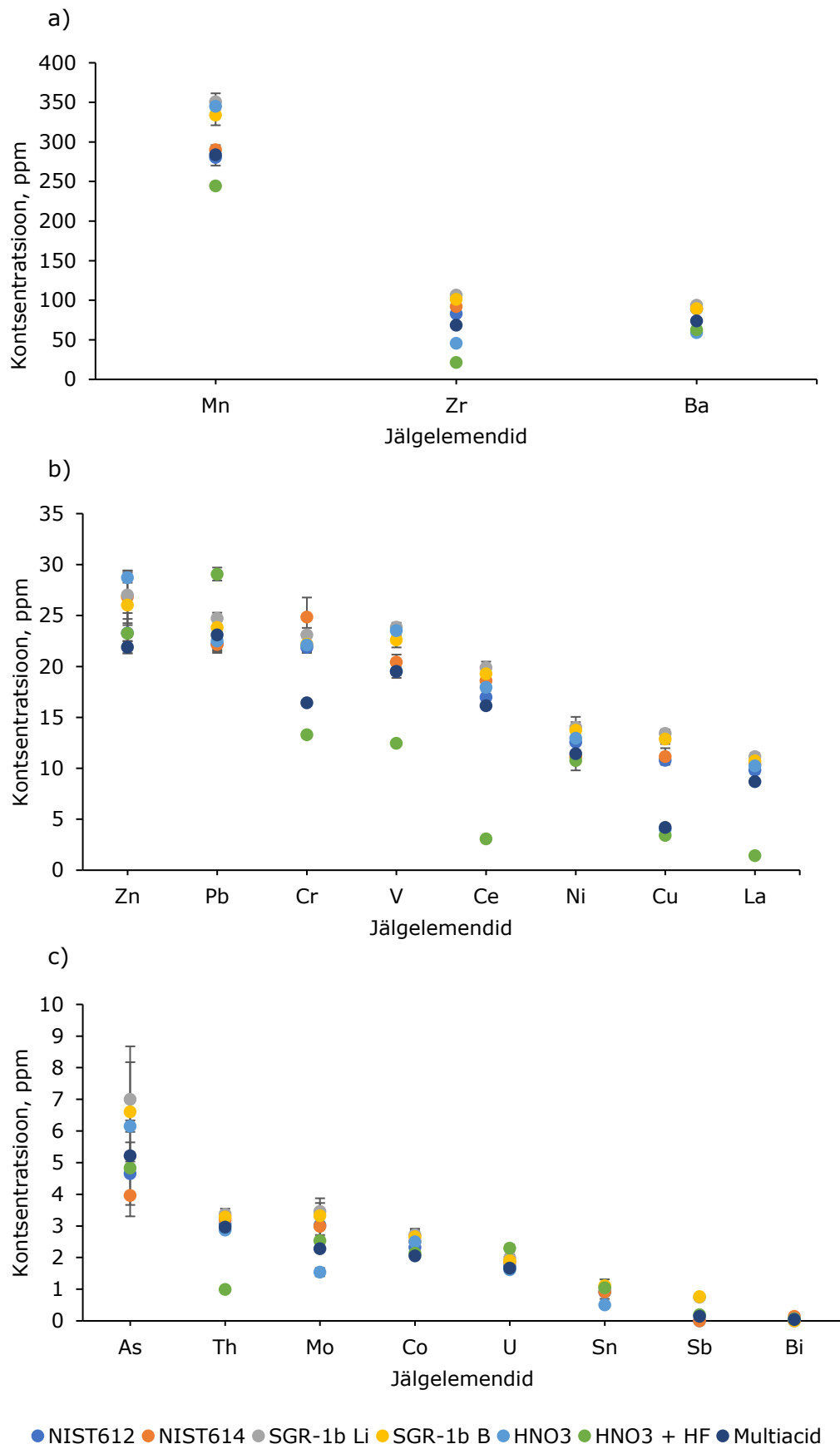
Järgnevalt on toodud viie tundmatu proovi analüüsil saadud tulemused (joonised 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 ja 3.7). Igat proovi analüüsiti seitsme erineva lähenemisviisiga (nagu kirjeldatud peatüki 3 alguses). Kuna valitud jälgelementide sisaldused on kõikides proovides küllaltki erinevad, jaotati tulemuste paremaks hindamiseks graafikud kolme kontsentratsioonivahemikku. Elementide järjestus nendel graafikutel on vastavalt jälgelementide erinevale esinemisele materjalis ka kõikide analüüsitud põlevkivi ja põlevkivituhkade puhul isesugune. Kuna proovidele sai tehtud mitu paralleelkatset, on graafikutel kujutatud ka proovide standardhälbed, mis jäid kõikide proovide, elementide ja meetodite puhul üldjoontes 10% piiresse.



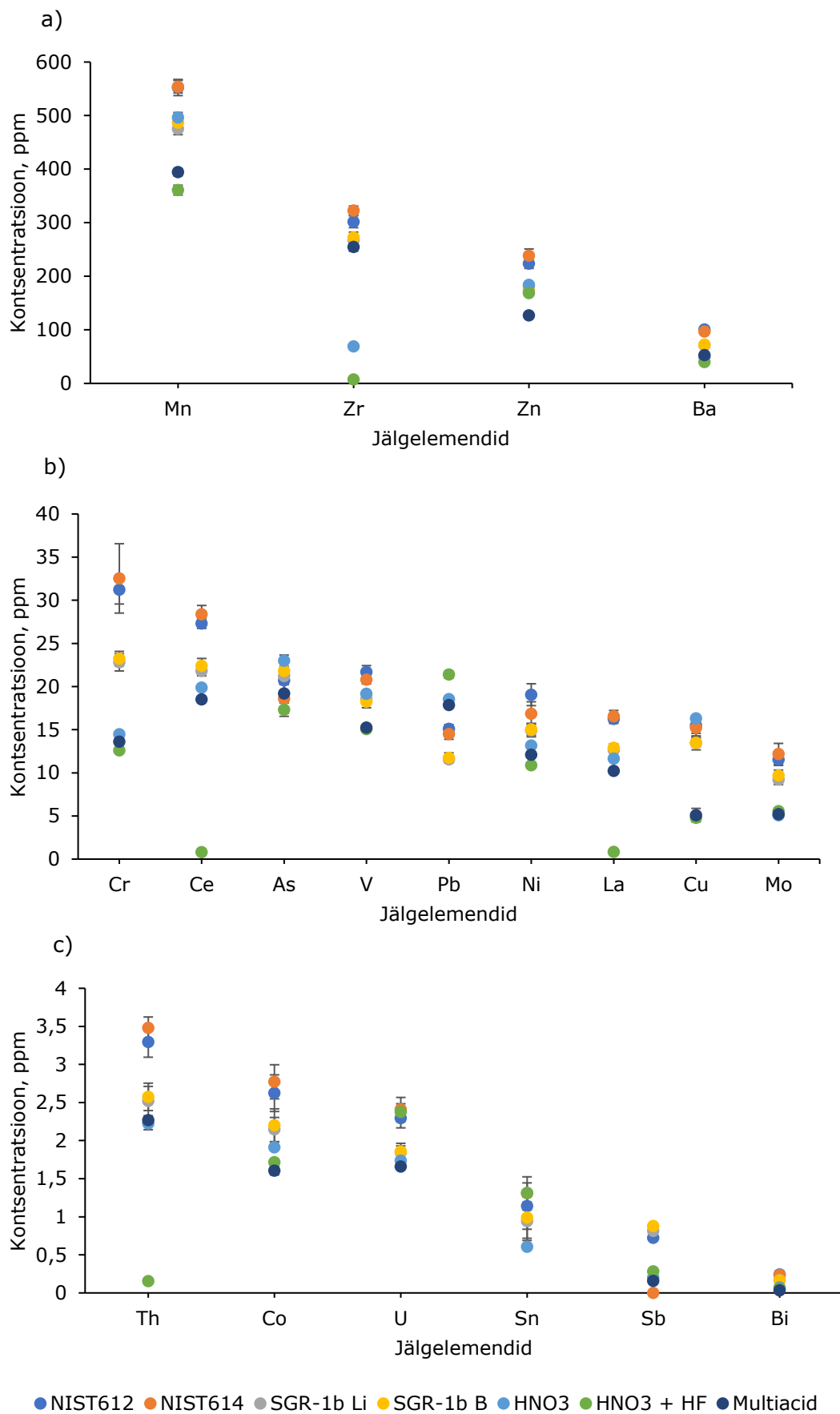
Joonis 3.3. Balti Elektriijaama koldetuhas määratud elementide kontsentratsioonid, a) vahemikus 25-700 ppm, b) vahemikus 3-25 ppm, c) vahemikus 0-3 ppm



