

## **Определение элементов платиновой группы в горных породах методом ИСП-МС с внешней градуировкой после отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8**

**В.И. Меньшиков\*, В.Н. Власова, В.И. Ложкин, Ю.В. Сокольников**

*ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН,  
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А*

\*Адрес для переписки: Меньшиков Виталий Иванович, E-mail: mensh@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 3 июня 2016 г., после исправления – 7 июля 2016 г.

Предложена методика определения элементов платиновой группы (ЭПГ) Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Re в геологических образцах в диапазоне концентраций от 0.1 нг/г до 10 мкг/г, а также Os в перидотитах на уровне нг/г методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с внешней градуировкой и без химического удаления Zr и Hf. Подготовка проб основана на их кислотной деструкции в открытых системах после обжига с последующим доплавлением нерастворимого остатка с  $\text{NH}_4\text{F}$  и отделением матричных элементов на катионите КУ-2-8 (фирма Токем, Россия). Измерения выполнены на масс-спектрометре высокого разрешения Element 2 (Finnigan MAT, Германия). Правильность определения содержания ЭПГ на уровне мкг/г подтверждена сравнением полученных результатов с аттестованными значениями для двух государственных стандартных образцов (ГСО) руды пирротиновой сплошной РП-1 и руды сульфидной медно-никелевой Ж-3, а для содержания аналитов на уровне нг/г – анализом международного образца сравнения перидотита ОРУ-1 (ГеоРТ-20), разрабатываемого Международной Ассоциацией Геоаналитиков (IAG). Значения пределов обнаружения, рассчитанные с учетом величины контрольного опыта и его стандартного отклонения (при переведении навески 1 г в 50 мл) составили: для Ru – 0.13 нг/г, Rh – 0.09 нг/г, Pd – 1.4 нг/г, Re – 0.07 нг/г, Os – 0.02 нг/г, Ir – 0.09 нг/г, Pt – 1.0 нг/г. Определены концентрации Re в ГСО РП-1, Ж-3 и ОРУ-1.

**Ключевые слова:** элементы платиновой группы, рений, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, хроматографическое разделение на катионите, ГСО РП-1, ГСО Ж-3, ОРУ-1.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 3, pp. 190-201

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.3.003

## **Determination of platinum-group elements in rocks by ICP-MS with external calibration after cation exchange separation of matrix elements by KU-2-8 resin**

**V.I. Men'shikov\*, V.N. Vlasova, V.I. Lozhkin, Yu.V. Sokol'nikova**

*Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
(IGC SB RAS), Favorsky ul., 1A, Irkutsk, 664033, Russian Federation*

\*Corresponding author: Vitalii I. Men'shikov, E-mail: mensh@igc.irk.ru

Submitted 03 June 2016, received in revised form 7 July 2016

The analytical technique to determine platinum-group elements (PGEs) Ru, Rh, Pd, Ir, Pt and Re in the geological samples within 0.1 ng/g – 10 µg/g range and Os on ng/g level in the ultramafic rocks by inductively coupled plasma mass-spectrometry with external calibration and without chemical removal of main interferences of Zr and Hf was proposed. The samples were prepared after their burning by acid decomposition in the open vessels, melting the insoluble residue with  $\text{NH}_4\text{F}$  and with a subsequent cation exchange separation of PGEs from matrix elements by KU-2-8 resin (Russia). The measurements have been carried out using the high resolution mass-spectrometer Element 2 (Germany). The accuracy of the technique on µg/g level has been verified with reference materials: pyrrhotite ore RP-1 (Russia) and sulfide copper-nickel ore Zh-3 (Russia). In addition, the accuracy of the trace level (ng/g) has been verified by comparison of the results obtained in this study with those reported in the literature for international sample of comparison

OPY-1, developed by the International Association of Geoanalysts (IAG). The procedural blanks are 0.000n ng/ml for Os, 0.00n ng/ml for Ru, Rh, Re, Ir and 0.0n ng/ml for Pt and Pd. The detection limits were estimated by taking into account the blanks and their standard deviations (sample mass 1 g, volume 50 ml) and were 0.02 ng/g for Os, 0.07 ng/g for Re, 0.09 ng/g for Rh and Ir, 0.13 ng/g for Ru, 1.0 ng/g for Pt and 1.4 ng/g for Pd respectively. The content of Re was determined in the reference materials RP-1 and Zh-3, and in the sample of comparison OPY-1.

**Key words:** platinum-group elements and Re, inductively coupled plasma mass-spectrometry, chromatographic separation, RP-1, Zh-3, OPY-1, external calibration.

## Введение

Элементы платиновой группы (ЭПГ) Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Re важны как для изучения процессов генезиса изверженных горных пород, так и для понимания эволюции Земли. Их определение в горных породах имеет также вполне определенный экономический интерес. Содержание ЭПГ в геологических материалах составляет от 0.1 нг/г и менее в магматических ультраосновных и основных породах, увеличиваясь на порядки в продуктах дифференциации пород до долей и единиц мкг/г в околорудных породах и рудах.

Для определения ЭПГ в горных породах нашел широкое применение метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). При использовании данного метода применяют следующие способы разложения: пробирную плавку на NiS [1, 2], в том числе для определения Ru и Os; кислотное разложение в открытых системах [3]; сплавление со щелочными плавнями [4, 5]; кислотное разложение в сосудах под давлением, в качестве которых используют автоклавы с микроволновым нагревом [6, 7], автоклавы высокого давления Paag [8] и HPA-S (Anton Paar) [9], трубки Кариуса [10-15].

При использовании трубок Кариуса достигаемые в них температура раствора 300 °С и окислительные условия позволяют эффективно разлагать пробу и добиваться изотопной гомогенизации элементов образца и изотопной добавки в методе измерения с изотопным разбавлением (ИР). При этом осмий определяют по изотопному отношению  $^{190}\text{Os}/^{192}\text{Os}$  (количественные соотношения изотопов далее выделены курсивом) и для исключения изобарных наложений от Pt и полиатомных наложений от оксидов Hf его отделяют из охлажденного раствора в другой раствор с помощью жидкостной экстракции четыреххлористым углеродом [9-11], либо с помощью дистилляции в 5 % солянокислый [14] или спиртовой растворы [15].

Навески образцов при анализе с помощью пробирной плавки достигают 15 г [1, 2], тогда как в других методах вскрытия используют 0.25-2 г пробы, кроме работы [12], где навеска в модифицированной трубке Кариуса составляла 12 г.

Для разложения силикатных горных пород используют смеси кислот HCl и HNO<sub>3</sub> (в трубках Кариуса – с избытком азотной кислоты). Ранее силикатную часть отделяли от раствора центрифугированием и считали, что она не включает ЭПГ [10]. Однако в поздних работах показано, что силикатная часть пробы может включать в себя более 20 % ЭПГ, поэтому ее стали разлагать с HF в открытых сосудах с

последующим разложением нерастворимого остатка в автоклаве [9, 14].

Для определения следовых концентраций ЭПГ необходимо соблюдать определенные меры предосторожности при измельчении материала, чтобы не внести загрязнений в пробу [16], а также использовать химическую посуду и реактивы соответствующей степени чистоты.

При измерении сигналов для градуировки широко применяют метод изотопного разбавления [3, 4, 7, 9, 10, 11-15], в котором находят отношение концентраций двух изотопов, один из которых обогащен введенной в пробу добавкой данного изотопа (Spike). Этот метод требует наличия двух стабильных или, по крайней мере, долгоживущих изотопов аналита, свободных от спектральных наложений, особенно от оксидных ионов Zr и Hf, которые, как правило, присутствуют в магматических горных породах. Также необходимо знать «ожидаемую» концентрацию аналита [10], чтобы ввести оптимальную величину изотопной добавки. Метод ИР используется для точного установления концентраций при фундаментальных исследованиях [9, 11, 17], определения концентрации ЭПГ в образцах сравнения [7, 14, 15], а также для геохронологии Re-Os датирования пиритов [13].

Метод внешней градуировки, основанный на построении графика по стандартным растворам элементов, используется для определения ЭПГ в диапазоне концентраций от рудных (мкг/г) до следовых (0.1-1 нг/г) [1, 2, 5, 6, 8]. Внешняя градуировка применяется и в методе с лазерной абляцией [18]. Необходимость выбора в этом случае только одного изотопа для измерения дает больше возможностей избежать спектральных наложений при анализе сложных геологических образцов.

