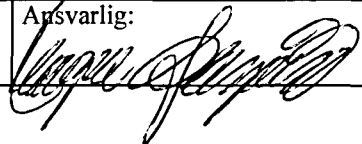


NGU Rapport 97.109

Kvalitetskontroll / metodeutvikling :
Platina gruppe elementer (PGE),
HR-ICP-MS, vannanalyser

Rapport nr.: 97.109		ISSN 0800-3416	Gradering: Åpen
Tittel: Kvalitetskontroll / metodeutvikling : Platina gruppe elementer (PGE), HR-ICP-MS, vannanalyser			
Forfatter: Belinda Flem		Oppdragsgiver: NGU	
Fylke:		Kommune:	
Kartblad (M=1:250.000)		Kartbladnr. og -navn (M=1:50.000)	
Forekomstens navn og koordinater:		Sidetall: 53	Pris: 75
		Kartbilag:	
Feltarbeid utført:	Rapportdato: 20.06.97	Prosjektnr.: 022201	Ansvarlig: 
Sammendrag:			
<p>Ruthenium, osmium, rhodium, iridium, palladium og platina er de tyngste elementene i gruppe VIIIA(8), VIII(9) og VIIIA(10) og blir ofte kalt platina metaller eller platina elementer. De er alle sjeldne elementer hvor platina er vanligst med en abundance på ca 10^{-6} % mens de andre ligger på 10^{-7} %. I tillegg til platina gruppe elementene vil gull og rhenium være med i denne undersøkelsen. Undersøkelsen viser at prøver som skal analyseres for osmium <u>må</u> konserveres med saltsyre inntil man har undersøkt om det er mulig å finne en øvre konsentrasjon for osmium hvor osmium ikke blir oksidert av HNO_3 til tungtløselig OsO_4. Elementene Au, Ir, Os, Pd, Pt, Re, Rh og Ru kan alle konserveres med HCl, det anbefales derfor at prøver som skal analyseres for platina gruppe elementene, Au og Re konserveres med HCl.</p> <p>Isotopene Ru99, Ru100, Ru101, Rh103, Pd105, Pd106, Pd108, Os188, Os189, Ir191, Ir193, Pt194, Pt195 og Au197 har alle deteksjonsgrenser under 30 ppt i vannløsninger. I saltsur løsning gir platina195 den laveste deteksjonsgrensen på ca. 1 ppt, mens gull197 gir den dårligste deteksjonsgrensen på ca. 28 ppt i lav oppløselig modus (LR).</p> <p>I en 1 ppb løsning kan alle isotopene, med unntak av Au197, bestemmes med en relativ nøyaktighet bedre enn 11.5%. Platina194 er bestemt med den laveste relative nøyaktigheten på 0.16%. Med unntak av Osmium og gull kan platina gruppe elementene bestemmes med nøyaktighet på samme nivå som de sjeldne jordartselementene</p>			
Emneord:	ICP-MS	Vannanalyser	
		Fagrapport	

INNHold

1. FORORD / INNLEDNING.....	5
2. EKSPERIMENTELT / RESULTATER	5
2.1 Flerpunkts-kalibrering.....	5
2.1.1 HNO ₃ som konserveringsmiddel.....	5
2.1.2 HCl som konserveringsmiddel.....	8
2.2 Topunkts-kalibrering, nøyaktighetstest, deteksjonsgrenser.	9
3. DISKUSJON	10
3.1 Er kalibreringskurvene lineære i konsentrasjonsområdet?.....	10
3.2 Deteksjonsgrenser	11
3.3 Nøyaktighet	12
4. KONKLUSJON	13
REFERANSER	13

TABELLER

Tabell 1 «Hardware» parametere satt under optimaliseringen, Tuningparametere.

VEDLEGG

VEDLEGG 1 Flerpunkts-kalibreringskurver, HNO₃.

VEDLEGG 2 Flerpunkts-kalibrering, HCl.

VEDLEGG 3 Flerpunkts-kalibrering målte telle intensiteter (cps).

Tabell 1 Intensiteter for hver konsentrasjon som inngår i kalibreringskurvene, sammen med korrelasjonskoeffisienten og *t*-testobservatoren, Standardene er konserverte med HNO₃.

Tabell 2 Intensiteter for hver konsentrasjon som inngår i kalibreringskurvene, sammen med korrelasjonskoeffisienten og *t*-testobservatoren. Standardene er konserverte med HCl. STD003 er tatt ut av kurven da den foreligger som en «uteligger» og inngår ikke i beregningene.

VEDLEGG 4 Topunkts-kalibrering, deteksjonsgrenser, nøyaktighetstest

Tabell 1 Topunkts-kalibrering. Målte intensiteter i blank (null-løsning) og 10 ppb standard løsninger konserverte med h.h.v HNO₃ og HCl.

Tabell 2 Målte intensiteter av platina gruppe elementene (PGE),Re og Au i 9 prøver med Milli-Q vann, konserverte med supra pure HNO₃. Gjennomsnittet, ett og tre standardavvik og nedre deteksjonsgrense for de 9 prøvene er også gitt.

Tabell 3 Målte intensiteter av platina gruppe elementene (PGE) og Au i 9 prøver med Milli-Q vann, konserverte 4.9 % HCl p.a. Gjennomsnittet, ett og tre standardavvik og nedre deteksjonsgrense for de 9 prøvene er også gitt.

Tabell 4 Målte konsentrasjoner av en 10 ppb «sertifikatstandard» konserverte med HNO₃ og en 1 ppb «sertifikatstandard» konserverte med HCl.

1. FORORD / INNLEDNING

Ruthenium, osmium, rhodium, iridium, palladium og platina er de tyngste elementene i gruppe VIIIA(8), VIII(9) og VIIIA(10) og blir ofte kalt platina metaller. De er alle sjeldne elementer i jordskorpen hvor platina er vanligst med en abundance på ca 10^{-6} % mens de andre ligger på 10^{-7} %, F. A. Cotton et al. (1987). I tillegg vil gull og rhenium være med i denne undersøkelsen. Forholdet Re/Os er interessant i geologiske studier og har blitt brukt for aldersdatering av malmer, K.E. Jarvis et al. 1995.

2. EKSPERIMENTELT / RESULTATER

I kapittel 2.1 er fremstilling av en standardrekke fra 1 ppt til 10 ppb for flerpunkts-kalibrering beskrevet. Topunkts-kalibrering med nøyaktighetstest og fastsetting av deteksjonsgrenser er utført i kapittel 2.2.

2.1 Flerpunkts-kalibrering

Flerpunkts-kalibreringen for platina gruppe elementene er gjort både med HNO_3 og HCl som konserveringsmiddel i h.h.v kapittel 2.1.1 og 2.1.2. Dette ble gjort fordi det er velkjent at flere av PGE blir oksidet eller på annen måte reagerer med HNO_3 .

2.1.1 HNO_3 som konserveringsmiddel

En standardrekke fra 1 ppt til 10 ppb ble laget for fremstilling av kalibreringskurver for elementene Au, Ir, Os, Pd, Pt, Re, Rh or Ru.

Sertifiserte Spectrascan enkeltelement standarder fra Teknolab A/S, Norge, ble benyttet ved fremstilling av kalibreringsstandardene. En stamløsning på 1 ppm ble laget utfra følgende Spectrascan løsninger i 1000 ml målekolbe, tilsatt Milli-Q vann og 15 ml HNO_3 til merket:

1 ml 1000 μg Ru/ml (SS-8051-1, 4.9 % HCl)

1 ml 1000 μg Pd/ml (SS-8045-1, 4.9 % HCl + 0.1 % HNO_3)

1 ml 1000 µg Os/ml (SS-8043-1, 4.9 % HCl)
1 ml 1000 µg Ir/ml (SS-8036-1, 4.9 % HCl)
1 ml 1000 µg Pt/ml (SS-8047-1, 4.9 % HCl)
1 ml 1000 µg Rh/ml (SS-8050-1, 4.9 % HCl)
1 ml 1000 µg Au/ml (SS-8018-2, 4.9 % HCl)

Følgende kalibreringsstandarder ble laget ved fortynning av stamløsningen på 1 ppm:

10 ppb 1000 ml målekolbe fylles til merket med Milli-Q vann, 10 ml 1 ppm stamløsning 1 og 15 ml HNO₃

10 ppb 100 ml målekolbe fylles til merket med Milli-Q vann, 1 ml 1 ppm stamløsning 2 og 1.5 ml HNO₃.

5 ppb 1000 ml målekolbe fylles til merket med Milli-Q vann, 5 ml 1 ppm stamløsning 1 og 15 ml HNO₃.

1 ppb 1000 ml målekolbe fylles til merket med Milli-Q vann, 1 ml 1 ppm stamløsning 1 og 15 ml HNO₃.

500 ppt 100 ml målekolbe fylles til merket med Milli-Q vann, 5 ml 10 ppb standardløsning 1 og 1.5 ml HNO₃.

100 ppt 100 ml målekolbe fylles til merket med Milli-Q vann, 1 ml 10 ppb standardløsning 1 og 1.5 ml HNO₃.

50 ppt 100 ml målekolbe fylles til merket med Milli-Q vann, 1 ml 5 ppb standardløsning 1 og 1.5 ml HNO₃.

10 ppt 100 ml målekolbe fylles til merket med Milli-Q vann, 1 ml 1 ppb standardløsning 1 og 1.5 ml HNO₃.

1 ppt 100 ml målekolbe fylles til merket med Milli-Q vann, 1 ml 100 ppt standardløsning 1 og 1.5 ml HNO₃.

0 ppt 500 ml målekolbe fylles til merket med Milli-Q vann og 7.5 ml suprapure HNO₃.

En stamløsning på 1 ppm ble også laget for fremstilling av kalibreringskurven til rhenium, men med matrix av følgende sertifiserte enkelt element Spectrascan standarder fra Teknolab A/S, Norge:

1 ml 1000 µg Re/ml (SS-8049-1,-4.9 % HNO₃)
1 ml 1000 µg B/ml (SS-8015-1,-2.5 % HNO₃)
1 ml 1000 µg Si/ml (SS-8056-1,-2.5 % HNO₃+1% HF)
1 ml 1000 µg Ti/ml (SS-8064-1,- 4.9% HCl + 0.2%HF)
1 ml 1000 µg Ge/ml (SS-8030-1,-4.9 % HF)
1 ml 1000 µg Zr/ml (SS-8072-1,- 4.9% HCl + 0.2%HF)
1 ml 1000 µg Nb/ml (SS-8073-1,-4.9 % HF)

- 1 ml 1000 µg Mo/ml (SS-8041-1,-2.5 % HCl + 0.15 % HNO₃)
- 1 ml 1000 µg Sb/ml (SS-8053-1,- 2.5 % HCl + 0.5 % Tartaric acid)
- 1 ml 1000 µg Te/ml (SS-8062-1,- 4.9% HCl)
- 1 ml 1000 µg I/ml (SS-8034-1,-H₂O)
- 1 ml 1000 µg Hf/ml (SS-8031-1,- 4.9% HF)
- 1 ml 1000 µg Ta/ml (SS-8060-1,- 4.9% HF)
- 1 ml 1000 µg W/ml (SS-8069-1,- 4.9% HF)
- 1 ml 1000 µg Re/ml (SS-8049-1,-4.9 % HNO₃)

Løsninger på 10 ppb, 5ppb, 1ppb, 500ppt, 100ppt, 50ppt, 10ppt og 1ppt ble også laget utfra stamløsningen for rhenium på tilsvarende måte som for de andre platina gruppe elementene.

ICP-MS instrumentet (Finnigan Element HR-ICP-MS) ble tunet og kalibrert i henhold til prosedyre gitt av Finnigan MAT. De viktigste «hardware» parameterene satt under tuningen, eller optimaliseringen, av instrumentet er gitt i tabell 1. En standard Meinhart nebulizer med tilhørende spraykammer ble benyttet. Det var ikke koblet kjøling på spraykammert. Ved optimalisering på In49 ble det i lav oppløselig modus (LR) oppnådd et signal på 8 - 900 000 cps.

Målerørene i prøveveksleren (CETAC ASX-500) ble skyllet minst en gang med løsningen.

Prøvene ble kjørt som 3 scan hver med 5 passes. «Samples per peak» var satt til 10 med en «sample time» på 0.01 sekund.

Kalibreringskurver for isotopene Ru99, Ru101, Pd105, Pd106, Pd108, Os188, Os189, Ir191, Ir193, Pt194, Pt195, Rh103, Au197, Re185 og Re187 er gitt i vedlegg 1. Kurvene er plottet med lineær regresjon, minste kvadraters metode. Målt intensitet for hver konsentrasjon som inngår i kurven er gitt i tabell 1, vedlegg 3.

Tabell 1 «Hardware» parametere satt under optimaliseringen, Tuningparametere.

RESOLUTION			
Parameter	Low	Medium	High
Cool gas	13.40 l/min	13.40 l/min	13.40 l/min
Aux gas	1.34 l/min	1.34 l/min	1.34 l/min
Sample gas	0.73 l/min	0.73 l/min	0.73 l/min
Plasma Power	1350 Watt	1350 Watt	1350 Watt
Focus	-846.8 V	-846.8 V	-846.8 V
X-Deflection	-16.62 V	-16.62 V	-16.62 V
Y-Deflection	7.85V	7.85V	7.85V
Shape	174.72 V	174.72 V	174.72 V
Rotation quadropole 1		-6.83 V	-6.83 V
Rotation quadropole 2		-8.52 V	-8.52 V
Focus quadropole 1		-2.18 V	-2.18 V
Focus quadropole 2		-3.50 V	-3.50 V

2.1.2 HCl som konserveringsmiddel

En standardrekke fra 1 ppt til 10 ppb ble laget for fremstilling av kalibreringskurver for elementene Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh or Ru. Sertifiserte Spectrascan enkeltelement standardløsninger fra Teknolab A/S, Norge, ble benyttet ved fremstilling av kalibreringsstandardene. En stamløsning på 1 ppm ble laget i 1000 ml målekolbe ved å tilsette 1 ml av hver enkelt element standard, Milli-Q vann og 140 ml HCl p.a til merket. Denne stamløsningen ble fortynnet videre på samme måte som under kapittel 2.1.1, men isteden for HNO₃ ble HCl benyttet som konserveringsmiddel.

Standardene ble analysert under samme betingelser som i kapittel 2.1.1

Kalibreringskurver for isotopene Ru99(LR), Ru100(LR), Ru101(LR), Rh103(LR), Pd105(LR), Pd106(LR), Pd108(LR), Os188(LR), Os189(LR), Ir191(LR), Ir193(LR), Pt194(LR), Pt195(LR), Au197(LR), Rh103(MR) og Au197(MR) er gitt i vedlegg 2. LR står her for low resolution og MR for medium resolution. Kurvene er plottet med lineær regresjon. Standarden på 10 ppt er tatt ut av alle kalibreringskurvene og beregninger da den foreligger som en «uteligger». Målt intensitet for hver konsentrasjon som er plottet i vedlegg 2 er gitt i tabell 2, vedlegg 3.

2.2 Topunkts-kalibrering, nøyaktighetstest, deteksjonsgrenser.

Ved rutineanalyser er det vanlig å gjøre en topunkts-kalibrering, man kalibrerer da for en lav konsentrasjon, vanligvis «null-løsning» og en høy konsentrasjon. Her har vi valgt en løsning på 10 ppb. Kalibreringsstandarden ble laget utfra sertifiserte enkeltelement Spectrascan standarder fra Teknolab A/S, Norge, på tilsvarende måte som i kapittel 2.1, men rhenium ble tilsatt i samme løsning som de øvrige elementene i undersøkelsen.

For å kontrollere kalibreringskurven gjør man en nøyaktighets kontroll med en uavhengig standard. Løsningen for nøyaktighetstest, «sertifikatstandard», ble laget ut fra en sertifisert Spectrascan multielementsstandard SS-8313-1, Teknolab A/S Norge, som inneholdt 100 µg/ml av hver av elementene Au, Ir, Os, Pd, Pt, Re, Rh og Ru i 4.9 % HCl matrix.

En 10 ppb løsning og en 1 ppb løsning for nøyaktighetstest ble laget på følgende måte:

10 ppb : 100 ml målekolbe fylles til merket med Milli-Q vann, 1 ml SS-8313-1 (sertifisert multielement Spectrascan standardløsning fra Teknolab A/S) og 1.5 ml suprapure HNO₃. Videre tas 5 ml av denne løsningen sammen med Milli-Q vann og 7.5 ml suprapure HNO₃ i 500 ml målekolbe.

1 ppb : Først lages en 100 ppb løsning ved å fylle en 1000 ml målekolbe til merket med Milli-Q vann, 1 ml SS-8313-1 (sertifisert multielement Spectrascan standardløsning fra Teknolab A/S) og 140 ml HCl p.a. Videre fylles en 100 ml målekolbe med 1 ml 100 ppb løsning, 14 ml HCl p.a og Milli - Q vann til merket.

Målte konsentrasjoner av de undersøkte isotopene i «nøyaktighetsstandard» med relativ nøyaktighet i forhold til «sertifikatverdien» er gitt i tabell 4, vedlegg 4.

Etter topunkts-kalibreringen med h.h.v HNO₃ og HCl som konserveringsmiddel ble 10 prøver med Milli-Q vann med samme konserveringsmiddel analysert for bestemmelse av deteksjonsgrensene til isotopene. Målt intensitet, cps, for hver isotop er gitt i tabell 2 og 3, vedlegg 4. Prøve 6, SMP6, er tatt ut da den viste tydelig memory effect fra nøyaktighetsstandard som var analysert mellom prøve SMP5 og SMP6.

Standardene for topunkts-kalibrering, prøvene for bestemmelse av metodens nøyaktighet og for fastsettelse av deteksjonsgrensene ble analysert under samme betingelser som kalibreringsstandardene i kapittel 2.1.

3. DISKUSJON

I kapittel 3.1 er det diskutert om kalibreringskurvene til PGE isotopene, Re og Au har en signifikant lineær korrelasjon. Deteksjonsgrenser og metodens nøyaktighet er diskutert i h.h.v kapittel 3.2 og 3.3.

3.1 Er kalibreringskurvene lineære i konsentrasjonsområdet?

For å finne hvor godt de eksperimentelle punktene passer til en rett linje kan vi beregne korrelasjonskoeffisienten R , til linjen, J.C Miller og J.N. Miller (1988) som:

$$R = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}}$$

hvor x er konsentrasjon og y er det korresponderende intensitet.

I tabell 1 og 2, vedlegg 3, er korrelasjonskoeffisienten og testobservatoren t_0 beregnet for alle isotopene. Nullhypotesen for student t - testen er definert som at det ikke er noen korrelasjon mellom konsentrasjon og talletall. Det vil si at dersom t_0 er større enn $t_{\alpha/2, \gamma}$ forkastes null hypotesen. Det vil si at det finnes en signifikant korrelasjon. Testobservatoren t_0 vil her være lik:

$$t_0 = \frac{|R|\sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(1-R^2)}}$$

med $n-2$ frihetsgrader. Student t -fordelingen er gitt i t.d Box et al. (1978). I regresjonen for kalibreringskurvene i vedlegg 1 inngår 9 punkter, student t -testen har da 7 frihetsgrader. Fra tabell 1, vedlegg 3, kan man se at for alle isotopene er $t_{0,025,7} = 2.36 < t_0$. Det er altså en signifikant lineær korrelasjon mellom konsentrasjon og intensitet (cps) for alle isotopene i undersøkelsen. Dette kan man også se visuelt fra plottene i vedlegg 1.

Isotopene Os188 og Os189 har kurver med relativt dårlig korrelasjonskoeffisient, $R=0.998$ og punktene har sammenlignet med de øvrige store standardavvik.

I vedlegg 2 er flerpunkts-kalibreringskurver gjort for de samme isotopene som i vedlegg 1, men her er standardene konserverert med 4.9 % HCl p.a. Korrelasjonskoeffisienten til osmium er her forbedret til h.h.v 0.99943 og 0.99936.

3. DISKUSJON

I kapittel 3.1 er det diskutert om kalibreringskurvene til PGE isotopene, Re og Au har en signifikant lineær korrelasjon. Deteksjonsgrenser og metodens nøyaktighet er diskutert i h.h.v kapittel 3.2 og 3.3.

3.1 Er kalibreringskurvene lineære i konsentrasjonsområdet?

For å finne hvor godt de eksperimentelle punktene passer til en rett linje kan vi beregne korrelasjonskoeffisienten R , til linjen, J.C Miller og J.N. Miller (1988) som:

$$R = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}}$$

hvor x er konsentrasjon og y er det korresponderende intensitet.

I tabell 1 og 2, vedlegg 3, er korrelasjonskoeffisienten og testobservatoren t_0 beregnet for alle isotopene. Nullhypotesen for student t - testen er definert som at det ikke er noen korrelasjon mellom konsentrasjon og talletall. Det vil si at dersom t_0 er større enn $t_{\alpha/2, \gamma}$ forkastes null hypotesen. Det vil si at det finnes en signifikant korrelasjon. Testobservatoren t_0 vil her være lik:

$$t_0 = \frac{|R|\sqrt{(n-2)}}{\sqrt{(1-R^2)}}$$

med $n-2$ frihetsgrader. Student t -fordelingen er gitt i t.d Box et al. (1978). I regresjonen for kalibreringskurvene i vedlegg 1 inngår 9 punkter, student t -testen har da 7 frihetsgrader. Fra tabell 1, vedlegg 3, kan man se at for alle isotopene er $t_{0,025, 7} = 2.36 < t_0$. Det er altså en signifikant lineær korrelasjon mellom konsentrasjon og intensitet (cps) for alle isotopene i undersøkelsen. Dette kan man også se visuelt fra plottene i vedlegg 1.