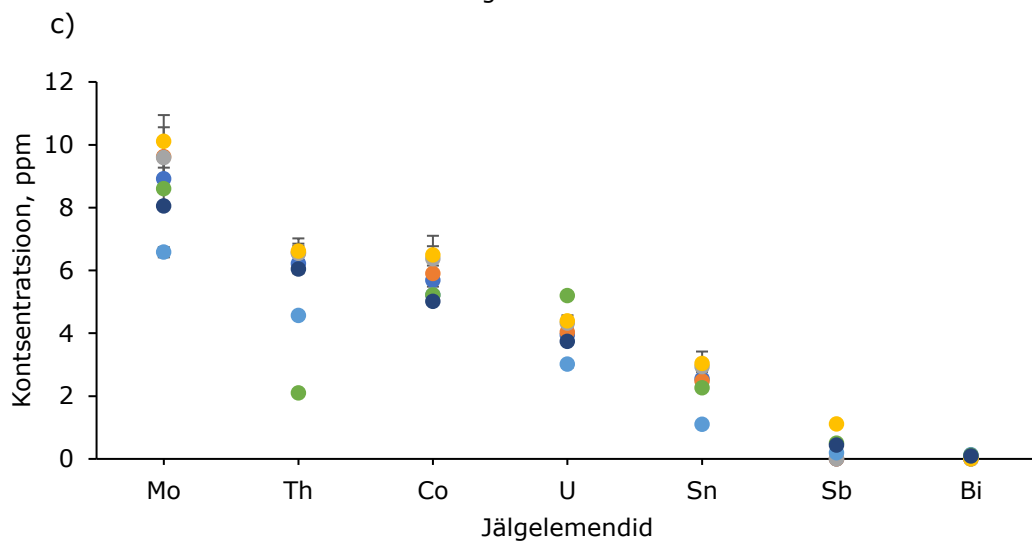
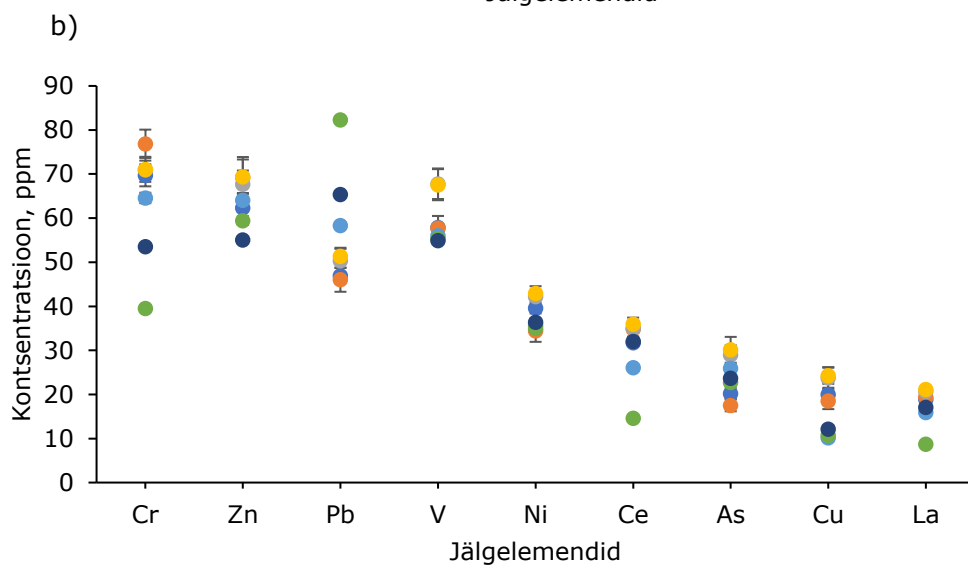
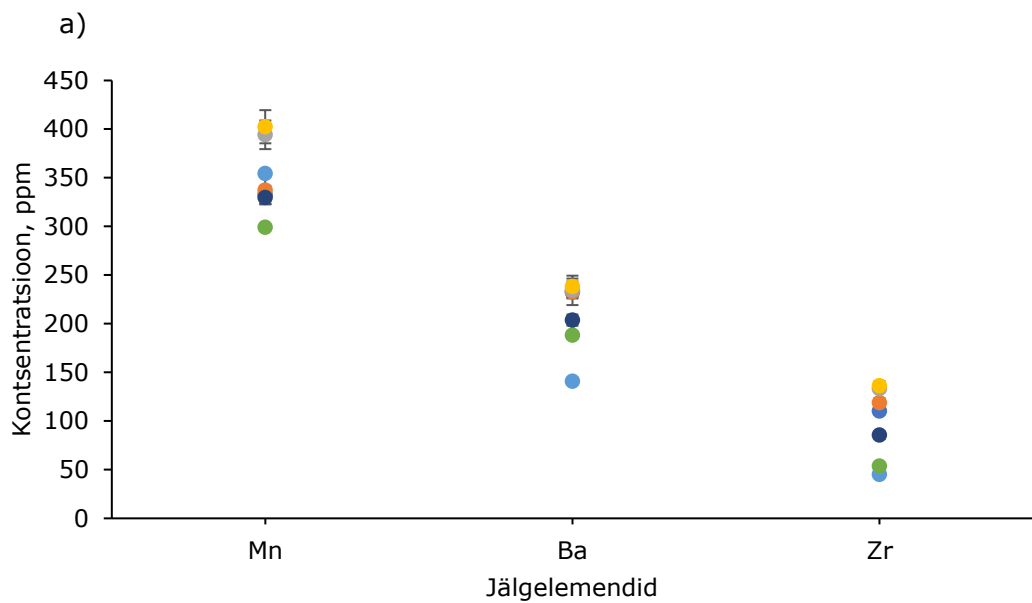
Joonis 3.4. Ojamaa kaevanduse põlevkivi proovis 1 määratud elementide kontsentratsioonid, a) vahemikus 60-700 ppm, b) vahemikus 12-60 ppm, c) vahemikus 0-12 ppm



Joonis 3.5. Ojamaa kaevanduse põlevkivi proovis 2 määratud elementide kontsentratsioonid, a) vahemikus 35-400 ppm, b) vahemikus 10-35 ppm, c) vahemikus 0-10 ppm



Joonis 3.6. Poolkoksi põletamise katse koldetuhas määratud elementide kontsentratsioonid, a) vahemikus 40-600 ppm, b) vahemikus 4-40 ppm, c) vahemikus 0-4 ppm



● NIST612 ● NIST614 ● SGR-1b Li ● SGR-1b B ● HNO3 ● HNO3 + HF ● Multiacid

Joonis 3.7. Poolkoksi põletamise katse lenduhas määratud elementide kontsentratsioonid, a) vahemikus 90-450 ppm, b) vahemikus 12-90 ppm, c) vahemikus 0-12 ppm

3.4. Järeldused

Eelmises peatükis toodud joonistelt on näha, et üldiselt saadi HNO_3 ja $\text{HNO}_3\text{-HF}$ happeseguga proovide analüüsimisel tulemuseks madalamad kontsentratsioonid kui LA-ICP-MS meetodiga. See võib tuleneda sellest, et ICP-MS seadmega analüüsimiseks on proovide ettevalmistus märkimisväärselt keerukam kui tahkete proovide puhul, kuna see eeldab proovide lahustamist. Seetõttu võib mitmes protsessi etapis esineda kadusid ja ebatäpsusi, seda nii proovide kaalumisel, lahustamisel kui ka analüüsil. Seda, kas mingisugune konkreetne element on täielikult lahustunud, ei ole enne analüüsi võimalik kindlaks teha. Samuti võivad erinevad happesegud põhjustada osade elementide välja sadestumist.

LA-ICP-MS analüüsil ei saa erinevate standardite ja sisestandardite valikul väga konkreetset eelistust välja tuua. Kui kasutada XRF analüüsiks valmistatud LiB-klaase, nagu käesolevas töös ka tehti, on kindlasti kõige lihtsam kvantifitseerimise meetod samal viisil valmistatud referentsmaterjali kaudu, milleks antud töös oli SGR-1b põlevkivi. See annab võimaluse kasutada sisestandardina kas Li või B, mille kontsentratsioonid on kõikides klaasides ühesugused. Nii on ka kasutatud standardi ja proovi maatriks sama, vältides seega erinevast ablatsioonist, aerosooli transpordist jms tingitud maatriksi efekte. LiB-klaaside analüüsil võib aga olla probleeme ebaühtlase sulamiga, mis on tingitud materjalides leiduvate mineraalide erinevast käitumisest sulatamise käigus. Seetõttu võib mingisuguses konkreetnes klaasi punktis olla ka mingisuguse kindla elemendi kontsentratsioon kõrgem või madalam. Antud töös tehti küll iga meetodiga analüüsides vähemalt kuus paralleelkatset, kuid keskmiseid väärtuseid kasutades ei saa ikkagi välistada, et mõnes analüüsitud punktis saadud kõrgema tulemuse tõttu ka keskmine kontsentratsioon ei tõuse.

