



Alhaisten rikki- ja kadmiumpitoisuuksien määrittäminen kaivosteollisuuden tarpeisiin ICP-MS-tekniikalla

Henna Luomajoki
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2023

TIIVISTELMÄ

Rikki on yksi tärkeistä alkuaineista kaivosteollisuuden ympäristövaikutuksia arvioitaessa. Rikkiyhdisteitä esiintyy kaivosteollisuuden eri prosesseissa, joten rikkiyhdisteiden päästöjä ympäristöön on seurattava. Louhittavissa malmeissa rikkiä esiintyy sulfidimuodossa, ja sulfidi hapettuu helposti ympäristölle haitalliseksi sulfaatiksi. Rikastusprosesseissa käytetään useita rikkiä sisältäviä kemikaaleja. Tutkielmassa näistä tarkemmin käsitellään vaahdotusprosesseissa käytettäviä, ympäristölle haitallisia ksantaatteja. Rikkiä päätyy kaivosalueilta myös ympäröiviin vesiin, minkä vuoksi rikkiä määritetään myös vesistöistä kaivosteollisuuden päästöjen seuraamiseksi.

Alhaisten rikkipitoisuuksien määrittämiseen soveltuu hyvin ICP-MS-tekniikka (induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria), jonka etuja ovat muun muassa kyky analysoida tarkasti alkuaineen eri isotooppeja sekä määrittää näytteen alkuainekoostumuksia. ICP-MS-tekniikan mittaustarkkuus on hyvä, mutta määrittämiseen liittyy häiriöitä, jotka jaetaan spektraalisiin ja ei-spektraalisiin häiriöihin. Spektraalisia häiriöitä ovat muun muassa isobaariset häiriöt, molekyyli-ionien häiriöt sekä kahdesti varautuneet ionit. Ei-spektraalisia häiriöitä aiheutuu esimerkiksi matriisihäiriöistä ja fysikaalisista häiriöistä.

Rikkiä on haastavaa määrittää tarkasti perinteisellä kvadrupoli-ICP-MS-tekniikalla lähinnä rikin määrittämiseen liittyvien spektraalisten häiriöiden takia. Muun muassa hapen eri yhdisteet ja isotoopit häiritsevät rikin määrittämistä. Tämän vuoksi on kehitelty ICP-MS-tekniikan sovelluksia rikin tarkkaan ja häiriöttömään määrittämiseen. Mittauksissa on hyödynnetty esimerkiksi tandem massaspektrometriaa (MS/MS), nestekromatografiaa (LC), laserablaatiota (LA) ja korkearesoluutioisia ICP-MS-laitteita. Sovellutuksia on hyödynnetty rikin määrittämiseen vesinäytteistä sekä muista ympäristönäytteistä. Myös ksantaattien määrittäminen vaatii sovelletun ICP-MS-tekniikan. Joitakin sovellutuksia on hyödynnetty rikin isotooppisuhteen määrittämiseen. Näytetyypin mukaan valitun oikean sovellutuksen avulla rikin määrittämiseen liittyvät häiriöt voidaan minimoida, jolloin saadaan tarkkoja mittaustuloksia.

LYHENNELUETTELO

Lyhenne	Selite
EA-IRMS	alkuaineanalyysaattori-isotooppisuhteen massaspektrometria (engl. elemental analyzer isotope ratio mass spectrometry)
EX ⁻	etyyliksantaatti (engl. ethyl xanthate)
(EX) ₂	dietyyliksantogeeni (engl. diethyl dixanthogen)
GC	kaasukromatografia (engl. gas chromatography)
HPLC	korkean erotuskyvyn nestekromatografia (engl. high performance liquid chromatography)
ICP	induktiivisesti kytketty plasma (engl. inductively coupled plasma)
ICP-MS	induktiivisesti kytketty plasma - massaspektrometria (engl. inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP-MS/MS	induktiivisesti kytketty plasma - tandem massaspektrometria (engl. inductively coupled plasma tandem mass spectrometry)
IFS	interferenssistandardimenetelmä (engl. The Interference Standard Method)
LA	laserablaatio (engl. laser ablation)
LC	nestekromatografia (engl. liquid chromatography)
MC	multikollektori (engl. multi collector)
SN	liuossumutus (engl. solution nebulizer)

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	5
2. RIKKIYHDISTEET KAIVOSTEOLLISUUDESSA	6
2.1. Sulfidimalmit	6
2.2. Rikastuskemikaalit.....	7
3. ICP-MS.....	9
3.1. Näytteensyöttö	9
3.2. Plasmayksikkö	10
3.3. Massaspektrometri	11
3.4. Häiriöt.....	11
3.5. ICP-MS/MS	14
4. ICP-MS-TEKNIIKAN SOVELLUKSIA RIKIN MÄÄRITYKSESSÄ	15
4.1. Ympäristövesinäytteet	15
4.2. Ksantaatit kaivosteollisuuden näytteissä.....	18
4.3. Rikin isotooppisuhteen määrittäminen	19
5. YHTEENVETO.....	23
6. KIRJALLISUUSVIITTEET	24

1. JOHDANTO

Kaivosteollisuuden eri vaiheissa esiintyvät rikkiyhdisteet voivat aiheuttaa merkittäviä ympäristöhaittoja. Kaivoksissa louhittaviin sulfidimalmeihin liittyen haasteena on minimoida niissä esiintyvän sulfidin hapettuminen sulfaatiksi, joka aiheuttaa maaperän ja vesistöjen happamoitumista.¹ Rikastusprosesseissa käytettävistä kemikaaleista ksantaatit puolestaan muodostavat hajotessaan terveydelle haitallista ja vesieliöille myrkyllistä hiilisulfidia.² Rikin määräytyminen on siis oleellista sekä kaivosteollisuuden päästöjen että ympäristövaikutusten seuraamiseksi. Sen vuoksi rikin määräytystä ei tehdä ainoastaan kaivosteollisuuden prosesseista, vaan myös ympäröivistä vesistöistä, joihin rikkiyhdisteitä päätyy kaivosalueiden rikastamo-, hule- ja jätevesien mukana.¹

ICP-MS-tekniikka on paljon käytetty tekniikka alkuainepitoisuuksien määrittämiseen. Sen etuina on muun muassa hyvä mittaustarkkuus, kyky määrittää alhaisiakin pitoisuuksia sekä analysoida useita eri isotooppeja. Tekniikalla voidaan myös määrittää alkuainepitoisuuksia erilaisista näytetyypeistä. Määrittämiseen liittyy kuitenkin erilaisia ei-spektraalisia ja spektraalisia häiriöitä, kuten isobaariset häiriöt, molekyyli-ionien aiheuttamat häiriöt ja kahdesti varautuneet ionit.³ Rikin analysoinnissa yhden kvadrupolin ICP-MS-tekniikka antaa usein sellaisenaan epätarkkoja tuloksia tai häiriöt vääristävät mittaustuloksia merkittävästi. Sen takia tarvitaan erilaisia ICP-MS-tekniikan sovellutuksia mittaustarkkuuden parantamiseksi ja häiriöiden minimoimiseksi.⁴

Tutkielmassa tehdään katsaus kaivosteollisuudessa käytettäviin rikkiyhdisteisiin sekä niiden määrittämiseen ICP-MS-tekniikalla. Lisäksi perehdytään ICP-MS-tekniikan toimintaperiaatteeseen ja tekniikkaan liittyviin spektraalisiin häiriöihin ja niiden minimoimiseen. Tässä tutkielmassa myös tarkastellaan erilaisia ICP-MS-tekniikan sovellutuksia, jotka on kehitetty alhaisten rikkipitoisuuksien määrittämiseen erilaisista näytteistä.

