

ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ РЕДКИХ И ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2018 г. Ю.А. Карпов, В.Б. Барановская

Институт общей и неорганической химии (ИОНХ) им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 28.07.17 г., доработана 01.11.17 г., подписана в печать 03.11.17 г.

Статья посвящена одной из важных проблем развития производства редких и драгоценных металлов — аналитическому контролю. Рассмотрены состояние, значение, проблемы, перспективы развития аналитического контроля как неотъемлемой составной части производства редких и драгоценных металлов и гаранта качества продукции. Охарактеризованы современные методы аналитического контроля — атомно-спектральные, масс-спектральные, рентгенофлуоресцентные, комбинированные, а также рациональные области их применения. Показано, что научно-технический прогресс неразрывно связан с кардинальным увеличением номенклатуры материалов на основе редких и драгоценных металлов и повышением требований к их качеству. Это потребует создания новых и совершенствования существующих методов аналитического контроля, их стандартизации и метрологического обеспечения. Для выполнения этой работы необходимо привлечь сохранившиеся в стране после распада Советского Союза научно-исследовательские организации в Российской академии наук, вузах, отраслевых институтах, имеющие в своем составе аналитические лаборатории, а также активизировать заводскую науку. Необходимо эффективно использовать достижения передовых аналитических лабораторий за рубежом, участвовать в международных сравнительных испытаниях. При этом особое внимание обращено на нерешенные проблемы — научно-обоснованное формулирование требований к новым видам продукции на основе редких и драгоценных металлов; разработку и метрологическую оценку методов пробоотбора; разработку высококачественного метрологического обеспечения аналитического контроля производства редких и драгоценных металлов; совершенствование аналитических методов; стандартизацию методов анализа; аккредитацию аналитических лабораторий; подготовку высококвалифицированных кадров химиков-аналитиков.

Ключевые слова: аналитический контроль, редкие металлы, драгоценные металлы, производство металлов, рентгенофлуоресцентные методы, атомно-спектральные методы, масс-спектральные методы анализа.

Карпов Ю.А. — акад. РАН, докт. хим. наук, гл. науч. сотр. лаборатории химического анализа ИОНХ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31), проф. кафедры сертификации и аналитического контроля НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: Karpov-yury@yandex.ru.

Барановская В.Б. — докт. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории химического анализа ИОНХ РАН, доцент кафедры сертификации и аналитического контроля НИТУ «МИСиС». E-mail: baranovskaya@list.ru.

Для цитирования: Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Проблемы аналитического контроля в производстве редких и драгоценных металлов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. № 3. С. 19–35.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-19-35.

Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B.

Problems of analytical control in production of rare and precious metals

The article focuses on one of the important issues in rare and precious metals industry development — analytical control. It reviews the current state, importance, problems and prospects for analytical control development as an integral part of the rare and precious metal production and product quality assurance. Modern analytical control methods are described, namely atomic spectral, mass spectral, X-ray fluorescent and combined ones as well as their rational applications. It is shown that scientific and technological progress is inextricably linked with a drastic increase in the nomenclature of materials based on rare and precious metals and higher requirements for their quality. This will require creating new and improving existing analytical control methods, their standardization and metrological support. This work should involve research organizations in the Russian Academy of Sciences, universities, industry research centers with research laboratories that have survived in the country after the Soviet Union dissolution, as well as promote plant research activities. It is necessary to effectively use the achievements of advanced analytical laboratories abroad, participate in international comparative tests. At the same time, special attention is paid to unsolved problems — scientifically justified statement of requirements for new types of products based on rare and precious metals; development and metrological assessment of sampling

methods; development of high-quality metrological support for analytical control of rare and precious metal production; improvement of analytical methods; standardization of analytical methods; accreditation of analytical laboratories; training of highly qualified analytical chemists.

Keywords: analytical control, rare metals, precious metals, metals industry, X-ray fluorescence methods, atomic spectral methods, mass spectral methods.

Karpov Yu.A. — acad. of RAS, Dr. Sci. (Chem.), chief research scientist of Chemical Analysis Laboratory of Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS n.a. N.S. Kurnakov (IGIC RAS) (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 31), professor of Department Certification and Analytical Control of National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS») (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: Karpov-yury@yandex.ru.

Baranovskaya V.B. — Dr. Sci. (Chem.), leading scientist of Chemical Analysis Laboratory of IGIC RAS, associate prof. of Department of Certification and Analytical Control of NUST «MISIS». E-mail: baranovskaya@list.ru.

Citation: Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Problemy analiticheskogo kontrolya v proizvodstve redkikh i dragotsennykh metallov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 3. P. 19–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-3-19-35.

Введение

Редкие и драгоценные (благородные) металлы составляют больше половины элементов Периодической системы. Выдающийся ученый акад. Н.П. Сажин классифицировал редкие элементы на пять групп — легкие, рассеянные, редкоземельные, тугоплавкие и радиоактивные [1]. Традиционно в силу специфики свойств и применения легкие редкие элементы (Li, Rb и Cs) и радиоактивные рассматриваются отдельно. Драгоценные металлы (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os) тоже являются самостоятельным разделом химии и металлургии, но с точки зрения диагностики их состава, которой посвящена данная работа, их удобно рассматривать вместе с редкими.

Н.П. Сажин подчеркивал [1], что «редкость» элемента зависит не только от малой распространенности его в земной коре, но в большей степени от сложности и дороговизны технологических методов его производства. Первое, что привлекает внимание, — это разнообразие веществ и материалов на основе редких и драгоценных металлов, их составов, свойств и, следовательно, областей и перспектив их использования.

Трудно назвать сферу науки и техники, где не применялись бы материалы с участием редких и драгоценных металлов. Это металлургия, транспорт, атомная промышленность, военная техника, оптика, информатика, медицина, сельское хозяйство, научные исследования и многое другое. И все же востребованность этих металлов и материалов на их основе значительно ниже, чем можно ожидать с учетом их значимости.

Настоящее понимание роли редких металлов в жизни человечества было по-настоящему осознано только во второй половине прошлого века.

С тех пор наука, производство и применение редких металлов развиваются экспоненциально, но до реализации истинных возможностей этого сегмента материаловедения еще далеко, для этого нужны значительные усилия и средства государства и бизнеса.

Одна из важных проблем развития производства редких и драгоценных металлов — аналитический контроль (АК), который является неотъемлемой частью всех этапов технологии и гарантом качества продукции. В настоящей работе авторы стремились показать современные возможности АК, их ограничения и проблемы, перспективы совершенствования.

Такое рассмотрение начнем с редких металлов. Следует, прежде всего, отметить большую роль, которую в создании и развитии науки, технологии и аналитики редких металлов в нашей стране сыграл Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет». Он был образован в 1931 г., а в 1958 г. стал первым в Советском Союзе комплексным институтом, включившим в свой состав научно-исследовательскую и проектную части, специальное конструкторское бюро, завод по производству специального оборудования «Гео-приборцветмет» (г. Москва), два опытных технологических завода — Пышминский опытный завод (в настоящее время — «Уралредмет») и опытный химико-металлургический завод в г. Подольск (Московская обл.) [2].

В числе основных направлений работы института «Гиредмет» можно отметить следующие: фундаментальные исследования, производственные технологии, проектирование предприятий и

конструирование оборудования, создание новых материалов, решение актуальных задач экологии, энергетики и природопользования.

Разрушение Советского Союза кардинально отразилось на редкометаллической промышленности, основные предприятия которой были построены в союзных республиках, ставших самостоятельными государствами, — Казахстане, Украине, Киргизии, Таджикистане, Узбекистане, Эстонии. Функционирование этих предприятий базировалось на их взаимосвязанной специализации, оформленной в виде системы взаимодействия. Разрыв этой системы привел к практической ликвидации наиболее крупных предприятий редкометаллической промышленности в странах СНГ, следствием которой явилось драматическое снижение объемов и номенклатуры данной продукции. Этому способствовало и резкое уменьшение потребности в новых материалах со стороны отечественной промышленности.

