



Jalometallien erottaminen geologisten näytteiden analytiikassa

Henna Juusola

Kandidaatintutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun Yliopisto

2023

TIIVISTELMÄ

Jalometalleja, kuten kultaa, hopeaa, platinaa ja palladiumia, käytetään moniin eri tarkoituksiin yhteiskunnan eri osa-alueilla. Jalometalleja käytetään paljon koruissa, elektroniikassa ja esimerkiksi autojen katalysaattoreissa. Jalometallit ovat inerttejä metalleja, joten niiden erottamiseen tarvitaan tietynlaisia erotusmenetelmiä, jotta ne saadaan talteen. Tutkielman aiheena on geologisten näytteiden näytteenkäsittely sekä jalometallien erotusmenetelmät.

Tutkielmassa käydään läpi geologisen näytteen matka näytteenotosta alkuaineiden mittaamiseen saakka. Tutkielmassa keskitytään näytteiden mekaaniseen esikäsittelyyn ennen laboratoriota, kemialliseen näytteenkäsittelyyn laboratoriossa, jalometallien erotusmenetelmiin sekä ICP-MS-mittausmenetelmään. Näytteenkäsittelymenetelmistä käydään tarkemmin läpi lyijy- sekä nikkelisulfidi-fire assay -menetelmät, sulatteet, happouutto ja klooraus. Erotusmenetelmissä paneudutaan tarkemmin uuttoon, ioninvaihtoon ja saostamiseen.

Jalometallien erottaminen geologisista näytteistä on vaikeaa, koska niiden pitoisuudet ovat alhaisia ja ne ovat usein jakautuneet epätasaisesti näytemateriaaliin. Tutkielmassa läpikäydyistä näytteenkäsittelymenetelmistä parhaiten jalometalleille sopii fire assay -menetelmät, koska niissä käytetyt reagenssit voidaan valikoida alkuaineiden mukaan ja menetelmään saadaan suurempi näytekoko kuin muihin näytteenkäsittelymenetelmiin. Jalometallien erottamisessa suurimpana ongelmana oli menetelmien turvallisuus, esikäsittelymenetelmien hitaus sekä käytettävien reagenssien hinta.

LYHENNELUETTELO

APS	3-aminopropyylitrimetoksisilaani (3-aminopropyltrimethoxysilane)
GF-AAS	grafiittiuuni-atomiabsorptiospektrometria (graphite furnace atomic absorption spectroscopy)
HCl	suolahappo, vetykloridihappo (hydrochloric acid)
HNO ₃	typpihappo (nitric acid)
H ₂ SO ₄	rikkihappo (sulfuric acid)
ICP-MS	induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria (inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP-OES	induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy)
MIBK	metyyli-isobutyyliketoni (methyl isobutyl ketone)
PbO	lyijyoksidi (lead(II) oxide)
Sig-APS	Aminomuokattu silikageeli (aminomodified silica gel)
SiO ₂	piidioksidi (silicon dioxide)

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ.....	2
LYHENNELUETTELO	3
1. JOHDANTO.....	5
2. JALOMETALLIT.....	6
3. GEOLOGISET NÄYTTEET	7
3.1. Geologisten näytteiden näytteenotto.....	7
3.2. Geologisten näytteiden esikäsittely	8
4. NÄYTTEENKÄSITTELY LABORATORIOSSA.....	9
4.1. Fire assay -menetelmät.....	9
4.2. Sulatteet	10
4.3. Happohajotus	11
4.4. Klooraus.....	11
5. EROTUSMENETELMÄT	12
5.1. Neste-nesteutto	12
5.2. Ioninvaihto	13
5.3. Saostaminen	13
6. MITTAUSMENETELMÄT	14
6.1. ICP-MS.....	14
7. KÄYTÄNNÖN TUTKIMUKSET	16
8. YHTEENVETO	20
9. KIRJALLISUUSVIITTEET	21

1. JOHDANTO

Jalometallit ovat kohtalaisen inerttejä metalleja ja niitä käytetään mm. koruissa, elektroniikassa ja autojen katalysaattoreissa.¹ Jalometallien erottamis- ja analysoimisprosesseissa käytetään apuna erilaisia analyysilaitteita kuten induktiivisesti kytkettyä plasma-massaspektrometria (ICP-MS). ICP-MS-laitetta käytetään alkuaineanalyysissä ja se on erityisen hyvä metallien määrittämisessä, koska sillä voidaan mitata tarkasti erittäin alhaisia alkuainepitoisuuksia. ICP-MS-laitteella voidaan myös tutkia useita alkuaineita samasta näytteestä samanaikaisesti.²

Geologiset näytteet ovat yleensä kiinteässä olomuodossa ja ICP-MS-laitteella mitataan usein nestemäisessä olomuodossa olevia näytteitä. Lisäksi näytteen täytyy olla täysin homogeeninen mitattavien alkuaineiden osalta ja nesteessä ei saa olla kiinteitä hiukkasia. Kiinteä aines eli hajotusjäännös, jossa ei ole mitattavia alkuaineita, on mahdollista erottaa ennen mittausta. Näistä syistä geologinen näyte pitää esikäsittää niin, että se voidaan myöhemmässä vaiheessa analysoida ja määrittää mitä alkuaineita alkuperäinen näyte on sisältänyt. Koko prosessin päämääränä on mahdollisimman tarkka ja luotettava analyysituloks. Tätä tavoitetta silmällä pitäen näytteenotto ja erilaiset esikäsittelytavat on valittava tarkoin ja perustellusti analysoitavien alkuaineiden perusteella.

