

На правах рукописи



Еськина Василина Витальевна

**Новые методические подходы  
в атомно-абсорбционном анализе  
отработанных автомобильных катализаторов**

02.00.02 – Аналитическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва-2018

Работа выполнена в АО «Государственный научно- исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

**Научный руководитель:** **Барановская Василиса Борисовна**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), ведущий научный сотрудник

**Официальные оппоненты:** **Ермолаева Татьяна Николаевна**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Липецкий государственный Технический университет», профессор кафедры химии;

**Кубракова Ирина Витальевна**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), заведующая лабораторией геохимии и аналитической химии благородных металлов.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН)

Защита состоится «05» декабря 2018 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: Ленинский проспект, 31, Москва, 119991.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН и на сайте [www.igic.ras.ru](http://www.igic.ras.ru)

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



А.Ю. Быков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Отработанные автомобильные катализаторы (ОАК) являются одним из самых распространенных видов вторичного сырья платиновых металлов (ПМ), таких как Pt, Pd и Rh, содержание которых достигает  $10^{-1}$  массовых долей %. Аналитический контроль отработанных автокатализаторов – это сложный, многоступенчатый процесс. Следует отметить, что при переработке отработанных автокатализаторов необходимо определение не только платиновых металлов, но и сопутствующих им токсичных элементов (ТЭ), попадающих в них из автомобильного топлива, таких как As, Bi, Cd, Pb, Sb, Se, Te на уровне  $10^{-6}$  –  $10^{-1}$  массовых долей, %. В результате возникает необходимость разработки высокоточного и высокочувствительного многоэлементного метода анализа ОАК и соответствующего метрологического обеспечения. Перспективным методом для решения данной задачи является атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС).

Метод ААС является достаточно универсальным – с его помощью можно определять химические элементы в широком диапазоне концентраций в разнообразных матрицах, атомно-абсорбционные приборы относительно недороги и доступны. До недавнего времени метод ААС имел ограничение, связанное с применением в качестве источника света ламп полого катода, что позволяет одновременно определять только один элемент, а многоэлементный анализ требует последовательной смены ламп. Это ограничение устранено с помощью применения непрерывного источника спектра в ААС, – и в новом варианте метод становится последовательно многоэлементным. А уникальные возможности определения низких содержаний благодаря универсальному эталонированию и низким требованиям к солевому составу проб позволяют разработать новые перспективные методики аналитического контроля ОАК.

При решении методических задач важно учесть, что, несмотря на высокое разрешение атомно-абсорбционного метода с непрерывным источником спектра и электротермической атомизацией (2 пм/нм), определение микросодержаний аналитов, сопровождающееся параллельной, одновременной атомизацией

высоких содержаний матричных компонентов, превышающих содержание аналитов в сотни – десятки тысяч раз, не может быть проведено, так как плотный атомарный пар матричных элементов перекрывает доступ к считыванию детектором излучения сигнала атомизации определяемых компонентов. Решением этой комплексной задачи является разработка взаимодополняющих методик атомно-абсорбционного с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра (ЭТААС-НИС) анализа ОАК, включающих как инструментальное определение аналитов, так и комбинированное химико-спектральное определение искомых элементов.<sup>1</sup>

**Цель работы** – исследование и разработка инструментальной и химико-спектральной методик атомно-абсорбционного анализа ОАК с улучшенными метрологическими характеристиками на основе новых методических подходов.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

- изучить характерные особенности ОАК как объекта анализа;
- предложить различные методические подходы применительно к атомно-абсорбционному анализу ОАК на содержание ПМ и летучих ТЭ;
- исследовать влияние матричных и сопутствующих компонентов ОАК на определение платиновых металлов и поглощенных в процессе эксплуатации токсичных элементов;
- разработать инструментальные способы нивелирования интерферирующих воздействий на определяемые элементы;
- исследовать и разработать методы сорбционного концентрирования токсичных элементов для повышения чувствительности их определения;
- разработать и аттестовать инструментальные и химико-спектральные методики атомно-абсорбционного анализа ОАК с улучшенными метрологическими характеристиками;

---

<sup>1</sup> Понятие инструментального анализа не является каноническим (стандартизованным). В данной работе оно относится к анализу растворенной пробы без специальной стадии химического разделения и концентрирования. При применении химического разделения и концентрирования в работе использован термин – химико-спектральный анализ.

– внедрить разработанные методики в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра (ИАСЦ) института Гиредмет.

### **Научная новизна**

1. Предложена и реализована комбинация новых методических подходов с использованием метода ЭТААС-НИС применительно к ОАК – инструментальный (прямой) ЭТААС-НИС анализ ОАК на содержание Pd, Pt, Rh и Pb и сорбционно-атомно-абсорбционный анализ (химико-спектральный) на содержание As, Bi, Cd, Sb, Se и Te.

2. В рамках данной комбинации охарактеризованы потенциальные возможности метода ЭТААС-НИС, впервые примененного для анализа ОАК, предложены новые способы пробоподготовки, обоснованы и установлены температурно-временные условия анализа, оценены метрологические характеристики.

3. Выявлены и охарактеризованы источники влияния на результаты инструментального анализа – матричные и сопутствующие элементы. Предложены и реализованы пути минимизации этих влияний.

4. Предложен и разработан способ группового выделения и концентрирования ТЭ из растворов ОАК с использованием нового гранулированного S,N-содержащего комплексообразующего гетероцепного полимерного сорбента в качестве предварительной стадии химико-спектрального анализа.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Охарактеризованы особенности ОАК как объектов аналитического контроля, сформулированы требования к перечню определяемых элементов, диапазону их содержаний, метрологическим характеристикам методов анализа.

2. Проведена комплексная оценка аналитических возможностей выбранного для достижения поставленной цели ЭТААС-НИС анализа в инструментальном и химико-спектральном вариантах на основании исследований возможных перспектив, помех и ограничений. Разработаны способы практической реализации результатов исследований.

3. Разработаны и аттестованы на базе предложенных подходов новые методики инструментального и химико-спектрального определения регламентируемых элементов ОАК с улучшенными метрологическими характеристиками.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты исследования особенностей ОАК как объекта химического анализа и аналитических возможностей ЭТААС-НИС в комбинации с предложенными методическими подходами в качестве универсального метода определения ПМ и ТЭ.

2. Результаты исследования матричного эффекта при определении ПМ и ТЭ в ОАК методом ЭТААС-НИС, а также способы их учета и минимизации.

3. Результаты исследования группового сорбционного концентрирования ТЭ новым гранулированным S,N-содержащим комплексообразующим гетероцепным полимерным гибридом-сорбентом ЭДК-МТХ.

4. Разработанные и аттестованные методики инструментального и химико-спектрального анализа ОАК с улучшенными метрологическими характеристиками.

#### **Степень достоверности и апробация работы**

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждена методологией выполняемой работы, в основе которой лежит метрологическое обоснование и подтверждение точности получаемых результатов посредством межметодных сличений с использованием аттестованных методик, метода добавок, метода варьирования навески и способа «введено-найдено» для контроля правильности.