2. RIKKIYHDISTEET KAIVOSTEOLLISUUDESSA

Rikki on ympäristön kannalta tärkeä alkuaine, joka voi esiintyä erilaisissa yhdisteissä eri hapetusasteilla. Luonnossa rikin tärkeimmät esiintymismuodot ovat sulfidit (S^{2-}) ja sulfaatit (SO_4^{2-}). Lisäksi rikki voi esiintyä muun muassa puhtaana rikkinä (S), rikkivetynä (H_2S) ja metallisulfideina, joissa sulfidi-ioni on liittynyt metallin kanssa.¹ Rikillä on neljä stabiilia isotooppia 32, 33, 34 ja 36. Näiden suhteelliset osuudet luonnon rikistä ovat 94,99 (^{32}S), 0,75 (^{33}S), 4,25 (^{34}S) ja 0,01 (^{36}S).⁵

2.1. Sulfidimalmit

Kaivosteollisuuden tehtävä on louhia kallioperästä malmeja, joista otetaan talteen arvometalleja eri teollisuuden alojen tarpeisiin. Malmit ovat mineraaliesiintymiä, joissa arvometallia on niin suuri pitoisuus, että sen rikastaminen eli arvometallien talteen ottaminen on kannattavaa. Mineraalit taas ovat epäorgaanisia alkuaineita tai yhdisteitä, joilla on tietynlainen kemiallinen koostumus ja atomirakenne.⁶

Malmit voidaan jakaa sulfidipitoisiin malmeihin ja malmeihin, joissa ei ole sulfideja niiden ympäristölle haitallisuuden perusteella. Näistä sulfidipitoiset ovat haitallisempia, sillä ne hapettuvat helposti happamoittaen vesistöjä. Sulfidimalmeissa rikastettava arvometalli on sulfideina.¹ Tavallisimmat sulfidimalmit kallioperässä on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Tavallisimmat sulfidimalmit.¹

Sulfidimalmi	Kemiallinen kaava
Rikkikiisu	FeS_2
Markasiitti (alhaisissa lämpötiloissa)	FeS_2
Magneetikiisu	FeS
Kuparikiisu	$[(CuFe)S_2]$
Borniitti	Cu_5FeS_4
Pentlandiitti	$[(FeNi)_9S_8]$
Molybdeenihohde	MoS_2
Arsenikiisu	$FeAsS$
Lyijyhohde	PbS

Sulfidimalmien erilaisista ominaisuuksista johtuen niiden rapautumiskyky ja siten vaikutus vesistöihin poikkeavat toisistaan. Tärkeimmät sulfidimalmit ovat rikkikiisu ja magneettikiisu, ja näistä magneettikiisu rapautuu helpommin ja siten happamoittaa kaivosalueiden vesiä tehokkaammin. Rikkiyhdisteisiin liittyen kaivosteollisuuden suurimpia haasteita onkin sulfidimalmien hapettumisen kontrolloiminen. Muun muassa hapen, veden ja bakteerien vaikutuksesta sulfidit hapettuvat sulfaateiksi, jotka happamoittavat vahvasti maaperää ja vesistöjä.¹

2.2. Rikastuskemikaalit

Malmien louhimisen jälkeen ne rikastetaan kaksivaiheisessa prosessissa. Ensin arvomineraalit vapautetaan muusta mineraalista murskaamalla tai jauhamalla. Tämän jälkeen vapautetut mineraalit erotetaan hyödyntäen muun muassa mineraalien tiheyttä ja magneettisuutta tai käyttäen apuna erilaisia rikastuskemikaaleja.

Erytyisesti sulfidimineraalien tapauksessa tarvitaan toisinaan vaahdottamista, jotta niistä saadaan arvometallit talteen. Vaahdotuksessa hyödynnetään mineraalien hydrofiilisyyttä ja hydrofobisuutta eli sitä, liukeneeko mineraali veteen vai hylkiikö se vettä. Vaahdotusprosessissa hydrofobiset eli veteen liukenemattomat mineraalit kiinnittyvät ilmakupliin ja kelluvat, jolloin ne nousevat kuplien mukana vaahdon pinnalle, josta ne saadaan otettua talteen.

Vaahdotuksessa käytetään erilaisia vaahdotuskemikaaleja. Useimmiten mineraalit eivät ole sellaisenaan hydrofobisia, jolloin niiden muuttamiseksi vettä hylkiviksi tarvitaan erilaisia kokoojakemikaaleja. Esimerkiksi ksantaatit, merkaptaanit ja ditiofosfaatit ovat paljon käytettyjä rikkiä sisältäviä kokoojia. Näistä ksantaatit ovat yleisimmin käytettyjä, ja niillä onkin useita hyödyllisiä ominaisuuksia, kuten hydrofiilisyyttä.

Ksantaattien käyttöön liittyy kuitenkin ympäristöhaittoja, sillä ne hajoavat ympäristölle ja vesieliöille haitalliseksi hiilisulfidiksi CS_2 tai voivat muodostaa metallikomplekseja raskasmetallien kanssa.⁶ Ympäristövaikutusten vuoksi ksantaattien määrittäminen onkin tärkeää. Määrittämisessä kuitenkin usein haasteena on ksantaattien epästabiilisuus ja niiden hajoamis- ja hapetusreaktiot, jotka vaikeuttavat erittäin pienten ksantaattipitoisuuksien määrittämistä.²

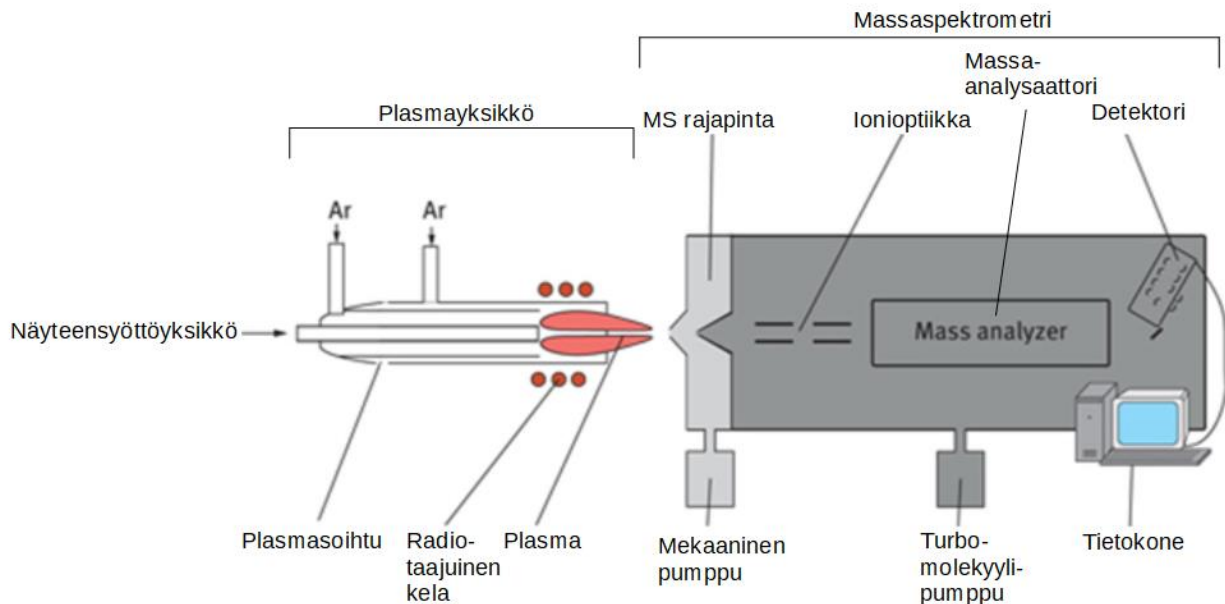
Kokoojakemikaalien toimintaan vaikutetaan erilaisilla säätelijöillä, kuten aktivaattoreilla, painajilla ja pH:n muuttajilla. Aktivaattoreita käytetään muuttamaan mineraali reaktiivisemmaksi kokoojareagenssin suhteen. Sulfidimineraaleille aktivaattorina käytetään usein kuparisulfaattia ja hapettuneille mineraaleille natriumsulfidia tai natriumvetysulfidia. Natriumsulfidin tapauksessa alhainen pH on äärimmäisen tärkeä, sillä emäksissä olosuhteissa sen reaktioissa syntyy vaarallista rikkivetyä H_2S .

Natriumsulfidi ja natriumvetysulfidi voivat toimia myös painajina riippuen pH:sta. Painajia käytetään muuttamaan mineraaleja hydrofiilisiksi, jolloin ne eivät osallistu vaahdotusprosessiin ja näin voidaan säädellä vaahdottamiseen osallistuvia mineraaleja. Yleisiä rikkipainajia ovat lisäksi sinkkisulfidi ja rikkidioksidi SO_2 .