Tutkielman aiheena on jalometallien, erityisesti kullan, hopean, platinan ja palladiumin analysoiminen geologisista näytteistä ICP-MS-tekniikalla. Tutkielmassa käydään läpi geologisen näytteen näytteenotto, esikäsittely, analyysinäytteen tekeminen sekä ICP-MS-analyysi. Tutkielmassa pohditaan erilaisten näytteenottotapojen ja näytteenkäsittelytapojen vaikutuksia analyysin lopputulokseen.

2. JALOMETALLIT

Sana "jalo" jalometalli-nimessä kertoo samasta asiasta kuin sana "jalo" jalokaasun nimessä. "Jalo" tarkoittaa sitä, että alkuaine on inertti, jolloin se ei reagoi helposti. Tämän vuoksi jalometalleja, esimerkiksi kultaa ja hopeaa, voi löytää luonnosta puhtaana metallina. Alhaisen reaktiivisuuden vuoksi jalometallien liuottamiseen tarvitaan vahvoja happoja tai happoseoksia, kuten kuningasvettä tai tietyille metallille ominainen liuotusmenetelmä.³

Jalometalleja on muodostunut maapallon muodostuessa ja tämän jälkeen niitä on tullut avaruudesta esimerkiksi meteoriittien mukana. Jalometallit esiintyvät pieninä määrinä maankuoressa erilaisissa kivityypeissä ja sedimenteissä. Erityisesti muiden jalometallien ja sulfidimineraalien löydökset kertovat siitä, että läheltä saattaa löytää muitakin jalometalleja.⁴

Suomessa esiintyvä kulta on hippuina maaperässä, ympäröivissä merissä tai erilaisina metalliyhdisteinä, kuten kuparin kanssa. Lisäksi kultaa voi löytää telluriitin yhteydestä. Platinaa voi löytää puhtaana ja arseniitin, sulfiitin ja bitelluriitin yhteydestä sekä yhdisteinä antimonin, tinan, elohopean ja raudan kanssa. Hopeaa voi löytää argentiitin ja tetraedriitin yhteydestä.^{4,5}

3. GEOLOGISET NÄYTTEET

Jotta näytteestä voitaisiin mitata halutut alkuaineet ja niiden pitoisuus, täytyy ensin tehdä näytteenotto ja esikäsittely. Näytteenotossa ja erityisesti geologisten näytteiden kohdalla on todella tärkeää, että näyte otetaan oikealla tavalla ja siten, että se olisi mahdollisimman edustava. Geologisten näytteiden otossa primäärinäyte eli näyte, joka on otettu suoraan tutkittavasta kohteesta, on paljon pienempi kuin näytteenottokohde. Geologiset näytteet ovat yleensä laajoilta alueilta kerätyjä maa- ja kallioperänäytteitä. Edustava näyte edustaa siis mahdollisimman hyvin näytteenottokohteen sisältöä ja jos näyte ei ole edustava, analyysin tulos on epäpätevä.⁶

Näytteenoton jälkeen primäärinäyte on käsiteltävä sellaiseen muotoon, että siitä on mahdollista analysoida määritettävät alkuaineet. Primäärinäytteen esikäsittely laboratorionäytteeksi aloitetaan yleensä kuivaamalla se ensin. Tämän jälkeen näytteen hiukkaskokoa pienennetään erilaisilla murskaimilla ja jauhimilla. Näytteiden hiukkaskokoa voidaan tarkkailla seuloilla ja lopuksi näytteet ositetaan laboratoriota varten. Laboratorionäytteestä valmistetaan vielä analyysinäyte laboratoriossa esimerkiksi erilaisilla kemiallisilla menetelmillä.⁶

Heti esikäsittelyn alussa täytyy ottaa huomioon näytteen edustavuuden ja luotettavuuden säilyminen. Tämä voidaan varmistaa esimerkiksi huolehtimalla, että näyte on mahdollisimman homogeeninen ja hienojakoinen. Tällöin analyysinäytteeksi saadaan näytteenottokohdetta edustava osanäyte.^{4,6}

3.1. Geologisten näytteiden näytteenotto

Geologisia näytteitä voi kerätä monella eri tavalla. Yleisimmät niistä ovat kairaaminen ja näytteenotto lapiolla esimerkiksi suoraan maasta tai osanäytteen ottaminen kaivoksessa liukuhihnalta. Liukuhihnalta näyte otetaan useammassa osassa siten, että näytteet otetaan erikohdista liikkuvaa massaa. Saadut osanäytteet yhdistetään kokoomanäytteeksi, josta saadaan useampi alinäyte. Alinäytteet esikäsitellään samalla tavalla kuin primäärinäytteet. Kairauksesta saadut

kairaussydämet sahataan satunnaisista kohdista paloiksi ja palat yhdistetään samalla tavalla kokoomanäytteeksi ja siitä alinäytteiksi, kuten liukuhihnalta kerätyt näytteet.^{4,6}

