

Nikkeliraaka-aineiden epäpuhtausprofiilin määrittäminen

Analytiikkapäivät Kokkola 28.11.2012

Paul Cooper

- Tavoitteet
- Analyttiset menetelmät / näytteen valmistus
- Nikkeliraaka-aineiden mittaaminen XRF:llä
- Tuloksia
- Yhteenveto

”Raaka-aine-erien kerta­näytteiden epä­puhtauksien ja koostumuksen analysointi XRF:llä standarditonta menetelmää käyttäen”
(<https://jyx.jyu.fi/dspace/handle/123456789/36750>)

- **Mahdollistaa paremman tuotannon ohjauksen ja suunnittelun**
 - Epäpuhtauksien pitoisuudet pysyvät hallittavissa olevilla alueilla
 - Taloudelliset säästöt voivat olla huomattavia, jos ongelmatilanteilta vältytään
- **Tulokset mahdollisimman nopeasti, jotta tuotanto ehtii reagoida prosessia uhkaaviin epäpuhtauksiin**
 - Pikanäytteen otto kaikista raaka-aine-eristä
 - Nopeat, helpot ja mahdollisimman pitkälle automatisoidut menetelmät, jotka ovat riittävän tarkkoja (fit for purpose) => XRF
 - Raportointi (LIMS, muut tietojärjestelmät, sähköpostijakelu...)
- **Tulosten oikea käyttö**
 - Taselaskenta?
 - Näytteenoton edustavuus
 - Tulosten oikeellisuus

▪ Monialkuainemenetelmät

- ICP-OES (sietää väkeviä liuoksia)
- ICP-MS (hyvin pienet pitoisuudet, ng/kg)
- XRF (kiinteän näytteen mittaus, mg/kg - 100 %)
- Nopea kvalitatiivinen analyysi mahdollista (erityisesti simultaanilaitteilla)

▪ Usein näytteenvalmistusmenetelmä on rajoittava tekijä

- Rikasteraaka-aineiden koostumus?
- Stabiilisuus ja liukoisuus?
- Mitattavat alkuaineet?

▪ Näytteen liuottaminen

- + Voidaan käyttää monia eri hapettavia ja kompleksoivia happoja sekä hapettimia (HNO_3 , HCl , HF , HBF_4 , HClO_4 , H_2O_2)
- Yksi resepti ei välttämättä toimi kaikille näytteille
- Muodostuu kaasuuntuvia yhdisteitä (SO_2 , SiF_6)
- Happotausta vaikuttaa näytteen syöttöön ICP:llä.
- Epätäydellisesti liuennut näyte voidaan joutua suodattamaan

Näytteen valmistus ICP:lle

▪ Hajotus avonaisessa astiassa

- + Yksinkertainen, helppo ja nopea (monta näytettä kerrallaan)
- S^{2-} pelkistyy S ja kiteytyy liukenemattomien partikkelien ympärille -> epätäydellinen liukeneminen
- Kaasumaisia komponentteja karkaa

▪ Hajotus mikroaaltouunissa/pommissa

- + Suljetussa astiassa olosuhteet vakiot - > hyvä toistettavuus
- + Korkea paine ja lämpötila mahdollistaa vaikealiukoistenkin komponenttien hajottamisen. Kaikki alkuainerikki saadaan hapetettua.
- Verrattain työläs ja hidas (8-16 näytettä kerrallaan, pesuajot)
- Teflon-astiat absorboivat kaasuuntuvia komponentteja, mikä voi johtaa alhaisiin saantoihin ja muistiefekteihin.