Isotopene Os188 og Os189 har kurver med relativt dårlig korrelasjonskoeffisient, $R=0.998$ og punktene har sammenlignet med de øvrige store standardavvik.

I vedlegg 2 er flerepunkts-kalibreringskurver gjort for de samme isotopene som i vedlegg 1, men her er standardene konserverert med 4.9 % HCl p.a. Korrelasjonskoeffisienten til osmium er her forbedret til h.h.v 0.99943 og 0.99936.

Et karakteristisk særtrekk med ruthenium og osmium er at de blir oksidert av vanndige oksidasjons reagenser som gir flyktige tetraoksider, RuO_4 og OsO_4 . Rutheniumtetraoksid (mp. 25 °C) er orange - gult og blir dannet ved oksidasjon av Ru med MnO_4^- , Cl_2 eller varm HClO_4 . Osmiumtetraoksid (mp 40 °C) er fargeløst og blir lett dannet, HNO_3 er en kraftig nok oksidant. Utfellingen av OsO_4 er fargeløs så det er ikke mulig å se den, siden 10 ppb punktet til kalibreringskurven ligger utenfor kurven er det sannsynlig at det har blitt utfelling.

I tabell 2, vedlegg 4, er resultatene fra målinger av PGE i 9 prøver med Milli-Q vann surgjort med salpeter syre gitt. Man kan i disse tydelig se drift i telleintensitet på osmium. Prøvene SMP1 og SMP5 er kjørt etter en 10 ppb løsning, i de påfølgende prøvene synker tallet for Os188 og Os189. Denne «memory effecten» kan være et resultat av utfelt OsO_4 i slangene, nebulizer og spraykammer.

Analyse resultatene av platina gruppe elementene og Au i ni prøver med Milli Q vann surgjort med HCl er gitt i tabell 3, vedlegg 4. I disse er driften eller «memory effecten», på osmium isotopene som man ser i prøvene konservert med HNO_3 borte.

Det vil i videre studier bli undersøkt om det er mulig å finne en øvre konsentrasjon for osmium hvor osmium ikke blir oksidert av HNO_3 til tungtløselig osmiumtetraoksid og utfelt. Det vil da være mulig å konservere prøver som har konsentrasjoner av osmium lavere enn dette nivået med salpetersyre. Inntil dette er undersøkt må prøver for analyse av osmium konserveres med saltsyre. De øvrige platina gruppe elementene og Au kan også med fordel konserveres med saltsyre. Rhenium kan konserveres både i HNO_3 og HCl.

3.2 Deteksjonsgrenser

En vanlig definisjon i litteraturen for deteksjonsgrensen er at deteksjonsgrensen er den analytt konsentrasjonen som gir et instrumentsignal (y) signifikant høyere enn fra blank eller bakgrunnssignalet, J.C Miller og J.N. Miller (1988). Kriteriet settes ofte som:

$$y - y_{\text{Blank}} = 3\sigma_{\text{Blank}}$$

Nedre deteksjonsgrense «Limit of detection», LD, gitt i konsentrasjonsenhet t.d. ppt settes da lik:

$$LD = \frac{3\sigma}{b}$$

Hvor b er stigningstallet til kalibreringskurven (cps/ppt).

Siste kolonnene i tabell 2 og 3, vedlegg 4 gir deteksjonsgrensen til isotopene i ppt (10^{-9} g/kg). Isotopene Ru101, Rh103, Pd105, Pd106, Pd108, Ir191, Ir193, Pt194 og Pt195 har deteksjonsgrenser bedre enn 10 ppt i saltsur løsning. De øvrige isotopene har deteksjonsgrenser bedre enn 30 ppt.

3.3 Nøyaktighet

To metoder er benyttet for å bestemme konsentrasjonen av platina gruppe elementene, Au og Re i vandige løsninger. Metodene baserer seg på å finne sammenhengen mellom konsentrasjon og telletall i standarder konservert med HNO₃ eller HCl. Nøyaktigheten med de to metodene er bestemt ved å analysere «sertifikat løsninger». En 10 ppb «sertifikat løsning» konservert med supra pure HNO₃ og en 1 ppb «sertifikat løsning» ble analysert for å kontrollere nøyaktigheten til analysemetoden hvor standardene var konservert med h.h.v HNO₃ og HCl, kap.2.2.. En vanlig måte å presentere nøyaktigheten på er å presentere oppnådd resultat for en primær eller sekundærstandard sammen med sertifikatverdiene. Resultatet kan da presenteres som en absolutt feil (oppnådd resultat - sertifikat verdi) eller som en relativ feil i %:

$$\frac{\text{Oppnådd resultat - sertifikat verdi}}{\text{sertifikat verd}} \cdot 100 = \% \text{ nøyaktighet}$$

I de fleste tilfeller vil den relative feilen være mest informativ, G. Kateman og F.W Pijpers (1981). Resultatene fra analysen er gitt i tabell 4, vedlegg 4. Alle isotopene bortsett fra Os188, Os189 og Au197 ble bestemt med en relativ nøyaktighet bedre enn 2.5 % i «sertifikat løsningen» konservert med salpeter syre. Osmium ble bestemt med en relativ nøyaktighet på over 40% i HNO₃ konservert prøve. Dette bekrefter antakelsen om at HNO₃ virker oksiderende og man får dannelse av tungtløselig OsO₄, kap. 3.1. I en HCl konservert «sertifikatløsning» på 1 ppb ble Os188 og Os189 bestemt med en relativ nøyaktighet på h.h.v 11.5% og 3.7%. Med unntak av Osmium og gull kan platina gruppe elementene bestemmes med nøyaktighet på samme nivå som de sjeldne jordartselementene, REE, NGU Rapport 97.094.

4. KONKLUSJON

Salpetersyre egner seg i utgangspunktet ikke som konserveringsmiddel for PGE. Prøver som skal analyseres for osmium må konserveres med saltsyre inntil man har undersøkt om det er mulig å finne en øvre konsentrasjon for osmium hvor HNO_3 ikke oksiderer osmium til tungtløselig OsO_4 . Det vil da være mulig å konservere prøver som har konsentrasjoner av osmium under dette nivået med salpetersyre.

Alle elementene Au, Ir, Os, Pd, Pt, Re, Rh og Ru kan konserveres med HCl, det anbefales derfor at prøver som skal analyseres for platina gruppe elementene, Au og Re blir konservert med HCl.

Isotopene Ru99, Ru100, Ru101, Rh103, Pd105, Pd106, Pd108, Os188, Os189, Ir191, Ir193, Pt194, Pt195 og Au197 har alle deteksjonsgrenser bedre enn 30 ppt i saltsur løsning. Platina195 har den laveste deteksjonsgrensen på ca. 1 ppt, mens gull197 har den dårligste deteksjonsgrensen på ca. 28 ppt i lav oppløselig modus (LR).

I en 1 ppb løsning kan alle isotopene, med unntak av Au197, bestemmes med en relativ nøyaktighet bedre enn 11.5%. Platina194 er bestemt med den laveste relative nøyaktighet på 0.16%. Med unntak av Osmium og gull kan platina gruppe elementene bestemmes med nøyaktighet på samme nivå som de sjeldne jordartselementene.

REFERANSER

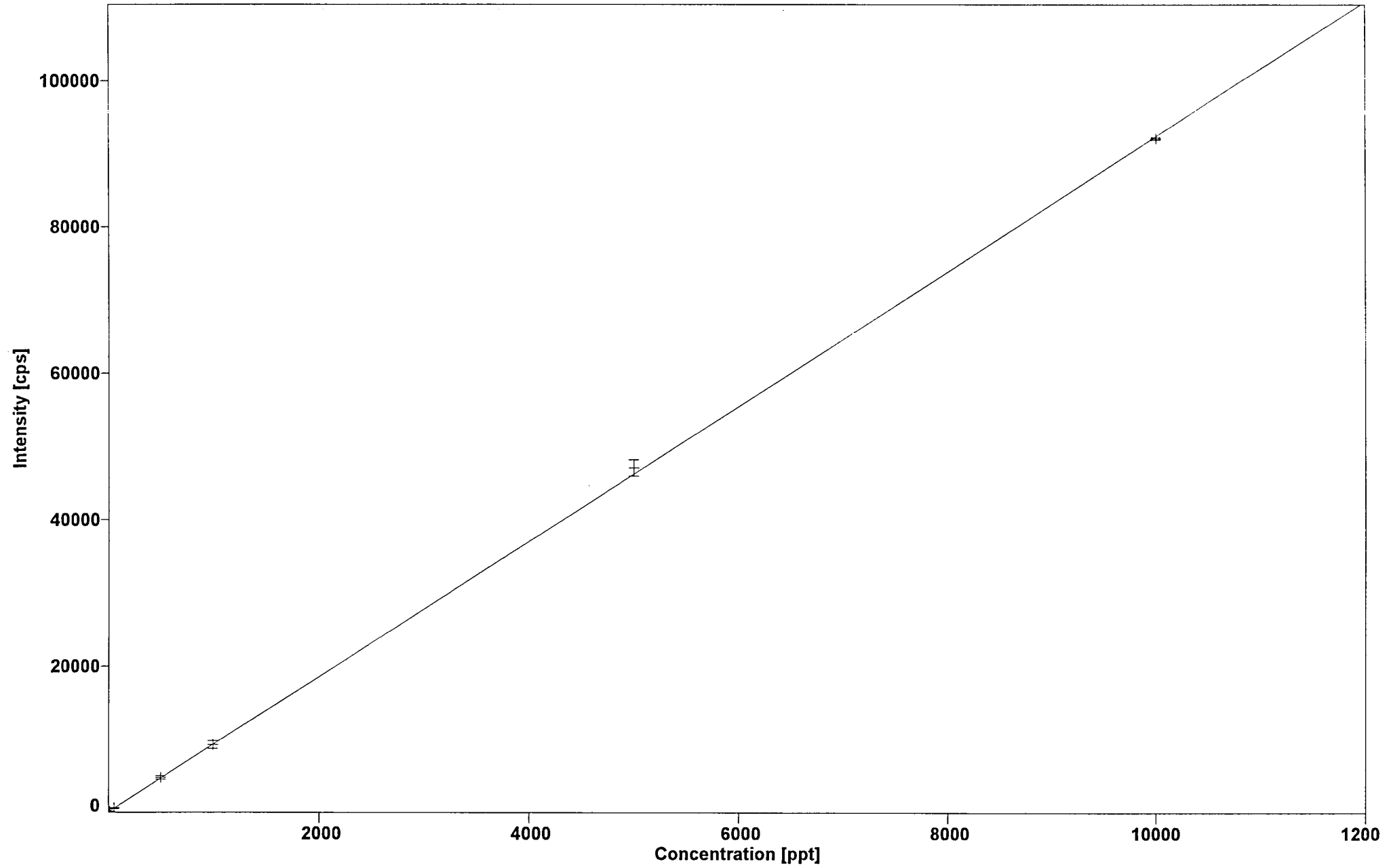
- George E.P. Box, William G. Hunter and J. Stuart Hunter «Statistics for Experimenters», John Wiley & Sons, (1978)
- F. Albert Cotton, Geoffery Wilkinson og Paul L. Gaus, «Basic Inorganic Chemistry» John Wiley & Sons, 2.ed, (1987)
- B.Flem, «Kvalitetssikring / Metodeutvikling : Sjeldne jordartselementer (REE), ICP-MS analyser», NGU Rapport 97.094
- K.E. Jarvis, A.L. Gray and R.S. Houk, «Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry», Chapman and Hall, (1995)
- G. Kateman and F.W. Pijpers, «Quality Control in Analytical Chemistry», Chemical Analysis, vol 60, Wiley & Sons, New York, (1981)
- J.C. Miller and J.N. Miller, «Statistics for Analytical Chemistry», Ellis Horwood Limited, John Wiley & Sons, 2.ed, (1988)

VEDLEGG 1 **Flerpunkts-kalibreringskurver, HNO₃.**

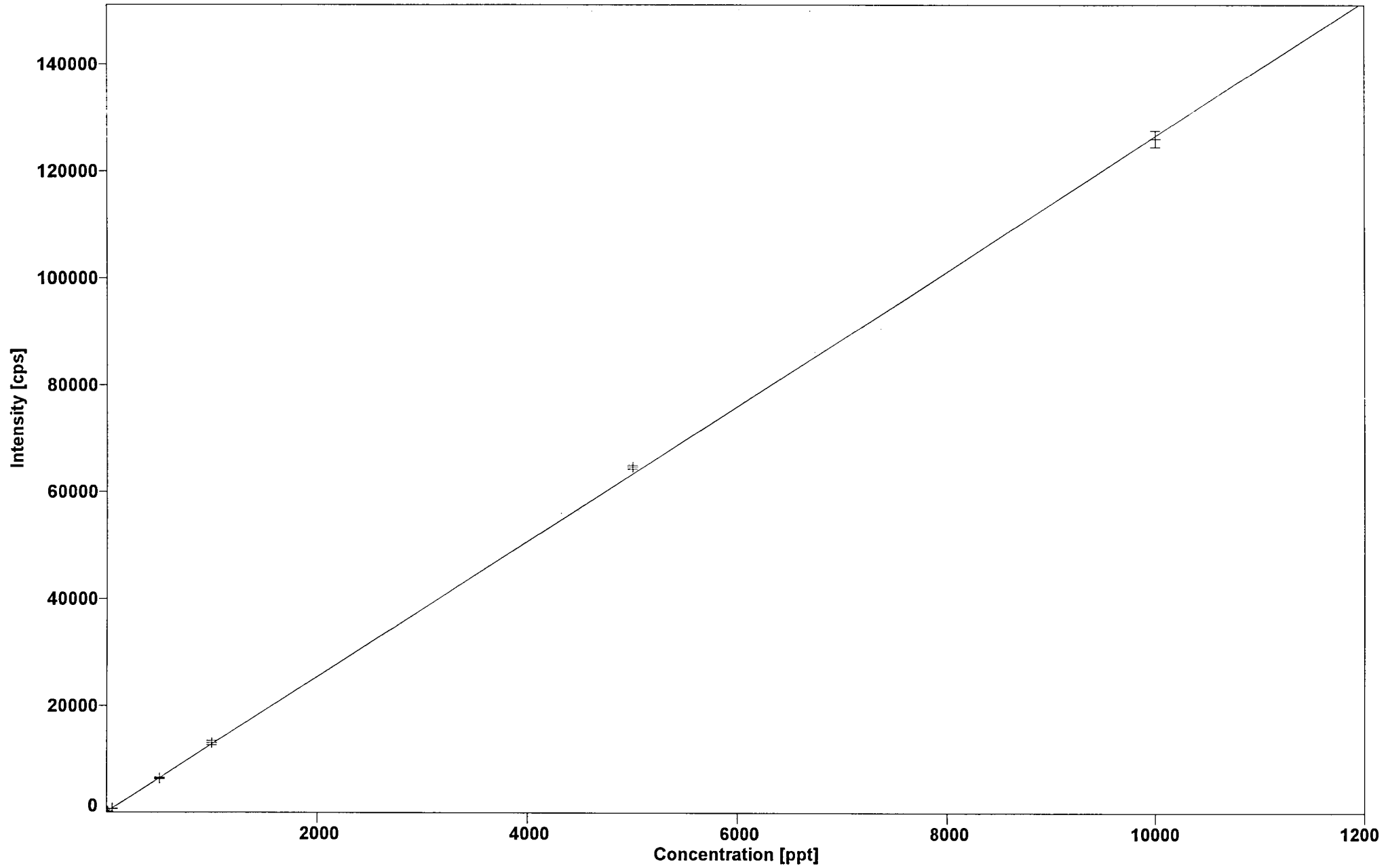
Plott 1-15 viser flerpunks-kalibreringskurver for isotopene Ru99(LR), Ru101(LR), Pd105(LR), Pd106(LR), Pd108(LR), Re185(LR), Re187(LR), Os188(LR), Os189(LR), Ir191(LR), Ir193(LR), Pt194(LR), Pt195(LR), Rh103(MR), Au197(HR). LR står her for low resolution, MR for medium resolution og HR for high resolution.

Alle standardløsningene er konserverte med supra pure HNO₃

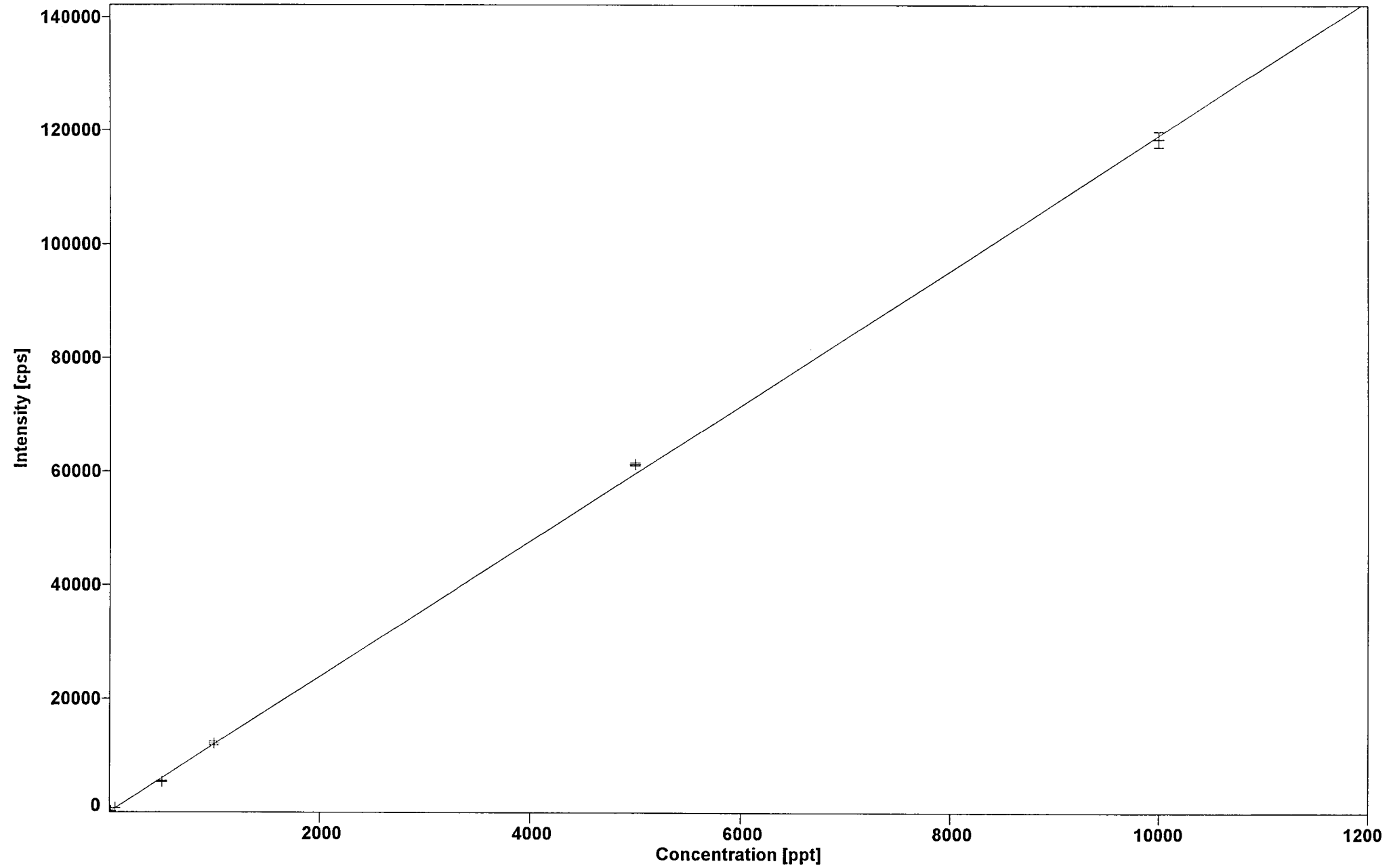
Ru99(LR) $y = 9.23 * x + 106.42$ Corr. Coeff. : 0.99995 Repr. Type : Linear