Таким образом, возникла ситуация, когда проблему развития науки и производства редких металлов нужно решать заново с учетом новых потребностей, сохранившихся возможностей, наличия финансовых ресурсов и перспектив развития отечественной промышленности

Практика показывает, что при создании и модернизации любого металлургического производства первичным является наличие методов АК, на основании которых базируются требуемые технологические решения при переработке сырья и создании новых материалов.

С учетом этого положения рассмотрим современное состояние аналитической химии редких металлов и прикладного раздела этой науки — аналитического контроля.

Аналитический контроль редких металлов

Прежде всего, отметим уже сказанное, что крупных предприятий редкометаллической промышленности в России практически не осталось. Поэтому полноценное комплексное развитие аналитических лабораторий (а это дорогостоящее мероприятие) нереально. Логичным представляется создание и совершенствование крупных аналитических центров в исследовательских университетах и институтах РАН с последующей передачей отдельных разработок вновь создаваемым или сохранившимся профильным предприятиям.

Для проведения этой работы нужно оценить перспективы развития отрасли и уровень имеющегося аналитического обеспечения этого развития. Прежде всего, отметим безальтернативность применения редких металлов в важнейших стратегических отраслях промышленности и наукоемких разработках [3], таких как:

- атомная техника — литий, бериллий, тантал, ниобий, цирконий, гафний, редкоземельные элементы (РЗЭ);
- производство авиационных и космических материалов — ниобий, ванадий, рений, скандий, РЗЭ;
- оптика, оптоэлектроника, создание лазеров — соединения РЗЭ;
- производство нового класса постоянных магнитов — неодим, самарий, диспрозий;
- создание высокотемпературных сверхпроводников — иттрий, лантан, таллий;
- современная электроника, где используются практически все редкие металлы.

В качестве примера на рис. 1 приведены основные области мирового потребления редкоземельных металлов (РЗМ). Их перечень можно существенно расширить, но даже из представленной информации ясно, что научно-технический прогресс, современное машиностроение, элементная база электроники и вообще уход страны от примата сырьевой экономики невозможны без производства редких металлов, соединений и материалов на их основе. Следовательно, неизбежно воссоздание редкометаллической промышленности в России, но на новой научно-технической основе и с учетом ограниченных материальных ресурсов. Российская Федерация располагает большими и разнообразными минеральными ресурсами редких металлов [5], но их освоение требует значительных затрат и, соответственно, поэтапного подхода.

В качестве одного из первых подходов можно назвать химическую диагностику (аналитиче-



Рис. 1. Структура мирового потребления РЗМ [4]

ский контроль) продуктов всей технологической цепочки производства редких металлов, включая минеральное и техногенное сырье, промежуточные продукты, чистые металлы и их соединения, материалы на основе редких металлов и изделия из них.

Требования к аналитическому контролю производства редких металлов изначально имеют свою специфику. Прежде всего, это необходимость многоэлементного анализа. На стадии переработки сырья необходимо определять ценные компоненты (редкометалльное сырье обычно бывает многокомпонентным), сопутствующие элементы и токсичные примеси. При этом важно обеспечить высокую точность установления ценных компонентов, что осложняется многоэлементностью основы, наличием элементов с близкими химическими свойствами и отсутствием стандартных образцов, необходимых для анализа. Еще более сложные аналитические задачи возникают при анализе готовой продукции — редких металлов и их соединений. Дело в том, что свои уникальные функциональные свойства редкие металлы проявляют при достижении высокой химической чистоты. Поэтому для оценки их качества требуется определение практически полного примесного состава, т.е. десятков элементов-примесей на ничтожно низком уровне их содержаний до 10^{-6} — 10^{-8} %, что для аналитиков является задачей высшей категории сложности.

К одной из характеристик состояния АК того или иного вида продукции относится наличие соответствующих стандартов на методы анализа. Разработка таких стандартов началась в 50-х годах прошлого века, и в первый период в них были представлены в основном химические и физико-химические методы анализа, позволяющие определять один или максимум несколько компонентов и отличающиеся длительностью и сложностью аналитических процедур.

Эти методы были практически непригодны для применения в условиях производства, но в 1960-х годах начали интенсивно прогрессировать физические методы анализа. Их сущность состояла в выборе какого-либо индивидуального свойства анализируемого вещества, которое использовалось в качестве аналитического сигнала. Затем проводили идентификацию этого сигнала и его количественное измерение, которое принимали за результат анализа. Новому направлению способствовали успехи научно-технического прогрес-

са — приборостроение и информатизация. Физические методы обладали рядом кардинальных преимуществ перед химическими не только по производительности, но и по многоэлементности, диапазону измеряемых содержаний, метрологическим характеристикам, особенно при определении следовых количеств элементов. В то же время в этих методах были потенциально возможны ошибки, обусловленные влиянием на результат анализа других элементов и проблемами калибровки. В результате возник новый раздел аналитической химии, связанный с созданием приборов (аналитическое приборостроение), их метрологическим и математическим обеспечением, разработкой методик и практическим применением.

Направление развития физических методов акад. И.П. Алимарин образно оценил как путь «от периферии к центру атома» [6]. То есть сначала в качестве аналитического сигнала использовали эмиссионные и абсорбционные спектры внешних электронных оболочек возбужденных атомов пробы. Результатом этой работы стало появление атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализов. Затем были добавлены спектры внутренних электронных оболочек и спектры ионов — так возникли рентгенофлуоресцентный анализ и масс-спектрометрия. И наконец, были привлечены ядерные реакции с последующим измерением радиоактивности образующихся при облучении пробы радиоактивных изотопов. Отметим сразу, что в 70—80-е годы прошлого века в России, США, ФРГ, Франции были созданы уникальные по своим возможностям методы анализа редкометаллической продукции [6], но Чернобыльская катастрофа фактически зачеркнула эти успехи, и реально эти методы почти не используются из соображений безопасности, а также в связи с необходимостью наличия источника излучения, длительностью облучения и охлаждения облученных образцов и рядом других причин. Поэтому современный комплекс методов анализа формируется без ядерно-физической составляющей.

Теперь вернемся к постановке задачи об организации аналитического контроля при производстве и применении редких металлов. Из сказанного ранее ясно, что независимо от вида работ с редкими металлами возникает необходимость многокомпонентного анализа. Иногда наиболее значимым является высокоточное нахождение больших концентраций, иногда — высокочувствительное определение малых и сверхмалых

содержаний. Но в любом случае такие работы не удастся выполнить с помощью какого-то одного метода, поэтому требуется использовать в комплексе несколько взаимодополняемых методов. В связи с отсутствием в настоящее время в России крупных предприятий по производству редких металлов оснащение небольших производств полным комплексом дорогостоящих аналитических приборов практически нереально. Поэтому универсальные центры (обычно они относятся к категории ЦКП — центры коллективного пользования научным оборудованием) разрабатывают методики анализа, проводят их метрологическую аттестацию, создают метрологическое обеспечение (стандартные образцы), в некоторых случаях разрабатывают стандарты на методы анализа, обеспечивают полную характеристику объекта анализа по максимальному количеству показателей качества с использованием всего арсенала имеющихся приборов. А производственные предприятия проводят АК по ограниченному числу наиболее важных показателей в соответствии с нормативной документацией.

Наиболее эффективными современными методами анализа, комбинация которых обеспечивает возможность универсального контроля редкометаллической продукции, являются: атомно-эмиссионная спектрометрия с различными источниками возбуждения, атомно-абсорбционная спектрометрия с различными источниками света и электротермической атомизацией, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, масс-спектрометрия с различными источниками ионизации, перечисленные методы в сочетании со способами химического разделения и концентрирования.

Эти методы в различных сочетаниях и с разным приборным оснащением позволяют решить подавляющее большинство задач аналитического контроля производства редких металлов при наличии высококвалифицированных кадров и необходимой инфраструктуры.

Возможности универсального аналитического центра химической диагностики редкометаллической продукции продемонстрируем на примере Испытательного аналитико-сертификационного центра (ИАСЦ) института «Гиредмет» — центра коллективного пользования (ЦКП) [7].

