———— ОБЗОРЫ ——

УДК 543.054

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ: ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ

© 2020 г. О. Н. Гребнева-Балюк<sup>а, \*</sup>, И. В. Кубракова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия \*e-mail: grebneva@geokhi.ru Поступила в редакцию 28.05.2019 г. После доработки 29.07.2019 г. Принята к публикации 18.09.2019 г.

Обобщены и проанализированы литературные данные о подходах, используемых для подавления/устранения интерференций различного происхождения при определении элементов платиновой группы и золота в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, элементы платиновой группы, интерференции, определение следов, геоанализ.

DOI: 10.31857/S0044450220030068

Геохимические исследования поведения элементов платиновой группы (ЭПГ) и золота в природных процессах важны для решения многих фундаментальных и прикладных задач и требуют накопления большого объема аналитической информации о содержаниях этих элементов в объектах сложного состава на уровне ppb-ppm. Однако если проблему определения следов (ррт) ЭПГ можно считать решенной, то поиск новых путей определения их ультраследовых содержаний (ppb и ниже) продолжается. Наиболее перспективно для этих целей использование масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). обеспечивающей одновременное определение всей группы ЭПГ с пределами определения на уровне долей ppb, уникальную возможность измерения изотопных отношений и высокую производительность анализа [1-3].

Метод МС-ИСП развивается около 30 лет, и в течение этого времени менялись представления о его возможностях и способах решения возникающих проблем. На этапе становления метод казался идеальным для определения ЭПГ в сложных по составу объектах [4–6]. Однако по мере его развития выяснилось, что, как и в случае других методов, при определении следовых и ультраследовых содержаний элементов на различных стадиях МС-ИСП-анализа (во время введения образца и его транспортировки к ИСП, внутри ИСП и при экстракции ионов из ИСП, а также при транспортировке ионов через ионную оптику к детектору) происходят процессы, которые могут привести к интерференциям, искажающим аналитический сигнал [1, 7] и, следовательно, получаемые результаты. Очевидно, что анализ способов учета или устранения возникающих мешающих влияний, выбор и корректное применение этих способов при определении следов ЭПГ имеют первостепенное значение для получения достоверной информации пользователем современного аналитического оборудования.

Спектральные помехи, возникающие при появлении иона с тем же соотношением массы к заряду (m/z), что и аналит, могут быть подавлены/устранены инструментальными способами (путем использования столкновительных или реакционных ячеек или МС-ИСП с высоким разрешением). Неспектральные помехи (матричные эффекты) имеют различный характер, сильно зависят от природы и содержаний элементов в образце и требуют использования приемов, чаще всего основанных на химической пробоподготовке с удалением мешающих компонентов образца. Общая информация о методе и его приложениях приведена во многих монографиях и обзорах, например [1–3, 6–8].

Общей тенденцией последних лет является повышенный интерес к способам коррекции мат-

ричных влияний, исключающих или минимизирующих подготовку проб к анализу. Особенно привлекательны такие подходы при определении следов ЭПГ, для которых операции подготовки наиболее сложны, многостадийны и легко приводят к получению некорректных данных за счет потерь элементов или загрязнения пробы реагентами. К настоящему времени, наряду с традиционными комбинированными метоликами определения следов ЭПГ, предложен целый ряд способов и приемов подавления/устранения интерференций на основе различных инструментальных подходов. Возможность их применения исследована и на примере определения ЭПГ в природных объектах. Работы в отечественных журналах по этой тематике немногочисленны, что обусловлено недостаточным количеством современных МС-ИСП-приборов и ограниченным опытом работы на них. Наметившееся расширение инструментальной базы российских исследовательских лабораторий (включая геоаналитические), призванное обеспечить получение принципиально важных данных в области наук о Земле, обусловливает необходимость обобщения информации о возможностях современных МС-ИСП-методах анализа, в частности, при определении ультраследовых содержаний всего спектра благородных металлов в природных объектах.

Цель данного обзора – детализировать наиболее важные аспекты МС-ИСП-определения следовых и ультраследовых содержаний ЭПГ и золота путем критического рассмотрения инструментальных и неинструментальных (химических) способов подавления/устранения помех различного происхождения, а также других способов повышения качества анализа (в частности, метода изотопного разбавления), и выявить наиболее перспективные подходы к решению задачи определения следов ЭПГ в природных материалах.

Авторы не претендуют на всеобъемлющее рассмотрение всех существующих подходов к разработке МС-ИСП-методик определения благородных металлов. Мы видим свою задачу в обобщении и сопоставлении данных о способах и приемах, облегчающих пользователю аналитического оборудования выбор оптимального пути получения достоверной информации. При этом основное внимание уделено не академическим исследованиям и разработкам, а решениям, пригодным для массового геоанализа.

### ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Метод МС-ИСП обеспечивает принципиальную возможность определения следов и ультраследов ЭПГ из одной навески образца, благодаря многоэлементности и низким пределам обнаружения всех элементов этой группы. Высокая чувствительность и возможность одновременного многоэлементного определения успешно используются и для измерения изотопных отношений [1].

Общим ограничением метода МС-ИСП при анализе растворов является содержание в них солей, которое не должно превышать 0.2%. В случае ЭПГ это приводит к необходимости значительного разбавления растворов после разложения проб (особенно при использовании наиболее технологичного способа разложения — сплавления), повышению предела определения ЭПГ до значений, не соответствующим поставленным задачам, или необходимости введения дополнительных стадий пробоподготовки (концентрирования). Нежелательна также высокая кислотность раствора [8]. Введение в плазму органических растворителей ограничено, однако это позволило бы расширить круг вариантов концентрирования [9].

Другим принципиальным ограничением МС-ИСП являются помехи, обусловленные изобарными и полиатомными ионами. Изобарные наложения вызваны перекрыванием сигналов ионов изотопов различных элементов с близкой массой. Полиатомные ионы могут быть образованы в плазме при взаимодействии аэрозоля пробы с компонентами плазмообразующего газа (содержащего C, H, N, O и Ar), кислот и растворителей (генерирующих оксид-, гидроксид-, С-, Сl- или S-содержащие ионы). В табл. 1 приведены изобарные и полиатомные влияния. наблюдаюшиеся при определении ЭПГ и золота, а также необходимое минимальное разрешение  $(m/\Delta m)$  для их устранения. Как видно, несмотря на наличие у каждого из ЭПГ нескольких изотопов. практически ни один из них не свободен от помех. Особенно сложна ситуация с МС-ИСП-определением палладия в присутствии циркония, а также платины в присутствии гафния. Родий и золото моноизотопны, и это в ряде случаев исключает их из числа определяемых элементов.

Ниже рассмотрены основные приемы подавления/устранения интерференций при определении ЭПГ и золота в природных объектах и результаты их практического применения в различных аналитических схемах.

# ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ПОДАВЛЕНИЯ/УСТРАНЕНИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ЗОЛОТА