Основные результаты исследований доложены на Международном симпозиуме 20<sup>st</sup> International Symposium on Separation Sciences (ISSS 2014) (г. Прага, 30 августа – 2 сентября 2014 г.), IV Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (г. Краснодар, 28 сентября – 04 октября 2014 г.),

Международной конференции 18<sup>th</sup> Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry Society Isranalytica 2015 (г. Тель-Авив, 13-15 января 2015 г.), Международном симпозиуме 21<sup>st</sup> International Symposium on Separation Sciences (ISSS 2015) (г. Любляна, 30 июня – 3 июля 2015 г.), II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 27 сентября – 03 октября 2015 г.), Международном симпозиуме 17<sup>th</sup> International Symposium on Advances in Extraction Technologies (г. Гуанчжоу, 7-11 ноября 2015 г.), XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (г. Верхняя Пышма, 14 – 18 ноября 2016 г.), Европейской конференции по аналитической химии EUROANALYSIS 2017 (г. Стокгольм, 28 августа – 1 сентября 2017 г.), Международном симпозиуме 23<sup>rd</sup> International Symposium on Separation Sciences (ISSS 2017) (г. Вена, 19 – 22 сентября 2017 г.), Третьем съезде аналитиков России (г. Москва, 8 – 13 октября 2017 г.), Международной конференции 7<sup>th</sup> Edition of International Conference and Exhibition on Separation Techniques (г. Берлин, 05 - 07 июля 2018 г.).

### **Публикации**

По материалам работы опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 1 патент РФ на изобретение, 11 тезисов докладов.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (главы 2-8), выводов, списка литературы из 168 наименований. Объем диссертации 170 стр. текста, содержит 24 рисунка, 31 таблицу, 4 приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Одним из самых распространенных видов вторичного сырья ПМ, таких как Pt, Pd и Rh, являются ОАК. При выполнении автокатализатором фильтрующих функций, происходит химическое отравление ОАК токсичными элементами, присутствующими в виде примесей в бензине, продуктах его сгорания и масляных добавках. Контроль ТЭ регламентируется требованиями нормативных документов при трансграничных перевозках (переработки отечественных ОАК за рубежом или зарубежных в России).

В качестве объекта анализа отработанные автомобильные катализаторы представляют собой сложную задачу, отличительными особенностями которой являются: многокомпонентный и нестереотипный состав, неоднородность проб, а также отсутствие адекватных стандартных образцов состава. Необходимость определения ПМ и ТЭ в широком диапазоне их содержаний (от  $10^{-6}$  до  $10^{-1}$  массовых долей, %) приводит к необходимости применения высокочувствительных, селективных и высокоточных методов анализа как инструментальных, так и дополненных предварительным химическим отделением и концентрированием аналитов.

Таким требованиям отвечают методы атомно-спектрального анализа и, в частности, ЭТААС-НИС, обладающая высокими аналитическими и метрологическими характеристиками.

### **1. Экспериментальная часть. Аппаратура, реактивы и материалы.** **Объекты исследования**

Исследования проводили на ЭТААС-НИС спектрометре contrAA 600 (Analytik Jena Company, Йена, Германия). Для установления предварительного химического состава проб ОАК на керамической основе использованы рентгенофлуоресцентный (РФА) спектрометр с волновой дисперсией ARL Optim'X фирмы Thermo Techno Scientific (Швейцария) и искровой масс-спектрометр (ИМС) JMS-01VM-2 (JEOL). С целью контроля эффективности способа микроволнового разложения проб ОАК и для контроля правильности результатов анализа использованы масс-спектрометр с индуктивно связанной



плазмой XSeries II фирмы Thermo Techno Scientific (Швейцария) (МС-ИСП) и атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) iCAP 6300 фирмы Thermo Electron Corp. (США) с радиальным наблюдением плазмы. Анализ ОАК методами РФА, ИМС, АЭС-ИСП и МС-ИСП выполнен в Испытательном аналитико-сертификационном центре (ИАСЦ) Гиредмет.

Микроволновое разложение проб ОАК в замкнутых системах проводили с помощью микроволновой системы MARS 6 (СЕМ, США) в реакционных сосудах EasyPrep Plus. Исследования по микроволновому разложению проб ОАК выполнены в Лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов ГЕОХИ РАН и в Лаборатории разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды НИТУ «МИСиС».

В работе использованы многоэлементные и одноэлементные стандартные растворы производства фирмы High Purity Standards (США), содержащие 1 мг/мл и 10 мг/мл определяемых элементов; химические модификаторы производства фирмы High Purity Standards (США): 0,1 %  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  и 5 %  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  как по отдельности, так и в смеси, а также 1 %  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ; азотная кислота марки «о.с.ч.» по ГОСТ 11125; хлористоводородная кислота марки «о.с.ч.» по ГОСТ 14261; серная кислота марки «о.с.ч.» по ГОСТ 14262; пероксид водорода по ГОСТ 10929.

С целью отделения и концентрирования токсичных элементов использованы гранулированные полимерные гетероцепные S,N-содержащие сорбенты, синтезированные способом «змея в клетке» на ионообменнике «Tulsion A21S» с использованием как по отдельности в качестве исходных аминов этилендиамин (сорбент «ЭДК») и метиламин (сорбент «МТХ»), так и совместно – гибридный сорбент «ЭДК-МТХ». Сорбенты разработаны в ИАСЦ «Гиредмет».

Объектом исследований являлись пробы ОАК на керамической основе в виде порошка, полученные после измельчения до 200 мкм и прокаливания.

Данные проведенного предварительного изучения (идентификации) проб ОАК методами искровой масс-спектрометрии и РФА показали, что матричными и сопутствующими макрокомпонентами ОАК на керамической основе являются