▪ Sulatteen valmistus (LiBO_2 , Na_2O_2)

- + Nopea (<30 min)
- + Ei erityisen herkkä näytematriisille
- + Pii saadaan liukenemaan ilman HF:ää
- + Sulate liukenee vaivattomasti laimeaan happoon
- Kaasuuntuvia alkuaineita tai yhdisteitä voi päästä
- Hivenaineiden määrittäminen haasteellista: sulatereagenssien epäpuhtaudet ja väkeväsulatematriisi nostavat määrittämissä rajoja (erityisesti kevyillä alkuaineilla)
- Upokasmateriaali voi reagoida sulfidisen näytteen kanssa (Pt-upokkaat)
- Upokasmateriaalia voi liueta vaihtelevia määriä -> hankala kontaminaatio (ZrO_2 -upokkaat)
- Matriisi ja spektraalihäiriöt huomioitava ICP-kalibrorinneissa (Na ja Zr).

▪ Sulatelasinapit ($\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

- + Homogeeninen ja sieläpintainen näyte, fysikaaliset matriisivaikutukset poistuvat ja korkea laimennus minimoi kemialliset matriisivaikutukset -> paras tarkkuus XRF:llä
- + Synteettisten standardien valmistus mahdollista sekoittamalla puhtaita reagensseja
- ± Hidas ja vaativa, mutta automatisoitavissa
- Vaati korkean lämpötilan - > helposti kaasuuntuvia alkuaineita/yhdisteitä voi karata
- Korkea, jopa 100-kertainen laimennus nostaa toteamisrajoja, mikä estää hivenaineiden määrittämisen
- Kalliit Pt-upokkaat (sulfidiset näytteet reagoivat herkästi platinan kanssa)
- Ainoastaan oksidit ovat liukoisia boraatteihin (sulfidiset ja metalliset näytteet edellyttävät esihapetuksen)

Näytteen valmistus XRF:lle

▪ Puristenapit

- + Hiven aineiden määrittäminen mahdollista (mg/kg)
- + Helppo ja edullinen
- + Voidaan automatisoida
- + Hivenaineiden kalibrointi voidaan toteuttaa standardinlisäysmenetelmällä
- Fysikaaliset matriisivaikutukset: mineralogian, hiukkaskokojakauman, tiheyden ja pinnan tasaisuuden vaihtelu aiheuttaa näytteiden välillä herkkyys eroja - > tarkkuus kärsii / suuret virheet mahdollisia.
- Kalibrointi toteutetaan yleensä analysoimalla standardeina käytettävä näytteet, jollan toisella menetelmällä.

Nikkeliraaka-aineiden mittaaminen XRF:llä

▪ Pitoisuudet kalibrointia varten

- Näytteet hajotetaan mikroaaltouunissa (Anton Paar Multiwave 3000)
- Nikkellisulfidit: 0,5 g näytettä + 12 ml HCl + 4 ml HNO₃
- Silikaattipitoiset näytteet: 0,25 g näytettä + 2,5 ml HCl + 7,5 ml HNO₃ + 5 ml HBF₄
- Liuokset analysoidaan ICP-OES:llä (Spectro Arcos SOP)
- Rikki määritetään polttamalla 0,1 g näytettä putkiuunissa (ELTRA)

▪ XRF-näytteiden ja standardien valmistus

- 20 g näytettä ja 1 g polyetyleenisideainetta jauhetaan swing-myllyssä 30 s
- Näytteet puristetaan 200 kN voimalla alumiinikuppeihin
- Kloori kalibroidaan standardin lisäysmenetelmällä



