

УДК 543.054

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ЗОЛОТА В УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ AG-X8 И LN-RESIN МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2020 г. О. А. Тютюнник<sup>а, \*</sup>, С. Н. Набиуллина<sup>а</sup>, М. О. Аносова<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: NMLab@geokhi.ru

Поступила в редакцию 29.03.2019 г.

После доработки 18.06.2019 г.

Принята к публикации 16.12.2019 г.

Разработана методика определения следов Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Au в ультраосновных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Химическая подготовка проб включала кислотное разложение, отделение основных матричных компонентов на катионите AG-X8 и последующее отделение Zr, Hf, Ta на комплексообразующем сорбенте LN-Resin. Пределы обнаружения Ru, Pd, Ir, Pt, Rh и Au составили соответственно: 0.06, 0.2, 0.003, 0.4, 0.1 и 0.2 нг/г, относительное стандартное отклонение при определении элементов в образцах варьирует для Au от 0.08 до 0.2, Pd от 0.02 до 0.09, Pt от 0.01 до 0.06, Ir от 0.01 до 0.04, Rh от 0.01 до 0.18, Ru от 0.03 до 0.07. Правильность результатов подтверждена их сопоставлением с опубликованными данными для образцов гарцбургита HARZ01 и ультраосновной породы ОРУ-1, полученными в рамках международной программы GeoPT.

**Ключевые слова:** элементы платиновой группы, золото, следовые содержания, ультраосновные породы, МС-ИСП-анализ.

**DOI:** 10.31857/S0044450220060183

Высокосидерофильные элементы, в том числе элементы платиновой группы (ЭПГ), являются индикаторами глобальных геохимических процессов и необходимым инструментом их исследования [1–3]. Информация о поведении благородных металлов в природных системах имеет большое значение для различных областей наук о Земле, однако получение такого рода данных существенно ограничено сложностью определения следовых содержаний ЭПГ в ультраосновных породах [4, 5].

Наиболее перспективным современным методом определения следов элементов является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Метод позволяет анализировать сложные объекты с содержанием ЭПГ в диапазоне 0.1–*n* нг/г и определять всю группу благородных металлов. Определение сопровождается, однако, целым рядом межэлементных влияний и весьма чувствительно к составу анализируемого раствора, получаемого после разложения пробы.

Основной проблемой МС-определения ЭПГ являются масс-спектральные интерференции различной природы (табл. 1). В качестве способов

их устранения наиболее часто рассматривают использование МС-спектрометров высокого разрешения, применение математической коррекции, отделение мешающих элементов химическими методами.

Возможности математической коррекции при определении ЭПГ в значительной степени ограничены разнообразием состава природных объектов и неопределенностью соотношений определяемых и мешающих компонентов в них. Например, при определении Pt в присутствии Hf уже при соотношении Hf : Pt > 50 точность таких расчетов недостаточна [12]. По мнению Майзеля [2], математическая коррекция не позволяет решить проблему определения ЭПГ в геологических материалах.

Основным путем устранения влияний в инструментальном анализе является отделение матричных компонентов, которое достигается путем выбора оптимальных способов подготовки проб — разложения и последующего концентрирования. Наиболее доступным вариантом является разложение образцов кислотами с последующим доплавлением остатка и отделением матричных

**Таблица 1.** Возможные масс-спектральные наложения при определении благородных металлов

Изотоп (его распространенность в природе)	Масс-спектральные наложения	Литература
$^{99}\text{Ru}$ (12.70%)	$^{62}\text{Ni}^{37}\text{Cl}$ , $^{64}\text{Ni}^{35}\text{Cl}$ , $^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$ , $^{61}\text{Ni}^{38}\text{Ar}$ , $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}$ , $^{83}\text{Kr}^{16}\text{O}$	[6–11]
$^{101}\text{Ru}$ (17.00%)	$^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}$ , $^{64}\text{Ni}^{37}\text{Cl}$ , $^{64}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$ , $^{66}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$ , $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$ , $^{65}\text{Cu}^{36}\text{Ar}$	[6–11]
$^{102}\text{Ru}$ (31.60%)	$^{62}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$ , $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}$ , $^{102}\text{Pd}$ (0.96%), $^{86}\text{Kr}^{16}\text{O}$ , $^{84}\text{Kr}^{18}\text{O}$ , $^{65}\text{Cu}^{37}\text{Cl}$ , $^{67}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$	[7–9]
$^{103}\text{Rh}$ (100%)	$^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}$ , $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$ , $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$ , $^{85}\text{Rb}^{18}\text{O}$ , $^{66}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$ , $^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$	[6, 8, 9]
$^{105}\text{Pd}$ (22.33%)	$^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$ , $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$ , $^{69}\text{Ga}^{36}\text{Ar}$ , $^{68}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$ , $^{70}\text{Ge}^{35}\text{Cl}$ , $^{70}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$	[6, 8–10]
$^{106}\text{Pd}$ (27.33%)	$^{66}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$ , $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$ , $^{106}\text{Cd}$ (1.22%), $^{88}\text{Sr}^{18}\text{O}$ , $^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$ , $^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}$	[6, 8–10]
$^{108}\text{Pd}$ (26.46%)	$^{108}\text{Cd}$ (0.89%), $^{68}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$ , $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$ , $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$ , $^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}$ , $^{73}\text{Ge}^{35}\text{Cl}$ , $^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$	[6, 8]
$^{191}\text{Ir}$ (37.30%)	$^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}$ , $^{151}\text{Eu}^{40}\text{Ar}$	[6, 8–10]
$^{193}\text{Ir}$ (62.70%)	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}$ , $^{153}\text{Eu}^{40}\text{Ar}$ , $^{175}\text{Lu}^{18}\text{O}$	[6, 8–11]
$^{194}\text{Pt}$ (32.90%)	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$ , $^{154}\text{Gd}^{40}\text{Ar}$ , $^{154}\text{Sm}^{40}\text{Ar}$ , $^{176}\text{Lu}^{16}\text{O}$ , $^{192}\text{Os}$ (41%)	[6, 8–11]
$^{195}\text{Pt}$ (33.80%)	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ , $^{155}\text{Gd}^{40}\text{Ar}$	[6–10]
$^{196}\text{Pt}$ (25.30%)	$^{156}\text{Gd}^{40}\text{Ar}$ , $^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}$ , $^{180}\text{W}^{16}\text{O}$ , $^{196}\text{Hg}$ (0.14%)	[8, 9, 11]
$^{198}\text{Pt}$ (7.20%)	$^{158}\text{Gd}^{40}\text{Ar}$ , $^{182}\text{W}^{16}\text{O}$ , $^{198}\text{Hg}$ (10%)	[8, 9]
$^{197}\text{Au}$ (100%)	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}$	[6–8]