Чаще всего при определении ЭПГ и Re матричные элементы отделяют на хроматографических колонках с ионно-обменными смолами – анионитами [5, 9, 10, 11-13] и катионитами [3, 4, 6-8, 14, 15]. В случае применения анионита хлорокомплексы ЭПГ и Re сорбируются непосредственно на нем, а при использовании катионита хлорокомплексы проходят через колонку без ионного обмена и матричные элементы остаются на колонке. Трудность количественного выделения ЭПГ из анионита заставляет использовать метод изотопного разбавления. Следует отметить, что элементы Zr и Hf, ионы оксидов которых дают сильные спектральные наложения на изотопы  $^{106}\text{Pd}$ ,  $^{108}\text{Pd}$ ,  $^{190}\text{Os}$ ,  $^{192}\text{Os}$ ,  $^{193}\text{Ir}$  и  $^{194-196}\text{Pt}$  при масс-спектральных измерениях, тоже образуют отрицательные хлорокомплексы [10] и со-

рбируются анионитом, а через катионит они проходят совместно с хлорокомплексами ЭПГ.

Процедура отделения матричных элементов на катионите проще, чем на анионите. Матричные элементы удаляются из катионита в процессе его регенерации концентрированным раствором HCl (4 M). В работах [3, 14] для отделения Zr и Hf при использовании катионита дополнительно в колонку добавляли небольшой слой смолы P 507, которая селективно сорбирует Cu, Ni, Zr и Hf. В работе [19] после отделения ЭПГ на анионите дополнительно отделяли Zr и Hf с помощью колонки Eichrom-LN, а для градуировки применяли метод ИР. В большинстве работ используется сильнокислотный катионит в H<sup>+</sup>-форме Dowex 50 WX8 (Bio-Rad Laboratories).

Таким образом, при определении платиноидов в горных породах методом ИСП-МС в зависимости от решаемой задачи используют различные методы подготовки проб, а также разные способы градуировки измерений – внешнюю или с изотопным разбавлением. Метод ИР (чаще всего с разложением пробы в трубке Кариуса) ориентирован на уровень следовых концентраций, на уточнение данных в образцах сравнения ультраосновных горных пород, на анализ космических тел, таких как хондриты [11]. Для определения же платиновых металлов в широком диапазоне концентраций перспективным и более доступным (нет необходимости в использовании дорогостоящих обогащенных изотопов) представляется метод анализа с внешней градуировкой. Такой анализ нужен для поисковых работ, для изучения распределения платиноидов в магматических породах и выяснения причин появления повышенных концентраций ЭПГ. Цитированные выше работы, где использовали внешнюю градуировку, выполнены с применением квадрупольных масс-спектрометров, не позволяющих в полной мере использовать возможности ИСП-МС метода при определении ЭПГ в геологических образцах в силу ограниченных возможностей разрешения и чувствительности этих приборов. Использование же масс-спектрометра высоких разрешения и чувствительности, как Element 2, открывает новые возможности для определения элементов ЭПГ по одному изотопу, исключая процедуры химического удаления главных интерферентов – Zr и Hf.

Целью настоящей работы была разработка методики определения в геологических образцах металлов платиновой группы в широком диапазоне концентраций (от нг/г до десятков мкг/г), которые отражают процесс дифференциации ультраосновного расплава. В ранее выполненной работе [20] нами исследована возможность определения только четырех ЭПГ (Pd, Pt, Ru, Ir) и лишь в образцах рудных концентраций. Задача настоящей работы состояла в определении полного числа платиноидов (Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Os) и Re не только в рудных пробах, но и в магматических породах. При этом определение высоких и низких концентраций ЭПГ в рудах и породах требует решения отличающихся проблем. Прежде всего необходимо было решить задачу перевода 1-2 г пробы

в раствор и получения достаточно низкого уровня контрольного опыта, позволяющего анализировать малые концентрации. Это, в свою очередь, требует снижения солевого состава анализируемого раствора с помощью ионно-обменной хроматографии. Кроме того, необходимо было оптимизировать условия измерения на масс-спектрометре (учет возможных полиатомных наложений, выбор определяемых изотопов аналитов) и убедиться в достоверности полученных результатов.

Новизной работы является оптимизация условий определения элементов ЭПГ в геологических образцах из одного раствора и без химического удаления Zr и Hf с использованием масс-спектрометра высокого разрешения и высокой чувствительности Element 2.

## Экспериментальная часть

### Аппаратура

Для измерений использовали масс-спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой и магнитным сектором Element 2 (Finnigan MAT, Германия) установленный в ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН. Операционные условия: мощность генератора 1200 Вт; низкое разрешение LR ( $m/\Delta m = 300$ ); среднее разрешение MR ( $m/\Delta m = 4000$ ) и высокое разрешение HR ( $m/\Delta m = 10000$ ). Чувствительность по индию (1 нг/мл) составила  $1 \cdot 10^6$  имп/с в низком разрешении,  $1,4 \cdot 10^5$  имп/с в среднем и  $2,5 \cdot 10^4$  имп/с в высоком разрешении. Использовали распылитель Meinhard с расходом раствора 300 мкл/мин и двухходовую циклонную стеклянную распылительную камеру (Dual glass spray chamber for high precision measurements).

Уровни оксидных ионов  $ZrO^+/Zr^+$  и  $HfO^+/Hf^+$ , измеренные по одноэлементным растворам Zr и Hf с их концентрацией 1 нг/мл, составили 4.5 % и 2.5 % соответственно. Эти уровни могут быть немного уменьшены при настройке прибора, но в ущерб долговечности системы отбора ионов плазмы (интерфейсу).

Градуировку выполняли по стандартным многоэлементным растворам CLMS-1, CLMS-2, CLMS-3 и CLMS-4 (Spex); раствору на платиновые металлы ICP-MS-68A-C (High-Purity Standards); одноэлементным растворам циркония 16-24ZR и гафния 15-108HF (Perkin-Elmer Life and Analytical Sciences, Inc.), растворам рутения RuP1C и родия RhP1H (Thermo Jarrell Ash Corp.). Концентрации определяемых элементов в градуировочных растворах составляли 0.005, 0.05, 0.5 и 1 нг/мл. Градуировочные растворы и растворы проб для анализа готовили непосредственно перед измерениями. Внутренним стандартом был индий с концентрацией в растворах 2 нг/мл.

### Реактивы и посуда

В работе использовали хлористоводородную «ос.ч.» и азотную «ос.ч.» кислоты, хлорную кислоту «х.ч.», NH<sub>4</sub>F «ос.ч.», H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> «мед.», деионизованную воду с удельным сопротивлением более 18 МОм/см

(Elix-3, Simplicity-185, Millipore, Франция). Совместно с пробами проводили контрольный опыт.

Для разделения ЭПГ и матричных элементов применяли сильнокислотный катионит КУ-2-8 (H<sup>+</sup>-форма; ГОСТ 20298-74, сорт 1; фирма Токем, Россия). Использовали хроматографические колонки из полипропилена диаметром 1.5 см и высотой смолы 12 см. Катионит (смола) отмывали 4 М раствором HCl несколько раз, добиваясь прозрачности раствора, а затем заливали 0.6 М HCl и помещали в колонку для работы.

Для анализа использовали различные комплекты посуды, рассчитанные на низкий и повышенный уровни концентраций ЭПГ. Обработку посуды проводили после анализа каждой серии проб растворами HCl:HNO<sub>3</sub> и деионизованной водой.

### Методика пробоподготовки

Пробу массой 1-2 г, измельченную до 0.074 мм, обжигали в муфельной печи продолжительностью 1.5-2 ч при температуре 650-800 °С для удаления ртути, возможно присутствующей в горных породах, а также для удаления основной массы серы в серосодержащих материалах. При таком режиме обжига возможные потери Os в серосодержащих пробах составляют менее 18 %, как показано в [21]. Пробу переносили в чашку из стеклоглелера, смачивали водой и растворяли в смеси кислот (10 мл HF + 5 мл HNO<sub>3</sub> + 2 мл HClO<sub>4</sub>). Отгоняли кремний в виде SiF<sub>4</sub> при умеренном нагревании на плите, покрытой асбестовым полотном (температура плиты 140 °С). Раствор упаривали до влажных солей. Для удаления фторидов содержимое дважды обрабатывали HNO<sub>3</sub>, каждый раз упаривая раствор до влажных солей. К остатку дважды приливали 10 мл свежеприготовленной смеси кислот HCl : HNO<sub>3</sub> (3 : 1), упаривая при умеренном нагревании раствор до влажных солей. Для удаления следов азотной кислоты пробу дважды обрабатывали HCl и к осадку добавляли 2-3 капли H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Затем в чашку приливали 20 мл 0.6 М HCl и растворяли соли при нагревании (~50 °С). Полученный раствор фильтровали в мерную колбу объемом 50 или 100 мл через фильтр «синяя лента», осадок 3-4 раза промывали на фильтре горячим раствором 0.6 М HCl. Фильтрат и промывные воды сохраняли, чтобы объединить с раствором после доплавления остатка.