3.2. Geologisten näytteiden esikäsittely

Näytteiden esikäsittelyssä näyte pyritään saamaan mahdollisimman homogeeniseksi ja tarpeeksi hienojakoiseksi analyysin seuraavia vaiheita varten. Ensimmäisessä vaiheessa näyte kuivataan esimerkiksi uunissa, jotta näytettä murskatessa ja jauhaessa se ei tarttuisi laitteiden eri osiin. Kun näyte on kuivattu, se murskataan ja jauhetaan niihin tarkoitetuilla koneilla. Tämän jälkeen näyte ositetaan seuraavaa analyysivaihetta varten sopivan kokoiseksi. Tärkeintä osittamisessa on saada mahdollisimman satunnainen otanta, jolloin se on myös mahdollisimman edustava. Esikäsittelyssä voidaan tehdä laadunvalvontaa esimerkiksi seulomalla murskauksesta ja jauhatuksesta tulleita näytteitä ja katsomalla seulatestin tuloksista, että ne ovat tarpeeksi hienojakoisia joka kerta.⁴

Jalometallien pehmeiden, sekä erityisesti kullan hippuefektin vuoksi, näytteet voidaan jättää karkeampaan muotoon. Tällöin haluttuja alkuaineita ei jää kiinni laitteiden pinnoille. Karkeammat näytteet voidaan jauhaa liuottamisen kanssa yhtäaikaisesti, jolloin kaikki tutkittava alkuaine saadaan talteen.⁴

4. NÄYTTEENKÄSITTELY LABORATORIOSSA

Mekaanisen näytteenkäsittelyn jälkeen näytteet käsitellään vielä laboratoriossa. Siellä ne käsitellään muotoon, jossa halutut metallit saadaan erotettua tai niiden pitoisuudet määritettyä. Yleisesti näytteet pyritään saamaan liuosmuotoon, koska silloin niitä on helpoin käsitellä. Laboratoriossa käsiteltävän näytteen koko saattaa olla melko suuri jalometallien pienen esiintyvyyden vuoksi. Tämän seurauksena näytteenkäsittelymenetelmien täytyy olla sellaisia, että niillä voidaan käsitellä suuria näytekokoja ja käsittelyn jälkeen näytteet ovat edelleen tarpeeksi edustavia.⁶

4.1. Fire assay -menetelmät

Fire assay -menetelmillä saadaan tutkittua suuria näytemääriä, jotka sisältävät esimerkiksi hippuina esiintyvää kultaa. Fire assay -menetelmässä näytteeseen lisätään sulamislämpötilaa alentavia reagensseja, happamat olosuhteet aiheuttavaa reagenssia, pelkistävää ainetta, silikaatteja muodostavaa piidioksidia (SiO_2) sekä fire assay -menetelmästä riippuen kerääjinä toimivia lyijyoksidia (PbO) tai nikkelijauhetta. Fire assay -menetelmässä kerääjänä voidaan käyttää muitakin alkuaineita sekä eri alkuaineiden yhdistelmiä. Fire assay -menetelmällä saadaan tarkka analyysitulokset, mutta se on hidas ja kallis menetelmä näytteidenkäsittelyyn.⁶⁻

8

Lyijymenetelmässä mukaan lisätään myös jossain muodossa hopeaa, jos halutaan määrittää platinan, palladiumin ja kullan määrää, ja kultaa, jos halutaan määrittää vain platinan ja palladiumin määrää. Lyijymenetelmässä muodostettua seosta kuumennetaan, jolloin seos sulaa ja jalometallit kerääntyvät lyijyn mukana sulan seoksen pohjalle. Sulatettu seos kaadetaan muotteihin ja annetaan jähmettyä. Jähmettymisen ja jäähtymisen jälkeen kuona saadaan poistettua lyijynapin pinnalta vasaroimalla sitä. Tämän jälkeen jäljelle jäänyt nappi kapelloidaan eli nappi asetetaan kuumennettuun kapelliin ja kuumennetaan, kunnes lyijy hapettuu ja imeytyy kapelliin. Jalometallit jäävät kapelliin pieneksi helmeksi. Jos seokseen on lisätty hopeaa, se voidaan pestä pois litistämällä helmi ja pesemällä typpihapolla. Jalometallit uutetaan jäljelle jääneestä helmestä kuningasveteen,

jolloin analyysinäyte on valmis. Lyijymenetelmä soveltuu parhaiten kullan, platinan ja palladiumin määrittämiseen, mutta se ei sovellu ruteniumin, osmiumin, rodiumin eikä iridiumin määrittämiseen. Osmium muodostaa hapen kanssa helposti haihtuvan yhdisteen, rodium haihtuu helposti ja iridium ja rutenium saattavat absorboitua kapelliin kuumennuksen aikana.^{6,9}

Nikkelisulfidimenetelmällä saadaan määritettyä kaikki platinaryhmän metallit. Sitä käytetään ensisijaisesti rodiumin määrittämiseen, koska se haihtuu muulloin helposti. Menetelmän alku toimii samalla tavalla kuin lyijymenetelmässä eli sekoitetaan kaikki reagenssit keskenään ja kuumennetaan. Kuumennuksen aikana muodostuu nikkelisulfidinappi, johon jalometallit kerääntyvät. Jäähdytymisen jälkeen napista poistetaan kuona ja se murskataan. Murske liuotetaan suolahappoon, josta jäljelle jäänyt kiinteä aines suodatetaan ja liuotetaan kuningasveteen.^{6,10}

