



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Mikroaaltoavusteisen MP-AES-menetelmän soveltuvuus Huggermurskaimella tuotettujen mineraalipartikkeleiden analysoimiseen

Samuel Hartikainen

Geotieteiden tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö

Elokuu 2022

TIIVISTELMÄ

Mikroaaltoavusteisen MP-AES-menetelmän soveltuvuus Hugger-murskaimella tuotettujen mineraalipartikkelien analysoimiseen

Samuel Hartikainen

Oulun yliopisto, Teknillinen tiedekunta, Geotieteet

Kandidaatintyö 2022, 28 s.

Työn ohjaaja Oulun yliopistolla: FM Niina Paasovaara (Oulu Mining School)

Työn ohjaaja Itä-Suomen yliopistolla: FT Sirpa Peräniemi (farmasian laitos, soveltava kemia)

Maapallon raaka-ainevarojen kestävään hyödyntämiseen tarvitaan uusia ja innovatiivisia menetelmiä. Kaivos- ja rikastusteollisuudessa käytetyt malmien hienonnutmenetelmät kuluttavat suurimman osan energiasta ja tuottavat eniten jätteitä metallien ja mineraalien arvoketjussa. Myös hienonnustuotteiden ja -jätteiden kemialliset analyysit kuluttavat arvokkaita luonnonvaroja reagenssien ja suojakaasujen muodossa.

Tässä opinnäytetyössä tarkastellaan uuden ja innovatiivisen Hugger-murskauksen toimintaperiaatetta. Hugger-murskaus perustuu ”free crushing” -ilmiöön, jossa malminkappaleiden hienonnut tapahtuu niiden sisältämien mineraalien luonnollisia raerajoja pitkin. Tavoitteena on tuottaa mahdollisimman puhtaita mineraalipartikkeleita kuluttamalla mahdollisimman vähän energiaa, vettä ja kemikaaleja. Hugger-murskaustekniikka on nykyisin aktiivisen menetelmäkehityksen kohteena, mutta sen toimintaperiaatteen taustalla olevat fysikaaliset ilmiöt on tunnettu jo 1950-luvulta asti.

Tässä opinnäytetyössä tarkastellaan myös mikroaaltoavusteisen hajotuksen, mikroaltoplasma-atomiemissiospektrometrin (MP-AES) ja röntgenfluoresenssi-spektroskopian (XRF) käyttöä malmien hienonnustuotteiden analyysissä. Nämä hajotus- ja analyysimenetelmät ovat paitsi nopeita myös edullisia, sillä ne kuluttavat mahdollisimman vähän hajotus- ja analyysireagensseja. Lisäksi MP-AES-menetelmässä käytetyn laitekohtaisen typpigeneraattorin tuottama typpikaasu tekee siitä huomattavasti edullisemmän vaihtoehdon muihin plasmaemissiotekniikoihin verrattuna. Opinnäytetyössä osoitetaan edellä mainittujen Hugger-murskaus-, mikroaltohajotus-, XRF- ja MP-AES-tekniikoiden soveltuvuus rinnakkaiskäyttöön.

Asiasanat: kestävä kehitys, raaka-aine, malmi, Hugger hienonnut, analyysi

ABSTRACT

Applicability of microwave-assisted MP-AES method for the analysis of mineral particles produced by the Hugger crusher

Samuel Hartikainen

University of Oulu, Faculty of Technology, Geosciences

Bachelor's thesis 2022, 28 p.,

Supervisor at the University of Oulu: M.Sc. Niina Paasovaara (Oulu Mining School)

Supervisor at the University of Eastern Finland: Ph.D. Sirpa Peräniemi (School of Pharmacy, Applied chemistry)

New and innovative methods are needed for the sustainable utilisation of the earth's raw materials. The ore grinding methods used in the mining and beneficiation industry consume most of the energy and produce the most waste in the value chain of metals and minerals. Chemical analyses of comminution products and waste also consume valuable natural resources in the form of reagents and shielding gases.

This thesis examines the operating principle of the new and innovative Hugger crushing. Hugger crushing is based on the "free crushing" phenomenon, where ore bodies are crushed along the natural grain boundaries of the minerals they contain. The goal is to produce the purest possible mineral particles by consuming as little energy, water, and chemicals as possible. Hugger crushing technology is currently the subject of active method development, but the physical phenomena underlying its operating principle have been known since the 1950s.

This thesis also examines the use of microwave-assisted digestion, microwave plasma-atomic emission spectrometer (MP-AES) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) in the analysis of ore crushing products. These digestion and analysis methods are not only fast but also inexpensive, as they consume as little digestion and analysis reagents as possible. In addition, the nitrogen gas produced by the device-specific nitrogen generator used in the MP-AES method makes it a significantly more affordable alternative compared to other plasma emission techniques. In this thesis, the suitability of the Hugger crushing, microwave digestion, MP-AES, and XRF techniques for parallel use is demonstrated.

Keywords: sustainable development, raw material, ore, Hugger comminution, analysis

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	2
ABSTRACT	3
SISÄLLYSLUETTELO.....	4
MERKINNÄT JA LYHENTEET	5
1 JOHDANTO	6
2 HUGGER-MURSKAIN	7
3 ”FREE CRUSHING” -ILMIÖ	9
4 TUTKITTAVIEN MALMIEN MINERALOGIA JA TEKSTUURI	11
5 MINERAALINÄYTTEIDEN HAJOTUS	12
5.1 Näytteen edustavuus ja hajotusmenetelmän valinta.....	12
5.2 Hajotus avoastiassa ja suljetussa astiassa.....	13
5.3 Mikroaaltoavusteinen hajotus	15
5.4 Fuusio ja ”fire assay”	16
5.5. Osittaisliuotus.....	17
6 NÄYTTEIDEN KEMIALLINEN ANALYYSI	17
6.1 XRF-spektrometrit (EDXRF, WDXRF, TXRF, pXRF)	17
6.2 Atomiabsorptiospektrometri (AAS).....	19
6.3 Plasma-atomiemissiospektrometrit (MP-AES, ICP-OES).....	20
6.4 Induktiivisesti kytketty plasma – massaspektrometri (ICP-MS)	22
7 YHTEENVETO	23
LÄHDELUETTELO.....	25

MERKINNÄT JA LYHENTEET

AAS	atomiabsorptiospektrometri (atomic absorption spectrometry)
EDXRF	energiadisersiivinen röntgenfluoresenssispektrometri (energy dispersive X-ray fluorescence)
FE-SEM	kenttäemissiopyyhkäiselektronimikroskooppi (field emission scanning electron microscopy)
ICP-AES	induktiivisesti kytketty plasma - atomiemissiospektrometri (inductively coupled plasma – atomic emission spectrometer)
ICP-MS	induktiivisesti kytketty plasma - massaspektrometri (inductively coupled plasma - mass spectrometer)
ICP-OES	induktiivisesti kytketty plasma - optinen emissiospektrometri (inductively coupled plasma - optical emission spectrometer)
MP-AES	mikroaaltoplasma - atomiemissiospektrometri (microwave plasma - atomic emission spectrometer)
PTFE	polytetrafluorieteeni (Teflon [®])
pXRF	kannettava röntgenfluoresenssispektrometri (portable X-ray fluorescence spectrometer)
TXRF	kokonaisheijastusröntgenfluoresenssispektrometri (total reflection X-ray fluorescence spectrometer)
XRF	röntgenfluoresenssi (X-ray fluorescence)

1 JOHDANTO

Maapallon raaka-aineiden kestävä käytön perustana ovat niiden tehokas talteenotto, hyödyntäminen ja kierrättäminen. Metall- ja mineraalivarojen materiaalitehokkaassa hyödyntämisessä ja kierrättämisessä on edistytty paljon viime vuosina, mikä osaltaan helpottaa kasvavaa raaka-aineiden kysyntää. Helposti tavoitettavissa olevat metalli- ja mineraaliesiintymät on käytännössä kulutettu jo loppuun ja uusien esiintymien löytäminen on entistäkin vaikeampaa. Uusien esiintymien etsimisen lisäksi on ryhdytty selvittämään metallien ja mineraalien hyödyntämistä entistäkin heikkolaatuisemmista malmeista. Tämä voi johtaa uusien, mutta heikkolaatuista malmia tuottavien kaivosten avaamiseen, jotka tuottavat entistäkin enemmän sivukiveä ja rikastushiekkaa jätteinä. Myös vanhojen kaivosten uudelleen avaaminen ja niihin varastoitujen jätteiden sisältämien mineraalien ja metallien talteenotto on todennäköistä tulevaisuudessa neitseellisten luonnonvarojen ehtyessä kaivannaisalallakin. Toisaalta raaka-ainepula lisää tarvetta kehittää uusia ja innovatiivisia talteenottomenetelmiä kaivannaisalalla, jolloin jätteisiin ei enää kulkeutuisi haluttuja metalleja tai mineraaleja.

Kaivos- ja rikastusteollisuus on hyvin energiantensiivinen toimiala. Kaikesta maapallolla tuotetusta energiasta jopa noin 7 % kulutetaan kaivosalalla (IEA, 2018). Tästä energiasta noin puolet kulutetaan mineraalien hienontamiseen murskaamalla ja jauhamalla (U.S. Department of Energy, 2007). Tämä selittyy suurelta osin sillä, että käytössä olevien hienonnutmenetelmien hyötysuhde on käytännössä alle 1 % (Radziszewski, 2013). Kaivos- ja rikastusteollisuus kuluttaa myös suuria määriä vettä erityisesti malmimineraalien hienontamisessa ja rikastamisessa. Samalla se myös saastuttaa ympäristön luonnollisia vesivaroja kaivos- ja prosessivesillään. Energian hinnan kallistuminen, vesivarojen hupeneminen ja ympäristön saastuminen maailmanlaajuisesti pakottaa kaivannaisalan etsimään energiaa, vettä ja kemikaaleja säästäviä menetelmiä.