По литературным данным после кислотного разложения получается нерастворимый остаток и обычно его доплавляют в смеси со щелочными плавнями (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NaCO<sub>3</sub>) [3, 6], что усложняет матрицу пробы щелочными элементами. Кроме этого, при сплавлении с пероксидами образуются осматы Os (VI) и рутенаты Ru (VI), которые могут легко окисляться до OsO<sub>4</sub> и RuO<sub>4</sub>, и имеют склонность к улечиванию при нагревании. Предлагаемая в настоящей работе методика сплавления остатка со фторидом аммония лишена данного недостатка.

Фильтр с осадком помещали в стеклоглелеродный тигель, озолляли в муфельной печи при температуре 450

± 30 °С. Остаток смешивали с NH<sub>4</sub>F в соотношении 1 : 10, тигель закрывали крышкой и нагревали до 200 °С на плите. Остаток в тигле смачивали небольшим количеством горячей воды, прибавляли 15 капель HClO<sub>4</sub> и выпаривали досуха. Затем дважды упаривали с горячей водой, для удаления фторид-ионов. К сухому остатку приливали 2 мл 6 М HCl, нагревали раствор до полного растворения солей и упаривали. Затем приливали 5-10 мл раствора 0.6 М HCl. Полученный солянокислый раствор объединяли с первичным фильтратом. Раствор готов для разделения на колонке. Таким образом, добивались полного разложения пробы, без остатка, что особенно важно при определении Ir и Rh.

При использовании ИСП-МС с внешней градуировкой становится возможным определение осмия из общего раствора. При кислотном разложении с избытком HCl над HNO<sub>3</sub> и переводе элементов в хлорокомплексы для осмия в растворе доминирует форма OsO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup> и отсутствует летучая форма OsO<sub>4</sub> [22, 23].

Аликвоту объемом 10 мл пропускали через колонку, используя в качестве элюента 0.6 М HCl. Объем элюата доводили до 40 мл, затем полученный раствор упаривали и разбавляли в зависимости от «ожидаемой» концентрации ЭПГ. После каждой процедуры элюирования катионит очищали раствором 4 М HCl и регенерировали раствором 0.6 М HCl для последующего разделения очередной пробы. Измерения методом ИСП-МС проводили из 2 % HNO<sub>3</sub> растворов.

## Результаты и их обсуждение

### Использованные изотопы и спектральные наложения

В табл. 1 приведены использованные для определения концентраций изотопы платиновых металлов и рения; возможные спектральные изобарные и полиатомные наложения (аргидные, оксидные и хлоридные ионы элементов, составляющих матрицу пробы). Полиатомные наложения с несколько отличающимся набором представлены в работах [2, 7, 8, 10, 24, 25]. В программном приложении E2 к масс-спектрометру Element 2 приведены все теоретически возможные полиатомные наложения с графическим моделированием величин сигналов аналита и интерферентов для разных разрешений прибора.

Мы не рассматриваем образование ионов гидридов и гидроксидов, поскольку они не являются главными источниками спектральных помех в ИСП-МС из-за слабых связей M-H и M-OH. По этой же причине можно не рассматривать возможность существования в плазме ионов хлоридов для Ni и Zn.

В масс-спектре индуктивно связанной плазмы (ИСП) преобладают аргонсодержащие ионы ArM<sup>+</sup> разной концентрации. Наиболее высокая интенсивность ионов наблюдается для переходных элементов: ArCo<sup>+</sup> > ArNi<sup>+</sup> > ArCu<sup>+</sup> > ArZn<sup>+</sup>, а их отношение ArM<sup>+</sup>/M<sup>+</sup> составляет 10<sup>-3</sup>-10<sup>-5</sup> [25]. Из этого следует, например, что равенство сигналов

**Таблица 1**

Использованные в работе изотопы элементов платиновой группы и возможные изобарные и полиатомные наложения оксидных, аргидных и хлоридных ионов

**Table 1**

Used PGEs isotopes and possible isobaric and polyatomic interferences of oxides, argides and chlorides ions

Аналит <sup>a</sup>	Возможные спектральные наложения
<sup>99</sup> Ru (12.72 %)	<sup>59</sup> Co <sup>40</sup> Ar, <sup>62</sup> Ni <sup>37</sup> Cl, <sup>64</sup> Ni <sup>35</sup> Cl, <sup>64</sup> Zn <sup>35</sup> Cl
<sup>101</sup> Ru (17.07 %)	<sup>61</sup> Ni <sup>40</sup> Ar, <sup>85</sup> Rb <sup>16</sup> O, <sup>64</sup> Ni <sup>37</sup> Cl, <sup>64</sup> Zn <sup>37</sup> Cl, <sup>68</sup> Zn <sup>35</sup> Cl
<sup>102</sup> Ru (31.61 %)	<sup>62</sup> Ni <sup>40</sup> Ar, <sup>86</sup> Sr <sup>16</sup> O, <sup>102</sup> Pd (0.96 %)
<sup>103</sup> Rh (100 %)	<sup>63</sup> Cu <sup>40</sup> Ar, <sup>87</sup> Sr <sup>16</sup> O
<sup>105</sup> Pd (22.23 %)	<sup>65</sup> Cu <sup>40</sup> Ar, <sup>89</sup> Y <sup>16</sup> O
<sup>106</sup> Pd (27.33 %)	<sup>66</sup> Zn <sup>40</sup> Ar, <sup>90</sup> Zr <sup>16</sup> O, <sup>106</sup> Cd (1.22 %)
<sup>185</sup> Re (37.07 %)	<sup>145</sup> Nd <sup>40</sup> Ar, <sup>169</sup> Tm <sup>16</sup> O
<sup>187</sup> Re (62.93%)	<sup>147</sup> Sm <sup>40</sup> Ar, <sup>171</sup> Yb <sup>16</sup> O, <sup>187</sup> Os (1.64 %)
<sup>188</sup> Os (13.3 %)	<sup>148</sup> Sm <sup>40</sup> Ar, <sup>148</sup> Nd <sup>40</sup> Ar, <sup>172</sup> Yb <sup>16</sup> O
<sup>189</sup> Os (16.1 %)	<sup>149</sup> Sm <sup>40</sup> Ar, <sup>173</sup> Yb <sup>16</sup> O
<sup>190</sup> Os (26.4 %)	<sup>150</sup> Sm <sup>40</sup> Ar, <sup>174</sup> Yb <sup>16</sup> O, <sup>174</sup> Hf <sup>16</sup> O, <sup>190</sup> Pt (0.013 %)
<sup>191</sup> Ir (37.3 %)	<sup>151</sup> Eu <sup>40</sup> Ar, <sup>175</sup> Lu <sup>16</sup> O
<sup>193</sup> Ir (62.7 %)	<sup>153</sup> Eu <sup>40</sup> Ar, <sup>177</sup> Hf <sup>16</sup> O
<sup>194</sup> Pt (32.9 %)	<sup>154</sup> Gd <sup>40</sup> Ar, <sup>154</sup> Sm <sup>40</sup> Ar, <sup>178</sup> Hf <sup>16</sup> O
<sup>195</sup> Pt (33.8 %)	<sup>155</sup> Gd <sup>40</sup> Ar, <sup>179</sup> Hf <sup>16</sup> O
<sup>196</sup> Pt (25.3 %)	<sup>156</sup> Gd <sup>40</sup> Ar, <sup>180</sup> Hf <sup>16</sup> O, <sup>180</sup> W <sup>16</sup> O, <sup>196</sup> Hg (0.14 %)
<sup>198</sup> Pt (7.2 %)	<sup>158</sup> Gd <sup>40</sup> Ar, <sup>182</sup> W <sup>16</sup> O, <sup>198</sup> Hg (10 %)

Примечание: <sup>a</sup> – в скобках представлена распространенность изотопа.

изотопа <sup>99</sup>Ru<sup>+</sup> и арида кобальта <sup>59</sup>Co<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> может наступить при превышении концентрации Co над Ru на три порядка. При значительной величине концентрации этих элементов (Co, Ni, Cu, Zn) в пробе и при определении следовых концентраций Ru, Rh и Pd спектральные наложения от аргидных ионов могут быть значительными. В работе [2] на модельных растворах наблюдали спектральные помехи ионов аргидов меди для <sup>103</sup>Rh<sup>+</sup> и <sup>105</sup>Pd<sup>+</sup> на уровне нг/мл при введении Cu в концентрации, превышающей концентрацию аналитов более, чем на четыре порядка. Уровень аргидных ионов редкоземельных элементов (в нашем случае Nd, Sm, Eu и Gd) ниже, а соотношение  $ArM^+/M^+$  составляет  $n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-4}$  [25]. Таким образом, вероятность данных спектральных наложений при низком уровне концентрации этих редкоземельных элементов в ультраосновных породах достаточно мала.