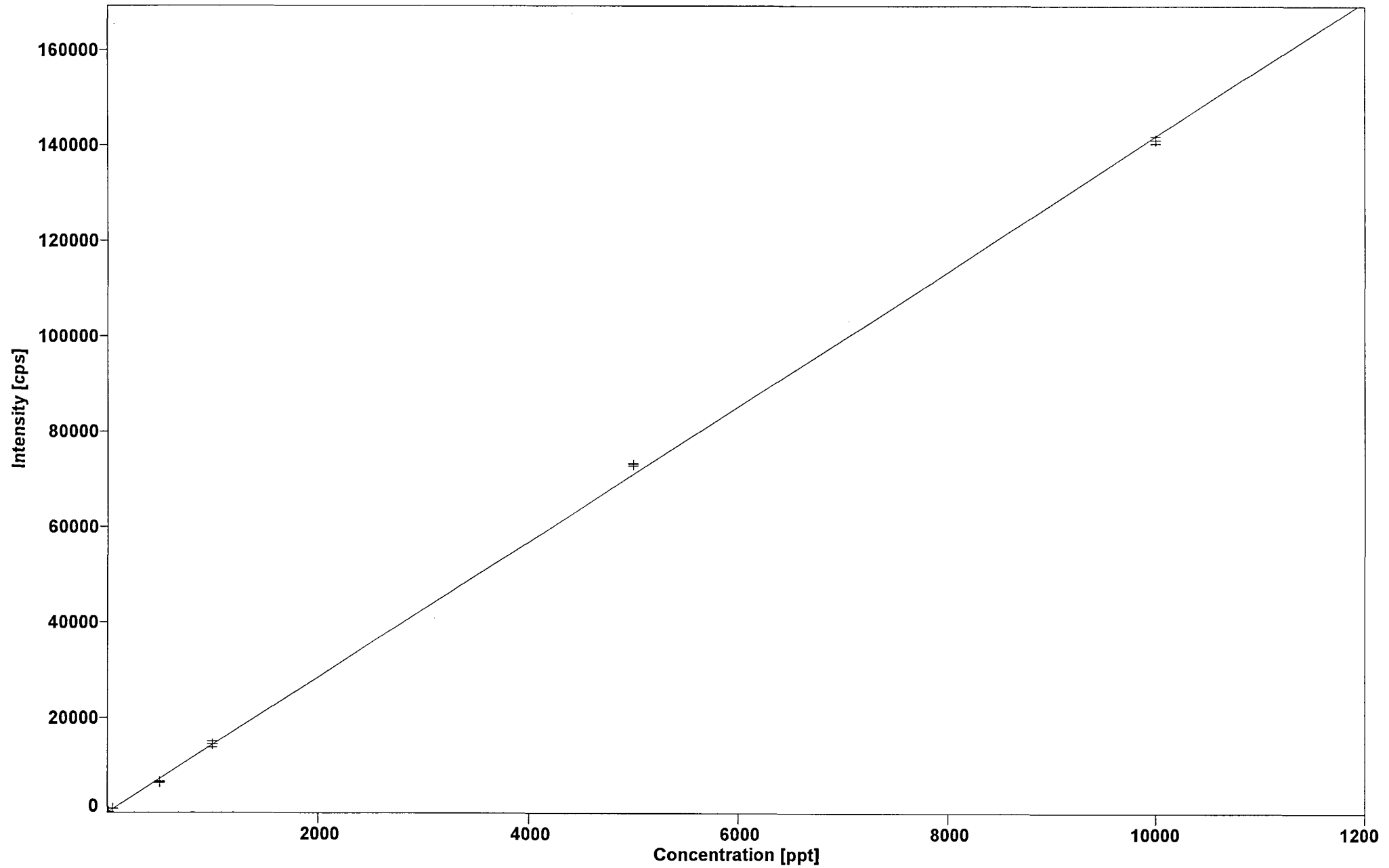
Ru101(LR) $y = 12.64 * x + 178.64$ Corr. Coeff. : 0.99993 Regr. Type : Linear



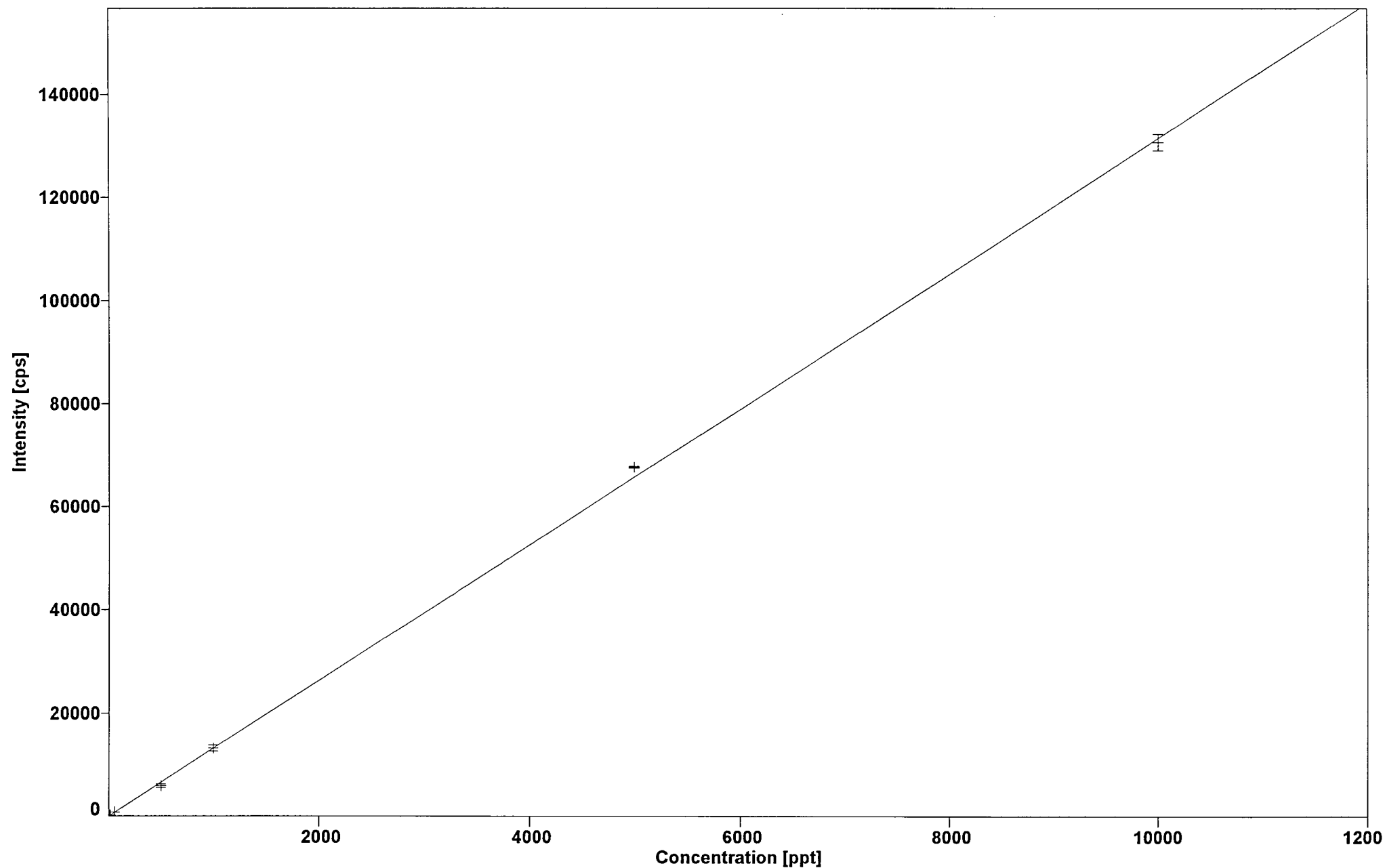
Pd105(LR) $y = 11.90 * x + 127.08$ Corr. Coeff. : 0.99987 Regr. Type : Linear



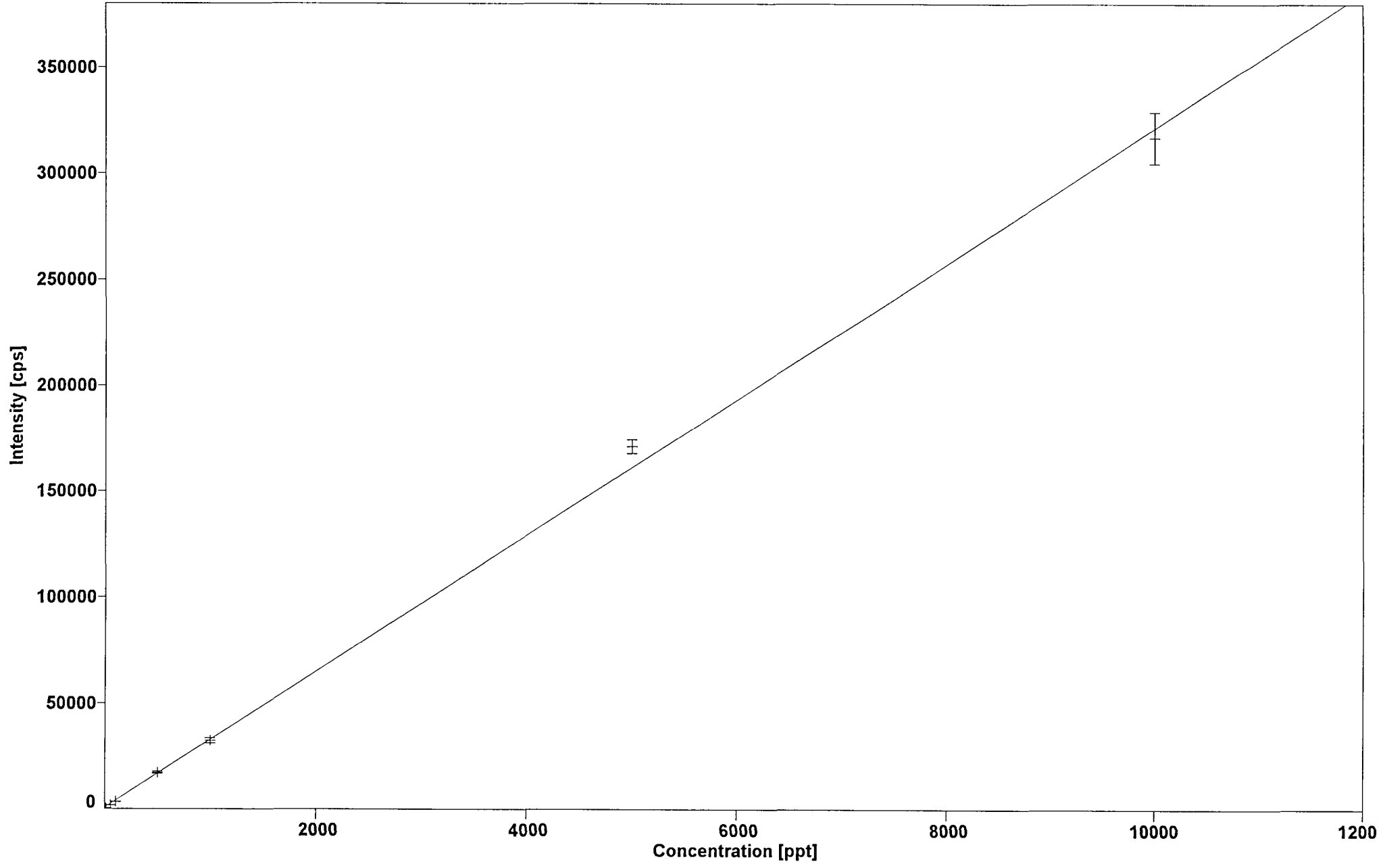
Pd106(LR) $y = 14.19 * x + 99.56$ Corr. Coeff. : 0.99986 Regr. Type : Linear



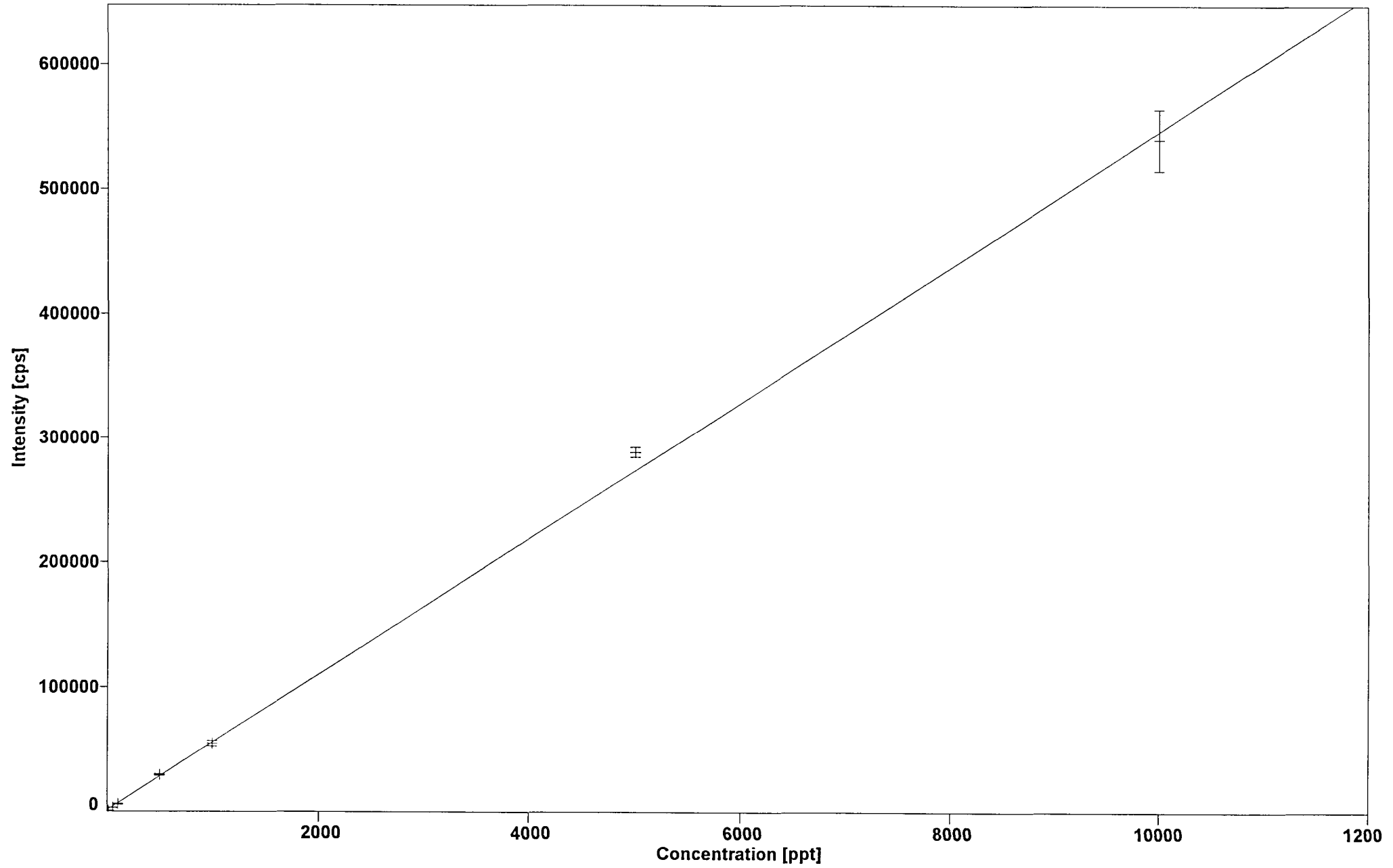
Pd108(LR) $y = 13.14 * x + 55.45$ Corr. Coeff. : 0.99985 Regr. Type : Linear



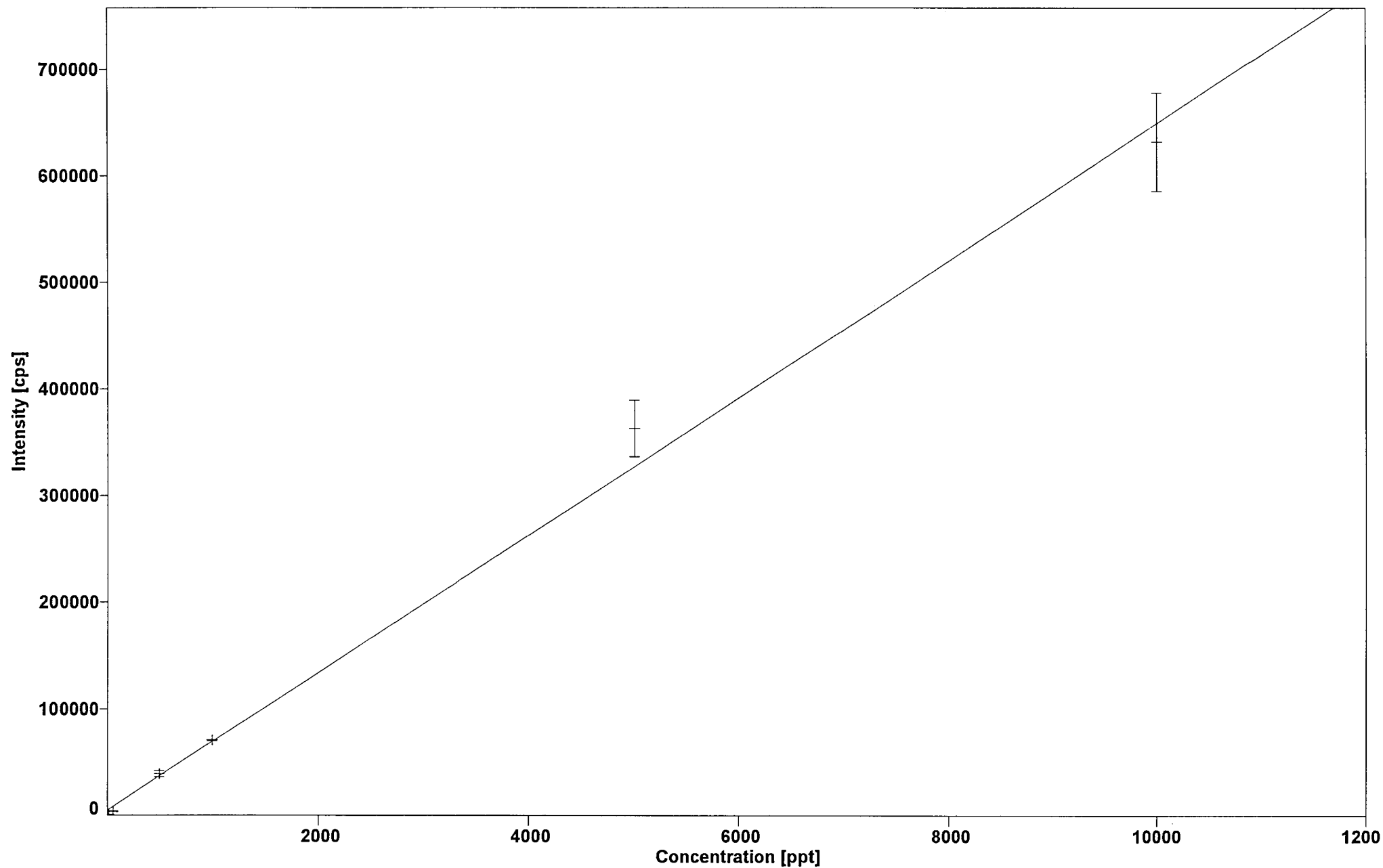
Re185(LR) $y = 32.07 * x + 900.39$ Corr. Coeff. : 0.99938 Regr. Type : Linear



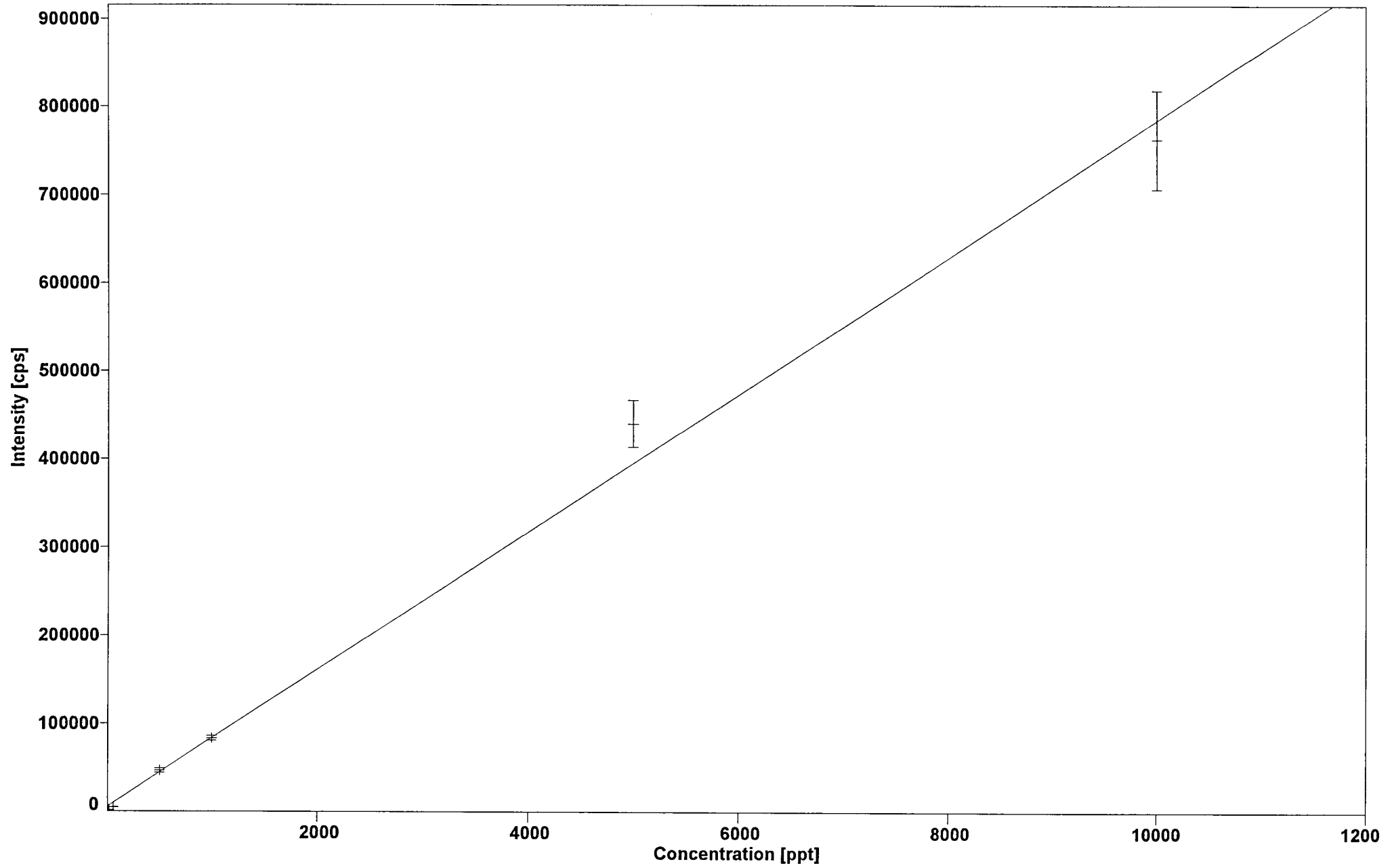
Re187(LR) $y = 54.54 * x + 1356.54$ Corr. Coeff. : 0.99953 Regr. Type : Linear