Tässä opinnäytetyössä tarkastellaan erästä uutta ja innovatiivista murskausmenetelmää, jolle keksijät antoivat nimeksi ”Hugger”. Ensimmäinen demo-kokoluokan versio Hugger-murskaimesta on rakennettu ja patentoitu keksijöidensä toimesta (Kuopanportti ja Hynynen, 2020) Oulu Mining Schoolin tutkimuskeskuksessa. Toista pilot-kokoluokan versiota Hugger-murskaimesta rakennetaan parhaillaan Kaakkois-Suomen ammattikorkeakoulun hallinnoimassa projektissa (XAMK, 2.8.2022). Hugger-murskaimen patentin omistaa nykyisin TEVO Oy, joka on raahelainen raskaaseen

konepajateollisuuden erikoistunut yksityinen yritys. Opinnäytetyön aiheeksi Hugger-murskain ja sillä valmistettujen tuotteiden kemiallinen karakterisointi XRF- ja MP-AES-menetelmillä valikoitui kirjoittajan oman mielenkiinnon, mutta myös käynnissä olevan Hugger-tutkimuksen pohjalta. Hugger-murskaimen kehitystyö edustaa kirjoittajalle suuntausta kohti ympäristöystävällisempiä kaivos- ja rikastustekniikan menetelmiä, joilla pyritään minimoimaan energian, veden ja kemikaalien kulutusta.

2 HUGGER-MURSKAIN

Hugger-murskaimessa kaksi vertikaalisti vastakkain asetettua pyörivää telaa on säädetty asentoon, jossa niiden välinen rako suppenee eteenpäin ja alaspäin telojen kulkusuunnassa (Kuvat 1 a - b). Huggeriin syötetty malminkappale liikkuu telojen välissä ja siihen kohdistuu hidas puristava voima telojen välisen raon pienentyessä. Optimaalisessa tilanteessa malmikappale murskautuu sen sisältämien mineraalien luonnollisia raerajoja pitkin. Murskautuneesta malmista vapautuneet partikkelit putoavat telojen välistä laitteen alle tai kulkevat ulos telojen toisesta päästä. Laite on sijoitettu erilliseen kaukaloon (ei kuvassa), johon partikkelit putoavat ja josta ne kerätään tarkempiin analyyseihin. Teräksestä valmistettuja teloja pyöritetään sähkömoottoreilla.



Kuva 1a. Oulu Mining Schoolissa sijaitseva demo-kokoluokan Hugger-murskain sivulta kuvattuna. (Kuva: Samuel Hartikainen)



Kuva 1b. Demo-kokoluokan Hugger-murskain edestä nielun puolelta kuvattuna. Kuvassa näkyy telojen välisen raon kapeneminen eteen- ja alaspäin mentäessä. Telojen välinen rako on säädettävissä. (Kuva: Samuel Hartikainen).

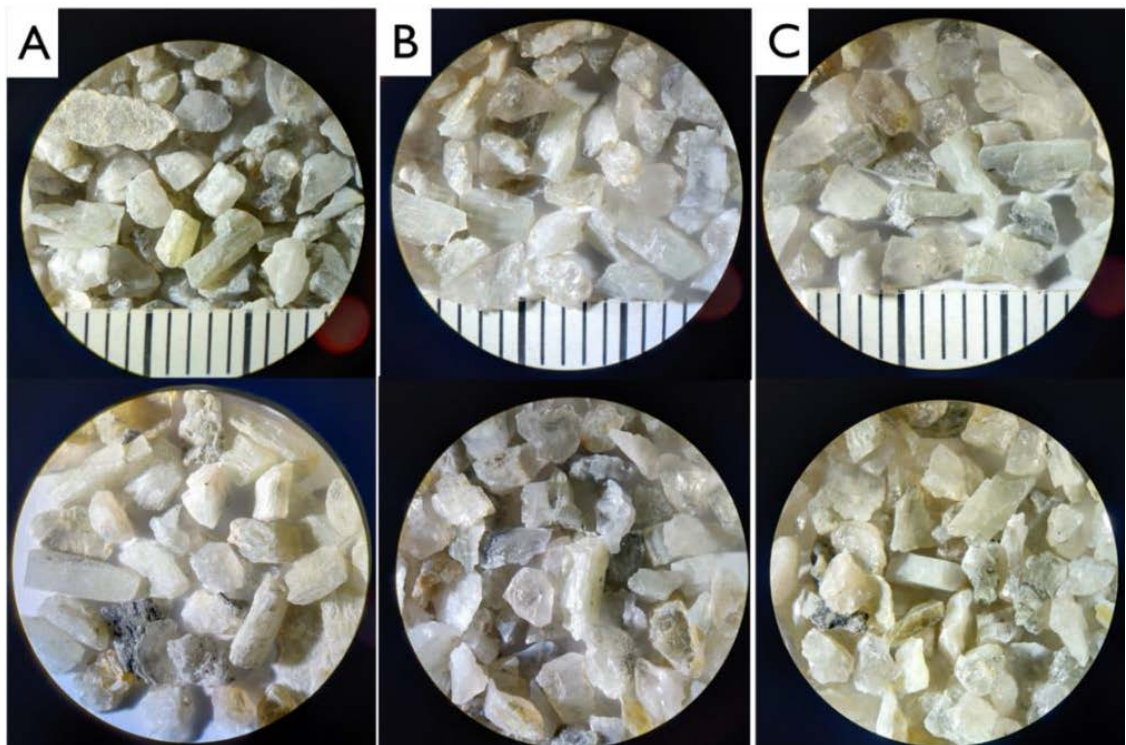
Tämän menetelmän käyttöönotto teollisessa mittakaavassa vaatii vielä paljon tutkimusta ja menetelmänkehitystä. Tähän liittyy tekstuuriltaan ja mineraalikoostumukseltaan erilaisten malmityyppien murskaamista sekä saatujen tuotteiden rakenteellista, mineralogista ja kemiallista karakterisointia. Hugger-murskaimen kehittämisessä käytetään ensisijaisesti mineralogiselta koostumukseltaan tunnettuja malminäytteitä. Hugger-murskaimella tuotettujen mineraalipartikkelien rakenteelliseen ja mineralogiseen tarkasteluun käytetään pääasiassa kenttäemissio-pyyhkäisyelektronimikroskooppia (FE-SEM), jonka avulla voidaan tutkia yksityiskohtaisesti vapautuneiden mineraalirakeiden pintarakenteita. Erityisen mielenkiinnon kohteena ovat hitaassa puristuksessa syntyvät mikroraot (Anders ym., 2014; Anderson, 2017), joilla voi olla vaikutusta mineraalipartikkelien ominaisuuksiin liuotus- ja vaahdotusrikastuksessa. Tämän tutkimiseksi tarvitaan myös tieto Huggerissa tuotettujen mineraalijakeiden kemiallisesta koostumuksesta.

3 ”FREE CRUSHING”-ILMIÖ

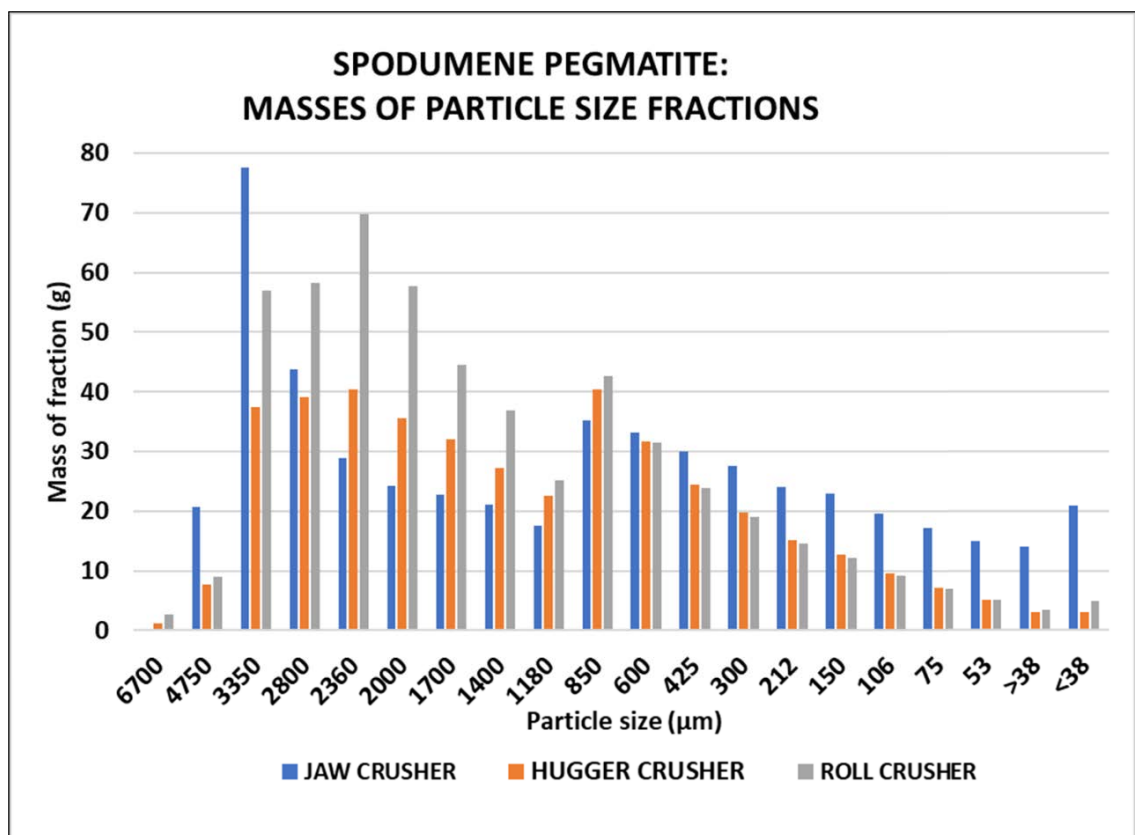
Hugger-murskaimen toimintaperiaate perustuu nk. ”Free crushing” -ilmiöön. Nimensä veroisesti ”vapaassa murskauksessa” malmikappaleeseen kohdistetaan hidas puristus, jolloin yksittäiset mineraalirakeet pyrkivät vapautumaan luonnollisia raerajojaan pitkin siten, että ne eivät hierry toisiaan vasten puristuksen aikana tai sen jälkeen. Vapautuneet yksittäiset mineraalipartikkelit liikkuvat eteenpäin ja putoavat alemmas Hugger-murskaimen telojen välissä, jolloin niihin kohdistuu uudestaan hidas puristus. Mineraalipartikkeleihin kohdistuu näin jatkuva/toistuva hidas puristus ja lopulta mineraalipartikkelien pitäisi olla mahdollisimman pitkälle itsenäisiä ja puhtaita. Näin ainakin teorian mukaan, sillä käytännössä mineraalien täydellistä liberaatiota on vaikea saavuttaa (Wills ja Finch, 2016). Hitaan puristuksen on todettu olevan energiatehokkain menetelmä yksittäisten mineraalipartikkelien murskaamisessa (Axelson ja Piret, 1950; Prentice, 1946a-b; Rose, 1967; Schönert, 1979; Rumpf, 1973a-b, Ghorbani ym., 2013). Gaudin ja Hukki (1944) ja Hukki (1964) ovat osoittaneet, että hitaalla puristuksella saadaan parhain mahdollinen tuote mineraalipartikkelien murskaamisessa ja jauhamisessa.