На рис. 2, 3 показаны приборное оснащение ЦКП-ИАСЦ Гиредмета и вспомогательное оборудование, необходимое для функционирования данного центра.

Рассмотрим кратко возможности отдельных методов, применяемых в ЦКП-ИАСЦ для анализа редкометаллической продукции, а также перспективы их комбинирования с целью расширения этих возможностей.

Как правило, рентгенофлуоресцентный анализ используют для решения двух задач — 1) экспрессного неразрушающего качественного многоэлементного анализа, который предшествует количественному определению регламентируемых элементов, является предварительным и выполняется без применения стандартных образцов; 2) высокоточного определения макрокомпонентов (как правило, ценных компонентов) при наличии стандартных образцов. Для количественного анализа редкометаллической продукции наиболее часто привлекаются атомно-спектральные методы — атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный анализы в различных модификациях. Наиболее эффективным показывает себя атомно-эмиссионный анализ с использованием индуктивно связанной плазмы — им можно определять большинство элементов Периодической системы в широком интервале концентраций. Атомно-абсорбционный анализ является самым простым и недорогим методом, но он приспособлен, как правило, для определения небольшого количества элементов, так как в качестве источника света в приборах применяются одноэлементные лампы полого катода. В последнее время появились атомно-абсорбционные приборы с источниками сплошного спектра, но для их практического использования требуется разработка методик анализа с необходимыми метрологическими характеристиками. Эффективность всех перечисленных методов анализа может быть существенно повышена путем их сочетания с методами химического разделения и концентрирования.

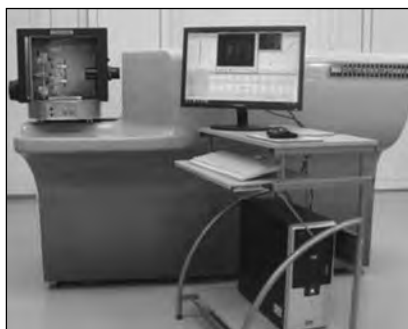
Определение газообразующих элементов (O, N, H, C, S) проводится безальтернативно методом высокотемпературной экстракции.

По-прежнему актуальными для определения редких металлов как макрокомпонентов остаются классические методы анализа: гравиметрия, титриметрия, кулонометрия, обладающие высокой точностью.

Среди аналитических методов и приборов особенно следует отметить прогресс в развитии методов масс-спектрометрии применительно к анализу редких и драгоценных металлов, особенно высокочистых. Сочетание уникальных аналити-



Искровой масс-спектрометр
с двойной фокусировкой
(JEOL, Япония)



Атомно-эмиссионный спектрометр
с дуговым источником возбуждения
«Гранд» (Оптоэлектроника, Россия)



Масс-спектрометр с тлеющим разрядом
«Finnigan ELEMENT GD»
(Thermo Fisher Scientific, Германия)



Атомно-эмиссионный спектрометр
с индуктивно связанной плазмой
iCAP 6300 (Thermo Electron Corp., США)



Масс-спектрометр
с индуктивно связанной плазмой X-7
(Thermo Scientific, США)



Атомно-абсорбционный
спектрофотометр со сплошным спектром
«Contr AA 600» (Analytik Jena, Германия)



Анализатор кислорода, водорода, азота
ONH-836 (LEKO, США)

Рис. 2. Пример приборного
оснащения современной
аналитической лаборатории —
ИАСЦ института «Гиредмет»

ческих характеристик — таких, как высокая чувствительность, точность, широкий диапазон определяемых содержаний, информативность, надежность, а также возможность наряду с химическим определить изотопный состав вещества, отличает этот метод от многих других передовых аналитических методов.

Можно выделить несколько вариантов масс-спектрометрии с различными источниками ионов, используемых в аналитическом контроле редких металлов, — с искровым источником ионов, с тлеющим разрядом, с индуктивно связанной плазмой. Масс-спектрометрия интересна, прежде всего, своей фундаментальной основой — измерением отношения массы образовавшегося в источнике иона к его заряду. То есть по своей сути масс-спектрометр — это сверхчувствительные весы. Во-вторых, масс-спектр, как правило, значительно проще спектра у атомно-спектральных методов анализа. В-третьих, это максимальная многоэлементность анализа, позволяющая определять практически все элементы Периодической системы. И наконец, в четвертых — это уникальная возможность изотопного анализа наряду с химическим.

Наиболее востребован в прикладных аналитических лабораториях метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Он универсален, обладает не рекордной, но достаточно высокой чувствительностью, пригоден в очень широком интервале определяемых содержаний. Поэтому МС-ИСП применяется как в крупных аналитических центрах, так и в небольших заводских лабораториях для контроля

разнообразной редкометаллической продукции — минерального сырья, концентратов, сплавов, химических соединений, чистых металлов.

Для контроля качества этих металлов и материалов на их основе в ряде случаев необходимо использовать самые чувствительные из имеющихся в арсенале аналитической химии методы анализа. К ним относится, например, твердотельная масс-спектрометрия высокого разрешения с искровым (лазерным) источником ионов и тлеющим разрядом. Такие методы базируются на современных дорогостоящих приборах, требуют высокой квалификации операторов, не применимы в заводских лабораториях. В анализе высокочистых веществ им нет альтернативы, так как они позволяют определить полный примесный состав широкого круга веществ и материалов с пределами обнаружения примесей на уровне 10^{-6} — 10^{-9} %.

Не представляется возможным переоценить тот факт, что отечественный научно-технический прогресс неразрывно связан с использованием редких металлов и материалов на их основе, что в России имеются обширные запасы практически всех редких элементов, т.е. присутствует мощная минерально-сырьевая база, что наша страна располагает эффективными технологиями извлечения редких металлов из минерального сырья, разработанными еще в советский период. В то же время именно редкометалльная промышленность понесла наибольшие потери в период разрушения страны. Поэтому в настоящее время начинается период возрождения, появляются небольшие, но современные производства, проводятся работы по импортозамещению. В рамках этого значимого комплекса ра-

бот представляется чрезвычайно важным иметь отечественную аналитическую службу, которая позволит обеспечить контроль качества всех этапов производства редких металлов и, следовательно, конкурентоспособность отечественной продукции.



Лабораторный гидравлический пресс CARVER (CARVER, США)



Планетарная шаровая мельница RS 200 (Retsch, Германия)



Аналитическая просеивающая машина «AS 200 control» (Retsch, Германия)



Анализатор влажности MRS 120-3 (Kern&Sohn, Германия)



Вибрационная дисковая мельница RS 200 (Retsch, Германия)



Микроволновая система MARS-5 (CEM, США)

Рис. 3. Вспомогательное оборудование для химической и механической подготовки проб

Как уже отмечалось, на стадии разработки новых материалов и технологий необходимо использовать возможности крупных универсальных и компетентных аналитических центров, а после завершения разработки технологии и ее внедрения в производство, для обеспечения технологией требуемого состава материала — осуществлять постоянный аналитический контроль на предприятии, но только за несколькими функционально важными компонентами, которые могут быть определены экспрессно одним из аналитических методов в производственной лаборатории.

В ряде современных технологий такой подход уже давно реализуется, например, в современной электронике.

Аналитический контроль драгоценных металлов

Рассмотрим теперь проблемы аналитического контроля в производстве драгоценных (благородных) металлов. Хотя, в принципе, драгоценные металлы тоже являются редкими, но по совокупности свойств и областям применения они обособлены в самостоятельную группу и требуют отдельного рассмотрения.

Здесь картина кардинально отличается от таковой для редких металлов. Общим является только то, что эти металлы и их соединения составляют неотъемлемую часть современной цивилизации. Во-первых, это валюта, банковские запасы которой в значительной мере определяют экономические возможности ее обладателя — страны, региона, корпорации, предприятия, организации и т.п. Во-вторых, это основа ювелирной промышленности, изделия которой являются одним из наиболее распространенных товаров. В-третьих, это важнейшие материалы современной промышленности — электроники, электротехники, химии, производства катализаторов, магнитов и др.