Изменение физико-химических параметров плазмы. Полиатомные наложения возникают в

Элемент	Macca,	Распростра- ненность, %			
Элемент	а. е. м.		изооарные изотопы и молекулярные ионы		
Ru <sup>a</sup>	99	12.7	<sup>64</sup> Zn <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>64</sup> Ni <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>59</sup> Co <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>98</sup> Mo <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>62</sup> Ni <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>198</sup> Pt <sup>2+</sup> , <sup>198</sup> Hg <sup>2+</sup> ,		
			${}^{61}\text{Ni}{}^{38}\text{Ar}^+, {}^{63}\text{Cu}{}^{36}\text{Ar}^+, {}^{64}\text{Zn}{}^{35}\text{Cl}^+$		
	100	12.6	<sup>100</sup> Mo <sup>+</sup> , <sup>99</sup> Ru <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>60</sup> Ni <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>65</sup> Cu <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>84</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>200</sup> Hg <sup>2+</sup> , <sup>63</sup> Cu <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup>		
	101	17.1	${}^{66}Zn^{35}Cl^+, {}^{100}Mo^1H^+, {}^{100}Ru^1H^+, {}^{85}Rb^{16}O^+, {}^{84}Sr^{16}O^1H^+, {}^{61}Ni^{40}Ar^+, {}^{64}Ni^{37}Cl^+,$		
			$^{64}$ Zn <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>202</sup> Hg <sup>2+</sup> , <sup>63</sup> Cu <sup>38</sup> Ar <sup>+</sup>		
	102	31.6	${}^{86}$ Sr ${}^{16}$ O <sup>+</sup> , ${}^{101}$ Ru ${}^{1}$ H <sup>+</sup> , ${}^{62}$ Ni ${}^{40}$ Ar <sup>+</sup> , ${}^{102}$ Pd <sup>+</sup> , ${}^{204}$ Pb ${}^{2+}$ , ${}^{65}$ Cu ${}^{37}$ Cl <sup>+</sup> , ${}^{65}$ Zn ${}^{37}$ Cl <sup>+</sup>		
	104	18.7	$^{103}$ Rh $^{1}$ H $^{+}$ , $^{88}$ Sr $^{16}$ O $^{+}$ , $^{64}$ Ni $^{40}$ Ar $^{+}$ , $^{104}$ Pd $^{+}$ , $^{208}$ Pb $^{2+}$ , $^{67}$ Zn $^{37}$ Cl $^{+}$ , $^{69}$ Ga $^{35}$ Cl $^{+}$		
Rh	103	100	${}^{38}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$ (7200), ${}^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$ (8400), ${}^{36}\text{Ar}^{67}\text{Zn}^+$ (10100), ${}^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$ (102900),		
			$^{87}$ Rb $^{16}$ O <sup>+</sup> (147000)		
			${}^{85}\text{Rb}{}^{18}\text{O}^{+}$ (17200), ${}^{206}\text{Pb}{}^{2+}$ (1248), ${}^{40}\text{Ar}{}^{40}\text{Ar}{}^{23}\text{Na}{}^{+}$ (11300), ${}^{27}\text{Al}{}^{40}\text{Ar}{}^{40}\text{Ar}{}^{+}$ (17240),		
			${}^{66}Zn^{37}Cl^+, {}^{68}Zn^{35}Cl^+, {}^{102}Ru^1H^+, {}^{86}Sr^{16}O^1H^+, {}^{14}N^{89}Y (30000), {}^{91}Zr^{12}C^+ (735000)$		
Pd	102	1.02	$^{86}$ Sr <sup>16</sup> O <sup>+</sup> (71713), $^{204}$ Hg <sup>2+</sup> (1257), $^{204}$ Pb <sup>2+</sup> (1261), $^{102}$ Ru <sup>+</sup> (80780)		
	104	11.1	$^{104}$ Ru <sup>+</sup> (54700), $^{40}$ Ar <sup>64</sup> Zn <sup>+</sup> (8500), $^{36}$ Ar <sup>68</sup> Zn <sup>+</sup> (9000), $^{38}$ Ar <sup>66</sup> Zn <sup>+</sup> (6200), $^{88}$ Sr <sup>16</sup> O <sup>+</sup>		
			$(33500), {}^{87}\mathrm{Sr}^{17}\mathrm{O}^+ (23600), {}^{86}\mathrm{Sr}^{18}\mathrm{O}^+ (21200), {}^{208}\mathrm{Pb}^{2+} (1200), {}^{40}\mathrm{Ar}^{64}\mathrm{Ni}^+ (7900),$		
			${}^{87}\text{Rb}{}^{17}\text{O}^+(22100)$		
	105	22.3	$^{40}$ Ar <sup>65</sup> Cu <sup>+</sup> (7300), $^{36}$ Ar <sup>69</sup> Ga <sup>+</sup> (92000), $^{89}$ Y <sup>16</sup> O <sup>+</sup> (27600), $^{68}$ Zn <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , $^{88}$ Sr <sup>17</sup> O <sup>+</sup>		
			$(1000000), {}^{87}\mathrm{Sr}^{18}\mathrm{O}^+ (30900), {}^{87}\mathrm{Rb}^{18}\mathrm{O}^+ (28400), {}^{70}\mathrm{Ge}^{35}\mathrm{Cl}^+, {}^{104}\mathrm{Ru}^{1}\mathrm{H}^+,$		
	106	27.3	$^{106}$ Cd <sup>+</sup> (27900), $^{40}$ Ar <sup>66</sup> Zn <sup>+</sup> (7200), $^{90}$ Zr <sup>16</sup> O <sup>+</sup> (26500), $^{38}$ Ar <sup>68</sup> Zn <sup>+</sup> (6800),		
			$^{105}$ Pd <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , $^{89}$ Y <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , $^{89}$ Y <sup>17</sup> O <sup>+</sup> (58800), $^{69}$ Ga <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , $^{71}$ Ga <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , $^{88}$ Sr <sup>18</sup> O <sup>+</sup> (70600),		
			${}^{8}\text{Rb}{}^{18}\text{O}{}^{1}\text{H}^{+}, {}^{36}\text{Ar}{}^{70}\text{Ge}^{+} (9300), {}^{40}\text{Ar}{}^{69}\text{Cu}{}^{1}\text{H}^{+}$		
	108	26.5	${}^{108}\text{Cd}^+ (1080000), {}^{40}\text{Ar}^{68}\text{Zn}^+ (6500), {}^{38}\text{Ar}^{70}\text{Ge}^+ (8600), {}^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+ (540000),$		
			$^{92}$ Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup> (40000), $^{107}$ Ag <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , $^{71}$ Ga <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , $^{73}$ Ge <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>		
	110	11.7	$^{110}$ Cd <sup>+</sup> (52300), $^{40}$ Ar <sup>70</sup> Ge <sup>+</sup> (6000), $^{38}$ Ar <sup>72</sup> Ge <sup>+</sup> (5300), $^{36}$ Ar <sup>74</sup> Ge <sup>+</sup> (7000),		
			$^{40}$ Ar <sup>70</sup> Zn <sup>+</sup> (6300), $^{94}$ Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup> (20000), $^{92}$ Mo <sup>18</sup> O <sup>+</sup> (366000), $^{92}$ Zr <sup>18</sup> O <sup>+</sup> (78500),		
			$^{94}$ Zr <sup>16</sup> O <sup>+</sup> (26800), $^{36}$ Ar <sup>74</sup> Se <sup>+</sup> (7300), $^{93}$ Nb <sup>17</sup> O <sup>+</sup> (323251), $^{109}$ Ag <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , $^{73}$ Ge <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> ,		
c.	100	12.2	$^{75}$ As <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>		
Os <sup>o</sup>	188	13.3	$^{148}$ Sm <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , $^{148}$ Nd <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , $^{172}$ Yb <sup>16</sup> O <sup>+</sup>		
	189	16.1	$^{149}$ Sm <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , $^{1/3}$ Yb <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , $^{153}$ Eu <sup>36</sup> Ar <sup>+</sup>		
	190	26.4	$^{190}$ Pt, $^{149}$ Sm <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , $^{150}$ Nd <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , $^{174}$ Yb <sup>10</sup> O <sup>+</sup> , $^{174}$ Hf <sup>10</sup> O <sup>+</sup>		
L	192	41.0	$^{192}$ Pt, $^{1/6}$ Yb $^{16}$ O <sup>+</sup> , 176Lu $^{16}$ O <sup>+</sup> , $^{1/6}$ Hf $^{16}$ O <sup>+</sup>		
Ir	191	37.3	$^{173}Lu^{10}O^+$ , $^{190}Os^1H^+$ , $^{151}Eu^{40}Ar^+$		
<b>D</b> . P	193	02.7	$^{153}$ Eu <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , $^{17}$ Hf <sup>10</sup> O <sup>+</sup> , $^{192}$ Os <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , $^{192}$ Pt <sup>1</sup> H <sup>+</sup>		
Pt <sup>в</sup>	194	32.9	$^{13+}Gd = ^{10}Ar', 13+ Sm^{+0}Ar', 1^{*0}Hf^{10}O' (8100), 17/ Hf^{10}O' (9600), 170 Hf^{10}O' (8800),$		
	105	22.0	$^{177}$ Hf <sup>10</sup> OH <sup>+</sup> , $^{195}$ Ir <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , $^{170}$ Yb <sup>10</sup> O <sup>+</sup> (9200), $^{170}$ Lu <sup>10</sup> O <sup>+</sup> (9200)		
	195	33.8	$^{153}$ Gd $^{40}$ Ar', $^{179}$ Hf $^{10}$ O' (8200), $^{176}$ Hf $^{17}$ O' (6900), $^{177}$ Hf $^{18}$ O' (8800), $^{176}$ Hf $^{10}$ O'H',		
	106	25.2	$12^{-12}$ Pt <sup>1</sup> H $\frac{1}{156}$ 140 + $\frac{178}{12}$ 180 + $\frac{180}{12}$ 180 + $\frac{1}{12}$ 120 + $\frac{179}{12}$ + $\frac{178}{12}$ + $\frac{195}{12}$ + $\frac{1}{12}$		
	190	23.3	<sup>196</sup> Gd <sup>(Ar'</sup> , <sup>176</sup> H <sup>16</sup> O <sup>(88/5)</sup> , <sup>196</sup> H <sup>16</sup> O <sup>(8348)</sup> , <sup>17</sup> H <sup>17</sup> OH <sup>(9803)</sup> , <sup>175</sup> Pt <sup>1</sup> H <sup>1</sup> ,		
	108	<u>۹</u>	$^{100}$ Hg (220550), $^{100}$ W $^{10}$ U (8408), $^{100}$ Ia $^{100}$ U (8692)		
A11	190	0.0	18000000000000000000000000000000000000		
ли	17/				

