

Jarkko Leinonen

XRF-BRIKETÖINTIAUTOMAATIN KÄYTTÖÖNOTTO JA VALIDOINTI

XRF-BRIKETÖINTIAUTOMAATIN KÄYTTÖÖNOTTO JA VALIDOINTI

Jarkko Leinonen
Opinnäytetyö
Kevät 2014
Laboratorioalan koulutusohjelma
Oulun ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Oulun seudun ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma, laboratorioanalytiikan suuntautumisvaihtoehto

Tekijä(t): Jarkko Leinonen

Opinnäytetyön nimi: XRF-briketöintiautomaatin käyttöönotto ja validointi

Työn ohjaaja(t): Eija Hakala

Työn valmistumislukukausi ja -vuosi: Kevät 2014 Sivumäärä: 33 + 5 liitettä

Opinnäytetyön aiheena oli XRF-briketöintiautomaatin käyttöönotto ja menetelmän validointi. Työ suoritettiin Labtium Oy:n Rovaniemen toimipisteessä.

Työn tavoitteena oli uuden XRF-briketöintiautomaatin käyttöönotto, jossa laitteelle luotiin toimiva perusmenetelmä. Automaatin toimivuutta tutkittiin tekemällä empiiristä tutkimusta automaatilla suoritettavista näytteenjauhatuksesta, puristuksesta ja laitteen puhdistusoperaatiosta.

Työ aloitettiin testaamalla briketöintiautomaatilla erilaisia ajo-ohjelmia, joilla saataisiin mahdollisimman useasta erilaisista näytteistä valmistettua onnistuneita brikettejä. Validointia varten määritettiin toteamis- ja määrittäysrajat, tutkittiin menetelmän toistettavuutta ja tulosten oikeellisuutta.

Validoinnista saatujen tulosten perusteella menetelmää voidaan käyttää tiettyjen alkuaineiden määrittämiseen ja mittauksiin, joissa tuloksien tarvitsee olla vain suuntaa antavia. Validointia pitäisi laajentaa tutkimalla kaupallisessa analyysissä käytettäviä alkuaineita laajemmalla pitoisuusalueella ja tekemällä käytössä olevaan laskentaohjelmaan tarvittavat muutokset.

Asiasanat: XRF, validointi, HP-MP, spektrometri

ALKULAUSE

Haluan kiittää Rovaniemen Labtiumin työntekijöitä hyvästä työilmapiiristä. Erityiskiitokset Max Lönngrenille neuvoista ja opastuksesta. Työssä mittauksiin käytettävä aika jäi hieman rajalliseksi laitteiden hajoamisen ja suuren näytemäärän vuoksi.

Oulussa 10.5.2014

Jarkko Leinonen

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ	3
ALKULAUSE	4
SISÄLLYS	5
1 JOHDANTO	6
2 XRF	7
2.1 Röntgensäteily	7
2.2 Röntgensäteilyn vaikutus materiaan	8
2.3 Atomimalli	8
2.4 Mittaus	8
2.5 Comptonin ja Rayleighin sironta	10
3 XRF-SPEKTROMETRI	12
3.1 EDXRF-spektrometrit	12
3.2 WDXRF-spektrometri	13
3.3 Diffraktiohilat	14
3.4 WDXRF vs. EDXRF	15
3.5 Röntgenputki	15
3.6 Detektorit	16
4 HP-MP BRIKETÖINTIAUTOMAATTI	18
4.1 Automaatin toiminta	18
4.2 Käyttöliittymä	19
4.3 Jauhatus	19
4.4 Puristin	21
4.5 Sideaineet	21
4.6 Kontaminaatiotestaus	21
4.7 Automaatin ongelmat	22
5 VALIDOINTI	24
5.1 Toteamis- ja määrittäysraja	24
5.2 Toistettavuus	25
5.3 Oikeellisuus	27
6 YHTEENVETO	31
LÄHTEET	32
LIITTEET	34

1 JOHDANTO

Labtium Oy perustettiin vuonna 2007, kun Geologian tutkimuskeskuksen laboratoriot eriytettiin omaksi yritykseksi. Labtiumista tuli VTT Expert Services Oy:n tytäryhtiö 2010. Sitten Labtiumiin on liitetty metsäteollisuuden laboratoriopalvelut 2012, ja fuusioituminen Enas Oy:n kanssa tapahtui vuonna 2013. (1.)

Labtium Oy on Suomen johtavia laboratorioita omalla alallaan, joka kattaa metsäteollisuuden, kaivosteollisuuden ja energian tuotannon laboratoriopalvelut. Rovaniemen yksikkö keskittyy pääsääntöisesti tuottamaan analyysipalveluita kaivos- ja malminetsintäyhtiöille.

Pääsääntöisesti Rovaniemen yksikössä käytetään kolmea eri menetelmää. Fire Assay-menetelmää käytetään kullan, platinan ja palladiumin analysointiin. Perusmetallien analysointiin käytetään kuningasvesiliuotusta ja XRF-menetelmää käytetään, kun halutaan saada tuloksia nopeasti laajalla alkuainevalikoimalla. (1.)

Rovaniemen toimipisteeseen hankittiin toukokuussa 2013 XRF-briketointiautomaatti. Hankinnan tarkoituksena oli nopeuttaa näytteen esikäsittelymenetelmää ja parantaa automatisoinnin avulla kilpailukykyä. Parhaassa tapauksessa voitaisiin luopua kokonaan manuaalibriketoinnista. Menetelmän pohjana toimi aikaisemmin validoitu 175X-menetelmä.

Tehtävänä oli briketointiautomaatin käyttöönotto ja menetelmän osittainen validointi. Validoinnissa tutkittiin menetelmän toistettavuutta ja oikeellisuutta sekä määritettiin toteamis- ja määritysrajat.

2 XRF

Röntgenfluorisenssispektrometria (XRF) on menetelmä, jolla pystytään määrittämään erilaisten materiaalien koostumusta. Materiaaleja voivat olla erilaiset nesteet, pulverit ja kiinteät aineet. XRF:ää voidaan käyttää määrittettäessä erilaisten pinta-materiaalien ja päällysteiden rakennetta. (2, s. 10.)

Menetelmän etuina ovat nopea ja tarkka analysointi, joka ei tuhoa näytettä. Näytteen mittaussnopeus vaihtelee sekunneista 30 minuuttiin ja on riippuvainen mitattavien alkuaineiden määrästä ja mittauksessa käytettävästä tarkkuudesta. (2, s. 10.)

XRF-mittaus perustuu näytteen pommittamiseen röntgensäteilyllä. Näytteessä olevat alkuaineet emittoivat diskreetisti jakautunutta röntgenfluoresenssia, joka on jokaiselle alkuaineelle yksilöllinen. Menetelmä soveltuu hyvin monelle teollisuuden ja tutkimuksen alueelle, kuten metalli-, sementti-, öljy-, polymeeri-, muovi- ja ruokateollisuuteen. Menetelmää käytetään myös kaivoksilla, geologiassa ja veden ympäristöanalytiikassa. (2, s. 10.)

2.1 Röntgensäteily

Röntgensäteily on sähkömagneettista säteilyä, joka on aallonpituudeltaan 0.01–10 nm. Aallonpituudeltaan se on suurempaa kuin gammasäteily ja pienempää kuin ultraviolettisäteily. Säteilyn sisältämä energia on suoraan verrannollinen aallonpituuteen, joka voidaan laskea kaavalla 1. (2, s. 13.)

$$E \cdot \lambda = hc$$

KAAVA 1

E = energia

λ = aallonpituus

h = Planckin vakio

c = valonnopeus

Kaavasta nähdään, että aallonpituuden pienentyessä energian määrä kasvaa. Röntgensäteily voidaan jakaa kahteen eri alakategoriaan, pehmeään ja kovaan röntgensäteilyyn. Kova röntgensäteilystä käsittää alle 0.1–0,2 nm aallonpituusalueen, joka kattaa tunnetuimmat röntgensäteilyyn pohjautuvat sovellukset. (3.)

2.2 Röntgensäteilyn vaikutus materiaan

Röntgensäteilyn kolme yleisintä vaikutusta materiaan ovat fluoresenssi, Comptonin sironta ja Rayleighin sironta. Röntgensäteilyn kohdatessa näytteen osa säteilystä läpäisee näytteen, osa absorboituu näytteeseen ja synnyttää fluoresenssista säteilyä ja osa säteilystä siroutuu takaisin. Siroutuminen voi tapahtua kahdella tapaa, joko osa fotonin energiasta häviää tai ilman energiahäviötä. Ensimmäistä näistä kutsutaan Comptonin sironnaksi ja toista Rayleighin sironnaksi. Fluoresenssiin ja siroutumiseen vaikuttavat aineen tiheys, paksuus, rakenne ja röntgensäteiden energia. (2, s. 14.)

2.3 Atomimalli

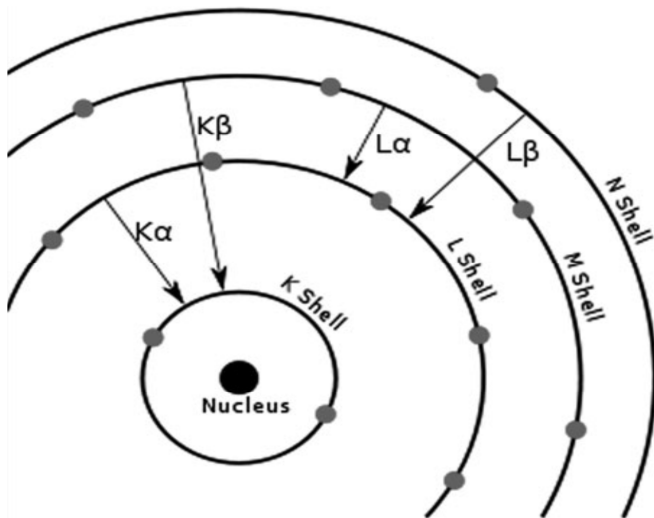
Klassisessa atomimallissa atomin ydin koostuu positiivisesti varautuneista protoneista ja ilman varausta olevista neutroneista. Atomin ydintä ympäröi negatiivisesti varautuneet elektronit, jotka ryhmittyvät kuorille. Sisintä kuorta sanotaan K-kuoreksi, siitä seuraava on L-kuori ja siitä seuraavat M-, N-, O-, P- ja Q-kuoret. L-kuorella on kolme alakuorta: LI, LII, LIII ja M-kuorella on viisi alakuorta. K-kuorella voi olla maksimissaan kaksi elektronia, L-kuorella kahdeksan elektronia ja M-kuorella 18 elektronia. Elektronin sidosenergia on riippuvainen siitä, millä kuorella se on ja mille alkuaineelle se kuuluu. (2, s. 14.)

2.4 Mittaus

Röntgensäteily, jolla on tarpeeksi suuri energia, voi poistaa elektronin atomista. Tämä synnyttää aukon esimerkiksi K-kuorelle, mikä saa aikaan atomissa epästabiilin tilan. Atomi pyrkii palauttamaan alkuperäisen konfiguraation siirtämällä elektronin ulommalta kuorelta sisemmälle kuorelle. Ulomalla kuorella olevat elektronit pitävät sisällään suuremman määrän energiaa kuin sisemmällä kuorella olevat elektronit. Tämän vuoksi elektronin siirtyessä

sisemmälle kuorelle ylimääräinen energia emittoituu röntgensäteilynä. (2, s. 14–15.)

Jokaisella atomilla on oma spesifinen energiataso, jonka ansiosta emittoitunut säteily on karakteristinen jokaiselle atomille. Jokainen atomi emittoi enemmän kuin yhtä energiaa, koska säteily voi poistaa eri elektroneja ja nämä syntyvät aukot voidaan täyttää eri elektroneilla (kuva 1). (2, s. 15.)



KUVA 1. Elektronien siirtyminen (4)

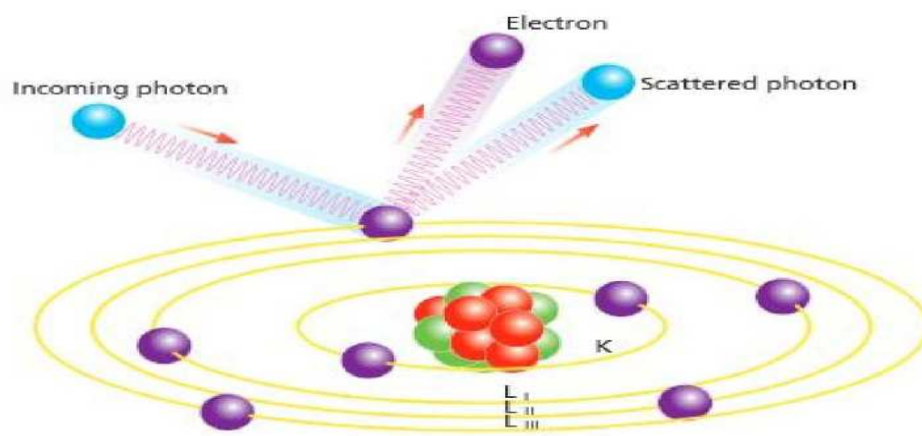
Röntgensäteilyn pitää sisältää enemmän energiaa kuin atomin elektronin sidosenergia on. Paras saanto saadaan aikaa fotonin energialla, joka on vähän suurempi kuin elektronin sidosenergia. Fotonin energian ollessa liian suuri, suurin osa fotoneista vain läpäisee atomin irrottamatta elektronia. Fotonin energian ollessa liian pieni irrottamaan elektronin orbitaalilta. Se havaitaan spektrissä hyppäyksinä. (2, s. 15.)

Mittauksessa röntgensäteilyn on päästävä atomin kerroksen läpi, joka absorboi osan tulevasta säteilystä. Syntyvän karakteristisen säteilyn on palatessaan läpäistävä näytekeros, joka absorboi osan saapuvasta säteilystä. Absorption määrä on riippuvainen säteilyn energiasta, atomin kerroksen paksuudesta ja näytteen tiheydestä. Absorption määrä kasvaa lineaarisesti suhteessa näytekerroksen paksuuteen, näytteen tiheyteen ja atomin järjestysluvun kasvaessa, sekä säteilyn energian pienentyessä. Joissain tapauksissa absorption määrä voi olla niin suuri, että säteily ei pääse näytekerroksen

pohjalla oleviin atomeihin tai sieltä palavaa karakteristinen säteily ei pääse palaamaan näytteestä. Tässä tapauksessa ainoastaan näytteen pinnalla olevat alkuaineet pystytään mittaamaan. (2, s. 17–19.)

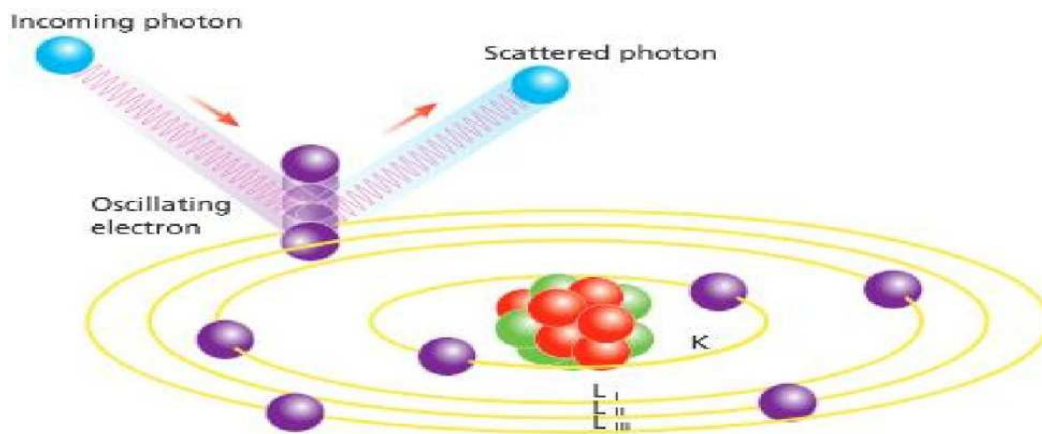
2.5 Comptonin ja Rayleighin sironta

Comptonin sironnassa (kuva 2) osa saapuvasta röntgensäteilystä kimmoutuu näytteestä tuottamatta karakteristista säteilyä. Fotoni menettää törmäyksessä osan energiastaan elektronille, jonka määrä on riippuvainen siitä, missä kulmassa fotoni osuu elektroniin. (2, s. 20–21.)