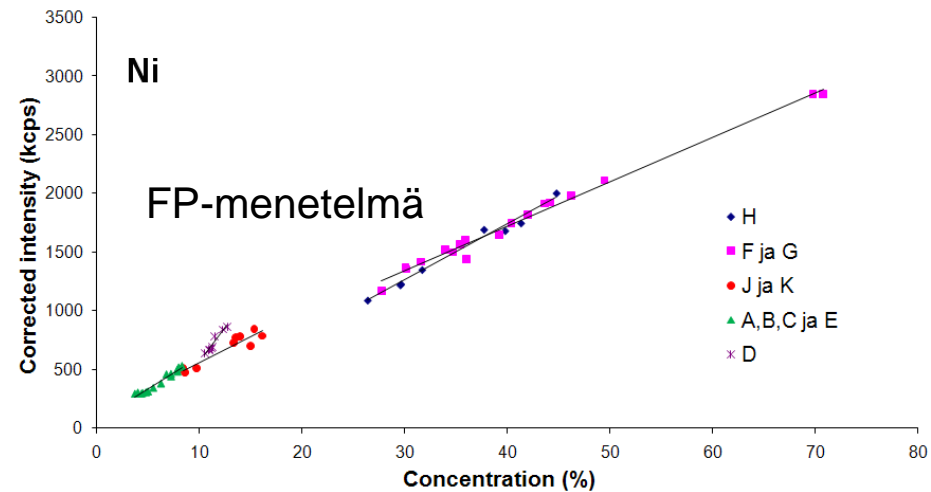
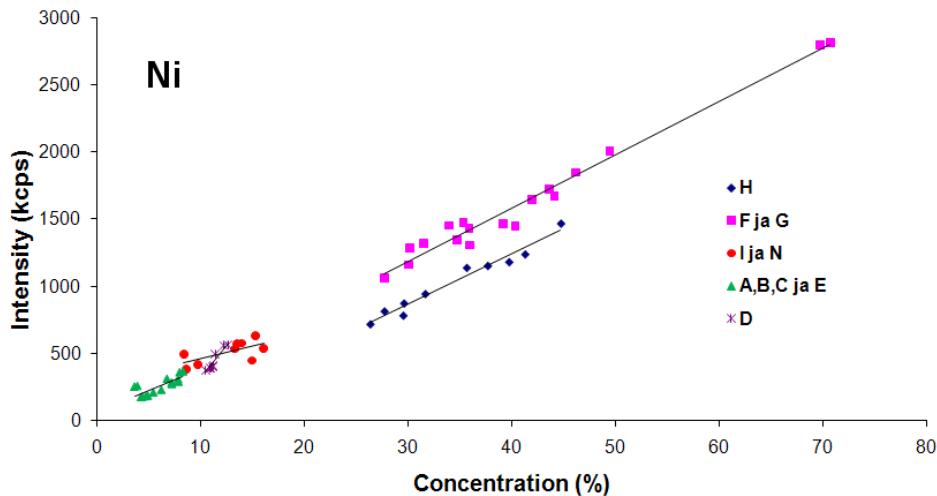
▪ PanAlytical Axios WD-XRF (4 kW Rh-putki)