Vaahdotukseen tarvitaan usein alhainen pH ja riippuen sulfidimineraalista tietyn pH-arvon yläpuolella vaahdotuskemikaalit alkavat toimia ei-toivottavasti painajina, jolloin halutut mineraalit eivät enää osallistu vaahdotusreaktioihin. Rikkiyhdisteitä, joita pH:n alentamiseen usein käytetään, ovat esimerkiksi rikkihappo H_2SO_4 ja rikkihapoke H_2SO_3 .⁶

3. ICP-MS

ICP-MS on analyysimenetelmä, jonka etuna on todella alhaisten alkuainepitoisuuksien määrittäminen. ICP-MS-tekniikan hyötyjä on kyky tunnistaa ja mitata lähes kaikki jaksollisen järjestelmän alkuaineet, analysoida tarkasti alkuaineen eri isotooppeja sekä määrittää alkuainekoostumuksia. ICP-MS-tekniikalla on hyvä mittaustarkkuus ja lisäksi häiriöt ovat minimaalisia.³ Kuvassa 1 on esitetty ICP-MS-laitteiston pääkomponentit.



Kuva 1. ICP-MS-laitteisto. (muokattu)⁷

ICP-osa koostuu näyteensyötöstä ja plasmayksiköstä. ICP-osan tehtävä on muuttaa näyte siihen muotoon, että se voidaan analysoida MS-osassa. ICP-osan ja MS-osan välissä on rajapinta, joka yhdistää nämä osat toisiinsa.^{3, 8}

3.1. Näyteensyöttö

Näyteensyöttöyksikön tehtävä on muuttaa nestemäinen näyte sellaiseen muotoon, että se on mahdollista ionisoida plasmassa⁹. Liuosmuotoista näytettä analysoidaessa näyteensyöttöyksikkö koostuu sumuttimesta ja sumutuskammioista. Nestemäinen näyte pumpataan ensin sumuttimeen peristalttisen pumpun avulla. Sumuttimessa näyte hajotetaan hienoksi aerosoliksi sumutuskaasun avulla. Peristalttinen pumppu syöttää näytettä sumuttimeen jatkuvalla syötöllä noin 1 ml/min.

Sumutuskaasuna käytetään yleensä argonkaasua. Sumuttimen toinen tehtävä on tasata näytepulsseja, joita aiheutuu esimerkiksi peristalttisen pumpun käytöstä.^{10, 11}

Sumuttimesta näyteaerosoli johdetaan sumutuskammioon. Sumutuskammioita on erilaisia, joista yleisimpiä ovat sykloninen sumutuskammio ja Scottin sumutuskammio. Sumutuskammiossa erotellaan aerosolista pienet näytepisarat suurista ja vain pienet pisarat päästetään plasmaan, sillä plasmapurkaus ei toimi suuriin näytepisaroihin halutusti. Suuret näytepisarat erottuvat muun muassa painovoiman vuoksi ja ne poistetaan sumutuskammioista tyhjennysputken kautta.^{10, 12}

3.2. Plasmayksikkö

Plasmayksikön tehtävä on ionisoida määritettävät alkuaineet. Plasmayksikkö koostuu plasmasoihdusta, radiotaajuisesta kelasta ja radiotaajuisesta virtalähteestä.

Plasmasoihdussa on kolme putkea: ulkoputki, keskiputki ja näyteinjektori. Putkissa kulkee plasma-, apu- ja sumutuskaasu, jotka ovat yleensä argonkaasua. Plasmakaasua käytetään plasman muodostamiseen. Apukaasu säätelee ja ylläpitää plasman asentoa. Sumutuskaasu kuljettaa näyteaerosolin näytteensyöttöjärjestelmästä näyteinjektoriin.⁸

Plasmasoihdun yläosassa olevaan radiotaajuusgeneraattoriin on kiinnitetty kuparikäämi, johon johdetaan radiotaajuus. Tämän vuoksi plasmasoihdun yläosaan syntyy voimakas sähkömagneettinen kenttä. Argonkaasuun kohdistetaan plasmasoihdussa teslapurkaus, jolloin muodostuu argonelektroneja ja -ioneja. Sähkömagneettinen kenttä kiihdyttää muodostuneita argonelektroneja, jolloin syntyy plasmapurkaus. Plasman muodostumista ylläpidetään radiotaajuuden avulla.^{8, 10, 13}

Plasmasoihdussa on useita eri lämpötilavyöhykkeitä, joiden läpi näyteaerosoli kulkee suurella nopeudella. Näyteaerosolille tapahtuu erilaisia fysikaalisia muutoksia kulkiessaan lämpötilavyöhykkeiden läpi ja törmäillessään argonelektronien kanssa. Ensin näyteaerosoli kuivuu ja höyrystyy. Tämä kaasumainen näytehiukkanen atomisoituu ja lopulta ionisoituu.

Näyteionit johdetaan plasmasta MS rajapintaan.⁸ Rajapinta voi muodostua esimerkiksi kahdesta tyhjiössä olevasta metallikartiosta, joiden läpi ionit kuljetetaan massaspektrometrin ionioptiikkaosaan.⁹

3.3. Massaspektrometri

Massaspektrometri koostuu ionioptiikasta, massa-analysointilinjasta ja detektorista. Alussa oleva ionioptiikkaosa koostuu yhdestä tai useammasta linssikomponentista, jotka ovat sähköstaattisesti ohjattuja. Ionioptiikan päätehtävä on rajapintakarttioiden avulla siirtää näyteionit plasmasta, jossa vallitsee ilmanpaine, ja ohjata ionit massa-analysointilinjalle, jossa on erittäin matala paine. Ionioptiikka myös estää massa-analysointilinjalle ja detektorin toimintaa häiritsevien hiukkasten, neutraalien partikkelien ja fotonien pääsyn eteenpäin.¹⁴

Massa-analysointilinjalle tehtävä on erotella ionit toisistaan niiden massa-varaussuhteen (m/z) perusteella. Massa-analysointilinjalle on erilaisia, joista yleisin on kvadrupoli-massa-analysointilinja. Se koostuu neljästä metallisauvasta, jotka ovat samanpituisia ja niillä on sama halkaisija. Yhteen sauvapariin kohdistetaan tasavirtakenttä ja toiseen radiotaajuuskenttä. Tällöin vain tietyn m/z -suhteen omaavat ionit pääsevät kulkemaan sauvojen läpi ja etenemään detektorille, ja muut ionit poistetaan kvadrupolista. Samalla kertaa voidaan määrittää useita eri ioneja muuttamalla sitä, minkä m/z -suhteen omaavat ionit läpäisevät kvadrupolin.^{15, 16}

Detektorin tehtävä on lopulta mitata tuotetun ionivirran suuruus. Detektoreita on erilaisia, joista yleisin on elektronimonistin. Elektronimonistimella ionien tullessa massa-analysointilinjasta, ne törmäävät detektorin ensimmäiseen dynodiin vapauttaen elektroneja. Nämä elektronit törmäävät toiseen dynodiin, jolloin vapautuu yhä lisää elektroneja ja aiheutuu suuri elektronivirta. Detektorin etuosassa on suuri negatiivinen potentiaali, joka vetää puoleensa positiivisia ioneja. Kasvava positiivinen potentiaali kiihdyttää negatiivisia elektroneja. Lopulta elektronit saapuvat kollektorille, joka mittaa elektronien sähköisen signaalin tasavirtana ja muuntaa sen konsentraatioksi laskennallisesti kalibrointistandardien avulla.^{3, 10}

3.4. Häiriöt

ICP-MS-tekniikan häiriöt jaetaan spektraalisiin ja ei-spektraalisiin, joista spektraaliset häiriöt ovat yleisempiä. Spektraalisiin häiriöihin kuuluvat esimerkiksi isobaariset häiriöt, moniatomisten molekyyli-ionien häiriöt sekä kahdesti varautuneet ionit.

Isobaarinen häiriö syntyy, kun kaksi eri alkuaineen isotooppia menee päällekkäin spektrissä eli niillä on sama m/z -arvo. Esimerkiksi sinkin ja nikkelin isotoopit ^{64}Zn ja ^{64}Ni aiheuttavat isobaarisen häiriön.