После распада Советского Союза главные производители драгоценных металлов — аффинажные заводы, перечень которых утверждается Правительством РФ, сохранились, а государственное регулирование производства, оборота и учета драгоценных металлов закреплено Федеральным законом «О драгоценных металлах и драгоценных камнях», хотя сами аффинажные заводы приватизированы. Высокое качество отечественных аффинированных металлов в значительной мере определяется тем, что их реализация осуществля-

ется через Лондонскую биржу металлов по правилам Лондонской ассоциации драгоценных металлов. Согласно этим правилам, аналитические лаборатории производителей драгоценных металлов должны проходить регулярный контроль качества своей работы в виде анализа шифрованных образцов всех марок продукции. В случае выполнения всех требований по точности анализа этих образцов предприятие (и соответственно его аналитическая лаборатория) получает статус «Good Delivery» (доброкачественная поставка), который позволяет реализовать на Лондонской бирже свою продукцию по максимальным ценам. Поэтому практически все российские аффинажные заводы участвуют в проверках качества своей продукции и имеют статус «Good Delivery».

Другой стимул для достижения высокого качества драгоценных металлов — необходимость их соответствия требованиям национальных стандартов (ГОСТов), технических условий и методов анализа. В табл. 1 представлена информация о требованиях к химическому (элементному) составу аффинированной платины в соответствии с межгосударственным стандартом ГОСТ 31290. Аналогичные стандарты имеются для остальных платиновых металлов, а также золота и серебра.

Для того чтобы удовлетворить требованиям этих стандартов по содержанию примесей, рекомендуется спектральный метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым источником возбуждения спектра и индуктивно связанной плазмой, который обеспечивает определение примесей на требуемом уровне содержаний. Аффинажные заводы России, особенно Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова и Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов, располагают современными лабораториями мирового уровня, способными к высокоточной оценке качества своей продукции. К сожалению, в нашей стране нет научно-исследовательского центра, который развивал бы стратегические направления по исследованию, применению и анализу драгоценных металлов на перспективу. Эта проблема остается актуальной, так же как и задачи обеспечения аналитических лабораторий стандартными образцами и дальнейшего снижения пределов обнаружения и определения примесей. Однако в целом состояние и уровень аналитического контроля аффинированных драгоценных металлов в нашей стране следует признать хорошими.

Таблица 1

Химический состав (мас.%) аффинированной платины по маркам (ГОСТ 31290, проект)

Наименование элемента	ПлА-00, ПлАП-00	ПлА-0	ПлАП-0	ПлА-1, ПлАП-1	ПлА-2, ПлАП-2
Платина, не менее (по разности)	99,99	99,98	99,98	99,95	99,90
Примеси, не более:					
Сумма примесей, всего	0,01	0,02	0,02	0,05	0,10
Палладий	0,005	—	—	0,020	—
Родий	0,005	—	—	0,030	—
Иридий	0,005	—	—	0,015	—
Рутений	0,002	—	—	0,010	—
Сумма примесей палладия, родия, иридия, рутения	—	0,015	0,015	—	0,050
Алюминий	0,002	0,002	0,002	0,005	0,005
Висмут	0,002	0,005	0,005	0,005	—
Железо	0,003	0,003	0,003	0,010	0,010
Золото	0,002	0,002	0,002	0,005	0,005
Кадмий	0,005	0,005	0,005	0,005	—
Кальций	0,003	0,005	0,005	0,005	—
Кремний	0,002	0,002	0,002	0,005	0,005
Магний	0,002	0,002	0,005	0,005	—
Марганец	0,001	0,005	0,005	0,005	—
Медь	0,002	0,002	0,005	0,005	—
Молибден	0,004	0,010	0,010	0,010	—
Мышьяк	0,002	0,005	0,005	0,005	—
Никель	0,001	0,001	0,005	0,003	—
Олово	0,001	0,001	0,001	0,005	0,005
Свинец	0,001	0,002	0,002	0,005	0,005
Серебро	0,003	0,005	0,005	0,005	—
Сурьма	0,001	0,001	0,001	0,005	0,005
Теллур	0,004	0,005	0,005	0,005	—
Хром	0,001	0,005	0,005	0,005	—
Цинк	0,002	0,002	0,005	0,003	—

Другую картину мы наблюдаем при рассмотрении методов АК сплавов драгоценных металлов. Эта продукция не является биржевым товаром и выпускается, как правило, небольшими партиями, которые контролируются по устаревшим стандартам и классическими методами — гравиметрическими, титриметрическими, кулонометрическими, фотометрическими. Только в отдельных случаях применяются современные методы пробирного спектрального и рентгенофлуоресцентного анализа. В табл. 2 приведена информа-

ция о стандартизованных методах анализа отдельных видов сплавов драгоценных металлов.

Значительные проблемы существуют в сфере анализа возвратного сырья драгоценных металлов (ВСДМ), к которому относят техногенное и вторичное сырье. Следует отметить, что ввиду высокой стоимости драгоценных металлов и их химической инертности извлечение этих металлов из различных видов возвратного сырья экономически выгодно, т.е. ВСДМ является важным источником в производстве драгоценных металлов.

Таблица 2
Стандартизованные методы анализа
сплавов драгоценных металлов

Сплавы	Определяемый металл	Метод анализа
Pd–Ir	Pd	Титрование
Pt–Pd	Pd	
Pt–Ni	Ni	
Pt–Ir	Ir	Потенциометрическое титрование
Сплавы Ag	Ag	
Pd–Ag	Ag	
Au–Pt	Au	Кулонометрическое титрование
Pt–Cu	Cu	Спектрофотометрия
Pt–Ru	Ru	
Pt–Rh	Rh	
Сплавы Au с Pd, Pt	Au	Гравиметрия
	Pd	
	Pt	
Сплавы Au с Ag, Cu	Au	Пробирный анализ
Pt–Cu	Cu	Атомно-абсорбционная спектроскопия
Сетки катализаторные из Pt-сплавов	Pd	Рентгено-флуоресцентный анализ с образцом сравнения
	Rh	

Для ВСДМ созданы различного вида классификации [8–10]:

- 1) по содержанию ценных компонентов:
 - бедное;
 - богатое;
- 2) по составу материала основы:
 - на металлической основе;
 - на органической (пластиковой) основе;
 - на керамической основе;
 - на комбинированной основе;
- 3) по физическим признакам:
 - твердые компактные отходы;
 - сыпучие (порошки);
 - жидкие;
- 4) в зависимости от сферы производства:
 - в ювелирной промышленности;
 - в химической промышленности;
 - в электронной, электрохимической, оборонной и радиопромышленности (радиолампы, разъемы, контакты, контактные устройства, платы на

органической основе, микросхемы, радиодетали, кабели и провода, лента, высечка, вырубка, аккумуляторы, элементы питания и прочие отходы);

— бытовые отходы (лом бытовой радиоэлектронной аппаратуры, бытовой стеклянный и фарфоровый бой, лом ювелирных украшений и т.д.);

5) зарубежная классификация [8]:

— группа 1 — металлические отходы, как правило, на основе меди и ее сплавов с содержанием драгоценных металлов до 5 % (отходы прокатки, плакирования и штамповки, незапечатанные в капсулах транзисторы, массивные позолоченные шайбы, фольга, провода);

— группа 2 — двух- или многослойные материалы из цветных металлов или сплавов с нанесенным различными способами тонким слоем драгоценных металлов (содержание <5 %);

— группа 3 — материалы, соединенные с пластиком, керамикой, стеклом и другими компонентами (транзисторы, заключенные в капсулы из кремнийорганических полимеров, платы с печатным монтажом, части коммутационных систем, токопроводящие и резистивные пасты на основе серебра, палладия и рутения).