Saadud tulemuste põhjal pole aga võimalik väita, et kasutatud NIST SRM 612 ja NIST SRM 614 standardid oleksid kuidagi halvemad kui LiB-klaasid (kui vaadata lendtuha ACIRS-A1 tulemusi, siis on isegi paremad). Kui kasutada sisestandardina ühte makrokomponenti (antud töös valiti selleks Ca), mille kontsentratsioon on piisavalt kõrge kõikides proovides, on võimalik maatriksi efekte küllalt hästi korrigeerida. Lisaks annab võrreldes XRF analüüsiks kasutatavate klaasidega NIST-klaasidele eelise kindel ja homogeenne koostis, tänu millele on viimased ka laialdaselt kasutatavad LA-ICP-MS analüüsi standarditena.

Valitud elementidest oli ICP-MS meetodiga probleeme Ce, Th, La, Sb ja Zr määramisega. Põhjuseid võib olla mitmeid, alustades ebaühtlase lahustumisega ning lõpetades erinevate elementide jaoks sobilike hapetega (tabel 3.1). Näiteks Ce, Th ja La moodustavad HF kasutamisel fluori-soolasid ning sadenevad osaliselt lahusest välja. LA-

ICP-MS analüüsil tundus SGR-1b kvaliteedikontrolli järgi olevat problemaatiline As ja Sb määramine, kuid tundmatute proovide analüüsist mainitud trend välja ei tulnud. Kohati saadi LA-ICP-MS meetodiga Mn ja Cu jaoks liiga kõrged kontsentratsioonid. Seda võib aga taaskord põhjendada klaaside valmistamisega, mille käigus võis toimuda antud elementide ebaühtlane jaotumine klaasis. Kuna Mn tulemused langevad NIST-klaasidega kalibreerides *multiacid* tulemustega paremini kokku kui SGR-1b järgi kalibreeritud tulemused, võib põhjuseks olla ka Mn ebaühtlane jaotumine kasutatud SGR-1b klaasis. Cu puhul võib kahtlustada spektraalsete ülekattumiste mõju.

Üldjoontes võib väita, et kui ka mingisugust varieeruvust täheldati, oli see elementide lõikes küllaltki juhuslik. Siiski tunduvad LA-ICP-MS meetodiga saadud tulemused olevat stabiilsemad, langedes ka omavahel väga hästi kokku ning jäädes mõne üksiku erandiga $\pm 10\%$ raamesse. Kui kõrvutada Tartu Ülikoolis teostatud *multiacid* lahustamismeetodiga tehtud võrdluskatseid käesoleva töö tulemustega, langevad võrdluskatsete tulemused paremini kokku LA-ICP-MS meetodiga saadud kontsentratsioonidega (mitte ICP-MS tulemustega).

Tundmatute proovide analüüsimisel oli raskusi ainult Ojamaa kaevanduse põlevkivi proovi number 1 tulemustega, mis ei langenud omavahel erinevate meetoditega hästi kokku. Sellest võib järeldada, et antud klaasil võis olla probleem sulatusega. Kui vaadata aga Ojamaa kaevanduse põlevkivi analüüsil saadud mõlema proovi tulemusi, siis langevad need väga hästi kokku varem teaduskirjanduses toodud kontsentratsioonivahemikega, mis said esitatud kirjanduse ülevaate tabelis 1.3 [13]. Võrreldes omavahel Balti Elektri jaama koldetuha, Energiatehnoloogia instituudi koldetuha ja Energiatehnoloogia instituudi lendtuha proove, peab paika ka kirjanduse ülevaates toodud tähelepanek, et raskmetallide sisaldus on lendtuhkades suurem kui koldetuhkades [1].

Töö tulemusena saab väita, et LA-ICP-MS analüüsi erinevad meetodid sobivad põlevkivis ja põlevkivituhas leiduvate jälgelementide määramiseks väga hästi (olles ka üldiselt palju stabiilsema varieeruvuse ja standardhällbega kui ICP-MS tulemused). Kuna jälgelementide määramisel on tihti vaja analüüsida väga palju proove ja elemente ning seda ka võimalikult kiiresti ja turvaliselt, omab meetod võrreldes traditsioonilise ICP-MS analüüsiga märkimisväärselt paremat potentsiaali. Üheks suurimaks eeliseks seejuures ongi täiendava proovi ettevalmistusaja puudumine, kuna võimalik on kasutada XRF analüüsi jaoks juba varem tehtud klaase.

Käesolev töö annab sisendi kasutamaks LA-ICP-MS analüüsi põlevkivis ja põlevkivituhas sisalduvate jälgelementide usaldusväärseks määramiseks. Täiendavalt tuleks aga katsetada veel erinevaid klaaside valmistusviise ning laiendada analüüsitavaid

elementide valikut. Meetodit saab muuta ka universaalseks ning analüüsida lisaks põlevkivile ja põlevkivituhale ka teisi materjale (nagu näiteks biomassi tuhka). Ühe potentsiaalse uurimisvaldkonnana võib välja tuua ka raskmetallide ja teiste huvipakkuvate elementide paiknemise kaardistamise erinevates tuhavoogudes, suurendades seeläbi ka tuhcade taaskasutamise potentsiaali.

KOKKUVÕTE

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli töötada välja usaldusväärne meetod põlevkivi ja põlevkivituha LiB-klaasidest jälgelementide määramiseks. Jälgelementide sisalduste leidmiseks ning tulemuste omavaheliseks võrdluseks kasutati ICP-MS ja LA-ICP-MS meetodeid. Nii ICP-MS kui ka LA-ICP-MS analüüs tehti seitsmele proovile, millest SGR-1b (Green River maardla põlevkivi referentsmaterjal) kasutati ka standardina ja kvaliteedikontrolliks ning ACIRS-A1 (Austraalia söe lendtuha referentsmaterjal) täiendavaks kvaliteedikontrolliks.

Kõiki põlevkivi ja põlevkivituha proove analüüsiti seitsme erineva lähenemisviisiga. LA-ICP-MS standarditena kasutati NIST SRM 612 ja NIST SRM 614 klaase ning sisestandardina kaltsiumit. Lisaks kasutati tulemuste kvantifitseerimiseks SGR-1b põlevkivituha ning sisestandardeid Li ja B. Kolm võrdluskatset teostati ka ICP-MS seadmega, kasutades proovide lahustamiseks erinevaid happesegusid.

Üldiselt saadi ICP-MS seadmega analüüsimisel tulemuseks madalamad kontsentratsioonid kui LA-ICP-MS meetodiga. See oli ka oodatav, kuna ICP-MS meetodiks kasutatavate vesilahuste ettevalmistus on märkimisväärselt keerukam kui tahkete proovide puhul. LA-ICP-MS analüüs oli lihtsaim kasutades standardina põlevkivi referentsmaterjali SGR-1b, kuna kõikides LiB-klaasides on ühesugune Li ja B sisaldus. LiB-klaaside analüüsil võib aga mõningaid ebatäpsusi põhjustada klaaside ebaühtlane sulam, mistõttu võib mingisuguses konkreetse klaasi punktis olla elementide kontsentratsioon kas kõrgem või madalam. Võrdselt head tulemused saadi NIST SRM 612 ja NIST SRM 614 standardeid kasutades. Võrreldes XRF analüüsiks kasutatavate LiB-klaasidega annab NIST-klaasidele eelise kindel ja homogeenne koostis.

Valitud elementidest oli ICP-MS meetodiga probleeme Ce, Th, La, Sb ja Zr määramisega. LA-ICP-MS analüüsil tundus SGR-1b kvaliteedikontrolli järgi olevat problemaatiline As ja Sb määramine, kuid tundmatute proovide analüüsist mainitud trend välja ei tulnud. Siiski tunduvad LA-ICP-MS meetodiga saadud tulemused olevat stabiilsemad. Selleks järelduks annavad alust ka Tartu Ülikooliga teostatud võrdluskatsete tulemused, mis langevad paremini kokku just LA-ICP-MS meetodiga saadud kontsentratsioonidega. Leitud jälgelementide sisaldused langesid väga hästi kokku ka varem teaduskirjanduses publitseeritud kontsentratsioonidega.

Töö tulemusena võib väita, et LA-ICP-MS analüüsi erinevad meetodid sobivad põlevkivis ja põlevkivituhas leiduvate jälgelementide usaldusväärseks määramiseks. Jälgelementide määramisel on tihti vaja kiirelt ja turvaliselt analüüsida väga paljusid proove ja elemente, seetõttu omab meetod võrreldes traditsioonilise ICP-MS analüüsiga

märkimisväärset eelist. Kuna võimalik on kasutada XRF analüüsi jaoks juba varem valmistatud LiB-klaase, puudub ka proovi täiendav ettevalmistusaeg. Meetodit saab veel edasi arendada ning analüüsida lisaks põlevkivile ja põlevkivituhale teisi materjale; täiendavalt on võimalik katsetada erinevaid klaaside valmistusviise ning laiendada ka analüüsitava elementide valikut. Ühe potentsiaalse uurimisvaldkonnana võib välja tuua ka raskmetallide ja teiste huvipakkuvate elementide paiknemise kaardistamise erinevates tuhavoogudes, suurendades seeläbi ka tuhkade taaskasutamise potentsiaali.