Эффективность образования ионов MO<sup>+</sup> определяется прочностью связи M-O, энергией ионизации молекулы MO, а также операционными характеристиками проведения анализа. Оксидные молекулы тугоплавких (Hf, Ta, Zr, W) и редкоземельных элементов (в нашем случае Tm, Yb, Lu), имеют прочность связи более 600 кДж/моль и образуют устойчивые формы оксидных ионов. Для редкозе-

мельных элементов отношение MO<sup>+</sup>/M<sup>+</sup> составляет  $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-1}$  [25]. Высокий уровень концентраций этих тугоплавких и редкоземельных элементов в пробе может привести к значительным помехам при определении следовых количеств Pd, Re, Os, Ir и Pt.

Известны работы по математической коррекции наложений от оксидных ионов, в частности от оксидных ионов гафния на изотопы Pt [26]. Однако трудности математической коррекции связаны с тем, что величина MO<sup>+</sup>/M<sup>+</sup> меняется от пробы к пробе, поэтому наилучший эффект дает химическое удаление Hf [26].

Радикальным же решением проблемы матричного влияния и спектральных полиатомных наложений является химическое разделение платиноидов и матричных элементов с применением ионнообменной хроматографии. Кроме того, избежать спектральных наложений можно выбором подходящего изотопа платиноида в конкретных условиях анализа.

### Разделение на катионите

Нами в работе [20] для разделения ЭПГ и матричных элементов, по-видимому, впервые применен отечественный сильнокислотный катионит КУ-2-8 (H<sup>+</sup>-форма). Свойства катионита КУ-2-8 и сильнокислотного катионита H<sup>+</sup>-формы Dowex 50 WX8 (Bio-Rad Laboratories) подобны. Катионит Dowex 50 исследовался для разделения матричных элементов и платиноидов ранее для 0.5 М HCl [6] и 0.6 М HCl [8]. Поскольку оба катионита имеют подобную функциональную группу – сульфогруппу, то для КУ-2-8 мы приняли, как в работе [8], значение концентрации HCl 0.6 М: для раствора пробы, раствора для элюирования, раствора для установления равновесия катионита перед очередным использованием, и 4 М – для очистки свежего и отработанного катионита.

Выход Pt, Ir, Pd, Ru, Os, Rh, Re из катионита КУ-2-8 при введении 10 мл раствора 0.6 М HCl с

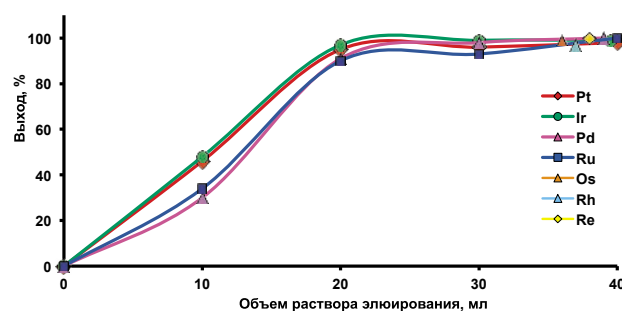


Рис. Выход Pt, Ir, Pd, Ru, Os, Rh и Re при введении 10 мл раствора с концентрацией аналитов 0.5 нг/мл. Выход для Pt, Ir, Pd, Ru найден суммированием четырех фракций по 10 мл элюата. Выход Os, Rh, Re найден только для объема элюата 40 мл.

Fig. Recovery (%) of PGEs and Re from 10 ml solution with spikes of the elements of 0.5 ng ml<sup>-1</sup>. Results for Pt, Ir, Pd and Ru are obtained by summarization of four fractions for 10 ml eluate. Results of Os, Rh and Re are obtained for 40 ml eluate only.

Таблица 2

Результаты полуколичественной оценки содержания элементов (мкг/г) в геологических образцах до и после разделения на катионите КУ-2-8

Table 2

Semiquantitative results of elements ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) for geological samples following the cation-exchange separation with KU-2-8 resin and their comparison to the data for unseparated samples

Элемент	Образец сливной руды		Перидотит с богатыми рудными включениями		ГСО сульфидной Cu-Ni руды Ж-3		C <sub>min</sub>
	До колонки	После колонки	До колонки	После колонки	До колонки	После колонки	
Na	5549	<100	1343	<100	2595	<100	100
Mg	47590	96	192169	145	8434	96	50
Al	29788	3788	30582	8148	17196	148	100
K	2296	<100	390	<100	2296	<100	100
Ca	50714	229	24286	343	15000	171	50
Cr	1475	164	3320	255	73	<4	4
Mn	255000	1100	352000	50	н.д.	н.д.	30
Fe	234685	<50	100350	<50	294056	<50	50
Co	568	0.2	204	0.1	1117	<0.05	0.05
Ni	16168	13	7771	16	27702	2	0.5
Cu	72715	8	3047	6	24681	0.6	0.5
Zn	467	<2	107	<2	592	<2	2
Rb	8	0.3	1	0.2	12	<0.05	0.05
Sr	30	1	40	1	53	<0.4	0.4
Y	21	0.06	7	0.06	4	0.03	0.01
Zr	16	21	8	12	9	3	0.4
Nb	6	6	2	2	4	1	0.03
Mo	1	0.3	0.7	0.1	2	<0.05	0.05
Sn	2	3	0.3	0.5	0.8	<0.1	0.1
Sb	0.01	0.04	0.1	0.2	0.2	0.04	0.01
Cs	0.4	0.008	0.1	0.006	0.4	<0.003	0.003
Ba	146	8	6	0.3	35	<0.2	0.2
La	17	0.06	2	0.3	3	0.1	0.01
Ce	32	0.04	4	0.1	6	0.07	0.01
Pr	4	0.01	0.6	0.02	0.7	0.01	0.002
Nd	15	0.03	2	0.04	3	<0.01	0.01
Sm	4	<0.002	0.7	0.003	0.5	0.009	0.002
Eu	0.9	0.009	0.2	0.007	0.2	<0.002	0.002
Gd	4	0.009	1	0.01	0.81	<0.005	0.005
Tb	0.7	0.0007	0.2	0.006	0.1	0.003	0.0005
Dy	4	0.05	1	0.01	0.7	0.02	0.003
Ho	0.8	0.002	0.2	0.002	0.2	<0.0005	0.0005
Er	2	0.003	0.7	0.007	0.4	0.02	0.002
Tm	0.3	0.001	0.09	0.001	0.07	<0.0006	0.0006
Yb	1.5	0.002	0.5	0.02	0.3	0.02	0.002
Lu	0.3	<0.0006	0.09	<0.0006	0.06	<0.0006	0.0006
Hf	0.9	1	0.4	0.5	0.2	0.04	0.03
Ta	0.2	0.3	0.06	0.09	0.05	0.02	0.03
W	0.2	0.1	0.1	0.2	0.09	0.2	0.05
Pb	17	<0.4	10	<0.4	74	0.5	0.4
As	12	19	11	2	22	<1	1

Примечание: «н.д.» — нет данных; C<sub>min</sub> — предел обнаружения аналитов.

концентрациями элементов 0.5 нг/мл показан на рисунке. Выход Pt, Ir, Pd и Ru находили последовательно в четырех фракциях элюата по 10 мл и суммировали. Для Os, Rh и Re выход элементов находили только для объема элюата 40 мл.

Как следует из рисунка, для полного выхода элементов достаточно 40 мл элюата при введении 10 мл раствора. Выход элементов близок к 100 % с погрешностью  $\pm 3-4$  % (погрешности измерения концентрации и приготовления раствора). Выход хлорокомплексов ЭПГ из катионита H<sup>+</sup>-формы по

данным [6, 8] составляет 98-100 % с погрешностью  $\pm 3$  % и не меняется для раствора пробы [8].

Эффективность отделения порообразующих элементов на катионите КУ-2-8 оценили для ГСО руды сульфидной медно-никелевой Ж-3, а также для образцов сливной руды и перидотита после их кислотного разложения в открытых сосудах (навеска 1 г), включая разложение силикатной составляющей, и переводом пробы в объем 100 мл раствора 0.6 М HCl. Концентрации элементов определяли в растворах до и после прохождения колонки.