**Таблица 1.** Ожидаемые изобарные и полиатомные влияния [10–13] (в скобках приведено необходимое минимальное разрешение *m*/ $\Delta m$  [10])

<sup>a</sup>Изотопы <sup>96</sup>Ru и <sup>98</sup>Ru практически не используют в анализе из-за низкой распространенности – 5.52 и 1.88% соответственно, а также прямого наложения изобарных изотопов <sup>96</sup>Mo, <sup>98</sup>Mo и <sup>96</sup>Zr. <sup>6</sup>Изотопы <sup>184</sup>Os, <sup>186</sup>Os и <sup>187</sup>Os практически не используют в анализе из-за низкой распространенности – 0.02, 1.58 и 1.6% соответственно, а также прямого наложения изобарных изотопов <sup>184</sup>W. <sup>186</sup>W и <sup>187</sup>Re. Изотопы <sup>190</sup>Os и <sup>192</sup>Os могут быть использованы только при полном отделении осмия от платины. <sup>в</sup>Изотопы <sup>190</sup>Pt и <sup>192</sup>Pt практически не используют в анализе из-за низкой распространенности – 0.01 и 0.79% соответственно, а также прямого наложения изобарных изотопов <sup>184</sup>W. <sup>186</sup>W и <sup>187</sup>Re. Изотопы <sup>190</sup>Os и <sup>192</sup>Os могут быть использованы только при полном отделении осмия от платины. <sup>в</sup>Изотопы <sup>190</sup>Pt и <sup>192</sup>Pt практически не используют в анализе из-за низкой распространенности – 0.01 и 0.79% соответственно, а также прямого наложения изобарных изотопов <sup>190</sup>Os (128177) и <sup>192</sup>Os (438268).

Изотоп	Энергия ионизации, эВ	Степень ионизации, %
$^{103}Rh^{+}$	7.46	—
$^{105}Pd^{+}$	8.337	93
<sup>189</sup> Os <sup>+</sup>	8.438	78
<sup>195</sup> Pt <sup>+</sup>	8.959	62
$^{191}$ Ir <sup>+</sup>	8.967	_
<sup>197</sup> Au <sup>+</sup>	9.226	51

**Таблица 2.** Энергия и степень ионизации элементов платиновой группы и золота [14]

результате физико-химических взаимодействий в высокотемпературной плазме, приводящих к образованию ионов и соединений элементов. Для устранения или минимизации этих интерференций предложен ряд способов, основанных на изменении состава плазмы или ее параметров. Их возможности при МС-ИСП-определении ЭПГ рассмотрены ниже.

Метод "холодной плазмы". В высокотемпературной плазме возникает ряд спектральных помех, обусловленных образованием аргидов. За счет уменьшения подаваемой к индукционной катушке мощности (до 650-800 Вт) удается снизить температуру плазмы и степень ионизации аргона, что приводит к уменьшению количества образующихся аргидов. Помимо аргидов, можно свести к минимуму образование оксидов и других двухзарядных ионов. При определении ЭПГ и золота в геохимических объектах метод "холодной плазмы" не нашел широкого применения из-за высокой энергии ионизации этих элементов, что обусловливает низкую степень их ионизации (табл. 2). Так, авторы работы [15] использовали метод "холодной плазмы" при определении родия. В стандартном режиме определению <sup>103</sup>Rh<sup>+</sup> мешает спектральное наложение сигнала <sup>206</sup>Pb<sup>2+</sup>. Применение "холодной плазмы" позволило снизить интенсивность сигнала Pb<sup>2+</sup> и улучшить предел определения родия в 2 раза. Однако одновременно это привело к снижению в 2-3 раза интенсивности сигналов Pt и Pd, что обесценило шансы использования данного подхода для группового определения ЭПГ.

Введение в плазму веществ-модификаторов. Одной из основных причин полиатомных наложений является образование оксидов. Так, определение моноизотопа <sup>197</sup>Au сильно затруднено в присутствии Hf и Ta, образующих ионы  $^{180}$ Hf<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H<sup>+</sup> и <sup>181</sup>Ta<sup>16</sup>O<sup>+</sup>. Их влияние приводит к уменьшению чувствительности определения золота вследствие недостаточной эффективности ионизации в аргоновой плазме (примерно 50%) и соответственно к невозможности анализа пород с содержанием золота 0.1-10 нг/г. Авторы работы [16] предложили вводить в распылитель в качестве дополнительного потока метан (3 мл/мин). Это привело к увеличению отношения аналитического сигнала золота (1 нг/мл) к сигналу фона в 10.3 раза. Для объяснения эффекта усиления аналитического сигнала аналита в присутствии органических соединений предложено три механизма: 1) перенос электронов от ионов-аналитов к положительно заряженным ионам на основе атомов углерода в центральном канале плазмы (например, от Au<sup>+</sup> 9.225 эВ к C<sup>+</sup> 11.26 эВ, C<sub>2</sub><sup>+</sup> 12.00 эВ, CO<sup>+</sup> 14.00 эВ и CO<sub>2</sub><sup>+</sup> 13.70 эВ); 2) улучшение образования и распыления аэрозоля; 3) сдвиг зоны максимальной плотности ионов в плазме [17, 18]. Отмечено также, что добавление углерода к плазме создает восстановительные условия и способствует превращению ионов МО<sup>+</sup> в М<sup>+</sup> [18].

Десольватация вводимого аэрозоля. Для подавления или устранения полиатомных влияний оксидных и/или гидроксидных ионов, образующихся в присутствии воды или кислородсодержащих кислот, предложено использовать десольватацию аэрозоля путем охлаждения распылительной камеры или применять ультразвуковой распылитель с мембранной десольватацией [19]. Установлено, что использование ультразвукового распылителя позволяет в 20 раз повысить чувствительность определения платины в присутствии гафния за счет введения в плазму "сухого" аэрозоля. В работе [20] показана возможность существенного снижения матричных влияний (без ухудшения аналитических характеристик) при одновременном использовании нескольких приемов: ультразвукового распыления, МС-ИСП высокого разрешения и высокой степени разбавления раствора пробы (общий солевой фон <0.01%).

Анализ твердого вещества. Весьма привлекателен с точки зрения минимизации образования оксидов и гидроксидов прямой анализ твердых образцов. Этот способ не только исключает образование нежелательных форм элементов, но и уменьшает количество манипуляций с пробами; в результате снижается вероятность их контаминации и увеличивается пропускная способность анализатора.

Введение суспензий — один из способов ввода твердых проб. Работы, посвященные этому вопросу, единичны, что обусловлено жесткими требованиями к пробе, вводимой в масс-спектрометр с ИСП. Авторы работы [21] измельчали навески проб массой 0.2 г (сульфид железа РТА-1, сульфидный флотационный концентрат РТС-1, платиновая руда SARM-7, медно-никелевый штейн РТМ-1 и т.д.) до размера частиц <5 мкм, добавляли смесь пирофосфата натрия (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) и "царской водки" и разбавляли суспензии до минерализации <2 мг/мл. Для работы с суспензиями

оптимизировали инструментальные параметры (увеличили значения подаваемой мощности и скорости потока распылителя, использовали горелку с центральной трубкой 3 мм). Предел определения ЭПГ составил 0.04–0.2 мкг/г, воспроизводимость 2–30%. Полученный результат вряд ли можно считать приемлемым для МС-ИСП-определения следов ЭПГ.

Электротермическое испарение в графитовой печи — один из способов ввода пробы в распылительную систему масс-спектрометра. Этот подход применим как для суспензий, так и для твердых образцов. В отличие от лазерной абляции, электротермическое испарение не дает картины пространственного распределения элементов, но обеспечивает более точный количественный анализ [22, 23]. В работе [22] заявлены пределы определения ЭПГ на уровне долей пикограмма, что вызывает сомнения.

Перечисленные выше приемы действительно способствуют снижению помех и повышению интенсивности сигнала аналита, однако их применение имеет ограничения. Так, например, введение альтернативных газов в плазму приводит к изменению зоны плотности ионов в плазме и ее температуры. В связи с этим необходимо учитывать больше, чем обычно, параметров для получения точных и воспроизводимых данных для всех аналитов. Рассмотренные подходы применимы, скорее, не для рутинного анализа, а для исследовательских работ.

Лазерная абляция. Лазерный пробоотбор обеспечивает локальный и послойный анализ вещества без перевода его в жидкую фазу. При этом происходит ввод в распылительную систему "сухого" аэрозоля пробы, что значительно снижает вероятность возникновения полиатомных и других влияний за счет образования ионов с =O- и O-H-группами.

Несмотря на растущий интерес к сочетанию лазерной абляции с масс-спектрометрией (ЛА-МС-ИСП), при определении ЭПГ этот способ имеет ряд особенностей и ограничений. Как метод анализа поверхности геологических образцов, лазерная абляция не дает полного представления о содержании элементов в объеме образца. Весьма проблематично для ЭПГ соблюдение допущения о гомогенном распределении по всему образцу, причем даже после пробирной плавки. Показано [15], что в случае ЛА-МС-ИСП точность определения палладия была выше 15% из-за гетерогенного распределения элемента в корольке.