ABSTRACT

The concentrations of various major and trace elements in combustion ashes are often the limiting factors for its reuse suitability. The distribution of heavy metals and major oxides in raw materials and different ash fractions produced in combustion plants therefore need to be well characterized. The aim of this work was to develop a reliable method for the LA-ICP-MS determination of trace elements in oil shale and oil shale ash. Seven ground oil shale and oil shale combustion ash samples, including SGR-1b Green River shale and ACIRS-A1 fly ash reference materials were analysed. Both LA-ICP-MS and liquid introduction ICP-MS methods were used.

Calibration was performed in two ways: 1) by using NIST SRM 612 or 614 glasses with Ca as an internal standard element or 2) by using SGR-1b lithium borate flux glasses and Li or B as an internal standard element. The materials were also subjected to microwave acid digestion using HNO_3 and HNO_3 -HF mixture as well as 4-acid digestion on a hotplate and analysed using liquid introduction ICP-MS.

The obtained ICP-MS results were somewhat lower than the corresponding LA-ICP-MS concentrations, owing mainly to the complex dissolution process of ICP-MS samples. As the flux composition of lithium borate glasses was identical in all the samples, LA-ICP-MS calibration using SGR-1b reference material was the most advantageous. However, problems might arise from the non-uniform dissolution of some minerals during glass preparation. NIST SRM glasses yielded equally accurate results for the majority of elements and all the samples.

Comparison with acid digestion results showed good agreement between elements for which full dissolution could be achieved. However, accurate determination of Ce, Th, La, Sb and Zr with ICP-MS was not achieved. The LA-ICP-MS analysis of SGR-1b reference material showed some difficulty with the determination of As and Sb. Nevertheless, the analysis of unknown oil shale and oil shale ash samples demonstrated no such tendency. Overall, compared to liquid introduction ICP-MS, the LA-ICP-MS results and standard deviations were consistently more stable. The obtained results correlate well with previously determined concentrations from scientific literature as well as comparative experiments with the University of Tartu.

It can well be claimed, that the LA-ICP-MS analysis of lithium borate flux glasses prepared for XRF analysis offers a fast and robust alternative, circumventing problems of incomplete dissolution and time consuming experiments of liquid ingestion ICP-MS. The optimum preparation of lithium borate flux glasses and sample-flux ratios can

further be investigated. In addition, besides ground oil shale and oil shale combustion ash, other samples as well as more elements can be examined.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituut and Tartu Ülikooli Geoloogia osakond, "Põlevkivituhkade ohtlikkuse uuring," Tallinn, 2019. Accessed: May 22, 2022. [Online]. Available: <https://www.digar.ee/arhiiv/et/raamatud/121678>
- [2] T. Pihu, A. Konist, E. Puura, M. Liira, and K. Kirsimäe, "Properties and environmental impact of oil shale ash landfills," *Oil Shale*, vol. 36, no. 2, pp. 257–270, Jun. 2019, doi: 10.3176/oil.2019.2.01.
- [3] D. Keighley, C. McFarlane, and M. vanden Berg, "Diagenetic sequestration of rare earths and actinides in phosphatic oil shale from the lacustrine Green River Formation (Eocene), Utah, USA: an SEM and LA-ICP-MS study," *Journal of Paleolimnology*, vol. 59, no. 1, pp. 81–102, Jan. 2018, doi: 10.1007/s10933-016-9905-3.
- [4] O. O. Sonibare, D. E. Jacob, C. R. Ward, and S. F. Foley, "Mineral and trace element composition of the Lokpanta oil shales in the Lower Benue Trough, Nigeria," *Fuel*, vol. 90, no. 9, pp. 2843–2849, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2011.04.037.
- [5] Perkin Elmer, "The 30-Minute Guide to ICP-MS," Waltham, 2004. Accessed: May 22, 2022. [Online]. Available: https://resources.perkinelmer.com/corporate/pdfs/downloads/tch_icpmsthirtyminuteguide.pdf
- [6] Inorganic Ventures, "Sample Preparation Basics Part 1. The Chemistry of the Elements in Aqueous Media-Preparing Aqueous Blends of the Elements from Single Element CRMs," 2022. <https://www.inorganicventures.com/preparing-multi-element-blends-single-element-crms> (accessed May 22, 2022).
- [7] A. Limbeck, P. Galler, M. Bonta, G. Bauer, W. Nischkauer, and F. Vanhaecke, "Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: Challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 407, no. 22, pp. 6593–6617, Jul. 2015, doi: 10.1007/s00216-015-8858-0.
- [8] R. E. Russo, X. L. Mao, C. Liu, and J. Gonzalez, "Laser assisted plasma spectrochemistry: Laser ablation," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 19, no. 9, pp. 1084–1089, Sep. 2004, doi: 10.1039/b403368j.

- [9] Z. Yu, M. D. Norman, and P. Robinson, "Major and Trace Element Analysis of Silicate Rocks by XRF and Laser Ablation ICP-MS Using Lithium Borate Fused Glasses: Matrix Effects, Instrument Response and Results for International Reference Materials," *The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, vol. 27, no. 1, pp. 67–89, May 2007, doi: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00713.x.
- [10] D. Keighley, C. Mcfarlane, and Y. Luo, "Non-destructive geochemical analyses of shale from outcrop and core using state-of-the-art LA-ICP-MS," 2013.
- [11] Q. H. Hu, X. G. Liu, Z. Y. Gao, S. G. Liu, W. Zhou, and W. X. Hu, "Pore structure and tracer migration behavior of typical American and Chinese shales," *Petroleum Science*, vol. 12, no. 4, pp. 651–663, Nov. 2015, doi: 10.1007/s12182-015-0051-8.
- [12] T. D. F. Leite, R. Escalfoni, T. C. O. da Fonseca, and N. Miekeley, "Determination of major, minor and trace elements in rock samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Progress in the utilization of borate glasses as targets," in *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, May 2011, vol. 66, no. 5, pp. 314–320. doi: 10.1016/j.sab.2011.04.014.
- [13] A. Ots, *Põlevkivi põletustehnika*. Tallinn: Tallinna Raamatutrükikoda, 2004.
- [14] Agilent, "A Beginner's Guide to ICP-MS, ICP-MS analysis and basic mass spectrometry," 2022. <https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms/icp-ms-instruments/what-is-icp-ms-icp-ms-faqs> (accessed May 14, 2022).
- [15] S. C. Wilschefski and M. R. Baxter, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects," *Clinical Biochemist Reviews*, vol. 40, no. 3, pp. 115–133, 2019, doi: 10.33176/AACB-19-00024.
- [16] S. J. Hill, A. Fisher, and M. Liezers, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. Chapter 1 Plasma Generation, Ion Sampling and Focusing*. Blackwell Publishing Ltd., 2005.
- [17] C. Agatemor and D. Beauchemin, "Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review," *Analytica Chimica Acta*, vol. 706, no. 1, pp. 66–83, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.aca.2011.08.027.

- [18] T. W. May and R. H. Wiedmeyer, "A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS," *Atomic Spectroscopy*, vol. 19, no. 5, pp. 150–155, Sep. 1998, doi: 10.46770/AS.1998.05.002.
- [19] Thermo Fisher Scientific Inc., "ICAP Q operating manual," Bremen, 2012. Accessed: May 14, 2022. [Online]. Available: <https://usermanual.wiki/m/d144a2207fa8fce1b639654785fe77c10a2a11eebd03a987523982c7de286102.pdf>
- [20] J. Koch and D. Günther, "Review of the State-of-the-Art of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry," *Applied Spectroscopy*, vol. 65, no. 5, pp. 155A-162A, May 2011, doi: 10.1366/11-06255.
- [21] B. Hattendorf, C. Latkoczy, and D. Günther, "Laser Ablation-ICPMS," *Analytical Chemistry*, vol. 75, no. 15, pp. 341A-347A, Aug. 2003, doi: 10.1021/ac031283r.
- [22] R. E. Russo, X. Mao, J. J. Gonzalez, and S. S. Mao, "Femtosecond laser ablation ICP-MS," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 17, no. 9, pp. 1072–1075, Jun. 2002, doi: 10.1039/b202044k.
- [23] A. v. Gusarov and I. Smurov, "Thermal model of nanosecond pulsed laser ablation: Analysis of energy and mass transfer," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 1, pp. 014307-014307.13, Jan. 2005, doi: 10.1063/1.1827321.
- [24] P. J. Sylvester, "Chapter 5: Matrix effects in laser ablation-ICP-MS," Vancouver, 2008. Accessed: May 22, 2022. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/237516539_CHAPTER_5_MATRIX_EFFECTS_IN_LASER_ABLATION-ICP-MS
- [25] A. J. R. Kent and C. A. Ungerer, "Production of barium and light rare earth element oxides during LA-ICP-MS microanalysis," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 20, no. 11, pp. 1256–1262, Nov. 2005, doi: 10.1039/b505734e.
- [26] R. S. Houk, "Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas," *Analytical Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 97A-105A, Jan. 1986, doi: 10.1021/ac00292a003.
- [27] M. Guillong and D. Günther, "Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 17, no. 8, pp. 831–837, 2002, doi: 10.1039/b202988j.