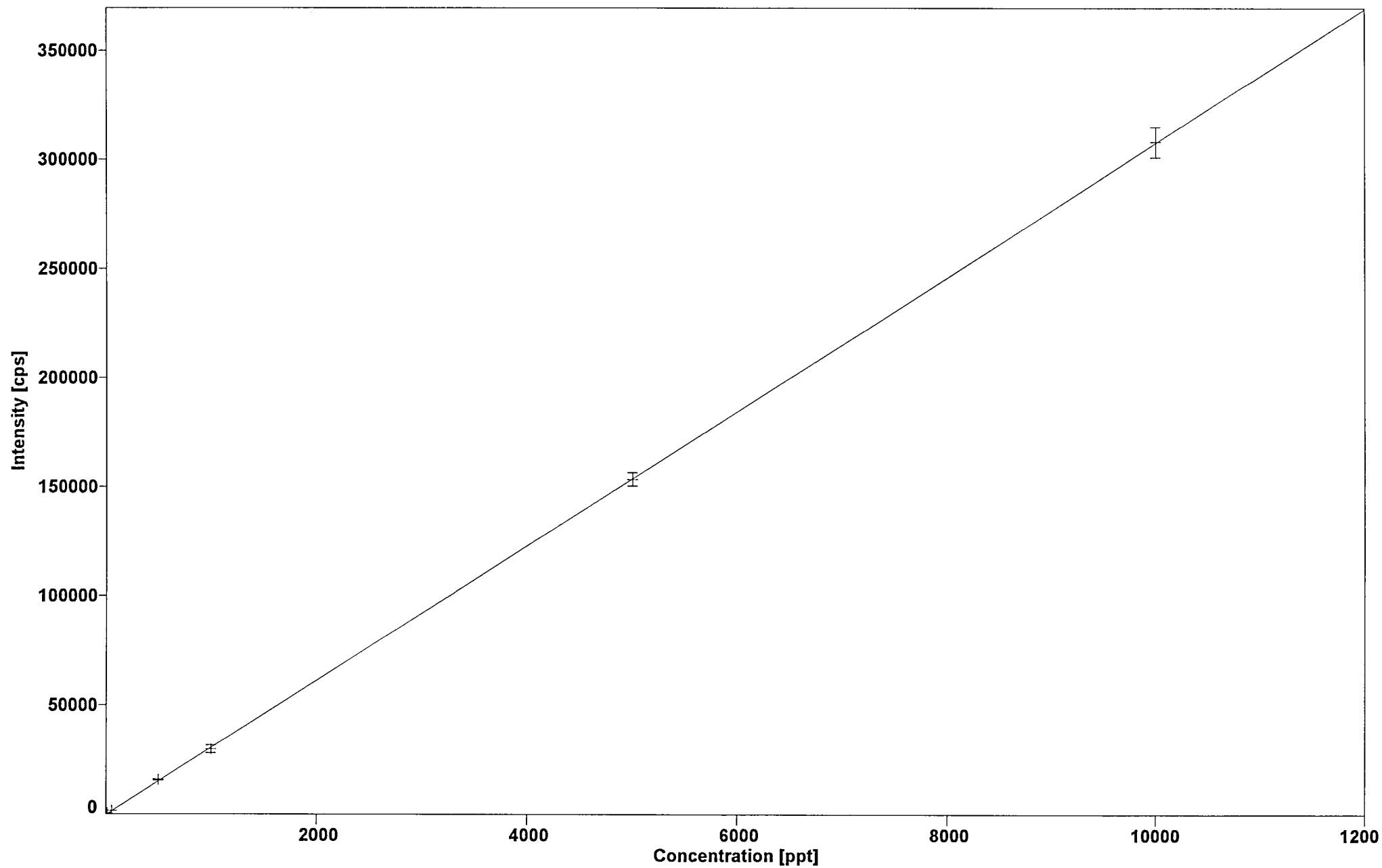
Os188(LR) $y = 64.42 * x + 5096.69$ Corr. Coeff. : 0.99780 Regr. Type : Linear



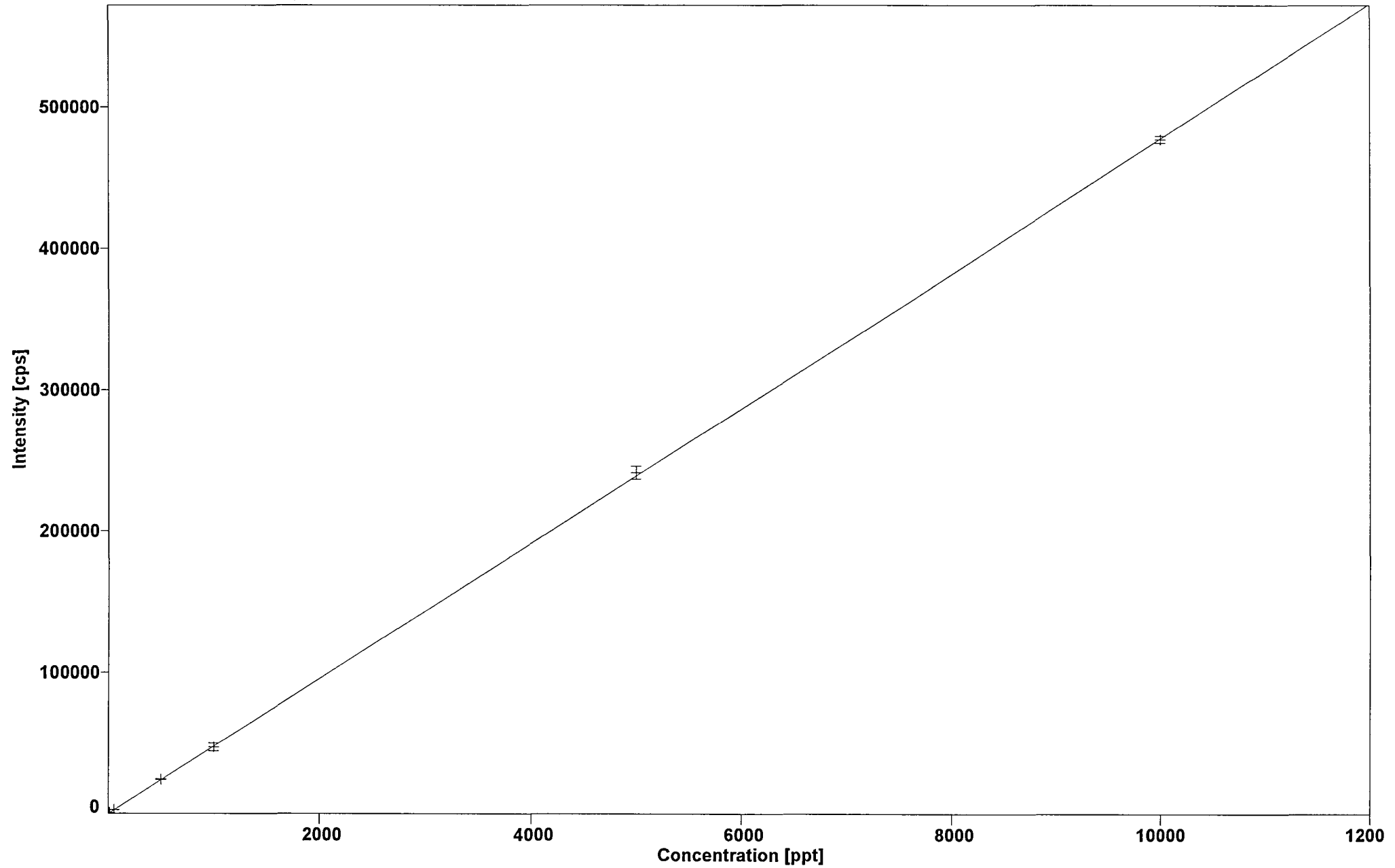
Os189(LR) $y = 77.91 * x + 5907.68$ Corr. Coeff. : 0.99767 Repr. Type : Linear



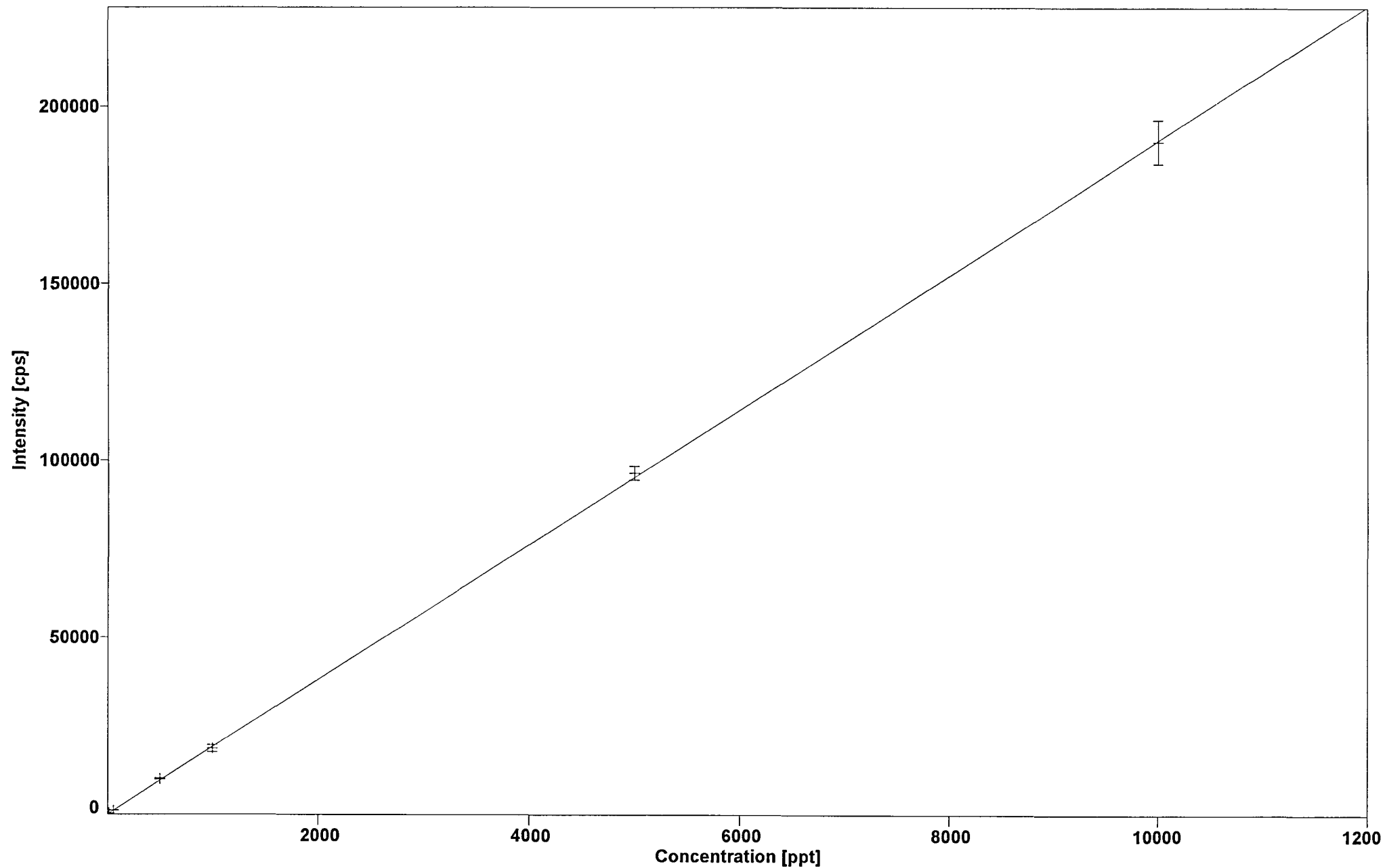
Ir191(LR) $y = 30.77 * x - 142.68$ Corr. Coeff. : 0.99999 Regr. Type : Linear



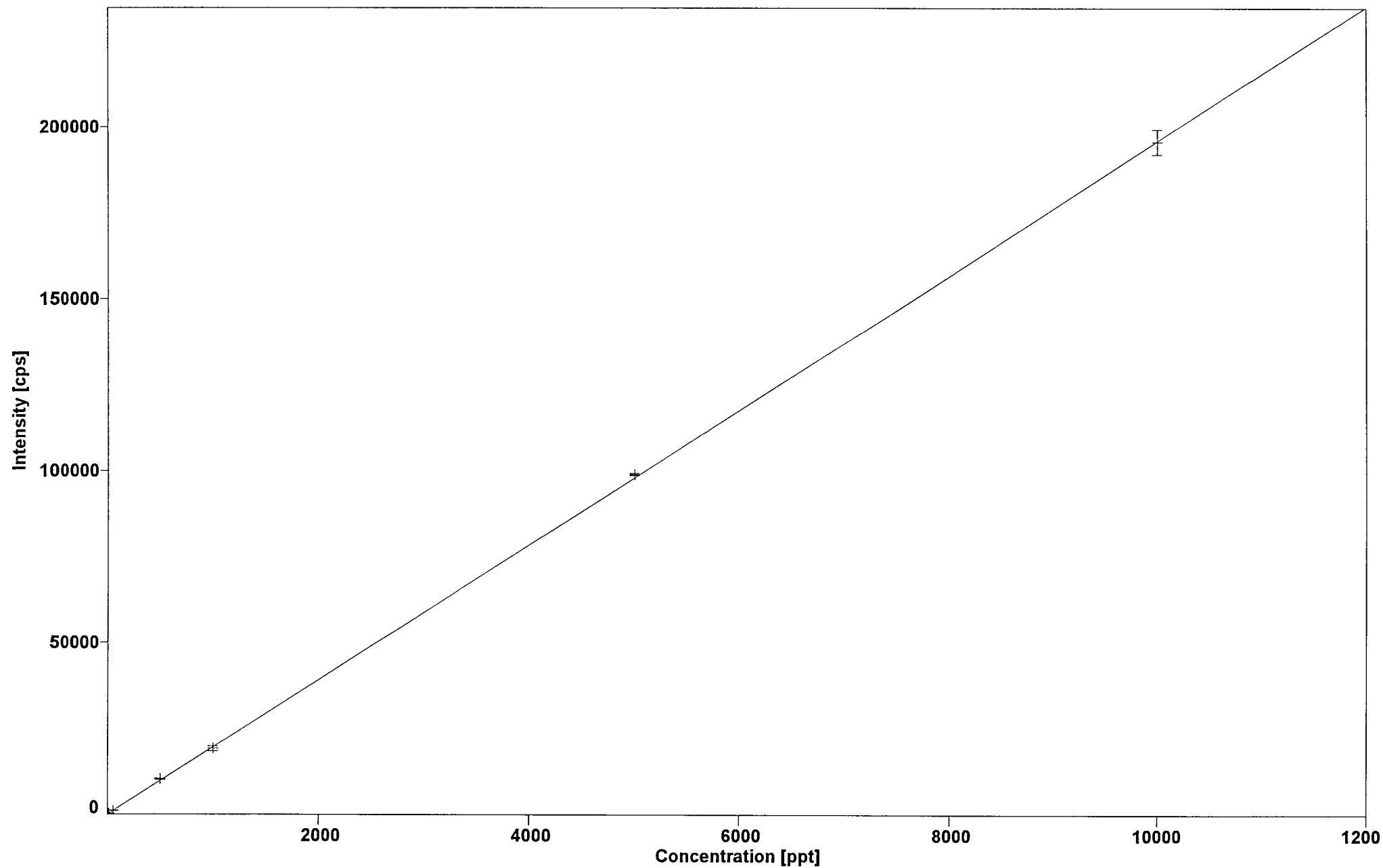
Ir193(LR) $y = 47.77 * x + 97.74$ Corr. Coeff. : 0.99999 Regr. Type : Linear



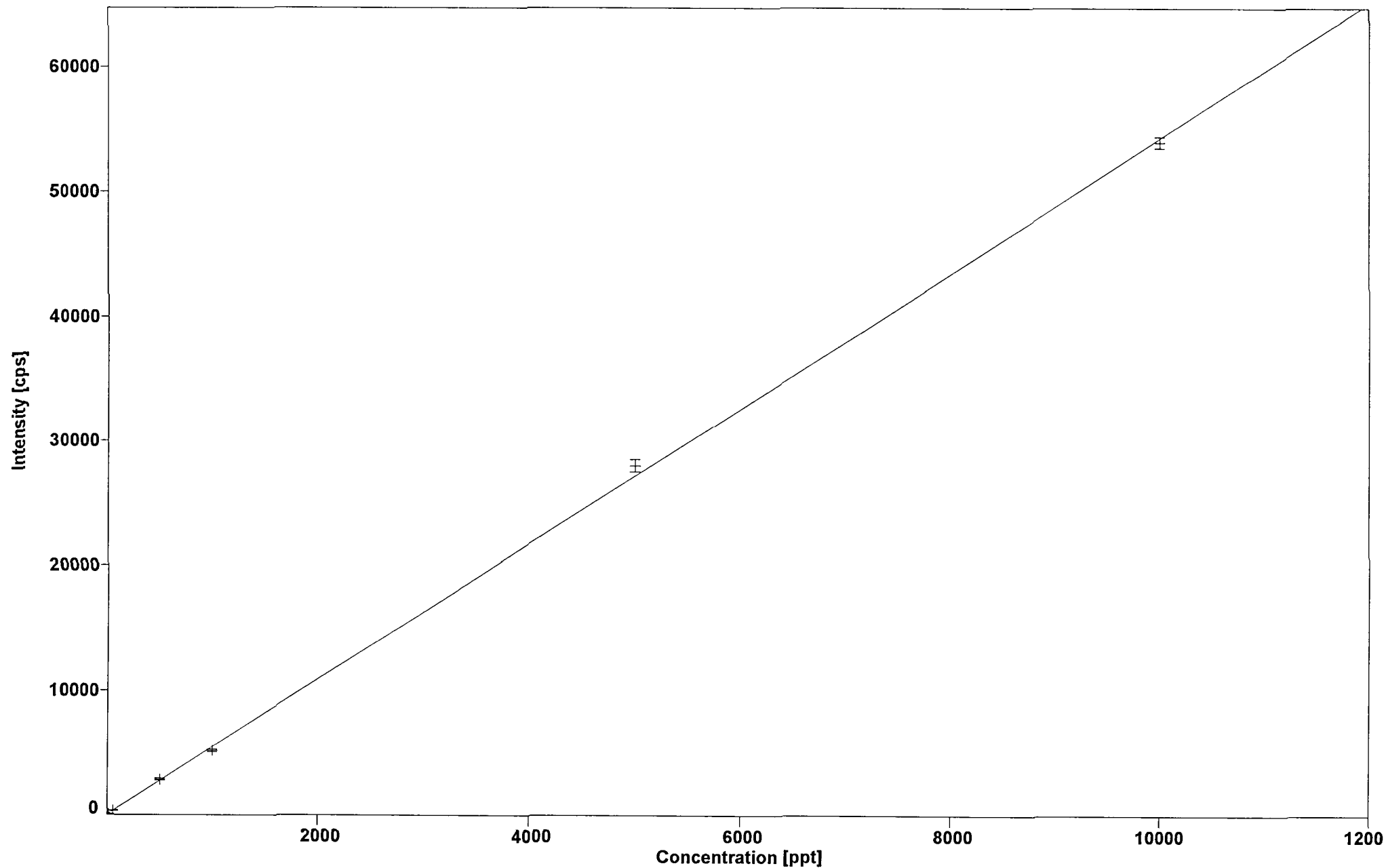
Pt194(LR) $y = 19.03 * x + 143.53$ Corr. Coeff. : 0.99997 Repr. Type : Linear