Еще одна проблема ЛА-МС-ИСП — это необходимость использования стандартных образцов состава (**COC**) для количественного анализа. При их отсутствии проблема решается путем калибровки спектрометра по водным растворам с использованием COC, отличающиеся по матричному составу от анализируемых образцов, или с применением искусственно полученных образцов состава. В частности, в работе [15] предложено растворы элементов платиновой группы известных концентраций наносить на свинцовую фольгу, упаривать, сплавлять и полученные корольки использовать в качестве образцов состава для ЛА-МС-ИСП. Не менее сложен для ЛА-МС-ИСП и вопрос использования внутреннего стандарта со схожей степенью негомогенности распределения.

В силу перечисленных проблем работ по определению ЭПГ и золота в геологических образцах методом ЛА-МС-ИСП мало. Пока их можно рассматривать как иллюстрацию возможного сочетания методов пробоотбора и количественного определения [24–26]. Пределы обнаружения рассматриваемых элементов находятся на уровне 0.01–0.2 нг/г [27, 28]. В работе [29] отмечено, что для платины экспериментально полученные значения пределов определения лежат в диапазоне 10–90 нг/г.

Столкновительные/реакционные ячейки. Новый этап в развитии метода МС-ИСП начался с появлением коммерчески доступных столкновительных/реакционных ячеек – новой инструментальной возможности подавления/устранения помех различного происхождения. Этот подход быстро привлек внимание аналитиков. Он основан на использовании специальной ячейки, являющейся частью масс-спектрометра, в которую добавляется газ (H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> или CH<sub>3</sub>F), изменяющий химический состав иона-интерферента, тем самым снижая или устраняя полиатомные влияния [30–34].

Единичные примеры использования столкновительных/реакционных ячеек для определения ЭПГ в геохимических объектах приведены в табл. 3. Для различных ЭПГ часто оптимальны различные инструментальные условия, и это затрудняет эффективное использование МС-ИСП как многоэлементного метода. Сложнейший выбор рабочих параметров ячейки и спектрометра и получение приемлемых результатов определения ЭПГ в геологических образцах с использованием дорогостоящих ячеек может обеспечить только высококвалифицированный персонал.

Таким образом, универсальный инструментальный способ подавления/устранения спектральных влияний при определении следов ЭПГ отсутствует, однако это является стимулом к появлению новых оригинальных приемов. Так, авторы работы [15] предложили для определения ЭПГ в рудах платиновых металлов схему, включающую следующие этапы: пробирную плавку (как способ разложения и предварительного концентрирования ЭПГ), лазерный пробоотбор, метод "холодной плазмы", реакционную ячейку (DRC),

Изотоп-аналит	Интерферент	Тип ячейки/газ	Предел определения	Литература
<sup>197</sup> Au <sup>+</sup>	<sup>180</sup> Hf <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>181</sup> Ta <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	$CCT/O_2 + He$	3.06 пг/г	[35]
<sup>195</sup> Pt <sup>+</sup>		DRC/NH <sub>3</sub>	80 нг/г	[15]
$^{106}Pd^{+}$			90 нг/г	
$^{103}Rh^{+}$	<sup>206</sup> Pb <sup>2+</sup>		60 нг/г	
Pt	HfO <sup>+</sup> , HfOH <sup>+</sup>	DRC/NH <sub>3</sub>	8—10 нг/г	[36]
$^{103}Rh^{+}$	<sup>206</sup> Pb <sup>2+</sup> , <sup>87</sup> Sr <sup>16</sup> O <sup>+</sup> . <sup>63</sup> Cu <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	TQ/O <sub>2</sub> TQ/NH <sub>3</sub>	0.1—2.0 нг/л	[37]
<sup>194</sup> Pt <sup>+</sup>	<sup>194</sup> Pt/ <sup>178</sup> Hf <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	SQ-KED		
<sup>195</sup> Pt <sup>+</sup>	<sup>195</sup> Pt/ <sup>179</sup> Hf <sup>16</sup> O <sup>+</sup>			
<sup>197</sup> Au <sup>+</sup>	$^{181}$ Ta $^{16}$ O $^+$			
<sup>194</sup> Pt <sup>+</sup>	<sup>194</sup> Pt/ <sup>178</sup> Hf <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	DRC/O <sub>2</sub>	—	[38]
<sup>195</sup> Pt <sup>+</sup>	<sup>195</sup> Pt/ <sup>179</sup> Hf <sup>16</sup> O <sup>+</sup>			
$^{106}Pd^{+}$	$^{106}$ Pd/ $^{90}$ Zr $^{16}$ O <sup>+</sup>			
$^{108}$ Pd <sup>+</sup>	$^{108}$ Pd/ $^{92}$ Zr $^{16}$ O <sup>+</sup>			
<sup>197</sup> Au <sup>+</sup>	<sup>181</sup> TaO <sup>16+</sup>			

Таблица 3. Использование столкновительных (ССТ)/реакционых (DRC) ячеек при определении элементов платиновой группы в геологических образцах

МС-ИСП-определение. Предел определения Pt, Pd и Rh составил менее 100 нг/г; относительное стандартное отклонение для Pt и Rh – 10%, для Pd – 15%. Этот подход объединяет целый ряд существующих технических возможностей, но тем не менее даже он пока не решает наиболее сложные геоаналитические задачи.

Масс-спектрометрия высокого разрешения. Проблему устранения спектральных помех можно решить путем улучшения разрешения по массам с помощью масс-спектрометров высокого разрешения, которые могут обеспечить разрешающую способность ( $m/\Delta m$ ) до 10000. Для сравнения: разрешение квадрупольного масс-спектрометра в стандартном режиме составляет около 0.7–1.0 а. е. м. (можно также использовать более высокое разрешение 0.3–0.4 а. е. м., однако при этом чувствительность прибора падает в 2–4 раза) [1].

Масс-спектрометры высокого разрешения имеют ряд других преимуществ по сравнению с квадрупольными масс-спектрометрами, в частности, низкий фоновый сигнал или уровень шума <0.2 ионов/с. В результате достигаются более низкие пределы обнаружения (пг/л) для изотопов, свободных от спектральных влияний, в режиме низкого разрешения (*m*/Δ*m* 300).

Например, режим высокого разрешения  $(m/\Delta m \ 10000)$  обеспечивает разделение пиков аналита <sup>195</sup>Pt<sup>+</sup> и мешающих ионов <sup>179</sup>Hf<sup>16</sup>O<sup>+</sup> (необ-ходимое разрешение 8200), <sup>178</sup>Hf<sup>17</sup>O<sup>+</sup> (6900), <sup>177</sup>Hf<sup>18</sup>O<sup>+</sup> (8800), или разделение пиков <sup>103</sup>Rh<sup>+</sup> и

 ${}^{38}{\rm Ar}^{65}{\rm Cu}^+$  (7200) и  ${}^{40}{\rm Ar}^{63}{\rm Cu}^+$  (8400). Однако для разделения пиков  ${}^{106}{\rm Pd}^+$  и  ${}^{90}{\rm Zr}^{16}{\rm O}^+$  необходимо разрешение 26500, которое пока не достигнуто на коммерческих спектрометрах [10, 39]. Аналогичная проблема существует и для изобарных ионов (см. табл. 1).

Особенностью масс-спектрометров высокого разрешения является значительное снижение эффективности передачи ионов, что приводит к снижению чувствительности. Так, чувствительность в режиме среднего разрешения ( $m/\Delta m \, 4000$ ) падает по сравнению с низким разрешением  $(m/\Delta m \ 300)$  в 15–20 раз, а в режиме высокого разрешения ( $m/\Delta m$  10000) — в 50—90 раз [1], что не позволяет надежно регистрировать сигналы аналитов на уровне ультраследовых содержаний. Кроме того, в режиме высокого разрешения требуется тщательная настройка масс-спектров, что увеличивает продолжительность подготовки прибора к анализу. Возрастает и время регистрации спектров, что связано с необходимостью накопления достаточного числа импульсов для получения статистически достоверного сигнала.

Таким образом, использование масс-спектрометров с высоким разрешением далеко не всегда дает возможность прямого определения благородных металлов в сложных природных матрицах, что приводит к необходимости, несмотря на увеличение трудоемкости и продолжительности анализа, привлекать химические методы отделения аналита от мешающих полиатомных ионов [40–42].

## МЕТОД ИЗОТОПНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ

Метод изотопного разбавления (ИР) является одним из основных способов повышения правильности результатов в сложных схемах определения ультраследовых содержаний ЭПГ в природных объектах [43]. Внесение в анализируемую пробу добавки определяемого элемента с точно известным, но отличным от состава пробы изотопным составом, и высокоточное измерение изотопных отношений элемента в изучаемой пробе и пробе с изотопной добавкой позволяют существенно снизить погрешности определения концентрации микроэлементов.