элементов на катионитах, однако следовые количества мешающих элементов в полученном растворе могут влиять на определение ЭПГ вследствие его недостаточной селективности. Так, при растворении образцов в присутствии HF, которую добавляют для высвобождения части ЭПГ, заключенных в силикатах, Zr, Hf и Ta формируют очень прочные анионные фторидные комплексы, которые не разрушаются при последующей обработке кислотами и не отделяются путем катионного обмена [6]. При последующем МС-анализе образующиеся в плазме оксиды Y, Zr и Mo мешают определению палладия, оксиды гафния – определению платины и иридия, оксиды тантала – определению золота.

При исследовании количества и скорости образования оксидов элементов в плазме с использованием стандартных растворов показано, что оксид циркония отличается наибольшей скоростью образования [13]. Хотя количество оксида не превышает 2–4% от общего содержания циркония, оно препятствует определению  $^{106}\text{Pd}$ . В образцах, богатых хромом, возможно прямое наложение сигнала оксидов хрома на  $^{103}\text{Rh}$  [14], что обуславливает необходимость учета влияния хрома на

определение ЭПГ при использовании катионного обмена. Интерференции различных ионов при определении ЭПГ в породах и рудах детально рассмотрены в работе [9].

Для определения ЭПГ и золота используют три группы методов разложения и выделения. К первой группе можно отнести пробирную плавку на NiS [15] с последующим соосаждением с теллуrom [16, 17], вторая включает кислотное разложение в трубках Кариуса или в системе НРА (Anton Paar) [18] с последующим отделением ЭПГ на анионо- [7] или катионообменниках [17] и последняя – сплавление с  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KNaCO}_3$  и  $\text{KOH}$  с последующим соосаждением с теллуrom [19]. Следует отметить, что эти методы разложения не предусматривают использование плавиковой кислоты, поэтому наложений от мешающих Zr, Hf, редкоземельных элементов по данным [20, 21] после соосаждения с теллуrom или пропускания через анионит не возникает. Авторы работ [2, 22] после разложения в системе НРА (Anton Paar) использовали сопряженную с масс-спектрометром колонку с катионитом, позволяющую разделить сигналы определяемых компонентов и interfering примесей во времени. При использо-

вании обычных хроматографических колонок с катионитом избежать появления примесей Hf и Zr в элюате не удастся [9].

Таким образом, МС-определение ЭПГ в геологических объектах, в частности, в ультраосновных породах, с применением наиболее технологичного катионообменного отделения неизбежно приводит к необходимости дополнительного устранения влияния анионообразующих примесей. В данной работе для этой цели использовали дополнительную стадию сорбционного отделения примесей на комплексообразующем сорбенте LN-Resin с привитой ди(2-этилгексил)ортофосфорной кислотой, образующей прочные комплексы с Zr и Hf. Выбраны условия элюирования платиновых металлов на дополнительной колонке, оценены метрологические характеристики результатов анализа образцов ультраосновных пород, получены и сопоставлены с литературными данными результаты определения ЭПГ и золота в образцах гарцбургита HARZ01 и ультраосновной породы ОРУ-1 (программа GeoPT).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Оборудование.** Для определения ЭПГ и золота в ультраосновных породах использовали масс-спектрометр высокого разрешения с двойной фокусировкой Element XR (Finnigan MAT, Германия). Для измерения выбрали изотопы  $^{102}\text{Ru}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ,  $^{191}\text{Ir}$ ,  $^{193}\text{Ir}$ ,  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{196}\text{Pt}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ . Измерения проводили при среднем разрешении (4000).

При выборе условий ионообменного отделения ЭПГ и золота применяли атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией Solaar MQZ (Thermo Electron Corp., Великобритания). Для измерения использовали графитовые кюветы с пиропокрытием и длины волн для: Au – 242.8, Pt – 265.9, Pd – 247.6, Ir – 208.9 нм.

**Реактивы.** В работе использовали специально подготовленную посуду и реактивы.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$  перегоняли без кипения, использовали бидистиллированную воду ( $R = 18.2$  МОм/см). Всю посуду кипятили в свежеприготовленной “царской водке”, промывали в большом количестве деионизированной воды, а затем бидистиллятом, полученным перегонкой без кипения деионизированной воды. Новые пробирки промывали 6 М  $\text{HCl}$ , затем бидистиллированной водой и высушивали.

Градуировочные растворы ЭПГ (0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 1 нг/мл) готовили в день измерения из одноэлементных стандартных растворов (Sigma, Германия) с концентрациями ~1 мг/мл путем их взвешивания.