4.2. Sulatteet

Sulatemenetelmällä saadaan hajotettua analyysia varten sellaisia näytteitä, jotka eivät hajoa ollenkaan tai jotka hajoavat todella heikosti muilla hajotustavoilla kuten happouutolla. Sulatemenetelmällä hajotetaan yleensä näytteitä, jotka sisältävät esimerkiksi silikaatteja, mineraalioksideja, keraamisia aineita tai rautalejeerinkejä. Sulatemenetelmän haittapuolia ovat muun muassa se, että sitä käyttämällä ei voida mitata helposti haihtuvia alkuaineita eikä esikäsitellä sellaisia näytteitä, joissa mitattavaa alkuainetta on alhainen pitoisuus.⁶

Sulatemenetelmässä hienoksi jauhettuun näytteeseen sekoitetaan sulatereagensseja ja seos laitetaan upokkaaseen. Sulatereagenssit valitaan sen mukaisesti, mitä vaikeasti hajoavia aineita näyte sisältää. Upokasta kuumennetaan 300–1000 °C lämpötilaan, jolloin muodostuu kirkas sulatenappi. Muodostunut nappi annetaan jäähtyä ja se liuotetaan veteen tai laimeaan happoon, jonka jälkeen halutut alkuaineet saadaan mitattua.⁶

4.3. Happohajotus

Happoja käytetään hajottamaan näytteitä siten, että niiden alkuainepitoisuudet saadaan analysoitua. Typpihapolla (HNO_3) saadaan liuotettua hyvin kaikkia muita metalleja paitsi kultaa ja platinaa. Rikkihappo (H_2SO_4) liuottaa monia alkuaineita ja yhdisteitä tehokkaan hapetuskykynsä vuoksi. Yksittäiset hapot eivät kuitenkaan aina hajota kaikkia näytteitä tai liuota kaikkia alkuaineita, jolloin tarvitaan happoseoksia. Yksi tunnetuimmista happoseoksista on kuningasvesi eli typpihapon ja suolahapon (HCl) 1:3 seos, joka liuottaa myös platinan ja kullan.⁶

Happojen vaikutusta voidaan tehostaa esimerkiksi käyttämällä suljettua astiaa tai mikroaaltouunihajotusta hyödyksi. Suljetussa astiassa paine kasvaa, jolloin kiehumispiste nousee. Tällöin lämpötila kohoaa korkeammaksi kuin normaali-ilmanpaineessa ja hajoaminen on voimakkaampaa. Mikroaaltouunihajotuksessa astian liuosfaasi kuumenee suhteessa voimakkaammin kuin kaasufaasi ja hajotusastia. Tämän vuoksi astiassa oleva paine pysyy pienempänä kuin tavassa, jossa koko astiaa lämmitettäisiin ja siten sen sisällä olevaa liuosta. Tämä mahdollistaa yhdisteiden paremman hajoamisen ja hajotusmenetelmän turvallisemman käytön.^{6,11}

4.4. Klooraus

Kloorausta on kolmea eri lajia: suora klooraus, kuivaklooraus ja märkäklooraus, joista kuiva- ja märkäkloorausta voidaan käyttää alkuaineanalytiikassa. Kloorauksella saadaan aikaan analyysinäyte, mutta menetelmän käyttäminen on kallista ja sillä ei voida käsitellä kuin pieniä näyttemääriä kerrallaan. Kuivakloorauksessa kuumennettuun näytteeseen johdetaan kloorikaasua uunissa. Tällöin jalometalleista muodostuu kloridiyhdisteitä, jotka saadaan myöhemmin liukenemaan laimeaan vetykloridihappoon. Märkäkloorauksessa kuumassa ja kovassa paineessa olevaan näytteeseen lisätään suolahappoa ja hapetinta, jolloin jalometalleista muodostuu liukoisia kloridiyhdisteitä.⁶

5. EROTUSMENETELMÄT

Erilaisia erotusmenetelmiä käytetään, jotta näytteistä pystytään mittaamaan luotettavasti eri metallien pitoisuuksia erottamalla halutut metallit näytematriisista. Erotusmenetelmien avulla halutut metallit saadaan erotettua esimerkiksi nestefaasiin, kiinteään faasiin tai saostumaan suolana. Tämän jälkeen haluttujen metallien jatkokäsittely helpottuu, kun samassa muodossa ei ole muita vastaavia alkuaineita. Erotusmenetelmien avulla näytteestä saadaan poistettua mittausta häiritseviä alkuaineita tai yhdisteitä, jolloin saadaan tarkempia mittaustuloksia.⁶

Erotusmenetelmien avulla voidaan myös mitata alkuaineita, joiden pitoisuus näytteessä on alhainen. Haluttua alkuainetta voidaan konsentroida eli sen määrää voidaan väkevöidä näytteessä, jolloin siitä voidaan mitata alhaisempia pitoisuuksia. Tällöin näytteen sisältämän alkuaineen määrä voidaan määrittää laskennallisesti mittaustuloksien perusteella. Näytteitä voidaan myös laimentaa, jos pitoisuus on niin suuri, että se on mittausalueen ulkopuolella.⁶