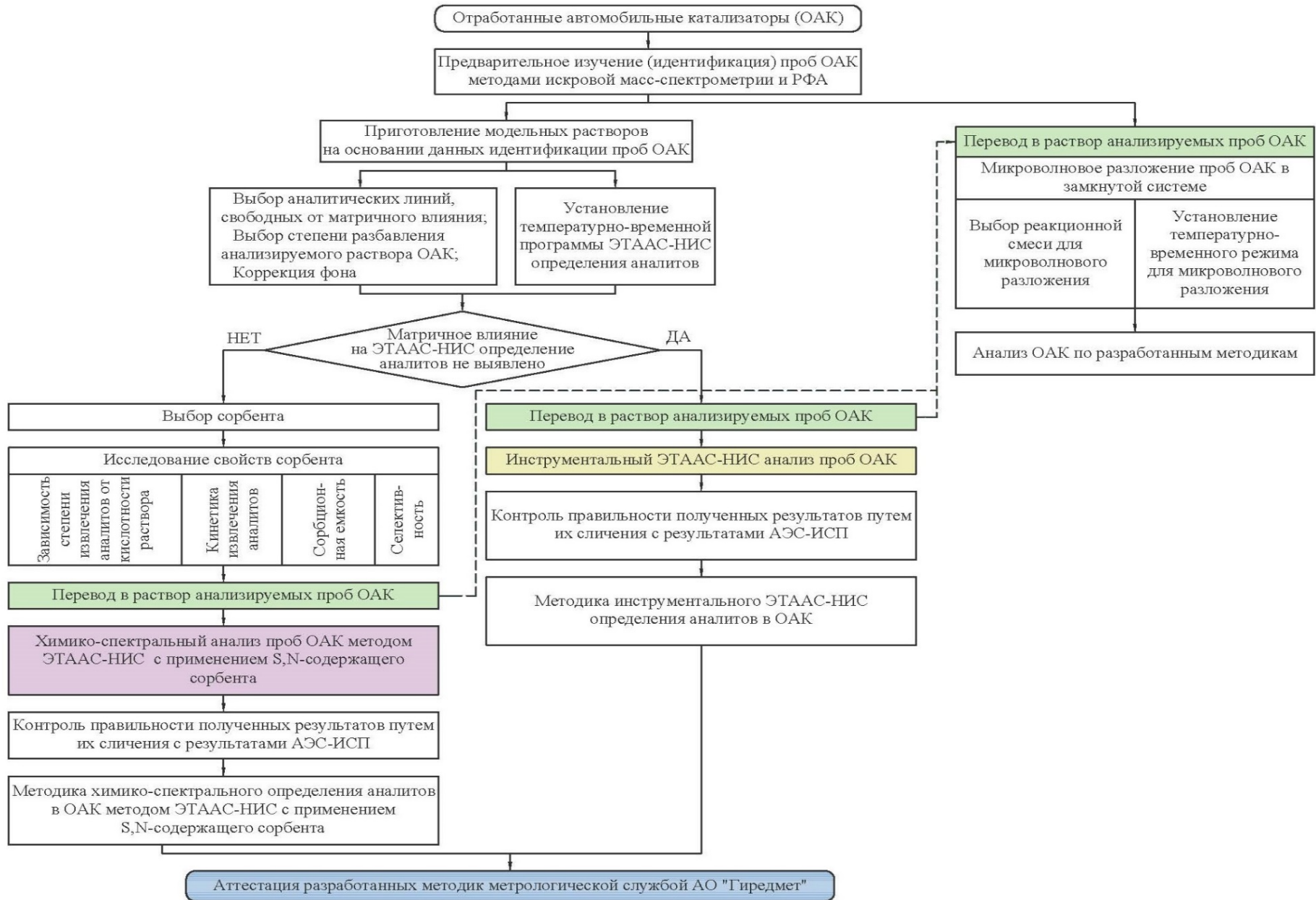
алюминий, кремний, магний, железо, церий, цирконий на уровне 1 – 45 % масс. В составе также присутствуют титан, никель, марганец, свинец и другие на уровне 0,01 – 0,5 % масс. Иные сопутствующие элементы эпизодически присутствуют в ОАК в низких концентрациях (менее  $1 \cdot 10^{-3}$  % масс.). Исследуемые в данной работе токсичные примеси (As, Bi, Cd, Sb, Se, Te) в ОАК находятся на уровне  $10^{-6}$  –  $10^{-3}$  % масс., а платиновые металлы и Pb – на уровне  $10^{-3}$  –  $10^{-1}$  % масс.

## **2. Общий методический подход к многоэлементному анализу отработанных автомобильных катализаторов**

С учетом особенностей ОАК как объекта аналитического контроля, достоинств и ограничений выбранного метода ЭТААС-НИС анализа, разработан методический подход к анализу, включающий три этапа: 1 – исследование аналитических возможностей инструментального ЭТААС-НИС (ЭТААС-НИС-ИН) определения платиновых металлов и токсичных элементов в растворах проб ОАК; 2 – исследование аналитических возможностей химико-спектрального подхода к определению аналитов с помощью их предварительного сорбционного концентрирования (ЭТААС-НИС-ХС); 3 – разработку методик инструментального ЭТААС-НИС-ИН и химико-спектрального ЭТААС-НИС-ХС определения ПМ и ТЭ в отработанных автокатализаторах, их метрологическую оценку и аттестацию.

Этим трем этапам предшествует разработка способа пробоподготовки в замкнутой (микроволновой) системе. Разработка подходов к микроволновой подготовке включила в себя выбор реакционной смеси и установление температурно-временного режима микроволнового разложения проб.

Общий методический подход к многоэлементному ЭТААС-НИС анализу ОАК можно представить в виде алгоритма (рис. 1).



**Рисунок 1 – Общий методический подход к многоэлементному ЭТААС-НИС анализу ОАК**

### 3. Микроволновая подготовка проб ОАК к анализу

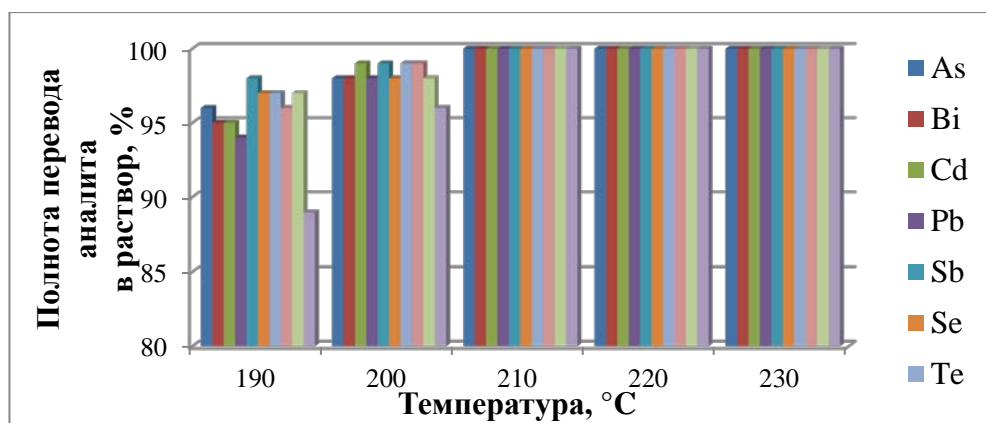
С целью выбора реакционной смеси изучена полнота перевода аналитов в раствор из проб ОАК, используя смеси минеральных кислот –  $\text{HCl} : \text{HNO}_3$  (3:1);  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$  (4:1) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl} - \text{HNO}_3$  (1 : 7,5 : 2,5). С целью контроля правильности полученных результатов определения ПМ после микроволнового разложения проб ОАК в выбранных смесях, проведено разложение ОАК проб традиционным способом – сплавлением с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  в открытой системе. В результате проведенных исследований показано, что для количественного перевода ПМ и ТЭ (As, Bi, Cd, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se и Te) в раствор применима любая из изученных смесей кислот. Ввиду того, что реакционная смесь  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$  (4:1) не способствует образованию нитрат-ионов, которые могут помешать дальнейшему проведению сорбционного выделения и концентрирования определяемых элементов, она выбрана для химико-спектрального метода анализа ОАК с целью определения ТЭ (As, Bi, Cd, Sb, Se и Te).

Серия экспериментов по варьированию объема  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$  (4:1) (от 3 до 10 мл) позволила установить, что объем смеси хлористоводородной кислоты и перекиси водорода (4:1) равный 5 мл является достаточным для полного перевода аналитов в раствор.