Для разделения ЭПГ и сопутствующих элементов использовали катионит AG-X8 (Bio Rad,

США) и комплексообразующий сорбент LN-Resin с группами ди(2-этилгексил)ортофосфорной кислоты (TrisKem International, Франция).

**Подготовка хроматографических колонок.** В стеклянные хроматографические колонки (30 × 1 см) (Borosil Glass Works Limited, Индия) загружали 5 мл предварительно промытого 2 М  $\text{HCl}$  катионита AG-X8 (Bio Rad, США). Колонки далее промывали 50 мл 6 М  $\text{HCl}$ , 20 мл 2 М  $\text{HCl}$  и затем 10 мл 0.25 М  $\text{HCl}$ . После пропускания раствора каждого образца колонку с AG-X8 промывали 40 мл 2 М  $\text{HCl}$ , 50 мл 6 М  $\text{HCl}$ , 20 мл 2 М  $\text{HCl}$  и затем уравнивали 0.25 М  $\text{HCl}$ .

Колонки для сорбента LN-Resin были изготовлены из пластиковых пипеток Пастера объемом 1 мл. В носик пипетки вставляли заглушку из тефлоновой ваты, наполняли 0.4 г LN-Resin, многократно промывали 6 М  $\text{HCl}$ , 2 М  $\text{HF}$ , бидистиллированной водой и затем 1 М  $\text{HCl}$ . После пропускания раствора каждого образца колонку с LN-Resin промывали 4 мл 6 М  $\text{HCl}$ , затем 4 мл 2 М  $\text{HF}$ , 10 мл бидистиллированной воды и уравнивали 1 М  $\text{HCl}$ .

**Выбор условий отделения матрицы.** Перед началом экспериментов стеклянные колонки калибровали с помощью модельных растворов с концентрациями по 100 нг/мл каждого из ЭПГ и Au; элементы в элюате определяли методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЭТААС). Для элюирования использовали  $\text{HCl}$  с различными концентрациями, М: 0.6 [6], 0.5, 0.25. Для создания окислительных условий на поверхности сорбента и в растворе к элюенту добавляли 1 каплю конц.  $\text{HNO}_3$ . Это необходимо для более полного перевода золота и родия в элюат. Для определения объема элюента, необходимого для извлечения ЭПГ и золота, через колонку с катионитом AG-X8 пропускали 1 мл модельного раствора, обработанного “царской водкой” и затем переведенного в 0.25 М  $\text{HCl}$ , и промывали колонку 0.25 М  $\text{HCl}$  со следами  $\text{HNO}_3$ . Отбирали аликвоты объемом 1 мл и определяли в них концентрации ЭПГ и золота.

**Методика подготовки проб.** Навеску образца массой 1 г помещали в стеклографитовую чашку. Пробу разлагали при нагревании на электроплите смесью конц.  $\text{HF}$  (30 мл) и  $\text{HNO}_3$  (10 мл) и выпаривали до влажных солей. Полученный остаток обрабатывали смесью 10 мл  $\text{HF}$  и 10 мл свежеприготовленной “царской водки”, а затем еще раз 10 мл “царской водки”. Полученный остаток обрабатывали трижды по 10 мл конц.  $\text{HCl}$  для перевода солей в хлоридную форму, каждый раз упаривая раствор до влажных солей. В чашку добавляли 40 мл дистиллированной воды и 4 мл конц.  $\text{HCl}$  и прогревали в течение 1 ч под крышкой для полного растворения солей, охлаждали и фильтровали в колбу емк. 100 мл через бумажный беззольный