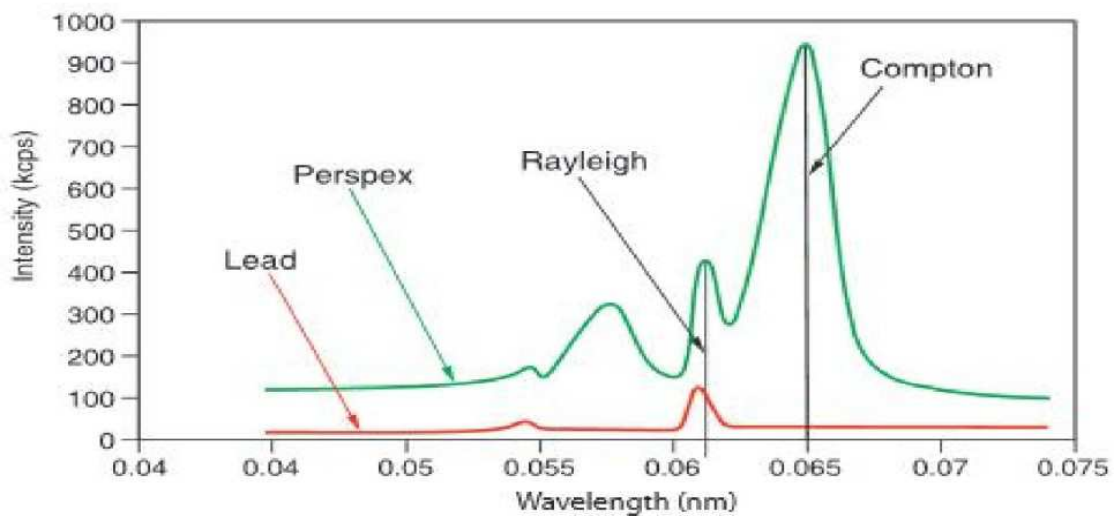
KUVA 2. Comptonin sironta (5, s.17)

Rayleighin sironta (kuva 3) tapahtuu, kun fotoni törmää voimakkaasti sitoutuneeseen elektroniin. Fotonin energia ei riitä poistamaan elektronia kuoreltaan, jolloin elektroni alkaa värähdellä samalla taajuudella siihen törmäävän säteilyn kanssa. Törmäyksen jälkeen elektroni säteilee samalla taajuudella saapuvan säteilyn kanssa, mikä antaa vaikutelman atomissa tapahtuvasta säteilyn sironnasta. (2, s. 20–21.)



KUVA 3. Rayleighin sironta (5, s. 18)

Kevyet alkuaineet saavat aikaan korkean Comptonin sironnan ja vähäisen Rayleighin sironnan, mikä johtuu monista vähäisen sidosenergian omaavista elektroneista. Alkuaineiden käydessä raskaammiksi Comptonin sironnan määrä vähenee ja lopulta Comptonin sironta häviää. (Kuva 4.)(2, s. 20–21.)



KUVA 4. Comptonin ja Rayleighin sironnan spektri (5, s. 18)

3 XRF-SPEKTROMETRI

Perusrakenne kaikille spektrometreille on säteilyn lähde, näyte ja detektori. Säteilynlähde säteilyttää näytteen, ja detektori mittaa näytteestä tulevan säteilyn. (2, s. 25.)

Yleisin käytössä oleva säteilynlähde XRF-spektrometrissä on röntgenputki, ja muita säteilynlähteitä ovat synkrotroni ja radioaktiivinen säteilynlähde. Spektrometrit jaetaan yleisesti kahteen pääryhmään: energiadiispersio (EDXRF) ja aallonpituusdispersio (WDXRF). Suurin ero järjestelmien välillä löytyy detektorista. (2, s. 25.)

EDXRF-spektrometrissä on detektori, joka kykenee mittamaan näytteestä tulevaa karakteristisen säteilyn eri suurusluokkaa olevia energioita. Detektori kykenee erottelemaan säteilyn, joka on peräisin näytteestä tai siinä olevista alkuaineista. (2, s. 25.)

WDXRF-spektrometri käyttää analysoivaa kristallia erottelemaan energian dispersiot toisistaan. Kaikki saapuva säteily kulkee kristallin kautta, joka ohjaa eri suurusluokkaa olevat energiat eri suuntiin. (2, s. 25.)

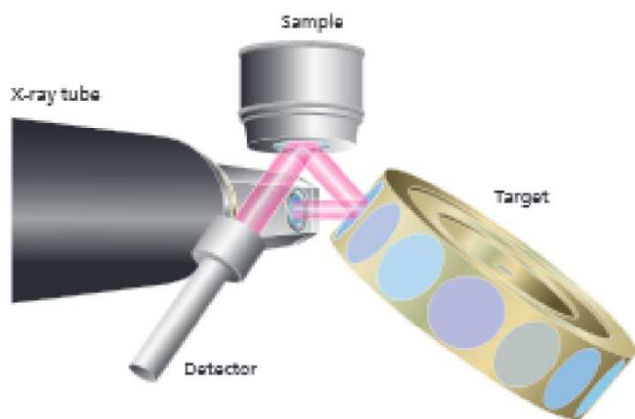
3.1 EDXRF-spektrometrit

EDXRF-spektrometrit voidaan jakaa optiikan perusteella kahteen pääkategoriaan: 2D ja 3D. Molemmissa malleissa on samanlainen säteilynlähde ja detektori. 2D-spektrometrissä säteilyn kulkusuunta on yhdessä tasossa ja 3D-spektrometrissä useammassa tasossa. (2, s. 26.)

Yksinkertaisimmassa 2D-spektrometrin mallissa röntgenputki säteilyttää näytteen ja näytteestä lähtevä fluoresenssi mitataan energiadiispersio detektorilla. Toinen vaihtoehto on asettaa sekundäärinen kohde röntgenputken ja näytteen väliin, mikä emittoi karakteristisen säteilyn. Sekundäärikohdetta vaihtamalla voidaan saavuttaa optimaalinen viritystila kaikille alkuaineille. (2, s. 26.)

Detektori kykenee mittamaan suoraan tulleen säteilyn. Fluoresenssin lisäksi myös sironta saavuttaa detektorin, mikä aiheuttaa voimakkaan taustakohinan. Tämä vaikeuttaa pienien piikkien havaitsemista ja pienien pitoisuuksien määrittämistä. (2, s. 26.)

3D-optisessa spektrometrissä röntgensäteily kulkee kahdessa kohtisuorassa linjassa. Röntgenputki säteilyttää sekundäärisen kohteen, joka emittoi karakteristisen röntgensäteilyn, ja osa saapuvasta röntgensäteilystä siroutuu. Sekundäärinen kohde säteilyttää näytteen, joka emittoi karakteristista säteilyä, joka mitataan detektorilla. (Kuva 5.)(2, s. 27–28.)



KUVA 5. 3D-optisen EDXRF-spektrometrin rakenne (5, s. 23)

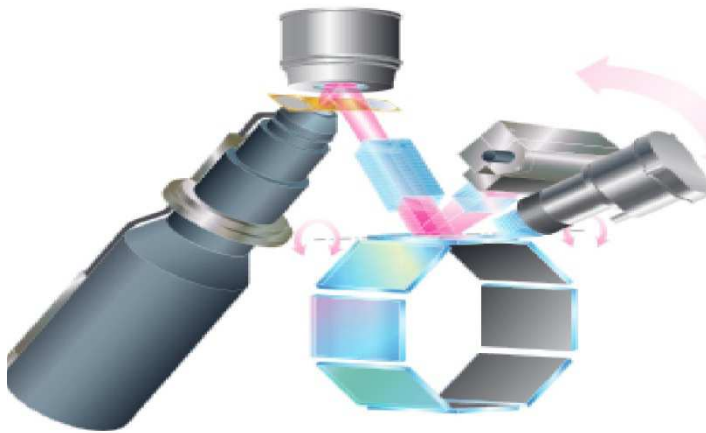
Spektrometrin geometrinen rakenne estää röntgenputkesta sironneen säteilyn pääsemisen detektorille. Tämän ansiosta menetelmällä on matala taustakohina, joka mahdollistaa pienien pitoisuuksien mittaamisen. (2, s. 27–28.)

3.2 WDXRF-spektrometri

Suurimmalta osin WDXRF-spektrometri on samanlainen kuin 2D EDXRF-spektrometri ilman sekundääristä kohdetta. Eroavaisuus löytyy säteilyn havaitsemismenetelmästä. (2, s. 29.)

WDXRF-spektrometrissä havaitsemismenetelmä perustuu kollimaattoreihin, diffraktiohilaan ja detektoriin. Näytteestä tuleva röntgensäteily osuu hilaan, joka erottelee röntgensäteet aallonpituuden mukaan eri suuntiin. Asettamalla detektori tiettyyn kulmaan voidaan mitata vain tiettyä aallonpituutta. Mitattaessa

useampaa aallonpituutta detektori asetetaan goniometriin, jota liikutetaan eri etäisyyksillä. (2, s. 29.)



KUVA 6. 2D-optisen WDXRF-spektrometrin rakenne (5, s. 26)

3.3 Diffraktiohilat

Diffraktiohilat ovat kaikki saman paksuisia, ja ne on asetettu laitteeseen kerroksittain. Röntgensäteilyn saapuessa hilan ensimmäinen kerros heijastaa murto-osan säteilystä ja loput säteilystä menee hilan läpi alempiin hilakerrokseen, jotka heijastavat loput säteilystä. Heijastuksien etäisyyksien ollessa toisistaan puolet säteilyn aallonpituudesta heijastuneet säteilyt katoavat. Etäisyyksien ollessa täsmälleen aallonpituuksien monikerta heijastukset vahvistuvat. Heijastusten etäisyyksien ollessa monikertainen aallonpituuteen verrattuna Braggin laki pitää paikkaansa (kaava 2). (2, s. 43–44.)

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

KAAVA 2

d = heijastuksien etäisyys

θ = säteilyn tulokulma pintaan verrattuna

λ = aallonpituus

n = saapuvien säteiden lukumäärä

3.4 WDXRF vs. EDXRF

WDXRF-spektrometri soveltuu paremmin kevyiden kuin raskaiden alkuaineiden mittaamiseen ja sillä voidaan mitata alkuaineet berylliumista uraaniin, kun EDXRF:llä voidaan mitata natriumista uraaniin. Hinnaltaan WDXRF on kuitenkin huomattavasti kalliimpi ja energiantehokkuudeltaan huonompi.

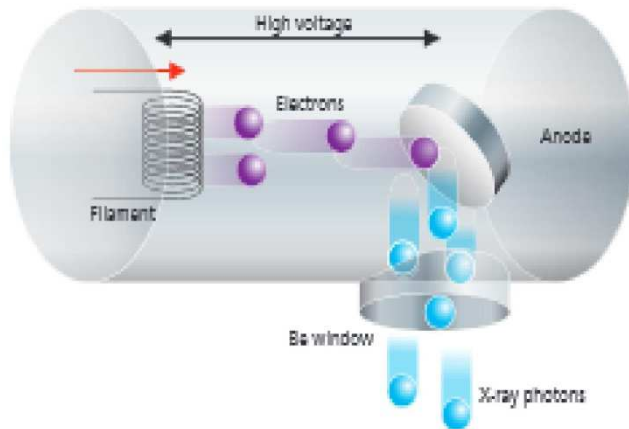
Toimintavarmuudeltaan WDXRF-spektrometri on heikompi, koska se sisältää enemmän liikkuvia osia. (2, s. 32.)

EDXRF-spektrometrissä sensitiivisyys ja resoluutio ovat heikot kevyille ja hyvä raskaille alkuaineille. WDXRF:ssä sensitiivisyys kevyille alkuaineille on kohtalaisen hyvä ja resoluutio on hyvä. Raskaimmille alkuaineille sensitiivisyys on hyvä, mutta resoluutio on kohtalaisen heikko. (2, s. 32.)

3.5 Röntgenputki

Röntgenputki on röntgensäteilyn tuottamiseen tarkoitettu elektroniputki (kuva 7). Se rakentuu hehkulangasta ja tyhjiöön asetetusta anodista. Sähkövirta lämmittää hehkulangan ja elektroneja emittoituu. Voimakkaan sähkökentän avulla elektronit kiihdytetään kohti anodia, johon iskeytyessään elektronin nopeus hidastuu rajusti, mikä synnyttää röntgensäteilyä. (2, s. 32.)

Murto-osa elektroneista, jotka törmäävät anodilla oleviin atomeihin saavat aikaan elektronin irtoamisen, joka aiheuttaa karakterista säteilyä. Tämän säteilyn energia on riippuvainen anodilla olevista atomeista. Syntyvät röntgenfotonit voivat lähteä röntgenputken Beryllium-ikkunasta, jonka tarkoituksena on estää hyvin pienten energioiden ulospääsyn. (2, s. 33.)



KUVA 7. Röntgenputken rakenne (5, s. 28)

3.6 Detektorit

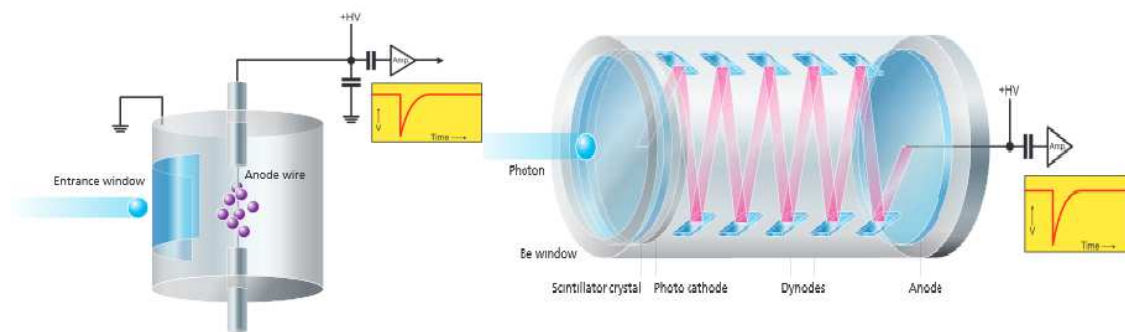
WDXRF-spektrometrissä käytetään kaasutäytteistä ilmaisinta ja tuikeilmaisinta, kun EDXRF käyttää puolijohdeilmaisinta. EDXRF:n detektorissa on laaja mitta-alue, jolla voidaan mitata alkuaineita natriumista uraaniin. WDXRF:ssä kaasutäyteinen ilmaisimittaa alkuaineita berylliumista kupariin ja tuikeilmaisimittaa kuparista uraaniin. (2, s. 36.)