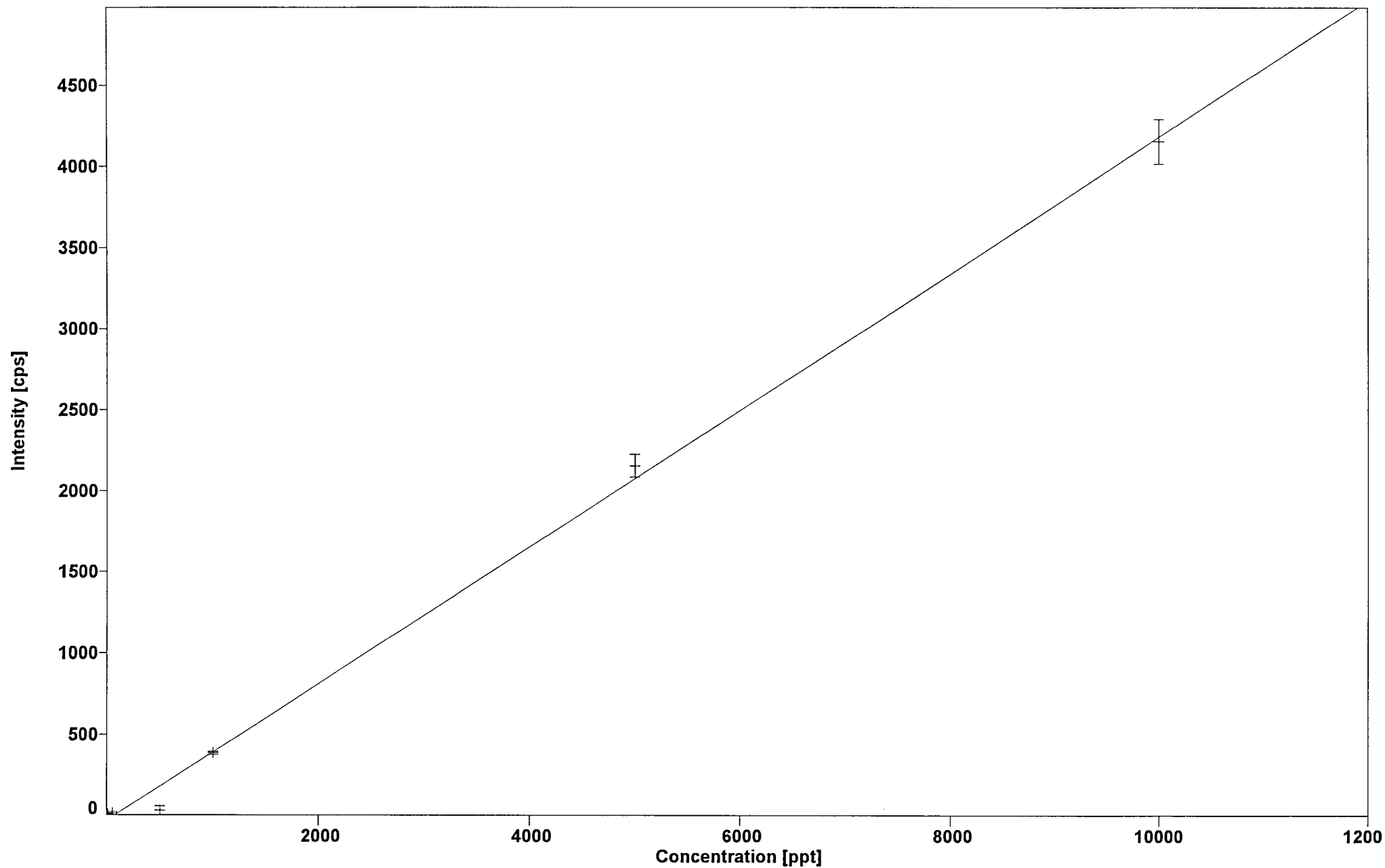
Pt195(LR) $y = 19.59 * x + 73.72$ Corr. Coeff. : 0.99998 Repr. Type : Linear



Rh103(MR) $y = 5.42 * x + 67.71$ Corr. Coeff. : 0.99984 Regr. Type : Linear



Au197(HR) $y = 0.42 * x - 30.94$ Corr. Coeff. : 0.99897 Repr. Type : Linear



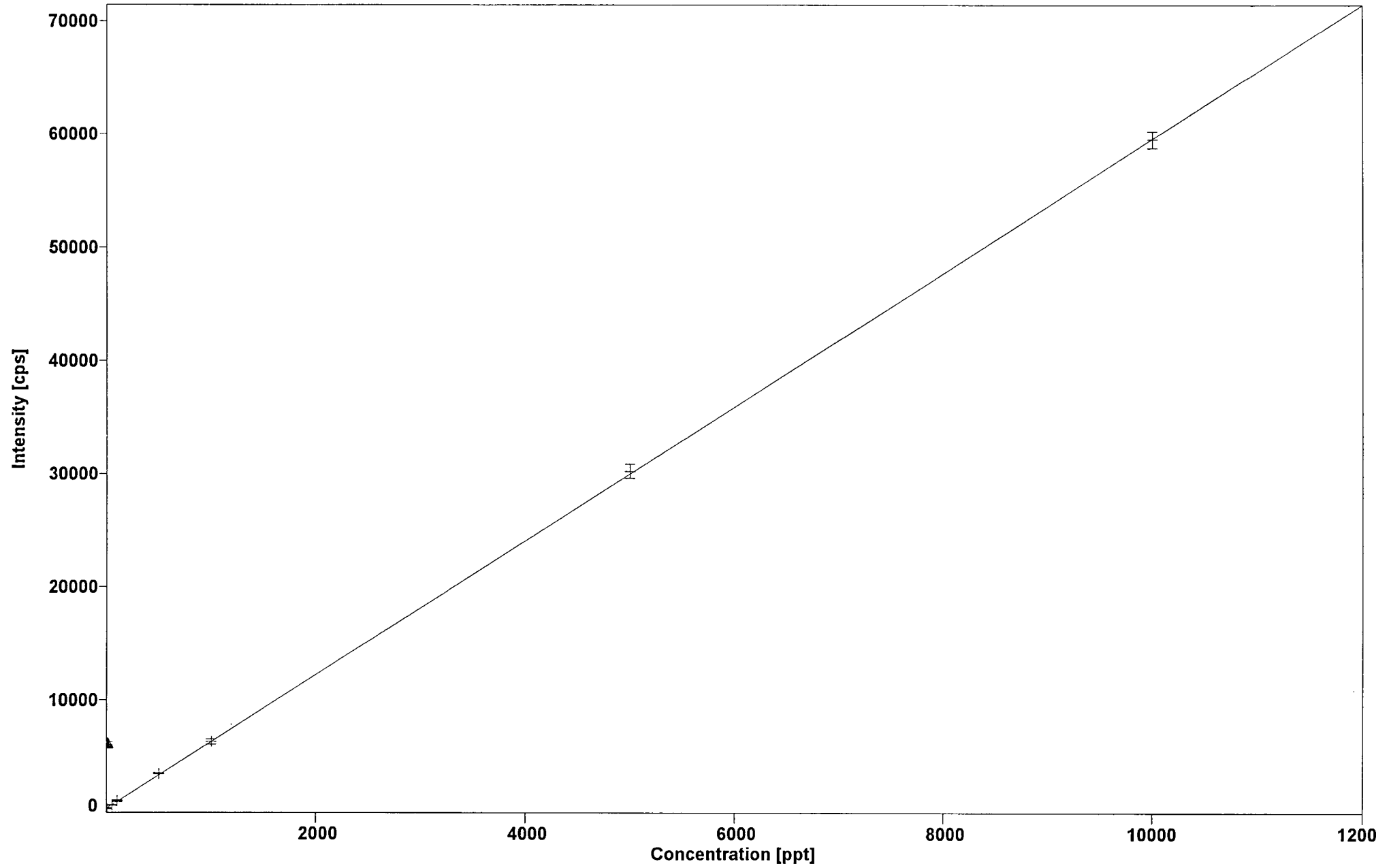
VEDLEGG 2 Flerpunkts-kalibrering, HCl

Plott 1-16 viser flerpunkts-kalibreringskurver for isotopene Ru99(LR), Ru100(LR), Ru101(LR), Rh103(LR), Pd105(LR), Pd106(LR), Pd108(LR), Os188(LR), Os189(LR), Ir191(LR), Ir193(LR), Pt194(LR), Pt195(LR), Au197(LR), Rh103(MR), Au197(MR). LR står her for low resolution og MR for medium resolution.

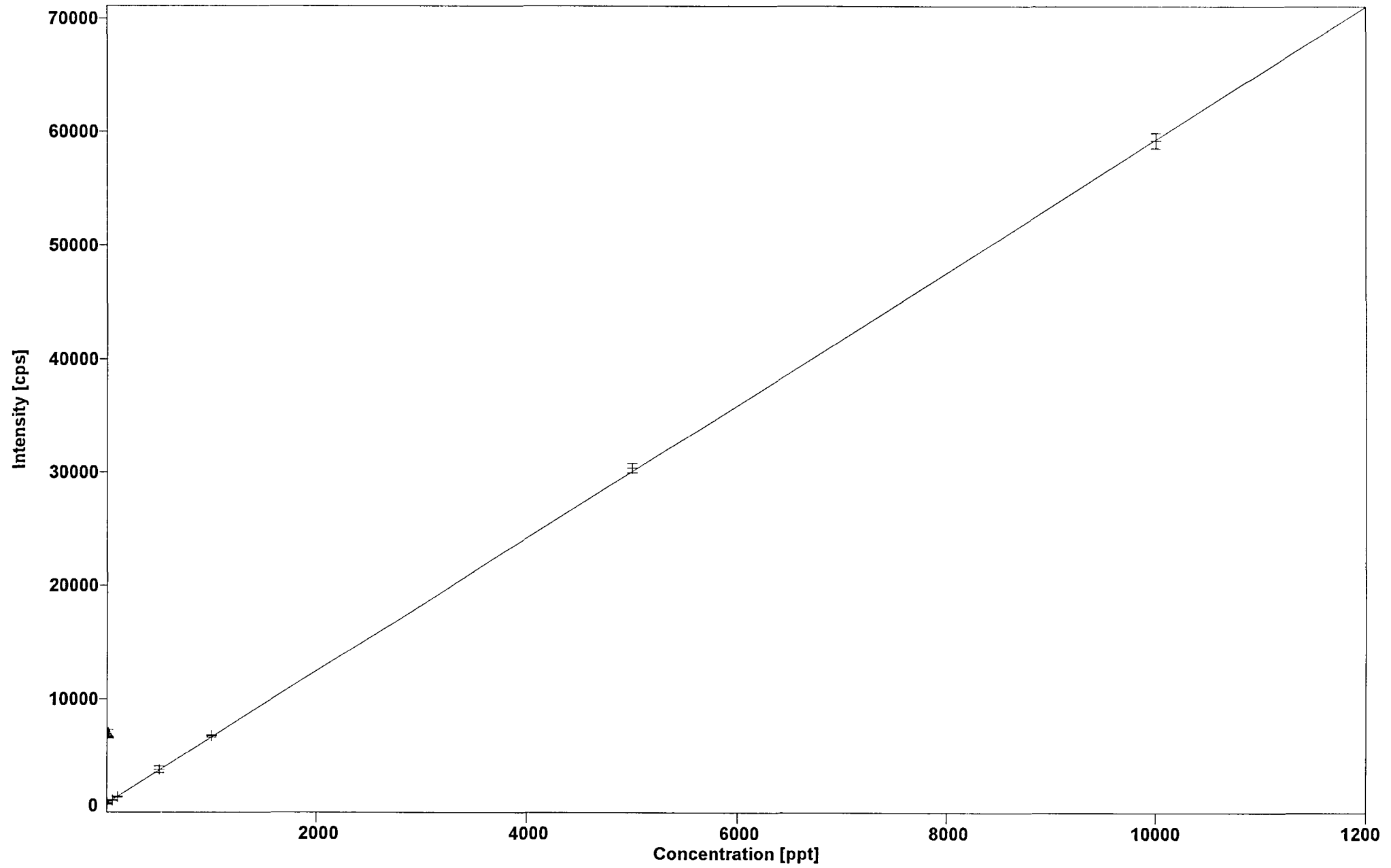
Alle standardløsningene er konserverte med HCl p.a

Over plottet står den beregnede kurven på formen $y = bx+a$ sammen med korrelasjonskoeffisienten. Punktet merket med trekant (\blacktriangle), 10 ppt standarden, er tatt ved lineær regresjonen og ved beregning av korrelasjonskoeffisienten, da punktet tydelig er en «uteligger».

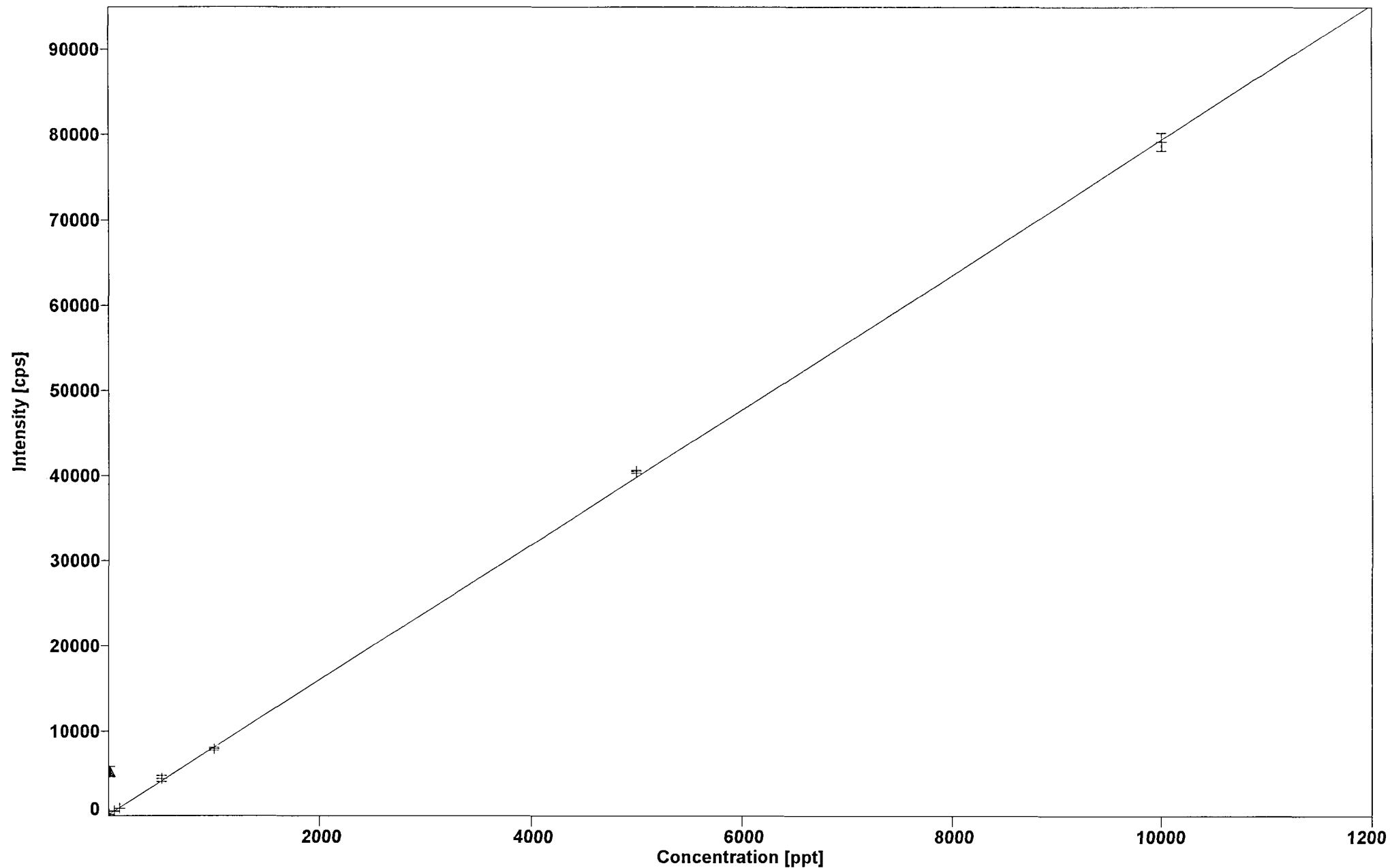
Ru99(LR) $y = 5.92 * x + 390.20$ Corr. Coeff. : 0.99999 Regr. Type : Linear



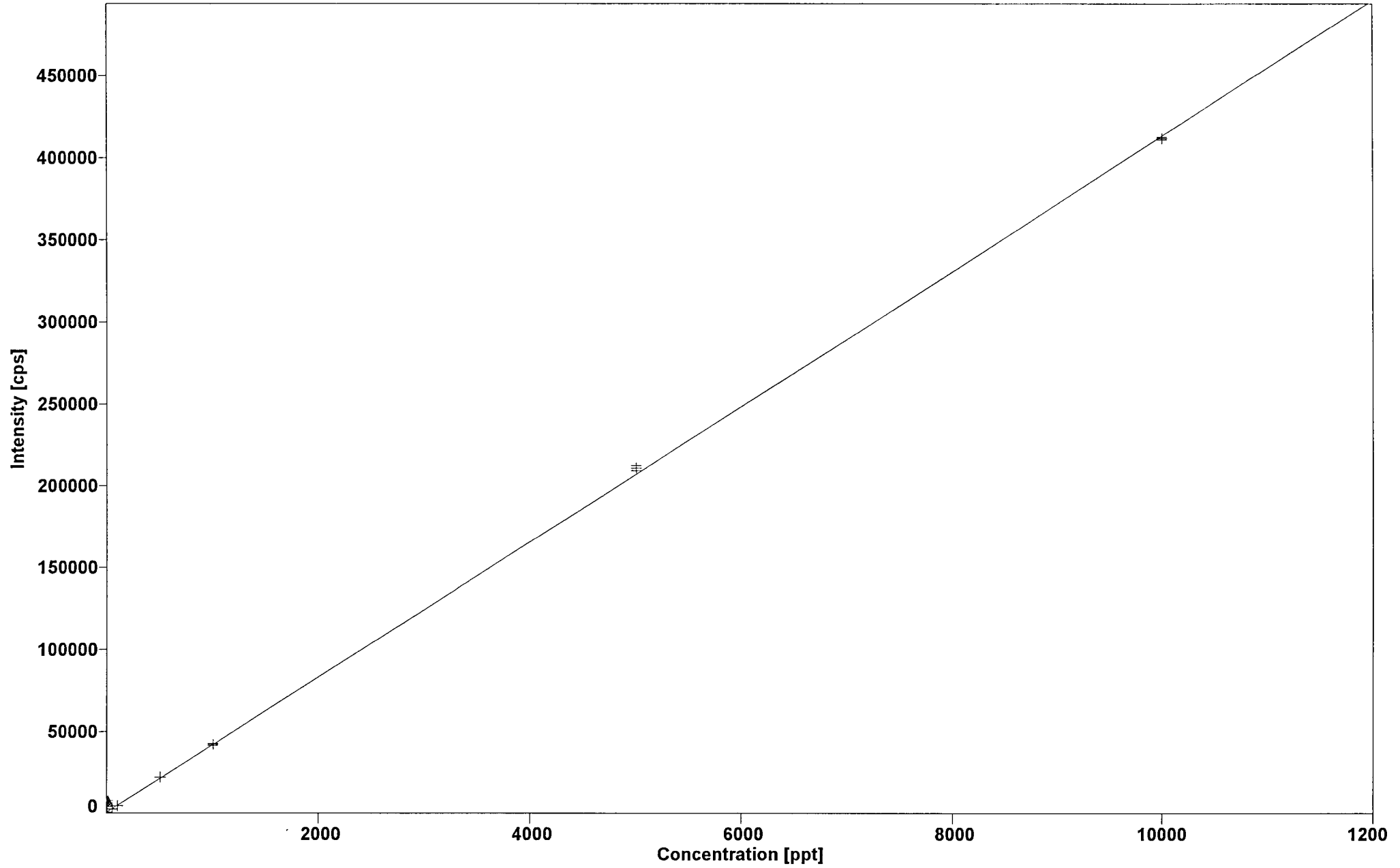
Ru100(LR) $y = 5.85 * x + 817.98$ Corr. Coeff. : 0.99998 Repr. Type : Linear