Isobaarisiin häiriöihin voidaan vaikuttaa valitsemalla määritettävälle alkuaineelle jokin toinen isotooppi.³

Kahdesti varautuneita ioneja muodostavat erityisesti alkuaineet, joilla on alhainen ionisaatiopotentiaali. Näiden ionien m/z-arvo näkyy virheellisesti spektrissä puolena saman alkuaineen yksinkertaisesti varautuneen ionin m/z-arvosta.³ Rikin isotoopin 32 määrittämisessä häiritseviä kahdesti varautuneita ioneja ovat muun muassa $^{64}\text{Ni}^{2+}$ ja $^{64}\text{Zn}^{2+}$. Kahdesti varautuneiden ionien aiheuttamat häiriöt voidaan poistaa ioninvaihtoprosessilla.¹⁷

Häiriöitä spektriin aiheuttaa myös molekyyli-ioneista. Näitä häiritseviä molekyyli-ioneja ovat esimerkiksi hapen, kloorin ja rikin eri molekyyli-ionit. Esimerkiksi rikin isotooppi ^{32}S voi reagoidessaan hapen kanssa muodostaa molekyyli-ionin $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, joka häiritsee sinkin isotooppia ^{64}Zn . Näitä häiriöitä voidaan kompensoida esimerkiksi säätämällä olosuhteita siten, että häiritsevien molekyyli-ionien syntymiseen tarvittavia lähtöaineita vähennetään.^{3, 10} Taulukossa 2 on esitetty rikin määrittämiseen liittyviä spektraalisia häiriöitä.

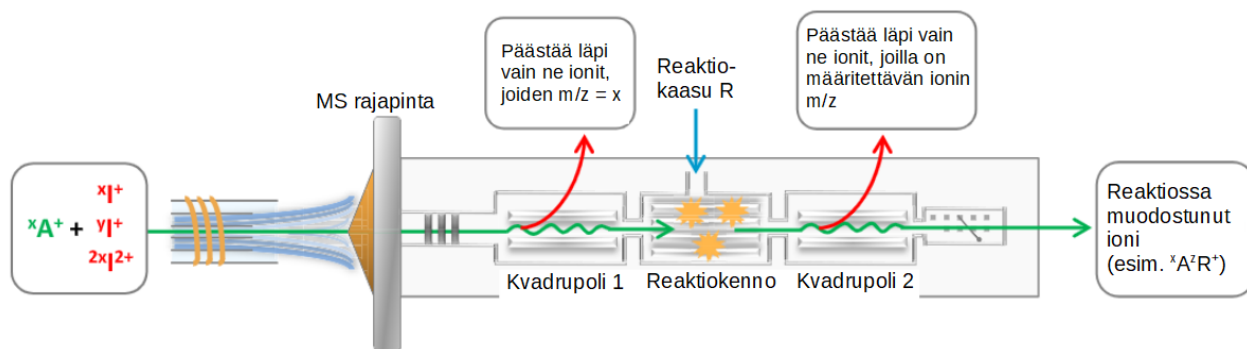
Taulukko 2. Rikin ICP-MS-määrityksessä esiintyviä spektraalisia häiriöitä.

Määritettävä isotooppi tai ioni	Häiriö spektrissä	Lähde
^{32}S	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	3
^{32}S	$^{16}\text{O}_2^+$	4
^{32}S	$^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$	18
$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	$^{48}\text{Ca}^+$	4
$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	$^{48}\text{Ti}^+$	4
$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{++}$	19
$^{32}\text{S}^{18}\text{O}^+$	$^{50}\text{Cr}^+$	12
^{33}S	$^{32}\text{S}^1\text{H}^+$	20
^{34}S	$^{17}\text{O}^{2+}$	18
^{34}S	$^{33}\text{S}^1\text{H}^+$	18
^{34}S	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	12
$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$	$^{50}\text{Ti}^+$	12
^{36}S	$^{36}\text{Ar}^+$	3

Ei-spektraalisia häiriöitä ovat matriisihäiriöt ja fysikaaliset häiriöt. Matriisin komponenttien suurten pitoisuuksien vuoksi näytteen signaali voi heikentyä. Näitä häiriöitä voidaan vähentää laimentamalla matriisikomponenttien pitoisuutta. Fyysisiä häiriöitä aiheuttaa muun muassa kiinteän aineen suuret pitoisuudet, liuoksen viskositeetti, pintajännitys ja haihtuvuus. Häiriötä voi tapahtua myös ionien pienen atomimassan vuoksi. Suurempi massaiset ainesosat syrjäyttävät pienempiä, jolloin pienimassaiset läpäisevät ionioptiikan heikosti ja tällöin signaali vaimenee. Matriisihäiriöitä ja fysikaalisia häiriöitä voidaan minimoida esimerkiksi laimentamalla, sisäisellä standardoinnilla ja kalibroinnilla.^{3, 10}

3.5. ICP-MS/MS

Spektraalisten häiriöiden vähentämiseksi voidaan käyttää alkuainemäärityksessä ICP-MS/MS-tekniikkaa, jossa näytteen sisältämät ionit erotellaan kahdesti. ICP-MS/MS-laitteiston toimintaperiaate on muuten samanlainen kuin ICP-MS-laitteiston, mutta yhden sijaan laitteistossa on kaksi kvadrupolia tai muuta massa-analysointia, joiden välissä on reaktiokenno. Reaktiokenno paineistetaan reaktiokaasulla.²¹ Kuvassa 2 on esitetty kaaviokuva ICP-MS/MS-yksiköstä.



Kuva 2. ICP-MS/MS-yksikkö. A kuvaa määritettävää ionia ja I häiritseviä ioneja. (muokattu)²¹

ICP-MS/MS-tekniikassa molemmat kvadrupolit toimivat massasuodattimina ja päästävät läpi vain tietyn m/z -arvon omaavat ionit. Ensimmäinen kvadrupoli voi toimia myös kaistanpäästäjänä, jolloin se läpäisee ioneja melko laajalta massa-alueelta. Tällöin ei kuitenkaan saavuteta MS/MS-tekniikan hyötyjä.

Reaktiokennon paineistamiseen voidaan käyttää joko reaktiivista kaasua (esimerkiksi vetykaasu H_2) tai ei-reaktiivista kaasua (esimerkiksi heliumkaasu He). Ei-reaktiivista kaasua käytettäessä näytteen ionit törmäilevät kaasun kanssa, jolloin voidaan minimoida vain moniatomisia häiriöitä.

Reaktiivisella kaasulla voidaan vaikuttaa moniatomisten häiriöiden lisäksi isobaarisiin häiriöihin. Reaktiivista kaasua käytettäessä näytteen ionit reagoivat kaasun kanssa muuttaen joko häiritsevät ionit tai määritettävät ionit toisiksi, jolloin niiden m/z -suhde muuttuu. Kun käytetään kaasua, joka reagoi näyteionien kanssa, toinen kvadrupoli säädetään läpäisemään vain tässä reaktiossa muodostunut tuote. Reaktiivista kaasua käytettäessä on riski ei-haluttujen ja uusien häiritsevien ionien muodostumiselle, jolloin niiden m/z -suhde voi olla sama määritettävän ionin kanssa, joka taas aiheuttaa spektrien päällekkäisyyksiä.^{21, 22}

4. ICP-MS-TEKNIIKAN SOVELLUKSIA RIKIN MÄÄRITYKSESSÄ

Rikkiä sisältävien ympäristönäytteiden analysointi yhden kvadrupolin ICP-MS-tekniikalla on haastavaa rikin määrittämiseen liittyvien merkittävien isobaaristen häiriöiden ja rikin massa-alueella esiintyvien tuntemattomien molekyyli-ionien takia⁴. Tämän vuoksi ICP-MS-tekniikan erilaisia sovelluksia rikin määrittämiseen on kehitelty viime vuosina lisääntyvässä määrin.