Из представленных вариантов классификации ВСДМ видно, что данные материалы отличаются многоэлементностью состава, широким диапазоном содержаний различных компонентов, неоднородностью и т.д. Все это требует специального аналитического контроля ценных компонентов, сопутствующих и токсичных примесей, что, в свою очередь, возможно только в результате комбинирования нескольких взаимодополняющих методов анализа. Крайне важно отметить, что в связи с неоднородностью ВСДМ его анализ предваряют достаточно сложные операции по разбраковке, гомогенизации и классификации ВСДМ, заканчивающиеся тщательно разработанной процедурой пробоотбора. Рассмотрим кратко эти методы.

Обычно количественному определению заданных компонентов предшествует обзорный рентгено-флуоресцентный и атомно-эмиссионный анализы, дающие общее представление о полном химическом составе ВСДМ. На основании этого идентификационного эксперимента выбирают элементы для последующего количественного определения.

Помимо драгоценных металлов в возвратном металлсодержащем сырье определяют Cu, Al, Fe, Ni, редкие тугоплавкие металлы Nb, Ta, Zr, редкоземельные элементы, редкие рассеянные элементы Ga, In, Ge, Re и ряд других.

Для количественного анализа ВСДМ используют методы атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии, спектрофотометрии, классические методы гравиметрического и потенциометрического анализов.

Прямое осуществление этих методов без специальной пробоподготовки, применения методов разделения и концентрирования малоэффективно. Поэтому в каждом отдельном случае разрабатывают методику анализа с преобразованием пробы в аналитическую форму, оптимальную для выбранного метода и обеспечивающую получение наиболее точных результатов.

Рентгенофлуоресцентный метод (РФА) характеризуется высокой экспрессностью, относительно простой пробоподготовкой и имеет мало ограничений по физическим свойствам и химическому составу объекта исследования [11, 12]. РФА часто используют при анализе возвратного металлосодержащего сырья с целью высокоточного определения драгоценных металлов в катализаторах [13], технологических продуктах и отходах производства [14], шламах и платиновых концентратах [15], вторичном сырье, содержащем драгоценные металлы [16]. Для определения драгоценных металлов в катализаторах также применим комплексный подход, состоящий в титриметрическом определении основной массы драгоценных металлов и последующем анализе гранул катализатора после выщелачивания рентгенофлуоресцентным методом [17].

Для определения низких содержаний сопутствующих и токсичных элементов As, Se, Te, Bi, Co, Cd, Sn, Pb, Sb, Fe, Au, In, Cu, Ni, Ag, Zn, Hg, Mn используются сорбционно-рентгенофлуоресцентные методики. В качестве сорбентов применяются полимерный тиоэфир и пенополиуретановые сорбенты [18, 19].

Уникальный опыт комплексного определения элементов в продуктах переработки накоплен в ГМК «Норильский никель», где разработана методика анализа продуктов металлургического цеха рентгеноспектральным методом на содержание как драгоценных, так и цветных, редких и токсичных металлов. Границы определяемых содержаний имеют широкий диапазон от 0,001 до 100 мас. %.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) широко применяется для анализа платиновых металлов в возвратном металлосодержащем сырье [20–24]. Для определения токсичных элементов данным методом используют различные способы

предварительного концентрирования с S,N-содержащими сорбентами [25] и соосаждения на гидроксидах [26–28].

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) — наиболее востребованный в последние десятилетия метод анализа ВСДМ благодаря сочетанию таких качеств, как универсальность, большой диапазон определяемых содержаний, многоэлементность, доступность современной аппаратуры, высокая производительность и, во многих случаях, экономичность. Ограничения метода связаны с необходимостью перевода пробы в раствор и применения различных способов разделения и концентрирования. Но даже с учетом этих условий метод АЭС-ИСП в большинстве случаев оказывается предпочтительным.

Большинство работ по анализу ВСДМ методом АЭС-ИСП посвящено определению содержаний драгоценных металлов. Для анализа отработанных катализаторов данный метод используется после различных способов пробоподготовки: высокотемпературного сплавления [29]; растворения в смеси кислот [29–31]; автоклавного вскрытия [32]. Описание анализа вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы, шламов производства азотной кислоты, шамотных отходов приведено в работах [29–33].

Метод АЭС-ИСП также часто применяют для определения платиновых металлов в катализаторах [29]. Правильность полученных результатов по оценке Pt и Pd была подтверждена путем сопоставления с данными межлабораторного контроля.

Действующие методики позволяют определять палладий и платину после высокотемпературного сплавления с пиросульфатом калия в отработанных Pd- и Pt-содержащих катализаторах и продуктах их переработки в диапазонах массовых долей: для палладия — от 0,001 до 30,0 %, для платины — от 0,005 до 30,0 %.

Благодаря многоэлементности метод АЭС-ИСП широко используется для одновременного определения большого количества примесных элементов [34–41], в том числе и токсичных [35, 36].

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) является одним из важных инструментов определения элементного и изотопного состава любых неорганических веществ [42], хотя применяется намного реже, чем АЭС-ИСП, — чаще всего для определения МПГ и примесей (Ag, As, Bi, Cr, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn) [43].

Таким образом, в анализе всего разнообразия ВСДМ используются в основном три метода — рентгеновская флуоресценция, атомно-абсорбционная спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. При этом следует отметить, что для каждого объекта нужно разрабатывать методику анализа с учетом вышеперечисленных особенностей ВСДМ, включающую в большинстве случаев способы пробоподготовки, гармонизированные с применяемым методом анализа и составом пробы [43].

Из рассмотрения современного состояния анализа ВСДМ можно заключить, что для обследования этих объектов используются различные методы и разработано большое количество методик анализа. В любом случае аналитическая лаборатория для сертификации ВСДМ по химическому составу должна располагать комплексом методов пробоподготовки и такими современными методами анализа, как атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, а также методиками анализа конкретных объектов и их метрологическим обеспечением.

Получение точных и стабильных результатов аналитического контроля зависит не только от наличия приборов, методик, квалифицированных кадров и метрологического обеспечения — необходимой составляющей является эффективная и рациональная организация работы аналитической службы.

Аккредитация аналитических лабораторий

В 1999 г. международной организацией по стандартизации (ИСО) был выпущен основополагающий международный стандарт ИСО/МЭК 17025-99 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». Этот стандарт, по существу, адаптировал стандарт ИСО 9000 применительно к лабораториям. Так же как ИСО 9000, стандарт 17025 сразу же стал общепринятым во всем мировом сообществе, на нем базируются практически все национальные системы. В 2005 г. вышла новая, более современная версия стандарта, которая, как и первая, принята в России в качестве национального стандарта. В настоящий момент готовится к публикации значительно модернизированная версия стандарта 17025-2017.

Именно в этом документе содержатся ключевые элементы системы организации аналитической (испытательной) лаборатории и две группы требований — к технической компетентности и системе менеджмента. Поскольку эти требования охватывают практически все виды деятельности и процедуры, сопровождающие функционирование современной лаборатории, то наличие у лаборатории свидетельства об аккредитации свидетельствует об организации ее работы в соответствии с международными нормами и правилами.

Система аккредитации лабораторий — это сегодня самый эффективный инструмент в организации их работы. Но даже аккредитация не охватывает всех особенностей их деятельности. Поэтому в повседневной практике необходимо использовать стандарты и нормативные документы по стандартизации, валидации, оценке неопределенности и прослеживаемости аналитических методов (руководства Eurachem, CITAC, ILAC). Необходимо участвовать в межлабораторных сравнительных испытаниях — наиболее эффективной процедуре контроля правильности и стабильности работы лаборатории.

Аккредитация подтверждает лишь компетентность лаборатории в заявленной области. Но в рамках этой области есть лаборатории более высокого и менее высокого уровня. Крайне важно проводить сопоставление этих планок и выявлять лучших (бенчмаркинг лабораторий): для аттестации стандартных образцов, проведения арбитражных процедур, выполнения особо сложных и важных измерений. Такие лаборатории являются ориентирами, к которым нужно стремиться другим лабораториям аналогичного профиля.

И наконец, важнейшим видом деятельности по совершенствованию организации работы аналитических лабораторий остается подбор, обучение и переподготовка кадров. Без этого самые лучшие системы и стандарты не помогут в достижении необходимой эффективности работы аналитических лабораторий [44].