Главное ограничение ИР – трудности поиска двух изотопов без изобарических и других спектральных помех. В литературе имеются данные об использовании этого подхода при определении всех ЭПГ, за исключением моноизотопных родия и золота. При определении Os, Ir, Ru во всех современных работах по ИР используют изотопы <sup>190</sup>Os, <sup>191</sup>Ir, <sup>99</sup>Ru. Что касается Pt и Pd, то ни один из их изотопов не является свободным от наложений (табл. 1). В зависимости от решаемой задачи, в анализе используют изотопы <sup>194</sup>Pt, <sup>196</sup>Pt и <sup>198</sup>Pt, <sup>105</sup>Pd, <sup>106</sup>Pd, <sup>108</sup>Pd и <sup>110</sup>Pd [44–46].

После выбора как минимум двух изотопов элемента-аналита измеряют изотопное соотношение элемента в образцах до и после введения добавки. Концентрацию элемента рассчитывают с помощью программного обеспечения МС-ИСПспектрометра. Фактором, ограничивающим применение ИР, является необходимость изготовления стандартных образцов состава. Проблема заключается в необходимости поиска оптимального соотношения изотопов при точности, обеспеченной гравиметрическим приготовлением изотопных смесей, а также в высокой стоимости обогащенных изотопов [43].

Метод ИР обеспечивает повышение точности определения по сравнению с применением внешней или внутренней градуировки. Результаты ИР, получаемые с использованием многооперационных аналитических схем, не зависят от погрешностей на стадиях разложения и отделения матрицы.

Методы определения ЭПГ с использованием ИР отличаются наилучшими аналитическими параметрами, однако длительны, трудоемки, очень дорогостоящи и применяются в основном в фундаментальных геохимических исследованиях.

Примеры схем анализа природных объектов, основанных на сочетании ИР и химического отделения матричных компонентов, приведены в работах [47–55].

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ КОРРЕКЦИЯ

Математическая коррекция – метод, часто применяющийся в МС-ИСП, включает количественное определение сигнала интерферента и вычитание его из сигнала аналита. Преимуществами этого способа учета влияний являются простота в исполнении, отсутствие необходимости в дополнительных манипуляциях с образцами, сокращение продолжительности анализа. Использование математической коррекции ограничено интенсивностью интерференций и концентрациями интерферента. Так, концентрация гафния в исследуемой выборке является решающим фактором при использовании метода математической коррекции при определении платины. Согласно данным [13] метод математической коррекции дает точные результаты определения платины для соотношений Hf/Pt до 50/1. Определение концентрации гафния и оценка соотношения  $RHfO = HfO^+/Hf^+$  требуются для определения платины в сложных матрицах. При изменении матрицы указанное соотношение меняется; кроме этого, необходимо учитывать влияние на соотношение интерферент/аналит таких инструментальных параметров, как скорость газового потока распылителя, напряжение на линзах и уровень подаваемой мощности. Отмечено [56]. что при определении платины изменение соотношения RHfO на 9% приводит к погрешности определения концентрации аналита на уровне 50%. Также значение сигнала самого гафния может меняться в зависимости от вклада других интерферентов (для  ${}^{178}\text{Hf}^+ - {}^{162}\text{Dy}{}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^{162}\text{Er}{}^{16}\text{O}^+$  и  ${}^{40}\text{Ar}{}^{138}\text{Ba}^+$ ; для  ${}^{179}\text{Hf}^+ - {}^{163}\text{Dy}{}^{16}\text{O}^+$  и  ${}^{40}\text{Ar}{}^{139}\text{La}^+$ ; для  ${}^{180}\text{Hf}^+ - {}^{180}\text{Ta}^+$ ,  ${}^{180}\text{W}^+$ ,  ${}^{164}\text{Dy}{}^{16}\text{O}^+$ ,  ${}^{164}\text{Er}{}^{16}\text{O}^+$  и <sup>40</sup>Ar<sup>140</sup>Ce<sup>+</sup>). Это может привести к переоценке содержания гафния в исследуемом образце (например, вклад в концентрацию около 2 ppb Hf могут давать 50 ppb Dy) и, как следствие, к отрицательным погрешностям в результатах определения платины. Влияние ионов HfOH<sup>+</sup>, образующихся в условиях плазмы, обычно не учитывают при эмпирической коррекции, но наличие этих ионов может стать источником погрешностей при определении платины [36]. В этой же работе отмечено, что и при определении следовых содержаний палладия применение математических поправок не всегда приводит к получению достоверных данных.

# НЕИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ПОДАВЛЕНИЯ/УСТРАНЕНИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИЙ

Анализ изложенного выше материала показывает, что применение инструментальных подходов недостаточно для корректного определения низких содержаний ЭПГ в сложных объектах. Для получения более достоверных результатов необходимо привлечение дополнительных приемов, основанных на отделении мешающих компонентов [57]. Эти вопросы мы рассмотрим очень кратко, поскольку комбинированным методам определения следов ЭПГ и золота посвящено большое количество обзоров и монографий [2, 3, 6, 13].

Предварительное концентрирование – подход, наиболее часто применяемый при определении ЭПГ в сложных объектах. Задачей концентрирования является максимальное отделение матричных и по возможности других мешающих элементов от ЭПГ. Метод МС-ИСП является многоэлементным, поэтому с ним предпочтительно сочетание способов концентрирования, обеспечивающих выделение всей группы ЭПГ (за исключением осмия, для которого обычно необходима отдельная подготовка).

Пробирная плавка привлекательна тем, что за одну процедуру аналитик имеет возможность перевести образец в концентрат ЭПГ и золота, чаще всего на свинцовой или никелевой основе, отделив силикатную матрицу. Преимуществом этого метода является возможность использовать большие навески пробы (5-1000 г), тем самым нивелировать проблему неравномерного распределения элементов в образце и обеспечить высокую степень концентрирования. Полученный концентрат (королек) может быть проанализирован с использованием систем твердого пробоотбора, хотя в большинстве случаев наличие спектральных и неспектральных влияний при определении следов благородных металлов диктует необходимость растворения королька и отделения новой матрицы. Для пробирной плавки характерен большой расход реагентов, что обусловливает очень жесткие требования к их чистоте и резко повышает стоимость анализа. Пробирная плавка широко применяется в прикладной геологии и геохимии, но, как считают авторы работы [58], непригодна для случаев, когда требуется точный геохронологический анализ или необходимо определение содержаний ЭПГ ниже 1 ppb.

Ограничения для использования пробирной плавки определяются природой анализируемого геологического материала [59]. Так, при плавке черных сланцев или магнетитов часто образуется негомогенный шлак, от которого практически не отделяется сульфид никеля, а в некоторых случаях последний и вовсе не образуется. Причиной является наличие большого количества графита в черных сланцах, который создает восстановительную атмосферу при плавлении, т.е. необходимы меры по созданию окислительных условий. В магнетитах, наоборот, повышено содержание оксидов, что вызывает окисление серы при плавке и снижает ее количество, доступное для образования сульфида [60].

Важно, что рассмотренный способ отделения матрицы позволяет предотвратить появление многих полиатомных интерференций при определении ЭПГ. Пробирная плавка с последующим соосаждением с теллуром очень хорошо сочетается с изотопным разбавлением (ИР-МС-ИСП) для определения платины и палладия, обеспечивая низкие пределы определения и низкие значения результатов холостого опыта.

Один из менее распространенных способов выделения ЭПГ из твердого образца – хлорирование в присутствии больших количеств хлорида щелочного металла [61]. Так, описано [62] извлечение более 90% нанограммовых содержаний ЭПГ и золота из природных сплавов и сульфидов горячим хлором при 500–600°С. Далее полученные соли ЭПГ и золота растворяют в разб. HCl с последующим МС-ИСП-определением благородных металлов. Пределы определения составили для Pt < 1 нг/г, для других ЭПГ и Au < 0.2 нг/г.

Альтернативные способы концентрирования предполагают отделение ЭПГ от матричных компонентов после переведения проб в раствор. В этом случае выбор способа концентрирования в значительной степени определяется способом разложения [3, 58, 63, 64]. Например, основополагающим для эффективного ионообменного отделения ЭПГ является их количественное преобразование в соответствующие анионные комплексы и сопутствующих металлов – в катионы [65]. Основными процедурами перевода ЭПГ в раствор являются "мокрое" разложение образца, пробирная плавка, сплавление с метаборатом лития. Указанные процедуры не применяют в случае осмия, определение которого проводят после отгонки и растворения его тетраоксида [66, 67].