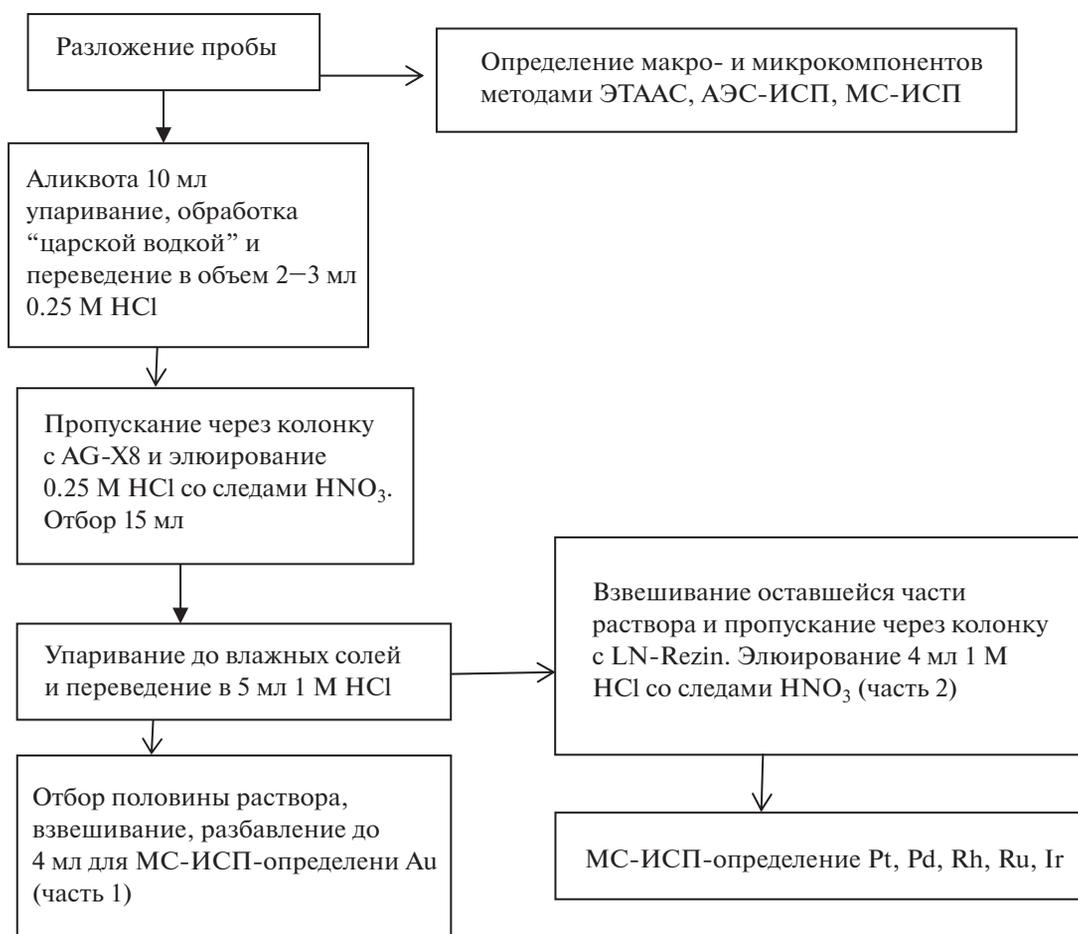


Рис. 1. Схема подготовки проб к анализу методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

фильтр “синяя лента”. Фильтр с осадком перенесли в корундовый тигель, озоляли в муфельной печи при  $500^{\circ}\text{C}$ , а затем сплавляли с 2-кратным избытком  $\text{Na}_2\text{O}_2$  по отношению к оставшемуся осадку при  $600^{\circ}\text{C}$ . После охлаждения тигля плав выщелачивали водой, нейтрализовали  $\text{HCl}$ , упаривали до влажных солей, обрабатывали “царской водкой” и трижды по 2–3 мл конц.  $\text{HCl}$  для перевода солей в хлоридную форму. Раствор объединяли с фильтратом в колбе. Кислотность конечного раствора 1 М по  $\text{HCl}$ . Затем пробу обрабатывали в соответствии со схемой, представленной на рис. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из способов устранения масс-спектральных интерференций является использование высокого разрешения. Рис. 2 иллюстрирует возможность этого подхода в случае ЭПГ на примере модельных масс-спектров изотопов палладия 105, 106 и 108 и оксидов циркония и иттрия. Можно видеть, что даже при высоком разрешении (10000) пики полностью перекрываются.

Кроме того, существенно снижается чувствительность определения: при переходе от низкого разрешения к среднему в 10 раз, а от среднего к высокому в 27 раз (на примере  $\text{Rh}$ , рис. 3), т.е. при переходе от низкого к высокому разрешению в 270 раз.

С целью выбора условий количественного отделения ЭПГ и золота от матричных элементов на колонках с AG-X8 выбранной геометрии определили необходимый объем элюента. На рис. 4 представлены выходные кривые для ЭПГ и золота, полученные с использованием модельных растворов. Видно, что объем элюента, обеспечивающий количественное выделение ЭПГ и золота, составляет 15 мл.

Установлено, что концентрация кислоты не влияет на объем, в который количественно элюируются ЭПГ и золото, поэтому в работе использовали 0.25 М  $\text{HCl}$ . Такая кислотность позволяет избежать попадания в элюат железа, кальция и других матричных элементов, присутствующих в реальных образцах.

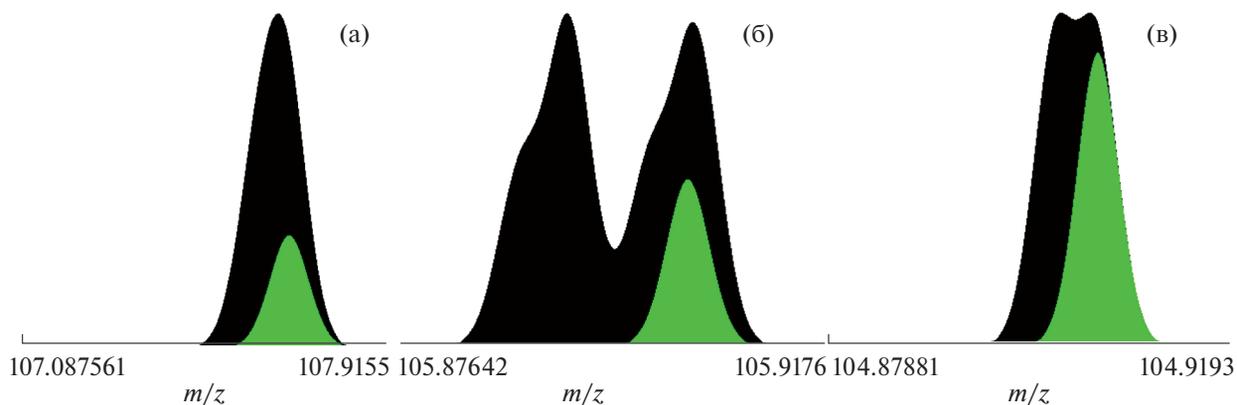


Рис. 2. (а) – Наложение масс-спектров  $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$  и  $^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}$  на спектр  $^{108}\text{Pd}$ , (б) – наложение масс-спектра  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$  на спектр  $^{106}\text{Pd}$ , (в) – наложение масс-спектра  $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$  на спектр  $^{105}\text{Pd}$ . Высокое разрешение (10000) [7].