Порообразующие элементы (K, Na, Ca, Mg, Al и Mn) определяли методами пламенной фотометрии (ПФ) и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), остальные элементы – полуколичественным ИСП-МС методом. Полуколичественный ИСП-МС метод имеет невысокую точность и значения могут существенно отличаться от истинных, но этого достаточно для оценки больших концентраций элементов, которые могут пройти (элюироваться) вместе с ЭПГ. Результаты анализа в пересчете на исходную навеску 1 г приведены в табл. 2. Матричные элементы удаляются в значительной мере, но некоторые из них, например, Al, Mg, Ca, Mn и Cr в небольшом количестве остаются в пробе после проскока. В значительной степени удаляются такие элементы, как Co, Ni, Cu, Zn, Rb и Sr, которые являются потенциальными интерферентами на Ru, Rh, Pd. Практически полностью удаляется Y, являющийся интерферентом на  $^{105}\text{Pd}$  и имеющий значение энергии диссоциации оксида MO более 600 кДж/моль [25]. Редкоземельные элементы, такие как Nd, Sm, Eu, Gd, Tm, Yb и Lu также удаляются практически полностью. Элементы W и Ta на колонке не удаляются. Не удаляются Zr и Hf, которые всегда присутствуют в горных породах. Тем не менее, после прохождения раствора через колонку его состав значительно упрощается.

### Определение ЭПГ в геологических образцах

Разработанная методика была протестирована на стандартных образцах и образцах сравнения

для концентрации платиноидов на уровне мкг/г (околорудный уровень), а также на уровне нг/г (ультраосновные породы).

### Определение содержания ЭПГ в рудных пробах (уровень мкг/г)

В табл. 3 приведены результаты определения платиновых металлов в ГСО руды пирротиновой сплошной РП-1 и руды сульфидной медно-никелевой Ж-3. Найденные содержания платиновых металлов согласуются с аттестованными значениями. Величина относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО), характеризующая внутрилабораторную прецизионность анализа (измерения выполнены за период более года с разными реактивами), составила 0.03-0.26. Следует отметить, что результаты определения концентрации элементов на уровне мкг/г, например, для РП-1 с погрешностью не более 1-2 %, полученные в одной процедуре измерения, равны по всем измеряемым изотопам аналитов: рутений по  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{101}\text{Ru}$ ; палладий по  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ,  $^{108}\text{Pd}$ ; рений по  $^{185}\text{Re}$ ,  $^{187}\text{Re}$ ; платина по  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{196}\text{Pt}$ ,  $^{198}\text{Pt}$ . Это свидетельствует о том, что измерение интенсивностей изотопов с разной распространенностью происходило без спектральных наложений. Образцы РП-1 и Ж-3 содержат 2-40 % мас. Fe, Cu и Ni. После прохождения через катионит содержание Cu и Ni остается высоким и составляет уровень мкг/г. Совпадение результатов, полученных по разным изотопам Ru и Pd, а также с аттестованными значениями их содержания в ГСО, свидетельствует об отсутствии спектральных наложений от аргидных ионов Cu и Ni. При определении Os в ГСО РП-1 и Ж-3 удовлетворительных результатов получить не удалось, что требует проведения дополнительных специальных исследований

Уровень содержания Zr и Hf в образцах РП-1 и Ж-3 невелик, значения их сигналов находятся в пределах  $15 \cdot 10^4$ - $30 \cdot 10^4$  имп/с для  $^{90}\text{Zr}$  и  $3 \cdot 10^3$  имп/с для  $^{180}\text{Hf}$  (разрешение LR). Поскольку уровень кон-

Таблица 3

Результаты анализа ГСО руды пирротиновой сплошной РП-1 и ГСО руды сульфидной медно-никелевой Ж-3, мкг/г

Table 3

Analytical results ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) for Russian reference materials (RM) of pyrrhotite ore RP-1 and sulfide copper-nickel ore Zh-3

Руда	Характеристика	$^{99}\text{Ru}$	$^{103}\text{Rh}$	$^{105}\text{Pd}$	$^{185}\text{Re}$	$^{191}\text{Ir}$	$^{195}\text{Pt}$
ГСО РП-1	$C_{\text{аттест}}$	$0.31 \pm 0.06$	$1.26 \pm 0.19$	$6.0 \pm 0.4$	н.д.	$0.10 \pm 0.03$	$1.22 \pm 0.12$
	$C_{\text{изм.}}$ ( $P = 0.95, n = 12$ )	$0.33 \pm 0.03$	$1.10 \pm 0.04$	$6.0 \pm 0.3$	$0.16 \pm 0.02$	$0.11 \pm 0.01$	$1.21 \pm 0.07$
	ОСКО	0.13	0.06	0.07	0.18	0.07	0.09
ГСО Ж-3	$C_{\text{аттест}}$	$0.20 \pm 0.02$	$0.66 \pm 0.07$	$5.64 \pm 0.30$	н.д.	$0.06 \pm 0.01$	$1.16 \pm 0.11$
	$C_{\text{изм.}}$ ( $P = 0.95, n = 8$ )	$0.21 \pm 0.04$	$0.60 \pm 0.07$	$5.3 \pm 0.2$	$0.079 \pm 0.004$	$0.062 \pm 0.002$	$1.09 \pm 0.14$
	ОСКО	0.20	0.13	0.03	0.26	0.05	0.15

Примечание: н.д. – нет данных,  $C_{\text{аттест}}$  – аттестованное значение,  $C_{\text{изм.}}$  – полученное содержание аналита.

центрации Pd, Ir и Pt высок, ионы оксидов Zr и Hf не имеют значимого вклада в формирование сигналов  $^{106}\text{Pd}^+$ ,  $^{193}\text{Ir}^+$ ,  $^{194-196}\text{Pt}^+$ .

Образцы РП-1 и Ж-3 проанализированы при разбавлении 1200 мл/г с использованием среднего разрешения прибора.

Предлагаемая методика характеризуется удовлетворительной правильностью определения Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Re на уровне мкг/г. В настоящей работе, возможно впервые, получены значения содержания рения:  $0.16 \pm 0.02$  мкг/г в ГСО РП-1;  $0.079 \pm 0.004$  мкг/г в ГСО Ж-3.

**Определение содержания ЭПГ в перидотите (уровень нг/г)**

Возможности методики определения содержания ЭПГ на уровне нг/г характеризуют данные анализа образца перидотита ОРУ-1 (табл. 4), созданного Международной Ассоциацией Геоаналитиков (IAG) и разрабатываемого как международный образец сравнения на основе образца GeoPT-20 [14]. Аналитики ИГХ СО РАН много лет участвуют в международной программе GeoPT и исследовали этот перидотит на основные и следовые элементы. Впервые образец ОРУ-1 на платиновые металлы был проанализирован в работе [14]. Приведенные в табл. 4 данные автора [14] получены методом ИР (за исключением Rh) из навески 2 г после дополнительного удаления Zr и Hf с помощью специальной смолы Р 507.

Нами выполнены определения ЭПГ и Re в образце ОРУ-1 (табл. 4). Следует остановиться на особенностях анализа ультраосновных пород без дополнительного отделения главных интерферентов – Zr и Hf, и с использованием внешней градуировки. Значение концентрации Pt, полученное по изотопу  $^{198}\text{Pt}$ , равно  $11.7 \pm 1.3$  нг/г (табл. 4). Для изотопов  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{196}\text{Pt}$  найденные концентрации составили  $20.5 \pm 0.8$ ;  $24.8 \pm 1.0$  и  $35.5 \pm 2.0$  нг/г соответственно. Эти значения повышаются в порядке возрастания величины распространенности изотопов гафния:  $^{179}\text{Hf}$  (13.6 %);  $^{178}\text{Hf}$  (27 %);  $^{180}\text{Hf}$  (35 %) и получены от суммы сигналов ионов изотопов платины и наложений от ионов оксидов гафния. Наложения на изотоп  $^{198}\text{Pt}^+$  в виде иона оксида  $^{182}\text{W}$  мало вероятны ввиду низкой концентрации вольфрама, а возможное изобарное наложение от  $^{198}\text{Hg}$  исключается ее удалением при обжиге пробы. Концентрация иридия по изотопу  $^{191}\text{Ir}$  составляет  $0.80 \pm 0.09$  нг/г (табл. 4), а по изотопу  $^{193}\text{Ir}$  равна  $4.4 \pm 0.3$  нг/г. Последний результат является следствием наложения от иона оксида  $^{177}\text{Hf}^+$  (18.5 %). Содержание осмия, полученное по изотопу  $^{188}\text{Os}$  (табл. 4), составило  $0.81 \pm 0.18$  нг/г, а по  $^{189}\text{Os}$  –  $0.74 \pm 0.20$  нг/г, то есть осмий определяется без наложений, но с повышенной погрешностью повторяемости. Без наложений определяется Re: полученные содержания по  $^{187}\text{Re}$  и  $^{185}\text{Re}$  близки и составляют  $0.49 \pm 0.09$  нг/г и  $0.47 \pm 0.10$  нг/г соответственно (табл. 4). Концентрация палладия, измеренная по  $^{105}\text{Pd}$ , равна  $8.1 \pm 1.5$  нг/г (табл. 4), а по