Заключение

Рассмотрение состояния и проблем аналитического контроля в производстве редких и драгоценных металлов показывает его огромное значение на всех этапах технологии и практического применения. Многие проблемы АК решены — разработаны высокоэффективные методы анализа, приборы,

их информационное и метрологическое сопровождение. Однако перспективы использования продукции на основе редких и драгоценных металлов, экспоненциальный рост их номенклатуры, повышение требований к их качеству — все это приводит к появлению новых нерешенных проблем. К таким проблемам стоит отнести следующие: научно-обоснованное формулирование требований к новым видам продукции на основе редких и драгоценных металлов; разработка и метрологическая оценка методов пробоотбора; разработка высококачественного метрологического обеспечения аналитического контроля производства редких и драгоценных металлов; совершенствование аналитических методов; стандартизация методов анализа; аккредитация аналитических лабораторий; подготовка высококвалифицированных кадров химиков-аналитиков.

Решение этих проблем потребует значительных ресурсов, внимания и времени, но следует помнить, что без этого создание современного конкурентоспособного производства важнейшего сегмента материаловедения — производства материалов на основе редких и драгоценных металлов — невозможно.

Статья подготовлена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10417).

Литература

1. Сажин Н.П. Редкие элементы и технический прогресс. М.: Знание, 1967.
2. Гиредмет — 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников: Юбил. сб. М.: ОИТ ЦИНАО, 2001.
3. Шелагуров В. Почему редки у нас редкие металлы // Металлы Евразии. 2005. No. 6. С. 60—63.
4. Косынкин В.Д., Глебов В.А. Возрождение российского производства редкоземельных металлов — важная задача отечественной экономики // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: Сб. матер. III Междунар. конф. (г. Суздаль, 4—8 окт. 2010 г.). М.: ИМЕТ РАН, 2010. С. 10.
5. Мелентьев Г. Редкие земли России: Перспективы и приоритеты // Редкие земли. 2015. No. 1(4). С. 56—60.
6. Алимарин И.П., Яковлев Ю.Д. Ядерно-физические методы анализа // Ядерно-физические методы анализа вещества. М.: Атомиздат, 1971. С. 5—14.
7. Пархоменко Ю.Н., Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Чистые редкие и драгоценные металлы — под контролем ЦКП института «Гиредмет» // Нанотехнологии. Экология. Производство. 2013. No. 3 (22). С. 28—29.
8. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. Кн. 2. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2005.
9. Стрижко Л.С., Лолейт С.И. Извлечение цветных и благородных металлов из электронного лома. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2009.
10. Проблемы переработки «электронного» лома, содержащего драгоценные металлы: Обз. информация. Вып. 2. М.: Росвтордрагмет, 1995.
11. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль в металлургическом производстве: Учеб. пос. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006.
12. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982.
13. Айсуева Т.С., Финкельштейн А.Л., Белозерова О.Ю., Скорникова С.А. Рентгенофлуоресцентное определение платины, рения, палладия в катализаторах на основе оксида алюминия // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. No. 4. С. 411—417.
14. Шабанова Л.Н., Образовский Е.Г., Акулова Г.И., Срывцева Т.Б. Пробоотбор и определение благородных металлов в технологических продуктах и отходах производства // Тез. докл. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока — 2004» (г. Новосибирск, 11—16 окт. 2004 г.). Новосибирск: Изд-во Института катализа СО РАН, 2004. С. 96.
15. Шестаков В.А., Архипов Н.А., Макаров Д.Ф., Кукушкин Ю.Н. Рентгеноспектральный анализ шламов и платиновых концентратов на благородные металлы // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. No. 12. С. 2176—2180.
16. Antonova Yu.V., Bukhryakov V.A., Karpov Yu.A., Lyamina O.I., Kupriyanova T.A., Filippov M.N. Direct X-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in used ceramic-based autocatalysts // Inorg. Mater. 2014. Vol. 50. No. 14. P. 1431—1434.
17. Образовский Е.Г., Акулова Г.И., Срывцева Т.Б. Комплексный подход к анализу катализаторов, содержащих драгоценные металлы, и продуктов их переработки // Тез. докл. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока — 2004» (г. Новосибирск, 11—16 окт. 2004 г.). Новосибирск: Изд-во Института катализа СО РАН, 2004. С. 97.
18. Шестаков В.А., Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Марчева Е.В., Эсенова Н.К., Муринов Ю.И., Никитин Ю.Е., Золотов Ю.А. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов с использованием полимерного тиоэфира // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. No. 12. С. 2131—2136.
19. Осколок К.В., Моногарова О.В., Алов Н.В. Определение

- кобальта и ртути в воде методом рентгенофлуоресцентного анализа в режиме полного внешнего отражения с предварительным концентрированием на пенополиуретановом сорбенте // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия. 2014. Т. 55. No. 4. С. 203—206.
20. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обз. ст. / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003.
 21. Puig A.I., Alvarado J.I. Evaluation of four sample treatments for determination of platinum in automotive catalytic converters by graphite furnace atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 2006. Vol. 61. P. 1050—1053.
 22. Дальнова О.А., Ширяева О.А., Карпов Ю.А., Алексеева Т.Ю., Ширяев А.А., Куликаускас В.С., Филатова Д.Г. Прямое атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в отработанных автокатализаторах на керамической основе // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. No. 7. С. 3—7.
 23. Куликова Л.Д., Ширяева О.А., Карпов Ю.А. Атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в автомобильных катализаторах // Latv. Kim. Z. 2003. No. 2. P. 154—158.
 24. Stafilov T. Determination of trace elements in minerals by electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 2000. Vol. 55. No. 7. P. 893—906.
 25. Назаренко И.И., Кислова И.В., Кашина Л.И., Бахарева Т.В., Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Муринов Ю.И., Золотов Ю.А. Атомно-абсорбционное определение ртути в водах после сорбционного концентрирования на полимерном тиоэфире // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 29. No. 8. С. 1385—1389.
 26. Castillo J.R., Lopez.-Molinero A., Sucunza T. Determination of As, Sb and Bi in high-purity copper by electrothermal atomic absorption spectrometry // Microchim. Acta. 1986. Vol. 35. No. 4. P. 330—332.
 27. Савельева А.Н., Агапова Т.Е. Определение мышьяка в медных сернокислых электролитах и электролитной меди методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Завод. лаб. 1990. Т. 56. No. 4. С. 40—42.
 28. Mullen J.D. Determination of arsenic in high-purity copper by flameless atomic-absorption spectrophotometry // Talanta. 1977. Vol. 24. No. 10. P. 657—658.
 29. Дьячкова А.В., Малютина Т.М., Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А. Химическая подготовка проб отработанных автомобильных катализаторов для последующего определения платины, палладия и родия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. No. 6. С. 3—9.
 30. ОСТ 153-39.2-032-2003 Отработанные катализаторы алюмоплатиновые монометаллические и полиметаллические и отходы производства катализаторов. М.: Мин-во энергетики РФ, 2003.
 31. ТУ 64-5-103-89 Катализатор палладиевый отработанный. Технические условия. М.: Мин-во медиц. пром-сти СССР, 1989.
 32. Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Шумская Т.В., Кудинова Т.Ф., Захарченко Е.А., Моходоева О.Б. Определение следов благородных металлов в природных объектах комбинированными методами // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. No. 5. С. 536—539.
 33. Филичкина В.А., Алексеева Т.Ю., Чемлева Т.А., Карпов Ю.А., Мискарьянц В.Г. Разработка методики атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения платиновых металлов в шихтовых отходах с автоклавной пробоподготовкой и планированием эксперимента // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. No. 2. С. 11—15.
 34. Голубова Е.А., Лосева М.П. Использование атомно-эмиссионного плазменного спектрометра SPECTRO CIROS в анализе материалов, содержащих платиновые металлы // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7. No. 2. С. 182—183.
 35. Peter S. Doidge. Determination of trace impurities in high-purity copper by sequential ICP-OES with axial viewing. Agilent Technol. Inc., USA, 2010. ICPE-25.
 36. Савкина В.Н., Долганюк И.М., Пейхвассер Н.Н., Ивлева Н.М., Сапрыкина Н.Н., Проскурина Л.П. Использование атомно-эмиссионного метода с индуктивно связанной плазмой для контроля примесных элементов в продуктах металлургического производства ОЭМК // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. No. 1. С. 51—55.
 37. Глинская И.В., Горбунов В.Б., Подгородецкий Г.С., Теселкина А.Э. Аналитический контроль металлургического процесса переработки красного шлама // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2013. No. 9. С. 17—21.
 38. Хилько А.А., Симонян Л.М., Глинская И.В., Теселкина А.Э. Особенности изучения состава электросталеплавильной пыли // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2014. No. 1. С. 9—13.
 39. George C.-Y. Chan, Gary M. Hieftje. Investigation of plasma-related matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry caused by matrices with low second ionization potentials — identification of the secondary factor // Spectrochim. Acta. Part B. 2006. Vol. 61. P. 642—659.
 40. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектроскопический анализ. М.: Химия, 1982.