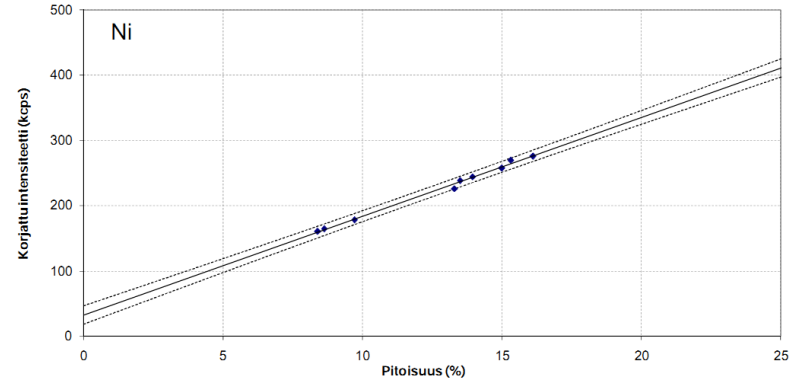
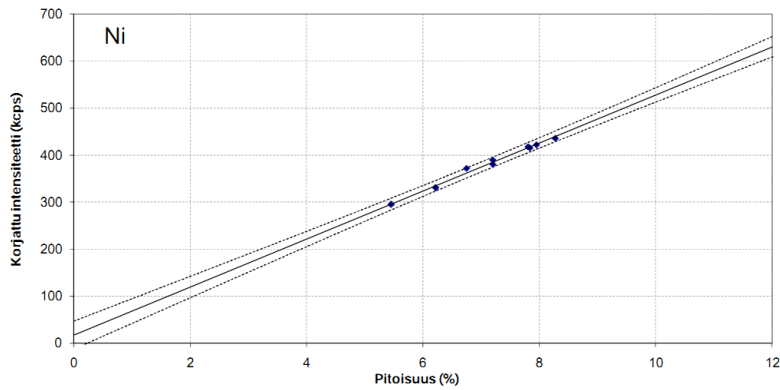
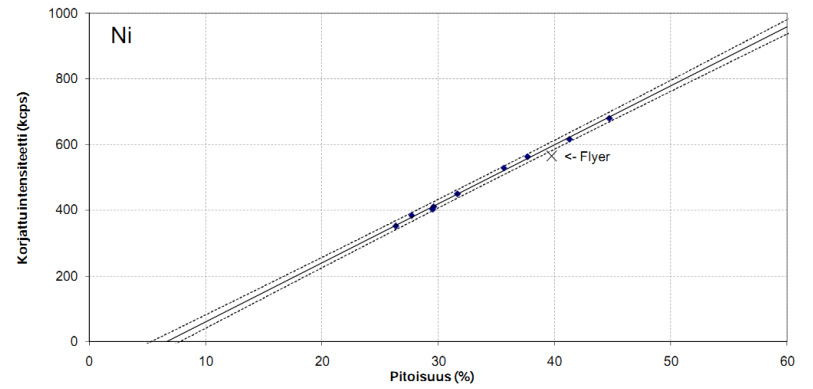
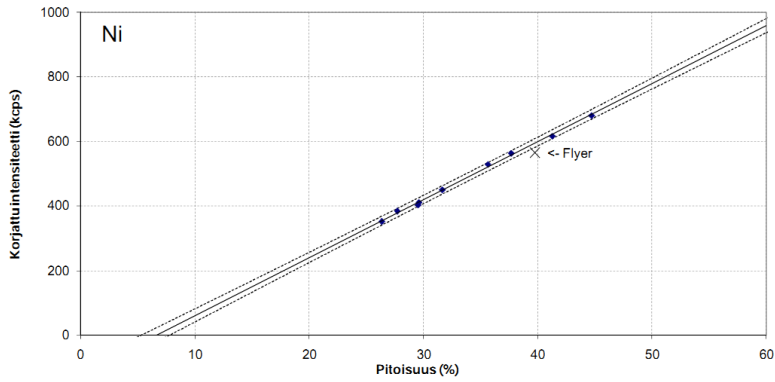
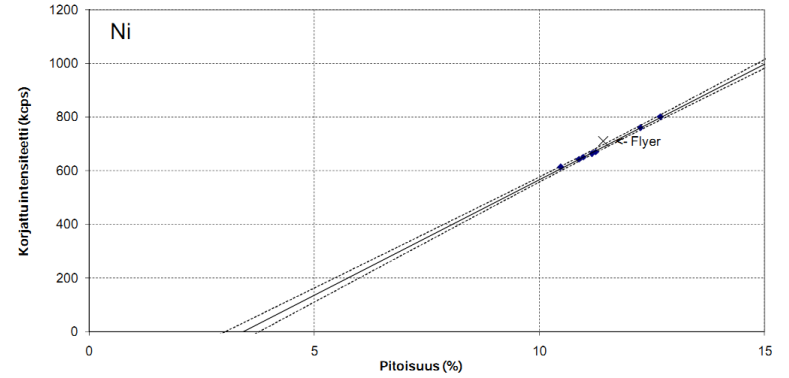
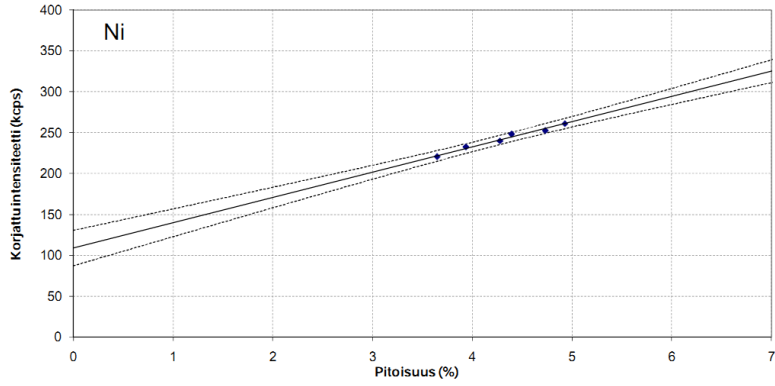