- [28] H. P. Longerich, D. Günther, and S. E. Jackson, "Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 355, pp. 538–542, Jun. 1996, doi: 10.1007/s0021663550538.
- [29] S. Velling and T. Vaasma, "Ülevaade põlevkivist," 2012. https://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/27643/levaade_plevkivist.html (accessed May 22, 2022).
- [30] Z. Kang, Y. Zhao, and D. Yang, "Review of oil shale in-situ conversion technology," *Applied Energy*, vol. 269, no. 115121, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115121.
- [31] J. R. Dyni, "Geology and Resources of Some World Oil-Shale Deposits: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2005-5294," Virginia, 2006. Accessed: May 22, 2022. [Online]. Available: https://pubs.usgs.gov/sir/2005/5294/pdf/sir5294_508.pdf
- [32] E. Jürs and E. Reinsalu, *Eesti põlevkivi töötlemine*. Kiviõli-Tallinn: Tallinna Tehnikaülikooli Mäeinstituut, 2015.
- [33] D. A. Spears, "The use of laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA ICP-MS) for the analysis of fly ash," *Fuel*, vol. 83, no. 13, pp. 1765–1770, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.fuel.2004.02.018.
- [34] Z. Yu, M. D. Norman, and P. Robinson, "Major and Trace Element Analysis of Silicate Rocks by XRF and Laser Ablation ICP-MS Using Lithium Borate Fused Glasses: Matrix Effects, Instrument Response and Results for International Reference Materials," *The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, vol. 27, no. 1, pp. 67–89, 2004AD.
- [35] F. Nehring, D. E. Jacob, M. G. Barth, and S. F. Foley, "Laser-ablation ICP-MS analysis of siliceous rock glasses fused on an iridium strip heater using MgO dilution," *Microchimica Acta*, vol. 160, no. 1–2, pp. 153–163, Jan. 2008, doi: 10.1007/s00604-007-0819-7.
- [36] D. A. Spears, A. G. Borrego, A. Cox, and R. M. Martinez-Tarazona, "Use of laser ablation ICP-MS to determine trace element distributions in coals, with special reference to V, Ge and Al," *International Journal of Coal Geology*, vol. 72, no. 3–4, pp. 165–176, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.coal.2007.02.001.

- [37] C. A. Booth, D. A. Spears, P. Krause, and A. G. Cox, "The determination of low level trace elements in coals by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry," *Fuel*, vol. 78, pp. 1665–1670, May 1999, doi: 10.1016/S0016-2361(99)00113-1.
- [38] M. Dong *et al.*, "Elemental analysis of coal by tandem laser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry," *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 109, pp. 44–50, May 2015, doi: 10.1016/j.sab.2015.04.008.
- [39] L. Kleiber, H. Fink, R. Niessner, and U. Panne, "Strategies for the analysis of coal by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 374, no. 1, pp. 109–114, 2002, doi: 10.1007/s00216-002-1433-5.
- [40] A. Stankova, N. Gilon, L. Dutruch, and V. Kanicky, "Comparison of LA-ICP-MS and LA-ICP-OES for the analysis of some elements in fly ashes," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 26, no. 2, pp. 443–449, Feb. 2011, doi: 10.1039/c0ja00020e.
- [41] S. F. Boulyga, J. Heilmann, T. Prohaska, and K. G. Heumann, "Development of an accurate, sensitive, and robust isotope dilution laser ablation ICP-MS method for simultaneous multi-element analysis (chlorine, sulfur, and heavy metals) in coal samples," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 389, no. 3, pp. 697–706, Oct. 2007, doi: 10.1007/s00216-007-1485-7.
- [42] A. A. van Heuzen and J. B. W. Morsink, "Analysis of solids by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS)—II. Matching with a pressed pellet," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 46, no. 14, pp. 1819–1828, 1991, doi: 10.1016/0584-8547(91)80208-K.
- [43] R. L. Thompson *et al.*, "Analysis of rare earth elements in coal fly ash using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and scanning electron microscopy," *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 143, pp. 1–11, May 2018, doi: 10.1016/j.sab.2018.02.009.
- [44] D. Günthera and C. A. Heinrichb, "Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 14, pp. 1363–1368, 1999, doi: 10.1039/A901648A.

- [45] S. M. Eggins, L. P. J. Kinsley, and J. M. G. Shelley, "Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS," *Applied Surface Science*, vol. 127–129, pp. 278–286, May 1998, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00643-0.
- [46] K. P. Jochum, U. Nohl, K. Herwig, E. Lammel, B. Stoll, and A. W. Hofmann, "GeoReM: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards," Mainz, Germany, 1994. Accessed: May 22, 2022. [Online]. Available: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>
- [47] United States Geological Survey, "Green River Shale, SGR-1b," Denver, 2001.
- [48] Australian Coal Industry Reference Samples, "ACIRS-A1 Fly Ash Reference Material," Dangar, 2016. [Online]. Available: www.acirs.com.au/products/acirs-sulfur-reference-materials-/

LISAD

Lisa 1. SM68 Standard 1 sertifikaat



CERTIFICATE OF ANALYSIS

Element Aqueous CRM

SM68 Standard 1

Product #: LK1-CV724536A-100

Matrix: 5% HNO₃

Lot #: 1039045-14

Element	Certified Concentration & Uncertainty	Element	Certified Concentration & Uncertainty	Element	Certified Concentration & Uncertainty
Al	100.0 ± 0.5 µg/mL	Fe	100.0 ± 0.5 µg/mL	Pr	100.0 ± 0.5 µg/mL
As	100.0 ± 0.5 µg/mL	Ga	100.0 ± 0.5 µg/mL	Rb	100.0 ± 0.5 µg/mL
B	100.0 ± 0.5 µg/mL	Gd	100.0 ± 0.5 µg/mL	Re	100.0 ± 0.5 µg/mL
Ba	100.0 ± 0.5 µg/mL	Ho	100.0 ± 0.5 µg/mL	Sc	100.0 ± 0.5 µg/mL
Be	100.0 ± 0.5 µg/mL	In	100.0 ± 0.5 µg/mL	Se	100.0 ± 0.5 µg/mL
Bi	100.0 ± 0.5 µg/mL	K	100.0 ± 0.5 µg/mL	Sm	100.0 ± 0.5 µg/mL
Ca	100.0 ± 0.5 µg/mL	La	100.0 ± 0.5 µg/mL	Sr	100.0 ± 0.5 µg/mL
Cd	100.0 ± 0.5 µg/mL	Li	100.0 ± 0.5 µg/mL	Tb	100.0 ± 0.5 µg/mL
Ce	100.0 ± 0.5 µg/mL	Lu	100.0 ± 0.5 µg/mL	Th	100.0 ± 0.5 µg/mL
Co	100.0 ± 0.5 µg/mL	Mg	100.0 ± 0.5 µg/mL	Tl	100.0 ± 0.5 µg/mL
Cr	100.0 ± 0.5 µg/mL	Mn	100.0 ± 0.5 µg/mL	Tm	100.0 ± 0.5 µg/mL
Cs	100.0 ± 0.5 µg/mL	Na	100.0 ± 0.5 µg/mL	U	100.0 ± 0.5 µg/mL
Cu	100.0 ± 0.5 µg/mL	Nd	100.0 ± 0.5 µg/mL	V	100.0 ± 0.5 µg/mL
Dy	100.0 ± 0.5 µg/mL	Ni	100.0 ± 0.5 µg/mL	Y	100.0 ± 0.5 µg/mL
Er	100.0 ± 0.5 µg/mL	P	100.0 ± 0.5 µg/mL	Yb	100.0 ± 0.5 µg/mL
Eu	100.0 ± 0.5 µg/mL	Pb	100.0 ± 0.5 µg/mL	Zn	100.0 ± 0.5 µg/mL

Intended Use: This solution is intended for use as a certified reference material (CRM) or calibration standard for inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), flame or furnace atomic absorption spectroscopy (AA or GFAA), and other techniques for elemental analysis.