Detektoreilla on kolme tärkeää mitattavaa ominaisuutta: resoluutio, herkkyys ja dispersio. Resoluutio kertoo detektorin kyvystä erottaa eri energiatasot toisistaan. Herkkyys kertoo, kuinka tehokkaasti saapuvat fotonit voidaan laskea. Jos sähkömagneettisten pulssien määrä jaettuna saapuvien fotonien määrällä on lähellä arvoa yksi, detektorilla on korkea herkkyys. Herkkyys on riippuvainen valitusta detektorista ja saapuvan röntgensäteilyn energiasta. Esimerkiksi kaasutäytteisellä ilmaisimella on hyvä herkkyys mataliin energioihin ja huono korkeisiin energioihin. Dispersio kertoo detektorin kyvystä erottaa röntgensäteet, joilla on erilaiset energiat. (2, s. 36-41.)

Puolijohdeilmaisimen ja kaasutäytteisen ilmaisimen (kuva 8) perustoimintaperiaate on samanlainen. Puolijohdeilmaisimessa fotoni synnyttää saapuessaan detektorille elektroniaukkoparin, kun kaasutäytteisessä ilmaisimessa syntyy elektroni-ionipari. Korkean jännitteen avulla elektronit johdetaan jännitelähteeseen, johon osuessaan ne aiheuttavat jännitteen

tippumisen. Nämä rekisteröidään negatiivisena pulsseina, jotka lasketaan monikanava-analysaattorin avulla. (2, s. 37–39.)

Tuikeilmaisimessa (kuva 8) saapuva foton osuu tuikeainekristalliin, joka synnyttää sinisen valovälähdyksen. Valofotonit kulkeutuvat valomonistinputkesta fotokatodille synnyttäen elektronipurkauksen. Elektronit kiihdytetään dynodien kautta anodille, johon osuessaan elektronit aiheuttavat jännitteen tippumisen. Syntyvät negatiiviset pulssit lasketaan monikanava-analysaattorin avulla. (2, s. 39–40.)



KUVA 8. Vasemmalla kaasutäytteinen detektori ja oikealla tuikeilmaisim (5, s. 32–33)

4 HP-MP-BRIKETÖINTIAUTOMAATTI

Briketöinnin automatisoinnilla pyritään pienentämään brikettien valmistukseen käytettävää aikaa ja työvoiman määrää. Näillä keinoilla voidaan parantaa yrityksen kilpailukykyä ja tuottavuutta. Automaatin avulla saadaan näytteet briketöityä noin kaksi kertaa nopeammin, ja siihen käytetty työpanos on noin neljäsosa manuaaliseen briketöintiin verrattuna.

Näytteen esikäsittelyssä näyte jauhetaan hyvin pieneen hiukkaskokoon epähomogeenisyyden ja hiukkaskokoefektin minimoimiseksi. Tämän jälkeen näyte puristetaan suurella voimalla sideaineen kanssa briketiksi. Kevyitä alkuaineita mitattaessa näytteen hiukkaskoolla on enemmän merkitystä.

4.1 Automaatin toiminta

Näytteet laitetaan näytekuppeihin, jotka asetetaan ulkoiseen näytteensyöttäjään. Näyte menee automaatin sisällä olevaan annostelijaan, joka annostelee näytteen määrän tilavuuden perusteella (noin 14 g). Osa näytteestä menee esikontaminaatiojauhatukseen, jolla pyritään minimoimaan jauhinastiasta peräisin olevat epäpuhtaudet. Kuvassa 9 on esitetty briketointiautomaatti ja näytteensyöttäjä

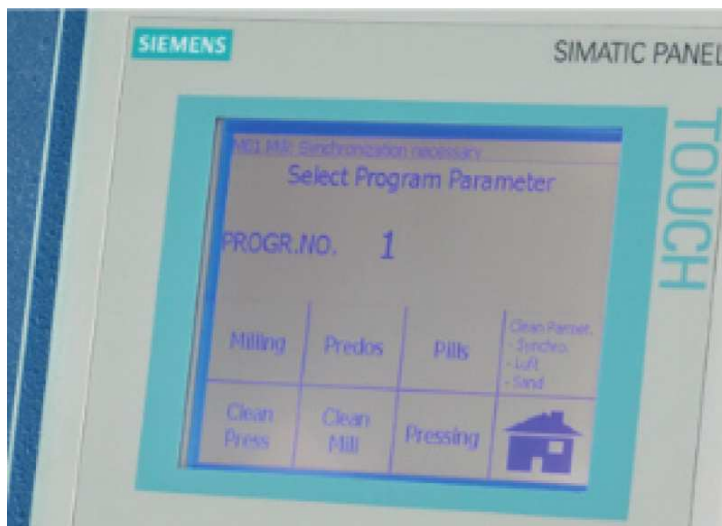


KUVA 9. Vasemmalla briketointiautomaatti ja oikealla näytteensyöttäjä (6)

Loput näytteestä ja tarvittava sidosaine jauhetaan jauhinmyllyssä, josta se kulkeutuu näytepuristimeen. Näytteet puristetaan metallirenkaan sisään noin 50–100 kN:n voimalla, minkä jälkeen briketinpinta puhdistetaan paineilmalla ja valmis briketti kuljetaan ulos laitteesta.

4.2 Käyttöliittymä

Automaatin käyttöliittymänä (kuva 10) toimii Siemensin Simatic-kosketusnäyttö, joka on hyvin helppokäyttöinen ja käyttäjäystävällinen. Käyttöliittymässä voidaan määrittää esimerkiksi esikäsitellyssä käytettävä jauhatusaika, sideaineen määrä ja puristimessa käytettävä voimakkuus.

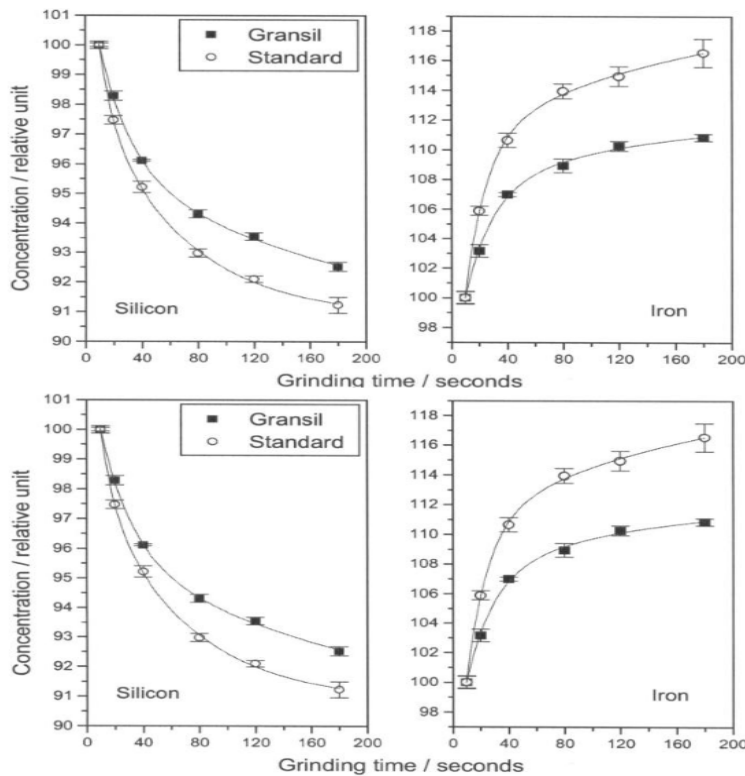


KUVA 10. Käyttöliittymä (6)

4.3 Jauhatus

Näytteiden jauhatuksessa käytetään yleensä tehokkaita swing-myllyjä, joiden materiaaleina voidaan käyttää volframikarbidia, kovetettua työkaluterästä tai keraamisia materiaaleja. Jauhinmyllyn materiaalin valintaan vaikuttaa, mitä alkuaineita halutaan mitata, koska eri materiaalista valmistetut myllyt aiheuttavat eri kontaminaatioita. Esimerkiksi volframikarbidimyllystä saattaa irrota hiilen ja volframin lisäksi kobolttia. (7, s. 281–282.)

Näytteen jauhatusaika voi vaihdella viidestä sekunnista kolmeen minuuttiin. Näytteen jauhatukseen tarvittava aika on riippuvainen näytteen kovuudesta ja raekoosta. (Kuva 11.)



KUVA 11. Jauhatusajan vaikutus alkuaine pitoisuuteen (8, s. 413–414)

Brikettien onnistumista kokeiltiin aluksi kahdella eri näytteellä: QC1-graniitilla ja QC2-dolomiitilla. Jauhinmyllyn kierrosnopeus oli 700 rpm ja jauhatusaika vaihtelee 40:n ja 120 sekunnin välillä, joista 120 sekunnin jauhatus oli liian pitkä QC1-näytteellä.

Seuraavaksi kokeiltiin jauhatusajan vaikutusta tuloksiin. Näytteeksi valittiin amis0009 ja jauhatusaika vaihteli 60–120 sekuntiin. Jauhatusajan muutoksella ei näyttänyt olevan merkittävää vaikutusta tuloksiin, joten jatkossa päädyttiin käyttämään 60 sekunnin jauhatusaikaa. Tulokset on esitetty liitteessä 1.

Automaattibriketöinnin suurimmat ongelmat ovat lähtöisin jauhattuksesta. Näyte voi jauhatuksen aikana liimautua jauhinmyllyn reunoille, jolloin briketin valmistukseen ei saada tarpeeksi näytettä. Näyte voi jauhatuksen aikana myös kerrostua, mikä voi johtua näytteen kosteudesta, kuumentumisesta tai staattisesta sähköstä.

4.4 Puristin

Puristimen toimintaa kokeiltiin samoilla QC1- ja QC2-näytteillä ja 60 sekunnin jauhatusajalla. Puristusvoimaa kokeiltiin välillä 50–100 kN, joista 100 kN:n voimalla tehty briketti halkesi ja 50 kN:n voimalla puristettu briketti ei ollut tarpeeksi kestävä, että sitä olisi uskaltanut laittaa laitteeseen. Jatkossa käytettiin 70 kN:n puristusvoimaa.

4.5 Sideaineet

Sideaineet koostuvat orgaanisista yhdisteistä, kuten tärkkelyksestä, vahasta, polyeteenistä tai selluloosasta. Brikettien valmistuksessa käytetään kohtalaisen pieniä sideainemääriä, koska se lisää mittauksessa tapahtuvaa sirontaa ja taustakohinaa.(10.)

Tärkein sideaineen tehtävä on mahdollistaa tasalaatuisten ja sileäpintaisten brikettien valmistuksen, mitkä eivät hajoa röntgensäteilyn vaikutuksesta. Sideaine estää myös näytteen tarttumista jauhinmyllyn seinämille.

4.6 Kontaminaatiotestaus

Kontaminaatiotestauksen tarkoituksena oli selvittää, onko automaatissa käytetty paineilmapiuhdistus näytteiden välillä riittävä. Puhdistuksen riittävyttä tutkittiin ajamalla automaatin läpi korkeita metallipitoisuuksia sisältäviä amis-referenssejä, joiden perään ajettiin kaksi kappaletta QC1-näytteitä (liite 1). Taulukossa 1 ensimmäisenä on puhdas QC1-näyte. QC1_1- ja QC1_2-näytteet on jauhattu amis0316-näytteen perään ja QC1_3- ja QC1_4-näytteet on jauhattu amis0332-näytteen perään.

TAULUKKO 1. Kontaminaatiotestauksen tulokset

Referenssi	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr(%)
1 QC1	0,22	1,48	0,0004
2 Amis0316	25,6	15,5	4,2821
3 QC1_1	0,295	1,52	0,0034
4 QC1_2	0,25	1,48	0,0013
5 Amis0332	20,8	14,2	10,019
6 QC1_3	0,248	1,49	0,0022
7 QC1_4	0,242	1,48	0,0013

Kontaminaatiotestauksen perusteella 25,6 %:n MgO-pitoisuus aiheutti seuraavaan näytteeseen noin 0,07 %:n virheen. Pienissä näytepitoisuuksissa seuraavaan näytteeseen tulee suhteellisen suuri virhe, mutta pienissä pitoisuuksissa virhe on merkityksetön. Tämän perusteella laitteessa oleva paineilmapuhdistus ja esikontaminaatiojauhatus ovat tarpeeksi tehokkaita luotettavien tuloksien saamiseksi.

4.7 Automaatin ongelmat

Automaatissa esiintyy pari ongelmaa, jotka vaikuttavat tuloksien luotettavuuteen ja tuotannontehokkuuteen. Ensimmäisen ongelman syynä on laitteen näyteannostelumekanismi. Näytteen annostelu tapahtuu tilavuuden perusteella, joten näytteen ja siihen laitettavan sidosaineen suhde on erilainen jokaisessa näytteessä.

Esimerkiksi manuaalisesti tehdyissä briketeissä näytettä punnitaan 7 g ja sidosainetta 0,3 g. XRF:n laskentaohjelman avulla voidaan saaduista tuloksista suoraan vähentää sidosaineesta johtuva virhe näytepitoisuuksissa. Automaatilla

brikettien valmistuksessa käytetään 1,2 g sidosainetta, mutta näytteen annostelu tapahtuu automaattissa tilavuuden perusteella. Tämän vuoksi näytteen määrä ei ole vakio jokaisessa näytteessä, mikä tekee laskentaohjelmalla suoritettavan sidosainekorjauksen epätarkaksi.

Toisena ongelmana on briketöinnin onnistuminen näytteillä, joiden sisältämällä alkuaineilla ei ole sidosominaisuuksia. Ongelma huomattiin, kun kokeiltiin briketöidä Qckvartsinäytettä, mitä ei saatu onnistumaan. Näytteiden sidosominaisuuksia alettiin tutkia tekemällä kaksi sarjaa samoista näytteistä, jotka valmistettiin automaattilla ja manuaalisesti briketöinnillä.

Tuloksista verrattiin automaattilla onnistuneiden brikettien tuloksia epäonnistuneisiin briketteihin. Onnistuneissa briketeissä oli keskimäärin huomattavasti suuremmat rauta- ja magnesiumipitoisuudet sekä pienemmät piipitoisuudet. Tämä ei kuitenkaan täysin aukottomasti selitä, miksi jotkut briketit onnistuvat, koska myös onnistuneissa briketeissä oli pienempiä rauta- ja magnesiumipitoisuuksia. Pääsääntönä voidaan pitää, että mitä korkeammat metallipitoisuudet sitä varmemmin näyte onnistuu. Tulokset on esitetty liitteessä 2.

5 VALIDOINTI

5.1 Toteamis- ja määrittysraja

Toteamisrajalla tarkoitetaan yhdisteen pienintä alkuainepitoisuutta, joka voidaan luotettavasti todeta. Toteamisraja voidaan määrittää mittaamalla matalapitoisuuden sisältävää yhdistettä useampaan kertaan. Tässä työssä kvartsinäytettä mitattiin kymmenen kertaa, joista keskihajonnan perusteella määritettiin toteamisraja (kaava 3). (9, s. 51.)

$$LOD = 3 * SD$$

KAAVA 3.

SD = keskihajonta

Määrittysrajalla tarkoitetaan pienintä analysoitavan aineen pitoisuutta, joka voidaan määrittää riittävällä tarkkuudella. Laskennallisesti se voidaan määrittää toteamisrajasta (kaava 4). (9, s. 51.)

$$LOQ = 2 * LOD$$

KAAVA 4.