5.1. Neste-nesteuutto

Neste-nesteuutossa halutut alkuaineet pyritään liuottamaan yleensä toisesta nestefaasista toiseen. Kahden liuottimen tulee olla sellaisia, jotka eivät liukene toisiinsa ja yleensä alkuaineet halutaan liukenevan poolittomasta, esimerkiksi happofaasista, pooliseen orgaaniseen faasiin. Orgaaninen liuotin on tietyissä analyyseissä hyvä, koska se on helpompi syöttää mittauslaitteeseen vettä pienemmän viskositeetin ansiosta. Orgaaninen liuotin saattaa kuitenkin aiheuttaa häiriöitä, jos sitä mittaa ICP-MS-laitteella. Näitä häiriöitä voidaan ehkäistä nostamalla käytetyn plasman tehoa.⁶

Uuttamisessa metallit saadaan siirtymään toiseen faasiin metallin muodostaessa metallikelaatin tai ioniparin. Metallikelaattiuutossa metalli on ionimuodossa poolisessa liuottimessa. Metallioni muodostaa kelaatin orgaanisessa liuottimessa olevan ligandin kanssa. Tällöin metalli esiintyy poolisessa faasissa vain ionimuodossa ja poolittomassa faasissa kelaattina.

Liukenevan metallin määrä riippuu metallista, sen ionivarauksesta ja liuoksen pH:sta. Näitä säätelemällä voidaan myös haluttaessa erottaa eri metallit ja niiden ionimuodot toisistaan. Ionipariuutossa orgaaninen ioni muodostaa ioniparin vastaavan metallin kanssa, jolloin ionipari liukenee orgaaniseen faasiin. ⁶

5.2. Ioninvaihto

Ioninvaihdossa liikkuvaan faasiin vaihdetaan ioni liikkumattoman faasin eli stationäärifaasin avulla. Tässä tapauksessa liikkuva faasi on yleensä vesiliuos ja stationäärifaasina poolittomia kiinteitä aineita kuten erilaisia hartseja. Kationinvaihdossa vesiliuoksesta saadaan puhdistettua häiritseviä alkuaineita ja metalleja, kun kationi vaihdetaan eluentissa metalli-ioniksi. Samalla tavalla liuoksesta voidaan myös kerätä haluttuja metalli-ioneja ja myöhemmin irrottaa ne eluentista haluttuun liuokseen. ^{7,12,13}

5.3. Saostaminen

Saostamisessa liuosmuotoinen alkuaine erotetaan lisäämällä toista reagenssia, jotka keskenään reagoidessaan muodostavat niukkaliukoisen yhdisteen eli tapahtuu saostuminen. Saostamalla voidaan erottaa joko tutkittava alkuaine tai mittauksia häiritseviä alkuaineita. Kun alkuaine on saostunut yhdisteenä, se voidaan suodattaa liuoksesta. ¹²

6. MITTAUSMENETELMÄT

Alkuaineiden pitoisuuksien mittaamiseen on monia eri menetelmiä ja laitteita. Grafiittiuuni-atomiabsorptiospektrometrillä (GF-AAS) voidaan mitata alkuainepitoisuuksia sekä vesiliuoksista että orgaanisista liuottimista. Induktiivisesti kytketyllä plasma-optisella emissiospektrometrillä (ICP-OES) sekä ICP-MS avulla alkuaineet saadaan määritettyä paremmin vesiliuoksista. ICP-MS-menetelmä on yleinen tapa mitata geologisten näytteiden alkuainepitoisuuksia.¹⁴

6.1. ICP-MS

ICP-MS-laitteessa näyte ionisoidaan induktiivisesti kytketyn plasman (ICP) avulla ja tämän jälkeen massaspektrometrillä (MS) mitataan muodostuneiden ionien massa-varaussuhteet. ICP koostuu näytteen syötöstä eli sumuttimesta, sumutuskammioista ja plasmasta, jossa tapahtuu atomisoituminen ja ionisoituminen. Massaspektrometri koostuu ionioptiikasta, massa-analysointilaitteesta ja detektorista, joka muuntaa havainnot sähköisiksi signaaleiksi. Sumuttimen ja sumutuskammion avulla muodostetaan hienojakoista aerosolia, joka johdetaan plasmaan. Plasmassa näyte kuivuu, atomisoituu ja siitä edelleen ionisoituu. Positiiviset ionit johdetaan erilaisilla ionilinsseillä massaspektrometriin, jossa ne analysoidaan ja saadaan muodostettua spektri.^{2,15}

ICP-MS on tarkka menetelmä alkuainepitoisuuksien määrittämiseen erilaisissa näytteissä. Siinä esiintyy kuitenkin jonkin verran spektraalisia häiriöitä. Spektrissä voi esiintyä isobaarinen häiriö, jos toisen alkuaineen isotooppi sattuu samalle kohdalle halutun alkuaineen isotoopin kanssa. Plasmakaasuna yleisesti toimiva argon sekä näytematriisi voivat aiheuttaa myös molekyyli-ionihäiriöitä. Taulukossa 1 on lueteltuna mitattavien alkuaineiden runsaimmat isotoopit sekä niiden isobaariset häiriöt ja yleisimpiä molekyyli-ionihäiriöitä.^{2,15,16}

Taulukko 1. Mitattavien alkuaineiden yleisimmät isotoopit sekä niitä isobaarisesti häiritsevät atomit ja molekyyli-ionit¹⁶