Certification & Traceability: This CRM was manufactured, processed, and certified under a quality management system that is registered/accredited to 9001 (TUV NORD Certificate No. 44 100 16560231), ISO 17034, and ISO/IEC 17025 (certificate number 2848.01) by the American Association of Laboratory Accreditation (A2LA). This CRM was prepared to the certified concentrations shown above by gravimetric methods, using single-element concentrates that were certified using the "High Performance ICP-OES" protocol developed by NIST and are directly traceable to NIST SRMs (see reverse side). The solution was stabilized using high purity nitric acid (HNO₃) and diluted with filtered (0.22 µm), 18 M-ohm deionized water. The balances used in the preparation of this CRM are calibrated regularly with traceability to NIST, using a calibration provider that is accredited to ISO/IEC 17025 by a mutually recognized accreditation body. All volumetric dilutions are performed in Class A calibrated glassware. The certified concentrations were determined based upon gravimetric procedures. Secondary verification of the certified concentrations was performed using ICP-OES that was calibrated and/or referenced against NIST SRMs (see reverse side). The uncertainty associated with each certified concentration represents the expanded uncertainty at the 95% confidence level using a coverage factor of k=2.

Instructions for Use: We recommend that the solution be thoroughly mixed by repeated shaking or swirling of the bottle immediately prior to use. To achieve the highest accuracy, the analyst should: (1) use only pre-cleaned containers and transferware, (2) not pipette directly from the CRM's original container, (3) never pour used product back into the original container, (4) make dilutions using calibrated balances or certified class A volumetric flasks and pipettes, (5) use a minimum sub-sample size of 500 µL, and (6) dilute with the same matrix as the original CRM or other chemically suitable matrix. The solution should be kept tightly capped and stored under normal laboratory conditions. Do not freeze, heat, or immerse the bottle or its contents, and avoid exposure to direct sunlight or moisture.

Period of Validity: LabKings ensures the accuracy of this solution for 12 months from the certification date shown below, provided the instructions for use are followed. During the period of validity, the purchaser will be notified if this product is recalled due to any significant changes in the stability of the solution.

Chuck Goudreau, Certifying Officer

June 23, 2020
Certification Date

LabKings waives all responsibility for any damages resulting from the usage and/or implementation of the products/data described herein.

Lisa 2. SM68 Standard 2 sertifikaat



REPORT OF ANALYSIS

Multi-Element Aqueous RM

SM68 Standard 2

Product #: LK1-CB724537B-100

Matrix: 5% HNO₃/tr. HF

Lot #: 1079887-1

Element	Certified Concentration	Element	Certified Concentration	Element	Certified Concentration
Ag	100.0 µg/mL	Nb	100.0 µg/mL	Ta	100.0 µg/mL
Ge	100.0 µg/mL	Sb	100.0 µg/mL	Ti	100.0 µg/mL
Hf	100.0 µg/mL	Si	100.0 µg/mL	W	99.97 µg/mL
Mo	100.0 µg/mL	Sn	99.99 µg/mL	Zr	100.0 µg/mL

Intended Use: This solution is intended for use as a reference material (RM) or calibration standard for inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), flame or furnace atomic absorption spectroscopy (AA or GFAA), and other techniques for elemental analysis.

Certification & Traceability: This RM was manufactured, processed, and/or certified under a quality management system that is registered/accredited to **9001 (TUV NORD Certificate No. 44 100 16560231), ISO 17034, and ISO/IEC 17025 (certificate number 2848.01) by the American Association of Laboratory Accreditation (A2LA)**. This RM was prepared to the certified concentrations shown above by gravimetric methods using single-element concentrates, and was stabilized using high purity nitric acid (HNO₃), trace hydrofluoric acid (HF) and diluted with filtered (0.22 µm), 18 M-ohm deionized water. The balances used in the preparation of this RM are calibrated regularly with traceability to NIST, using a calibration provider that is accredited to ISO/IEC 17025 by a mutually recognized accreditation body. All volumetric dilutions are performed in Class A calibrated glassware. The certified concentrations were determined based upon gravimetric procedures. Secondary verification of the certified concentrations was performed using ICP-OES that was calibrated and/or referenced against **NIST SRMs (see reverse side)**. The uncertainty associated with the certified concentration is ±0.5% relative, which is the sum of the estimated errors due to the purity of the raw materials, the gravimetric preparation of the solution, and transpiration through the container. This represents the expanded uncertainty at the 95% confidence level using a coverage factor of k=2.

Instructions for Use: We recommend that the solution be thoroughly mixed by repeated shaking or swirling of the bottle immediately prior to use. To achieve the highest accuracy, the analyst should: (1) use only pre-cleaned containers and transferware, (2) not pipette directly from the RM's original container, (3) never pour used product back into the original container, (4) make dilutions using calibrated balances or certified class A volumetric flasks and pipettes, (5) use a minimum sub-sample size of 500 µL, and (6) dilute with the same matrix as the original RM or other chemically suitable matrix. The solution should be kept tightly capped and stored under normal laboratory conditions. Do not freeze, heat, or immerse the bottle or its contents, and avoid exposure to direct sunlight or moisture.

Period of Validity: LabKings ensures the accuracy of this solution for **12 months** from the certification date shown below, provided the instructions for use are followed. During the period of validity, the purchaser will be notified if this product is recalled due to any significant changes in the stability of the solution.

Chuck Goudreau, Certifying Officer

June 23, 2020
Certification Date

LabKings waives all responsibility for any damages resulting from the usage and/or implementation of the products/data described herein.

Lisa 3. NIST SRM 612 sertifiikaat



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material[®] 612

Trace Elements in Glass

This Standard Reference Material (SRM) is intended to facilitate development of chemical methods of analysis for trace elements in glass. The nominal mass fractions of 61 elements added to the glass matrix are in the range of 10 mg/kg to 80 mg/kg. A unit of SRM 612 consists of four wafers, sliced to 3 mm thickness from a hand-pulled rod. The wafers are of oval to circular cross-section with nominal diameter of 12 mm to 14 mm.

Certified Mass Fraction Values: Certified values for 15 elements of SRM 612 are reported in Table 1 as mass fractions [1]. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or taken into account [2].

Reference Values: Reference values for four elements are reported in Table 2 as mass fractions [1]. The normalized isotope atom ratio for strontium is also included. Reference values are non-certified values that are the best estimates of the true values based on available data; however, the values do not meet the NIST criteria for certification [2] and are provided with associated uncertainties that may reflect only measurement reproducibility, may not include all sources of uncertainty, or may reflect a lack of sufficient statistical agreement among multiple analytical methods.

Information Values: Information values for 13 elements are reported in Table 3 as mass fractions. Also reported is the isotope atom fraction of uranium-235. An information value is considered a value that will be of interest to the SRM user, but insufficient information is available to assess the uncertainty associated with the value [2].

Expiration of Certification: The certification of **SRM 612** is valid indefinitely, within the measurement uncertainties specified, provided the SRM is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate (see "Instructions for Handling, Storage, and Use"). Accordingly, periodic recalibration or recertification of this SRM is not required. The certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this material over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet) will facilitate notification.

Coordination of technical measurements for certification of SRM 612 was performed by W.R. Shields of what is now the NIST Analytical Chemistry Division. Coordination of technical measurements for updates of values was performed by W.C. Davis and J.R. Sieber of the NIST Analytical Chemistry Division.

Analyses for the original characterization were performed by R.W. Burke, T.E. Gills, E.J. Maienthal, L.W. Masters, T.C. Rains, and B.A. Thompson of what is now the NIST Analytical Chemistry Division. Analyses for the initial update of values were performed by E.L. Garner, J.W. Gramlich, L.A. Machlan, J.R. Moody, L.J. Moore, T.J. Murphy, P.J. Paulsen, and K.M. Sappenfield of what is now the NIST Analytical Chemistry Division. Analyses for the current update of values were performed by W.C. Davis and J.R. Sieber of the NIST Analytical Chemistry Division.

Stephen A. Wise, Chief
Analytical Chemistry Division

Robert L. Watters, Jr., Chief
Measurement Services Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 06 April 2012
Certificate Revision History on Last Page

Analyses for the original characterization were performed by the following collaborating laboratories and analysts: United States Geological Survey, Denver, CO, C. Hedge and M. Tatsumoto; Australian National University, Canberra, ACT, Australia, W. Compston; and University of Ghent, Ghent, Belgium, F. Bellemans.

Statistical consultation for this SRM was provided by S.D. Leigh, A.L. Pintar, and A.M. Possolo of the NIST Statistical Engineering Division.

Support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the NIST Measurement Services Division.

INSTRUCTIONS FOR HANDLING, STORAGE, AND USE

To relate analytical determinations to certified values, a minimum sample quantity of 250 mg is recommended (see "Preparation and Analysis"). Each wafer surface should be cleaned before use. To prepare a wafer for analysis, wipe it clean with ethanol, then give it a mild surface cleaning (not etch) in dilute (1:10) HNO₃. The acid wash is recommended to remove potential copper contamination from cutting with a copper-bonded diamond wheel. The material should be stored in its original container in a cool, dry location.