41. Pohl P., Zyrnicki W. Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 2002. Vol. 468. P. 71–79.
42. Thomas R. Practical Guide to ICP-MS (Practical Spectroscopy). Marcel Dekker, 2004.
43. Доронина М.С., Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Лолейт С.И. Возвратное металлосодержащее сырье — общая характеристика и классификация для целей сертификации // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. No. 6. С. 70–80.
44. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитическая служба в России: истоки и перспективы // *Методы оценки соответствия*. 2011. No. 5. С. 6–9.
8. Kotlyar Yu.A., Meretukov M.A., Strizhko L.S. Metallurgiya blagorodnykh metallov [Metallurgy of precious metals]. Vol. 2. Moscow: Izd. dom «Ruda i metally», 2005.
9. Strizhko L.S., Loleit S.I. Izvlechenie tsvetnykh i blagorodnykh metallov iz elektronnoy loma [Extraction of non-ferrous and precious metals from electronic scrap]. Moscow: Izd. dom «Ruda i metally», 2009.
10. Problemy pererabotki «elektronnoy» loma, soderzhashchego dragotsennyye metally: Obz. Informatsiya [The problems of processing «electronic» scrap containing precious metals: Overview information]. No. 2. Moscow: Rosvtordragmet, 1995.
11. Karpov Yu.A., Savostin A.P., Sal'nikov V.D. Analiticheskii kontrol' v metallurgicheskoy proizvodstve [Analytical control in metallurgical production]. Moscow: IKTs «Akademkniga», 2006.
12. Losev N.F., Smagunova A.N. Osnovy rentgenospektralnogo fluorestscentnogo analiza [Fundamentals of X-Ray fluorescence analysis]. Moscow: Khimiya, 1982.
13. Aisueva T.S., Finkel'shtein A.L., Belozerovaly O.Yu., Skornikova S.A. Rentgeno-fluorestscentnoye opredelenie platiny, reniya, palladiya v katalizatorakh na osnove oksida alyuminiya [X-ray fluorescence determination of platinum, rhenium, palladium in catalysts based on aluminum oxide]. *Analitika i kontrol'*. 2014. Vol. 18. No. 4. P. 411–417.
14. Shabanova L.N., Obrazovskii E.G., Akulova G.I., Sryvtseva T.B. Probootbor i opredelenie blagorodnykh metallov v tekhnologicheskikh produktakh i otkhodakh proizvodstva. In: *Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka — 2004*: Mater. VII konf. [Sampling and determination of precious metals in process and waste products. In: *Analytics of Siberia and the Far East — 2004*: Mater. VII Conf. (Novosibirsk, 11–16 Oct. 2004)]. Novosibirsk: Izd-vo Instituta kataliza SO RAN, 2004. P. 96.
15. Shestakov V.A., Arkhipov N.A., Makarov D.F., Kukushkin Yu.N. Rentgenospektral'nyi analiz shlamov i platinyovykh kontsentratsiy na blagorodnyye metally [X-ray spectral analysis of slimes and platinum concentrates for precious metals]. *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 1974. Vol. 29. No. 12. P. 2176–2180.
16. Antonova Yu.V., Bukhryakov V.A., Karpov Yu.A., Lyamina O.I., Kupriyanova T.A., Filippov M.N. Direct X-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in used ceramic-based autocatalysts. *Inorg. Mater.* 2014. Vol. 50. No. 14. P. 1431–1434.
17. Obrazovskii E.G., Akulova G.I., Sryvtseva T.B. Kompleksnyi podkhod k analizu katalizatorov, soderzhashchikh dragotsennyye metally, i produktov ikh pererabotki. In: *Analitika Sibiri i Dal'nego Vostoka — 2004*: Mater. VII konf. [An integrated approach to the analysis of catalysts containing precious metals and their products. In: *Analytics of*
1. Sazhin N.P. Redkie elementy i tekhnicheskii progress [Rare elements and technical progress]. Moscow: Znanie, 1967.
2. Giredmet — 70 let v metallurgii redkikh metallov i poluprovodnikov [Giredmet — 70 years in metallurgy of rare metals and semiconductors]. Collection of articles. Moscow: OIT TsINA, 2001.
3. Shelagurov V. Pochemu redkiye u nas redkie metally [That is why rare metals are rare ours]. *Metally Evrazii*. 2005. No. 6. P. 60–63.
4. Kosynkin V.D., Glebov V.A. Vozrozhdenie rossiyskogo proizvodstva redkozemel'nykh metallov — vazhneyshaya zadacha otechestvennoy ekonomiki. In: *Funktsional'nye nanomaterialy i vysokochistyye veshchestva*: Mater. III Mezhdunarodnoy konferentsii [The revival of the Russian production of rare-earth metals is the most important task of the domestic economy. In: *Functional materials and high purity substances*: Proc. Mater. III Intern. Conf. (Suzdal, 4–8 Oct. 2010)]. Moscow: IMET RAN, 2010. P. 10.
5. Melent'ev G. Redkie zemli Rossii: Perspektivy i priority [Rare earths of Russia: Perspectives and priorities]. *Redkie zemli*. 2015. No. 1(4). P. 56–60.
6. Alimarin I.P., Yakovlev Yu.D. Yaderno-fizicheskiye metody analiza. In: *Yaderno-fizicheskiye metody analiza veshchestva* [Nuclear physical methods of analysis. In: *Nuclear physical methods of substance analysis*]. Moscow: Atomizdat, 1971. P. 5–14.
7. Parkhomenko Yu.N., Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Chistyye redkie i dragotsennyye metally — pod kontrolem TsKP instituta «Giredmet» [Pure rare and precious metals under the control of CKP of Giredmet institute]. *Nanotekhnologii. Ekologiya. Proizvodstvo*. 2013. No. 3 (22). P. 28–29.