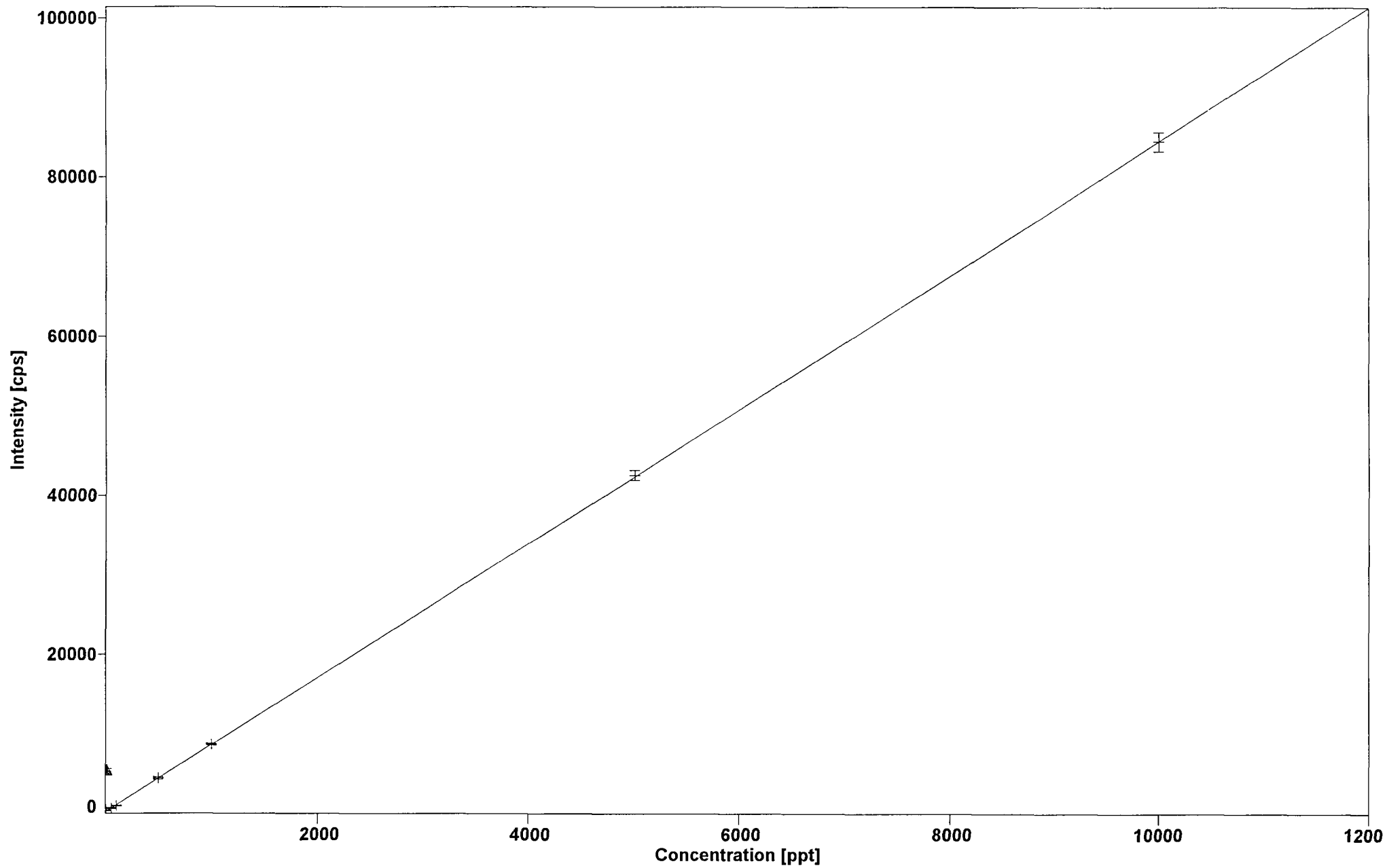
Ru101(LR) $y = 7.93 * x + 165.80$ Corr. Coeff. : 0.99994 Repr. Type : Linear



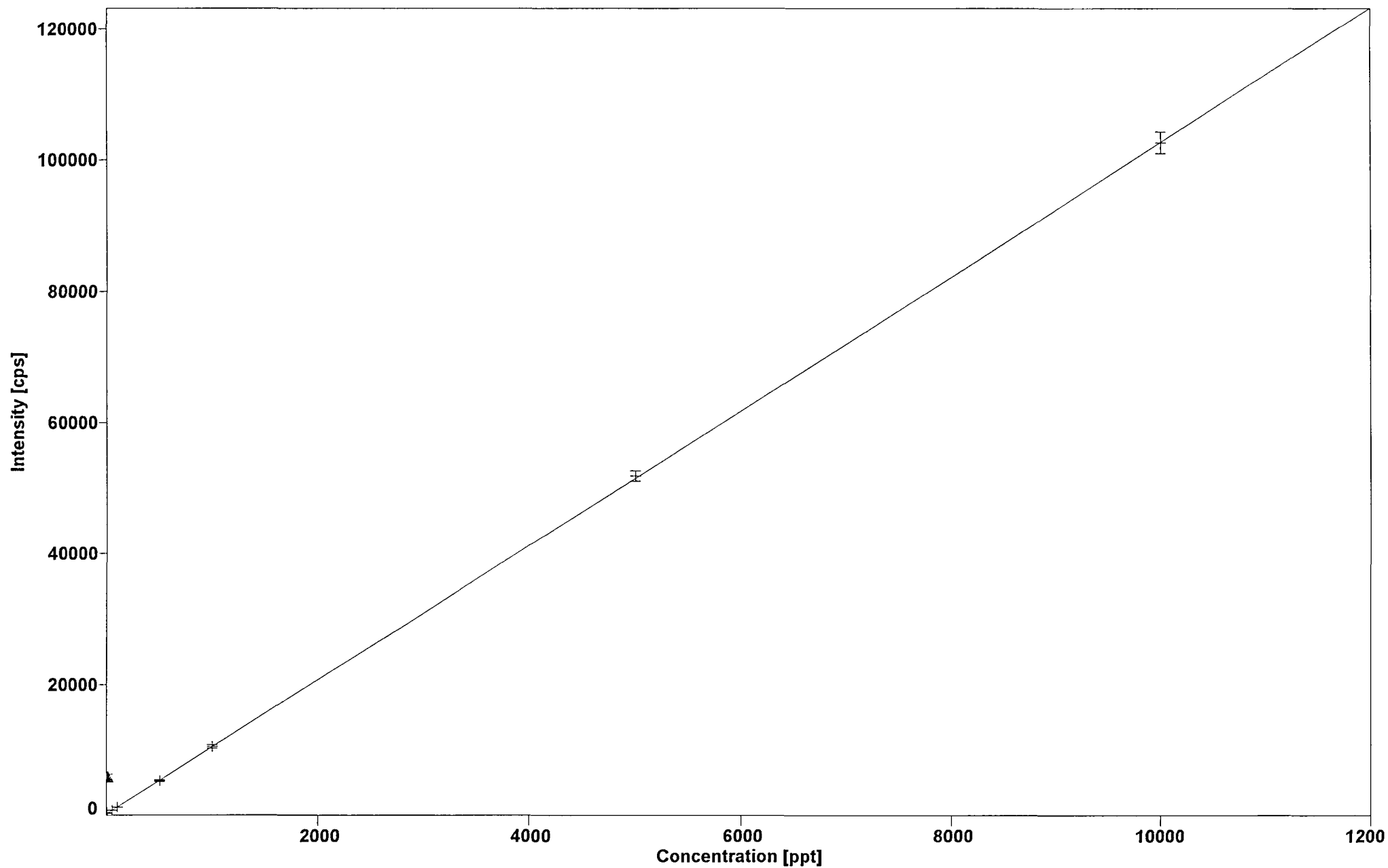
Rh103(LR) $y = 41.25 * x + 777.25$ Corr. Coeff. : 0.99995 Repr. Type : Linear



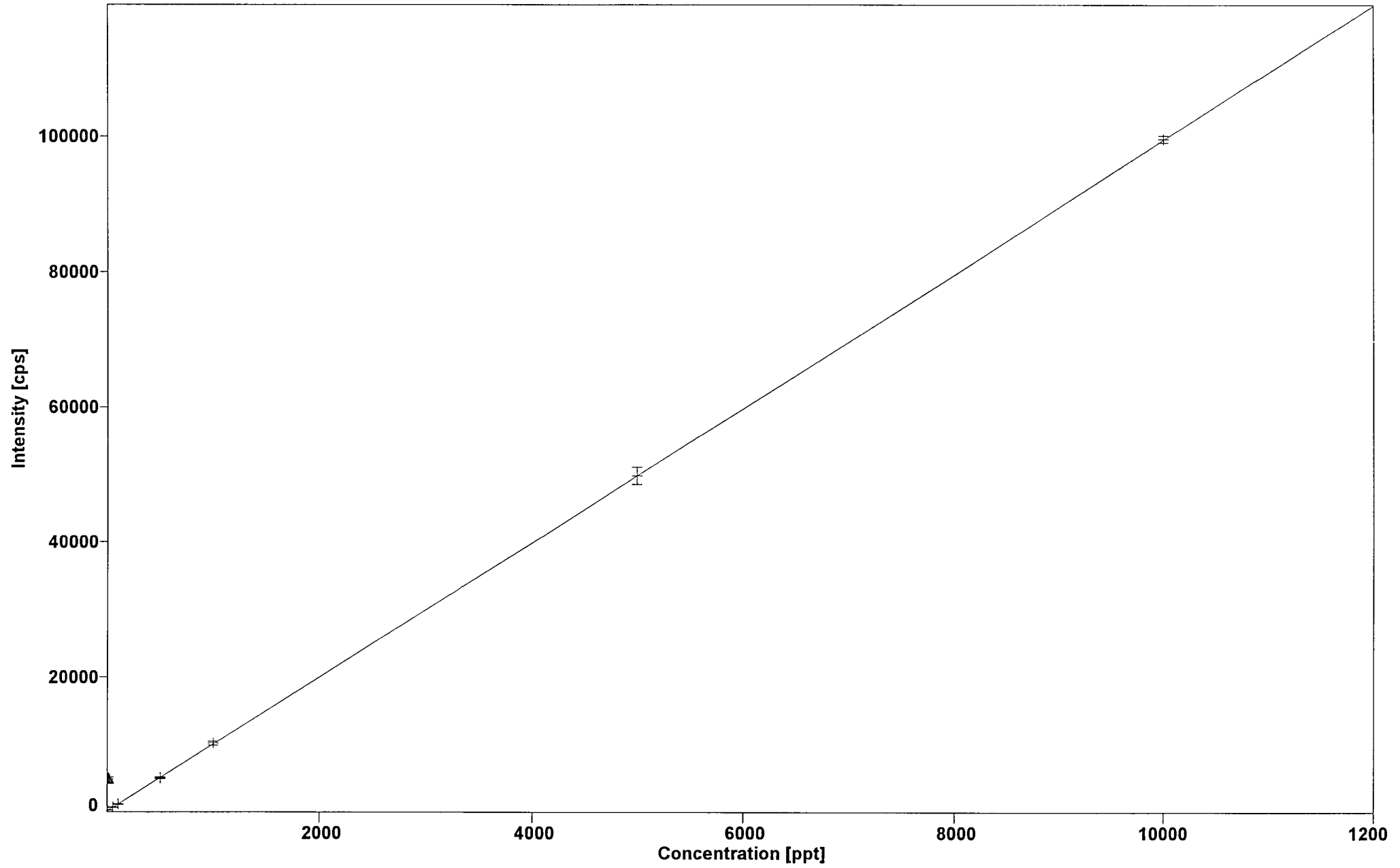
Pd105(LR) $y = 8.43 * x + 252.51$ Corr. Coeff. : 0.99999 Repr. Type : Linear



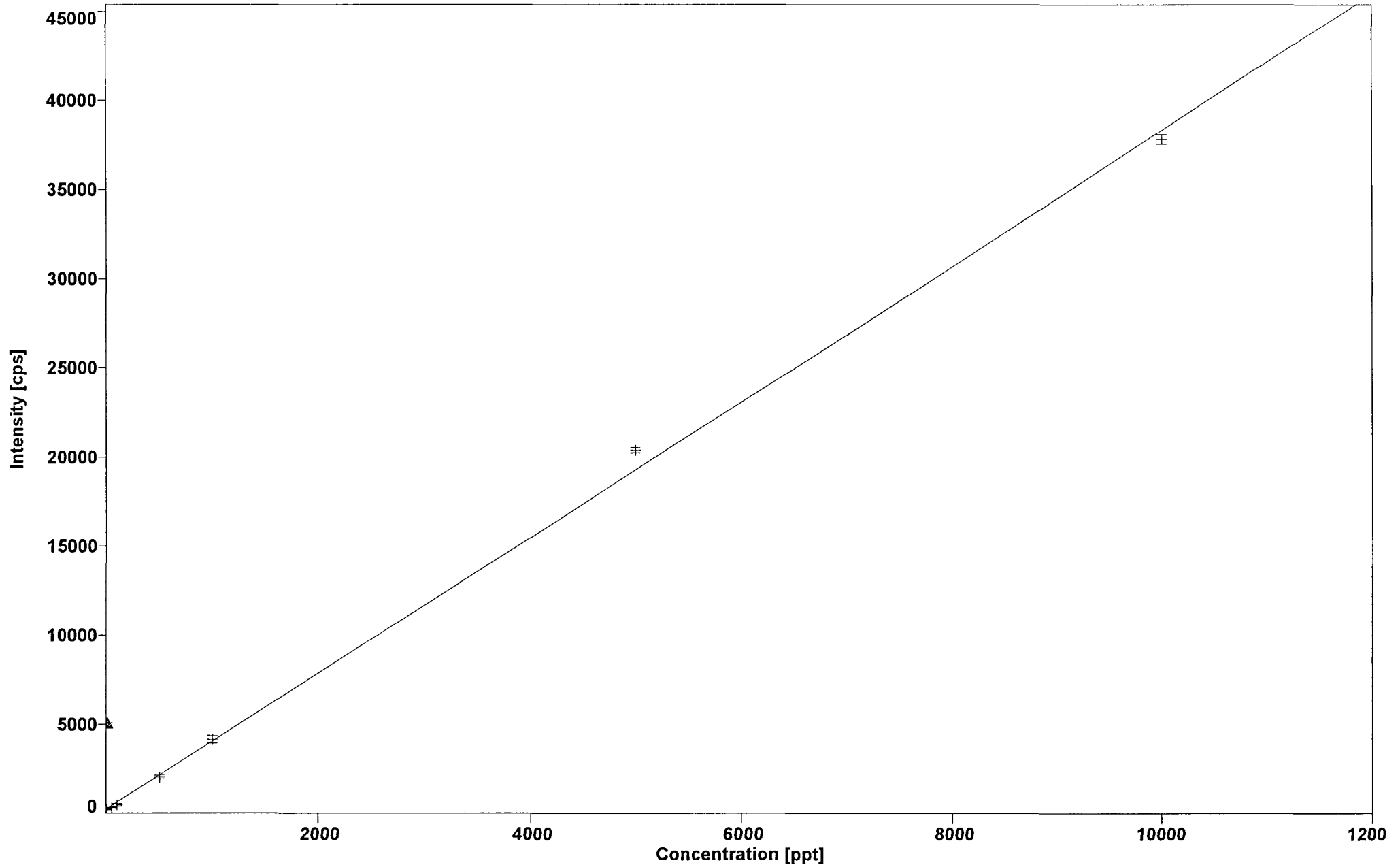
Pd106(LR) $y = 10.25 * x + 242.16$ Corr. Coeff. : 0.99999 Regr. Type : Linear



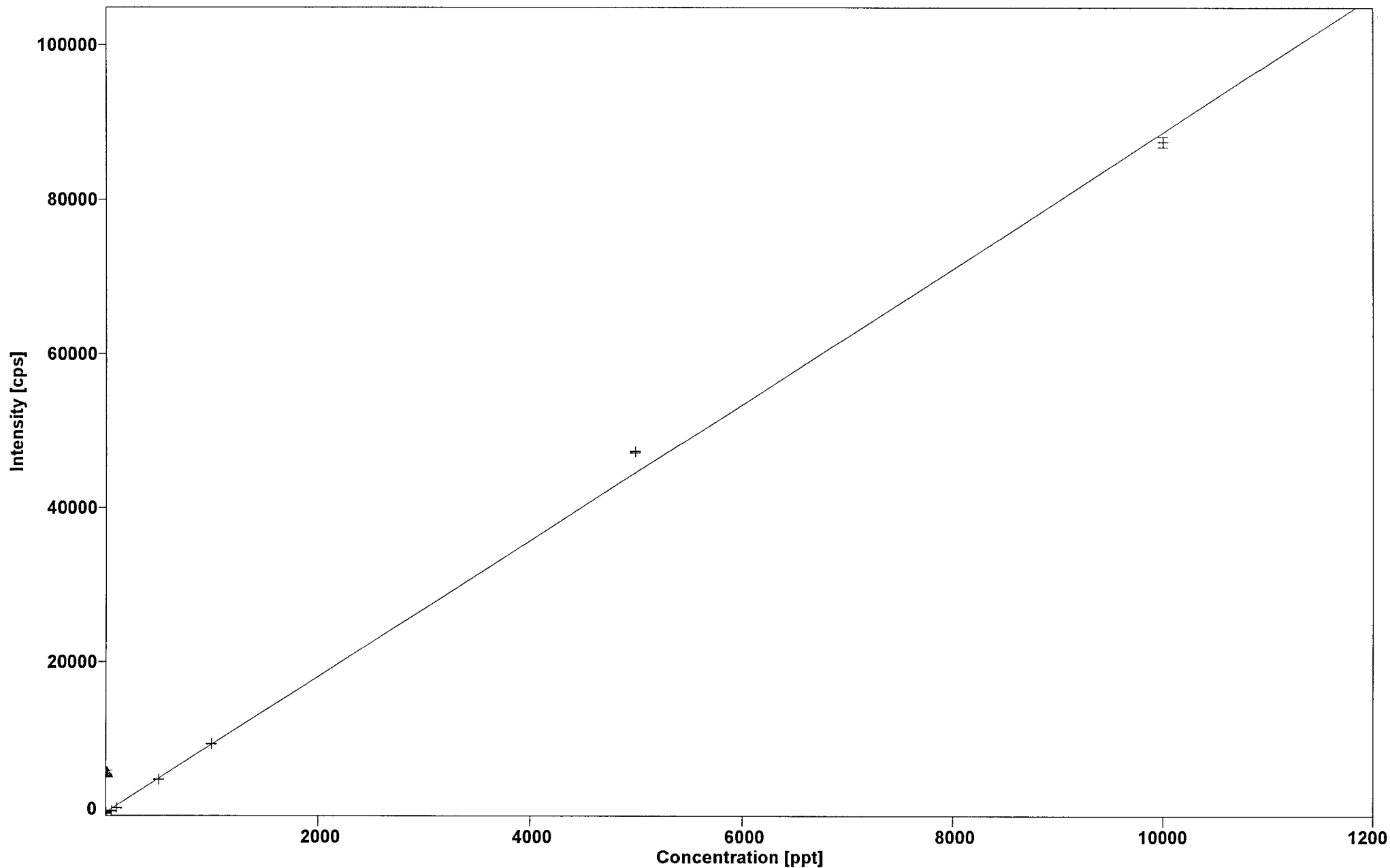
Pd108(LR) $y = 9.93 * x + 177.82$ Corr. Coeff. : 1.00000 Repr. Type : Linear



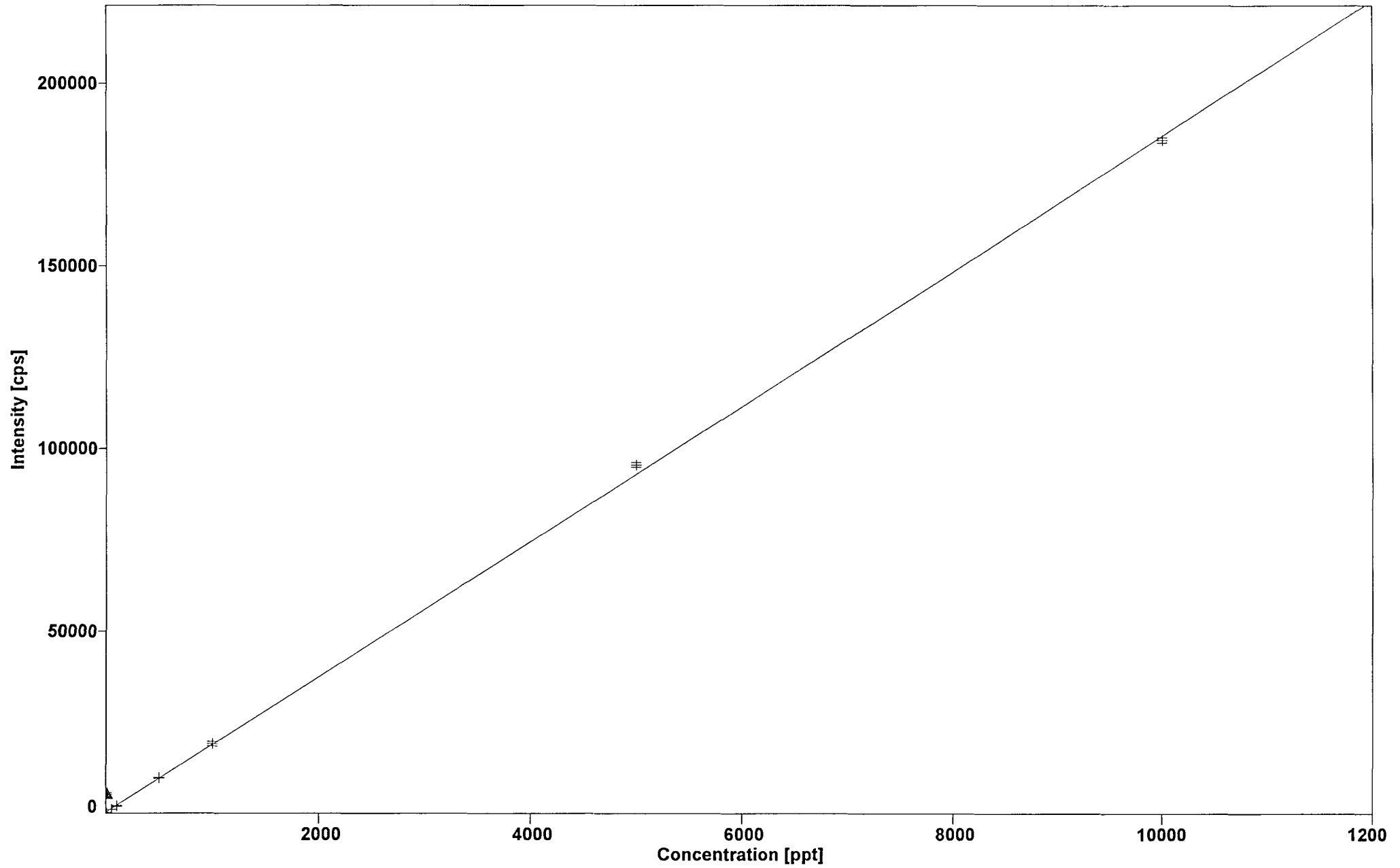
Os188(LR) $y = 3.81 * x + 257.06$ Corr. Coeff. : 0.99943 Repr. Type : Linear