"Мокрое" разложение проводят с использованием различных минеральных кислот (HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HF) в открытых или замкнутых системах в условиях термического [68–70] или микроволнового нагрева [20, 71–73] (часто сопровождающегося доплавлением со щелочами), а также в трубках Кариуса.

Смеси соляной и азотной кислот в соотношениях 1 : 3 или 3 : 1 в сочетании с трубками Кариуса применяют для разложения различных геологических образцов, включая хромиты, силикаты и сульфиды [45]. Образцы (навеска 0.1-5 г) разлагают при 240°С в течение 12 ч. Преимуществами данного способа являются высокая степень выщелачивания ЭПГ и низкое значение результата холостого опыта [74], однако из-за небольших навесок образцов порой может проявляться негомогенность распределения ЭПГ и золота ("nugget effect"); в случае присутствия таких минеральных форм, как хромиты и оливины, возможно их не-

полное растворение. Кроме того, трубки Кариуса взрывоопасны при высоких давлении и температуре [75]. Интересное решение этой проблемы изложено в работе [76]. Предложена усовершенствованная методика разложения геологических образцов в трубках Кариуса с использованием стального автоклава, заполненного раствором щавелевой кислоты. Ступенчатое разложение щавелевой кислоты и возникающее внешнее давление препятствуют разрушению трубок Кариуса. Для определения ЭПГ и рения применяли изотопное разбавление с масс-спектрометрическим окончанием. Осмий определяли отдельно из спиртового раствора, используемого в качестве ловушки, после дистилляции непосредственно из трубки Кариуса. Правильность методики подтверждали анализом стандартных образцов ультраосновных пород. Относительное стандартное отклонение результатов анализа составляет от 5 до 20%. Силикатная матрица образцов при подготовке в трубках Кариуса в отсутствие НF не затрагивается. Отметим, что при всех указанных выше недостатках подобная схема анализа является наиболее распространенной в серийном геоанализе при определении следов и ультраследов ЭПГ.

Необходимость использования НF для разложения образцов, содержащих силикатную матрицу, обсуждали отдельно [13, 77, 78] в связи с неполным разложением силикатной матрицы, включающей ЭПГ и золото, и вероятностью образования отрицательно заряженных фторидных комплексов других элементов, которые нельзя отделить от анионных хлорокомплексов Pt и Pd при использовании ионного обмена — наиболее технологичного и поэтому распространенного метода удаления мешающих компонентов из раствора при определении следов благородных металлов [79].

Так, при разложении базальтов без использования HF [80] найдены существенно заниженные содержания Pt и Pd. Это подтверждает то, что эти элементы частично включены в структуру силикатной матрицы, которая должна быть разрушена. Для некоторых образцов степень перехода Pt и Pd в раствор при разложении без HF в среднем составляет 40–50%. Иридий обычно экстрагируется в кислоты (без HF) в пределах от 27 до 100%; извлечение Ru независимо от присутствия HF в среднем составляет 75–105%. Базируясь на полученных результатах, авторы работы [80] предлагают использовать для одновременного перевода в раствор всех ЭПГ комбинацию "царская водка"–HF.

Особое внимание при МС-ИСП-определении ультраследов ЭПГ должно быть уделено подготовке посуды для разложения образцов и хранения растворов [81]. Аналитики отмечают специфические проблемы, связанные с химическими реакциями и физическими процессами, имеющими место в растворах или на границе фаз, такими как адсорбция аналитов на поверхности сосуда или изменение их состояния окисления. Тип сосудов, используемых для подготовки и хранения стандартных и анализируемых растворов [82, 83], и шероховатость их поверхности также влияют на точность анализа. Нельзя пренебрегать и эффектом памяти [83, 84]. Столь же большую роль играет чистота реагентов [20].

Что касается способов отделения матричных компонентов после растворения пробы, то наиболее простым, технологичным и удобным для МС-определения является сорбционное концентрирование. В идеале сорбент для серийного определения следов элементов должен обладать такими качествами, как коммерческая доступность, достаточная селективность и емкость, высокая скорость сорбции и возможность элюирования водными растворами кислот или реагентов. Желательны динамические характеристики, обеспечивающие работу в режиме on-line<sup>1</sup> [85, 86]. Одновременное выполнение всех этих требований вряд ли достижимо; в настоящее время в наибольшей степени им отвечают ионообменные смолы. Примеры использования анионитов [44, 87–91] и катионитов [12, 20, 69, 92, 93] для выделения ЭПГ при решении геоаналитических задач приведены в целом ряде работ.

Основной недостаток ионообменного отделения – его недостаточная селективность. Сопутствующие металлы, которые могут существовать в исследуемых растворах в форме анионов, могут вести себя аналогично анионным комплексам ЭПГ. Аналогичное поведение анионных комплексов ЭПГ и Zr, Nb, Hf, Ta, Y значительно осложняет количественное отделение ЭПГ с применением ионообменных смол [94]. Примером является гафний, который склонен образовывать анионные фторидные комплексы в присутствии фтороводородной кислоты, используемой для разложения образца [95], и не отделяется при концентрировании. По данным [13], совместное присутствие гафния и платины при МС-ИСПопределении является источником серьезных погрешностей. Предварительное маскирование гафния морином позволило отделить его от платины на широко известном катионите Dowex 50W-X8 [95]. Аналогичные трудности при отделении палладия на анионитах вызывают анионные комплексы иттрия и циркония [94].

Использование анионита, обычно AG1-X8, и растворов кислот высокой концентрации позволяет также разделять ЭПГ на группы, такие как Re/Ru и Pt/Ir, с последующим их определением на масс-спектрометрах высокого разрешения.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Реализация режима on-line при определении ЭПГ сильно затруднена вследствие больших различий во времени операций сорбции-десорбции и МС-ИСП-измерения.

Решение подобных задач важно для фундаментальных геохимических исследований. Потенциальные изобарические помехи на Ru от оксидов хрома могут быть минимизированы путем обработки образца  $H_2O_2$  перед разделением на AG1-X8 [80]. Основной недостаток отделения ЭПГ (+ Re) при использовании анионита — относительно низкие степени извлечения некоторых ЭПГ, в частности, Pd и Ru [44, 91].

При использовании катионообменного разделения ЭПГ слабо адсорбируются ионитом и поэтому быстро элюируются кислотой, в то время как матричные и большинство микроэлементов удерживаются. При этом достигается почти количественное извлечение ЭПГ, и, следовательно, данные методики можно использовать для определения моноизотопных Rh и Au [48, 96, 97]. При этом спектральные влияния со стороны анионообразующих элементов (Zr, Hf, Cr, РЗЭ) должны тщательно контролироваться или быть устранены.

Хелатные (комплексообразующие) сорбенты, содержащие функциональные группы, а также обращенно-фазовые сорбенты и твердофазные экстрагенты [85, 98–100] способны формировать устойчивые комплексы с ЭПГ и могут быть более эффективны для их разделения и концентрирования, чем иониты или служить дополнением к ним. Так, использование двухстадийного концентрирования (катионит AG 50W-X8 и сорбент с C18, иммобилизованный N,N-диэтил-N-бензоилтиомочевиной) существенно повысило эффективность отделения Pd от таких элементовинтерферентов, как Sr, Rb и Y, которые препятствуют его МС-ИСП-определению [98].

Следует отметить, что пока хелатные, обращенно-фазовые сорбенты и твердофазные экстрагенты редко используют в серийном анализе, возможно, вследствие отсутствия коммерчески доступных материалов. Кроме того, сложно получить очень чистые материалы на основе серо- и азотсодержащих лигандов — активных агентов для ЭПГ. Отличительной особенностью этих материалов является также сложность элюирования (часто необходимы растворы с высоким содержанием солей или органические растворители, введение которых в источник (плазму) не является оптимальным).