Alkuaine	Viiva	Kide	Kollimaattori (μm)	Detektori	Suodatin	Jännite (kV)	Virta (mA)
Rh	KA-C	LiF 200	150	Scint.		60	50
Na	KA	PX1	700	Flow		32	125
Mg	KA	PX1	300	Flow		32	125
Al	KA	PE 002-C	300	Flow		32	125
Si	KA	PE 002-C	300	Flow		32	125
P	KA	Ge 111-C	300	Flow		32	125
S	KA	Ge 111-C	300	Flow		32	125
Cl	KA	Ge 111-C	300	Flow		32	125
K	KA	LiF 200	300	Flow		32	125
Ca	KA	LiF 200	300	Flow		32	125
Cr	KA	LiF 200	300	Flow		57	70
Mn	KA	LiF 200	300	Duplex		57	70
Fe	KA	LiF 200	300	Duplex	Al (750 μm)	60	66
Co	KA	LiF 220	300	Duplex		60	66
Ni	KA	LiF 220	150	Duplex		60	66
Cu	KA	LiF 220	150	Duplex		60	66
Zn	KA	LiF 220	700	Scint.		60	66
As	KA	LiF220	150	Scint.		60	66
As	KB	LiF 200	300	Scint.		60	66
Se	KA	LiF 200	300	Scint.		60	66
Mo	KA	LiF 200	300	Scint.		60	66
Pb	LB2	LiF 220	150	Scint.		60	66

▪ Raaka-aineet jaotellaan ryhmiin

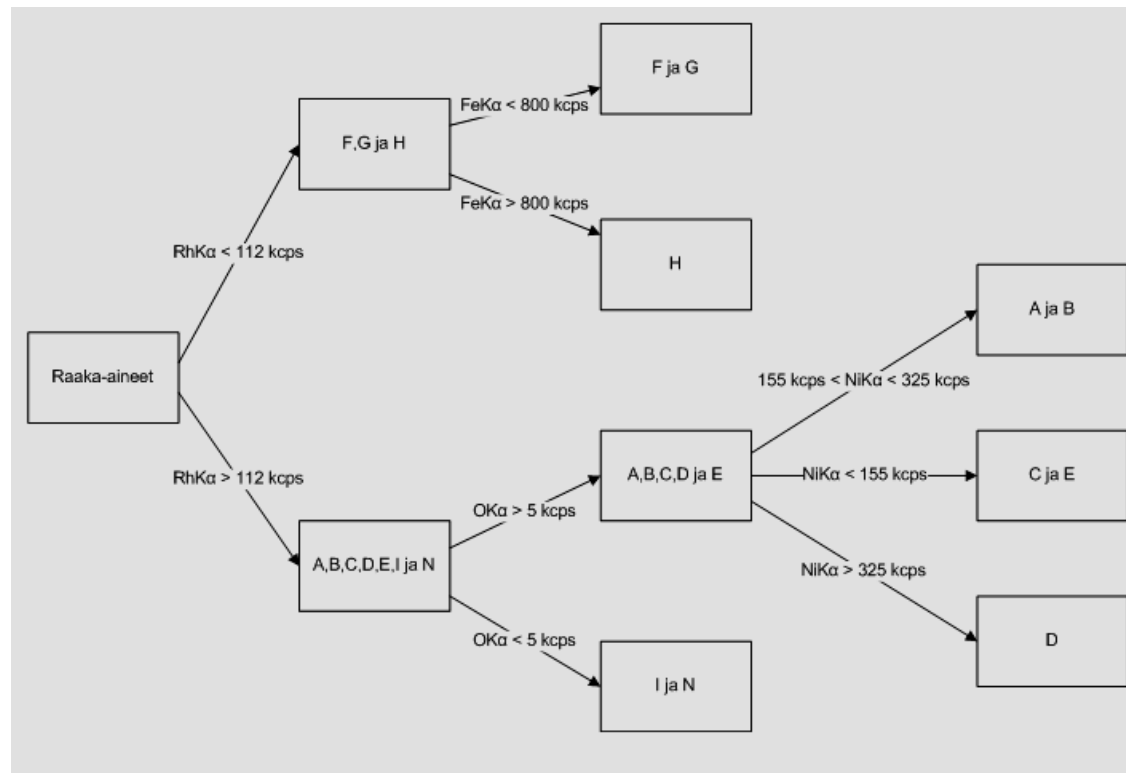
- Vaihteleva mineralogia, hiukkaskokojakauma ja toisaalta myös erittäin laajat pitoisuusalueet estävät kaikkien raaka-aineiden mittaamisen tarkasti yhdellä yhteisellä kalibroinnilla