Toteamis- ja määrittysrajojen tulokset on esitetty taulukossa 2. Tuloksista puuttuvat arseeni, uraani, bromi, rubidium, bariumin, titanium- ja mangaanioksidi. Kyseiset alkuaineet/oksidit voidaan määrittää erikseen sopivalla referenssimateriaalilla.

TAULUKKO 2. Toteamis- ja määrittäysrajat

	Toteamisraja (%)	Määrittäysraja (%)	määrittäysraja (ppm)		Toteamisraja (%)	Määrittäysraja (%)	Määrittäysraja (ppm)
Na₂O	0,0059	0,0117	117	Ga	0,0005	0,0009	9
MgO	0,0159	0,0317	317	Se	0,0009	0,0019	19
Al₂O₃	0,0263	0,0525	525	Sr	0,0005	0,0010	10
P₂O₅	0,0020	0,0040	40	Y	0,0004	0,0009	9
K₂O	0,0021	0,0042	42	Zr	0,0004	0,0008	8
CaO	0,0014	0,0029	29	Nb	0,0004	0,0008	8
Fe₂O₃	0,0091	0,0182	182	Mo	0,0006	0,0011	11
S	0,0015	0,0031	31	Sn	0,0017	0,0033	33
Cl	0,0032	0,0064	64	Sb	0,0025	0,0050	50
Sc	0,0001	0,0003	3	La	0,0002	0,0004	4
V	0,0006	0,0012	12	Ce	0,0018	0,0035	35
Cr	0,0014	0,0028	28	W	0,0184	0,0369	369
Co	0,0029	0,0058	58	Pb	0,0009	0,0018	18
Ni	0,0010	0,0020	20	Bi	0,0002	0,0004	4
Cu	0,0009	0,0018	18	Th	0,0006	0,0013	13
Zn	0,0009	0,0018	18	F	0,0095	0,0189	189

5.2 Toistettavuus

Mittausten toistettavuudella tarkoitetaan tuloksien täsmällisyyttä, kun mittaukset suoritetaan samoissa mittausolosuhteissa. Olosuhteilla tarkoitetaan tilannetta, jossa mittaus suoritetaan lyhyellä aikavälillä, samassa laboratoriossa ja saman tekijän toimesta. (10, s.37.)

Toistettavuutta tutkittiin käyttämällä saunakivestä tehtyä näytettä. Mittaukset suoritettiin kolmena eri päivänä neljällä rinnakkaisella näytteellä (taulukko 3).

TAULUKKO 3. Toistotarkkuus

Alkuaine/Oksidi	Pitoisuus (%)	F	F Crit	sw	sw%	sb	sb%	st	st%
Na2O	3,241	0,842	4,256	0,001	0,044	0,000	0,008	0,002	0,052
MgO	5,853	0,712	4,256	0,021	0,358	0,003	0,057	0,024	0,415
Al2O3	20,206	2,783	4,256	0,022	0,111	0,014	0,069	0,036	0,180
SiO2	45,301	1,523	4,256	0,038	0,083	0,013	0,028	0,050	0,111
P2O5	0,405	0,118	4,256	0,001	0,152	0,000	0,004	0,001	0,156
K2O	0,794	0,273	4,256	0,000	0,035	0,000	0,002	0,000	0,037
CaO	8,985	0,798	4,256	0,007	0,078	0,001	0,014	0,008	0,092
TiO2	1,570	0,450	4,256	0,002	0,127	0,000	0,013	0,002	0,140
MnO	0,161	10,059	4,256	0,000	0,011	0,000	0,024	0,000	0,034
Fe2O3	13,242	2,053	4,256	0,048	0,359	0,022	0,164	0,069	0,522
S	0,063	0,390	4,256	0,000	0,033	0,000	0,003	0,000	0,036
Cl	0,017	7,313	4,256	0,000	0,027	0,000	0,043	0,000	0,070
Sc	0,001	0,197	4,256	0,000	0,102	0,000	0,004	0,000	0,107
V	0,016	2,399	4,256	0,000	0,007	0,000	0,004	0,000	0,011
Cr	0,004	0,853	4,256	0,000	0,134	0,000	0,025	0,000	0,160
Ni	0,011	0,320	4,256	0,000	0,047	0,000	0,003	0,000	0,051
Cu	0,006	0,355	4,256	0,000	0,056	0,000	0,004	0,000	0,060
Zn	0,010	0,760	4,256	0,000	0,015	0,000	0,002	0,000	0,017
Ga	0,002	1,608	4,256	0,000	0,034	0,000	0,012	0,000	0,047
Rb	0,002	1,662	4,256	0,000	0,060	0,000	0,022	0,000	0,083
Sr	0,044	0,327	4,256	0,000	0,008	0,000	0,001	0,000	0,008
Y	0,002	0,050	4,256	0,000	0,077	0,000	0,001	0,000	0,078
Zr	0,011	0,450	4,256	0,000	0,016	0,000	0,002	0,000	0,017
Sn	0,001	0,568	4,256	0,000	0,413	0,000	0,052	0,000	0,465
Ba	0,042	1,924	4,256	0,000	0,065	0,000	0,028	0,000	0,092
Ce	0,003	0,921	4,256	0,000	0,413	0,000	0,085	0,000	0,498
Bi	0,001	0,136	4,256	0,000	0,431	0,000	0,013	0,000	0,444
Th	0,001	0,471	4,256	0,000	0,106	0,000	0,011	0,000	0,117
U	0,000	3,353	4,256	0,000	0,041	0,000	0,030	0,000	0,071

^{sw} päivien sisäinen hajonta, ^{sb} päivien välinen hajonta, st kokonaishajonta

Tuloksista voidaan todeta päivien sisäisen hajonnan olevan systemaattisesti suurempaa kuin päivien välisen hajonnan ($sw > sb$), mikä on yleensä harvinaista. Syynä tähän voi olla, että päivien välistä hajontaa tutkittiin ainoastaan neljän näytteen otannalla.

Sarjojen sisäinen ja sarjojen välinen hajonta poikkeavat tilastollisesti merkitsevällä tavalla toisistaan ($F_{\text{crit}} > F$). Sarjojen sisäinen hajonta on suurimmillaan 0,43 ja sarjojen välinen 0,16 prosenttia. Vaikka hajonnoissa on tilastollisesti merkittävää eroa, käytännössä tuloksien vaihtelu on erittäin pientä.

Menetelmän toistotarkkuutta voidaan todennäköisesti parantaa ajamalla kvartsinäyte ennen näytesarjojen briketointia. Käytännössä hajonnat ovat kuitenkin niin pieniä, että toimenpiteisiin ryhtymiseen ei ole tarvetta.

5.3 Oikeellisuus

Oikeellisuuden tutkimisen tarkoituksena oli selvittää, ovatko mittauksissa saatavat tulokset tarpeeksi tarkkoja, että menetelmää voitaisiin ottaa kaupalliseen käyttöön. Tutkittiin mitä alkuaineita voidaan luotettavasti mitata ja mitkä vaativat muutoksien tekemistä XRF:n laskentaohjelmaan tai briketointiautomaatin ohjelmaan.

Tuloksien oikeellisuutta tutkittiin vertailemalla näytesarjaa, joka briketöitiin automaattilla ja manuaalisesti, sekä referenssinäytteillä, joista mitattiin Amis0010, Amis0009, Amis0353, Amis0274 ja Amis0192 (liite 4). Referenssinäytteiden sertifikaatit ovat liitteessä 5.

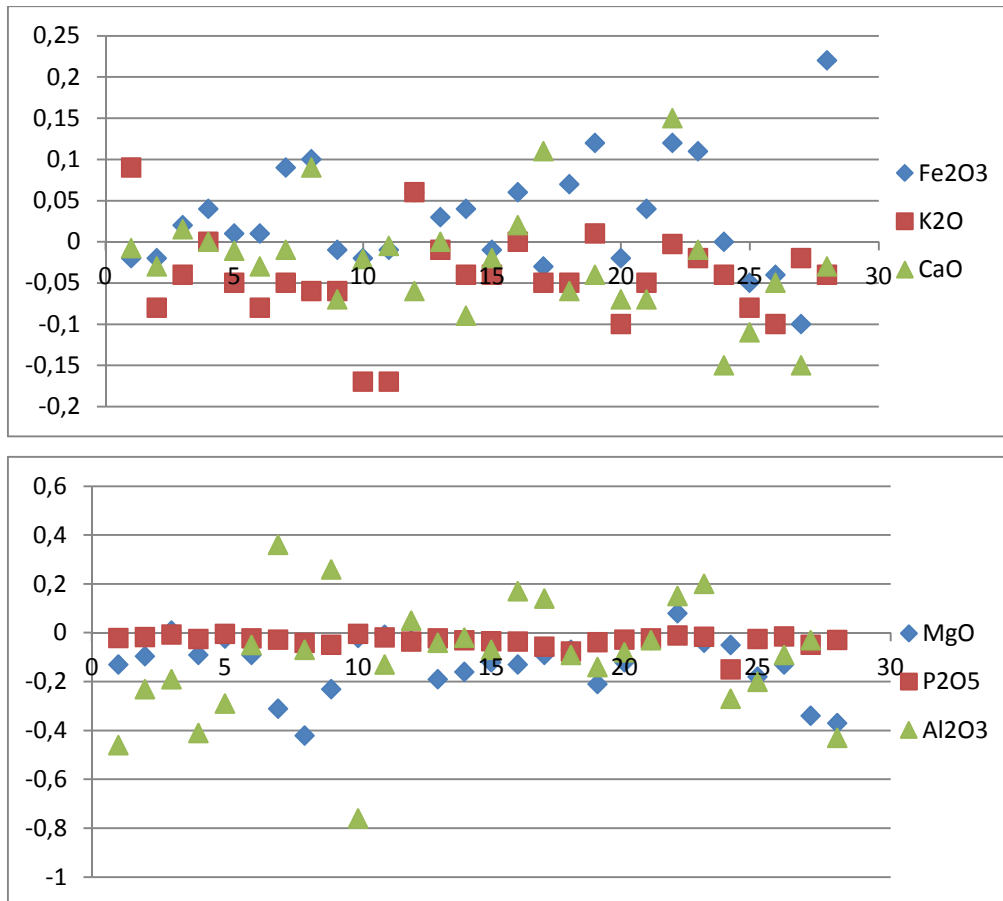
Taulukosta 4 nähdään Al_2O_3 :n ja CaO :n pitoisuuksien olevan suurempia kuin viitearvon yläraja. Vastaavasti Fe_2O_3 :n ja MnO :n pitoisuudet ovat aivan viitearvon alarajalla tai alle sen.

TAULUKKO 4. Referenssinäytteet

Amis0353				Amis0274			
Oksidi	Keskiarvo (%)	Viitearvo alaraja (%)	Viitearvo yläraja (%)	Oksidi	Keskiarvo (%)	Viitearvo alaraja (%)	Viitearvo yläraja (%)
MgO	0,693	0,520	0,580	MgO	1,803	1,530	1,610
Al_2O_3	4,793	4,080	4,240	Al_2O_3	10,027	8,470	8,830
SiO_2	83,830	87,600	88,160	SiO_2	65,707	66,800	67,720
K_2O	1,723	1,750	1,790	K_2O	3,670	3,580	3,820
CaO	0,613	0,570	0,610	CaO	4,620	4,320	4,520
TiO_2	0,152	0,150	0,170	TiO_2	0,496	0,470	0,510
MnO	0,205	0,200	0,240	MnO	0,540	0,540	0,580
Fe_2O_3	2,533	2,570	2,730	Fe_2O_3	4,317	4,530	4,650

Amis0192				Amis0009			
Oksidi	Keskiarvo (%)	Viitearvo alaraja (%)	Viitearvo yläraja (%)	Alkuaine	Keskiarvo (%)	Viitearvo alaraja (%)	Viitearvo yläraja (%)
MgO	14,200	14,830	15,430	Cr	0,423	0,405	0,497
Al_2O_3	13,927	12,120	12,320	Ni	0,153	0,107	0,213
SiO_2	47,950	47,730	48,730	Cu	0,088	0,082	0,098
K_2O	0,149	0,140	0,160	Amis0010			
CaO	6,667	6,440	6,720	Alkuaine	Keskiarvo (%)	Viitearvo alaraja (%)	Viitearvo yläraja (%)
TiO_2	0,239	0,230	0,250	Cr	15,149	14,760	16,920
MnO	0,154	0,156	0,184	Ni	0,109	0,100	0,123
Fe_2O_3	11,767	11,700	12,140	Cu	0,062	0,054	0,089

Kuvassa 12 tarkastellaan automaattilla ja manuaalisesti briketöityjen näytteiden eroja. Vertailu toteutettiin valmistamalla 28 näytettä sekä manuaalisesti että automaattilla ja laskemalla mittauksissa saatujen tulosten erotus. Kuvaajassa tulosten ollessa negatiivisia automaattilla tehtyjen brikettien alkuainepitoisuudet ovat suurempia kuin manuaalisesti valmistettujen brikettien.



KUVA 12. Automaatti- ja manuaalibriketöinnin erotus

Kuvasta 12 nähdään MgO-pitoisuuksien noudattavan samaa trendiä kuin referenssinäytteistä saadut tulokset. Pienissä alle neljän prosentin pitoisuuksissa tulokset ovat suurempia kuin manuaalisesti valmistetuissa briketeissä ja yli kahdeksan prosentin pitoisuuksissa pienempiä.

Al₂O₃-pitoisuuksissa suurimmat ongelmat esiintyvät alle 16 prosentin pitoisuuksissa. Näissä pitoisuuksissa mittaukset antavat suurempia tuloksia kuin viitearvot ovat. Suurimmissa pitoisuuksissa tulokset ovat tasaisesti viitearvon ylä- ja alapuolella.

Rauta- ja kaliumpitoisuudet ovat molemmat lähellä viitearvoja verrattaessa briketöityjä näytteitä. Suurin suhteellinen poikkeama kaliumilla oli neljän prosentin ja raudalla yhden prosentin luokkaa.

Raekokokorjauksen avulla voidaan parantaa alkuaineille saatuja tuloksia, jotka ovat järjestään suurempia tai pienempiä mitä viitearvot. Ongelmaksi

muodostuvat alkuaineet, joissa tulokset ovat tietyillä pitoisuusalueilla viitearvoa suurempia ja toisella pienempiä, kuten magnesiumilla.

6 YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli suorittaa XRF-briketöintiautomaatin käyttöönotto, jossa automaatille luodaan toimiva perusohjelma. Automaatin käyttöönoton päämääränä on nopeuttaa ja parantaa XRF-näytteiden esikäsittelyä. Lopuksi laitteelle tehtiin käyttöohjeet, jotta sen käyttö saatiin siirrettyä esikäsittelypuolen henkilökunnalle.

Automaatille luotu menetelmä ei ole ainakaan toistaiseksi vielä täysin toimiva. Yksi suurimmista ongelmista on brikettien epäonnistuminen, jonka syistä ei ole täysin varmaan tietoa. Toisena ongelmana on se, että automaatilla ja manuaalisesti valmistettujen brikettien alkuainepitoisuudet poikkeavat merkittävästi toisistaan. Menetelmien välisen yhdenmukaisuuden saavuttamisessa olisi se merkittävä hyöty, että epäonnistuneet automaatilla valmistetut brikitit voitaisiin korvata suoraan manuaalisesti.