**Таблица 4**

Результаты определения ЭПГ и рения в образце сравнения ОРУ-1 и литературные данные, нг/г

**Table 4**

Comparison of the results (ng g<sup>-1</sup>) for ОРУ-1 with information values from other laboratories

Результаты	Характеристика	$^{102}\text{Ru}$	$^{103}\text{Rh}$	$^{105}\text{Pd}$	$^{187}\text{Re}$	$^{188}\text{Os}$	$^{191}\text{Ir}$	$^{198}\text{Pt}$
Наш эксперимент	1	2.2	0.88	7.1	0.47	0.73	0.88	10.0
	2	2.3	1.03	8.6	0.62	0.84	0.97	14.0
	3	1.8	0.95	8.1	0.66	0.60	0.65	11.9
	4	2.0	0.94	12.1	0.42	0.61	0.85	13.5
	5	2.3	0.85	8.2	0.47	0.59	0.60	10.9
	6	2.1	0.93	9.5	0.35	0.63	0.76	12.8
	7	2.1	0.97	7.5	0.65	0.92	0.74	9.2
	8	1.7	0.82	5.9	0.44	1.13	0.83	10.2
	9	1.9	0.77	5.9	0.32	1.22	0.90	12.3
	$C_{cp} \pm \Delta C$ ( $P = 0.95; n = 9$ )	$2.0 \pm 0.2$	$0.90 \pm 0.06$	$8.1 \pm 1.5$	$0.49 \pm 0.10$	$0.81 \pm 0.18$	$0.80 \pm 0.09$	$11.7 \pm 1.3$
	ОСКО, %	10	9	23	25	29	15	14
Работа [14]	Метод ИР [14]	Ru	$^{103}\text{Rh}$	Pd	Re	Os	Ir	Pt
	$C_{cp} \pm S$	$4.89 \pm 0.16$	$1.53 \pm 0.13$	$12.2 \pm 0.3$	н.д.	$0.66 \pm 0.04$	$1.06 \pm 0.05$	$12.9 \pm 0.4$
	RSD, %	3.3	8.6	2.6	н.д.	6.5	4.5	2.9
	Автор U36 [14]	3.78	1.25	10.0	н.д.	1.01	0.94	10.0
	Автор U40 [14]	4.17	1.35	10.85	н.д.	0.79	0.95	10.16
	Автор U48 [14]	н.д.	н.д.	11.2	н.д.	н.д.	н.д.	5.6
Автор U65 [14]	4.54	1.46	11.74	н.д.	н.д.	0.97	11.36	

Примечание: н.д. – нет данных; U36, U40, U48, U65 – шифры авторов в работе [14]; S – стандартное отклонение, RSD – относительное стандартное отклонение.



лученная по  $^{106}\text{Pd}$  превышает это значение на два с лишним порядка вследствие наложений от иона оксида Zr. Концентрация родия определяется по единственному изотопу  $^{103}\text{Rh}$  и в сравнении с работой [14] результат несколько ниже. Концентрация рутения приведена по  $^{102}\text{Ru}$  и составляет  $2.0 \pm 0.2$  нг/г (табл. 4). Содержание, полученное по изотопу  $^{101}\text{Ru}$ , также равно  $2.0 \pm 0.3$  нг/г. Значение же концентрации, полученной по изотопу  $^{99}\text{Ru}$ , равно  $4.0 \pm 0.8$  нг/г, что трудно объяснить, не иначе как спектральным наложением (возможно, от  $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}^+$ ). Несмотря на то, что кобальт эффективно удаляется из матрицы пробы катионитом (табл. 2), его содержание все же остается на уровне мкг/г, делая возможным образование аргида кобальта в малых концентрациях. Ранее, при обсуждении образования наиболее вероятных аргидов для цепочки элементов Co, Ni, Cu и Zn отмечалось, что для кобальта характерно наибольшее соотношение  $A_{\text{r}}M^+/M^+$ , равное  $10^{-3}$ . В сравнении с данными [14], полученное в настоящей работе значение концентрации рутения по  $^{102}\text{Ru}$  в два раза ниже. Возможно, для  $^{99}\text{Ru}$  в перидотитах появляется «свой» интерферент  $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}^+$ , который не учитывался в работе [14].

Сравнение полученных в нашей работе результатов определения содержания ЭПГ с данными работы [14] показывает удовлетворительное сходство (табл. 4), за исключением Ru, но при несколько завышенной погрешности повторяемости анализа. Полученные нами средние значения содержаний Pd и Ir ближе к результатам автора U36, а средние значения содержания Os – к U40 [14].

Уровень содержания Zr и Hf в образце ОРУ-1 и их сигналы выше, чем в рудах и находятся в пределах  $3 \cdot 10^7$  имп/с для  $^{90}\text{Zr}$  и  $1 \cdot 10^6$  имп/с для  $^{180}\text{Hf}$  (разрешение LR). Аналитические измерения были выполнены в разрешении MR, кроме Os, который определяли в разрешении LR. В настоящей работе для образца ОРУ-1, возможно впервые, получено значение содержания рения, равное  $0.49 \pm 0.10$  нг/г.

Таким образом, предлагаемая методика характеризуется удовлетворительной правильностью определения ЭПГ и рения в перидотите на уровне нг/г и может быть использована в геохимических исследованиях.

### Контрольный опыт. Предельная концентрация.

Методику анализа характеризуют пределом определения элементов. В данной работе находили

предельное значение, как минимальный значимый сигнал, превышающий среднее значение сигнала фона на величину  $kS_{\text{ф}}$ , согласно рекомендации ИЮПАК [27]. Таким же образом, находят пределы обнаружения и определения в химико-спектральном анализе, например, в [28].

При определении минимально возможного значения концентрации аналита, интенсивность сигнала  $I_{\text{мин}}$  должна превышать сигнал фона  $I_{\text{фона}}$ . Поскольку интенсивность линейно соответствует измеряемым по градуировочному графику концентрациям в растворе  $C_{\text{мин}}^{\text{ракт}}$  и  $C_{\text{фона}}^{\text{ракт}}$  (при этом  $C_{\text{фона}}^{\text{ракт}}$  – это контрольный опыт  $C_{\text{ко}}^{\text{ракт}}$ ), можно применить для них критерий Кайзера [28] о минимальном пределе обнаружения при уровне доверительной вероятности 0.95:

$$C_{\text{мин}}^{\text{ракт}} = \bar{C}_{\text{ко}}^{\text{ракт}} + 3S_{\text{ко}}, \quad (1)$$

где  $C_{\text{мин}}^{\text{ракт}}$  – предел обнаружения концентрации аналита в растворе, нг/мл;  $\bar{C}_{\text{ко}}^{\text{ракт}}$  – среднее значение концентрации аналита в контрольном опыте (обычно для  $n = 10$ ), нг/мл;  $S_{\text{ко}}$  – стандартное отклонение для измерений  $C_{\text{ко}}^{\text{ракт}}$ .

Определение концентрации аналита в твердом образце осуществляется переводом его в раствор. При растворении справедливо выражение для  $C_{\text{мин}}^{\text{ракт}}$ :

$$C_{\text{мин}}^{\text{ракт}} = \frac{C_{\text{мин}}^{\text{ТВ}} \cdot p}{V}, \quad (2)$$

где  $C_{\text{мин}}^{\text{ТВ}}$  – минимальная концентрация аналита в твердом образце, нг/г;  $p$  – масса образца, г;  $V$  – объем раствора, мл.

Из выражений (1) и (2) получаем предельную минимальную концентрацию аналита в твердом образце, определяемую контрольным опытом, его стандартным отклонением и параметрами разложения пробы – навеской и объемом раствора:

$$C_{\text{мин}}^{\text{ТВ}} = \frac{(\bar{C}_{\text{ко}}^{\text{ракт}} + 3S_{\text{ко}}) \cdot V}{p}. \quad (3)$$

Это выражение позволяет до выполнения анализа оценить уровень предельных концентраций, задавая навеску и объем раствора при известном уровне контрольного опыта.