Preparation and Analysis: Sixty-one trace elements were added to the glass support matrix, which has a nominal composition of 72 % SiO₂, 14 % Na₂O, 12 % CaO, and 2 % Al₂O₃ (mass fractions). A list of 29 elements that were added but for which no values have been assigned is provided in Table 4. The material was prepared in rod form and then sliced into wafers. Considerable effort was invested in the manufacturing of the material to ensure sufficient homogeneity to yield a ≤ 2 % relative repeatability of measurement when an entire wafer is used. Spatial heterogeneity exists within each wafer, which may adversely affect repeatability of microanalysis techniques. Values were assigned using the analytical methods listed in Table 5.

Certified Value Assignment: For antimony, arsenic, barium, cadmium, chromium, manganese, and selenium, the certified value and uncertainty were determined during recertification. Their certified values are weighted means of the mass fractions determined using the methods listed in Table 5. The form of the weights was introduced in reference 3 and described further in reference 4. Their expanded uncertainties are the half widths of symmetric 95 % parametric bootstrap confidence intervals [5] with expansion factor $k = 1.96$, and are consistent with the ISO Guide [6].

The certified values for iron, lead, nickel, rubidium, silver, strontium, thorium, and uranium are as assigned in the original certificate of this material. These values have not been updated, and are qualified with the original statement of measurement uncertainty, which is equal to the entire range of values measured for individual samples or to the 95 % confidence interval, whichever is greater. The user can treat such uncertainty assessments as half widths of 95 % confidence intervals based on Gaussian, Type A evaluations using no more than five measured values each.

Table 1. Certified Mass Fraction Values for SRM 612

Constituent	Mass Fraction (mg/kg)
Antimony	34.9 ± 2.2
Arsenic	37.4 ± 2.2
Barium	38.6 ± 2.6
Cadmium	29.9 ± 4.2
Chromium	35.0 ± 3.3
Iron	51 ± 2
Lead	38.57 ± 0.2
Manganese	37.7 ± 3.8
Nickel	38.8 ± 0.2
Rubidium	31.4 ± 0.4
Selenium	16.1 ± 1.6
Silver	22.0 ± 0.3
Strontium	78.4 ± 0.2
Thorium	37.79 ± 0.08
Uranium	37.38 ± 0.08

Reference Value Assignment: Each reference value is the equally weighted mean of the results from the methods listed in Table 5. The reference values for cobalt, copper, thallium, titanium, and strontium isotope ratio are as assigned in the original certificate of this material. These values have not been updated, and are qualified with the original statement of measurement uncertainty, which is equal to the entire range of values measured for individual samples or to the 95 % confidence interval, whichever is greater. The user can treat such uncertainty assessments as half widths of 95 % confidence intervals based on Gaussian, Type A evaluations using no more than five measured values each.

Table 2. Reference Values for SRM 612

Constituent	Mass Fraction (mg/kg)
Cobalt	35.5 ± 1.2
Copper	37.7 ± 0.9
Thallium	15.7 ± 0.3
Titanium	50.1 ± 0.8

Ratio of Isotope Atomic Abundances

⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr (normalized)	0.7089 ± 0.0002
---	-----------------

Table 3. Information Values for SRM 612

Constituent	Mass Fraction (mg/kg)
Boron	32
Cerium	39
Dysprosium	35
Erbium	39
Europium	36
Gadolinium	39
Gold	5
Lanthanum	36
Lithium	40
Neodymium	36
Potassium	64
Samarium	39
Ytterbium	42

Ratio of Isotope Atomic Abundances

²³⁵ U/U _{Total}	2.392 × 10 ⁻³
-------------------------------------	--------------------------

Table 4. Additional Elements Incorporated in SRM 612 for Which No Values Are Assigned

Beryllium	Holmium	Praseodymium	Thulium
Bismuth	Indium	Rhenium	Tin
Cesium	Lutetium	Scandium	Tungsten
Chlorine	Magnesium	Sulfur	Vanadium
Fluorine	Molybdenum	Tantalum	Yttrium
Gallium	Niobium	Tellurium	Zinc
Germanium	Phosphorus	Terbium	Zirconium
Hafnium			

Lisa 4. NIST SRM 614 sertifikaat



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 614

Trace Elements in Glass

This Standard Reference Material (SRM) is intended to facilitate development of chemical methods of analysis for trace elements in glass. The nominal mass fractions of 61 elements added to the glass matrix are in the range of 0.5 mg/kg to 50 mg/kg. A unit of SRM 614 consists of four wafers, sliced to 3 mm thickness from a hand-pulled rod. The wafers are of oval to circular cross-section with nominal diameter of 12 mm to 14 mm.

Certified Mass Fraction Values: Certified values for eight elements of SRM 614 are reported in Table 1 as mass fractions [1]. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or taken into account [2].

Reference Values: Reference values for eight elements are reported in Table 2 as mass fractions [1]. The normalized isotope atom ratio for strontium is also reported. Reference values are non-certified values that are the best estimates of the true values based on available data; however, the values do not meet the NIST criteria for certification [2] and are provided with associated uncertainties that may reflect only measurement reproducibility, may not include all sources of uncertainty, or may reflect a lack of sufficient statistical agreement among multiple analytical methods.

Information Values: Information values for five elements are reported in Table 3 as mass fractions. Also reported is the atom fraction of uranium-235. An information value is considered a value that will be of interest to the SRM user, but insufficient information is available to assess the uncertainty associated with the value [2].

Expiration of Certification: The certification of SRM 614 is valid indefinitely, within the measurement uncertainties specified, provided the SRM is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate (see "Instructions for Handling, Storage, and Use"). Accordingly, periodic recalibration or recertification of this SRM is not required. The certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this material over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet) will facilitate notification.

Coordination of technical measurements for certification of SRM 614 was performed by W.R. Shields of what is now the NIST Analytical Chemistry Division. Coordination of technical measurements for updates of values was performed by W.C. Davis and J.R. Sieber of the NIST Analytical Chemistry Division.

Analyses for the original characterization were performed by R.W. Burke, T.E. Gills, E.J. Maienthal, L.W. Masters, T.C. Rains, and B.A. Thompson of what is now the NIST Analytical Chemistry Division. Analyses for the initial update of values were performed by E.L. Garner, J.W. Gramlich, L.A. Machlan, J.R. Moody, L.J. Moore, T.J. Murphy, P.J. Paulsen, and K.M. Sappenfield of what is now the NIST Analytical Chemistry Division. Analyses for the current update of values were performed by W.C. Davis and J.R. Sieber of the NIST Analytical Chemistry Division.

Stephen A. Wise, Chief
Analytical Chemistry Division

Robert L. Watters, Jr., Chief
Measurement Services Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 06 April 2012
Certificate Revision History on Last Page

Analyses for the original characterization were performed by the following collaborating laboratories and analysts: United States Geological Survey, Denver, CO, C. Hedge and M. Tatsumoto; Australian National University, Canberra, ACT, Australia, W. Compston; and University of Ghent, Ghent, Belgium, F. Bellemans.

Statistical consultation for this SRM was provided by S.D. Leigh, A.L. Pintar, and A.M. Possolo of the NIST Statistical Engineering Division.

Support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the NIST Measurement Services Division.

INSTRUCTIONS FOR HANDLING, STORAGE, AND USE

To relate analytical determinations to certified values, a minimum sample quantity of 250 mg is recommended (see "Preparation and Analysis"). Each wafer surface should be cleaned before use. To prepare a wafer for analysis, wipe it clean with ethanol, then give it a mild surface cleaning (not etch) in dilute (1:10) HNO₃. The acid wash is recommended to remove potential copper contamination from cutting with a copper-bonded diamond wheel. The material should be stored in its original container in a cool, dry location.

Preparation and Analysis: Sixty-one trace elements were added to the glass support matrix, which has a nominal composition of 72 % SiO₂, 14 % Na₂O, 12 % CaO, and 2 % Al₂O₃ (mass fractions). A list of 40 elements that were added but for which no values have been assigned is provided in Table 4. The material was prepared in rod form and then sliced into wafers. Considerable effort was invested in the manufacturing of the material to ensure sufficient homogeneity to yield a ≤ 10 % relative repeatability of measurement when an entire wafer is used. Spatial heterogeneity exists within each wafer, which may adversely affect repeatability of microanalysis techniques. Values were assigned using the analytical methods listed in Table 5.

Certified Value Assignment: The certified values are as assigned in the original certificate of this material. These values have not been updated, and are qualified with the original statement of measurement uncertainty, which is equal to the entire range of values measured for individual samples or to the 95 % confidence interval, whichever is greater. The user can treat such uncertainty assessments as half widths of 95 % confidence intervals based on Gaussian, Type A evaluations using no more than five measured values each.