\* \* \*

Таким образом, при анализе объектов, содержащих следовые количества благородных металлов, доминируют комбинированные схемы. Для реализации метрологических характеристик, присущих МС-ИСП-методу, должны быть выявлены и учтены многие аналитических аспекты, что превращает определение ультраследов ЭПГ в сложных природных объектах в своеобразный квест для химика-аналитика.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Nelms S.M.* Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. Blackwell Publishing, Oxford, 2005. 485 p.
- Zereini F., Alt F. Antropogenetic Platinum Group Element Emission. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. 308 p.
- 3. Zereini F., Clare L.S., Wiseman C.L.S. Platinum Metals in the Environment. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2015. 492 p.
- Date A.R., Davis A.E., Cheung H.H. The potential of fire assay and inductively coupled plasma source mass spectrometry for the determination of platinum group elements in geological materials // Analyst. 1987. V. 112. P. 1217.
- Jackson S.E., Fryer B.J., Gosse W., Healey D.C., Longerich H.P., Strong D.F. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with nickel sulphide collection and tellurium coprecipitation // Chem. Geol. 1990. V. 83. P. 119.
- Hall G.E.M. Inductively coupled plasma mass spectrometry in geoanalysis // J. Geochem. Explor. 1992. V. 44. P. 201.
- Agatemor C., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review // Anal. Chim. Acta. 2011. V. 706. P. 66.
- Todoli J.-L., Mermet J.-M. Acid interferences in atomic spectrometry: Analyte signal effects and subsequent reduction // Spectrochim. Acta. 1999. V. 54. P. 895.
- 9. 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.
- Bencs L., Ravindra K., Van Grieken R. Methods for the determination of platinum group elementsoriginating from the abrasion of automotive catalytic converters // Spectrochim. Acta B. 2003.V. 58. P. 1723.
- Палесский С.В., Николаева О.А., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 3. С. 287.
- Меньшиков В.И., Власова В.Н., Ложкин В.И., Сокольников Ю.В. Определение элементов платиновой группы в горных породах методом ИСП-МС с внешней градуировкой после отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8 // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 3. С. 190.
- Balcerzak M. Methods of elimination of hafnium interference in the determination of platinum in environmental samples by ICP-MS technique // Chem. Anal. (Warsaw). 2009. V. 54. P. 135.
- 14. *Grindlay G., Mora J., de Loos-Vollebregt M., Vanhaecke F.* A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled

plasma-mass spectrometry // Spectrochim. Acta B. 2013. V. 86. P. 42.

- Vanhaecke F., Resano M., Garcia-Ruiz E., Balcaen L., Koch K.R., McIntosh K. Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry (LA-ICP-DRC-MS) for the determination of Pt, Pd and Rh in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19. P. 632.
- Tao D., Guo W., Xie W., Jin L., Guo Q., Hu S. Rapid and accurate determination of gold in geological materials by an improved ICP-MS method // Microchem. J. 2017. V. 135. P. 221.
- Guo W., Xie W., Jin L., Guo Q., Hu S. Determination of sub-ng g<sup>-1</sup> Au in geological samples by ion molecule reaction ICP-MS and CH<sub>4</sub> plasma modifier // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 103189.
- Hu Z.C., Hu S.H., Gao S., Liu Y.S, Lin S.I. Volatile organic solvent-induced signal enhancements in inductively coupled plasma mass spectrometry: A case study of methanol and acetone // Spectrochim. Acta B. 2004. V. 59. P. 1463.
- Ma R., Staton I., McLeon C.W., Gomez M.B., Palacios M.A. Assessment of airborne platinum contamination via ICP-mass spectrometric analysis of tree bark // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16. P. 1070.
- 20. Палесский С.В. Определение редких и рассеянных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Дис. ... канд хим. наук. Новосибирск: Институт геологии и минералогии Сибирского отделения РАН, 2008. 128 с.
- Totland M., Jarvis I., Jarvis K.E. Determination of the platinum-group elements and gold in solid samples by slurry nebulization ICP-MS // Chem. Geol. 1993. V. 104. № 1–4. P. 175.
- 22. Byrne J.P., Gregoire D.C., Benyounes M.E., Chakrabarti C.L. Vaporization and atomization of the platinum group elements in the graphite furnace investigated by electrothermal vaporization ICP-MS // Spectrochim. Acta B. 1997. V. 52. P. 1575.
- Resano M., Verstraete M., Vanhaecke F., Moens L. Evaluation of the multi-element capabilities of electrothermal vaporization quadrupole-based ICP mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16. P. 1018.
- Митрофанов А.Ф., Когарко Л.Н., Аносова М.О., Костицын Ю.А. Особенности распределения благородных металлов в сульфидных парагенезисах месторождения Федорова Тундра (Кольский полуостров) // Доклады АН. 2013. Т. 451. № 6. С. 676.
- Righter K., Campbell A.J., Humayun M., Hervig R.L. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir, and Au between Crbearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melts // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. № 4. P. 867.
- 26. Gilbert S., Danyushevsky L., Robinson P. A comparative study of five reference materials and the meteorite for the determination of the platinum-group elements and gold by LA-ICP-MS // Geostand. Geoanal. Res. 2013. V. 37. P. 51.
- 27. Boulyga S.F., Heumann K.G. Direct determination of platinum group elements and their distributions in geological and environmental samples at the ng  $g^{-1}$

level using LA-ICP-IDMS // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 383. P. 442.

- Barefoot R.R. Determination of platinum group elements and gold in geological materials: A review of recent magnetic sector and laser ablation applications // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 509. P. 119.
- 29. *Ojeda C.B., Rojas F.S.* Determination of rhodium: since the origins until today ICP-OES and ICP-MS // Talanta. 2007. V. 71. P. 1.
- 30. Лейкин А.Ю., Якимович П.В. Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 8. С. 752.
- Tanner S.D., Baranov V.I. A dynamic reaction cell for inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS). II. Reduction of interferences produced within the cell // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1999. V. 10. P. 1083.
- Yamada K. Kinetic energy discrimination in collision/reaction cell ICP-MS: Theoretical review of principles and limitations // Spectrochim. Acta B. 2015. V. 110. P. 31.
- Rowan J. T., Houk R.S. Attenuation of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by gas-phase collisions // Appl. Spectrosc. 1989. V. 43. P. 976.
- 34. Balcaen L., Bolea-Fernandez E., Resano M., Vanhaecke F. Inductively coupled plasma—tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements — A tutorial review // Anal. Chim. Acta. 2015. V. 894. P. 7.
- Yim S.A., Choi M.S., Chae J.S. Direct determination of gold in rock samples using collision cell quadrupole ICP-MS // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2012. V. 23. P. 171.
- Kan S.F., Tanner P.A. Determination of platinum in roadside dust samples by dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19. P. 639.
- Kutscher D., Leykin A., Nelms S., McSheehy Ducos S. ICP-MS Analysis of noble metals at low levels in geological reference materials and ores // Spectroscopy. 2018. V. 33. № 9. P. 16.
- 38. Simpson L.A., Thomsen M., Alloway B.J., Parker A. A dynamic reaction cell (DRC) solution to oxide-based interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis of the noble metals // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V. 16. № 12. P. 1375.
- Köllensperger G., Hann S., Stingeder G. Determination of Rh, Pd and Pt in environmental silica containing matrices: capabilities and limitations of ICP-SFMS. // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15. P. 1553.
- Rudolph E., Limbeckb A., Hann S. Novel matrix separation—on-line pre-concentration procedure for accurate quantification of palladium in environmental samples by isotope dilution inductively coupled plasma sector field mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2006. V. 21. P. 1287.
- Pretorius W., Chipley D., Kyser K., Helmstaedt H. Direct determination of trace levels of Os, Ir, Ru, Pt and Re in kimberlite and other geological materials using HR-ICP-MS // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18. P. 302.

- 42. Rauch S., Motelica-Heino M., Morriso G.M., Donard O.F.X. Critical assessment of platinum group element determination in road and urban river sediments using ultrasonic nebulization and high resolution ICP-MS // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15. P. 329.
- 43. Пупышев А.А., Сермягин Б.А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Гл. 6 / Способы корректировки эффекта дискриминации ионов по массе. Уральский государственный технический университет. Екатеринбург: УПИ, 2006. 133 с.
- 44. Pearson D.G., Woodland S.J. Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Ru) and Re–Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS. // Chem. Geol. 2000. V. 165. P. 87.
- 45. *Meisel T., Moser J., Fellner N., Wegscheider W., Schoenberg R.* Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICPMS and acid digestion // Analyst. 2001. V. 126. P. 322.
- 46. Fischer-Gödde M., Becker H. Osmium isotope and highly siderophile element constraints on ages and nature of meteoritic components in ancient lunar impact rocks // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 77. P. 135.
- Puchtel I.S., Humayum M., Campbell A.J., Sproule R.A., Lesher M. Platinum group element geochemistry of komatiites from the Alexo and Pyke Hill area, Ontario, Canada // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. № 6. P. 1361.
- 48. Meisel T., Fellner N., Moser J. A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18. P. 720.
- 49. *Meisel T., Moser J.* Reference materials for geochemical PGE analysis: New analytical data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by isotope dilution ICP-MS in 11 geological reference materials // Chem. Geol. 2004. V. 208. № 1-4. P. 319.
- 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. At. Spectrom. 2004. 19. P. 1335.
- Fischer-GoEdde M., Becker H. Osmium isotope and highly siderophile element constraints on ages and nature of meteoritic components in ancient lunar impact rocks // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 77. P. 135.
- 52. *Müller M., Heumann K.G.* Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 368. P. 109.
- 53. Shinotsuka K., Suzuki K. Simultaneous determination of platinum group elements and rhenium in rock samples using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after cation exchange separation followed by solvent extraction // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 603. P. 129.