Mitattavista alkuaineista alumiinin ja magnesiumin mittaustuloksissa on suurinta vaihtelua. Todennäköisin syy tähän ongelmaan on hiukkaskokovaikutus, jota voidaan tutkia valmistamalla muutama näyte käyttäen jauhatuksessa huomattavasti korkeampaa kierrosnopeutta. Vaihtoehtoisesti voidaan verrata manuaalisesti tehtyjen brikettien raekokoa automaatilla valmistettuihin briketteihin.

Tällä hetkellä automaatin tarpeellisuus voidaan asettaa kyseenalaiseksi. Toimiessaan oikein se voi parantaa yrityksen hintakilpailukykyä ja saada aikaan tasalaatuisempia tuloksia kuin manuaalisesti on mahdollista.

LÄHTEET

1. Labtium kokemus ja sen tausta. Labtium Oy. Saatavilla:
<http://www.labtium.fi/fi/labtium-oy/labtiumin-kokemus-ja-sen-tausta>
Hakupäivä: 3.5.2014.
2. Brouwer Peter 2003. Theory of XRF: Getting acquainted with the principles. PANanalytical B.V.
3. What is synchrotron light? The European Synchrotron. Saatavilla:
<http://www.esrf.eu/about/synchrotron-science/synchrotron-light> Hakupäivä:
8.8.2013.
4. MedicinesComplete. Saatavilla: www.medicinescomplete.com hakupäivä:
10.8.2013.
5. Brouwer Peter 2010. Theory of XRF: Getting acquainted with the principles
3rd edition. Saatavilla:
http://www.cl.eps.manchester.ac.uk/seaes/documents/research/agu/xrf_theory_booklet.pdf. Hakupäivä: 10.1.2014.
6. HP-MP Compact pulverizing mill and pellet press.Herzog automation.
Saatavilla: http://www.herzog-maschinenfabrik.de/fileadmin/content/Broschueren_englisch/HZ_PB_HP-MP_EN_web.pdf Hakupäivä: 4.5.2014
7. Hill Steve J 2006. Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications
8. Eivindson, Torkild – Mikkelsen, Øyvind. Problems by using pressed powder pellets for XRF analysis of ferrosilicon alloys. Saatavilla:
http://www.icdd.com/resources/axa/vol44/v44_063.pdf Hakupäivä:
28.4.2014.

9. Välimäki, Ilkka 2010. T440103 Laboratorion tiedonhallinta 3 op.
Opintojakson oppimateriaali keväällä 2011. Oulu: Oulun seudun ammattikorkeakoulu, tekniikan yksikkö.
10. Mikes metrologia 2005. Kemian metrologian opas. Saatavilla:
http://www.finas.fi/documents/upload/j6_05_b5_nettiin.pdf Hakupäivä:
28.12.2013.
11. HP-MP Instruction Manual. Herzog automation.

LIITTEET

Liite 1 Kontaminaatiotesti tulokset

Liite 2 Onnistuneiden/epäonnistuneiden brikettien tulokset

Liite 3 Toistotarkkuus tulokset

Liite 4 Oikeellisuus tulokset

Liite 5 Sertifikaatit

KONTAMINAATIOTESTI TULOKSET

LIITE 1

175X-R	Na2O %	MgO %	Al2O3 %	SiO2 %	P2O5 %	K2O %	CaO %	TiO2 %	MnO %	Fe2O3 %	S %
1 amis35	0,243	1,82	4,85	83	0,099	1,32	2,45	0,216	0,128	3,29	0,0931
2 QC1_1	3,21	0,246	14,59	73,77	0,041	5,49	1,04	0,131	0,031	1,49	0,0052
3 QC1_2	3,22	0,241	14,57	73,65	0,043	5,53	1,05	0,129	0,029	1,47	0,0046
4 amis316	0,279	25,6	5,82	38,2	0,054	0,53	5,39	0,263	0,177	15,5	2,2383
5 QC1_3	3,23	0,295	14,57	73,5	0,044	5,54	1,06	0,133	0,033	1,52	0,0079
6 QC1_4	3,21	0,25	14,58	73,69	0,042	5,52	1,04	0,132	0,03	1,48	0,0049
7 amis332	0,202	20,8	7,53	39,17	0,066	0,404	2,19	0,368	0,201	14,2	0,2852
8 QC1_5	3,22	0,248	14,56	73,65	0,042	5,52	1,04	0,133	0,032	1,49	0,0053
9 QC1_6	3,22	0,242	14,57	73,65	0,043	5,51	1,05	0,129	0,029	1,48	0,0046
	Cl %	Sc %	V %	Cr %	Co %	Ni %	Cu %	Zn %	Ga %	As %	Se %
1 amis35	0,0197	0,0006	0,0045	0,0505	0,007	0,0032	0,0154	0,0031	0,0012	0,0016	0
2 QC1_1	0,0094	0,0001	0,001	0,0006	0,006	-0,0003	0,0001	0,0039	0,0019	0	0,0006
3 QC1_2	0,0096	0	0,0012	0,0013	0,007	-0,0005	0,0004	0,0038	0,0021	0	0,0002
4 amis316	0,0592	0,0003	0,0157	4,2821	0,031	0,5406	0,1997	0,0158	0,0013	0,0017	0,0004
5 QC1_3	0,0092	0	0,0011	0,0034	0,006	0,0008	0,0011	0,0046	0,0023	0	0,0015
6 QC1_4	0,0077	0,0001	0,0011	0,0013	0,006	0,0002	0,0011	0,0038	0,0018	0	0,0005
7 amis332	0,0181	0,0012	0,0269	10,019	0,023	0,2475	0,0579	0,0572	0,0008	0,0273	0,0003
8 QC1_5	0,0103	0,0001	0,0012	0,0022	0,007	-0,0002	0,0004	0,0038	0,0019	0	0,0003
9 QC1_6	0,0099	0	0,0012	0,0013	0,007	-0,0005	0,0004	0,0038	0,0021	0	0,0002
	Br %	Rb %	Sr %	Y %	Zr %	Nb %	Mo %	Sn %	Sb %	Ba %	La %
1 amis35	0	0,0101	0,0057	0,0014	0,0081	0,0003	0,003	0,0017	0,0023	0,0197	0
2 QC1_1	0	0,0234	0,0144	0,0033	0,0126	0,0013	0	0,0018	0,0003	0,0554	0,0038
3 QC1_2	0	0,0227	0,0148	0,0029	0,0129	0,001	0	0,0014	0,0011	0,0551	0,0033
4 amis316	0	0,0041	0,0038	0,0004	0,005	0	0	0,0015	0	0,0039	0
5 QC1_3	0	0,0232	0,015	0,0036	0,0132	0,0016	0	0,0017	0,0011	0,0578	0,0026
6 QC1_4	0	0,0234	0,0146	0,0033	0,0125	0,0017	0	0,0019	0,0013	0,0576	0,0022
7 amis332	0	0,0042	0,0042	0,0005	0,0054	0	0	0,001	0,0005	0,004	0,0004
8 QC1_5	0	0,0232	0,0151	0,0031	0,0131	0,0018	0	0,0012	0,0008	0,0567	0,0045
9 QC1_6	0	0,0227	0,0148	0,0029	0,0129	0,001	0	0,0014	0,0011	0,0551	0,0033
	Ce %	W %	Pb %	Bi %	Th %	U %					
1 amis35	0,0035	0	0,0024	0,0054	0,0019	0,0016					
2 QC1_1	0,0067	0,001	0,0041	0,0001	0,0024	0,0004					
3 QC1_2	0,0093	0,001	0,0048	0,0001	0,0021	0,0001					
4 amis316	0,0035	0	0	0,001	0,0012	0,0004					
5 QC1_3	0,0084	0,001	0,0043	0,0003	0,0029	0,0002					
6 QC1_4	0,0089	0	0,0045	0	0,0026	0					
7 amis332	0,0019	0	0	0,0005	0,0013	0,001					
8 QC1_5	0,0079	0	0,0046	0	0,0023	0,0003					
9 QC1_6	0,0093	0,001	0,0048	0,0001	0,0021	0,0001					

ONNISTUNEIDEN/EPÄONNISTUNEIDEN BRIKETTIENTULOKSET

LIITE 2/1

		Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	S
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
onnistunut	1	2,72	0,6	14,24	72,44	0,091	5,82	0,461	0,312	0,029	3,04	0,0037
onnistunut	2	3,61	0,474	13,41	74,96	0,073	3,56	1,05	0,263	0,03	2,36	0,004
onnistunut	3	2,71	0,292	13,04	75,86	0,019	6,1	0,422	0,11	0,005	1,27	0,003
onnistunut	4	3,77	0,79	14,75	71,34	0,133	3,66	0,68	0,474	0,046	4,07	0,0045
onnistunut	5	3,36	0,133	13,38	76,8	0,021	5,09	0,348	0,039	0,003	0,67	0,0037
onnistunut	6	3,38	0,79	14,76	71,08	0,104	4,11	1,68	0,378	0,039	3,44	0,0058
onnistunut	7	3,7	2,25	16,08	63,23	0,186	2,43	4,54	0,77	0,079	6,47	0,0117
onnistunut	8	4,06	2,38	16,56	62,55	0,201	1,87	4,54	0,8	0,1	6,7	0,0061
onnistunut	9	4,72	1,44	16,26	66,59	0,224	1,92	3,45	0,51	0,097	4,54	0,0104
onnistunut	10	2,15	0,122	15,05	77,21	0,042	4,15	0,309	0,045	0,005	0,73	0,0017
onnistunut	11	2,55	0,064	14,73	73,82	0,199	7,47	0,109	0,016	0,033	0,7	0,0022
onnistunut	12	3,95	2,19	16,76	63,65	0,144	1,59	4,98	0,6	0,092	5,83	0,0042
onnistunut	13	4,9	1,81	14,56	71,79	0,068	1,36	1,93	0,404	0,019	3,01	0,0033
onnistunut	14	3,31	2,49	16,55	64,03	0,119	2,58	4,33	0,63	0,076	5,69	0,0021
onnistunut	15	4,13	1,91	16,85	65,6	0,104	1,47	4,47	0,463	0,076	4,74	0,0032
onnistunut	16	3,69	3,26	16,44	63,09	0,112	1,48	5,02	0,58	0,084	5,95	0,0063
onnistunut	17	4,16	1,79	17,2	62,47	0,291	3,89	2,83	0,79	0,102	6,17	0,0041
onnistunut	18	4,86	1,75	19,64	58,36	0,329	3,79	3,66	0,85	0,101	6,27	0,0095
onnistunut	19	3,79	2,17	16,2	65,56	0,172	2,48	3,23	0,65	0,101	5,34	0,0937
onnistunut	20	4,23	1,4	15,91	67,92	0,124	2,92	3,18	0,414	0,043	3,59	0,0089
onnistunut	21	4,64	0,96	16,23	69,33	0,093	2,39	2,86	0,306	0,044	2,91	0,0029
onnistunut	22	2,57	8,35	15,28	51,84	0,09	0,472	10,33	0,62	0,166	9,65	0,0012
onnistunut	23	4,66	1,37	16,54	67,69	0,102	2,14	3,72	0,319	0,048	3,16	0,0046
onnistunut	24	3,46	3,24	15,92	55,66	0,66	1,82	6,49	1,72	0,139	10,6	0,0227
onnistunut	25	5,16	1,3	15,02	72,42	0,093	1,61	1,44	0,4	0,043	2,29	0,0033
onnistunut	26	4,57	2	15,22	70,7	0,097	2,03	1,6	0,408	0,066	3,07	0,0031
onnistunut	27	4,13	0,8	15,36	70,21	0,101	3,8	1,8	0,389	0,031	3,16	0,0018
onnistunut	28	3,24	2,54	16,08	64,44	0,167	2,04	4,25	0,74	0,118	6,09	0,0851
onnistunut	29	3,78	0,91	15,61	69,9	0,102	3,62	2,65	0,428	0,024	2,68	0,0039
onnistunut	30	4,16	0,69	15,75	70,17	0,087	3,31	2,37	0,292	0,04	2,9	0,002
onnistunut	31	4,33	0,84	15,72	69,81	0,08	3,04	2,65	0,309	0,043	2,98	0,0039
onnistunut	32	3,2	2,8	16,05	65,86	0,113	1,98	4,16	0,53	0,064	4,98	0,0023
onnistunut	33	4,09	3,18	16,46	61,16	0,211	1,73	5,44	0,84	0,1	6,52	0,0049
onnistunut	34	3,74	3,82	16,04	55,81	0,187	1,19	7,43	1,16	0,129	9,82	0,0045
onnistunut	35	3,34	1,48	15,77	67,13	0,115	3,11	3,65	0,476	0,081	4,61	0,0023
onnistunut	36	4,24	2,82	16,68	63,52	0,16	1,88	4,53	0,64	0,08	5,15	0,0148
onnistunut	37	3,38	0,69	14,5	71,65	0,113	3,67	1,69	0,414	0,035	3,62	0,0054
onnistunut	38	3,96	2,4	16,93	60,17	0,168	2,49	5,74	0,73	0,12	7	0,0042
onnistunut	39	3,84	2,91	15,9	63,25	0,208	2,15	3,44	0,74	0,1	7,22	0,0014
onnistunut	40	3,44	7,75	15,19	50,11	0,401	1,71	5,99	1,14	0,116	10,2	2,2238
onnistunut	41	3,88	4,35	18,45	52,13	0,292	0,92	8,3	1,15	0,139	9,79	0,2948
onnistunut	42	3,28	8,05	15,77	48,35	0,347	2,05	6,94	1,31	0,177	11	0,1028
onnistunut	43	4,06	2,12	17,58	62,88	0,215	2,42	4,09	0,72	0,115	5,55	0,0066
onnistunut	44	4,61	1,78	17,59	62,79	0,277	2,07	3,35	0,97	0,076	6,29	0,0036