Käytännön testeissä on pystytty osoittamaan, että mineraalipartikkelien vapautumista tapahtuu ”vapaan murskauksen” teorian mukaisesti Hugger-murskaimessa, mutta mineraalirakeiden puhtaus vaatii vielä menetelmän kehittämistä ja optimoimista. Tässä vaiheessa testeissä on kuitenkin jo pystytty toteamaan, että Hugger-murskaimessa tuotettujen mineraalipartikkelien pinnat ovat paljon ehjempää verrattuna leukamurskaimessa tuotettuihin vertailumateriaaleihin (Paasovaara ym., 2022; Hartikainen ym., 2022). Tästä esimerkkinä on esitetty eri menetelmillä murskattua spodumeenipegmatiittia kuvassa 2. ”Free crushing” -ilmiön mukaisesti mineraalipartikkelit eivät hierry toisiaan vasten Hugger-murskaimessa eikä niihin kohdistu toistuvia turhia iskuja kuten leukamurskaimessa. Tämä näkyy myös ylihienon partikkelifraktion vähäisenä määränä Hugger-murskaimella tuotetuissa materiaaleissa kuvissa 3 ja 4 (Hartikainen ym., 2022). Kuvissa on myös valssimurskaimen tuloksia, jotka vertautuvat Hugger-murskaimen tuloksiin pienillä syöttömäärillä, jolloin malmi ei hierry.

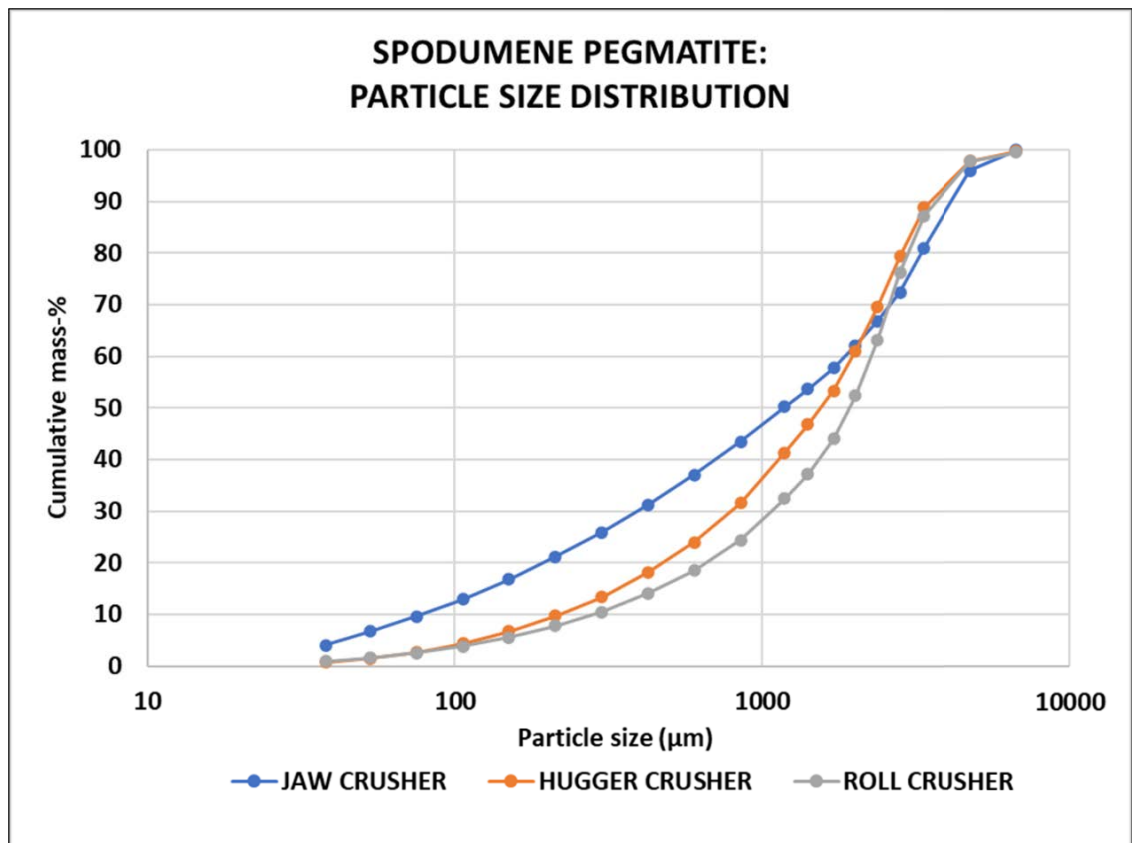
On myös huomion arvoista, että Hugger-murskain on hydraulisen prässin lisäksi ainoa laite, jolla voidaan tutkia ”free crushing” -ilmiötä samanaikaisesti suurellakin partikkelijoukolla laboratoriomittakaavassa ja tulevaisuudessa myös pilot-mittakaavassa.



Kuva 2. Spodumeenipegmattiittia, joka on murskattu A) leukamurskaimella, B) Huggermurskaimella ja C) valssimurskaimella. Partikkelikokoluokka + 1700 μm . Partikkelit kuvattu valomikroskoopissa. (Hartikainen ym., 2022)



Kuva 3. Spodumeenipegmattiitin partikkelikokojakaumien massakertymät seuloilla. Leukamurskaimella (jaw crusher) murskatessa syntyy huomattavan paljon ylihienoja $< 38 \mu\text{m}$ partikkeleita (Hartikainen ym., 2022).



Kuva 4. Partikkelikokojakaumat eri menetelmillä murskatuista rinnakkaisista spodumeenipegmatiittinäytteistä. Tämä on sama data kuin kuvassa 3 edellä, mutta esitettynä partikkelikokojakaumana puolilogaritmisella asteikolla. Edellisessä kuvassa 3 ylihienojen <math>< 38 \mu\text{m}</math> partikkelien muodostuminen nähdään massojen avulla paremmin. Tässä kuvassa 4 ne kuitenkin leikkaantuvat pois esitystavan takia. (Hartikainen ym., 2022)

4 TUTKITTAVIEN MALMIEN MINERALOGIA JA TEKSTUURI

Tutkittaessa eri malmityyppien ja mineraalien soveltuvuutta Hugger-murskaukseen tarkastellaan lähtökohtaisesti erilaisten kivilajien mineralogiana ja tekstuuria. Mineralogialla tarkoitetaan tässä yhteydessä mineraalien suhteellista määrää ja koostumusta kivissä. Tekstuurilla tarkoitetaan mineraalitekiteiden tai -rakeiden kokoa ja sijaintia kivissä. (Grotzinger ja Jordan, 2014)

Tärkeimmät tekijät mineraalirakeiden vapautumiselle (liberaatiolle) malmikivestä ovat niiden kiderakenne, kemiallinen koostumus, keskinäinen sijainti kivessä sekä näistä johtuvat ominaisuudet kuten kovuus ja lohkeavuus. Kiderakenteiden kemiallisissa ja mineralogisissa ominaisuuksissa tapahtuvat muutokset kuten rapautuminen, diffuusio, muuntuminen tai metamorfoosi vaikuttavat myös tutkittavien malmimineraalien vapautumiseen, murskattavuuteen ja jauhautuvuuteen. Metamorfoosi on kiinteässä tilassa

tapahtuva prosessi, jossa kiven mineraalit ja koostumus sekä mikrorakenne muuttuvat ympäröivien olosuhteiden kuten paineen ja lämpötilan vaikutuksesta. (Will's ja Finns, 2016; Grotzinger ja Jordan, 2014; Hukki, 1964)

Metamorfisten kivien lisäksi kivet jaetaan niiden syntyperän mukaan magmakiviin ja sedimenttikiviin. Kivien syntyperä vaikuttaa niiden sisältämien mineraalien koostumukseen ja kiteytymiseen ja sitä kautta kivien tekstuuriin. Esimerkiksi nopeasti jäähtyneet laavakivet ovat lähes lasimaisia, mutta hitaasti jäähtyneet graniitit ja pegmatiitit ovat karkearakeisia. Sedimenttikivet puolestaan ovat rakenteeltaan kerrostuneita, mikäli ne eivät ole metamorfoosin seurauksena muuttuneet hyvin sekoittuneeksi migmatiitiksi. (Grotzinger ja Jordan, 2014)

Tähän mennessä on havaittu, että Hugger-murskauksen kannalta kiven kovuus on tärkeä tekijä sen tekstuuriin lisäksi. Murskauksen kannalta on paljon merkitystä, onko kivi rakenteeltaan kerrostunutta (esim. mustaliuske ja grafiittiliuske), heterogeenista (esim. graniitit ja pegmatiitit) tai massamaista (esim. dolomiitti, kalkkikivi ja apatiitti). Kivi voi olla esimerkiksi kovaa, mutta se kuitenkin särkyä helposti kuten spodumeenipegmatiitti (Hartikainen ym., 2022). Toisaalta kerrostunut kivi voi olla hyvin kovaa puristettaessa kohtisuoraan kerrostumia vastaan, mutta hajoaa helposti puristettaessa kerrostumien suuntaisesti.