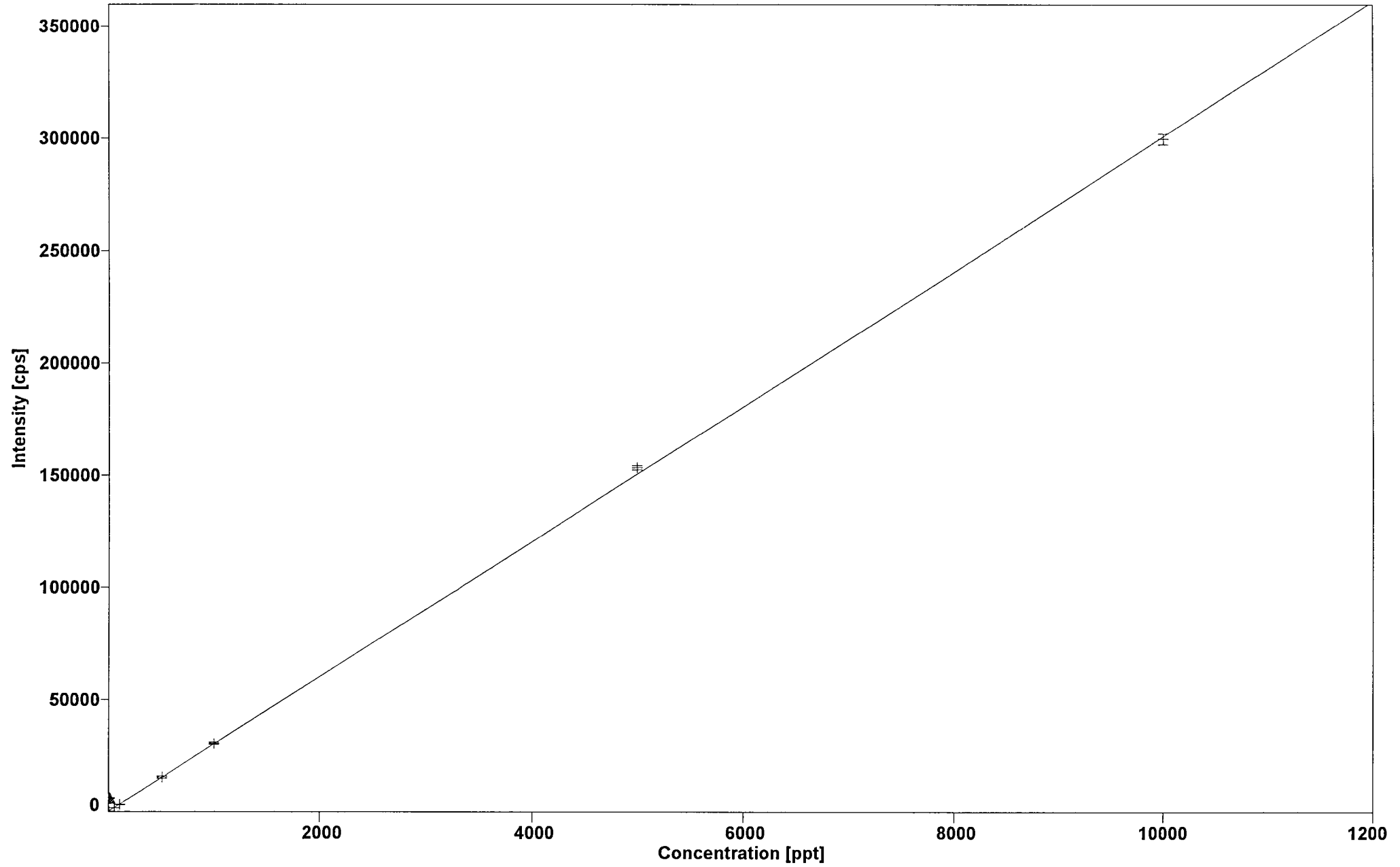
Os189(LR) $y = 8.82 * x + 489.06$ Corr. Coeff. : 0.99936 Repr. Type : Linear



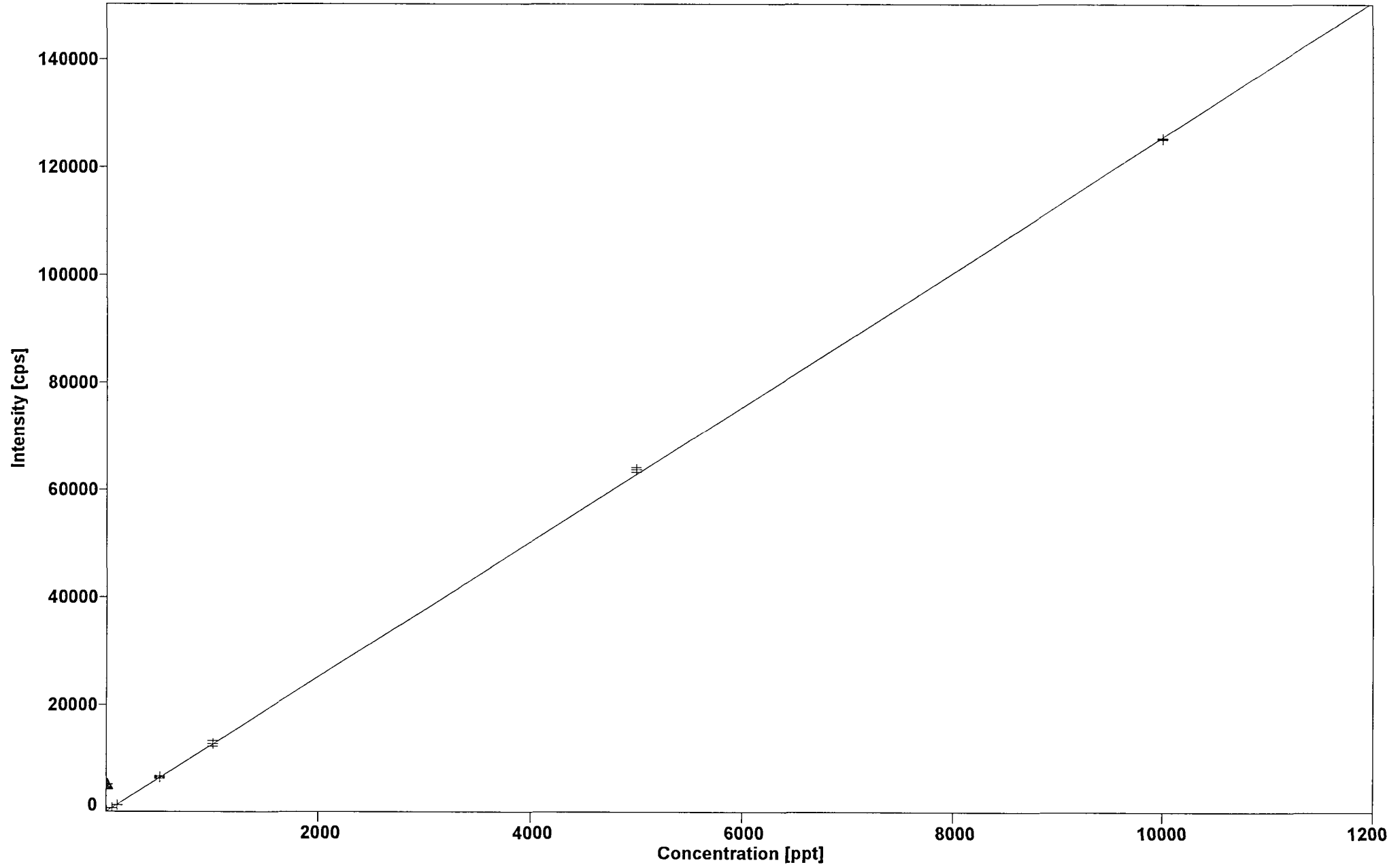
Ir191(LR) $y = 18.51 * x + 413.06$ Corr. Coeff. : 0.99987 Repr. Type : Linear



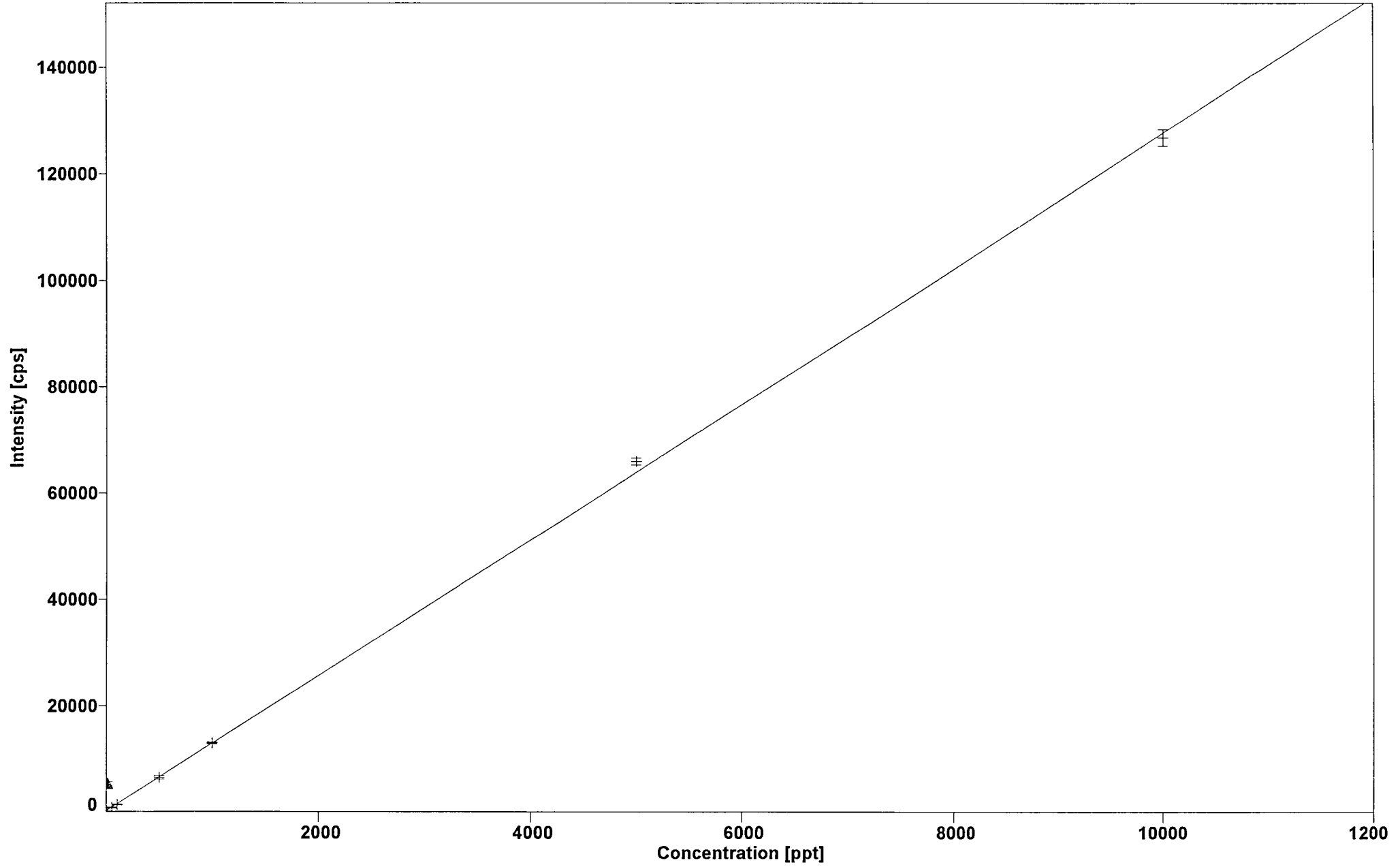
Ir193(LR) $y = 30.05 * x + 371.25$ Corr. Coeff. : 0.99994 Regr. Type : Linear



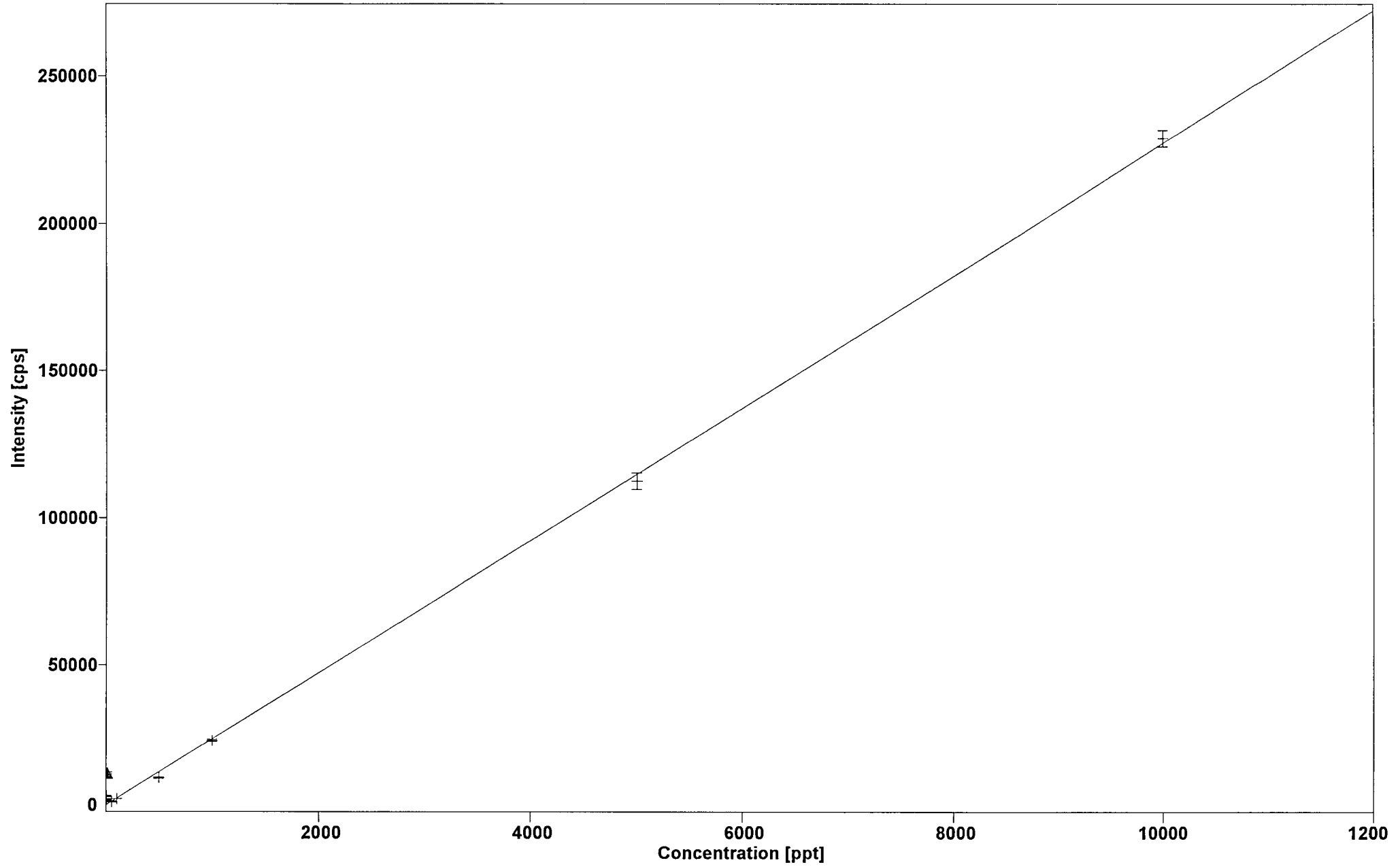
Pt194(LR) $y = 12.55 * x + 106.12$ Corr. Coeff. : 0.99997 Repr. Type : Linear



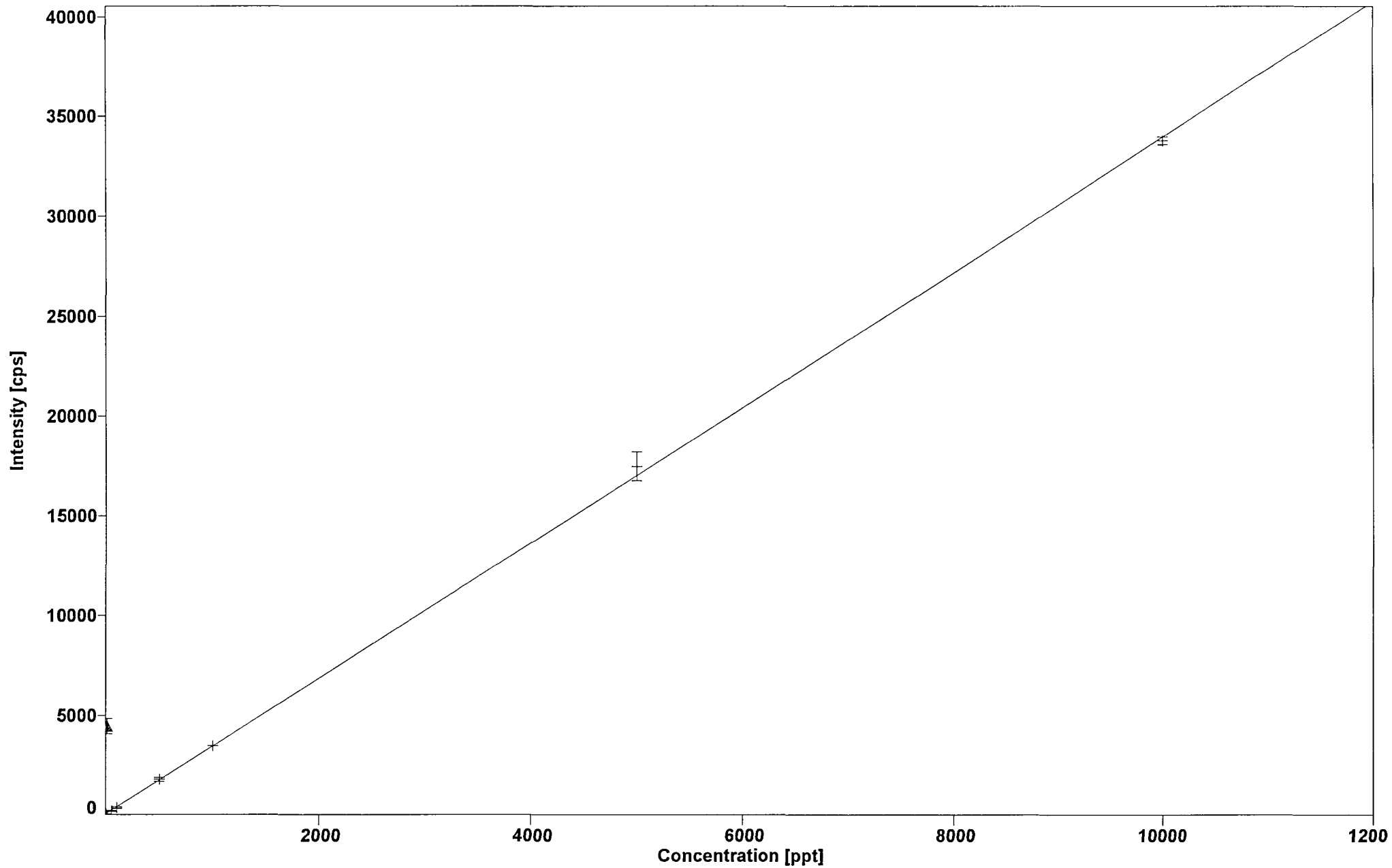
Pt195(LR) $y = 12.75 * x + 208.44$ Corr. Coeff. : 0.99983 Regr. Type : Linear