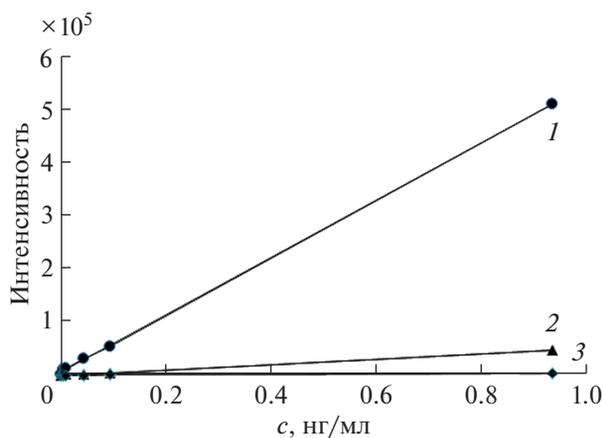


Рис. 3. Градуировочные графики для определения родия при низком (1), среднем (2) и высоком (3) разрешении.

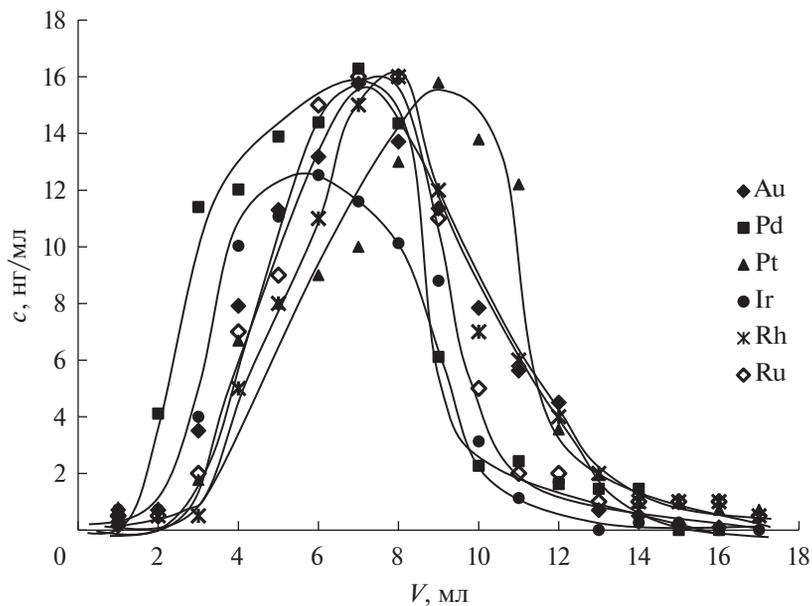


Рис. 4. Выходные кривые элементов платиновой группы и золота с колонки AG-X8.

**Таблица 2.** Составы (нг/мл) элюатов после пропускания через колонки 10 мл раствора после разложения образца ОРУ-1

Изотоп	Образец ОРУ-1	Колонка с AG-X8*	Колонка с LN-Resin**
Низкое разрешение			
<sup>85</sup> Rb	10.4	0.36	0.26
<sup>88</sup> Sr	160	0.93	0.43
<sup>89</sup> Y	94.4	0.15	0.0076
<sup>107</sup> Ag	—	2.82	0.74
<sup>115</sup> In	—	0.19	0.25
<sup>118</sup> Sn	5.0	4.83	0.019
<sup>139</sup> La	4.2	0.18	0.15
<sup>140</sup> Ce	13.3	0.38	0.18
<sup>141</sup> Pr	2.4	0.040	0.029
<sup>143</sup> Nd	14.9	0.14	0.12
<sup>147</sup> Sm	7.0	0.033	0.020
<sup>151</sup> Eu	3.1	0.005	0.004
<sup>157</sup> Gd	11.5	0.027	0.020
<sup>159</sup> Tb	2.3	0.004	0.003
<sup>161</sup> Dy	15.6	0.024	0.010
<sup>165</sup> Ho	3.5	0.0055	0.002
<sup>166</sup> Er	10.2	0.018	0.001
<sup>169</sup> Tm	1.5	0.0027	0.0012
<sup>172</sup> Yb	10.1	0.017	0.0047
<sup>175</sup> Lu	1.5	0.0033	0.0015
<sup>178</sup> Hf	5.5	11.2	0.070
<sup>182</sup> W	1.0	2.2	1.40
<sup>208</sup> Pb	5.0	0.69	0.57
<sup>209</sup> Bi	—	3.69	2.95
<sup>232</sup> Th	0.3	0.23	0.0074
<sup>238</sup> U	0.1	0.027	0.0019
Среднее разрешение			
<sup>45</sup> Sc	281	5.52	0.0031
<sup>51</sup> V	1678	44.0	42.7
<sup>52</sup> Cr	24210	603	508
<sup>56</sup> Fe	932000	6.42	2.87
<sup>59</sup> Co	865	0.032	0.022
<sup>60</sup> Ni	8706	0.71	0.81
<sup>63</sup> Cu	437	0.48	0.55
<sup>66</sup> Zn	618	1.83	1.93
<sup>69</sup> Ga	90.0	0.109	0.105
<sup>91</sup> Zr	169	335	0.60
<sup>93</sup> Nb	4.0	3.98	0.047
<sup>95</sup> Mo	3.5	5	0.011
<sup>109</sup> Ag	—	0.45	0.63
<sup>111</sup> Cd	0.6	0.72	0.40
<sup>115</sup> In	—	0.16	0.21
<sup>120</sup> Sn	5.0	4.11	0.0047
<sup>121</sup> Sb	1.0	1.5	1.2
<sup>125</sup> Te	—	0.21	0.27
<sup>181</sup> Ta	0.3	0.36	0.0098
<sup>205</sup> Tl	—	0.15	0.012
<sup>208</sup> Pb	5.0	0.52	0.22
<sup>209</sup> Bi	—	3.04	3.08
<sup>238</sup> U	0.1	0.024	0.003

\* Элюат после пропускания 15 мл исходного раствора упарили до 5 мл.