Automatic program selection (APS)

- Mittaamalla putkelta siroava RhK α -C säteily sekä FeK α , OK α ja NiK α spektrometri tunnistaan raaka-aineen ja valitsee automaattisesti oikean kalibroinnin



XRF vs ICP

	Na		Mg		Al		Si		P		S		K	
	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP
25.6.2011	0,0039	0,0050	0,012	0,022	<0,008	0,009	0,04	0,08	<0,002	0,000	23,6	21,3	<0,003	0,003
25.6.2011	0,0026	0,0040	<0,006	0,001	<0,008	0,002	<0,02	0,01	<0,002	0,000	22,4	20,4	<0,003	<0,0006
20.6.2011	0,0075	0,0061	0,020	0,033	0,016	0,011	0,15	0,11	<0,002	<0,0001	23,0	20,3	0,003	0,005
20.6.2011	0,0036	0,0024	<0,006	0,001	0,015	0,002	<0,02	0,01	<0,002	0,000	22,3	21,1	<0,003	0,005
19.6.2011	0,0040	0,0051	0,018	0,028	0,014	0,011	0,07	0,09	<0,002	0,000	21,8	19,9	<0,003	0,004
19.6.2011	0,0109	0,0253	<0,006	0,001	<0,008	0,002	<0,02	0,01	<0,002	0,000	21,7	19,6	<0,003	0,001
17.6.2011	0,0045	0,0048	0,019	0,031	0,014	0,011	0,09	0,09	<0,002	0,001	22,2	20,0	<0,003	0,004
13.6.2011	0,0021	0,0034	<0,006	0,003	<0,008	0,003	<0,02	0,02	<0,002	0,000	20,0	18,5	<0,003	<0,0005

	Ca		Cr		Fe		Co		Ni		Cu		Zn	
	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP
25.6.2011	0,012	0,008	0,0019	0,0025	7,9	8,0	0,53	0,52	47,4	46,6	19,3	18,9	0,0034	0,0041
25.6.2011	0,050	0,025	<0,0007	0,0001	4,6	4,4	0,88	0,84	69,6	68,5	3,5	3,3	0,0042	0,0009
20.6.2011	0,069	0,011	0,0028	0,0038	10,4	10,4	0,69	0,68	45,7	44,7	18,4	18,1	0,0030	0,0049
20.6.2011	0,070	0,059	<0,0007	0,0004	4,1	4,0	0,89	0,85	70,1	69,2	3,3	3,2	0,0060	0,0032
19.6.2011	0,025	0,010	0,0026	0,0038	9,1	9,1	0,60	0,59	47,6	46,2	18,9	18,2	0,0031	0,0043
19.6.2011	0,010	0,002	<0,0007	0,0006	5,5	4,8	0,86	0,82	67,7	65,9	3,9	3,5	0,0046	0,0011
17.6.2011	0,016	0,010	0,0023	0,0033	9,8	9,8	0,70	0,68	46,7	45,0	18,9	18,9	0,0032	0,0060
13.6.2011	0,021	0,016	0,0017	0,0032	8,5	8,0	1,10	1,08	66,4	64,5	4,2	3,9	0,0064	0,0030