- Siberia and the Far East — 2004: Mater. VII Conf. (Novosibirsk, 11–16 Oct. 2004)*. Novosibirsk: Izd-vo Instituta kataliza SO RAN, 2004. P. 97.
18. *Shestakov V.A., Malofeeva G.I., Petrukhin O.M., Marcheva E.V., Esenova N.K., Murinov Yu.I., Nikitin Yu.E., Zolotov Yu.A.* Sorbtionno-rentgenofluorestsennoe opredelenie tyazhelykh metallov s ispol'zovaniem polimernogo tioefira [Sorption-X-ray fluorescence determination of heavy metals using a polymeric thioether]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1983. Vol. 38. No. 12. P. 2131–2136.
 19. *Oskolok K.V., Monogarova O.V., Alov N.V.* Opredelenie ko bal'ta i rtuti v vode metodom rentgenofluorestsennogo analiza v rezhime polnogo vneshnego otrazheniya s predvaritel'nym kontsentririvaniem na penopoliiuretanovom sorbente [Total-reflection X-ray fluorescence determination of cobalt and mercury in water using preconcentration on a polyurethane foam sorbent]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. 2. Khimiya*. 2014. Vol. 55. No. 4. P. 203–206.
 20. *Analiticheskaya khimiya metallov platinovoi gruppy* [Analytical chemistry of platinum group metals: Collection of articles]. Eds. Yu.A. Zolotov, G.M. Varshal, V.M. Ivanov. Moscow: Editorial URSS, 2003.
 21. *Puig A.I., Alvarado J.I.* Evaluation of four sample treatments for determination of platinum in automotive catalytic converters by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. Vol. 61. P. 1050–1053.
 22. *Dal'nova O.A., Shiryayeva O.A., Karpov Yu.A., Alekseeva T.Yu., Shiryayev A.A., Kulikauskas V.S., Filatova D.G.* Pryamoe atomno-absorbtsionnoe opredelenie platiny, palladiya i rodiya v otrabotannykh avtokatalizatorakh na keramicheskoi osnove [Direct atomic-absorption determination of platinum, palladium and rhodium in spent ceramic autocatalysts]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2009. Vol. 75. No. 7. P. 3–7.
 23. *Kulikova L.D., Shiryayeva O.A., Karpov Yu.A.* Atomno-absorbtsionnoe opredelenie platiny, palladiya i rodiya v avtomobil'nykh katalizatorakh [Atomic absorption determination of platinum, palladium and rhodium in automotive catalysts]. *Latv. Kim. Z.* 2003. No. 2. P. 154–158.
 24. *Stafilov T.* Determination of trace elements in minerals by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*. 2000. Vol. 55. No. 7. P. 893–906.
 25. *Nazarenko I.I., Kislova I.V., Kashina L.I., Bakhareva T.V., Malofeeva G.I., Petrukhin O.M., Murinov Yu.I., Zolotov Yu.A.* Atomno-absorbtsionnoe opredelenie rtuti v vodakh posle sorbtionnogo kontsentririvaniya na polimernom tioefire [Atomic absorption determination of mercury in waters after sorption concentration on a polymeric thioether]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1986. Vol. 29. No. 8. P. 1385–1389.
 26. *Castillo J.R., Lopez-Molinero A., Sucunza T.* Determination of As, Sb and Bi in high-purity copper by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta*. 1986. Vol. 35. No. 4. P. 330–332.
 27. *Savel'eva A.N., Agapova T.E.* Opredelenie mysh'yaka v mednykh sernokislykh elektrolitakh i elektrolitnoi medi metodom elektrotermicheskoi atomno-absorbtsionnoi spektrometrii [Determination of arsenic in copper sulphate electrolytes and electrolyte copper by electrothermal atomic absorption spectrometry]. *Zavodskaya laboratoriya*. 1990. Vol. 56. No. 4. P. 40–42.
 28. *Mullen J.D.* Determination of arsenic in high-purity copper by flameless atomic-absorption spectrophotometry. *Talanta*. 1977. Vol. 24. No. 10. P. 657–658.
 29. *D'yachkova A.V., Malyutina T.M., Alekseeva T.Yu., Karpov Yu.A.* Khimicheskaya podgotovka prob otrabotannykh avtomobil'nykh katalizatorov dlya posleduyushchego opredeleniya platiny, palladiya i rodiya metodom atomno-emissionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Chemical preparation of samples of spent automotive catalysts for the subsequent determination of platinum, palladium and rhodium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2011. Vol. 77. No. 6. P. 3–9.
 30. OST 153-39.2-032-2003 Otrabotannye katalizatory alyumoplatinovye monometallicheskie i polimetallicheskie i otkhody proizvodstva katalizatorov [Spent catalysts are aluminoplatinum monometallic and polymetallic and waste products of catalysts.]. Moscow: Ministerstvo energetiki Rossiiskoi Federatsii, 2003.
 31. TU 64-5-103-89 Katalizator palladievyy otrabotannyi. Tekhnicheskie usloviya [Palladium spent catalyst. Specifications]. Moscow: Ministerstvo meditsinskoi promyshlennosti USSR, 1989.
 32. *Kubrakova I.V., Myasoedova G.V., Shumskaya T.V., Kudinova T.F., Zakharchenko E.A., Mokhodoeva O.B.* Opredelenie sledov blagorodnykh metallov v prirodnykh ob'ektakh kombinirovannymi metodami [Determination of trace noble metals in natural samples using hyphenated methods]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2005. Vol. 60. No. 5. P. 536–539.
 33. *Filichkina V.A., Alekseeva T.Yu., Chemleva T.A., Karpov Yu.A., Miskar'yants V.G.* Razrabotka metodiki atomno-emissionnogo s induktivno svyazannoi plazmoi opredeleniya platinovykh metallov v shamotnykh otkhodakh s avtoklavnoi probopodgotovkoi i planirovaniem eksperimenta [Development of the technique of atomic emission with inductively coupled plasma determination of

- platinum metals in fireclay waste with autoclave sample preparation and experiment planning]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2011. Vol. 77. No. 2. P. 11–15.
34. Golubova E.A., Loseva M.P. Ispol'zovanie atomno-emissionnogo plazmennogo spektrometra SPECTRO CIROS v analize materialov, soderzhashchikh platinovye metally [Use of the SPECTRO CIROS atomic emission plasma spectrometer in the analysis of materials containing platinum metals]. *Analitika i kontrol'*. 2003. Vol. 7. No. 2. P. 182–183.
 35. Peter S. Doidge. Determination of trace impurities in high-purity copper by sequential ICP-OES with axial viewing. Agilent Technologies, Inc., USA, 2010. ICPE-25.
 36. Savkina V.N., Dolganyuk I.M., Peikhvasser N.N., Ivleva N.M., Saprykina N.N., Proskurina L.P. Ispol'zovanie atomno-emissionnogo metoda s induktivno svyazannoi plazmoi dlya kontrolya primesnykh elementov v produktakh metallurgicheskogo proizvodstva OEMK [Use of the atomic-emission method with inductively coupled plasma to control impurity elements in metallurgical products of OEMK]. *Analitika i kontrol'*. 2004. Vol. 8. No. 1. P. 51–55.
 37. Glinskaya I.V., Gorbunov V.B., Podgorodetskiy G.S., Teselkina A.E. Analiticheskii kontrol' metallurgicheskogo protsessa pererabotki krasnogo shlama [Analytical control of metallurgical processing of red mud]. *Izv. vuzov. Cher. metallurgiya*. 2013. No. 9. P. 17–21.
 38. Khil'ko A.A., Simonyan L.M., Glinskaya I.V., Teselkina A.E. Osobennosti izucheniya sostava elektrostaleplavil'noi pyli [Features of studying the composition of electric steel-making dust]. *Izv. vuzov. Cher. metallurgiya*. 2014. No. 1. P. 9–13.
 39. George C.-Y. Chan, Gary M. Hieffje. Investigation of plasma-related matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry caused by matrices with low second ionization potentials — identification of the secondary factor. *Spectrochim. Acta. Pt. B*. 2006. Vol. 61. P. 642–659.
 40. Britske M.E. Atomno-absorbtsionnyi spektrokhimicheskii analiz [Atomic absorption spectrochemical analysis]. Moscow: Khimiya, 1982.
 41. Pohl P., Zyrnicki W. Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. 2002. Vol. 468. P. 71–79.
 42. Thomas R. Practical Guide to ICP-MS (Practical Spectroscopy). Marcel Dekker, 2004.
 43. Doronina M.S., Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B., Loleit S.I. Vozvratnoe metallosoderzhashchee syr'e — obshchaya kharakteristika i klassifikatsiya dlya tselei sertifikatsii [Recyclable metal-containing raw materials - a general characteristic and classification for certification]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2016. Vol. 82. No. 6. P. 70–80.
 44. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Analiticheskaya sluzhba v Rossii: istoki i perspektivy [Analytical service in Russia: sources and prospects]. *Metody otsenki sootvetstviya*. 2011. No. 5. P. 6–9.