\*\* Объем элюата 4 мл.

**Таблица 3.** Результаты (нг/мл) определения родия в присутствии избытка (мкг/мл) хрома методом введено–найдено

Введено		Найдено <sup>103</sup> Rh		
<sup>103</sup> Rh	Cr	низкое разрешение	среднее разрешение	высокое разрешение
1.22	0.21	1.22	1.23	1.24
1.30	0.81	1.30	1.28	1.33
1.30	2.50	1.31	1.29	1.30

Полноту отделения матричных компонентов от ЭПГ и золота (табл. 2) контролировали на примере раствора после разложения образца перидотита ОРУ-1. Из табл. 2 видно, что после отделения ЭПГ с использованием катионита в растворе остаются Zr, Hf, Cr, Cd и частично Y, влияющие на МС-ИСП-определение ЭПГ (колонка с АГ-Х8).

Влияние оксидов хрома на определение родия [14] изучено нами в модельных экспериментах в присутствии избытка хрома. Раствор хрома готовили растворением навески  $K_2Cr_2O_7$  в воде с последующей обработкой аликвоты “царской водкой” для получения формы хрома(VI), присутствующей в растворах проб. Из табл. 2 видно, что после пропускания через колонку в растворе остается 0.5–0.6 мкг/мл хрома. В табл. 3 приведены результаты определения концентрации добавки ~1 нг/мл родия в присутствии увеличивающихся концентраций хрома. Показано, что 2500-кратный избыток хрома, соответствующий содержанию хрома в растворенных пробах перидотита, не влияет на правильность определения родия при любом разрешении.

Мешающее влияние оксидов Hf, Zr и Ta на определение Pt, Pd и Au охарактеризовано в модельном эксперименте. Растворы этих элементов с концентрациями, соответствующими полученным после прохождения проб через колонку с АГ-Х8 (табл. 2), проанализировали по программе

для определения ЭПГ и золота. Сигналы, полученные для изотопов ЭПГ, и кажущиеся концентрации, соответствующие этим сигналам, представлены в табл. 4. Видно, что с учетом используемых нами навесок и разбавлений кажущиеся концентрации от мешающих оксидов равны или превосходят рассчитанные и могут давать заметный вклад в результаты определения ЭПГ и золота, что согласуется с данными [6]. В ряде работ при определении отдельных платиновых металлов применена математическая коррекция, но надежность этих данных, в частности, для перидотитов с повышенным содержанием циркония, недостаточна [23].

Содержания Zr (кларк  $1.7 \times 10^{-2}\%$ ), Hf ( $1 \times 10^{-4}\%$ ), Ta ( $2.2 \times 10^{-4}\%$ ) в земной коре существенно выше, чем ЭПГ и золота (Pt –  $5 \times 10^{-7}\%$ , Pd –  $1 \times 10^{-6}\%$ , Ru –  $5 \times 10^{-7}\%$ , Rh –  $1 \times 10^{-7}\%$ , Ir –  $1 \times 10^{-7}\%$ , Au –  $4 \times 10^{-7}\%$ ). При разложении с плавиковой кислотой Hf, Zr и Ta образуют прочные фторидные комплексы, которые элюируются вместе с хлоро- и гидроксохлорокомплексами ЭПГ и золота. Поскольку исключение плавиковой кислоты при разложении приводит к неконтролируемым потерям до 20% ЭПГ, заключенных в нерастворенном силикатном остатке [24, 25], исследована возможность дополнительной очистки растворов от мешающих примесей путем использования сорбента, селективного по отношению к Zr и Hf [11, 26].

Объем элюента, необходимый для количественного извлечения ЭПГ на колонке с LN-Resin, определяли, пропуская 2 мл модельного раствора, содержащего ЭПГ и золото (50 нг) в 1 М HCl, с последующим элюированием 1 М HCl со следами HNO<sub>3</sub> (табл. 5). Показано, что для количественного выделения Pt, Pd, Ir, Rh, Ru достаточно 4 мл раствора; золото количественно с колонки не элюируется. Результаты определения элементов в полученных растворах после пропускания через обе колонки представлены в табл. 2. Как видно, основные элементы, создающие помехи при

**Таблица 4.** Мешающее влияние оксидов Zr, Hf и Ta (340, 10 и 0.4 нг/мл) при определении элементов платиновой группы

Изотоп	Мешающий компонент	Интенсивность сигнала, имп/с (среднее разрешение)	Кажущаяся концентрация ЭПГ и золота, пг/мл	Рассчитанная концентрация ЭПГ и золота (пг/мл) в растворе после разложения ОРУ-1
<sup>106</sup> Pd	<sup>90</sup> Zr <sup>16</sup> O	199 587	5492	300
<sup>193</sup> Ir	<sup>177</sup> Hf <sup>16</sup> O	458	21.5	15
<sup>194</sup> Pt	<sup>178</sup> Hf <sup>16</sup> O	648	71.3	250
<sup>195</sup> Pt	<sup>179</sup> Hf <sup>16</sup> O	372	39	250
<sup>196</sup> Pt	<sup>180</sup> Hf <sup>16</sup> O	899	127	250
<sup>197</sup> Au	<sup>181</sup> Ta <sup>16</sup> O	56	2.11	21

**Таблица 5.** Результаты (нг/мл) элюирования раствора элементов платиновой группы с колонки с LN-Rezin (исходная концентрация элементов 50 нг/мл, метод анализа элюатов – ЭТААС)

Номер фракции (объем, мл)	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au
0	1.3	1.2	1.2	0.6	1	0.5
1	26.4	15.2	32.1	10.5	25.6	10.2
2	10.3	19.2	10.2	32.1	9.5	5.2
3	5.2	9.2	4.5	4.5	5.76	1.1
4	2.1	2.1	1.5	2	1.75	1
5	2.0	2.0	1.2	<2	1.61	<0.5
6	<2	<2	<1	<2	1.8	<0.5
7	<2	<2	<1	<2	<1	
8		<2	<1	<2	<1	
Сумма	46.5	46.9	50.7	49.7	47.0	18

МС-определении (Zr, Hf, Ta и оставшийся Y), удается удалить с помощью второй колонки.