В табл. 5 приведены полученные в настоящей работе значения контрольного опыта и рассчитанные по выражению (3) значения  $C_{\text{мин}}^{\text{ТВ}}$ , исходя из навески 1 г и объема раствора 50 мл. Такие параметры растворения пробы применяли для анализа перидотитов, для которых диапазон концентраций ЭПГ и Re составляет

Таблица 5

Значения контрольного опыта  $\bar{C}_{\text{ко}}^{\text{ракт}}$  и предельной концентрации  $C_{\text{мин}}^{\text{ТВ}}$  для навески 1 г и объема раствора 50 мл

Table 5

Blank levels (ng ml<sup>-1</sup>) and detection limits (ng g<sup>-1</sup>) for 1 g sample and 50 ml solution volume

Концентрация	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt
$\bar{C}_{\text{ко}}^{\text{ракт}}$ , нг/мл	0.0023	0.0015	0.026	0.0012	0.00023	0.0016	0.018
$C_{\text{мин}}^{\text{ТВ}}$ , нг/г	0.13	0.09	1.4	0.07	0.02	0.09	1.0

$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^1$  нг/г, а навеска 1 г является представительной.

Уровень  $\bar{C}_{\text{ко}}^{\text{раст}}$  (табл. 5) сопоставим со значениями контрольного опыта для многих работ, в том числе для трубок Кариуса [10, 14, 15], и характеризует достаточно высокий уровень чистоты масс-спектрометра, посуды и реактивов по элементам ЭПГ. Значения контрольного опыта  $\bar{C}_{\text{ко}}^{\text{раст}}$  получены для растворов, прошедших все стадии пробоподготовки с использованием реактивов квалификации «ос.ч.». Концентрации ЭПГ и рения для ОРУ-1 (табл. 4) находятся выше уровня  $C_{\text{min}}^{\text{TB}}$  (табл. 5) и их можно считать достоверными. Считается, что область надежных количественных определений находится выше уровня  $C_{\text{min}}^{\text{TB}}$ , определенного при  $6S_{\text{ко}}$  в выражении (3).

Сравнение полученных в настоящей работе результатов с литературными данными (табл. 3 и 4) позволяет сделать вывод, что предлагаемая методика может использоваться в геохимических исследованиях для диапазона концентраций ЭПГ и рения от 0.1 нг/г до 10 мкг/г с удовлетворительной прецизионностью.

Методика используется для определения ЭПГ и Re в перидотитах, перидотитах с рудными включениями, в околорудных породах и рудных пробах.

## Заключение

Кратко рассмотрены работы, посвященные ИСП-МС определению платиновых металлов в геологических образцах. Сделан вывод, что для определения концентраций в диапазоне от нг/г до мкг/г, необходимом для изучения распределения платиноидов в процессе дифференциации ультраосновного расплава, перспективным является анализ с внешней градуировкой при измерении концентраций, а для уменьшения матричных влияний и исключения полиатомных спектральных наложений необходимо упрощение солевого состава раствора пробы. Проведен краткий анализ возможных полиатомных наложений на измеряемые изотопы аналитов. Обоснован выбор свободных от наложений изотопов платиноидов при определении следовых концентраций в ультраосновных породах (перидотитах) и в рудных пробах без химического удаления главных интерферентов – Zr и Hf. Разработана методика определения платиновых металлов и рения (осмия только в перидотитах) из одного раствора в геологических образцах в диапазоне концентраций от 0.1 нг/г до 10 мкг/г.

В предлагаемой методике использовано открытое кислотное разложение пробы с ее предварительным обжигом и доплавлением остатка со фторидом аммония. Открытое кислотное разложение доступно, не ограничено величиной навески, а также характеризуется низким уровнем контрольного опыта. Для отделения платиноидов от матричных элементов впервые использован сильнокислотный катионит КУ-2-8 (фирма Токем, Россия). Методика

протестирована для диапазона концентраций мкг/г на государственных стандартных образцах руды пирротиновой сплошной РП-1 и руды сульфидной медно-никелевой Ж-3 (за исключением Os), а для уровня содержания нг/г – на новом образце сравнения перидотита ОРУ-1 (GeoPT-20), разрабатываемого Международной Ассоциацией Геоаналитиков (IAG). Определены концентрации Re в ГСО РП-1, Ж-3 и ОРУ-1.

В работе использован способ определения предела обнаружения с учетом величины контрольного опыта, его стандартного отклонения и параметров растворения образца. Полученные пределы обнаружения (при навеске пробы 1 г и объеме раствора 50 мл) составили: для Ru – 0.13 нг/г, Rh – 0.09 нг/г, Pd – 1.4 нг/г, Re – 0.07 нг/г, Os – 0.02 нг/г, Ir – 0.09 нг/г, Pt – 1.0 нг/г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A procedural modification for enhanced recovery of precious metals (Au, PGE) following nickel sulphide fire assay and tellurium co-precipitation: applications for analysis of geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry / M. Sun [et al.] // *Can. J. Appl. Spectrosc.* 1993. V. 38, № 4. P. 103-108.
2. Juvonen R., Lakomaa T., Soikkeli L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples // *Talanta*. 2002. V. 58. P. 595-603.
3. Qi L., Zhou M.-F., Wang C.Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2004. V. 19. P. 1335-1339.
4. Determination of Pt, Pd, Ru and Ir in geological samples by ID-ICP-MS using sodium peroxide fusion and Te co-precipitation / L. Qi [et al.] // *Geochem. J.* 2003. V. 37. P. 557-565.
5. Dai X., Koeberl C., Froschl H. Determination of platinum group elements in impact breccias using neutron activation analysis and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after anion exchange preconcentration // *Anal. Chim. Acta*. 2001. V. 436. P. 79-85.
6. Jarvis I., Totland M.M., Jarvis K.E. Determination of platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography // *Chem. Geology*. 1997. V. 143. P. 27-42.
7. Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием / С.В. Палесский [и др.] // *Ж. аналит. химии*. 2009. Т. 64, № 3. С. 287-291.
8. Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry (USN-ICP-MS) / J.C. Ely [et al.] // *Chem. Geology*. 1999. V. 157. P. 219-234.
9. Inter-element fractionation of highly siderophile elements in the Tonga Arc due to flux melting of a depleted source / C.W. Dale [et al.] // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2012. V. 89. P. 202-225.
10. Pearson D.G., Woodland S.J. Solvent extraction / anion separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru)

and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS // *Chem. Geology*. 2000. V. 165. P. 87-107.

11. Highly siderophile elements in chondrites / M.F. Horan [et al.] // *Chem. Geology*. 2003. V. 196. P. 5-20.
12. Evaluation of a technique for determining Re and PGEs in geological samples by ICP-MS coupled with a modified Carius tube digestion / L. Qi [et al.] // *Geochem. J.* 2007. V. 41. P. 407-414.
13. An improved Carius tube technique for determination of low concentrations of Re and Os in pyrites / L. Qi [et al.] // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2010. V. 25. P. 585-589.
14. Qi L., Zhou M.-F. Determination of platinum-group elements in OPY-1: comparison of results using different digestion techniques // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2008. V. 32, № 3. P. 377-387.
15. Усовершенствование методики химической подготовки геологических образцов в трубках Кариуса для определения элементов платиновой группы и рения / О.А. Козьменко [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15, № 4. С. 378-385.
16. Contamination-free preparation of geological samples for ultra-trace gold and platinum-group element analysis / N.J. Evans [et al.] // *J. of Geochem. Exploration*. 2003. V. 80. P. 19-24.
17. Первые данные по распределению элементов платиновой группы (Ir, Os, Ru, Pt, Pd) и Re в островодужных базальтах Камчатки / А.В. Иванов [и др.] // *Докл. АН*. 2008. Т. 420, № 1. С. 92-96.
18. In situ determination of Os, Ir and Ru in chromites formed from komatiite, tholeiite and boninite magmas: implications for chromite control of Os, Ir and Ru during partial melting and crystal fractionation / Ph. Page [et al.] // *Chem. Geology*. 2012. V. 302-303. P. 3-15.
19. A comprehensive method for precise determination of Re, Os, Ir, Ru, Pt, Pd concentrations and Os isotopic compositions in Geological samples / Zh. Chu [et al.] // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2015. V. 39, № 2. P. 151-169.
20. Определение металлов платиновой группы и золота в геологических материалах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с отделением мешающих элементов катионо-обменной хроматографией / В.И. Меньшиков [и др.] // *Материалы Всеросс. конф. «Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды»*, Иркутск, 2007. С. 212-214.
21. Определение осмия из медно-никелевого коллектора от плавки сульфидных медно-никелевых руд / Ф.И. Данилова [и др.] // *Ж. аналит. химии*. 1974. Т. 29, № 11. С. 2276-2278.
22. Extraction-atomic absorption spectrometric method for the determination of the platinum group elements and gold in copper-nickel ores using an autoclave sample decomposition technique / V.C. Torgov [et al.] // *Analyst*. 1996. V. 121. P. 489-494.
23. Определение платиновых металлов и золота в групповом экстракте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой после автоклавного разложения геологических проб / Г.Л. Бухбиндер [и др.] // *Ж. аналит. химии*. 2009. Т. 64, № 6. С. 611-619.
24. Barefoot R.R. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 1077-1084.
25. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5, № 4. С. 335-365.