- 54. Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 3. С. 287.
- 55. Karandashev V.K., Khvostikov V.A., Nosenko S.V., Burmii Zh.P. Stable highly enriched isotope in routine analysis of rocks soils, grounds and sediments by ICP-MS // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 14. P. 1432.
- 56. Gómez M.B., Gómez M.M., Palacios M.A. Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 404. P. 285.
- 57. Kollensperger G., Hann S., Stingeder G. Determination of Rh, Pd and Pt in environmental silica containing matrices: capabilities and limitations of ICP-SFMS // J. Anal. At. Spectrom. 2000. V. 15. № 12. P. 1553.
- Meisel T., Horan M.F. Analytical methods for the highly siderophile elements // Rev. Mineral. Geochem. 2016. V. 81. P. 89.
- Ma GS-K., Malpas J., Gao J-F. Platinum-group element geochemistry of intraplate basalts from the Aleppo Plateau, NW Syria // Geol. Mag. 2013. V. 150. P. 497.
- 60. Juvonen R., Lakomaa T., Soikkeli. 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.
- 61. Николаева И.В., Палесский С.В., Кузьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение редких и рассеянных элементов в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктитвно связанной плазмой. Химический анализ в геологии и геохимии / Под ред. Аношина Г.Н. Новосибирск: Академическое издательство ГЕО, 2016. С. 276.
- Perry B.J., Van Loon J.C., Speller D.V. Dry-chlorination inductively coupled plasma mass spectrometric method for the determination of platinum group elements in rocks // J. Anal. At. Spectrom. 1992. V. 7. P. 883.
- 63. *Balcerzak M.* Sample digestion methods for the determination of trace of precious metals by spectrometric techniques // Anal Sci. 2002. V. 18. P. 737.
- 64. *Godlewska-Żyłkiewicz B.* Preconcentration and separation procedures for the spectrochemical determination of platinum and palladium // Microchim Acta. 2004. V. 147. P. 189.
- 65. *Bernardis F.L., Grant R.A., Sherrington D.C.* A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes // React. Funct. Polym. 2005. V. 65. P. 205.
- 66. Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение наноколичеств элементов платиновой группы и рения в геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием / Сб. тез. Черняевского совещания. Новосибирск, 2010. Ч. 1.
- 67. Тютюнник О.А., Кощеева И.Я., Орлова В.А., Шумская Т.В., Горбачева С.А. Определение следовых количеств осмия в природных объектах // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 9. С. 982.

- 68. Кубракова И.В., Набиуллина С.Н., Тютюнник О.А. Определение ЭПГ и золота в геохимических объектах: опыт использования спектрометрических методов. // Геохимия. 2020. № 3. С. 329.
- 69. Силантьев С.А., Кубракова И.В., Портнягин М.В., Тютюнник О.А., Жилкина А.В., Грязнова А.С., Хернле К., Вернер Р. Ультрамафит-мафитовая ассоциация плутонических пород и роговообманковые сланцы хребтов Ширшова (Берингово море) и Стелмейт (Северо-Западная акватория Тихого океана): геодинамическая интерпретация геохимических данных // Петрология. 2018. Т. 26. № 5. С. 511.
- Totland M., Jarvis I., Jarvis K. Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS // Chem. Geol. 1995. V. 124. P. 21.
- Jarvis I., Totland M., Jarvis K. Determination of the platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography // Chem. Geol. 1997. V. 143. P. 27.
- 72. Кубракова И.В., Торопченова Е.С. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 6. С. 524.
- 73. Кубракова И.В., Никулин А.В., Кощеева И.Я., Тютюнник О.А. Платиновые металлы в окружающей среде: содержание, определение, поведение в природных системах // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 6. С. 645.
- 74. *Reisberg L., Meisel T.* The Re–Os isotopic system: a review of the analytical techniques // Geostandards Newsletter. 2002. V. 26. P. 249.
- Hu Z., Qi L. Sample Digestion Methods. Treatise on Geochemistry. 2nd Ed. Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 87–109.
- 76. Козьменко О.А., Палесский С.В., Николаева И.В., Томас В.Г., Аношин Г.Н. Усовершенствование методики химической подготовки геологических образцов в трубках Кариуса для определения элементов платиновой группы и рения // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 4. С. 378.
- Boch K., Schuster M., Risse G., Schwarzer M. Microwave-assisted digestion procedure for the determination of palladium in road dust // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 459. P. 257.
- Leśniewska B., Godlewska-Żyłkiewicz B., Hulanicki A. The effect of hydrofluoric acid on determination of platinum and palladium in road dust applying inductively coupled plasma mass spectrometry // Anal. Chem. (Warsaw). 2005. V. 50. P. 945.
- 79. Godlewska-Żyłkiewicz B., Leśniewska B. Sources of error and their elimination for spectrometric determination of palladium in environmental samples / Palladium Emission in the Environment / Eds. Zereini F., Alt F. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. P. 97.
- 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. V. 89. P. 202.

- Godlewska-Żyłkiewicz B. Hazards of error in the palladium storage and determination by GFAAF // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V. 372. P. 593.
- 82. Cobelo-Garcia A., Turner A., Millward G.E., Couceiro F. Behaviour of palladium(II), platinum(IV), and rhodium(III) in artificial and natural waters: influence of reactor surface and geochemistry on metal recovery // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 585. P. 202.
- Kowalska J., Asztemborska M., Godlewska-Żyłkiewicz B., Golimowski J. Systematic errors in the determination of trace metals. Part II. Memory effects of quartz vessels used for samples preparation in the determination of ultra-trace levels of platinum // Microchim. Acta. 2005. V. 150. P. 55.
- 84. Николаева И.В., Палесский С.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Геохимия. 2008. № 7. С. 1.
- 85. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 7. С. 679.
- 86. Myasoedova G.V., Mokhodoeva O.B., Kubrakova I.V. Recent advances in the noble metal determination using the sorption preconcentration // Anal. Sci. 2007. V. 23. № 9. P. 1031.
- Rehkämper M., Halliday A.N., Barfod D., Fitton J.G., Dawson J.B. Platinum-group element abundance patterns in different mantle environments // Science. 1997. V. 278. P. 1595.
- Horan M.F., Walker R.J., Morgan J.W., Grossman J.N., Rubin A.E. Highly siderophile elements in chondrites // Chem. Geol. 2003. V. 196. P. 27.
- Chu Z., Yan Y., Chen Z., Guo J., Yang Y., Li C., Zhang Y. A comprehensive method for precise determination of Re, Os, Ir, Ru, Pt, Pd concentrations and Os isotopic compositions in geological samples // Geostand. Geoanal. Res. 2015. V. 39. P. 151.
- 90. Enzweiler J., Potts P.J. The separation of platinum, palladium and gold from silicate rocks by the anion exchange separation of chloro complexes after a sodium peroxide fusion: an investigation of low recoveries // Talanta. 1995. V. 42. P. 1411.
- Бережная Е.Д., Дубинин А.В. Элементы платиновой группы и золото в стандартном образце железомарганцевой конкреции NOD-а-1 // Геохимия. 2017. № 2. С. 186.
- 92. Jarvis I., Totland M., Jarvis K.E. Assessment of Dowex I-X8-based anion-exchange procedures for the separation and determination of ruthenium, rhodium, palladium, iridium, platinum and gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // Analyst. 1997. V. 122. № 19. P. 19.
- Fischer-Gödde M., Becker H., Wombacher F. Rhodium, gold and other highly siderophile element abundances in chondritic meteorites // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010. V. 74. P. 356.
- Baranowska I. Handbook of Trace Analysis. Fundamentals and Applications. Springer, Cham Heidelberg New York Dordrecht London, 2015. 453 p.

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 75 № 3 2020

- 95. Schumann D., Fischer St., Taut St., Novgorodov A.F., Misiak R., Lebedev N.A., Bruchertseifer H. Sorption of microamounts of Hf– and Ta–nuclides on Dowex 50x8 and Dowex 1x8 from HCl/HF containing aqueous solutions // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1994. V. 187. P. 9.
- 96. Qi L., Zhou M.F., Yan Wang C. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19. P. 1335.
- Fischer-Gödde M., Becker H., Wombacher F. Rhodium, gold and other highly siderophile element abundances in chondritic meteorite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2010. V. 74. P. 356.
- 98. Rudolph E., Limbeck A., Hann S. Novel matrix separation—on-line pre-concentration procedure for accu-

rate quantification of palladium in environmental samples by isotope dilution inductively coupled plasma sector field mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2006. V. 21. P. 1287.

- 99. Dubenskiy A.S., Seregina I.F., Blinnikova Z.K., Tsyurupa M.P., Pavlova L.A., Davankov V.A., Bolshov M.A. Investigation of the new sorption preconcentration systems for determination of noble metals in rocks by inductively coupled plasma-mass spectrometry // Talanta. 2016. V. 153. P. 240.
- 100. Дубенский А.С., Большов М.А., Серегина И.Ф. Сорбционно-масс-спектрометрическое определение платиновых металлов в основных породах и рудах // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 1. С. 39.