На примере образцов ультраосновных пород, предоставленных в рамках международной программы GeoPT и проанализированных в целом ряде лабораторий, апробировали возможность определения содержания ЭПГ и золота в выбранных условиях. В табл. 6 приведено сравнение полученных данных с опубликованными ранее. В табл. 7 с литературными данными сопоставлены достигнутые нами пределы обнаружения, рассчитанные с учетом величины контрольного опыта и его стандартного отклонения. Эти результаты вполне удовлетворительно согласуются между собой.

Предлагаемая методика, основанная на использовании наиболее простого варианта полного разложения в открытых системах и отделении

**Таблица 6.** Результаты определения металлов платиновой группы в образцах состава ультраосновной породы ОРУ-1 (Round GeoPT 20) и гарцбургита HAZ01 (Round GeoPT 38A) ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Образец	<sup>99</sup> Ru			<sup>103</sup> Rh			<sup>105</sup> Pd			<sup>191</sup> Ir			<sup>196</sup> Pt			<sup>197</sup> Au			Литература
	$\bar{x}$	$s$	$s_r$	$\bar{x}$	$s$	$s_r$	$\bar{x}$	$s$	$s_r$	$\bar{x}$	$s$	$s_r$	$\bar{x}$	$s$	$s_r$	$\bar{x}$	$s$	$s_r$	
ОРУ-1	3.83	0.26	0.07	1.52	0.27	0.18	10.6	0.95	0.09	0.98	0.04	0.04	12.93	0.81	0.06	1.18	0.24	0.20	Наши данные
	2.0 ± 0.2			0.90 ± 0.06			8.1 ± 1.5			0.80 ± 0.09			11.7 ± 1.3			Не определяли			[9]
	4.78 ± 0.06			1.48 ± 0.13			11.9 ± 0.3			1.04 ± 0.02			12.5 ± 0.1			Не определяли			[27]
HAZ01	4.39	0.13	0.03	2.81	0.11	0.04	6.48	0.10	0.02	3.08	0.02	0.01	8.82	0.10	0.01	2.56	0.21	0.08	Наши данные
	8.69 ± 1.40			1.54 ± 0.09			6.16 ± 0.54			4.04 ± 0.29			8.20 ± 0.67			1.56 ± 0.41			[22] (пробирная плавка)
	5.41 ± 1.83			2.40 ± 2.16			7.25 ± 2.10			2.32 ± 0.40			8.72 ± 1.40			Не определяли			[22] (кислотное разложение в HPA Anton Paar)

**Таблица 7.** Пределы обнаружения (пг/мл)

Способ подготовки, оборудование	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au
Пробирная плавка, соосаждение на теллуре, Perkin Elmer ELAN 5000 [14]	80	20	120	10	170	220
Сплавление и соосаждение на селен и теллур, VG Plasmaquad Turbo 2+ [16]	50	130	200	50	130	150
Разложение в трубке Кариуса, ThermoFinnigan Element 2 [10]	4.2–16	–	8.6–125	0.6–4.4	129–226	–
Разложение в HPA Anton PAAR, ThermoFinnigan Element 2 [10]	1.3– 3.0	–	4.5–7.3	0.3–0.65	2.5–5.0	–
Пробирная плавка, Thermo Elemental X7 series [19]	120	82	471	25	84	484
Разложение в HPA Anton PAAR, Thermo Elemental X7 [19]	21	–	86	4	26	–
Кислотное разложение в открытой системе, ThermoFinnigan Element 2 [6]	130	90	1400	90	1000	–
Наши данные, разложение в открытой системе, ThermoFinnigan Element 2*	60	100	200	3	400	200

\* Пределы обнаружения рассчитаны по формуле:  $c_{\min} = 3s_{\text{контр}}/S$ , где  $s_{\text{контр}}$  – стандартное отклонение аналитического сигнала контрольного опыта (с учетом кислотного разложения, сплавления и всех последующих процедур);  $S$  – коэффициент чувствительности.