Alkuaine	Isotooppi	Isobaariset häiriöt	Molekyyli-ionihäiriöt
Ru	99		
	100	Mo	NiAr
	101		RbO, NiAr
	102		SrO, NiAr
	104		SrO, ZnAr
Rh	103		SrO, RbO, CuAr
Pd	105		YO, SrOH, CuAr
	106	Cd	YOH, ZrO, ZnAr
	108	Cd	ZrO, MoO, ZnAr
Ag	107		ZrO, YO, ZnAr
	109		NbO
Os	188		YbO, SmAr, NdAr
	189		YbO, SmAr
	190		YbO, SmAr, NdAr
	192		YbO, LuO, HfO, SmAr
Ir	191		LuO, EuAr
	193		HfO, EuAr
Pt	194		HfO, SmAr, GdAr
	195		HfO, GdAr
	196	Hg	HfO, WO, GdAr
Au	197		TaO, HfO, HfOH

7. KÄYTÄNNÖN TUTKIMUKSET

Masasiren ja muiden tutkimuksessa esikäsiteltiin kaivosnäytteitä siten, että seulatestissä 95 % läpäisi 75 µm seulan. 100 g esikäsitellyyn näytteeseen lisättiin 300 g reagenssiseosta, joka sisälsi Na₂CO₃ (39,1 %), booraksia (22,0 %), SiO₂ (9,23 %), maissitärkkelystä (3,0 %), PbO (26,4 %), CaF₂ (2,3 %) ja parafiinia (900 ml). 10 kaivosnäytteeseen ja 10 referenssinäytteeseen lisättiin 20 ml 20 mg/l kupari-, rauta- ja kobolttiliuoksia. Näytteitä sulatettiin kolmessa eri lämpötilassa 60 minuutin ajan, 900 ± 50 °C, 1100 ± 50 °C ja 1200 ± 50 °C. Lyijynapit erotettiin jäähtyneistä kiinteistä näytteistä vasaroimalla. Lyijynapit kapelloitiin 60 minuutin ajan 1000 ± 50 °C, kunnes lyijy oli sulanut. Jäljelle jäänyt jäähdytetty helmi liuotettiin 10 ml mittapullossa 1 ml 55 % typpihappoon ja keitettiin, kunnes se oli täysin liuennut. Mittapulloon lisättiin 3 ml 32 % suolahappoa ja 2 ml 50 mg/l yttriumliuosta sisäiseksi standardiksi ja mittapullo täytettiin merkkiin deionisoidulla vedellä. Näytteet mitattiin ICP-OES:llä. Menetelmän tulokset ovat esitettynä taulukossa 2. Tuloksena saatiin, että rauta ja koboltti toimivat hyvin kerääjinä platinaryhmän metallien ja kullan määrittämisessä, mutta kuparilla saatiin vain heikompia tuloksia erityisesti kullan ja rodiumin määrittämisessä.⁷

Nin ja muiden artikkelissa 10–20 g geologiseen näytteeseen lisättiin 15–25 g Na₂B₄O₇·10 H₂O, 15–20 g lasijauhetta, 30–55 g Na₂CO₃, 40–100 g Bi₂O₃, 4–7 g jauhoja ja 0–5 g KNO₃ riippuen geologisen näytteen tyypistä. Reagenssit sekoitettiin keskenään ja laitettiin upokkaaseen ja peitettiin 20 g seosta, jossa oli Na₂CO₃, Na₂B₄O₇·10 H₂O, lasijauhetta, Bi₂O₃ ja jauhoja seuraavassa suhteessa 55 g : 15 g : 20 g : 40 g : 4 g. Upokasta lämmitettiin 1060 °C 40 minuutin ajan, seos kaadettiin rautamuottiin, annettiin jäähtyä ja vismuttinappi erotettiin. Nappi kapelloitiin 30 minuutin ajan 850 °C kunnes jäljelle jäi vismuttihelmi. Vismuttihelmi hajotettiin mikroaaltouunihajoituksella 10 ml kuningasvedellä. Kun astia oli jäähtynyt kokonaan, näytteet laimennettiin 50 ml mittapulloon ja mitattiin ICP-MS laitteella. Näytteen peittäminen lähes samalla seoksella esti näytteen räiskymisen muihin näytteisiin ja häviämisen. Vismutti kerääjänä sai hyvin talteen kullan, platinan, palladiumin, ruteniumin, rodiumin sekä iridiumin. Mikroaaltouunihajotuksen ansiosta

myös helposti haihtuva rutenium saatiin määritettyä. Vismuttioksidi toimi hyvin fire assay -menetelmässä kerääjänä ja se on ympäristöystävällisempi ja myrkyttömämpi kuin lyijy- ja nikkelifire assay -menetelmät.¹³

Taulukko 2. Masasiren tutkimuksen saantoprosentit kullekin mitatulle alkuaineelle eri kerääjän kanssa⁷

Mitattu alkuaine	Kerääjä	Saanto%
Pt	Fe	97,4 %
	Co	99,5 %
	Cu	92,5 %
Pd	Fe	87,6 %
	Co	88,9 %
	Cu	88,1 %
Rh	Fe	95,8 %
	Co	90,0 %
	Cu	82,9 %
Au	Fe	104,9 %
	Co	97,5 %
	Cu	90,2 %