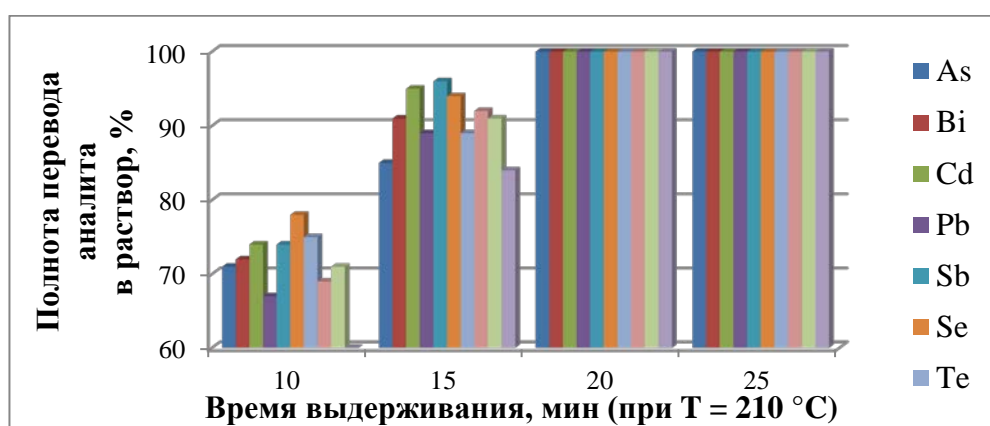
Для установления температурно-временного режима при микроволновом разложении проб отработанных автокатализаторов варьировались следующие температуры: 190, 200, 210, 220, 230 °С. Поскольку высокая скорость повышения температуры и, соответственно, резкое увеличение внутреннего давления могут впоследствии привести к разгерметизации автоклава и, следовательно, к потере летучих элементов, то установление необходимой температуры разложения осуществляли постепенно в течение 25 минут.

Наряду с подбором температуры микроволнового разложения поставлен ряд экспериментов по времени выдерживания проб ОАК в закрытых сосудах. Результаты экспериментов графически представлены на **рисунках 2 – 3**. Из полученных результатов видно (рис. 3), что при температуре микроволнового разложения проб ОАК равной 210 °С, достигнутой в течение 25 мин, и при

времени выдерживания проб ОАК, равному 20 мин, происходит количественный перевод в раствор аналитов.



**Рисунок 2 – Установление температуры разложения проб ОАК для количественного перевода аналитов в раствор**



**Рисунок 3 – Установление времени выдерживания проб ОАК для количественного перевода аналитов в раствор**

Результаты определения ПМ и ТЭ в пробах ОАК, переведенных в раствор с использованием разработанного подхода к микроволновому разложению, представлены в **таблицах 1 – 2**.

**Таблица 1 – Результаты АЭС-ИСП определения Pd, Pt, Rh в ОАК**

Аналит	Содержание элементов, массовая доля, % ( $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$ , (n=4, P=0,95))	
	После микроволнового разложения в смеси кислот HCl – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4:1)	После сплавления с K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Pd	0,180 ± 0,007	0,187 ± 0,007
Pt	0,087 ± 0,004	0,085 ± 0,004
Rh	0,023 ± 0,002	0,024 ± 0,002

Примечание – S<sub>r</sub> – стандартное отклонение повторяемости.

**Таблица 2 – Результаты МС-ИСП определения токсикантов в ОАК**

Аналит	Содержание элементов, массовая доля, % $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$ , (n=4, P=0,95)			
	МС-ИСП			Аттестованные значения
	HCl : HNO <sub>3</sub> (3:1)	HCl – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4:1)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : HCl : HNO <sub>3</sub> (1 : 7,5 : 2,5)	
1	2	3	4	5
As	$1,3 \cdot 10^{-3} \pm 4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3} \pm 4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3} \pm 4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-3} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$

**Окончание таблицы 2**

1	2	3	4	5
Bi	$3,9 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$
Cd	$2,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$8,8 \cdot 10^{-2} \pm 2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-2} \pm 2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-2} \pm 2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-2} \pm 3,0 \cdot 10^{-3}$
Sb	$5,8 \cdot 10^{-4} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$
Se	$4,0 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$
Te	$6,6 \cdot 10^{-4} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-4} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-4} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$

Примечание –  $S_r$  – стандартное отклонение повторяемости.

Полученные результаты указывают на возможность одновременного количественного перевода в раствор ПМ и ТЭ с использованием выбранных условий микроволнового разложения проб ОАК.

Разработанный способ микроволновой пробоподготовки ОАК позволяет при меньшей температуре разложения по сравнению с существующими методиками одновременно и высокоэффективно перевести в раствор как ПМ (Pd, Pt и Rh), так и токсичные элементы (As, Bi, Cd, Pb, Sb, Se и Te) и тем самым подготовить растворы проб ОАК для анализа методом ЭТААС-НИС. Данный подход характеризуется высокой производительностью (время пробоподготовки сокращено в 2 раза) и малой трудоемкостью наряду с минимальным количеством реактивов.

#### **4. Исследование аналитических возможностей инструментального ЭТААС-НИС метода анализа отработанных автомобильных катализаторов**

Исследование аналитических возможностей и ограничений инструментального ЭТААС-НИС анализа является важным методическим этапом, включающим выбор условий эксперимента; оценку потенциальных метрологических характеристик и ограничений метода; изучение влияния матричных и сопутствующих элементов на результаты определения аналитов инструментальным методом (ЭТААС-НИС-ИН) и способов минимизации этих влияний.

Результаты экспериментально установленных условий определения элементов методом ЭТААС-НИС-ИН представлены в **таблице 3**.

Для оценки пределов обнаружения аналитов в графитовую кювету вносили раствор, применяемый при проведении холостого опыта (2 %-ный раствор HCl).

**Таблица 3 – Температурно-временная программа ЭТААС-НИС определения аналитов**

Аналит	Модификатор (V = 5 мкл)	Температурный режим (t, °C) и продолжительность процесса (τ, с)							
		Высушивание		Пиролиз		Атомизация		Очистка кюветы	
		t, °C	τ, с	t, °C	τ, с	t, °C	τ, с	t, °C	τ, с
Pb	1 % NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	80	20	350	20	1600	8	2450	5
		90	20	1300	20				
		110	10						
Pd	–	80	20	350	20	2300	7	2450	5
		90	20	1050	20				
		110	10						
Pt	–	80	20	350	20	2300	8	2450	5
		90	20	1400	20				
		110	10						
Rh	–	80	20	350	20	2400	7	2450	5
		90	20	1100	20				
		110	10						

С целью оценки пределов определения методом ЭТААС-НИС-ИН использован модельный раствор, по матричному составу идентичный анализируемым пробам ОАК, содержащий 350 мкг/мл Al, 90 мкг/мл Fe, 70 мкг/мл Mg, 40 мкг/мл Se, 10 мкг/мл Ni, 5 мкг/мл Ti, 5 мкг/мл Zr, 2 мкг/мл Mn, 1 мкг/мл Si. Расчет пределов обнаружения и определения аналитов проводили в соответствии с рекомендацией Международного союза прикладной химии ИЮПАК. Полученные значения пределов обнаружения и определения для Pb (217,0 нм); Pd (244,791 нм); Pt (265,945 нм); Rh (343,489 нм) составили 0,0004 и 0,0008; 0,0008 и 0,001; 0,0009 и 0,002; 0,0004 и 0,0005 мкг/мл, соответственно.