ONNISTUNEIDEN/EPÄONNISTUNEIDEN BRIKETTIENTULOKSET

LIITE 2/2

onnistunut	45	3,22	3,66	19	54,97	0,215	1,71	7,1	1,04	0,126	7,91	0,0055
onnistunut	46	2,64	1,09	15,31	70,65	0,068	2,45	3,58	0,351	0,048	3,52	0,112
onnistunut	47	3,99	2,62	17,44	61,53	0,186	1,49	4,85	0,69	0,139	5,81	0,0711
onnistunut	48	4,01	2,62	17,5	61,79	0,18	1,5	4,9	0,7	0,138	5,84	0,069
onnistunut	49	2,92	3,13	16,43	60,61	0,21	2,86	4,78	0,73	0,113	7,53	0,5735
onnistunut	50	4,29	4,74	15,41	51,37	0,335	2,28	5,9	1,14	0,082	10,3	2,6071
epäonnistunut	51	2,59	0,322	12,72	76,4	0,033	5,39	0,69	0,157	0,008	1,48	0,0059
epäonnistunut	52	5,38	0,448	15,36	72,19	0,127	1,08	2,17	0,455	0,02	2,57	0,0314
epäonnistunut	53	2,94	0,72	13,76	75,25	0,043	1,52	3,18	0,264	0,029	2,05	0,0231
epäonnistunut	54	3,7	0,139	14,74	74,96	0,103	4,54	1	0,049	0,003	0,59	0,0023
epäonnistunut	55	3,53	0,099	14,95	74,11	0,05	5,37	0,87	0,058	0,013	0,82	0,0019
epäonnistunut	56	3,53	0,105	14,92	74,16	0,047	5,37	0,87	0,059	0,013	0,83	0,0016
epäonnistunut	57	3,07	0,285	14,09	74,43	0,039	5,35	0,74	0,162	0,015	1,62	0,0022
epäonnistunut	58	4,11	0,82	15,25	69,78	0,098	3,82	2,18	0,421	0,036	3,24	0,0086
epäonnistunut	59	4,89	1,06	14,63	73,62	0,065	0,342	3,92	0,277	0,019	1,03	0,0027
epäonnistunut	60	4,45	0,157	14,5	75,2	0,028	2,89	1,6	0,039	0,065	0,96	0,0079
epäonnistunut	61	7,76	0,291	14,96	73,26	0,056	0,407	0,388	0,243	0,027	2,41	0,0046
epäonnistunut	62	6,97	0,022	15,06	74,88	0,286	1,78	0,354	0,001	0,128	0,478	0,0021
epäonnistunut	63	3,43	0,101	15,58	71,72	0,212	7,52	0,348	0,005	0,269	0,7	0,0013
epäonnistunut	64	5,82	0,184	15	75,53	0,02	0,6	1,96	0,319	0,001	0,466	0,0015
epäonnistunut	ka	4,44	0,340	14,68	73,96	0,09	3,28	1,45	0,179	0,046	1,375	0,0069
onnistunut	ka	3,77	2,262	15,98	64,93	0,17	2,67	3,74	0,610	0,078	5,255	0,1287
		Cl	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
onnistunut	1	0,0065	0,0002	0,0023	0,0014	0,009	0,0006	0,001	0,0048	0,0019	0,001	0,003
onnistunut	2	0,0049	0,0008	0,002	0,0001	0,006	-0,0001	0,0001	0,0065	0,0026	0,0007	0,0037
onnistunut	3	0,0048	0	0,0012	0,0001	0,022	-0,0002	0,0001	0,0021	0,0021	0,0016	0,0036
onnistunut	4	0,0067	0,0012	0,0037	0,0017	0,018	0,0002	0	0,0063	0,0031	0,0019	0,0022
onnistunut	5	0,0054	0	0,0007	-0,0006	0,012	-0,0006	0,0002	0,0033	0,0016	0,0073	0,0029
onnistunut	6	0,0093	0,0008	0,0027	0,0014	0,012	-0,0003	0,0008	0,0075	0,0029	0,0023	0,0031
onnistunut	7	0,0368	0,0015	0,0109	0,002	0,01	0,0014	0,0005	0,0057	0,0022	0,0012	0,0017
onnistunut	8	0,0114	0,0019	0,0106	0,0013	0,01	0,0007	0,0015	0,0064	0,0026	0	0,0009
onnistunut	9	0,0219	0,0003	0,0062	0,0004	0,009	0,0009	0,001	0,0137	0,0025	0	0,0012
onnistunut	10	0,0043	0,0011	0,0008	0	0,005	-0,0006	0,0005	0,0021	0,0044	0,0002	0,0026
onnistunut	11	0,0072	0	0,0007	-0,0006	0,008	0	0,0012	0,0076	0,0024	0	0,0015
onnistunut	12	0,0409	0,0008	0,0098	0,0006	0,009	0,0003	0,0022	0,0063	0,0021	0	0,0018
onnistunut	13	0,0304	0,0009	0,0041	0,0007	0,004	-0,0005	0,0011	0,0025	0,0011	0	0,0016
onnistunut	14	0,0206	0,0005	0,0095	0,0041	0,009	0,0014	0,0023	0,0078	0,0016	0,0004	0,0015
onnistunut	15	0,012	0,001	0,0071	0,0028	0,015	0,0007	0,001	0,0068	0,0026	0,0001	0,0027
onnistunut	16	0,0125	0,0011	0,0095	0,0183	0,019	0,0022	0,003	0,0095	0,0026	0,0017	0,0024
onnistunut	17	0,0073	0,0012	0,0067	0,001	0,015	0	0,002	0,0074	0,0022	0	0,0012
onnistunut	18	0,0214	0,0004	0,0061	-0,0006	0,014	-0,0005	0,0014	0,0118	0,0021	0,0007	0,0011
onnistunut	19	0,0089	0,0012	0,0091	0,0019	0,012	0,0011	0,0054	0,01	0,0026	0,0002	0,0021
onnistunut	20	0,023	0,0002	0,0051	0,0031	0,018	0,001	0,0031	0,005	0,002	0,0003	0,0024
onnistunut	21	0,021	0,0002	0,0038	0,0013	0,011	0,0002	0,001	0,0047	0,002	0,0003	0,0018
onnistunut	22	0,0294	0,003	0,0227	0,0218	0,013	0,0049	0,0012	0,0087	0,002	0,0004	0,0007

LIITE 2/3

onnistunut	23	0,0215	0	0,0051	0,0015	0,009	0,0003	0	0,0047	0,0029	0,0002	0,0011
onnistunut	24	0,0364	0,0021	0,018	0,0009	0,012	0,0009	0,0033	0,0178	0,0028	0,0011	0,0011
onnistunut	25	0,0113	0,0004	0,0031	0,0001	0,028	0	0,0005	0,0075	0,0027	0,0002	0,0041
onnistunut	26	0,0159	0,0003	0,0031	0,0002	0,023	1E-04	0,0047	0,022	0,0019	0	0,004
onnistunut	27	0,0144	0	0,0028	-0,0006	0,022	0,0002	0,0003	0,0043	0,0028	0	0,0028
onnistunut	28	0,0249	0,0009	0,0108	0,0025	0,024	0,0012	0,0053	0,0115	0,0031	0,0005	0,0029
onnistunut	29	0,0221	0,0008	0,0035	0,0009	0,026	0,0002	0,001	0,0035	0,002	0,0001	0,0035
onnistunut	30	0,0221	0,0006	0,0028	0,0011	0,02	0	0,0005	0,0035	0,0021	0	0,0031
onnistunut	31	0,0299	0,0006	0,0039	0,0014	0,002	0,0003	0,0012	0,0048	0,0024	0	0,0038
onnistunut	32	0,0108	0,0004	0,0082	0,0116	0,002	0,0029	0,0005	0,0067	0,0026	0	0,0032
onnistunut	33	0,0184	0,001	0,0109	0,0058	0,005	0,003	0,0026	0,0083	0,0019	0,0009	0,0024
onnistunut	34	0,0145	0,0011	0,016	0,0071	0,016	0,0037	0,0014	0,012	0,0023	0,0003	0,0022
onnistunut	35	0,0209	0,0008	0,0064	0,0011	0,008	0,0004	0,0004	0,0057	0,0019	0,0002	0,003
onnistunut	36	0,0476	0,0008	0,0092	0,0123	0,011	0,0051	0,0017	0,0089	0,002	0,0008	0,0038
onnistunut	37	0,0116	0,0008	0,0033	0,001	0,004	0,0007	0,0008	0,0086	0,0021	0,0008	0,0028
onnistunut	38	0,0581	0,0006	0,0117	0,0013	0,012	0,0009	0,0006	0,0094	0,0024	0,0011	0,0023
onnistunut	39	0,0073	0,0012	0,011	0,0007	0,006	0,0015	0,0017	0,0104	0,0015	0,0001	0,0014
onnistunut	40	0,0065	0,0023	0,0224	0,0142	0,01	0,0014	0,0025	0,0068	0,0023	0,001	0,0007
onnistunut	41	0,0224	0,0024	0,021	0,0043	0,011	0,0019	0,0044	0,0087	0,0019	0,0009	0,0007
onnistunut	42	0,009	0,0026	0,0234	0,0185	0,016	0,0049	0,003	0,0141	0,002	0,0006	0,0016
onnistunut	43	0,006	0,0006	0,0101	0,0013	0,008	0	0,0013	0,0112	0,0017	0,0004	0,0012
onnistunut	44	0,0067	0,0019	0,0108	0,003	0,01	0,0008	0	0,0095	0,0023	0,0009	0,0016
onnistunut	45	0,0066	0,0023	0,02	0,0054	0,013	0,0033	0,0025	0,0098	0,0025	0,0008	0,0003
onnistunut	46	0,006	0	0,0035	0,0008	0,007	0,0003	0,002	0,0077	0,0017	0,0014	0,0019
onnistunut	47	0,0086	0,0015	0,0106	0,0025	0,006	0,0017	0,0037	0,0173	0,0019	0,0001	0,0011
onnistunut	48	0,0104	0,0006	0,01	0,0034	0,007	0,0019	0,0043	0,0176	0,002	0,0003	0,0005
onnistunut	49	0,0064	0,0008	0,0103	0,0013	0,009	0,0012	0,0025	0,0131	0,0021	0	0,0004
onnistunut	50	0,0059	0,0026	0,0207	0,0328	0,012	0,0059	0,0027	0,0083	0,0023	0,0004	0,0005
epäonnistunut	51	0,0072	0	0,0012	0,0011	0,02	0,0006	0,0008	0,0032	0,0016	0,0012	0,0042
epäonnistunut	52	0,0169	0,0003	0,0034	-0,0001	0,011	0	0,0018	0,0055	0,0021	0,0002	0,0026
epäonnistunut	53	0,0066	0,0002	0,0028	0,0001	0,005	1E-04	0,0009	0,0043	0,0021	0,0003	0,0034
epäonnistunut	54	0,0074	0	0,0008	-0,0008	0,021	-0,0001	0,0007	0,0015	0,0023	0	0,0034
epäonnistunut	55	0,0077	0,0003	0,0007	0,0001	0,003	-0,0003	0,0003	0,0032	0,0023	0,0002	0,0031
epäonnistunut	56	0,0066	0	0,0002	-0,0008	0	-0,0004	0,0003	0,0031	0,002	0,0003	0,0025
epäonnistunut	57	0,01	0	0,0013	-0,0003	0,009	-0,0005	0,0005	0,0036	0,0024	0,0002	0,0034
epäonnistunut	58	0,0132	0,0007	0,0025	0,0002	0,022	-0,0002	0,0005	0,0049	0,0022	0	0,0028
epäonnistunut	59	0,01	0	0,0028	0,0004	0,023	-0,0004	0	0,002	0,002	0,0003	0,0034
epäonnistunut	60	0,0084	0,0004	0,001	-0,0003	0,013	-0,0009	0,0012	0,0027	0,0023	0,0004	0,0025
epäonnistunut	61	0,0063	0,0001	0,0014	0,0002	0,01	1E-04	0,0003	0,0042	0,0036	0,0002	0,002
epäonnistunut	62	0,0074	0	0,0003	0,0001	0,008	1E-04	0,0007	0,0023	0,0025	0	0,0024
epäonnistunut	63	0,0061	0	0,0009	0,0002	0,011	-0,0008	0,0005	0,0021	0,0037	0	0,0017
epäonnistunut	64	0,0094	0,0004	0,0024	-0,0006	0,006	-0,0008	0,0005	0,0014	0,0016	0	0,0019
epäonnistunut	ka	0,0088	0,0002	0,0016	0,0000	0,012	-0,0003	0,0006	0,0031	0,0023	0,0002	0,0028
onnistunut	ka	0,0166	0,0010	0,0086	0,0040	0,012	0,0012	0,0017	0,0084	0,0023	0,0007	0,0021
		Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Ba	La
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%

ONNISTUNEIDEN/EPÄONNISTUNEIDEN BRIKETTIENTULOKSET

LIITE 2/4

onnistunut	1	0	0,0294	0,0122	0,0033	0,0177	0,0002	0	0,0022	0,0002	0,0697	0
onnistunut	2	0	0,0279	0,0112	0,0032	0,0145	0,0009	0	0,003	0,0003	0,0501	0,0006
onnistunut	3	0	0,0237	0,0057	0,002	0,0077	0,0002	0	0,0022	0,0002	0,0306	0
onnistunut	4	0	0,0291	0,0113	0,0041	0,0236	0,0008	0	0,0035	0,0003	0,0597	0
onnistunut	5	0	0,0217	0,0047	0,0046	0,0108	0,0002	0,0001	0,0015	0,0012	0,0162	0,0011
onnistunut	6	0	0,0184	0,0148	0,0038	0,0186	0,0007	0	0,0018	0,0004	0,0558	0,0017
onnistunut	7	0	0,0089	0,0367	0,0025	0,0206	0	0	0,0029	0,002	0,0482	0,0007
onnistunut	8	0	0,0051	0,0375	0,0027	0,0202	0	0	0,0014	0,0012	0,0518	0,0018
onnistunut	9	0	0,0281	0,0389	0,0027	0,0178	0,0007	0	0,0037	0,0008	0,0427	0,0021
onnistunut	10	0	0,031	0,002	0,0022	0,0016	0,0037	0	0,0037	0	0,0022	0,0001
onnistunut	11	0	0,1302	0,0042	0,0063	0,0005	0,0031	0	0,004	0,0015	0,0094	0
onnistunut	12	0	0,0052	0,0362	0,0015	0,0119	0	0	0,0014	0,0009	0,046	0
onnistunut	13	0	0,0051	0,0143	0,003	0,0222	0,0008	0	0,0017	0	0,0203	0,0001
onnistunut	14	0	0,0097	0,0243	0,0024	0,0165	0	0	0,0007	0,0012	0,0488	0,0008
onnistunut	15	0	0,0068	0,0351	0,0013	0,0107	0	0	0,0018	0,0006	0,028	0,0014
onnistunut	16	0	0,0165	0,0407	0,0018	0,0156	0	0	0,0016	0,0023	0,0481	0,0006
onnistunut	17	0	0,0114	0,0313	0,0017	0,039	0	0	0,0019	0,0004	0,1233	0
onnistunut	18	0	0,0102	0,06	0,0016	0,0542	0	0	0,0018	0	0,1529	0,0022
onnistunut	19	0	0,0091	0,0369	0,0022	0,0168	0,0001	0	0,0008	0,0012	0,0707	0,0014
onnistunut	20	0	0,0088	0,0538	0,0012	0,0191	0	0	0,0015	0,0012	0,0699	0,0003
onnistunut	21	0	0,0062	0,0623	0,0011	0,0108	0	0	0,0007	0,0016	0,069	0
onnistunut	22	0	0,0029	0,0423	0,0015	0,0052	0	0	0,002	0,0009	0,0108	0
onnistunut	23	0	0,0053	0,0675	0,0011	0,0113	0	0	0,0023	0	0,0775	0
onnistunut	24	0	0,0075	0,038	0,0031	0,0367	0,0005	0	0,0027	0	0,0492	0,0013
onnistunut	25	0	0,0063	0,0138	0,0018	0,0229	0,0007	0,0001	0,0019	0,0014	0,0291	0,0007
onnistunut	26	0	0,0078	0,0169	0,0025	0,0231	0,0003	0	0,0008	0	0,0259	0,0024
onnistunut	27	0	0,0089	0,0193	0,0026	0,0234	0,0004	0	0,0008	0,0009	0,0632	0,0001
onnistunut	28	0	0,0115	0,0214	0,0021	0,0129	0	0	0,0024	0,0011	0,0197	0,0005
onnistunut	29	0	0,0091	0,0319	0,0009	0,0203	0,0002	0	0,0016	0,0002	0,0928	0,0002
onnistunut	30	0	0,0102	0,0259	0,0016	0,0145	0	0	0,0012	0,0001	0,0725	0,0001
onnistunut	31	0	0,0082	0,0397	0,0012	0,0129	0	0	0,0022	0	0,0638	0
onnistunut	32	0	0,0102	0,0316	0,0016	0,0157	0	0	0,0013	0,0014	0,0385	0,0001
onnistunut	33	0	0,0071	0,0558	0,0015	0,0162	0	0	0,0017	0,0025	0,0371	0
onnistunut	34	0	0,0056	0,0501	0,0012	0,0114	0	0	0,0015	0	0,0289	0,0027
onnistunut	35	0	0,0124	0,0222	0,0021	0,0159	0,0003	0	0,0016	0,0008	0,053	0,0001
onnistunut	36	0	0,0131	0,0354	0,0023	0,0187	0	0	0,0004	0,0008	0,0196	0,0023
onnistunut	37	0	0,0189	0,0122	0,0038	0,0202	0,0004	0	0,0026	0,001	0,0623	0,0026
onnistunut	38	0	0,0064	0,0357	0,0034	0,0229	0,0004	0	0,0032	0,0018	0,0487	0,0016
onnistunut	39	0	0,0045	0,028	0,0018	0,0164	0	0	0,0024	0,0008	0,0646	0
onnistunut	40	0	0,0071	0,0521	0,0019	0,0111	0	0	0,0013	0,0013	0,0185	0,0008
onnistunut	41	0	0,0039	0,0451	0,0022	0,0138	0	0	0,0018	0,0009	0,0184	0
onnistunut	42	0	0,0064	0,0368	0,0022	0,0113	0	0	0,0024	0,0013	0,0518	0
onnistunut	43	0	0,0078	0,0393	0,0015	0,0181	0,0003	0	0,0011	0,0006	0,0723	0,0001
onnistunut	44	0	0,008	0,0155	0,0037	0,0247	0,0004	0	0,0017	0,0006	0,0431	0,0011
onnistunut	45	0	0,0056	0,0271	0,0028	0,0126	0	0	0,0025	0,0013	0,0361	0,0011
onnistunut	46	0	0,0097	0,0237	0,0035	0,0311	0,0006	0	0,0012	0,001	0,0613	0,0028