26. Investigation of HfO<sup>+</sup> interference in the determination of platinum in catalytic converter (cordierite) by inductively coupled plasma mass spectrometry / M. Parent [et al.] // *Talanta*. 1997. V. 44, P. 221-230.

27. Представление результатов химического анализа (Рекомендации IUPAC 1994 г.) // *Ж. аналит. химии*. 1998. Т. 53, № 9. С. 999-1008.
28. Тарасевич Н.И., Семенов К.А., Хлыстова А.Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа / под ред. И.П. Алимарины. М.: Изд. Московского университета, 1973. 275 с.

## REFERENCES

1. Sun M., Jain J., Zhou M., Kerrich R. A procedural modification for enhanced recovery of precious metals (Au, PGE) following nickel sulphide fire assay and tellurium co-precipitation: applications for analysis of geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Can. J. Appl. Spectrosc.*, 1993, vol. 38, no 4, pp. 103-108.
2. Juvonen R., Lakomaa T., Soikkeli L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples. *Talanta*, 2002, vol. 58, pp. 595-603. doi: 10.1016/S0039-9140(02)00330-2.
3. Qi L., Zhou M.-F., Wang C.Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2004, vol. 19, pp. 1335-1339. doi: 10.1039/b400742e.
4. Qi L., Gregoire C., Zhou M.-F., Malpas J. Determination of Pt, Pd, Ru and Ir in geological samples by ID-ICP-MS using sodium peroxide fusion and Te co-precipitation. *Geochem. J.*, 2003, vol. 37, pp. 557-565.
5. Dai X., Koeberl C., Froschl H. Determination of platinum group elements in impact breccias using neutron activation analysis and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after anion exchange preconcentration. *Anal. Chim. Acta*, 2001, vol. 436, pp. 79-85.
6. Jarvis I., Totland M.M., Jarvis K.E. Determination of platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography. *Chem. Geology*, 1997, vol. 143, pp. 27-42.
7. Paleskii S.V., Nikolaeva I.V., Koz'menko O.A., Anoshin G.N. Determination of platinum group-elements and rhenium in standard geological samples by isotope dilution with mass-spectrometric ending. *Journal of analytical chemistry*, 2009, vol. 64, no 3, pp. 272-276. doi: 10.1134/S1061934809030113
8. Ely J.C., Neal C.R., O'Neill J.A., Jain J.C. Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry (USN-ICP-MS). *Chem. Geology*, 1999, vol. 157, pp. 219-234.
9. Dale C.W., Macpherson C.G., Pearson D.G., Hammond S.J., Arculus R.J. Inter-element fractionation of highly siderophile elements in the Tonga Arc due to flux melting of a depleted source. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, vol. 89, pp. 202-225. doi: 10.1016/j.gca.2012.03.025.
10. Pearson D.G., Woodland S.J. Solvent extraction / anion separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS. *Chem. Geology*, 2000, vol. 165. pp. 87-107.
11. Horan M.F., Walker R.J., Morgan J.W., Grossman J.N., Rubin A.E. Highly siderophile elements in chondrites. *Chem. Geology*, 2003, vol. 196, pp. 5-20. doi: 10.1016/S0009-2541(02)00405-9.
12. Qi L., Zhou M.-F., Wang C.Y., Sun M. Evaluation of a technique for determining Re and PGEs in geological sam-

- ples by ICP-MS coupled with a modified Carius tube digestion. *Geochem. J.*, 2007, vol. 41, pp. 407-414.
13. Qi L., Zhou M.-F., Gao J., Zhao Z. An improved Carius tube technique for determination of low concentrations of Re and Os in pyrites. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2010, vol. 25, pp. 585-589. doi: 10.1039/b919016c.
  14. Qi L., Zhou M.-F. Determination of platinum-group elements in OPY-1: comparison of results using different digestion techniques. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2008, vol. 32, no 3, pp. 377-387.
  15. Kozmenko O.A., Palesskiy S.V., Nikolaeva I.V., Thomas V. G., Anoshin G.N. [An improvement in the method of chemical preparation of geological samples in Carius tube digestion to determine platinum group elements and rhenium]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2011, vol. 15, no 4, pp. 378-385 (in Russian).
  16. Evans N.J., Davis J.J., Byrne J.P., French D. Contamination-free preparation of geological samples for ultra-trace gold and platinum-group element analysis. *J. of Geochem. Exploration*, 2003, vol. 80, pp. 19-24. doi: 10.1016/S0375-6742(03)00140-7.
  17. Ivanov A.V., Perepelov A.B., Palesskii S.V., Nikolaeva I.V. First data on the distribution of platinum group elements (Ir, Os, Ru, Pt, Pd) and rhenium in the island-arc basalts of Kamchatka. *Doklady of RAS/Earth Science Section*, 2008, vol. 420, no 1, pp. 597-601. doi: 10.1134/S1028334X08040168
  18. Page P., Barnes S.-J., Bedard J. H., Zientek M. L. In situ determination of Os, Ir and Ru in chromites formed from komatiite, tholeiite and boninite magmas: implications for chromite control of Os, Ir and Ru during partial melting and crystal fractionation. *Chem. Geology*, 2012, vol. 302-303, pp. 3-15. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.06.06.
  19. Chu Zh., Yan Y., Chen Zh., Guo J., Yang Yu., Li Ch., Zhang Y. A comprehensive method for precise determination of Re, Os, Ir, Ru, Pt, Pd concentrations and Os isotopic compositions in Geological samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2015, vol. 39, no 2, pp. 151-169.
  20. Men'shikov V.I., Vlasova V.N., Sokol'nikova Iu.V., Krasnoshchekova T.S., Lozhkin V.I. [Determination of platinum group metals and gold in geological materials by mass spectrometry with inductively coupled plasma with the separation of interfering elements cation-exchange chromatography]. Materialy Vserossiiskoi konferentsii «Problemy geokhimii endogenykh protsessov i okruzhaiushchei sredy» [Materials Russian Conf. "Problems in geochemistry of endogenous process and Environment"]. Irkutsk, 2007, pp. 212-214 (in Russian).
  21. Danilova F.I., Orobinskaya V.A., Khudolei G.N., Dmitrieva G.A. [Determination of osmium in copper-nickel collectors after smelting copper-nickel sulphide ores]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of analytical chemistry], 1974, vol. 29, no 11, pp. 2276-2278 (in Russian).
  22. Torgov V.C., Demidova M.G., Korda T.M., Kalish N.K., Shulman R.S. Extraction-atomic absorption spectrometric method for the determination of the platinum group elements and gold in copper-nickel ores using an autoclave sample decomposition technique. *Analyst*, 1996, vol. 121, pp. 489-494.
  23. Bukhbinder G.L., Korda T.M., Demidova M.G., Gus'kova E.A., Torgov V.G. Determination of platinum-group metals and gold in the group extract by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after autoclave decomposition of geological samples. *Journal of analytical chemistry*, 2009, vol. 64, no 6, pp. 593-601. doi: 10.1134/S1061934809060100
  24. Barefoot R.R. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1998, vol. 13, pp. 1077-1084.
  25. Pupyshev A.A., Epova V.N. [Spectral interferences of polyatomic ions by mass spectrometry with inductively coupled plasma]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2001, vol. 5, no 4, pp. 335-365 (in Russian).
  26. Parent M., Vanhoel H., Moens L., Dams R. Investigation of HfO<sup>+</sup> interference in the determination of platinum in catalytic converter (cordierite) by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 1997, vol. 44, pp. 221-230.
  27. Presentation of the results of chemical analysis (IUPAC recommendations 1994). *Journal of analytical chemistry*, 1998, vol. 53, no 9, pp. 999-1008.
  28. Tarasevich N.I., Semenenko K.A., Khlystova A.D. *Metody spectral'nogo i khimiko-spectral'nogo analiza* [Methods of spectral and chemical-spectral analysis]. Moscow: Moskovskii Univ., 1973. 275 p. (in Russian).