#### ***4.1 Влияние матричных и сопутствующих элементов на результаты определения платиновых металлов методом ЭТААС-НИС***

С целью изучения и оценки влияния макрокомпонентов (Al, Mg, Fe, Se, Zr, Ni, Ti, Mn, Si) на аналитический сигнал определяемых элементов приготовлены модельные растворы, содержащие различные количества определяемых элементов (0,005 – 3,5 мкг/мл), матричных и сопутствующих компонентов (от 1 мкг/мл до 350 мкг/мл). Отдельно приготовлены стандартные растворы ПМ с концентрациями, соответствующими концентрациям ПМ в модельных растворах.

Посредством сопоставления сигналов абсорбции ПМ из стандартных и модельных растворов оценено матричное влияние компонентов ОАК на ПМ при изменении аналитических линий аналитов. Отмечено практическое отсутствие

матричного эффекта при определении Pd на изученных аналитических линиях. Не выявлено интерферирующего воздействия матричных и сопутствующих элементов на определение Rh. Таким образом, определение Pd целесообразно проводить на аналитических линиях: 244,791 нм; 247,641 нм и 340,458 нм, а определение Rh – на аналитических линиях: 343,489 нм; 369,236 нм и 339,682 нм.

При исследовании влияния матричного состава ОАК на определение Pt установлено занижение аналитического сигнала. Для устранения матричного эффекта можно максимально разбавить пробу (в 25-50 раз в зависимости от исходного содержания аналита в пробе). В качестве другого варианта его устранения предложена корректировка фона программными средствами спектрометра contraAA 600. Для этого зафиксированы спектры на линиях Pt в модельных растворах, содержащих и не содержащих искомый аналит. Затем с использованием корректирующей модели на базе программного обеспечения спектрометра обработан спектр и получен очищенный от матричного влияния сигнал Pt на всех изучаемых линиях.

#### ***4.2 Влияние матричных и сопутствующих элементов на определение токсичных элементов методом ЭТААС-НИС-ИН и способы его устранения***

Для исследования влияния макрокомпонентов ОАК на ЭТААС-НИС-ИН определение ТЭ приготовлен модельный раствор, содержащий 0,005 – 3,000 мкг/мл ТЭ и от 1 до 350 мг/мл матричных и сопутствующих элементов: Al, Si, Fe, Mg, Ce, Ni, Zr, Ti, Mn.

Учитывая высокие содержания компонентов основы ОАК и низкий уровень содержания ТЭ, модельный раствор разбавлен в минимальной степени – 10 раз. Показано, что при таком разбавлении содержание большинства определяемых токсичных элементов (кроме Pb) находится вблизи пределов определения аналитов. Обнаружено, что абсорбция Pb, Sb и Te увеличивается на 15 – 30 %, в то время как аналитические сигналы As, Bi, Cd и Se подавляются на 17 – 25 %.

Отмечено, что ввиду высоких концентраций Pb в пробах (до 3 мкг/мл) его можно определить инструментальным методом ЭТААС-НИС-ИН, разбавив не



менее чем в 25 раз изначальную пробу отработанных катализаторов, что позволит нивелировать влияние матрицы.

Результаты инструментального определения Pd, Pt, Rh и Pb в пробе ОАК методами ЭТААС-НИС-ИН и АЭС-ИСП анализа приведены в **таблице 4**.

**Таблица 4 – Результаты инструментального определения Pd, Pt, Rh и Pb**

Искомый элемент	Массовая доля, %	
	ЭТААС-НИС $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$ , (n=4, P=0,95)	АЭС-ИСП, $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$ , (n=4, P=0,95)
Pd	$3,1 \cdot 10^{-1} \pm 1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-1} \pm 1,0 \cdot 10^{-2}$
Pt	$1,4 \cdot 10^{-2} \pm 5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-2} \pm 5,0 \cdot 10^{-4}$
Rh	$4,9 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4} \pm 4,0 \cdot 10^{-5}$
Pb	$1,4 \cdot 10^{-1} \pm 5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1} \pm 7,0 \cdot 10^{-3}$

Примечание –  $S_r$  – стандартное отклонение повторяемости.

Как видно из таблицы 4, между результатами, полученными разными методами, нет значимого различия.

Таким образом, результаты исследований аналитических возможностей инструментального метода ЭТААС-НИС-ИН показали, что Pd, Pt и Rh могут быть определены напрямую, несмотря на наличие макросодержаний матричных и сопутствующих элементов. Определение микросодержаний остальных определяемых ТЭ (As, Bi, Cd, Sb, Se и Te) на фоне макросодержаний матричных элементов инструментальным методом анализа затруднено. Наиболее эффективным подходом к решению этой проблемы является применение предложенного нами нового серу-азот содержащего гетероцепного сорбента, обладающего уникальными свойствами по групповому выделению определяемых ТЭ в пробах ОАК.

## **5. Исследование аналитических возможностей химико-спектрального ЭТААС-НИС метода анализа ОАК с использованием сорбционного разделения и концентрирования аналитов**

Основная задача исследования – разработка химико-спектрального анализа ОАК методом ЭТААС-НИС (ЭТААС-НИС-ХС) с применением такого сорбента, который позволит добиться полного сорбционного извлечения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te из проб ОАК, не вовлекая в процесс сорбции другие компоненты.

Для выбора температурно-временных режимов в химико-спектральном методе использован модельный раствор, содержащий 0,05 мкг/мл As,

0,005 мкг/мл Bi, 0,001 мкг/мл Cd, 0,01 мкг/мл Sb, 0,01 мкг/мл Se и 0,01 мкг/мл Te. Результаты экспериментально установленных условий определения элементов методом ЭТААС-НИС-ХС представлены в **таблице 5**.

**Таблица 5 – Температурно-временная программа ЭТААС-НИС-ХС определения аналитов**

Аналит	Модификатор (V = 5 мкл)	Температурный режим (t, °C) и продолжительность процесса (τ, с)							
		Высушивание		Пиролиз		Атомизация		Очистка кюветы	
		t, °C	τ, с	t, °C	τ, с	t, °C	τ, с	t, °C	τ, с
As	0,1 % Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80	20	350 1300	20 10	2200	7	2450	5
		90	20						
		110	10						
Bi	0,1 % Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,05 % Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80	20	350 1000	20 10	2200	7	2450	5
		90	20						
		110	10						
Cd	1 % NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	80	20	350 1000	20 10	1600	9	2450	5
		90	20						
		110	10						
Sb	0,1 % Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,05 % Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80	20	350 1200	20 10	2250	7	2450	5
		90	20						
		110	10						
Se	0,1 % Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,05 % Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80	20	350 1250	20 10	2200	7	2450	5
		90	20						
		110	10						
Te	0,1 % Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,05 % Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80	20	350 1500	20 10	2200	6	2450	5
		90	20						
		110	10						

Оцененные значения пределов определения для As (193,696 нм); Bi (223,060 нм); Cd (228,801 нм); Sb (217,581 нм), Se (196,026 нм), Te (214,281 нм) составили 0,0005; 0,0008; 0,00006; 0,0005; 0,0006; 0,0007 мкг/мл, соответственно.