Paras keino tutkia tekstuurltaan erilaisten kivilajien käyttäytymistä Hugger-murskaimessa on tehdä koeajoja varoen laitteiston rikkoutumista. Koeajoissa saadut tuotteet kerätään talteen ja mineraalipartikkelien mikrorakenteet sekä liberaatioaste voidaan selvittää esimerkiksi FE-SEM:n tai valomikroskoopin avulla. Tässä opinnäytetyössä ei kuitenkaan tarkastella näiden menetelmien käyttöä tämän tarkemmin, koska aihealue on rajattu Hugger-tuotteiden kemiallisen karakterisoinnin haasteiden pohtimiseen.

5 MINERAALINÄYTTEIDEN HAJOTUS

5.1 Näytteen edustavuus ja hajotusmenetelmän valinta

Geologisten näytteiden monimuotoisuus ja koostumuksen vaihtelu vaikuttavat näytteenkäsittelymenetelmien valintaan. Mineraalinäytteiden liuottamisessa on otettava huomioon kaksi sääntöä: 1) näytteen täytyy edustaa tutkittavaa kohdetta, ja 2)

liutusmenetelmä pitää valita siten, että koko näyte liukenee. Näytteen edustavuus on otettava huomioon jo kentällä tai prosessissa näytettä kerätessä. Kerätyt näytteet jauhetaan ja homogenisoidaan, jolloin niistä otetut pienemmät analyysinäytteet edustavat koko näyte-erää. Ilman huolellista näytteiden valintaa, käsittelyä ja homogenisointia parhaimmatkaan analyysilaitteet eivät voi antaa oikeita tuloksia. Kuten sanontakin kuuluu: ”Analyysi ei voi olla näytettä parempi”. Liutettavat tai fuusioitavat näytteet kannattaa jauhaa ensin niin hienoksi, että ne menevät 63 µm seulan läpi. Huolellisesta näytteenkäsittelystä ja liutusmenetelmän valinnasta huolimatta, useimmat kivilajit sisältävät vaikeasti liukenevia mineraaleja, kuten kromiittia, zirkonia, bariittia ja rutiilia, jotka kestävät kuumia happoliuoksia, fuusioprosessia tai mikroaaltoavusteista hajotusta. (Balaram ja Subramanyam, 2022)

5.2 Hajotus avoastiassa ja suljetussa astiassa

Avoastiassa tehtävä hajotus soveltuu hyvin mafisten kivilajien liuottamiseen. Mafiset kivilajit sekä niiden mineraalit kuten oliviini, pyrokseenit, amfibolit ja biotiitti sisältävät paljon rautaa ja magnesiumia. Felsisten kivilajien liuottaminen avoastioissa on kuitenkin jo huomattavasti vaikeampaa, koska ne sisältävät vaikeasti liukenevia mineraaleja kuten zirkonia. Felsiset kivilajit sekä niiden mineraalit kuten kvartsi, maasälvät ja muskoviitti sisältävät paljon silikaatteja. (Grotzinger ja Jordan, 2014; Balaram ja Subramanyam, 2022)

Avoastioissa 1 atm paineessa suoritettu mineraalinäytteiden happohajotus on ollut jo kauan suosittu hajotusmenetelmä sen halpuuden ja helppouden takia. Avoastioita voi tarvittaessa kuumentaa keittolevyllä tai hiekkahauteessa hajotuksen tehostamiseksi. Mineraalinäytteen hajotukseen kuluva aikaa ja tarvittavia reagenssilisäyksiä on helppo kontrolloida avoastioissa. Myös näytekoko voi tarvittaessa vaihtaa helposti. Ainoastaan astian koko, reagenssien määrä, aika ja työturvallisuus rajoittavat näytekoko. Avoastioissa hajottaminen saattaa tosin osoittautua hankalaksi ja hyvin aikaa vieväksi menetelmäksi, mikäli näytteessä on kestäviä mineraaleja, jotka hajoavat ja liukenevat huonosti. (Totland ym., 1992; Balaram ja Subramanyam, 2022)

Happohajotukseen käytetyt hapot valitaan suoritettavan työn eli hajotettavien mineraalien perusteella. Silikaattipitoiset malmit vaativat hajotukseen fluorivetyä (HF) ja typpihappoa (HNO₃) tietyssä suhteessa. Kuningasvesi on suolahapon (HCl) ja typpihapon seos. Se sopii näytteille, joihin ei voi laittaa fluorivetyä, tai näytteille, joissa liutettavina

alkuaineina ovat kulta, platina tai palladium. Pelkkä typpihappo tai rikkihappo (H_2SO_4) riittävät toisinaan hajottamaan näytteen, mutta silloin ne pitää kuumentaa. H_2SO_4 :n käyttö aiheuttaa usein häiriöitä AAS- ja ICP-MS-analyyseissä, joten sen käyttö on vähäistä.

Ns. neljän hapon hajotuksessa näyte hajotetaan neljän hapon seoksella, jossa on suolahappoa, typpihappoa, fluorivetyä ja perkloorihappoa (HClO_4). HClO_4 käytetään HF:n tilalla, jos näytteeseen ei haluta muodostuvan analyysiä häiritseviä fluorideja (Totland ym., 1992; Balaram ja Subramanyam, 2022). Ns. neljän hapon hajotus (HCl (kp n. $110\text{ }^\circ\text{C}$), HF (kp n. $106\text{ }^\circ\text{C}$), HNO_3 (kp n. $83\text{ }^\circ\text{C}$), HClO_4 (kp n. $203\text{ }^\circ\text{C}$) sisältää kuitenkin vakavan työturvallisuusriskin: jos näiden happojen seos pääsee haihtumaan kuiviin, niin mahdollisesti (ja todennäköisesti) muodostuneet kiinteät peroksidit voivat räjähtää. Yleensä mukaan lisätään pieni määrä korkeammalla kiehuva rikkihappoa (H_2SO_4 , kp n. $337\text{ }^\circ\text{C}$), jolloin rikkihappohöyryjen ilmaantuminen (näkyvät vaaleana höyryinä) kertoo, että kaikki HClO_4 on reagoinut. (Peräniemi, 2022)

Avoastioissa suoritettujen happohajotuksen merkittävimmät puutteet ovat haihtuvien alkuaineiden (mm. B, As, Pb, Ge, Sb) karkaaminen näytteistä sekä matala lämpötila ja paine. Matala lämpötila ja paine voivat vaikuttaa epäedullisesti joidenkin kestävien mineraalien hajoamiseen ja liukenemiseen. Tällöin hajotusreaktiot ovat hitaita ja aikaa vieviä. Osa näytteen mineraaleista ei käytännössä liukene juuri ollenkaan avoastioissa, kuten esimerkiksi kromiitti, zirkoni, bariitti ja rutiili, koska ne tarvitsevat korkeampaa lämpötilaa ja painetta. (Totland ym., 1992; Balaram ja Subramanyam, 2022)

Työturvallisuus on otettava huomioon, kun käsitellään vahvoja ja helposti höyrystyviä happoliuoksia avoastioissa. Fluorivety on salakavala ja tappava myrkky eikä sen joutumista iholle heti huomaa. Muut hapot varoittavat ihokontaktista voimakkaalla kirvelyllä, jolloin ensiavun tarpeen huomaa lähes välittömästi. Suojavarusteiden käytöstä ei voi tinkiä happoja käsitellessä.