	Se		Mo		Pb		Mn		Saanto	
	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP
25.6.2011	0,0298	0,0291	<0,0005	0,0001	0,0330	0,0327	0,0021	0,0020	98,9	95,6
25.6.2011	0,0051	0,0055	<0,0005	0,0000	0,0057	0,0065	0,0004	0,0004	101,1	97,7
20.6.2011	0,0291	0,0278	<0,0005	0,0004	0,0343	0,0334	0,0017	0,0019	98,6	98,6
20.6.2011	0,0047	0,0052	<0,0005	0,0000	0,0059	0,0066	0,0007	0,0006	101,0	94,5
19.6.2011	0,0284	0,0277	<0,0005	0,0003	0,0309	0,0308	0,0023	0,0022	98,4	94,8
19.6.2011	0,0057	0,0056	<0,0005	0,0000	0,0082	0,0078	0,0014	0,0010	99,8	94,3
17.6.2011	0,0295	0,0294	<0,0005	0,0016	0,0313	0,0322	0,0024	0,0027	98,6	94,8
13.6.2011	0,0057	0,0061	<0,0005	0,0011	0,0078	0,0090	0,0035	0,0030	100,3	96,2

Toteamisrajat (mg/kg kiintoaineessa)
~95 %:n luottamustasolla

	WD-XRF ^a	ICP-OES ^b
P	0,5	4
Cl	0,8	80
K	1	6
Cr	0,4	0,4
Mn	1	0,07
Zn	0,8	0,3
As	3	3
Se	0,5	6
Mo	0,6	0,7
Pb	2	0,7