Для достижения поставленной задачи синтезированы два аминотиоэфирных сорбента способом «змея в клетке» на ионообменнике «Tulsion A21S» – ЭДК и МТХ с использованием этилендиамина и метиламина, соответственно.

С целью установления возможности использования синтезированных нами S, N-содержащих гетероцепных сорбентов ЭДК и МТХ для концентрирования и выделения ТЭ и введения сорбционного концентрирования в схему химико-атомно-абсорбционного метода определения ТЭ в ОАК оценены степени извлечения токсикантов сорбентами. Исследованы кинетика извлечения аналитов, сорбционная емкость и селективность выбранного сорбента.

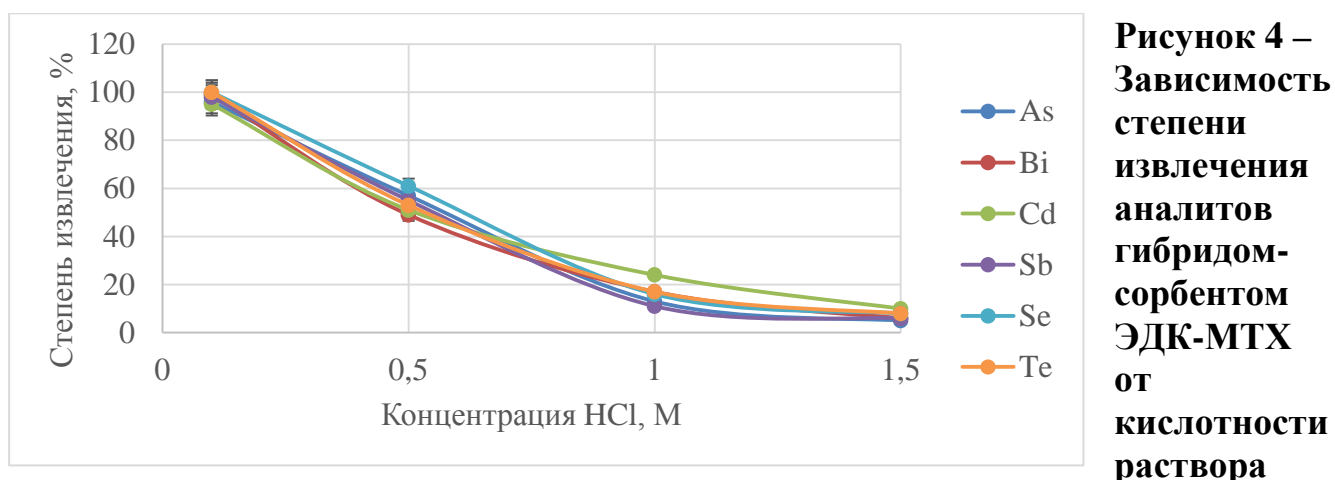
### *5.1 Зависимость степени извлечения аналитов от кислотности раствора S, N-содержащими сорбентами ЭДК и МТХ*

Сорбционное концентрирование токсичных элементов проводили из солянокислых сред в статическом режиме при перемешивании и при температуре 20-22 °С. Время контакта фаз – 60 мин. Десорбцию проводили с добавлением к сорбенту-концентрату 3 мл конц.  $\text{HNO}_3$  осч в течение 20 мин под часовым стеклом при температуре 20-22 °С с последующими фильтрованием в колбу, промыванием на фильтре сорбента и доведением раствора до метки  $\text{H}_2\text{O}_{\text{деион}}$ . В условиях данного эксперимента изменяли кислотность раствора от 0,1 до 1,5 М  $\text{HCl}$ . Соотношение объема раствора и массы сорбента 50 мл : 50 мг.

Установлено, что сорбционное концентрирование ТЭ сорбентом ЭДК позволяет достаточно полно извлечь большинство аналитов – As (96 %), Sb (98 %), Se (100 %) и Te (100 %) при кислотности раствора 0,1 М  $\text{HCl}$ , в то время как сорбент МТХ извлекает с высокой степенью Вi (99 %), Cd (95 %), Se (100 %) и Te (100 %) при кислотности раствора 0,1 М  $\text{HCl}$ .

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности применения сорбентов ЭДК и МТХ для отдельных аналитов. С целью создания сорбента, позволяющего одновременно проводить полное извлечение всех искомым аналитов из растворов объекта и являющийся селективным по отношению ко всем искомым элементам, синтезирован модифицированный гибридный сорбент ЭДК-МТХ с использованием обоих исходных аминов – этилендиамина и метиламина способом «змея в клетке» на ионообменнике «Tulsion A21S». Результаты зависимости степени извлечения аналитов гибридом-сорбентом ЭДК-МТХ от кислотности раствора представлены на **рисунке 4**.

Таким образом, гибридный сорбент ЭДК-МТХ перспективен для использования его в сорбционном концентрировании экотоксичных примесей в ОАК.



**Рисунок 4 –  
Зависимость  
степени  
извлечения  
аналитов  
гибридом-  
сорбентом  
ЭДК-МТХ  
от  
кислотности  
раствора**

### **5.2 Кинетика извлечения аналитов S, N-содержащим гибридом-сорбентом ЭДК-МТХ**

Кинетику извлечения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te изучали путем определения их содержания в растворе через определенные промежутки времени. Установлено, что используемый гибридом-сорбент ЭДК-МТХ позволяет практически полностью извлечь все аналиты в течение 40 мин взаимодействия сорбента с раствором.

### **5.3 Сорбционная емкость и селективность S, N-содержащего гибридом-сорбента ЭДК-МТХ**

Результаты экспериментов показали, что сорбционная емкость гибридом-сорбента ЭДК-МТХ для определяемых токсичных элементов варьируется от 0,05 до 0,15 г/г.

Синтезированный гибридом-сорбент ЭДК-МТХ в предложенных условиях не сорбирует такие матричные и сопутствующие компоненты ОАК, как Al, Mg, Ce, Zr, Ti, Mn, Si; частично сорбирует Ni (степень сорбции не более 0,5 %) и Fe (степень сорбции ~ 1 %).

*Матричный эффект S, N-содержащего сорбента ЭДК-МТХ на определение аналитов не выявлен.*

Таким образом, синтезированный гибридом-сорбент ЭДК-МТХ обладает необходимыми свойствами и достаточной эффективностью для извлечения ТЭ, что позволит проводить анализ отработанных автокатализаторов на керамической основе в диапазоне ( $n \cdot 10^{-6}$ –  $n \cdot 10^{-1}$ ) % масс.

Результаты определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te в ОАК методами ЭТААС-НИС-ХС и МС-ИСП анализа после сорбции аминотиоэфирным

гибридом-сорбентом ЭДК-МТХ приведены в **таблице 6**. Из приведенных данных видно, что результаты согласуются между собой. Отсутствие значимых различий результатов, полученных представленными методами при анализе проб из растворов после применения группового концентрирования As, Bi, Cd, Sb, Se и Te с использованием аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ, подтверждает эффективность применения ЭТААС-НИС анализа для определения токсичных элементов в ОАК на керамической основе.