Suljetuissa astioissa tehtävät hajotukset ja liuotukset noudattelevat pitkälle samaa kaavaa kuin avoastioissa tehdyt, mutta sillä erotuksella, että astian sulkeminen synnyttää astiaan matalan paineen, joka tehostaa liukenemistä merkittävästi. Astian sulkeminen estää haihtuvien aineiden karkaamisen liuoksesta. (Bernas, 1968)

5.3 Mikroaaltoavusteinen hajotus

Mikroaaltoja on käytetty lämmönlähteenä näytteiden hajottamisessa ja liuottamisessa jo yli 30 vuoden ajan. Mikroaaltoavusteinen hajotusmenetelmä on vuosien mittaan noussut merkittävimmäksi mineraalien hajotus- ja liuotusmenetelmäksi. (Balaram ja Subramanyam, 2022)

Mikroaaltoavusteisen hajotuksen astioina käytetään kemiallisesti inerttejä Teflon[®] PTFE putkia, jotka kestävät korkeaa painetta. Teflonin eli PTFE:n sulamispiste on +327 °C, mutta se voi alkaa vaurioitua jo +250 °C:ssa. Mikroaaltoavusteisessa hajotuksessa käytetään yleisesti +200 °C lämpötilaa, jolloin PTFE säilyttää hajotusastialta vaaditut ominaisuutensa lämpötilan ja paineen suhteen. (Totland ym., 1992; Balaram ja Subramanyam, 2022)

Mikroaaltoavusteisessa hajotuksessa saavutettavat korkea lämpötila ja paine nopeuttavat huomattavasti mineraalinäytteiden happohajotusta. Kemiallisesti inertit PTFE-hajotusastiat kestävät hyvin kuumiakin happoliuoksia. Näytteen määrä ja happoliuoksen tilavuus on tosin rajoitettu tiettyyn astiakokoon, mutta nopeutensa ansiosta mikroaaltoavusteisessa hajotuksessa voidaan tehdä helposti kymmeniä rinnakkaisia toistokokeita yhden hajotuksen aikana. Mikroaltauuniin menevään näyteastiakaruselliin voi ladata jopa 40 hajotusastiaa yhtä ajoa varten.

Avonaisen ja suljetun astian hajotusmenetelmiin verrattuna mikroaaltoavusteisen hajottamisen lopputulos on huomattavasti parempi vaikeastikin liukeneville mineraaleille. Menetelmän nopeus, korkeampi paine, korkeampi lämpötila, jätteiden pieni määrä ja työturvallisuus kääntyvät mikroaaltoavusteisen hajotusmenetelmän kiistattomiksi eduiksi. Suljetuista astioista ei myöskään pääse karkuun haihtuvia yhdisteitä, jolloin nekin voidaan määrittää hajotustuotteista kemiallisissa analyysissä. Tällaisia yhdisteitä ovat mm. boori (B), arseeni (As), lyijy (Pb), germanium (Ge) ja antimoni (Sb) (Totland ym., 1992; Balaram ja Subramanyam, 2022).

Mikroaaltoavusteinen hajotus on liuotustehokkuudessaan jopa fuusiomenetelmää parempi. Menetelmiä vertailtaessa on hyvä ottaa huomioon myös fuusiomenetelmän työläys ja siinä tarvittavien kemikaalien määrän, jotka laimentavat ja kontaminoivat näytettä. Kemikaalien vähäisen kulutuksen, pienemmän näytemäärän ja pienemmän jätemäärän ansiosta mikroaaltoavusteinen hajotus täyttää ”vihreän kemian” tavoitteet ja

periaatteet. Työturvallisuus pitää ottaa huomioon myös mikroaltoaavusteisessa hajotusmenetelmässä. Vaikka happoliuosten määrä on pienempi ja ne ovat pääasiassa suljetuissa astioissa, ei tämänkään menetelmän kohdalla pidä tinkiä suojarusteiden käytöstä happoja ja paineistuneita hajotusastioita käsiteltäessä.

5.4 Fuusio ja ”fire assay”

Fuusiolla tarkoitetaan malminäytteen liuottamista esimerkiksi natriumkarbonaattiin (Na_2CO_3), litiummetaboraattiin (LiBO_2) tai natriumhydroksidiin (NaOH) korkeassa 500 - 1000 °C lämpötilassa. Sulatusastia voi olla grafiittia tai platinaa, jotka eivät reagoi fuusioituneen sulan eli fluxin kanssa. Sulan annetaan jäähtyä, jonka jälkeen siitä muodostunut kiinteä pelletti voidaan liuottaa edelleen typpihappoon. Happoon liuotettuina ne voidaan edelleen analysoida esimerkiksi plasmaemissiospektrometreilla (MP-AES, ICP-OES) tai muilla analyttisen kemian menetelmillä. Menetelmää käytetään vaikealiukoisia mineraaleja sisältävien näytteiden hajottamiseen, koska liuottaminen esimerkiksi litiummetaboraattisulaan tekee niistä helpommin liukenevia yhdisteitä. (Balaram ja Subramanyam 2022)

Balaramin ja Subramanyamin (2022) mukaan fuusion käyttöön liittyy myös epäkohtia, jotka on hyvä ottaa huomioon liuotusmenetelmää valittaessa: 1) Fuusiossa käytetyt reagenssit voivat sisältää alkuaineita kuten litiumia tai natriumia, joita haluttaisiin analysoida myös näytteestä. 2) Näytteen määrä suhteessa fluxin määrään on pieni, joten näytteen pitoisuus laimenee fuusiossa. 3) Fluxin mukana näytteeseen liukenee kiintoaineita ja kontaminaatioita, jotka häiritsevät myöhemmin tehtäviä analyysejä ja tukkivat analyysilaitteistoa. 4) Näytteeseen liuennut korkea kiintoaineen määrä (total dissolved solids, TDS) voi aiheuttaa häiritsevää matriisiefektiä analyyseissä (Balaram, 2021c). 5) Automatisoidut fuusiolaitteet ovat harvinaisia, vaikka ne olisivat välttämättömiä suurien näytemäärien käsittelyssä.

Lyijy ”fire assayssa” eli lyijyrikastuksessa hyödynnetään fuusion periaatetta, mutta malminäyte liuotetaan lopulta sulaan lyijyyn, joka poistuu silikaattikuonasta muodostaen napin. Lyijynappi hapetetaan lyijyoksidiksi (PbO), jolloin jalometallit erottuvat omaksi pellettikseen lyijyoksidin jäädessä kuonaan. Tätä lyijyn hapetusvaihetta ja jalometallien erottumisvaihetta kutsutaan kupellaatioksi työvaiheessa käytetyn upokkaan mukaan. Lyijyrikastusta käytetään erityisesti kullan (Au), platinan (Pt) ja palladiumin (Pd) analyyseissa. Lyijyrikastus on tarkoin kullan analyyssimenetelmä. Kaikkien kuuden

platinaryhmään kuuluvan metallin (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir ja Os) määrittäminen onnistuu parhaiten nikkelisulfidirikastuksella (NiS fire assay). (Juvonen ym., 2007; Balaram ja Subramanyam, 2022)

5.5. Osittaisliuotus

Osittaisliuotus ansaitsee tulla huomioiduksi geologisten näytteiden yhteydessä, koska se soveltuu suurten näytemäärien nopeaan skriinaamiseen jonkin tietyn alkuaineen tai alkuaineryhmän osalta. Varsinkin malminetsinnässä ei ole aikaa eikä tarvetta pyrkiä tekemään näytteiden täydellistä liuotusta. Osittaisliuotuksen avulla on mahdollista etsiä tiettyjä indikaattorialkuaineita tai malmiviitteitä mahdollisimman nopeasti ja luotettavasti. Vaikka osittaisliuotus tehdään tarkoituksellisesti nopeasti ja tehokkaasti, vaatii se kuitenkin hyvin tarkasti suunnitellun näytteenkäsittely- liuotus- ja analyysiprotokollan. Vaatimus osittaisliuotuksen tarkkuudesta ja luotettavuudesta tulee suurten näytemäärien mukana. Tulokset puolestaan ohjaavat toimintaa kentällä ja niillä voi olla suuri taloudellinen merkitys näytteiden omistajalle.

6 NÄYTTEIDEN KEMIALLINEN ANALYYSI

6.1 XRF-spektrometrit (EDXRF, WDXRF, TXRF, pXRF)

XRF-spektrometrit jaetaan yleensä energiadiispersiivisiin (EDXRF) ja aallonpituusdiispersiivisiin (WDXRF) laitteisiin. EDXRF eli energiadiispersiivinen röntgenfluoresenssispektrometri (energy dispersive X-ray fluorescence) pystyy analysoimaan eri alkuaineita samanaikaisesti. Tämän tyyppisen XRF-spektrometrin detektori pystyy mittaamaan kullekin alkuaineelle karakteristisen säteilyn energiaa suoraan näytteestä. WDXRF-tekniikassa näytteestä emittoitunut säteily hajotetaan analyysikiteen avulla ja detektorille ohjataan vain tietyn energistä kullekin alkuaineelle ominaista säteilyä. (Bouwer 2010)

TXRF eli kokonaisheijastusröntgenfluoresenssispektrometri (total reflection X-ray fluorescence spectrometer) on mikroanalyysitekniikka, jota käytetään paljon hivenaineanalytiikassa. Sen toiminta perustuu EDXRF-tekniikkaan (ks. edellä). TXRF on non-destruktiivinen menetelmä. Sen toiminta eroaa EDXRF:stä säteilylähteen geometrian toteutuksessa. TXRF:ssä tuleva säde törmää kiillotettuun tasaiseen näytealustaan kulmissa, jotka ovat röntgensäteiden ulkoisen kokonaisheijastuksen

kriittisen kulman alapuolella. Hieno säde osuu kiillotettuun näytetelineeseen hyvin pienessä 0,1 asteen kulmassa ja heijastuu poisikin 0,1 asteen kulmassa. Näin syntyvä monokromaattinen säteily yhdessä kokonaisheijastavan optiikan kanssa tekee TXRF:n mittauskvyyvystä muita XRF-menetelmiä tehokkaamman ja häiriöttömämmän. Sillä pystyy analysoimaan hyvin pieniä näytemääriä (mg ja ng) sekä pitoisuuksia (ppm ja ppb). Alkuaineita TXRF:llä voi analysoida alumiinista (Al) uraaniin (U) lukuunottamatta niobiumia (Nb), molybdeenia (Mo), tekteniumia (Tc) ja ruteniumia (Ru). (BRUKER, 1.8.2022)

Kannettavaa pXRF-spektrometria (portable XRF spectrometer) käytetään mm. malminetsinnässä metallipitoisten kivien todentamiseen, kaivoksilla kairasydänten tutkimiseen ja rikastamoilla rikastustuotteiden metallipitoisuuksien nopeaan tarkasteluun (BRUKER, 2.8.2022). Kannettava pXRF on pistoolin mallinen EDXRF, jossa käytetään laskennallista kalibrointia (Omnian). Kannettavia pXRF-laitteita käytetään surutta paljon muuhunkin, mutta niiden tuottamiin tulosten laatuun pitää suhtautua aina varauksella. Jos aikoo tehdä julkaistavia tuloksia esimerkiksi tieteellisiin aikakauslehtiin, on parempi käyttää laboratorioissa olevia huomattavasti tarkempia EDXRF- ja TXRF-laitteita, ja jättää pXRF-pistooli suosiolla pöytälaatikkoon. Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että suuntaa antavat pXRF-tulokset on aina syytä varmentaa luotettavammilla ja tarkemmilla XRF-spektrometreilla tai muilla analyysimenetelmillä laboratorioissa. Toisaalta esimerkiksi malminetsinnässä suuntaa antavat tulokset riittävät ja pXRF:n käyttö on hyvin perusteltua.