Table 1. Certified Mass Fraction Values for SRM 614

Constituent	Mass Fraction (mg/kg)
Copper	1.37 ± 0.07
Lead	2.32 ± 0.04
Potassium	30 ± 1
Rubidium	0.855 ± 0.005
Silver	0.42 ± 0.04
Strontium	45.8 ± 0.1
Thorium	0.748 ± 0.006
Uranium	0.823 ± 0.02

Reference Value Assignment: Each reference value is the equally weighted mean of the results from the methods listed in Table 5. The reference values are as assigned in the original certificate of this material. These values have not been updated, and are qualified with the original statement of measurement uncertainty, which is equal to the entire range of values measured for individual samples or to the 95 % confidence interval, whichever is greater. The user can treat such uncertainty assessments as half widths of 95 % confidence intervals based on Gaussian, Type A evaluations using no more than five measured values each.

Table 2. Reference Values for SRM 614

Constituent	Mass Fraction (mg/kg)
Boron	1.30 ± 0.2
Cobalt	0.73 ± 0.02
Europium	0.99 ± 0.04
Iron	13.3 ± 1.0
Lanthanum	0.83 ± 0.02
Scandium	0.59 ± 0.04
Thallium	0.269 ± 0.005
Titanium	3.1 ± 0.3

Ratio of Isotope Atomic Abundances

⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr (normalized)	0.7083 ± 0.0002
---	-----------------

Table 3. Information Values for SRM 614

Constituent	Mass Fraction (mg/kg)
Antimony	1.06
Cadmium	0.55
Gallium	1.3
Gold	0.5
Nickel	0.95

Ratio of Isotope Atomic Abundances

²³⁵ U/U _{Total}	2.792 × 10 ⁻³
-------------------------------------	--------------------------

Table 4. Additional Elements Incorporated in SRM 614 for Which No Values Are Assigned

Arsenic	Fluorine	Molybdenum	Tellurium
Barium	Gadolinium	Neodymium	Terbium
Beryllium	Germanium	Niobium	Thulium
Bismuth	Hafnium	Phosphorus	Tin
Cerium	Holmium	Praseodymium	Tungsten
Cesium	Indium	Rhenium	Vanadium
Chlorine	Lithium	Samarium	Ytterbium
Chromium	Lutetium	Selenium	Yttrium
Dysprosium	Magnesium	Sulfur	Zinc
Erbium	Manganese	Tantalum	Zirconium

Lisa 5. SGR-1b sertifikat



United States Geological Survey Certificate of Analysis

Green River Shale, SGR-1b

Sample for this reference material was collected from the Mahogany zone of the Green River Formation. It is a petroleum and carbonate-rich shale. At the time of preparation, shale oil tests yield 51 to 57 gallons per ton.

Element concentrations were determined by cooperating laboratories using a variety of analytical methods. Certificate values are based primarily on international data compilations (Abbey, 1983, Gladney and Roelandts, 1988, Govindaraju, 1994). Initial USGS studies (Flanagan, 1976) provide limited background information on this reference material.

Recommended values

Oxide	Wt %	±	Oxide	Wt %	±
SiO ₂	28.2	0.21	CaO	8.38	0.17
Al ₂ O ₃	6.52	0.21	MgO	4.44	0.20
K ₂ O	1.66	0.10	P ₂ O ₅	0.328	0.066
Na ₂ O	2.99	0.13	TiO ₂	0.253	0.025
Fe ₂ O ₃ T	3.03	0.14	S _{tot}	1.53	0.11

Element	µg/g	±	Element	µg/g	±	Element	µg/g	±
As	67	5	Eu	0.56	0.09	Sb	3.4	0.5
B	54	3	F	1960	240	Sc	4.6	0.7
Ba	290	40	Hf	1.4	0.14	Sm	2.7	0.3
Ce	36	4	La	20	1.8	Sr	420	30
Co	12	1.5	Li	147	26	Th	4.8	0.21
Cr	30	3	Mn	267	34	U	5.4	0.4
Cs	5.2	0.3	Mo	35	0.9	V	130	6
Cu	66	9	Nd	16	1.7	W	2.6	0.06
Er	1.1	0.14	Pb	38	4	Zn	74	9

Oxide	Wt %	Oxide	Wt %
Fe ₂ O ₃	1.46	FeO	1.41
C _{tot}	28	Cinorg	3.2

Element	µg/g	Element	µg/g	Element	µg/g
Cd	0.9	Ho	0.4	Sn	1.9
Cl	32	Li	147	Tm	0.17
Dy	1.9	Nb	5.2	Y	13
Ga	12	Ni	29	Yb	0.94
Gd	2	Se	3.5	Zr	53
Hg	0.3				

Denver, Colorado
revised May 2014

Dr. Stephen Wilson
Reference Material Project, CGGSC

Lisa 6. ACIRS-A1 sertifikat

1. Introduction

This report describes the preparation and certification of ACIRS-A1-2016 which comprises a sealed jar containing approximately 80 g of coal fly ash reference material at 63 µm nominal top size.

Production and certification was conducted in accordance with the technical and production requirements of ISO Guide 34 and the associated guidelines provided in ISO Guide 35 and overseen by ACIRS personnel representing Australian Coal Research Limited and the Australian Coal Preparation Society.

This sample is intended to be used for quality control purposes on similar ash samples.

2. Property Values

Values provided are on samples which have been pre-ignited (see clause 3) before analysis.

Table 1 Assigned Property Values (on pre-ignited samples)

	Property Value ¹	Standard Deviation ²	Expanded Uncertainty ³	Number of laboratories
Ash analysis properties				
SiO ₂ wt%	44.1	0.96	0.34	49
Al ₂ O ₃ wt%	28.9	0.58	0.22	45
Fe ₂ O ₃ wt%	14.6	0.34	0.13	39
CaO wt%	6.05	0.16	0.06	49
MgO wt%	1.25	0.05	0.02	47
Na ₂ O wt%	0.43	0.04	0.01	49
K ₂ O wt%	0.46	0.02	0.01	44
P ₂ O ₅ wt%	1.26	0.04	0.02	41
TiO ₂ wt%	1.56	0.05	0.02	47
Mn ₃ O ₄ wt%	0.22	0.02	0.01	31
BaO wt%	0.18	0.01	0.004	38
SrO wt%	0.16	0.01	0.005	42
SO ₃ wt%	0.32	0.04	0.02	40
Ash fusibility				
Reducing temperatures				
Deformation °C	1257	18	7	37
Spherical °C	1287	13	5	38
Hemispherical °C	1309	17	7	37
Flow °C	1367	34	14	38
Oxidising temperatures				
Deformation °C	1349	18	8	35
Spherical °C	1383	8	3	34
Hemispherical °C	1398	9	4	35
Flow °C	1429	17	7	35

Table 2 Indicative Values

	Indicative Value ⁴	Standard Deviation ²	Expanded Uncertainty ³	Number of laboratories
Chromium mg/kg	58	9	5	25
Cobalt mg/kg	43	6	3	22
Copper mg/kg	99	8	4	23
Lead mg/kg	47	6	3	22
Nickel mg/kg	47	6	3	27
Vanadium mg/kg	176	11	6	24
Zinc mg/kg	90	12	6	26

1. Property values are the best estimate of the true value for the measurand and are based on the robust mean of participant results from a CANSPEX proficiency testing program. Property values are provided where analysis of data provides an acceptable degree of uncertainty around the robust mean (mean of means) of participant results. The CANSPEX dataset includes results of multiple analysis methods and from in-house methods. Results were excluded which did not meet ACIRS precision criteria, or if the result reported by an in-house method was not within the normal distribution of standard national and international test methods. Biases between these methods, shown in Table 3, were not observed.
2. The standard deviation is a robust value used to derive the likely range of results. The value for a measurand from a randomly chosen laboratory would be expected to lie within 2 standard deviations of the certified value with 95% probability".
3. The expanded uncertainty provides the user with information on the likely range of the true (but unknown) value for each parameter with a coverage factor of 2 at 95% confidence limits. This includes contribution from variations in measurement results, inhomogeneity and instability. Expanded uncertainty is calculated from the robust standard deviation of the mean of means and the number of participants and reflects a 95% confidence interval i.e. $2 \times \text{robust sd}/\sqrt{n}$.
4. Indicative values are provided where the uncertainty of the robust mean is considered unacceptably high. This may be due to a poorer level of precision than expected or insufficient data. Indicative values should be used on a fitness for purpose basis.

3. Instructions for Use

This sample should be stored in a cool, dark place in original containers with the lid tightly sealed. Before sub-sampling the sample should be thoroughly mixed by end-over-end rotation. Immediately prior to weighing the sub-sample shall be pre-ignited to 815°C for 15 minutes, and cooled in a desiccator over freshly regenerated, self-indicating silica gel.

Note: The pre-ignition temperature is based on Australian Standard test procedures. Pre-ignition temperatures between 750°C and 815°C will not impact the characterised values of this sample.

Samples shall be handled in accordance with the Safety Data Sheet available from www.acirs.com.au/products/acirs-sulfur-reference-materials/