**Таблица 6 – Результаты анализа десорбата**

Искомый элемент	Массовая доля, %	
	ЭТААС-НИС $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r, (n=4, P=0,95)$	МС-ИСП, $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r, (n=4, P=0,95)$
As	$2,8 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-5} \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$
Bi	$5,3 \cdot 10^{-4} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$
Cd	$1,7 \cdot 10^{-4} \pm 7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-4} \pm 4,0 \cdot 10^{-6}$
Sb	$1,9 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5} \pm 9,0 \cdot 10^{-7}$
Se	$5,6 \cdot 10^{-6} \pm 4,0 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-6} \pm 3,0 \cdot 10^{-7}$
Te	$2,6 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$

Примечание –  $S_r$  – стандартное отклонение повторяемости.

## **6. Разработка и аттестация методик ЭТААС-НИС анализа отработанных автокатализаторов**

На основании проведенных исследований разработаны и аттестованы методики ЭТААС-НИС анализа отработанных автокатализаторов.

Правильность результатов ЭТААС-НИС анализа контролировали использованием методом «введено-найдено», варьированием навески, а также сопоставлением с результатами, полученными другими методами анализа.

### **6.1 Методика ЭТААС-НИС-ИН определения Pd, Pt, Rh и Pb в ОАК на керамической основе**

Разработана методика инструментального ЭТААС-НИС определения Pd, Pt, Rh и Pb в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе в интервале от 0,0005 % масс. до 0,5 % масс. Показатели точности (% масс.) разработанной методики оценены в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 5725 (1–6) – 2002 и приведены в **таблице 7**.

Разработанная методика позволяет определить ПМ и Рb в ОАК на керамической основе с высокой чувствительностью, в широком диапазоне

содержаний и без применения предварительного химического разделения и концентрирования.

**Таблица 7 – Показатели точности методики**

Содержание определяемого элемента	$S_r$	$CR_{0,95}(4)$	$S_{I(TO)}$	$I(TO)(4)$	$\pm \Delta$
$5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

Примечание-  
 $S_r$  - стандартное отклонение повторяемости;  
 $S_{I(TO)}$  - стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности (с изменяющимися факторами оператора и времени);  
 $\pm \Delta$  - границы интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью  $P = 0,95$ . Рассчитаны как  $1,96 \cdot S_r$ ;  
 $CR_{0,95}(4)$  – значение критического диапазона (при  $n=4$ ,  $P = 0,95$ );  
 $I(TO)$  - значение предела внутрилабораторной прецизионности (при  $P = 0,95$ ).

**6.2 Методика ЭТААС-НИС-ХС определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te в ОАК на керамической основе с концентрированием аналитов аминотиоэфирным гибридом-сорбентом ЭДК-МТХ**

Разработана методика химико-спектрального определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te методом ЭТААС-НИС в ОАК на керамической основе после группового концентрирования с применением аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ. Диапазоны определяемых содержаний аналитов – от  $1 \cdot 10^{-6}$  % масс. до  $1 \cdot 10^{-3}$  % масс. Показатели точности (% , масс.) разработанной методики оценены в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 5725 (1–6) – 2002 и приведены в **таблице 8**.

**Таблица 8 – Показатели точности методики**

Содержание определяемого элемента	$S_r$	$CR_{0,95}(4)$	$S_{I(TO)}$	$I(TO)(4)$	$\pm \Delta$
$1 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$7,9 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$

Примечание-  
 $S_r$  - стандартное отклонение повторяемости;  
 $S_{I(TO)}$  - стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности (с изменяющимися факторами оператора и времени);  
 $\pm \Delta$  - границы интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью  $P = 0,95$ . Рассчитаны как  $1,96 \cdot S_r$ ;  
 $CR_{0,95}(4)$  – значение критического диапазона (при  $n=4$ ,  $P = 0,95$ );  
 $I(TO)$  - значение предела внутрилабораторной прецизионности (при  $P = 0,95$ ).

## **7. Внедрение разработанных методик в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра института Гиредмет**

С целью внедрения разработанных и аттестованных методик инструментального и химико-спектрального ЭТААС-НИС анализа ОАК в практику работы ИАСЦ института Гиредмет контроль правильности результатов анализов проб ОАК методом ЭТААС-НИС проведен посредством сопоставления с результатами аттестованных АЭС-ИСП и МС-ИСП методов анализа. Инструментальная и химико-спектральная методики ЭТААС-НИС анализа успешно применены для однокомпонентных (Pd или Pt), двухкомпонентных (Pd-Pt или Pd-Rh или Pt-Rh) и трехкомпонентных (Pd-Pt-Rh) ОАК различных производителей: Honda, Mercedes-Benz, Volvo и другие.

Более того, разработанные в данной работе методики применены к анализу автодорожной пыли, отобранной в центре г. Москвы, которая является важным экологическим объектом аналитического контроля.

На основании полученных данных можно отметить, что разработанные методики ОАК перспективны для применения в экологическом контроле объектов окружающей среды.

### **ВЫВОДЫ**

1 Исследованы особенности отработанных автомобильных катализаторов как объекта аналитического контроля. Отмечены такие специфические характеристики ОАК как многокомпонентный и нестереотипный состав, неоднородность проб и отсутствие адекватных стандартных образцов состава. Рассмотрена проблема аналитического контроля ОАК при переработке и трансграничном перемещении отходов. Сделан вывод о необходимости разработки высокочувствительных и высокоточных многокомпонентных методик анализа.

2 Исследованы возможности современных методов аналитического контроля ОАК. Показана перспективность применения метода ЭТААС-НИС в

различных его вариантах, выбранного в качестве наиболее универсального и метрологически пригодного метода анализа для достижения поставленной цели.

3 Предложен и разработан способ эффективного микроволнового разложения проб ОАК в замкнутых системах, позволяющий количественно, одновременно и высокоэффективно перевести аналиты: ПМ (Pd, Pt и Rh) и токсичные элементы (As, Bi, Cd, Pb, Sb, Se и Te), в раствор и тем самым подготовить пробы для ЭТААС-НИС анализа.

4 Исследованы аналитические возможности и ограничения инструментального ЭТААС-НИС анализа ОАК. Разработаны температурно-временные режимы ЭТААС-НИС определения аналитов, оценены метрологические характеристики метода. При изучении влияния матричных и сопутствующих элементов на определение аналитов методом ЭТААС-НИС, выявлено, что Pd, Pt, Rh и Pb могут быть определены непосредственно инструментальным ЭТААС-НИС методом анализа с необходимой точностью, в то время как на определение токсичных элементов, содержание которых находится на микроуровнях, матрица оказывает существенное влияние, значительно завышая или занижая сигнал абсорбции искомых элементов. В связи с этим, для определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te предложено разработать химико-спектральный метод их ЭТААС-НИС определения.