XRF-menetelmät ovat non-destruktiivisia ja analysoitu näyte voidaan analysoida tarvittaessa uudelleen jollain toisella menetelmällä. XRF-spektrometrit ovat myös nopeita, lähes jätteettömiä ja helppokäyttöisiä. XRF-spektrometrien käyttökustannukset ovat pienet, koska ne eivät tarvitse suojakaasua tai muita aineita laitteiston ylläpitoon. Ne soveltuvat erinomaisen hyvin rutiinilaboratorioihin analyysilaitteistoiksi. XRF:n energiaspektrin tulkinnassa tarvitaan kuitenkin hyvää harjaantumista, sillä toisiaan häiritsevät ja peittävät signaalit ovat XRF-spektrille tyypillisiä. Alkuaineille ominaisten energiaspektrien päällekkäisyyksien takia joitakin alkuaineita ei kuitenkaan voi analysoida XRF-spektrometreilla. Tällaiset alkuaineet on analysoitava kokonaan muilla menetelmillä kuin XRF-spektrometreilla. Myöskään keveitä alkuaineita, kuten esimerkiksi litiumia ei voi analysoida XRF-spektrometrillä. (Bouwer, 2010)

Mineraalinäytteiden analyysissä on huomioitava näytteen vaikutus XRF-mittauksen onnistumiseen. Partikkelikoon vaihtelu, partikkelien pintojen karheus, ja heterogeeninen koostumus vaikuttavat mittaustulosten tarkkuuteen. Mittaustulosten tarkkuutta voidaan parantaa jauhamalla mineraalinäytteet $< 63 \mu\text{m}$ partikkelikokoon, jolloin niistä voidaan valmistaa fuusion avulla tasalaatuisia pellettejä. Fuusiossa näytteen sisältämät partikkelit liukenevat sulaan litiumboraattimassaan tasaisesti, jolloin pitoisuus- ja koostumuserot tasoittuvat läpi koko näytteen. Nämä pelletit voidaan analysoida XRF:llä. Fuusion sijaan toinen vaihtoehto on puristaa jauhetuista näytteistä pellettejä, jotka analysoidaan XRF:ssä. (Balaram, 2021b; Saini ym., 2000)

XRF-mittauksen onnistumiseen vaikuttaa merkittävästi laitteen kalibrointitapa. EDXRF:lla ulkoisten, näytettä muistuttavien kalibraatiostandardien löytäminen on erittäin vaikeaa. Kalibraatiostandardien pitäisi muistuttaa mahdollisimman paljon näytteitä, koska monet seikat vaikuttavat näytteen alkuaineiden fluoresenssisäteilyn virittämiseen (mm. kuinka syväälle viritysäteily tunkeutuu näytteeseen vs. kalibraatiostandardeihin, näytteen pakkautuminen jne.) ja fluoresenssisäteilyn pääsemiseen pois näytteestä ja detektorille (riippuu fluoresenssisäteilyn energiasta). (Peräniemi, 2022).

TXRF:lla kalibrointi helpompaa, koska voi käyttää sisäistä standardia. Jos käytetään standarditonta, laskennallista kalibrointia (Omnian), niin ottaen huomioon kaikki mahdolliset häiriövaikutuksen, niin tulos on lähinnä semikvantitatiivinen. (Peräniemi, 2022)

6.2 Atomiabsorptiospektrometri (AAS)

Atomiabsorptiospektrometrissa (atomic absorption spectrometry, AAS) näyte höyrystetään liekissä atomeiksi noin $2000 - 3500 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. Höyrystyneeseen näytteeseen suunnataan tutkittavalle alkuaineelle ominaista saman aineen atomien lähettämää valoa. Näytteen höyrystyneet vapaat atomit absorboivat tätä valoa voimakkaasti. Absorboituvan valon resonanssispektriviivan heikkeneminen on suoraan verrannollinen näytteessä olevan alkuaineen määrään. Atomispektrometriassa käytetyt valon aallonpituudet ovat noin 190 nm (UV) ja 850 nm (IR) välillä. Menetelmällä pystyy analysoimaan ppm-tason pitoisuuksia. AAS on paljon ja pitkään käytetty menetelmä, mutta varsinkin vanhemmissa laitteissa haittana oli menetelmän hitaus, joka johtui tarpeesta vaihtaa valonlähde eli lamppu kullekin alkuaineelle erikseen. Uusimmissa

malleissa on jo monialkuainelamppuja sekä muita analyysijä nopeuttavia automaattisia toimintoja. AAS kuluttaa myös kaasuja, joista tulee jonkin verran käyttökuluja. (Lajunen ja Perämäki, 2004)

6.3 Plasma-atomiemissiospektrometrit (MP-AES, ICP-OES)

Plasma-atomiemissiospektrometriassa näyte viedään plasmaan, jonka lämpötila on noin 5000 K (4730 °C) tai 10000 K (9730 °C) käytetyn plasmatekniikan mukaan. Näyte höyrystyy plasmassa vapaiksi atomeiksi ja ioneiksi samalla kun plasman energia virittää ne korkeammalle energiatasolle. Virittynyt energiatila on epästabiili ja kestoaltaan lyhytaikainen ja purkautuu, kun virittynyt elektroni palaa perustilalleen vapauttaen energiatilojen eron emissiosäteilynä, joka on kullekin alkuaineelle tunnusomaista. Tätä säteilyenergiaa kutsutaan spontaaniksi säteilyemissioksi, jonka seurauksena atomi palaa alempaan energiatilaan. Atomiemissiospektrometrien (AES) toiminta perustuu näiden spontaanien emissiospektrien mittaamiseen ja analysoimiseen. Emissiospektrit ovat sellaisenaan hyvin monimutkainen sekoitus kaikkien mahdollisten atomien ja ionien spektrejä plasmasta, näytteestä ja taustasta. Hyvän resoluution omaavalla monokromaattorilla, aallonpituuksia erottelevalla prismalla ja taustankorjauksella saadaan spektristä näkyviin näytteen emittoimat aallonpituudet. (Lajunen ja Perämäki, 2004)

Plasma-atomiemissiospektrometrin perusyksiköt, näytteesyöttö, plasmasoihdu, optiikka ja detektori, ovat käytännössä samat MP-AES ja ICP-OES laitteissa. Plasman muodostaminen on merkittävin ero näiden kahden menetelmän välillä sillä MP-AES:n plasmasoihdu muodostetaan mikroaaltojen kuumentamasta typpikaasusta ja ICP-OES:n plasmasoihdu muodostetaan radiotaajuuksista energiansa saavan magneettisen induktion kuumentamasta argonkaasusta tai argon-typpikaasusta. Magneettisen induktion käyttäminen on mahdollista, koska ionirikas plasma on hyvin sähköä johtavaa. Käytön kannalta huomioitava ero on, että typpikaasusta muodostetun plasman lämpötila on noin 5000 K ja argonkaasusta muodostetun plasman lämpötila on noin 10 000 K. Kuuma noin 10 000 K argon-plasma ionisoi näytteen alkuaineita tehokkaasti. (Lajunen ja Perämäki, 2004)

Argon-plasman korkeampi lämpötila ionisoi enemmän näytettä, mikä ei ole emissiospektroskopian kannalta hyvä asia, koska tavoitteena on saada määritettävät

alkuaineet atomimuotoon emittoituneen säteilyn mittausta varten. (Peräniemi, 2022) Ionisoituminen ei ole toivottavaa, sillä ionit emittoivat alkuaineelle tyypillistä säteilyä eri aallonpituudella kuin atomit. Ionisoitumisen määrä riippuu lämpötilasta. Mitä korkeampi lämpötila, sitä todennäköisempää. Plasma on kuumempi (6000-10 000 K) kuin liekki tai grafiittiuuni (max n. 3000K). Tämän vuoksi ionisaatiopuskureiden käyttö MP-AES:ssä ja ICP-OES:ssa on vielä tärkeämpää kuin AAS:ssa. (Peräniemi, 2022)

MP-AES- ja ICP-OES-menetelmillä analysoitavia alkuaineita ovat:

- alkalimetallit: Li, Na, K, Rb
- maa-alkalimetallit: Be, Mg, Ca, Sr ja Ba
- siirtymäalkuaineet: Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn ja Cd
- muut metallit: Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb ja Bi
- puolimetallit: B, Si, Ge, As, Sb ja Te
- epämetallit: P, S ja Se
- lantanidit: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ja Lu

MP-AES ja ICP-OES laitteiden käyttökustannuksissa on myös huomattava ero, sillä MP-AES-laite tuottaa kaiken plasmassa tarvitsemansa typpikaasun omalla typpigeneraattorilla ilmakehän tpestä. Typpigeneraattorin tuottama typpikaasu on käytännössä ilmaista verrattuna kalliiseen argonkaasuun, jota ICP-OES (ja ICP-MS) kuluttavat plasmassa runsaasti analyysien aikana. Käytännössä ilmainen typpikaasu parantaa MP-AES:n ”hinta-laatu suhdetta” huomattavasti verrattuna kallista argonkaasua kuluttaviin ICP-OES-laitteisiin. Analyysitarkkuudessa ei ole käytännössä merkittävää eroa MP-AES:n ja ICP-OES:n välillä, vaikka MP-AES:n sanotaan sijoittuvan AAS:n ja ICP-OES:n väliin analyttiseltä suorituskyvyltään. Molemmilla laitteilla voidaan kuitenkin analysoida ppm- ja ppb-tasoisia pitoisuuksia näytteestä ja sen ominaisuuksista riippuen. Käytännön analyysitöissä laitteiden väliset erot ovat pieniä ja laitetta hankittaessa kannattaa harkita myös käyttökustannuksia suhteessa käyttötarkoitukseen.