ICP-MS-mittauksissa on hyödynnetty siihen kytkettynä esimerkiksi kaasukromatografiaa GC, nestekromatografiaa LC, korkean erotuskyvyn nestekromatografiaa HPLC ja laserablaatiota LA. Sopivin sovellus rikin määrittämiseen riippuu näytetyypistä ja -matriisista. Häiriöiden kannalta kytketyt tekniikat eivät ole niin suuressa roolissa verrattuna ICP-MS/MS-tekniikkaan, joka on kehitelty nimenomaan poistamaan spektraalisia häiriöitä. Joitain korkearesoluutioisia ICP-MS-laitteita, kuten MC-ICP-MS-laitteistoa, on hyödynnetty rikin isotooppisuhteiden määrittämisessä.⁵

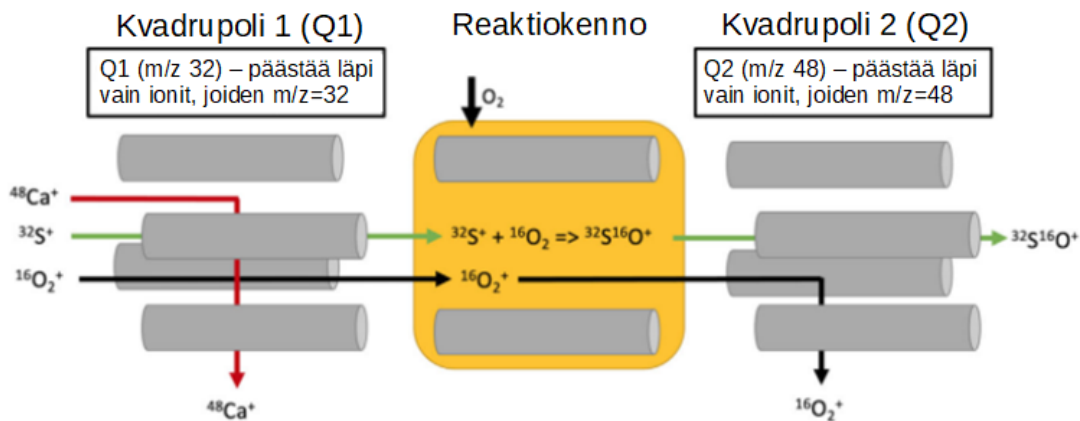
4.1. Ympäristövesinäytteet

Rikkiä määritetään kaivosteollisuuden eri prosesseista ja malmeista, mutta myös muun muassa vesistöistä. Rikkiä kulkeutuu kaivosalueilta ja kaivosteollisuuden prosesseista ympäröiviin vesiin, jolloin kaivosteollisuuden päästöjen seuraamiseksi ollaan kiinnostuneita myös vesistöjen rikkipitoisuuksista.¹

Lazarick ym.¹⁹ sovelsivat optimoimaansa menetelmää rikin määrittämiseen järvivesinäytteistä. Menetelmä optimoitiin rikin määrittämiseen makean veden orgaanisesta aineksesta (DOM) käyttäen ICP-MS/MS-tekniikkaa. Rikkipitoinen orgaaninen aines muuttaa ympäristössä muun muassa raskasmetallien reaktiivisuutta muodostaen myrkyllisiä raskasmetallikomplekseja, minkä vuoksi rikkiä määritetään näistä yhdisteistä.

Standardi-DOM-näytteet valmistettiin kiinteäfaasiuutolla erotetuista näytteistä kolmella tavalla. Ensimmäisessä uute laimennettiin typpihappoon ilman kuivatusta. Toisessa uute liuotettiin typpihappoon sen jälkeen, kun se oli kuivatettu yön yli HEPA-suodatetussa ilmassa.¹⁹ HEPA-suodatuksella tarkoitetaan korkeatehoista hiukkasilmasuodatusta (engl. High Efficiency Particulate Air)²³. Kolmas menetelmä oli vastaava kuin toinen, mutta kuivatus tehtiin muutaman minuutin ajan N₂-virtauksessa. Järvivesinäytteistä orgaaninen aines eristettiin ennen rikin määrittämistä kiinteäfaasiuutolla, jotta varmistuttiin kaiken määritettävän rikin olevan orgaanisesta aineksesta. Tämän todettiin kuitenkin aiheuttavan pieniä rikkihäviöitä.

ICP-MS/MS-mittauksessa reaktiokaasuna käytettiin happea, jolloin rikki reagoi $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$:ksi ja se määritettiin kyseisenä ionina m/z-suhteella 48. Tällöin ensimmäinen kvadrupoli säädettiin niin, että se päästi läpi vain sen m/z-suhteen omaavat ionit, joiden haluttiin reagoivan reaktiokennolla reaktiokaasun kanssa. Tällöin saatiin myös poistettua ensimmäisellä kvadrupolilla m/z-suhteella 48 esiintyvät ionit, jolloin ne eivät häirinneet $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$:n määrittystä myöhemmin. Toinen kvadrupoli taas säädettiin päästämään läpi vain m/z-suhteen 48 omaavat ionit, jolloin detektorille päätyi ainoastaan $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ -ionit.¹⁹ Määrittystä on havainnollistettu kuvassa 3.



Kuva 3. Rikin määrittäminen $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$:na ICP-MS/MS-tekniikalla. (muokattu)¹⁹

Ongelmana hapen käyttämisessä reaktiokaasuna on argonin $^{40}\text{Ar}^+$ reagoiminen $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{++}$ -ioneiksi esiintyen m/z-suhteella 48 ja näin häiriten $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$:n mittausta. Ratkaisuna tähän on esitetty vetykaasun H_2 käyttämistä reaktiokaasuna hapen ohella, jolloin argonionit reagoisivat hapen sijaan vedyn kanssa.

Rikin havaitsemisrajaksi määritettiin 0,2 ng/g. Vaikka HEPA-kuivaus vei kauemmin aikaa kuin N_2 -kuivaus, rikki saatiin sillä paremmin talteen ja hiilen suhteen normalisoidut rikki-pitoisuudet olivat yhdenmukaisempia. Järvivesinäytteiden osalta rikki-pitoisuuksien todettiin olevan yhteneväisiä aiemmin mitattujen pitoisuuksien kanssa. Lisäksi rikki-pitoisuus järvivesinäytteissä ei eronnut suuresti mitattaessa se uudestaan 53 päivän kuluttua. Tulokset olivat myös linjassa Fourier-muunnos-ionisyklotroniresonanssi-massaspektrometrialla (engl. Fourier transform-ion cyclotron resonance-mass spectroscopy) saatuihin tuloksiin.¹⁹

Leyden ym.²⁴ taas hyödynsivät ICP-MS/MS-tekniikkaa rikin määrittämiseen vesinäytteistä SO^+ -ioneina, jotka muodostuivat rikin reagoiessa happikaasun kanssa. Menetelmää verrattiin MC-ICP-

MS/MS-tekniikkaan, jonka todettiin tuottavan tarkempia mittaustuloksia. Yleisesti todettiin tässä optimoidun ICP-MS/MS-menetelmän epävarmuuden olevan 1,1–1,5 prosenttiyksikköä.

Analysoitavat luonnonvesinäytteet jaettiin kahteen ryhmään niiden suolapitoisuuden perusteella. Rikkipitoisuuksia määritettiin näytteistä välillä 100–1100 ng/ml, mutta todettiin että yli 1000 ng/ml-suuruusilla pitoisuuksilla erityisesti rikin isotoopin ^{34}S mittaaminen oli haastavaa ja epätarkkaa. Laimennetuilla korkeasuolapitoisilla vesinäytteillä taas rikkikonsentraation ollessa noin 2000 ng/ml mittauksen tarkkuus oli hyvä.

Havaittiin, että näytteen rikkipitoisuuden ollessa alle 1000 ng/ml, nollakokeen hajonta rajoitti tarkkojen isotooppisuhteiden määrittämistä ICP-MS/MS-tekniikalla. Tämä viittaisi siihen, että ICP-MS/MS-tekniikka soveltuisi parhaiten rikin isotooppisuhteiden määrittämiseen näytteistä, joiden rikkipitoisuus on ainakin 2000 ng/ml tai alhaisempia pitoisuuksia sisältäviä näytteitä tulisi esikäsitellä ennen mittausta.²⁴

Pérez-Arvizu ym.⁴ tutkivat rikin määrittämistä myös SO^+ -ioneina, mutta käyttäen ICP-MS-tekniikan eri menetelmiä. Tutkimuksessa verrattiin kolmea eri IFS-menetelmää. Ensimmäisessä menetelmässä käytettiin paineistamatonta reaktiokennoa. Toisessa menetelmässä reaktiokenno paineistettiin hapella O_2 , jolloin saatiin tuotettua tehokkaasti SO^+ -ioneja. Viimeisenä optimoitiin IFS- O_2 -menetelmä, jossa reaktiokaasuna käytettiin yhä happea, mutta lisäksi $^{36}\text{Ar}^+$ -ioneja käytettiin sisäisenä standardina eli muodostuneet SO^+ -ionit normalisoitiin vastaamaan $^{36}\text{Ar}^+$ -ionien vastetta.

Havaittiin, että rikin määrittämisen herkkyys ja havaitsemisraja paranivat huomattavasti sekä taustasignaalin merkitys aleni, kun reaktiokaasuna käytettiin happea ja näin ollen suurempi osa rikistä esiintyi SO^+ :na. Lisäksi havaittiin, että rikin normalisointi vastaamaan $^{36}\text{Ar}^+$ -ioneja vähensi entisestään taustasignaalin vaihtelua ja paransi tarkkuutta. IFS- O_2 -menetelmällä rikin havaitsemisrajaksi saatiin m/z-suhteesta riippuen 6,4–11,1 ng/g.