onnistunut	47	0	0,0049	0,0347	0,0016	0,0164	0,0003	0	0,0016	0,0002	0,0392	0,001
onnistunut	48	0	0,0055	0,0345	0,0019	0,0168	0	0	0,001	0,0015	0,0425	0,0011
onnistunut	49	0	0,0073	0,03	0,0013	0,0147	0	0	0,0005	0,0019	0,0784	0,0006
onnistunut	50	0	0,0081	0,0557	0,0005	0,0124	0	0	0,0018	0,0013	0,0638	0
epäonnistunut	51	0	0,0215	0,0078	0,0025	0,0103	0,0003	0	0,0017	0,0014	0,043	0
epäonnistunut	52	0	0,004	0,0302	0,003	0,0188	0,0005	0	0,0013	0,0013	0,0387	0,0001
epäonnistunut	53	0	0,005	0,0366	0,0024	0,0181	0,0003	0	0,0004	0,0017	0,0567	0
epäonnistunut	54	0	0,0147	0,0099	0,003	0,0129	0,0003	0	0,0023	0,0022	0,0175	0,0031
epäonnistunut	55	0	0,0288	0,0047	0,0037	0,0044	0,0012	0	0,0013	0,0011	0,0057	0
epäonnistunut	56	0	0,0296	0,0053	0,0043	0,0039	0,0014	0	0,0011	0,0009	0,0057	0
epäonnistunut	57	0	0,022	0,0116	0,0016	0,0121	0,0005	0	0,0019	0	0,0387	0,0029
epäonnistunut	58	0	0,013	0,017	0,0032	0,0263	0,0004	0	0,0011	0,0013	0,0662	0,0007
epäonnistunut	59	0	0,0009	0,0287	0,0017	0,0148	0,0002	0	0,0026	0,0003	0,012	0,0004
epäonnistunut	60	0	0,0093	0,0101	0,0033	0,0075	0,0015	0	0,001	0,0009	0,0125	0,0003
epäonnistunut	61	0	0,0013	0,005	0,0079	0,0626	0,0023	0,0001	0,0014	0,0006	0,0045	0,0059
epäonnistunut	62	0	0,022	0,0026	0,0016	0,0027	0,0052	0,0001	0,0015	0,0005	0	0
epäonnistunut	63	0	0,047	0,0042	0,003	0,0028	0,0035	0	0,0025	0,0003	0,0044	0
epäonnistunut	64	0	0,0017	0,0233	0,0009	0,0172	0,0004	0,0003	0,0006	0	0,0149	0
epäonnistunut	ka	0	0,0158	0,0141	0,0030	0,0153	0,0013	0	0,0015	0,0009	0,0229	0,0010
onnistunut	ka	0	0,0135	0,0311	0,0023	0,0175	0,0003	0	0,0019	0,0009	0,0499	0,0008
		Ce	W	Pb	Bi	Th	U	F				
		%	%	%	%	%	%	%				
onnistunut	1	0,0008	0,001	0,0022	0	0,0022	0,0001	0				
onnistunut	2	0,0033	0	0,0018	0	0,0012	0,0001	0				
onnistunut	3	0,0025	0,001	0,0014	0	0,0027	0,0001	0				
onnistunut	4	0,0026	0,001	0,0022	0,0005	0,0015	0,0005	0				
onnistunut	5	0,007	0	0,0032	0,0007	0,0044	0,0016	0				
onnistunut	6	0,0085	0,001	0,002	0,0001	0,0015	0,0003	0				
onnistunut	7	0,006	0	0,0009	0,0006	0,0007	0,0002	0				
onnistunut	8	0,0061	0	0,0012	0,0001	0,0013	0,0003	0				
onnistunut	9	0,0036	0,001	0,0005	0,0004	0,0012	0,0005	0				
onnistunut	10	0,0025	0,001	0,0015	0,0012	0,0008	0,0002	0,141				
onnistunut	11	0,0013	0	0,0031	0,0021	0,0006	0,0005	0,154				
onnistunut	12	0,0028	0	0,0007	0,0005	0,0009	0,0008	0				
onnistunut	13	0,0034	0,001	0,0019	0,0003	0,0012	0,0002	0				
onnistunut	14	0,0055	0	0,0005	0,0002	0,0011	0,0002	0				
onnistunut	15	0,0024	0,001	0	0	0,0012	0,0005	0				
onnistunut	16	0,0011	0	0,0002	0,0004	0,0011	0,0006	0				
onnistunut	17	0,0037	0,001	0,0014	0,0002	0,0005	0,0005	0				
onnistunut	18	0,0065	0,001	0,0008	0	0,0007	0,0005	0				
onnistunut	19	0,0044	0,001	0,0021	0,0008	0,001	0,0004	0				
onnistunut	20	0,0051	0	0,001	0,0002	0,0012	0,0006	0				
onnistunut	21	0,0024	0,001	0,0009	0,0005	0,0005	0,0002	0				
onnistunut	22	0,003	0,001	0	0,0007	0,0005	0,0006	0				
onnistunut	23	0,0017	0	0,0017	0,0003	1E-04	0,0003	0				
onnistunut	24	0,009	0	0,0001	0,0003	0,0008	0,0006	0				

onnistunut	25	0,0063	0	0,0027	0,0001	0,0014	0,0001	0
onnistunut	26	0,0069	0	0,0065	0	0,0017	0,0002	0
onnistunut	27	0,0065	0	0,0008	0	0,0015	0,0002	0
onnistunut	28	0,0066	0	0,0008	0,0004	0,0013	0,0003	0
onnistunut	29	0,0041	0,001	0,0006	0,0005	0,001	0,0004	0
onnistunut	30	0,0039	0,001	0,0004	0,0002	0,0012	0,0001	0
onnistunut	31	0,0039	0,001	0,001	0	0,0006	0,0002	0
onnistunut	32	0,0038	0,001	0,0004	0,0001	0,0011	0,0005	0
onnistunut	33	0,0057	0,001	0,0002	0	0,0006	0,0009	0
onnistunut	34	0,005	0,001	0	0,0001	0,0004	0,0007	0
onnistunut	35	0,0024	0	0,0006	0	0,0012	0,0001	0
onnistunut	36	0,0078	0,001	0,0011	0	0,0019	0,0006	0,0077
onnistunut	37	0,0096	0,001	0,0021	0	0,0017	0,0004	0
onnistunut	38	0,0047	0,001	0	0,0004	0,0013	0,0008	0
onnistunut	39	0,0042	0,001	0,0001	0,0007	0,0004	0,0003	0
onnistunut	40	0,0027	0	0,0001	0	0,0015	0,0004	0
onnistunut	41	0,0048	0,001	0,0001	0	0,0017	0,0001	0
onnistunut	42	0,0046	0,001	0	0,0008	0,0005	0,0008	0
onnistunut	43	0,0058	0,001	0,0008	0	0,0007	0,0003	0
onnistunut	44	0,0076	0	0,0015	0,0008	0,0008	0,0003	0
onnistunut	45	0,0048	0	0,0008	0,0009	0,0005	0,0005	0
onnistunut	46	0,0069	0,001	0,0019	0	0,0015	0,0006	0
onnistunut	47	0,0061	0,001	0,0046	0,0005	0,0009	0,0005	0
onnistunut	48	0,0049	0	0,0046	0	0,0011	0,0005	0
onnistunut	49	0,0045	0	0,0019	0	0,0014	0,0006	0
onnistunut	50	0,0048	0,001	0,0003	0	0,0016	0,0007	0
epäonnistunut	51	0,0021	0	0,0009	0	0,0024	0,0002	0
epäonnistunut	52	0,0053	0,001	0,0023	0	0,0022	0,0006	0
epäonnistunut	53	0,0021	0	0,0008	0	0,0014	0,0004	0
epäonnistunut	54	0,0118	0	0,0067	0,0003	0,0034	0,0007	0
epäonnistunut	55	0,0023	0,001	0,0048	0,0003	0,0006	0,0005	0
epäonnistunut	56	0,0024	0,003	0,0044	0	0,0007	0,0005	0
epäonnistunut	57	0,0095	0	0,0031	0	0,003	0,001	0
epäonnistunut	58	0,0065	0,001	0,0015	0,0003	0,0016	0,0004	0
epäonnistunut	59	0,0029	0	0	0	0,0014	0,0002	0
epäonnistunut	60	0,0031	0	0,0026	0	0,0013	0,0008	0
epäonnistunut	61	0,0129	0,001	0,0039	0	0,0017	0,0155	0
epäonnistunut	62	0,0012	0	0,002	0,0002	0,0002	0,0012	0
epäonnistunut	63	0,0012	0	0,0011	0,0016	0,0002	0,0008	0
epäonnistunut	64	0,0018	0,001	0,0015	0	0,0008	0	0
epäonnistunut	ka	0,0047	0,0006	0,0025	0,0002	0,0015	0,0016	0,00
onnistunut	ka	0,0047	0,0006	0,0013	0,0003	0,0012	0,0004	0,01

TOISTOTARKKUUS TULOKSET

LIITE 3

175X-R	Päivä	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	S	Cl	Sc	V
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Saunakivi	1	3,22	5,83	20,23	45,31	0,402	0,79	8,96	1,56	0,16	13,2	0,0615	0,0169	0,0015	0,0155
Saunakivi2	1	3,25	5,84	20,18	45,22	0,401	0,8	9	1,59	0,162	13,3	0,0614	0,0178	0,0018	0,0154
Saunakivi3	1	3,24	5,96	20,07	45,2	0,408	0,79	8,98	1,58	0,162	13,4	0,065	0,0174	0,0019	0,0157
Saunakivi4	1	3,24	5,84	20,21	45,29	0,403	0,8	8,95	1,57	0,162	13,3	0,0623	0,0158	0,0007	0,0152
saunakivi1	2	3,22	5,88	20,21	45,28	0,414	0,79	8,96	1,59	0,161	13,3	0,0651	0,0181	0,0015	0,0157
saunakivi2	2	3,25	5,81	20,29	45,36	0,408	0,8	8,98	1,55	0,161	13,1	0,0627	0,0192	0,0014	0,0157
saunakivi3	2	3,24	5,83	20,24	45,26	0,401	0,8	9,04	1,58	0,163	13,2	0,0623	0,0186	0,0011	0,0165
saunakivi4	2	3,24	5,8	20,27	45,38	0,402	0,79	8,96	1,56	0,163	13,2	0,0639	0,0176	0,0014	0,016
Saunakivi	3	3,23	5,9	20,18	45,26	0,411	0,79	9,02	1,57	0,156	13,2	0,0636	0,0171	0,0019	0,0153
Saunakivi2	3	3,25	5,87	20,22	45,26	0,406	0,79	8,98	1,55	0,159	13,3	0,0637	0,0169	0,0014	0,0153
Saunakivi3	3	3,25	5,8	20,22	45,38	0,414	0,8	9,01	1,56	0,16	13,2	0,0606	0,0161	0,0018	0,0162
Saunakivi4	3	3,26	5,88	20,15	45,41	0,386	0,79	8,98	1,58	0,157	13,2	0,064	0,016	0,001	0,0156
175X-R	Päivä	Cr	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Saunakivi	1	0,004	0,01	0,006	0,01	0,002	0	0	0,04	0,002	0,011	0	0	0	0,0003
Saunakivi2	1	0,004	0,01	0,006	0,01	0,002	0	0	0,04	0,002	0,012	0	0	0,0012	0,0003
Saunakivi3	1	0,005	0,01	0,005	0,01	0,003	0	0	0,04	0,001	0,011	0	0	0,0017	0,0005
Saunakivi4	1	0,004	0,01	0,006	0,01	0,002	0	0	0,05	0,002	0,01	0	0	0,0008	0,0001
saunakivi1	2	0,004	0,01	0,007	0,011	0,002	0	0	0,04	0,002	0,011	0	0	0,002	0
saunakivi2	2	0,003	0,01	0,005	0,01	0,003	0	0	0,04	0,002	0,012	0	0	0,0007	0
saunakivi3	2	0,004	0,01	0,005	0,01	0,003	0	0	0,05	0,001	0,011	0	0	0,002	0,0008
saunakivi4	2	0,004	0,01	0,005	0,01	0,002	0	0	0,04	0,002	0,011	0	0	0,0012	0
Saunakivi	3	0,004	0,01	0,006	0,01	0,002	0	0	0,04	0,002	0,011	0	0	0,0014	0
Saunakivi2	3	0,003	0,01	0,005	0,01	0,003	0	0	0,04	0,002	0,011	0	0	0,0025	0,0003
Saunakivi3	3	0,002	0,01	0,006	0,011	0,003	0	0	0,04	0,001	0,011	0	0	0,001	0
Saunakivi4	3	0,005	0,01	0,006	0,01	0,003	0	0	0,04	0,002	0,011	0	0	0,0004	0
175X-R	Päivä	Ba	La	Ce	Pb	Bi	Th	U							
		%	%	%	%	%	%	%							
Saunakivi	1	0,042	0	0,004	0	0,002	0	0							
Saunakivi2	1	0,045	0	0,001	0	2E-04	0	0							
Saunakivi3	1	0,043	0	0,003	0	6E-04	0	0							
Saunakivi4	1	0,041	0	0,002	0	0	0	0							
saunakivi1	2	0,044	0	0,002	0	3E-04	0	0							
saunakivi2	2	0,043	0	0,004	0	6E-04	0	0							
saunakivi3	2	0,043	0	0,003	1E-04	6E-04	0	0							
saunakivi4	2	0,044	0	0,002	0	4E-04	0	0							
Saunakivi	3	0,044	0	0,003	4E-04	2E-04	0	0							
Saunakivi2	3	0,042	0	0,002	0	0	0	0							
Saunakivi3	3	0,04	0	0,004	0	0,001	0	0							
Saunakivi4	3	0,038	0	0,005	0	5E-04	0	0							