^a $T_b = 100$ s

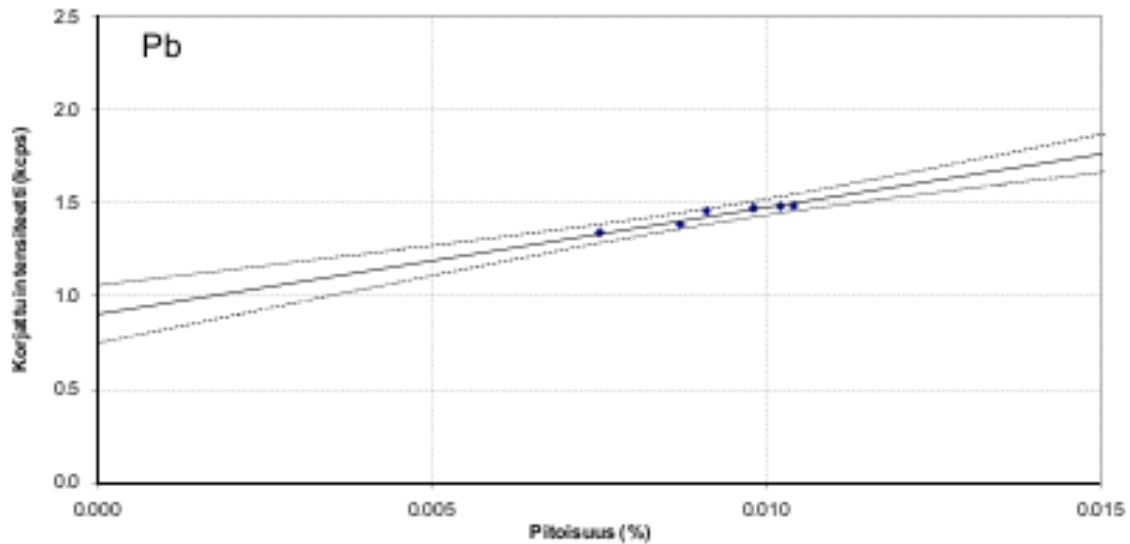
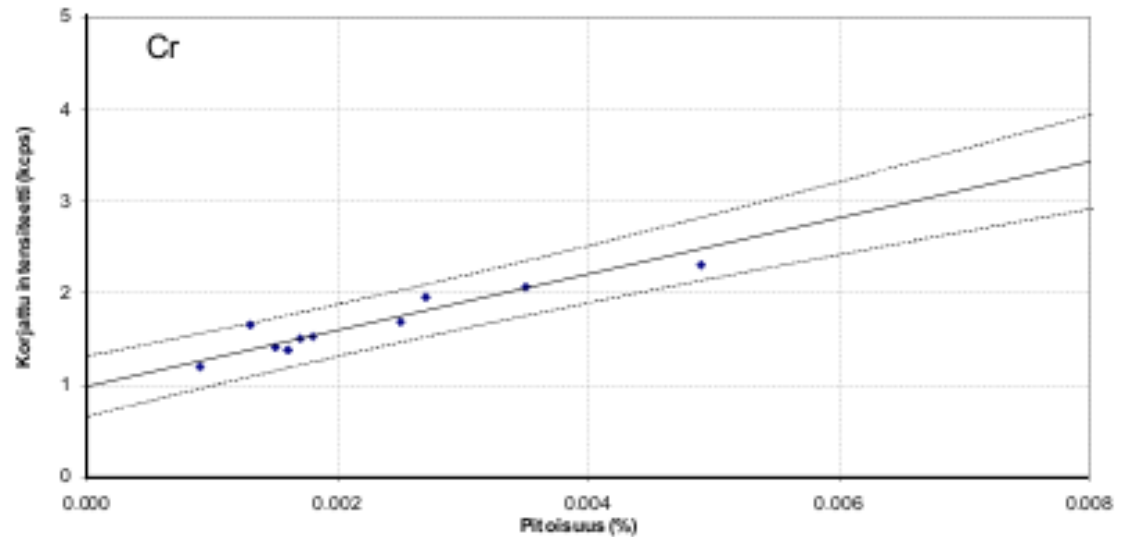
^b Laimennuskerroin = 0,04

$$LOD_{ICP} = \frac{2 \cdot \sigma_{tausta}(c)}{S\left(\frac{c}{\text{mg l}^{-1}}\right)}$$

$$LOD_{XRF} = \frac{2 \cdot \sqrt{2}}{S\left(\frac{\text{cps}}{\text{mg kg}^{-1}}\right)} \times \sqrt{\frac{I_b(\text{cps})}{T_b(\text{s})}}$$

XRF:n suorituskyky käytännössä

- Analyysin kokonaismittaus-epävarmuus on huomioitava



▪ XRF:n käytön edut ja haasteet

- + XRF on nopea ja helppokäyttöinen menetelmä kiinteiden raaka-ainenäytteiden näytteiden kokonais-koostumuksen analysoimiseen laajalla pitoisuusalueella
- + Automatisoitavissa
- + Mineralogialtaan eroavat näytteryhmät voidaan ryhmitellä / laajat kalibrointialueet voidaan jakaa osiin. Valinta APS-menetelmän taakse.
- + Hivenaineita voidaan kalibroida standardinlisäysmenetelmällä

- Tarvitaan paljon eri raaka-ainenäytteitä kattavien kalibrointien luomiseen ja toimivien matriisikorjaustermien laskemiseen
- Uudet raaka-aineet tai muutokset rikasteiden mineralogiassa voi edellyttää kokonaan uusia kalibrointeja
- XRF on pintaherkkämenetelmä -> fysikaaliset matriisivaikutukset häiritsevät erityisesti kevyiden alkuaineiden määrittämistä
- XRF:n menetelmien kehitys ja ylläpito vaatii asiantuntemusta