Choudhury ja muiden artikkelissa 5 g näytettä kuumennettiin 650 °C uunissa tunnin ajan, jonka jälkeen se siirrettiin 500 ml paineastiaan ja hajotettiin 120 ml 6 M suolahapolla kymmenen tunnin ajan. Liuos suodatettiin suodatinpaperin avulla ja sakka kuivattiin ja siirrettiin samaan paineastiaan. Paineastiaan lisättiin 60 ml kuningasvettä ja näytettä lämmitettiin suljettuna neljän tunnin ajan noin 200 °C lämpölevyllä. Tämän jälkeen kansi poistettiin ja näytteen annettiin haihtua kuivaksi. Näytteeseen lisättiin 10 ml suolahappoa ja haihdutettiin kuiviin. Sama toistettiin vielä uudestaan typpihappojäämien poistamiseksi. Näyte suodatettiin ja laimennettiin 1

M suolahapolla 50 ml tilavuuteen. Liuos siirrettiin 250 ml erotussuppiloon ja sinne lisättiin 10 ml metyyli-isobutyryliketonia (MIBK). Erotussuppiloa sekoitettiin ja vesifaasi laskettiin talteen. Suppiloon lisättiin 10 ml 0,1 M suolahappoa ja erotus toistettiin, mutta vesifaasi valutettiin pois. Orgaanisesta faasista mitattiin kulta GF-AAS menetelmällä. Talteen otettuun vesifaasiin lisättiin 2 ml 10 % askorbiinihappoa ja 2 ml 10 % NH_4SCN liuosta. Liuoksen annettiin seistä 5 minuuttia, jonka jälkeen se kaadettiin 250 ml erotussuppiloon. Suppiloon lisättiin 10 ml MIBK ja ravistettiin ja vesikerros valutettiin pois. Orgaaninen faasi pestiin vielä 2 M typpihapolla ja sen tilavuus säädettiin 2 M typpihapolla 5 ml. Näyte kaadettiin näyteputkeen ja mitattiin ICP-MS:llä. Kullan saantoprosentiksi saatiin eri näytteillä keskimäärin 94,55 %, platinalle 93,05 % ja palladium 93,83 %. Menetelmä toimii parhaiten kullan, platinan ja palladiumin määrittämiseen ja sillä saatiin määritettyä kaikki kolme alkuainetta kerralla. Menetelmä on myös yksinkertainen, nopea, turvallinen ja edullinen toteuttaa.¹⁴

Mladenovan ja muiden artikkelissa 4 g silikageeliä aktivoitiin refluksoimalla sitä 30 ml 6 M suolahapolla sekoituksella 8 tunnin ajan. Silikageeli suodatettiin, pestiin tislattulla vedellä ja kuivattiin vakuudessa 70 °C 8 tunnin ajan. Aminoryhmä lisättiin silikan pinnalle upottamalla 3 g silikageeliä 40 ml metanoliin ja lisäämällä 2 ml 3-aminopropyylitrimetoksisilaania (APS). Seoksen annettiin refluksoida sekoituksen kanssa 20 tunnin ajan. Aminomuokattu silikageeli (Sig-APS) suodatettiin ja huuhdeltiin 60/40 metanoli/vesi liuoksella. Sig-APS huuhdeltiin vielä kunnolla tislattulla vedellä ja kuivattiin 80 °C 12 tunnin ajan. Kysteini kiinnitettiin SiG-APS:iin ja kolonni pakattiin sillä. 3 g maaperänäytettä sekoitettiin 20 ml 1 M suolahappoa ja sekoitettiin 2 tunnin ajan. Näyte sentrifugoitiin, se kaadettiin 25 ml mittapulloon ja laimennettiin merkkiin. Saatu liuos pumpattiin kolonnin läpi 5 ml minuutissa nopeudella, jonka jälkeen kolonni huuhdeltiin 0,1 M suolahapolla. Tutkimuksessa todettiin, että pH:lla ja happamuusasteella ei ole vaikutusta Au(III), Pd(II), Pt(II) ja Pt(IV) keräämisessä.¹⁷

Tutkielmassa läpikäydyistä näytteenkäsittelymenetelmistä tehokkaimmat ja turvallisimmat olivat fire assay -menetelmät erotettaville alkuaineille valikoiduilla kerääjillä sekä happouutto. Happohajotuksessa erityisesti kuningasvesiliuotus oli todella tehokas ja sitä käytettiin sekä alkuperäisen näytteen käsittelyyn, että fire assayssa muodostuneen helmen hajottamiseen. Tutkimuksissa huomattiin myös

se, että happouutto paineistetussa suljetussa astiassa on nopeampaa ja tehokkaampaa kuin avoimessa normaali-ilmanpaineisessa astiassa.