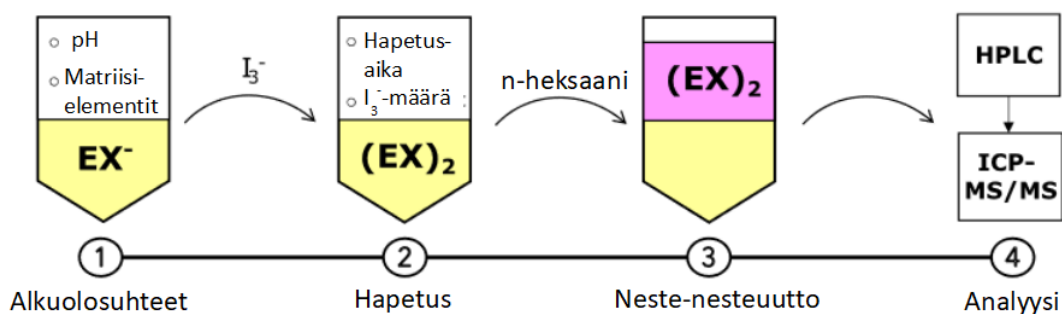
Ympäristönäytteissä kalsium on yksi yleisimmistä esiintyvistä alkuaineista. Riippumatta siitä paineistettiin reaktiokenno hapella vai ei, kalsiumin havaittiin häiritsevän rikin määrittämistä etenkin suurina pitoisuuksina. Erityisesti kalsiumin isotooppi ^{48}Ca häiritsee rikin määrittämistä m/z-suhteella 48 niin merkittävästi, ettei rikin määrittäminen luotettavasti ollut mahdollista kyseisellä m/z-suhteella.

Rikin määrittäminen m/z-suhteilla 49 ja 50 oli kuitenkin mahdollista melko luotettavasti, vaikka näytteessä olikin kalsiumia pieninä pitoisuuksina.

Optimoitua IFS-O₂-menetelmää testattiin erilaisiin ympäristönäytteisiin, kuten vesinäytteeseen, vulkaaniseen tuhkaan ja suspendoituneisiin hiukkasnäytteisiin. Tällöin havaittiin pieni systemaattinen virhe jokaisessa mittauksessa, jolla ei kuitenkaan lopputuloksen kannalta ollut suurta merkitystä. IFS-O₂-menetelmän ja ³⁶Ar⁺-ionien käyttäminen sisäisenä standardina todettiin olevan hyvä vaihtoehto ICP-MS-tekniikkaa käytettäessä, kun määritetään rikkiä ympäristönäytteistä. Menetelmää arvioitiin määrittämällä SO⁺-ionit suoraan GC-ICP-MS- ja HPLC-ICP-MS-tekniikoilla, joiden todettiin antavan tarkempia tuloksia kuin IFS-O₂.⁴

4.2. Ksantaatit kaivosteollisuuden näytteissä

Suvela ym.² tutkivat ksantaattien hapettumisreaktioita ja niiden määrittämistä HPLC-ICP-MS/MS-tekniikalla. Ksantaatin määrittäminen oli nelivaiheinen: esikäsitteleminen, hapettaminen, neste-nesteutto ja analyysi.² Määrittämisen vaiheet on havainnollistettu kuvassa 4.



Kuva 4. Dietyyliksantogeenin määrittämisen vaiheet. (muokattu)²

Etyyliksantaatinäyte EX⁻ valmistettiin kaliumetyyliksantaatista, ja EX⁻-näyte hapetettiin trijodidilla I₃⁻ dietyyliksantogeeniksi (EX)₂. Muodostunut tuote uutettiin n-heksaaniin ja määritettiin HPLC-ICP-MS/MS:llä. ICP-MS/MS-mittauksissa käytettiin reaktiokaasuna happikaasua O₂, jolloin saatiin poistettua rikin isotoopin ³²S spektraaliset häiriöt tämän reagoidessa ³²S¹⁶O⁺:ksi.² ICP-MS/MS-mittaus toteutettiin siis samalla tavalla kuin Lazarickin ym.¹⁹ tutkimuksessa ja määrittämistä havainnollistettiin aiemmin kuvassa 3.

Toteamisrajaksi kaliumetyyliksantaatille mittauksessa saatiin 0,29 mg/l.² Suvelan ym. toisessa vastaavaa optimoitua menetelmää käyttävässä ksantaattien määrittämisessä kaliumetyyliksantaatin havaitsemisrajaksi saatiin 0,088 mg/l.²⁵ Vertailumenetelmänä HPLC-ICP-MS/MS:lle käytettiin UV-Vis-spektrofotometriaa, jolloin kaliumetyyliksantaatti mitattiin suoraan näyteliuoksesta.²

Tutkimuksessa selvitettiin, miten pH, trijodidin määrä ja hapetusaike vaikuttivat esikäsitteilyyn. Lisäksi tarkasteltiin matriisivaikutuksia ja arvioitiin Ca²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺ ja SO₄²⁻-ionien vaikutuksia määrittämiseen. Ionit voivat spektrihäiriöiden aiheuttamisen lisäksi vaikuttaa ksantaatin hajoamiseen hiilisulfidiksi joko nopeuttaen tai hidastaen sitä.

Tutkittavista ioneista vain Zn²⁺-ionien todettiin häiritsevän etyyliksantaatin määrittämistä. pH:lla ei todettu olevan suurta merkitystä hapettumistuotteen havaitsemiseen. Alhaisessa pH:ssa ksantaattien hajoaminen on kuitenkin nopeaa, joten happamat olosuhteet eivät ole suotuisimmat ksantaattien määrittämiselle.

Menetelmää testattiin rikastusprosessista saatuun jätevesinäytteeseen, johon lisättiin kaliumetyyliksantaattia. Toisin kuin synteettisessä laboratorionäytteessä, sinkin Zn²⁺ häiritsevää matriisivaikutusta ei havaittu jätevesinäytteellä. Jätevesinäyte analysoitiin myös UV-Vis-spektrofotometrillä, ja tulos ei poikennut merkittävästi HPLC-ICP-MS/MS:llä saadusta.²

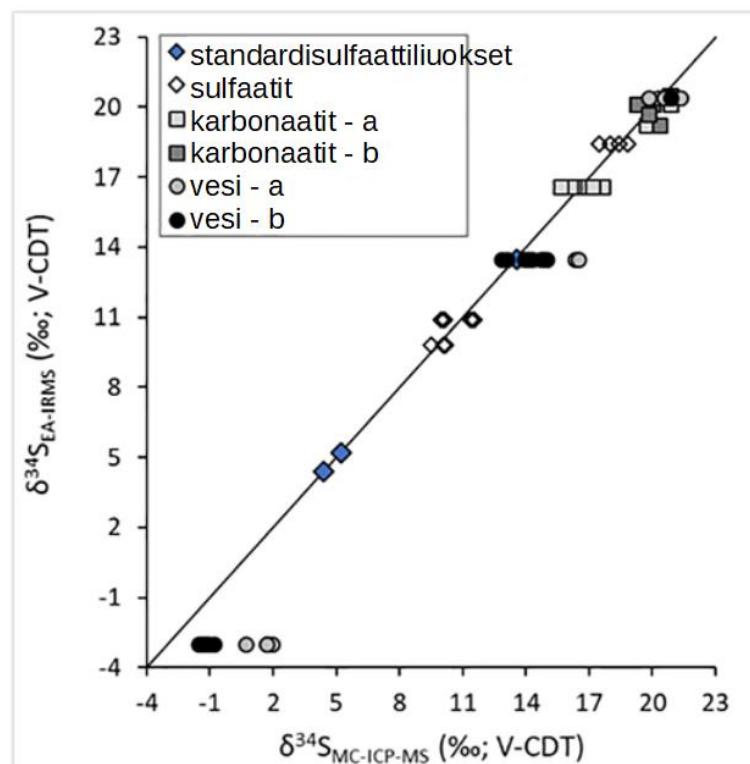
Ksantaattipitoisuutta kaivosteollisuuden prosesseissa on määritetty myös titrimetrisesti. Luukkainen ym.²⁰ määrittivät tutkimuksessaan titrimetrisellä menetelmällä rikastusprosessista peräisin olevan veden ksantaattipitoisuudeksi 3–11 mg/l. Verrattuna tätä havaitsemisrajaa Suvelan ym.^{2, 25} tutkimuksissa saatuihin havaitsemisrajoihin, voidaan todeta, että ICP-MS-tekniikka soveltuu nimenomaan pienten rikkipitoisuuksien määrittämiseen, kun taas suurien pitoisuuksien määrittämiseen toisilla menetelmillä.