Kuten kaikissa muissakin analyttisissä menetelmissä, myös plasmaemissiospektroskopiassa on eri alkuaineiden spektrien päällekkäisyys ongelmana (Lajunen ja Perämäki, 2004). Spektrien mahdollinen päällekkäisyys pitää huomioida huolellisesti myös standardien valinnassa. MP-AES- ja ICP-OES-laitteilla tämä voidaan ottaa huomioon jo ennen näytteiden analyysiä ajoparametrejä asetettaessa. Laitteen

valmistaja tarjoaa alkuainekohtaiset kirjastot aallonpituuksista, jotka menevät päällekkäin. Kirjaston tarkastelu on mahdollista tehdä valittaessa analysoitavien alkuaineiden määrittämiseen käytettäviä aallonpituuksia.

Onnistuakseen analyysi vaatii myös näyte- ja standardiliuosten yhteen sovittamista happokonsentraatioiden ja liuosten pitoisuuksien osalta. Nk. happopohjan pitää olla sama näyte- ja standardiliuoksissa. Analyyseissä on otettava huomioon myös laitteen eri osien haponkestävyys erityisesti fluorivedyn osalta, jolloin on varmistettava, että lasiosien sijaan käytetään teflonista valmistettuja osia sumukammiossa. Näytteenvalmistuksessa on varmistettava, että kiintoainesta ei pääse analyysiin. Jos näyte ei ole kirkas tai siinä on hiukkasia, pitää näyte suodattaa 0,22 µm ruiskusuodattimella. Näytteen sameus tai siinä olevat hiukkaset ovat yleensä merkki mineraalien epätäydellisestä liukenemisestä. Mineraalinäytteiden kohdalla tämä on yleistä ja näytteiden laatu pitää tarkistaa aina ennen analyysiä. Tarvittaessa on optimoitava näytteenkäsittelyä tai vaihdettava liuotusmenetelmä.

6.4 Induktiivisesti kytketty plasma – massaspektrometri (ICP-MS)

ICP-MS-laitteistossa analysaattorina käytetään massaspektrometria optisen analysaattorin sijaan. Induktiivisesti kytketyn plasman (ICP) muodostaminen on selitetty edellä olevassa kappaleessa (6.3). Toisin kuin AAS-, ICP-OES- ja MP-AES-menetelmissä, kuuma n. 10 000 K voimakkaasti ionisoiva plasma on ICP-MS:n toiminnalle edellytys. Massaspektrometri mahdollistaa alkuaineiden analyysin hyvin pienillä pitoisuuksilla laitteen ominaisuuksien mukaan. ICP-MS-laitteistoa käytetään yleensä hyvin pienten (ppm – ppb – ppt – ppq -tasoisten) pitoisuuksien analyyseissä. (Lajunen ja Perämäki, 2004)

ICP-MS on huomattavasti herkempi näytteen ainesosille ja niiden aiheuttamille häiriöille verrattuna MP-AES- ja ICP-OES-laitteisiin. Yksistään massaspektrometrin herkkyys asettaa näytteenkäsittelylle ja plasman toiminnalle tiettyjä vaatimuksia, jotka vaikuttavat analyysituloksiin. ICP-MS on herkkä liuenneiden kiintoainesten määrälle näytteessä (total dissolved solids, TDS). ICP-MS:lle TDS pitää olla <0,2 % sisältäen hapot ja muut reagenssit. Jos TDS >0,2 %, pitää näytettä laimentaa, jolloin analyytitkin laimenevat. Laimennetun analyytin pieni pitoisuus on herkkä häiriöille. Runsas laimentaminen voi

pahimmillaan laimentaa analyytin pitoisuuden jopa detektorajan alapuolelle. (Lajunen ja Perämäki, 2004)

Eri alkuaineiden samanmassaiset (isobaariset) isotoopit tai moniatomiset aineet aiheuttavat herkästi spektraalisia häiriöitä massaspektrometrissä. Esimerkkinä moniatomisista häiriönaiheuttajista kannattaa ICP-MS:n yhteydessä nostaa esille plasmassa käytetyn argonkaasun (Ar) ja näytteessä olevan kloorin (Cl) muodostama $^{75}\text{ArCl}^+$, joka häiritsee samanmassaisen arseenin $^{75}\text{As}^+$ massaspektriä. Klooria siis kannattaa välttää tai vähentää sen määrää näytteissä tästäkin syystä. Eri syistä johtuvat spektraaliset häiriöt ovat yleisiä myös MP-AES- ja ICP-OES-menetelmissä, mutta ICP-MS-menetelmässä ne ovat suurempi ongelma, koska laimennettujen analyyttien pitoisuudet ovat hyvin pieniä ja siten herkkiä häiriöille.

ICP-MS-laitteiston korkeiden käyttökustannusten, analyysin hankalamman hallittavuuden ja häiriöherkkyyden sekä näytteiden runsaan laimentamisen takia ppm- ja ppb-tason pitoisuudet kannattaa yleensä analysoida XRF-, AAS-, MP-AES- tai ICP-OES-laitteistolla, mikäli erityistä syytä ICP-MS-menetelmän käyttöön ei ole.

7 YHTEENVETO

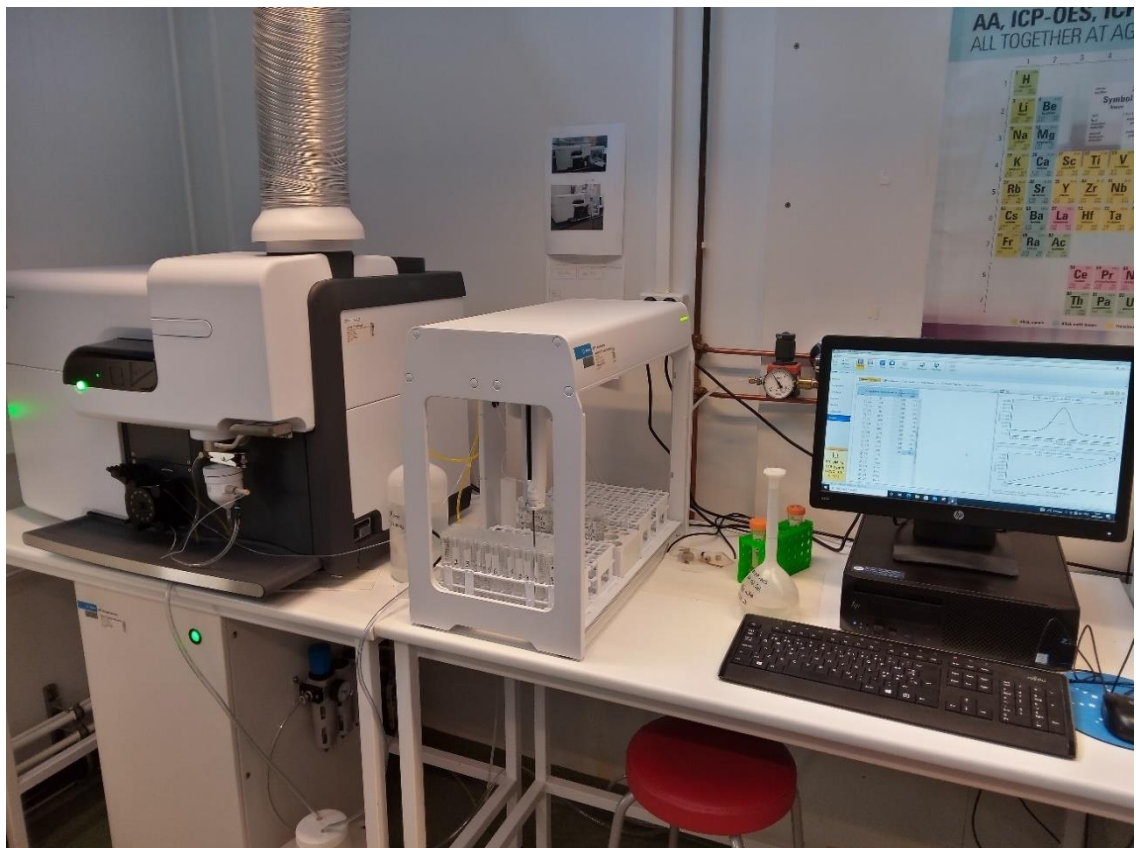
Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli tarkastella hiljattain markkinoille ja laboratorioihin tulleen MP-AES -menetelmän (kuva 5) käyttöä Hugger-murskaimella tuotettujen mineraalijakeiden kemialliseen analyysiin. Tietoa Hugger-murskaimen tuottamien mineraalijakeiden kemiallisesta koostumuksesta tarvitaan paitsi mineraalijakeiden kemialliseen karakterisointiin myös kuivarikastus-, liuotus- ja vaahdotuskokeiden tekemiseen kyseisillä tuotteilla. Näitä tietoja käytetään Hugger-murskaimen tutkimus- ja kehitystyössä murskaimen toiminnan optimoimiseen.