OIKEELLISUUS TULOKSET

LIITE 4/1

175X-R	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	S	Cl	Sc	V
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Amis0353_1	0,208	0,68	4,79	83,84	0,065	1,73	0,61	0,154	0,204	2,54	0,1301	0,0048	0	0,0046
Amis0353_2	0,204	0,66	4,77	83,7	0,065	1,72	0,59	0,15	0,206	2,49	0,1317	0,0047	0	0,0047
Amis0353_3	0,212	0,74	4,82	83,95	0,064	1,72	0,64	0,152	0,205	2,57	0,1356	0,0063	0	0,0046
Amis0274_1	0,36	1,8	10,04	65,8	0,2	3,68	4,63	0,496	0,54	4,32	1,3915	0,006	0,0005	0,0081
Amis0274_2	0,353	1,8	10,05	65,71	0,208	3,67	4,63	0,496	0,54	4,32	1,4028	0,005	0,0005	0,0075
Amis0274_3	0,352	1,81	9,99	65,61	0,203	3,66	4,6	0,495	0,54	4,31	1,4018	0,0047	0,0004	0,0078
Amis0010_1	0,77	12,4	15,16	24,78	0,02	0,145	2,86	0,62	0,62	20	0,0277	0,0134	0,0008	0,0835
Amis0010_2	0,78	12,4	15,18	24,68	0,019	0,134	2,84	0,62	0,61	20	0,0239	0,013	0,0001	0,0846
Amis0010_3	0,78	12,4	15,16	24,66	0,02	0,136	2,85	0,62	0,61	20,1	0,023	0,0141	0,0009	0,0833
Amis0192_1	1,02	14,2	13,92	47,86	0,028	0,152	6,65	0,242	0,156	11,8	0,5097	0,0227	0,0014	0,0186
Amis0192_2	1,02	14,2	13,92	47,97	0,031	0,147	6,68	0,234	0,153	11,7	0,5081	0,024	0,0013	0,0186
Amis0192_3	1,02	14,2	13,94	48,02	0,031	0,148	6,67	0,242	0,154	11,8	0,5044	0,0225	0,0013	0,0186
Amis0009_1	1,31	13,4	16,66	48,92	0,028	0,17	8,08	0,194	0,99	8,89	0,2756	0,0586	0,0018	0,0095
Amis0009_2	1,31	13,4	16,64	48,69	0,03	0,166	8,03	0,199	0,99	8,85	0,2775	0,0583	0,0012	0,0096
Amis0009_3	1,31	13,5	16,75	48,86	0,03	0,165	8,08	0,196	0,99	8,88	0,276	0,0596	0,0005	0,0101
	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Amis0353_1	0,0299	0,01	0,0027	0,005	0,0124	7E-04	0	1E-04	0	0,004	0,0069	0,0014	0,0027	0
Amis0353_2	0,0186	0,01	0,0016	0,004	0,0116	0,001	0	4E-04	0	0,0042	0,0064	0,0013	0,0027	0
Amis0353_3	0,0367	0,01	0,0036	0,007	0,0113	7E-04	0	2E-04	0	0,0046	0,0068	0,001	0,0024	0
Amis0274_1	0,0199	0,01	0,004	0,104	0,339	8E-04	0,02	0	0	0,0103	0,0153	0,0019	0,0131	0,0001
Amis0274_2	0,0205	0,01	0,003	0,103	0,3443	0,001	0,02	0	0	0,0104	0,015	0,0018	0,0136	0,0001
Amis0274_3	0,0208	0,01	0,0038	0,103	0,3432	0,002	0,02	0	0	0,0103	0,0154	0,0016	0,0138	0
Amis0010_1	15,119	0,1	0,1095	0,062	0,0421	0,003	0	0	0	0,0048	0,007	0	0,0076	0
Amis0010_2	15,159	0,1	0,1099	0,062	0,0403	0,004	0	0	0	0,0042	0,0084	0,0004	0,0077	0
Amis0010_3	15,169	0,1	0,1068	0,061	0,0431	0,004	0	0	0	0,0049	0,0067	0	0,0077	0
Amis0192_1	2,088	0,02	0,2747	0,15	0,0147	0,002	0	0	0	0,0018	0,0158	0,0004	0,0053	0
Amis0192_2	2,0211	0,02	0,2753	0,149	0,0129	0,002	0	0,001	0	0,0017	0,0158	0,0007	0,0054	0
Amis0192_3	2,0135	0,02	0,2739	0,149	0,0134	0,001	0	5E-04	0	0,0017	0,0166	0	0,0057	0
Amis0009_1	0,4222	0,04	0,1541	0,087	0,0066	0,001	0	0	0	0,0016	0,0209	0,0006	0,0045	0
Amis0009_2	0,4225	0,04	0,1528	0,088	0,0074	0,001	0	8E-04	0	0,0022	0,0203	0,0001	0,0052	0
Amis0009_3	0,4229	0,04	0,1511	0,088	0,007	0,002	0	1E-04	0	0,0018	0,0199	0,0007	0,0047	0
	Mo	Sn	Sb	Ba	La	Ce	W	Pb	Bi	Th	U			
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%			
Amis0353_1	0,0005	0	0,0018	0,014	0	9E-04	0	0,004	0,0009	0,0005	0			
Amis0353_2	0,0003	0	0,0015	0,013	0	0,002	0	0,004	0	0,0007	0			
Amis0353_3	0,0004	0	0,001	0,014	0,0002	0,001	0	0,004	0,0005	0,0003	0			
Amis0274_1	0,0024	0	0,0006	0,117	0	0,004	0	0,226	0,0003	0,0021	0			
Amis0274_2	0,0018	0	0,0017	0,118	0,0005	0,003	0	0,228	0,0008	0,0019	0			
Amis0274_3	0,0021	0	0,0024	0,118	0	0,002	0	0,228	0,0008	0,0021	0			
Amis0010_1	0	0	0,0332	0,002	0	0	0	0	0,0008	0,0013	0,001			
Amis0010_2	0	0	0,0302	0,002	0	0	0	0	0,0015	0,0008	0,0014			
Amis0010_3	0	0	0,0331	0,002	0	0	0	0	0,0006	0,002	0,0011			
Amis0192_1	0	0	0	0,005	0,0005	0,002	0	0,005	0,0006	0,0006	0,0015			

Amis0192_2	0	0	0,0002	0,003	0	8E-04	0	0,006	0	0,001	0,0016
Amis0192_3	0	0	0,0004	0,006	0	0,002	0	0,006	0,0007	0,0008	0,0015
Amis0009_1	0	0	0,0071	0,005	0	0,002	0	0,001	0,0001	0,0008	0,0001
Amis0009_2	0	0	0,0078	0,003	0	0,003	0	0,002	0,0007	0,0003	0,0002
Amis0009_3	0	0	0,0082	0,005	0,0004	0,001	0	0,002	0,0007	0,0007	0

African Mineral Standards

Certificate of Analysis

PGE Reference Material Merensky Reef Low Feed Grade AMIS0009

Recommended Concentrations and two "Between Laboratory" Standard Deviations

Certified Concentrations

Platinum	1.81 ± 0.15 g/t	(NiS Collection)
Platinum	1.80 ± 0.14 g/t	(Pb Collection)
Palladium	0.98 ± 0.06 g/t	(NiS Collection)
Palladium	0.95 ± 0.06 g/t	(Pb Collection)
Rhodium	0.125 ± 0.016 g/t	
Ruthenium	0.248 ± 0.036 g/t	(NiS Collection)
Copper	880 ± 97 ppm	(Total Digestion)
Copper	907 ± 91 ppm	(Partial Digestion)
Copper	904 ± 80 ppm	(XRF)
Nickel	1529 ± 138 ppm	(Total Digestion)
Nickel	1214 ± 133 ppm	(Partial Digestion)
Nickel	1604 ± 95 ppm	(Fusion ICP)
Specific Gravity	3.07 ± 0.22 gm/cc	(Pycnometer)

Provisional Concentrations

Iridium	0.046 ± 0.01 g/t	(NiS Collection)
Gold	0.14 ± 0.02 g/t	(Pb Collection)
Copper	910 ± 48 ppm	(Fusion ICP)
Nickel	1600 ± 53 ppm	(XRF)
Cobalt	425 ± 60 ppm	(Total Digestion)
Cobalt	376 ± 52 ppm	(Partial Digestion)
Cobalt	450 ± 32 ppm	(Fusion ICP)
Chromium	4256 ± 379 ppm	(Fusion ICP)
Chromium	4509 ± 456 ppm	(XRF)

Indicated Means

Gold	0.134 g/t	(NiS Collection)
Chromium	3298 ppm	(Total Digestion)
Co	404 ppm	(XRF)

* Please note that this value difference between the weaker extraction and the 4 acid extraction is due to AAS and ICP calibration at most all laboratories

E-mail: info@amis.co.za Web: www.amis.co.za 30 Electra Avenue, Isando, 1600, PO Box 856, Isando, 1600, South Africa
A division of Set Point Industrial Technology (Pty) Ltd Reg. No 1989/000201/07 www.setpoint.co.za
Directors: EG. Giegr (CEO), G.J. Horsfield, L.M. Crawford, R.D. Kennedy, Dr C.J. Rademeyer, M.F. Smit, G. Smith, M.H. Smit, H. Swart, J. van Heerden, J. Venter, D. Williams



AMIS0010

Certificate of Analysis

UG2 Reef (high feed grade) PGE Reference Material

Recommended Concentrations and two "Between Laboratory" Standard Deviations

Certified Concentrations

Platinum	2.05 ± 0.29 g/t	(NIS Collection)
Platinum	2.13 ± 0.20 g/t	(Pb Collection)
Palladium	1.33 ± 0.10 g/t	(NIS Collection)
Palladium	1.32 ± 0.15 g/t	(Pb Collection)
Chromium	15.84 ± 1.08%	(XRF)
Chromium	15.77 ± 0.62%	(Fusion ICP)
Copper	755 ± 55 ppm	(Partial Acid Digestion*)
Copper	750 ± 66 ppm	(Total Acid Digestion)
Copper	778 ± 43 ppm	(Fusion ICP)
Nickel	175 ± 23 ppm	(Partial Acid Digestion)
Nickel	1116 ± 118 ppm	(XRF)
Nickel	1112 ± 131 ppm	(Fusion ICP)
Cobalt	859 ± 88 ppm	(Partial Acid Digestion)
Specific Gravity	3.74 ± 0.24 gm/cc	

Provisional Concentrations

Rhodium	0.41 ± 0.08 g/t	
Ruthenium	0.80 ± 0.14 g/t	
Iridium	0.170 ± 0.036 g/t	
Copper	716 ± 146 ppm	(XRF)
Nickel	1084 ± 166 ppm	(Total Acid Digestion)
Cobalt	1023 ± 207 ppm	(Total Acid digestion)
Cobalt	1099 ± 156 ppm	(Fusion ICP)

Indicated Means

Gold	0.026 g/t	(NIS Collection)
Gold	0.025 g/t	(Pb collection)

* Please note that this value difference between the weaker extraction and the 4 acid extraction is due to AAS and ICP calibration at most of the laboratories

E-mail: info@amis.co.za

Web: www.amis.co.za

30 Electron Avenue, Isando, 1600, PO Box 856, Isando, 1600, South Africa.
A division of Ser Point Industrial Technology (Pty) Ltd. Reg. No 1989/000201/07, www.setpoint.co.za
Directors: E.G. Greep (CEO), G.J. Hamfeldt, L.M.S. Crawford, N.D. Kennedy, Dr. E.J. Badenayer, M.P. Saunders,
M.J. Smith, M.H. Smiting, H. Swanepoel, B. van Heerden, J. Venter, G. Williams





African Mineral Standards

MATRIX REFERENCE MATERIALS

Tel: +27 11 923 8000 Fax: +27 11 923 392 4715, web: www.amis.co.za, D1 Isando Business Park,
11 Gewel St (off Hulley Rd), Kempton Park, Johannesburg 1609, P.O. Box 856,
Isando, 1600, South Africa, a division of the Set Point Group

AMIS0192

Certified Reference Material

**Platinum (PGM), Merensky Ore
Bushveld Complex, South Africa**

Certificate of Analysis

Recommended Concentrations and Limits¹ *(at two Standard Deviations)*

Certified Concentrations²

Pt Pb Collection	7.93	±	0.40	g/t
Pd Pb Collection	4.04	±	0.18	g/t
Au Pb Collection	1.68	±	0.12	g/t
Pt NIS	7.86	±	0.52	g/t
Pd NIS	4.04	±	0.16	g/t
Au NIS	1.61	±	0.12	g/t
Rh NIS	1.01	±	0.08	g/t
Co M/ICP	179	±	14	ppm
Co P	131	±	15	ppm
Cu M/ICP	1562	±	112	ppm
Cu P	1550	±	104	ppm
Ni M/ICP	2776	±	258	ppm
Ni P	2556	±	236	ppm
Ni XRF	2909	±	264	ppm
Specific Gravity	3.10	±	0.16	

Provisional Concentrations

Ir NIS	0.40	±	0.08	g/t
Ru NIS	1.78	±	0.30	g/t

$$4E \text{ (Pt, Pd, Au (all NIS) \& Rh)} = 14.51 \text{ g/t}$$

1. Manufacturers recommended limits for use of the material as control samples, based on two standard deviations, calculated using "Between Laboratory" statistics for treatment of the data for trivial, non-trivial and technically invalid results. See sections 1, 9 and 12.
2. There is additional certified major element data presented on p2 and uncertified trace element data presented as an appendix.

Directors: GJ Horsfield (CEO), MD Evers (CFO), K Garber,
M McWha, N Robinson, MH Snelling, J Vassiloudis, D Williams



Tel: +27 11 923 0800, Fax: +27 11 392 4715, web: www.ams.co.za, D1 Isando Business Park,
11 Gewel St (off Hulley Rd), Kempton Park, Johannesburg, 1609, P.O. Box 856,
Isando, 1600, South Africa, a division of the Set Point Group

AMIS0274

Major Element Recommended Concentrations and Limits (at two Standard Deviations)

Certified Concentrations

Al ₂ O ₃	8.65	±	0.18	%
CaO	4.42	±	0.10	%
Cr ₂ O ₃	0.030	±	0.004	%
Fe ₂ O ₃	4.59	±	0.06	%
K ₂ O	3.70	±	0.12	%
MgO	1.57	±	0.04	%
MnO	0.56	±	0.02	%
SiO ₂	67.26	±	0.46	%
TiO ₂	0.49	±	0.02	%
S Combustion / LECO	1.97	±	0.06	%

Provisional Concentrations

Na ₂ O	0.40	±	0.10	%
-------------------	------	---	------	---



Tel: +27 (0) 11 923 0800, Fax: +27 (0) 11 392 4715, web: www.amis.co.za
11 Gewel Street (off Hulley Road), D1 Isando Business Park, Kempton Park, 1609
P.O. Box 856, Isando, 1600, Gauteng, South Africa, a division of the Set Point Group

AMIS0353

Certified Reference Material

Major Element
Recommended Concentrations and Limits
(at two Standard Deviations)

Certified Concentrations

Al ₂ O ₃	4.16	±	0.08	%
CaO	0.59	±	0.02	%
Cr ₂ O ₃	0.030	±	0.004	%
Fe ₂ O ₃	2.65	±	0.08	%
K ₂ O	1.77	±	0.02	%
MgO	0.55	±	0.03	%
MnO	0.22	±	0.02	%
Na ₂ O	0.18	±	0.02	%
SiO ₂	87.88	±	0.28	%
TiO ₂	0.16	±	0.01	%
LOI	1.43	±	0.08	%