4.3. Rikin isotooppisuhteen määrittäminen

Schurr ym.²⁶ optimoivat menetelmän rikin ja sen isotooppisuhteen $\delta^{34}\text{S}$ (³⁴S/³²S) määrittämiseksi vesinäytteistä ja muista ympäristönäytteistä. Isotooppisuhteen määrittäminen näytteistä, jotka sisälsivät enintään 1000 ng rikkiä, suoritettiin MC-ICP-MS-tekniikalla. Tuloksia verrattiin EA-IRMS-tekniikalla saatuihin tuloksiin. Lisäksi tutkittiin anioninvaihtokromatografian merkitystä määrittämiseen.

Tutkittavat näytteet olivat vesinäytteitä, kalsiumsulfaattinäytteitä ja karbonaattinäytteitä, joissa rikki oli sulfaattimuodossa. Lisäksi määritettiin isotooppisuhteet kolmesta sulfaattistandardiliuoksesta. Ennen mittausta näytteet puhdistettiin anioninvaihtokromatografialla, ja etenkin sulfaattinäytteiden kohdalla havaittiin, että sulfaattiliuoksen tulee olla rikin suhteen puhdas tarkkojen tulosten saavuttamiseksi.

MC-ICP-MS:llä ja EA-IRMS:llä saatuja $\delta^{34}\text{S}$ -suhteita on vertailtu kuvassa 5. Merkillä a kuvataan anioninvaihtokromatografiaa, jossa näyte on eluoitu kolme kertaa 4 millilitralla typpihappoa ja b:llä eluointia yhden kerran 12 millilitralla typpihappoa.²⁶



Kuva 5. MC-ICP-MS:llä ja EA-IRMS:llä saatujen $\delta^{34}\text{S}$ -suhteiden vertaileminen. (muokattu)²⁶

Vesinäytteillä, ja erityisesti merivesinäytteellä, MC-ICP-MS:llä saadut $\delta^{34}\text{S}$ -arvo olivat linjassa EA-IRMS:llä saatujen tulosten kanssa. Karbonaattiin liittyvän rikin näytteissä tulokset poikkesivat hieman EA-IRMS:llä saaduista. Kalsiumsulfaattinäytteillä poikkeama eri menetelmien välillä saaduista tuloksista oli hyvin pieni. Eroihin tuloksissa vaikutti muun muassa se, miten hyvin rikki saatiin talteen

anioninvaihtokromatografialla ennen MC-ICP-MS-mittausta. Yleisesti todettiin, että MC-ICP-MS-tekniikalla voidaan määrittää pienempiä rikkipitoisuuksia kuin EA-IRMS:llä.

Näytetyyppien erilaiset kemialliset koostumukset vaikuttivat rikin eluoitumiseen anioninvaihtokromatografiassa. Vesinäytteillä todettiin lyhyen eluointiajan sekä näytteen suuren sulfaattipitoisuuden aiheuttavan suurempia $\delta^{34}\text{S}$ -arvoja EA-IRMS:llä saatuihin arvoihin verrattuna, kun taas kalsiumsulfaatinäytteillä pitkä eluointiaika aiheutti poikkeaman vertailuarvosta. Vesinäytteissä lisäksi vaikutti orgaanisista aineista peräisin olevat anionit, jotka syrjäyttivät eluoinnissa rikkiä.

MC-ICP-MS-tekniikassa haasteena on muun muassa rikin epätäydellinen eluoituminen, mikä aiheuttaa isotooppien fraktioitumisen. Lisäksi todella alhaisten rikkipitoisuuksien mittauksissa näytteiden kontaminaatio vaikuttaa tuloksiin erittäin merkittävästi.²⁶

Bao ym.²⁷ taas määrittivät rikin isotooppikoostumusta $\delta^{34}\text{S}$ sulfidimineraaleissa LA-MC-ICP-MS-tekniikalla käyttäen vertailunäytteinä valmistettuja sulfidijauhetabletteja. Menetelmän tuloksia verrattiin SN-MC-ICP-MS-tekniikalla saatuihin tuloksiin.

Rikin määrittämisessä sulfidimineraaleista haasteena on löytää vertailunäytteet, joiden näytematriisi vastaa analysoitavien näytteiden näytematriisia. Sulfidimineraalinäytteiden isotooppikoostumus on homogeeninen ja rikkipitoisuus erittäin alhainen, joten tällaisten synteettisten näytteiden valmistaminen ei ole helppoa. Tässä tutkimuksessa sulfidivertailunäytteet valmistettiin sulfidimineraaleista, jotka jauhettiin ja puristettiin sulfidijauhetableteiksi. Käytettävät mineraalit olivat rikkikiisu, kuparikiisu ja sinkkivälke. Mahdolliset massapoikkeamat korjattiin ei-matriisi-sovitetulla ulkoisella kalibroinnilla.

Tutkimuksessa havaittiin, että laserablaatioissa kolme erilaista sulfidimineraalinäytetablettia reagoivat eri tavoin kuumennuksen aikana. Kuumennuksen vaikutuksesta sulfidit alkoivat kerrostua, ja vahvimmin tämä oli nähtävissä kuparikiisunäytteellä, jolla kerrostumia oli eniten. Sinkkivälkkeellä kerrostumia oli vähiten. Rikkikiisunäytteessä havaittiin muodostuvan kaksi sulfidifaasia, mikä vaikutti hieman $\delta^{34}\text{S}$ -suhteen määrittämiseen.

LA-MC-ICP-MS:lla ja SN-MC-ICP-MS:lla määritetyt $\delta^{34}\text{S}$ -arvot sulfidijauhetableteille olivat yhteneväisiä, ja ne on esitetty taulukossa 3. Tulokset on ilmoitettu poikkeamana luonnollisesta

runsaudesta, ja ne on normalisoitu Vienna Canyon Diablo Troilite (VCDT) standardien mukaisesti. Lisäksi taulukossa on mittausten epävarmuusvälit ilmoitettuna kahden standardipoikkeaman tasona (2SD). Rikin isotooppianalyysin keskihajonnaksi määritettiin 0,23–0,42 prosenttiyksikköä.²⁷

Taulukko 3. Rikin isotooppisuhteet δ^{34} määritettynä SN-MC-ICP-MS- ja LA-MC-ICP-MS-tekniikoilla.²⁷

Näyte	Menetelmä	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}} \pm 2\text{SD}\text{‰}$
Kuparikiisu	SN-MC-ICP-MS	-0.73 ± 0.09
	LA-MC-ICP-MS	-0.90 ± 0.41
Rikkikiisu	SN-MC-ICP-MS	32.48 ± 0.26
	LA-MC-ICP-MS	32.65 ± 0.33
Sinkkivälke	SN-MC-ICP-MS	26.40 ± 0.21
	LA-MC-ICP-MS	26.23 ± 0.23

Isotooppikoostumuksen homogeenisuuden tutkimiseksi jokaisesta näytteestä analysoitiin 30 eri pistettä. Optimoitu menetelmä soveltuukin nimenomaan erilaisten näytematriisien valmistamiseen, joissa on homogeenisia rikki-isotooppeja.²⁷

Rikin isotooppikoostumusta on määrittänyt myös Han¹⁷ ym. hyödyntäen ICP-MS-tekniikkaa. Tutkimuksessa määritettiin $\delta^{34}\text{S}$ -arvoa sulfaattiuraanimiririkastenäytteissä käyttämällä MC-ICP-MS-tekniikkaa. ICP-MS-määrittämisen aikana havaittiin, että tärkeimmät isobaariset häiriöt, joita rikin isotooppisuhteen määrittämiseen liittyy ovat kahdesti varautuneet metalli-ionit, kuten $^{64}\text{Ni}^{2+}$ ja $^{64}\text{Zn}^{2+}$ sekä oksidi- ja hydraattimolekyylionit, kuten $^{16}\text{O}^{2+}$ ja $^1\text{H}^{16}\text{O}^{2+}$.¹⁷

5. YHTEENVETO

Rikin määrittämiseen ICP-MS-tekniikalla liittyy merkittäviä isobaarisia ja molekyyli-ionien aiheuttamia häiriöitä. Tämän vuoksi rikin määrittämiseksi on kehitelty ICP-MS-tekniikan sovelluksia, joissa ICP-MS-laitteistossa on hyödynnetty lisänä erilaisia analyysimenetelmiä. Häiriöiden minimoimiseksi ICP-MS-laitteistossa voidaan käyttää kahta massaspektrometriyksikköä (MS/MS), jolloin näytteen ionit erotellaan yhden kerran sijaan kahdesti, ja saadaan eliminoitua muun muassa isobaariset häiriöt. Mittaustarkkuuden parantamiseksi ICP-MS-laitteistossa on käytetty siihen kytkettynä muun muassa kaasukromatografiaa GC, nestekromatografiaa LC ja korkean erotuskyvyn nestekromatografiaa HPLC. Rikin isotooppisuhteiden määrittämisessä taas on hyödynnetty lisänä muun muassa laserablaatiota LA ja korkearesoluutioisia ICP-MS-laitteita, kuten multikollektori-ICP-MS-laitteistoa eli MC-ICP-MS.