Tarkastelun kohteena olivat myös yleisimmät XRF-menetelmät sekä ICP-OES- ja ICP-MS-menetelmät. Lisäksi tässä työssä perehdyttiin lyhyesti Hugger-murskaimen toimintaperiaatteeseen, tutkittavina olevien malmityyppien ominaisuuksiin ja tärkeimpiin näytteiden hajotus- ja liuotusmenetelmiin. Hajotus- ja liuotusmenetelmistä tarkasteltiin erityisesti mikroaltoaavusteista hajotusta (kuva 6).

Tässä opinnäytetyössä tehdyn kirjallisuuskatsauksen, Hugger-murskaimella tehtyjen testiajojen sekä MP-AES- ja XRF-menetelmistä saadun käyttökokemuksen pohjalta

voidaan perustellusti suositella mikroaltoaavusteisen hajotuksen, MP-AES-menetelmän ja XRF-menetelmien rinnakkaista käyttöä Hugger-murskaimen tutkimus- ja kehitystyössä. Nämä menetelmät ovat helppoja, nopeita ja turvallisia käyttää ja niiden käyttökustannukset ovat minimaaliset. MP-AES- ja XRF-menetelmillä tehdyt analyysit ovat hyvin toistettavia ja tarkkoja ppm- ja ppb-tason pitoisuuksille. Käytännön hienonnuksen ja rikastustöihin sekä menetelmänkehitykseen nämä menetelmät tarjoavat optimaalisen menetelmäkokonaisuuden. MP-AES- ja XRF-menetelmien tarkkuus riittää hyvin myös tutkimustyöhön ja tieteellisiin julkaisuihin, mutta tämä ei koske kannettavaa XRF-laitetta (pXRF), joka on lähinnä semikvantitatiivinen.

Tämä opinnäytetyö toteutettiin osana K. H. Renlundin säätiön rahoittamaa Hugger-tutkimusprojektia, jossa kirjoittaja on mukana.



Kuva 5. Tässä opinnäytetyössä ja tutkimuksessa käytetty MP-AES-laite, joka sijaitsee Itä-Suomen yliopiston farmasian laitoksella Kuopion kampuksella. Typpigeneraattori on sijoitettu lattialle MP-AES-laitteen alle (Kuva: Samuel Hartikainen)



Kuva 6. Tässä opinnäytetyössä ja tutkimuksessa käytetty mikroaaltouuni MARS 6, joka sijaitsee Itä-Suomen yliopiston farmasian laitoksella Kuopion kampuksella. (Kuva: Samuel Hartikainen)

LÄHDELUETTELO

Anders, M.H., Laubach, S.E., Scholz, C.H., 2014. Microfractures: A review. *Journal of Structural Geology* 69, 377-394, <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2014.05.011>

Anderson, T.L., 2017. *Fracture mechanics – fundamentals and applications*. 4th edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton. 661 p.

Axelsson, J.W., Piret, E.L., 1950. Crushing of single particles of crystalline quartz—Application of slow compression, *Ind. Eng. Chem.* 42 (4), 665–670.

Balaram, V., 2021b. Current and emerging analytical techniques for geochemical and geochronological studies, *Geol. J.* 56, 2297–2867, doi:10.1002/gj.4005

Balaram, V., 2021c. Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical studies by quadrupole ICP-MS: a critical evaluation of the recent developments. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 35, e9065, doi:10.1002/rcm.9065

Balaram, V., Subramanyam, K.S.V., 2022. Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance. *Advances in Sample Preparation*, 1, 100010, <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2022.100010>

Bernas, B., 1968. New method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 40, 1682- 1686

Bouwer, P., 2010. *Theory of XRF: Getting acquainted with the principles*. Almelo: Panalytical B.V. 61 p.

Bruker, kotisivut: <https://www.bruker.com/en/landingpages/bna/how-does-TXRF-work.html> [vierailtu 1.8.2022]

Bruker, kotisivut: [https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/handheld-xrf-spectrometers/how-xrf-works.html?sc_cid=SEMB&campaign=S6Jaguar_Europe\(XRF\)&source=google&medium=cpc&keyword=&device=c&gclid=EAIaIQobChMIIsb58dao-QIVphJ7Ch3M-A6XEAAAYASAAEgJmmvD_BwE](https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/handheld-xrf-spectrometers/how-xrf-works.html?sc_cid=SEMB&campaign=S6Jaguar_Europe(XRF)&source=google&medium=cpc&keyword=&device=c&gclid=EAIaIQobChMIIsb58dao-QIVphJ7Ch3M-A6XEAAAYASAAEgJmmvD_BwE) [vierailtu 2.8.2022]

Gaudin, A.M., Hukki, R.T., 1944. Principles of Comminution – Size and Surface Distribution. *Trans. A.I.M.E.* 169, 67–87.

Ghorbani, Y., Mainza, A.N., Petersen, J., Becker, J-P., Franzidis, J.-P. & Kalala, J.T., 2013. Investigation of particles with high crack density produced by HPGR and its effect on the redistribution of the particle size fraction in heaps. *Minerals Engineering* 43,44-51.

Grotzinger, J.P., Jordan, T.H., 2014. *Understanding Earth*. 7th edition. W.H. Freeman and Company, 41 Madison Avenue, New York, NY 10010. Houndsmills, Basingtoke RG21 6XS, England. 672 p.

Hartikainen, S., Peräniemi, S., Hynynen, I., Kuopanportti, H., Luukkanen, S., Yang, S., Paasovaara, N., 2022. *Comminution of lithium bearing pegmatites in a Hugger crusher based on a free crushing method*. In: 17th European Symposium on Comminution & Classification (ESCC 2022), 27-29 June 2022, Toulouse, France

Hukki, R.T., 1964. *Mineraalien hienonnus ja rikastus*. Teknisten tieteiden akatemia, Keuruu. 656 p.

IEA, Largest end uses of energy by sector in selected IEA countries, 2018, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/largest-end-uses-of-energy-by-sector-in-selected-iea-countries-2018-2>

Juvonen, M.-R., Bartha, A., Lakomaa, T.M., Soikkeli, L.A., Bertalan, E., Kallio, E.I., Ballok, M., 2007. Comparison of recoveries by lead fire assay and nickel sulfide fire assay in the determination of gold/ platinum/ palladium and rhenium in sulfide ore samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28 (1), 123-130.

Kuopanportti, H., Hynynen, I., 2018. *Apparatus and method for comminuting of material*. International Patent Application WO2018/078221 A1, 3.5.2018. 28 p.

Lajunen, L.H.J., Perämäki, P., 2004. *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. 2nd edition. The Royal Society of Chemistry. Thomas Graham House, Science Park, Milton Road. Cambridge CB4 0WF, UK. 342 p.

Paasoara, N., Hartikainen, S., Peräniemi, S., Hynynen, I., Kuopanportti, H., Vepsäläinen, J., Luukkanen, S., Yang, S., 2022. *Hugger comminution based on free crushing method*. In: Conference in Minerals Engineering 2022, 8 – 9 Feb, Luleå, Sweden.

Peräniemi, S., 2022. Tutkija, FT, epäorgaanisen analytiikan asiantuntija. Itä-Suomen yliopisto, farmasian laitos, soveltava kemia. Suullinen ja kirjallinen tiedonanto 3.8.2022.

Prentice, T.K., 1946a. *Crushing and grinding efficiencies*. No: 477, p. 1-35 In: Bulletin of the Institution of Mining and Metallurgy, no. 476–481, 1946. The Institution of Mining and Metallurgy. 797 p.

Prentice, T. K. 1946b. *Crushing and grinding efficiencies – discussion*. No. 478, p. 31–48. In: Bulletin of the Institution of Mining and Metallurgy, no. 476–481, 1946. The Institution of Mining and Metallurgy. 797 p.

Radziszewski, P., 2013. Energy recovery potential in comminution processes. *Minerals Engineering* 46–47, 83–88, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.12.002>

Rumpf, H.R., 1973a. Fracture physics in comminution. 23 p. In: International Conference on Fracture, ICF3, October 14, 1973, Munich, Germany.

Rumpf, H.R., 1973b. Physical aspects of comminution and new formulation of a law of comminution. *Powder Technology* 7, 145–159.

Saini, N.K., Mukherjee, P.K., Rathi, M.S., Khanna, P.P., 2000. Evaluation of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry in the rapid analysis of silicate rocks using pressed powder pellets, *X-Ray Spectrom.* 29, 166–172, doi:10.1002/(SICI)1097-4539(200003/04)29:23.0.CO;2-L

Schönert, K., 1979. *Aspects of the physics of breakage relevant to comminution*, 4th Tewkesbury Symposium, Melbourne, pp. 3.1–3.30.

Totland, M., Jarvis, I., Jarvis, K.E., 1992. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry. *Chemical Geology*, 95, 35-62.

U.S. Department of Energy, 2007. *Mining Industry Energy Bandwidth Study*. United States, <https://doi.org/10.2172/12186>

Wills, B.A., Finch, J.A., 2016. *Will's mineral processing technology. An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. 8th edition. Butterworth-Heineman, Elsevier. The Boulevard Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK. 225 Wyman Street, Waltham, MA 02451, USA. 498 p.

XAMK, Hugger-laiteprojektin kotisivut: <https://www.xamk.fi/tutkimus-ja-kehitys/hugger-laiteprojekti/> [vierailtu 2.8.2022]