матричных компонентов на катионите, в сочетании с удалением мешающих примесей с помощью комплексообразующего сорбента LN-Rezin, обеспечивает определение следов ЭПГ и золота в образцах пород с варьирующими и существенно превосходящими их содержаниями Zr, Hf. Она удобна для серийного анализа и, кроме того, путем удаления всех мешающих компонентов дает возможность использовать метод изотопного разбавления и достичь наилучшие метрологические характеристики МС-определения Pt, Pd, Ir, Ru.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lorand J.-P., Luguet A., Alard O., Bezos A., Meisel T.* Abundance and distribution of platinum-group elements in orogenic lherzolites; A case study in a Fontete Rouge lherzolite (French Pyrénées) // *Chem. Geol.* 2008. V. 248. P. 174.
2. *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.
3. *Силантьев С.А., Кубракова И.В., Тютюнник О.А.* Характер распределения серофильных и халькофильных элементов в серпентинитах океанической литосферы как отражение магматической и внутрикоревой эволюции мантийного субстрата // *Геохимия.* 2016. № 12. С. 1059. (*Silant'ev S.A., Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A.* Distribution of siderophile and chalcophile elements in serpentinites of the oceanic lithosphere as an insight into the magmatic and crustal evolution of mantle peridotites // *Geochem. Int.* 2016. T. 54. № 12. С. 1019.)
4. *Химический анализ в геологии и геохимии /* Под ред. Аношина Г.Н. Новосибирск: Академическое издательство "ГЕО", 2016. С. 276.
5. *Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Кошечева И.Я., Садагов А.Ю., Набиуллина С.Н.,* Миграционное поведение платиновых металлов в природно-техногенных системах // *Геохимия.* 2017. № 1. С. 68. (*Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A., Koshcheeva I.Y., Nabiullina S.N., Sadagov A.Y.* Migration behavior of platinum group elements in natural and technogene systems // *Geochem. Int.* 2017. T. 55. № 1. С. 108.)
6. *Ely J.C., Neal C.R., O'Neill J.A., Jain J.C.* Quantifying the platinum group ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry \_USN-ICP-MS // *Chem. Geol.* 1999. V. 157. P. 219.
7. *Бережная Е.Д., Дубинин А.В.* Элементы платиновой группы и золото в стандартном образце железомарганцевой конкреции NOD-A-1 // *Геохимия.* 2017. № 2. С. 186. (*Berezhnaya E.D., Dubinin A.V.* Determination of the platinum-group elements and gold in ferromanganese nodule reference material NOD-A-1 // *Geochem. Int.* 2017. V. 55. № 2. P. 218.)
8. *Гребнева-Балуок О.Н., Кубракова И.В.* Определение элементов платиновой группы в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой: возможности и ограничения // *Журн. аналит. химии.* 2020. Т. 75. № 3. С. 195. (*Grebneva-Balyuk O.N., Kubrakova I.V.* Determination of platinum group elements in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry: possibilities and limitations. // *J. Analyt. Chem.* 2020. V. 75. № 3. P. 275).
9. *Меньшиков В.И., Власова В.Н., Ложкин В.И., Сокольникова 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.
10. *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. (*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 // *J. Analyt. Chem.* 2009. T. 64. № 3. С. 272.)
11. *Chu Z., Yan Y., Chen Z., Guo J., Yang Y., 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 // *Geoanal. Res.* 2015. V. 39. № 2. P. 151.
12. *Parent M., Vanhoe H., Moens L., Dams R.* Investigation of HfO + interference in the determination of platinum in a catalytic converter (cordierite) by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Talanta.* 1994. V. 44. P. 221.
13. *Dale C.W., Luguet A., Macpherson C.G., Pearson D.G., Hickey-Vargas R.* Extreme platinum-group element fractionation and variable Os isotope compositions in Philippine Sea Plate basalts: Tracing mantle source heterogeneity // *Chem. Geol.* 2008. V. 248. P. 213.
14. *Krushevskaya A.P., Zhou Y., Ravikummar V., Kim Y.-J., Hinrichs J.* Chromium based polyatomic interferences on rhodium in ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 847.
15. *Sababa E., Ndjigui P.-D., Abeng S.A.E., Bilong P.* Geochemistry of peridotite xenoliths from the Kumba and Nyos areas (southern part of the Cameroon Volcanic Line): Implications for Au-PGE exploration // *J. Geochem. Explor.* 2015. V. 152. P. 75.
16. *Gros M., Lorand J.-P., Luguet A.* Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation; the NiS dissolution step revisited. // *Chem. Geol.* 2002. V. 185. P. 179.
17. *Abeng S.A.E., Ndjigui P.-D., Beyanu A.A., Teutsong T., Bilong P.* Geochemistry of pyroxenites, amphibolites and their weathered products in the Nyong unit, SW Cameroon (NW border of Congo craton): Implications for Au-PGE exploration // *J. Geochem. Explor.* 2012. V. 114. P. 1.
18. *Fischer-Gödde M., Becker H., Wombacher F.* Rhodium, gold and other highly siderophile elements in orogenic peridotites and peridotite xenoliths // *Chem. Geol.* 2011. V. 280. P. 365.
19. *Gueddari K., Piboule M., Amosse J.* Differentiation of platinum-group elements (PGE) and of gold during partial melting of peridotites in the lherzolitic massifs of

- the Betico-Rifean range (Ronda and Beni Bousera) // *Chem. Geol.* 1996. V. 134. P. 181.
20. *McDonald I.* The need for a common framework for collection and interpretation of data in platinum-group element geochemistry // *Geostand. Newsl.* 1998. V. 22. № 1. P. 85.
21. *Pearson D.G., Woodland S.J.* Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re–Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS // *Chem. Geol.* 2000. V. 165. P. 87.
22. *Savard D., Barnes S.-J., Meisel T.* Comparison between nickel-sulfur fire assay Te co-precipitation and isotope dilution with high-pressure asher acid digestion for the determination of platinum-group elements, rhenium and gold // *Geostand. Geoanal. Res.* 2010. V. 34. № 3. P. 281.
23. *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.
24. *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.
25. *Ishikawa A., Senda R., Suzuki K., Dale Ch.W., Meisel Th.* Re-evaluating digestion methods for highly siderophile element and  $^{187}\text{Os}$  isotope analysis: Evidence from geological reference materials // *Chem. Geol.* 2014. V. 384. P. 27.
26. *Kazakov A.G., Aliev R.A., Ostapenko V.S., Priselkova A.B., Kalmykov S.N.* Separation of  $^{89}\text{Zr}$  from irradiated yttrium targets by extraction chromatography // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. V. 317. P. 605.
27. *Qi L., Zhou M.-F.* Determination of platinum-group elements in OPY-1: Comparison of results using different digestion techniques // *Geostand. Geoanal. Res.* 2008. V. 32. № 3. P. 377.