Rikin yleisin isotooppi on ^{32}S , ja tätä isotooppia määritetäänkin sen runsauden vuoksi eniten. $^{32}\text{S}^+$ -ionin määrittämiseen liittyy kuitenkin merkittäviä spektraalisia häiriöitä, ja tämän vuoksi kyseistä ionia määritetäänkin paljon $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ -ionina. Ioni saadaan muodostettua, kun ICP-MS/MS-tekniikassa käytetään reaktiokaasuna happea O_2 , jonka kanssa $^{32}\text{S}^+$ -ioni reagoi. Rikkiä on myös määritetty muun muassa SO^+ -ionina ja rikin eri isotooppeina.

Sopivan ICP-MS-tekniikan sovellutuksen valintaan vaikuttaa määritettävän näytteen näytetyyppi ja näytematriisi. Ympäristönäytteistä rikkiä on määritetty muun muassa järvivedestä, merivedestä, jätevedestä, tuhkasta ja sulfidimineraaleista. Näytteiden esikäsittelymenetelmä vaihtelee näytetyypin mukaan. Rikkinäytteiden käsittelyssä ennen ICP-MS-mittausta on hyödynnetty muun muassa kiinteäfaasiuuttoa, neste-nesteuuttoa, anioninvaihtokromatografiaa ja hapettamista.

Kaivosteollisuuteen liittyviä rikkipäästöjä on alettu määrittämään ja tutkimaan vasta melko hiljattain, ja tutkimusta tehdään yhä paljon. Tutkielmassa käsitellyt ICP-MS-tekniikan sovellutukset ovat yleisimpiä tämänhetkisiä sovellutuksia.

6. KIRJALLISUUSVIITTEET

- 1) Pietilä, R., Eloranta T., Räisänen M-L., Tornivaara A., Törmänen T., & Väisänen U. (2014) *Rikkiyhdisteiden vaikutusten arviointi - Sulka-hankkeen loppuraportti*. GTK.
- 2) Suvela, R., Genevrais, S., Niemelä, M. et al. The effect of experimental conditions on the formation of dixanthogen by triiodide oxidation in the determination of ethyl xanthate by HPLC–ICP-MS/MS. *ANAL. SCI.* **38**, 1221–1231 (2022). <https://doi.org/10.1007/s44211-022-00155-x>
Creative Commons -lisenssi: <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>
- 3) Taylor, H. E. (2001). *Inductively coupled plasma-mass spectrometry: Practices and techniques*. Academic Press. 1. 47, s. 125–142.
- 4) Pérez-Arvizu, O., & Bernal, J. P. (2021). Measurement of sulfur in environmental samples using the interference standard method with an O₂-pressurized reaction cell and a single-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 35(6), e9034.
- 5) Martínez-Sierra, J. G., San Blas, O. G., Gayón, J. M., & Alonso, J. G. (2015). Sulfur analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry: a review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 108, 35-52.
- 6) Wills, B. A., & Finch, J. A. (2016). *Wills' mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery* (8. painos). Butterworth-Heinemann.
- 7) Telgmann, L., Lindner, U., Lingott, J. & Jakubowski, N. (2016). Analysis and Speciation of Lanthanoides by ICP-MS. *Physical Sciences Reviews*, 1(11), 20160058.
<https://doi.org/10.1515/psr-2016-0058>
- 8) Thomas, R. (2001). A beginner's guide to ICP-MS, Part III. *Spectroscopy*, 16(6), 26-30.
- 9) Thomas, R. (2001). A beginner's guide to ICP-MS, Part IV. *Spectroscopy*, 16(7), 26.
- 10) Thomas, R. (2008). Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners, Second Edition (2. painos). CRC Press. 1–3. <https://doi.org/10.1201/9781420067873>
- 11) Bettmer, J., Bayón, M. M., Encinar, J. R., Sánchez, M. L. F., & Medel, A. S. (2009). The emerging role of ICP-MS in proteomic analysis. *Journal of proteomics*, 72(6), 989-1005.
- 12) Charles, B., & Fredeen, K. J. (1997). Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Perkin Elmer Corp*, 3(2).
- 13) Zoorob, G. K., McKiernan, J. W., & Caruso, J. A. (1998). ICP-MS for elemental speciation studies. *Microchimica Acta*, 128, 145-168.
- 14) Thomas, R. (2001). A beginner's guide to ICP-MS, Part V. *Spectroscopy*, 16(9), 38-40.
- 15) Thomas, R. (2001). A beginner's guide to ICP-MS, Part VI. *Spectroscopy*, 16(10), 44-45.
- 16) Linge, K. L., & Jarvis, K. E. (2009). Quadrupole ICP-MS: Introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. *Geostandards and geoanalytical research*, 33(4), 445-467.
- 17) Han, S. H., Varga, Z., Krajko, J., Wallenius, M., Song, K., & Mayer, K. (2013). Measurement of the sulphur isotope ratio (³⁴S/³²S) in uranium ore concentrates (yellow cakes) for origin assessment. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(12), 1919-1925.
- 18) May, T. W., & Wiedmeyer, R. H. (1998). A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *ATOMIC SPECTROSCOPY-NORWALK CONNECTICUT-*, 19, 150-155.

- 19) Kneer, M. L., Lazarcik, J., & Ginder-Vogel, M. (2021). Investigation of ICP-MS/MS for total sulfur quantification in freshwater dissolved organic matter. *Journal of Environmental Quality*, 50(6), 1476–1485
- 20) Luukkanen, S., Parvinen, P., Miettinen, M., Stén, P., Lähteenmäki, S., & Tuikka, A. (2003). Monitoring the composition of water of flotation slurries with an on-line analyser. *Minerals engineering*, 16(11), 1075-1079.
- 21) Balcaen, L., Bolea-Fernandez, E., Resano, M., & Vanhaecke, F. (2015). Inductively coupled plasma–Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra) trace elements–A tutorial review. *Analytica chimica acta*, 894, s. 7-19.
- 22) Bolea-Fernandez, E., Balcaen, L., Resano, M., & Vanhaecke, F. (2017). Overcoming spectral overlap via inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). A tutorial review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(9), 1660-1679.
- 23) Eckmanns, T., Rüden, H., & Gastmeier, P. (2006). The influence of high-efficiency particulate air filtration on mortality and fungal infection among highly immunosuppressed patients: a systematic review. *The Journal of infectious diseases*, 193(10), 1408-1418.
- 24) Leyden, E., Farkas, J., Gilbert, S., Hutson, J., & Mosley, L. M. (2021). A simple and rapid ICP-MS/MS determination of sulfur isotope ratios ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) in complex natural waters: A new tool for tracing seawater intrusion in coastal systems. *Talanta*, 235, 122708.
- 25) Suvela, R., Niemelä, M., & Perämäki, P. (2022). Determination of Ethyl Xanthate in Aqueous Solution by High Performance Liquid Chromatography–Inductively Coupled Plasma–Tandem Mass Spectrometry and Spectrophotometry. *Analytical Letters*, 55(12), 1857-1871.
- 26) Schurr, S. L., Genske, F., Strauss, H., & Stracke, A. (2020). A comparison of sulfur isotope measurements of geologic materials by inductively coupled plasma and gas source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 558, 119869.
- 27) Bao, Z., Chen, L., Zong, C., Yuan, H., Chen, K., & Dai, M. (2017). Development of pressed sulfide powder tablets for in situ sulfur and lead isotope measurement using LA-MC-ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 421, 255-262.