8. YHTEENVETO

Tutkielman aiheena oli tarkastella geologisen näytteen matkaa näytteenotosta analysoitavaan muotoon ja määritettäväksi. Näytteenotossa ja esikäsittelyssä ei noussut paremmaksi mikään tietty tapa, mutta molemmissa vaiheissa täytyi huomioida näytteen edustavuuden saavuttaminen ja säilyttäminen. Näytteenkäsittelyssä sopivimmaksi nousivat fire assay -menetelmät niiden monipuolisuuden ja selektiivisyyden vuoksi. Fire assay -menetelmissä pystyy käsittelemään suuremman näytemäärän, jolloin tulokset pysyvät luotettavampina ja näytteenkäsittely helpottuu. Happohajotuksessa ongelmaksi muodostui se, ettei kaikkia näytetyyppejä saatu hajotettua, mutta toisaalta tällä menetelmällä saatiin otettua talteen myös helposti haihtuvia alkuaineita. Sulatteilla saadaan hajotettua paremmin vaikeasti hajoavia näytetyyppejä, mutta sillä ei saada talteen helposti haihtuvia näytteitä. Klooraus on käyttökelpoinen menetelmä, mutta sen käyttäminen on kallista ja sillä voi käsitellä vain pieniä näytekojoja. Erotusmenetelmissä käsitellyt tavat ovat yhtä hyviä keskenään. Mittausmenetelmiä ja niiden yhdistelmiä on monia. ICP-MS on monipuolinen mittausmenetelmä ja sillä saadaan mitattua luotettavasti alhaisia pitoisuuksia.

Käytännön tutkimukset tukivat tutkielmassa käsiteltyjä aiheita ja syvensivät osaltaan fire assay -menetelmien käyttöä. Tulevaisuudessa tutkimuksessa kannattaisi keskittyä vaikeasti hajotettavien näytteiden hajotustapoihin sekä ICP-MS-mittauksia häiritsevien alkuaineiden poistamiseen näytteenkäsittelyn aikana.

9. KIRJALLISUUSVIITTEET

- (1) Kummer, J. T. Use of Noble Metals in Automobile Exhaust Catalysts. *Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90* (20), 4747–4752. <https://doi.org/10.1021/j100411a008>.
- (2) Thomas, R. A Beginner's Guide to ICP-MS. *Spectroscopy* **2001**.
- (3) Brown, T. L.; LeMay, E. Jr.; Bursten, B. E. *Chemistry: The Central Science*, 7th edition.; Prentice Hall PTR, 1997.
- (4) Levinson, A. A. *Introduction to Exploration Geochemistry*, 2. ed.; Applied Publ: Wilmette IL, 1980.
- (5) Eilu, P. Overview on Gold Deposits in Finland. *Mineral Deposits of Finland* **2015**, 377–410. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410438-9.00015-7>.
- (6) Sirén, H.; Perämäki, P.; Laiho, J. *Esikäsittelyn Käsikirja: Ohjeita Vesi-, Ympäristö- Ja Prosessitekniikan Sekä Lääketeollisuuden Laboratorioille*; Kemian Kustannus: Ylöjärvi, 2009.
- (7) Masasire, A.; Rwere, F.; Dzomba, P.; Mupa, M. A New Preconcentration Technique for the Determination of PGMs and Gold by Fire Assay and ICP-OES. *J South Afr Inst Min Metall* **2022**, *122* (1), 29–36. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/1638/2022>.
- (8) Barefoot, R. R.; Van Loon, J. C. Recent Advances in the Determination of the Platinum Group Elements and Gold. *Talanta* **1999**, *49* (1), 1–14. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00347-6](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00347-6).
- (9) Juvonen, R. Analysis of Gold and the Platinum Group Elements in Geological Samples, Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 1999.
- (10) Juvonen, R. Determination of Gold and the Platinum Group Elements in Geological Samples by ICP-MS after Nickel Sulphide Fire Assay: Difficulties Encountered with Different Types of Geological Samples. *Talanta* **2002**, *58* (3), 595–603. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00330-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00330-2).

- (11) Balaram, V.; Hussain, S. M.; Uday Raj, B.; Charan, S. N.; Subba Rao, D. V.; Anjaiah, K. V.; Ramesh, S. L.; Ilangovan, S. Determination of Gold, Platinum, Palladium, and Silver in Rocks and Ores by ICP-MS for Geochemical Exploration Studies. *At Spectrosc* **1997**, *18* (1), 17–22.
- (12) Saarinen, H.; Lajunen, L. H. J. *Analyttisen kemian perusteet*; Kemian kustannus: Helsinki, 1992.
- (13) Ni, W.; Mao, X.; Yao, M.; Sun, Q.; Guo, X.; Zhang, H.; Liu, L. Bismuth-Remaining Cupellation Fire Assay Preconcentration Combined with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Simultaneous Determination of Ultratrace Au, Pt, Pd, Ru, Rh, and Ir in Geologic Samples. *Int J Anal Chem* **2021**, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/9960673>.
- (14) Choudhury, S. R.; Dutta, D. C.; Karmakar, A.; Das, A.; Shami, Y. K. Quantitative Determination of Au, Pt, and Pd in Soil and Stream Sediment Samples by GF-AAS and ICP-MS. *At Spectrosc* **2016**, *37* (2), 37–42.
- (15) Vanhaecke, F.; Degryse, P. *Isotopic Analysis: Fundamentals and Applications Using ICP-MS*; Wiley-VCH, 2012.
- (16) Sugiyama, N.; Shikamori, Y. Removal of Spectral Interferences on Noble Metal Elements Using MS/MS Reaction Cell Mode of a Triple Quadrupole ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, *30*. <https://doi.org/10.1039/C5JA00308C>.
- (17) Mladenova, E.; Dakova, I.; Karadjova, I.; Karadjov, M. Column Solid Phase Extraction and Determination of Ultra-Trace Au, Pd and Pt in Environmental and Geological Samples. *Microchemical Journal* **2012**, *101*, 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.10.007>.