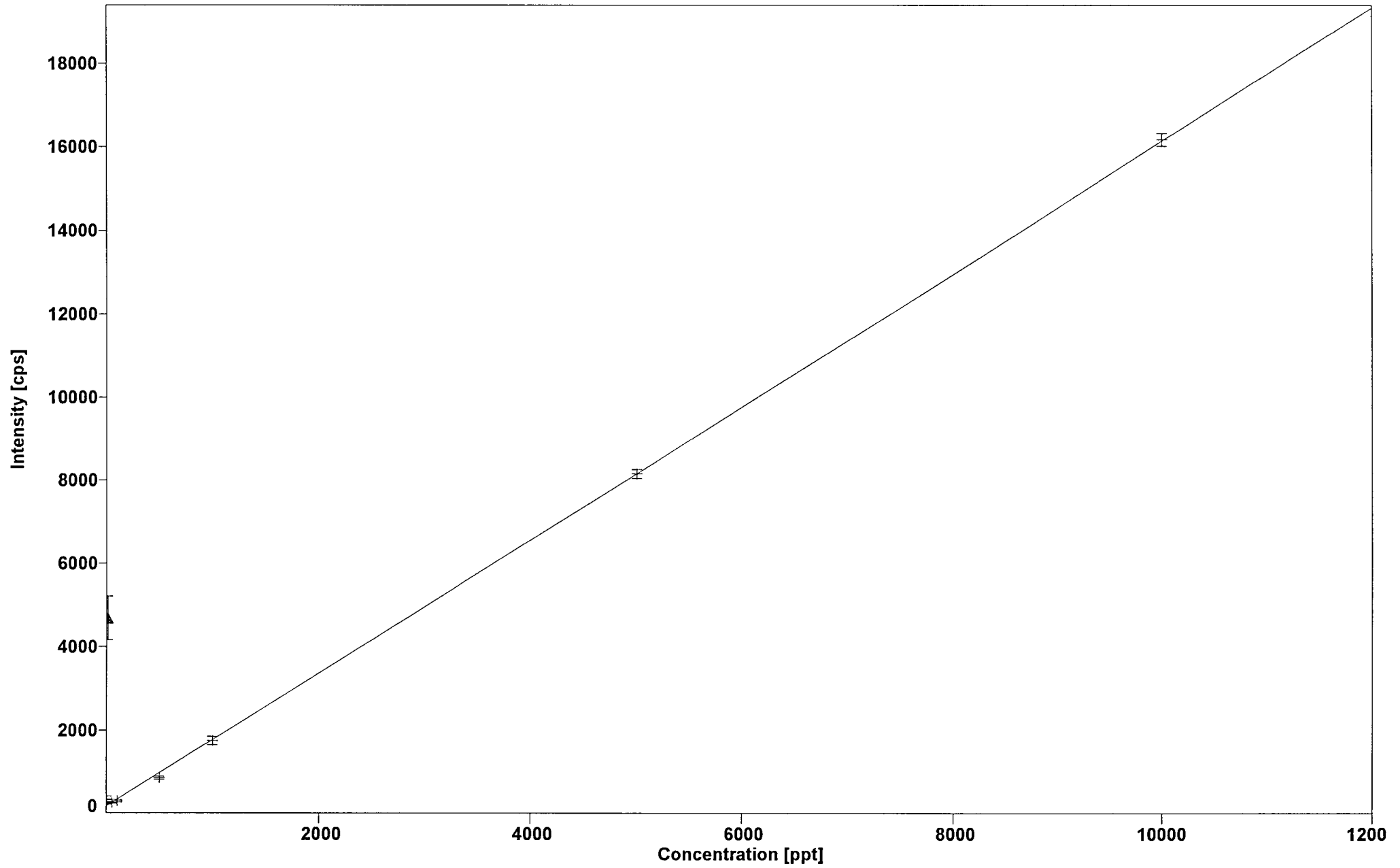
Au197(LR) $y = 22.48 * x + 2401.78$ Corr. Coeff. : 0.99974 Regr. Type : Linear



Rh103(MR) $y = 3.39 * x + 61.08$ Corr. Coeff. : 0.99988 Repr. Type : Linear



Au197(MR) $y = 1.60 * x + 175.43$ Corr. Coeff. : 0.99989 Regr. Type : Linear



VEDLEGG 3

Flerpunktskalibrering. Målte og beregnede verdier

I tabell 1 og 2 er målte intensiteter for hver konsentrasjon som inngår i plottene i vedlegg 1 og 2 gitt sammen med korrelasjonskoeffisienten og t -testobservatoren for student t -testen.

Tabell 1 Intensiteter for hver konsentrasjon som inngår i kalibreringskurvene, sammen med korrelasjonskoeffisienten og *t*-testobservatoren, Standardene er konserververt med HNO₃.

Isotope	0 ppt Intensitet [cps]	1 ppt Intensitet [cps]	10 ppt Intensitet [cps]	50 ppt Intensitet [cps]	100 ppt Intensitet [cps]	500 ppt Intensitet [cps]	1000 ppt Intensitet [cps]	5000 ppt Intensitet [cps]	10000 ppt Intensitet [cps]	<i>R</i>	$t_{0.025, 7} = 2.36$ <i>t</i> ₀
Ru99(LR)	20.8	11.9	114.2	536.7	963.3	4741.7	9221.4	47005.8	91996.0	0.999953	271.4
Ru101(LR)	26.7	35.4	152.5	667.5	1270.0	6327.5	12988.2	64596.1	125949.9	0.999933	228.1
Pd105(LR)	86.7	90.8	170.8	725.0	1185.8	5390.8	12068.2	61211.6	118418.1	0.999870	164.3
Pd106(LR)	19.2	104.2	155.0	800.8	1394.2	6393.4	14257.6	72967.7	141034.5	0.999863	159.6
Pd108(LR)	8.9	35.0	145.8	707.5	1341.7	5862.5	13121.6	67584.1	130577.2	0.999857	156.5
Os188(LR)	62.5	160.0	764.2	3560.0	6731.8	38736.7	70202.6	362710.3	631404.0	0.997864	40.4
Os189(LR)	92.5	160.8	1005.0	4340.0	8339.6	46039.1	83114.3	440025.5	762824.0	0.997739	39.3
Ir191(LR)	55.8	70.8	347.5	1516.7	3071.7	15663.5	29662.4	153252.5	307821.0	0.999992	644.8
Ir193(LR)	7.5	65.8	522.5	2494.2	4885.8	23944.5	46967.3	241072.1	476829.5	0.999986	492.6
Pt194(LR)	36.7	50.8	245.8	1096.7	1922.5	9973.1	18595.5	96356.6	189971.2	0.999974	363.5
Pt195(LR)	46.7	55.8	198.3	980.8	1968.3	10183.1	19083.1	98875.0	195571.5	0.999982	437.7
Rh103(MR)	34.2	50.8	63.3	326.7	620.8	2825.0	5147.6	27957.3	53927.9	0.999846	150.9
Au197(HR)	0.4	1.2	3.9	11.3	19.1	27.0	381.1	2152.2	4151.1	0.999007	59.3
Re185(LR)	0	25.3	346.7	1675.8	3350	17006.3	32231.8	170957.8	316834.6	0.999383	75.3
Re187(LR)	0	56.7	566.7	2775.8	5685	29179.1	54545.4	288365.4	539738.8	0.999534	86.7

Tabell 2 Intensiteter for hver konsentrasjon som inngår i kalibreringskurvene, sammen med korrelasjonskoeffisienten og *t*-testobservatoren. Standardene er konservert med HCl. STD003 er tatt ut av kurven da den foreligger som en «uteligger» og inngår ikke i beregningene.

Isotope	STD001 0 ppt [cps]	STD002 1 ppt [cps]	STD003 10 ppt [cps]	STD004 50 ppt [cps]	STD005 100 ppt [cps]	STD006 500 ppt [cps]	STD007 1000 ppt [cps]	STD008 5000ppt [cps]	STD009 10000 ppt [cps]	R	$t_{0.025, 6} = 2.45$ t_0
Ru99(LR)	339.2	340.0	6116.7	631.7	996.7	3436.7	6275.0	30200.0	59510.7	0.999990	535
Ru100(LR)	815.0	752.5	6961.7	1040.8	1338.3	3760.8	6735.1	30348.3	59202.4	0.999982	413
Ru101(LR)	114.2	116.7	5171.3	515.8	841.7	4332.0	7822.8	40442.8	79133.5	0.999944	232
Rh103(LR)	341.7	297.5	6992.1	2342.5	4381.7	21832.4	41777.9	210566.6	411478.6	0.999946	235
Pd105(LR)	394.2	283.3	5460.4	637.5	960.8	4420.8	8649.6	42527.9	84444.0	0.999995	754
Pd106(LR)	349.2	276.7	5849.2	700.8	1189.2	5238.3	10460.6	51763.6	102571.4	0.999993	642
Pd108(LR)	300.0	231.7	4965.0	688.3	1124.2	4989.2	10158.1	49760.3	99512.7	0.999997	1030
Os188(LR)	185.5	222.5	5062.1	290.0	453.3	2004.2	4134.2	20350.1	37783.9	0.999432	73
Os189(LR)	378.3	224.2	5616.3	574.2	988.3	4660.0	9331.4	47243.4	87385.8	0.999358	68
Ir191(LR)	135.0	96.7	5389.2	1016.7	1955.0	9651.4	18966.4	95427.5	184332.9	0.999875	155
Ir193(LR)	75.8	96.7	5845.8	1613.3	3092.5	15280.2	30339.2	153295.4	299593.2	0.999945	233
Pt194(LR)	15.8	30.0	5061.7	635.8	1201.7	6390.8	12685.7	63631.0	125183.5	0.999971	323
Pt195(LR)	16.4	36.7	5238.3	685.8	1257.5	6377.5	12924.9	65927.9	126738.7	0.999832	134
Au197(LR)	5242.5	4011.7	13031.7	3360.8	4340.8	11483.2	24163.7	112301.8	228669.8	0.999738	107
Rh103(MR)	27.5	20.0	4439.6	164.2	345.8	1756.7	3426.7	17452.9	33748.7	0.999881	159
Au197(MR)	330.0	251.7	4674.6	239.2	285.8	843.2	1736.7	8147.0	16167.0	0.999891	166

VEDLEGG 4 Topunkts-kalibrering, deteksjonsgrenser, nøyaktighetstest

I tabell 1, 2, 3 og 4 er målte verdier av Ru99, Ru100 Ru101, Rh103, Pd105, Pd106, Pd108, Re185, Re187, Os188, Os189, Ir191, Ir193, Pt194, Pt195, Au197 i HNO₃ og HCl konserverte standarder, «sertifikatstandarder» og blanke gitt sammen med statistiske verdier for å bestemme nøyaktigheten og deteksjonsgrensene for isotopene ved denne metoden.

Tabell 1 Topunkts-kalibrering. Målte intensiteter i blank (null-løsning) og 10 ppb standard løsninger konservert med h.h.v HNO₃ og HCl.

Isotope	Konservering: HNO ₃		Konservering: HCl	
	STD01	STD02	STD01	STD02
	0 ppt Intensity [cps]	10 000 ppt Intensity [cps]	0 ppt Intensity [cps]	10 000 ppt Intensity [cps]
Ru99(LR)	209.2	79429.0	389.2	51768.3
Ru100(LR)	285.8	79024.7	730.0	52136.0
Ru101(LR)	273.3	110598.1	138.8	69453.2
Rh103(LR)	95.8	546948.2	245.0	356344.5
Pd105(LR)	67.5	109543.4	182.5	72028.9
Pd106(LR)	24.2	132866.6	161.7	88554.4
Pd108(LR)	22.5	128932.3	131.7	84545.4
Re185(LR)	35.0	309049.8		
Re187(LR)	122.5	551483.0		
Os188(LR)	425.0	398058.7	148.3	33361.1
Os189(LR)	485.8	487449.3	320.8	74816.8
Ir191(LR)	22.5	265181.3	65.8	160543.6
Ir193(LR)	30.0	446630.9	65.0	259191.6
Pt194(LR)	147.5	167274.3	24.2	107089.4
Pt195(LR)	165.8	181548.6	17.5	110044.8
Au197(LR)	85.8	232340.7	3134.2	194192.8
Rh103(MR)	8.6	44463.8	16.4	33268.7
Au197(MR)	5.2	17845.7	178.3	16277.0

Tabell 2 Målte intensiteter av platina gruppe elementene (PGE),Re og Au i 9 prøver med Milli-Q vann, konservert med supra pure HNO₃. Gjennomsnittet, ett og tre standardavvik og nedre deteksjonsgrense for de 9 prøvene er også gitt.

Isotope	SMP1 [cps]	SMP2 [cps]	SMP3 [cps]	SMP4 [cps]	SMP5 [cps]	SMP7 [cps]	SMP8 [cps]	SMP9 [cps]	SMP10 [cps]	AVG [cps]	STD [cps]	3STD [cps]	LD [ppt]
Ru99(LR)	258.3	212.5	208.3	186.7	167.5	169.2	162.5	169.2	151.7	187.3	33.6	100.9	12.73
Ru100(LR)	333.3	256.7	331.7	245.0	235.0	279.2	251.7	260.0	281.7	274.9	35.8	107.5	13.66
Ru101(LR)	320.8	294.2	305.8	204.2	209.2	275.0	235.0	253.3	207.5	256.1	45.0	134.9	12.23
Rh103(LR)	129.2	105.0	130.8	115.0	76.7	125.8	105.0	105.0	100.8	110.4	17.1	51.3	0.94
Pd105(LR)	79.2	83.3	69.2	71.7	102.5	72.5	50.8	66.7	66.7	73.6	14.1	42.4	3.88
Pd106(LR)	52.5	34.2	36.7	29.0	32.5	41.7	25.8	24.2	18.3	32.8	10.2	30.6	2.30
Pd108(LR)	38.3	22.5	30.0	13.3	14.4	44.2	33.5	21.7	11.7	25.5	11.6	34.9	2.71
Re185(LR)	47.5	58.3	32.5	35.8	25.8	33.3	45.0	30.0	37.5	38.4	10.1	30.4	0.98
Re187(LR)	379.2	308.3	285.0	238.3	207.5	295.0	171.7	192.5	145.8	247.0	75.4	226.2	4.10
Os188(LR)	2946.7	2025.8	2046.7	1435.8	1234.2	2069.2	1387.5	1064.2	985.0	1688.3	634.0	1902.0	47.83
Os189(LR)	3437.5	2475.0	2583.3	1696.7	1510.8	2589.2	1703.3	1308.3	1142.5	2049.6	757.5	2272.5	46.67
Ir191(LR)	42.5	18.3	30.0	40.0	30.0	39.2	23.3	35.0	25.8	31.6	8.2	24.7	0.93
Ir193(LR)	47.5	33.3	37.5	19.2	25.0	39.2	22.5	35.8	29.2	32.1	9.0	27.0	0.61
Pt194(LR)	546.7	485.0	430.0	390.8	362.5	483.3	405.0	385.0	287.5	419.5	77.1	231.3	13.84
Pt195(LR)	563.3	430.0	441.7	349.2	357.5	511.7	435.0	422.5	367.5	430.9	71.0	213.0	11.75
Au197(LR)	1189.2	582.5	462.5	293.3	399.2	817.5	412.5	230.0	200.0	509.6	317.5	952.6	41.02
Rh103(MR)	6.1	5.1	7.6	8.1	3.5	8.0	9.2	7.0	5.6	6.7	1.8	5.3	1.20
Au197(MR)	71.1	27.8	39.0	19.4	12.5	41.6	11.1	10.2	11.9	27.2	20.4	61.2	34.33

Tabell 3 Målte intensiteter av platina gruppe elementene (PGE) og Au i 9 prøver med Milli-Q vann, konservert 4.9 % HCl p.a. Gjennomsnittet, ett og tre standardavvik og nedre deteksjonsgrense for de 9 prøvene er også gitt.

Isotope	SMP1 [cps]	SMP2 [cps]	SMP3 [cps]	SMP4 [cps]	SMP5 [cps]	SMP7 [cps]	SMP8 [cps]	SMP9 [cps]	SMP10 [cps]	AVG [cps]	STD [cps]	3STD [cps]	LD [ppt]
Ru99(LR)	375.8	420.8	436.7	420.8	400.8	387.5	452.5	401.7	424.2	413.4	24.18	72.55	12.27
Ru100(LR)	823.3	815.0	820.0	745.0	847.5	802.5	840.8	853.3	771.7	813.2	35.68	107.05	18.12
Ru101(LR)	130.8	113.3	126.7	135.8	123.3	129.2	121.7	119.2	90.4	121.2	13.32	39.96	5.02
Rh103(LR)	255.8	207.5	216.7	183.3	180.0	196.7	199.2	198.3	187.5	202.8	22.99	68.97	1.68
Pd105(LR)	170.0	174.2	180.8	197.5	140.0	162.5	136.7	144.2	139.2	160.6	21.71	65.12	7.86
Pd106(LR)	140.8	155.0	121.7	136.7	115.8	98.3	123.3	134.2	128.3	128.2	16.20	48.60	4.76
Pd108(LR)	110.8	123.3	109.2	115.8	114.2	98.3	110.8	101.7	112.5	110.7	7.39	22.18	2.28
Os188(LR)	107.5	104.2	135.3	110.0	110.8	103.3	101.7	80.0	87.5	104.5	15.52	46.55	12.16
Os189(LR)	213.3	203.3	272.5	255.0	194.2	188.3	213.3	161.7	204.2	211.8	33.65	100.94	11.75
Ir191(LR)	72.5	65.8	68.3	91.7	84.2	74.2	79.2	61.7	76.7	74.9	9.34	28.01	1.51
Ir193(LR)	70.8	88.3	57.5	68.3	64.2	56.7	73.3	85.0	60.8	69.4	11.31	33.92	1.13
Pt194(LR)	15.0	11.7	17.5	9.2	25.8	15.0	26.7	23.3	22.5	18.5	6.30	18.91	1.53
Pt195(LR)	17.5	15.8	11.7	26.7	20.0	13.3	15.0	21.7	15.1	17.4	4.67	14.02	1.10
Au197(LR)	2126.7	1909.2	1721.7	1700.8	1858.3	1690.8	1590.0	1503.3	1492.5	1732.6	204.86	614.58	27.93
Rh103(MR)	13.3	15.2	18.1	15.2	14.2	24.2	8.9	13.3	12.5	15.0	4.25	12.74	3.83
Au197(MR)	135.0	148.3	133.3	118.3	115.0	95.0	98.3	103.3	101.7	116.5	18.80	56.40	35.04

Tabell 4 Målte konsentrasjoner av en 10 ppb «sertifikatstandard» konserverert med HNO₃ og en 1 ppb «sertifikatstandard» konserverert med HCl.

Konservering HNO ₃ 10 000 ppt «sertifikatstandard»					Konservering HCl 1000 ppt «sertifikatstandard»					
Isotope	N1 [ppt]	N2 [ppt]	AVG [ppt]	RSD %	Isotope	N1 [ppt]	N2 [ppt]	N3 [ppt]	AVG [ppt]	RSD %
Ru99(LR)	10115.9	10083.8	10099.9	0.999	Ru99(LR)	989.21	1000.62	984.56	991.46	0.854
Ru100(LR)	9988.0	9776.5	9882.3	1.177	Ru100(LR)	1017.94	981.41	964.91	988.08	1.192
Ru101(LR)	9915.6	9889.2	9902.4	0.976	Ru101(LR)	986.04	995.56	1005.91	995.83	0.417
Rh103(LR)	9883.9	9918.9	9901.4	0.986	Rh103(LR)	1011.80	984.24	978.36	991.47	0.853
Pd105(LR)	9740.0	9881.4	9810.7	1.893	Pd105(LR)	1004.96	980.92	988.46	991.45	0.855
Pd106(LR)	9902.7	9795.6	9849.1	1.509	Pd106(LR)	1010.37	950.72	949.66	970.25	2.975
Pd108(LR)	9940.6	9795.9	9868.2	1.318	Pd108(LR)	1014.41	979.31	987.46	993.73	0.627
Re185(LR)	9876.1	9919.5	9897.8	1.022						
Re187(LR)	9755.3	9782.4	9768.9	2.311						
Os188(LR)	5707.4	5549.3	5628.4	43.716	Os188(LR)	1164.29	1148.62	1032.78	1115.23	11.523
Os189(LR)	5727.1	5544.4	5635.7	43.643	Os189(LR)	1067.99	1039.37	1003.86	1037.07	3.707
Ir191(LR)	9957.5	10030.6	9994.1	0.059	Ir191(LR)	1012.03	1004.48	976.71	997.74	0.226
Ir193(LR)	9965.6	9979.5	9972.6	0.274	Ir193(LR)	1029.95	1008.94	1000.86	1013.25	1.325
Pt194(LR)	10076.1	10129.5	10102.8	1.028	Pt194(LR)	1011.34	1004.69	988.61	1001.55	0.155
Pt195(LR)	9938.1	9820.5	9879.3	1.207	Pt195(LR)	1025.66	1007.49	1004.14	1012.43	1.243
Au197(LR)	10773.9	10159.1	10466.5	4.665	Au197(LR)	915.79	850.24	711.11	825.71	17.429
Rh103(MR)	9856.4	9477.7	9667.1	3.329	Rh103(MR)	999.00	969.18	961.91	976.70	2.330
Au197(MR)	10673.3	10075.9	10374.6	3.746	Au197(MR)	886.72	796.13	794.06	825.64	17.436