5 Предложен и разработан метод химико-спектрального ЭТААС-НИС определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te в ОАК с применением гранулированного аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ. При разработке данного метода изучена степень извлечения аналитов двумя гранулированными аминотиоэфирными сорбентами – ЭДК и МТХ, и сделан вывод о необходимости создания гибрида-сорбента ЭДК-МТХ, позволяющего одновременно и селективно выделять из растворов проб ОАК As, Bi, Cd, Sb, Se и Te с высокой степенью извлечения (95 – 100 %). Проведено исследование кинетики извлечения аналитов S, N-содержащим гибридом-сорбентом ЭДК-МТХ. Оценена сорбционная емкость гибрида-сорбента ЭДК-МТХ (0,05 – 0,15 г/г), установлена селективность гибрида-сорбента ЭДК-МТХ (0,5 – 1 % сорбция Ni и Fe) в условиях, обеспечивающих



максимальную степень извлечения аналитов. Изучена возможность матричного влияния S, N-содержащего гибрида-сорбента ЭДК-МТХ на определение аналитов и показано отсутствие такого влияния.

6 Разработана методика инструментального ЭТААС-НИС-ИН определения Pd, Pt, Rh и Pb в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе в интервале от 0,0005 % масс. до 0,5 % масс. с улучшенными метрологическими характеристиками.

7 Разработана методика химико-спектрального ЭТААС-НИС-ХС определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе после группового концентрирования с применением аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ и с улучшенными метрологическими характеристиками. Диапазоны определяемых содержаний аналитов – 0,000001 % масс. до 0,001 % масс.

8 Разработанные методики аттестованы и внедрены в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра Гиредмета.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность научному руководителю д.х.н. Барановской В.Б. и акад. РАН, д.х.н., проф. Карпову Ю.А. за неоценимую помощь, внимание и поддержку на протяжении проведения всех этапов работы, участие в обсуждении результатов и получение ценных рекомендаций, к.т.н. Дальновой О.А. и Дальновой Ю.С. за огромный вклад в экспериментальной работе в части разработки химико-спектрального метода и моральную поддержку, к.т.н. Дорониной М.С. за существенную помощь при разработке методик, их аттестации и внедрения в практику ИАСЦ Гиредмет, своим коллегам и соавторам к.х.н. Алексеевой Т.Ю., к.х.н. Филатовой Д.Г., д.х.н. Федотову П.С., к.х.н. Филичкиной В.А., к.х.н. Беляеву В.Н., Киселёвой М.С., Турсунову Л.Х. за помощь на различных этапах выполнения диссертации и полезные предложения.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. **Eskina V.V.**, Dalnova O.A., Baranovskaya V.B., Filichkina V.A. Analysis of the incinerator waste emissions of the toxic elements by sorption atomic absorption method with electrothermal atomization and continuum source // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2015. – V. 70. – No. 10. – pp. 1083–1086.
2. **Vasilina V. Eskina**, Olga A. Dalnova, Daria G. Filatova, Vasilisa B. Baranovskaya, and Yuri A. Karpov. Separation and concentration of platinum, palladium and rhodium from exhausted automobile catalysts solutions using heterochain polymer S, N-containing sorbent with subsequent theirs determination by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Talanta*. – 2016. – V. 159. – P. 103. DOI:10.1016/j.talanta.2016.06.003
3. Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А., Дальнова О.А., **Еськина В.В.**, Барановская В.Б., Горбатова Л.Д. Современное состояние и проблемы аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов (Обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2017. – Т. 83. – № 11. – С. 5.
4. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Fedyunina N.N., **Eskina V.V.** Isolation and quantitative analysis of road dust nanoparticles // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2017. – V. 72. – No. 5. – P. 520.
5. Патент 2660148 Российская Федерация. 05.07.2018. Способ получения сорбента для извлечения селена, теллура. Дальнова О.А., **Еськина В.В.**, Дальнова Ю.С., Рубцов В.Н., Скрипников В.Н., Шевченко Е.В. [http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS\\_Ru#1534164277832](http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#1534164277832)
6. **Vasilina Eskina**, Olga Dalnova. Application of S,N-containing sorbents for separation and concentration of toxic elements // 20th International symposium on separation sciences. – 2014. – Prague, August 30 - September 2. – P. 74.
7. **Еськина В.В.**, Дальнова О.А., Беляев В.Н., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Определение токсичных элементов в выбросах мусоросжигательных заводов сорбционно-атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией и непрерывным источником света // Тезисы докладов IV Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – 2014. – Краснодар, 28 сентября – 04 октября. – С. 67.
8. **Еськина В.В.**, Дальнова О.А., Барановская В.Б. Analysis of waste emissions of incinerators by sorption-atomic-absorption method // The 18th Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry Society *Isranalytica 2015*. – 2015. – Tel Aviv, 13-15 January. [file:///C:/old-1/bioforumconf.com/analytica-abs/outofhtml/isranalytica\\_2015/analysisofwas\\_Vasilina\\_Eskina.html](file:///C:/old-1/bioforumconf.com/analytica-abs/outofhtml/isranalytica_2015/analysisofwas_Vasilina_Eskina.html)
9. **V.V. Eskina**, O.A. Dalnova, V.B. Baranovskaya, Yu.A. Karpov. Advanced S,N-containing complex-forming sorbents for separation and concentration of platinum group elements, gold and silver // 21st International Symposium on Separation Sciences 2015. – 2015. – Ljubljana, June 30 - July 3. – P. 24.
10. **Еськина В.В.**, Дальнова О.А., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Аналитические возможности электротермической атомно-абсорбционной спектрофотометрии с непрерывным источником спектра применительно к анализу вторичного и техногенного сырья на содержание благородных металлов и

токсичных элементов // Тезисы докладов II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. – 2015. – Краснодар, 27 сентября – 03 октября 2015. – С. 41.

11. **V.V. Eskina**, M.S. Ermolin, O.A. Dalnova, V.B. Baranovskaya. Field-flow fractionation of highway dust to determine ecotoxicological impurities // 17th International Symposium on Advances in Extraction Technologies. – 2015. – Guangzhou, 7-11 November, 2015. – P. 82.

12. Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А., Дальнова О.А., **Еськина В.В.**, Барановская В.Б., Горбатова Л.Д. Современное состояние и проблемы аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов // Тезисы докладов XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – 2016. – г. Верхняя Пышма, 14-18 ноября 2016. – С. 41.

13. O.A. Dalnova, **V.V. Eskina**, D.G. Filatova, V.B. Baranovskaya, Yu.A. Karpov. Separation and preconcentration of platinum-group metals from spent autocatalysts solutions using a hetero-polymeric S,N-containing sorbent and determination by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // XIX Euroanalysis 2017. – 2017. – Stockholm, Sweden, 28 August - 1 September 2017. – Poster № 239.

14. **V.V. Eskina**, O.A. Dalnova, V.B. Baranovskaya, and Yu.A. Karpov. Advanced S,N-containing complex-forming sorbent for separation and concentration of ecotoxicological and platinum group elements in secondary raw materials // 23rd International Symposium on Separation Sciences (ISSS 2017) . – 2017. – Vienna, Austria, 19-22 September 2017. – P. 156.

15. **Еськина В.В.**, Дальнова О.А., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Концентрирование токсичных элементов из растворов отработанных автомобильных катализаторов с помощью S,N-содержащего сорбента с последующим определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России, 8-13 октября. 2017 г., г. Москва, : <http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf> 2017. Москва: ГЕОХИ РАН. 2017. С. 290.

16. **Vasilina V. Eskina**, Dalnova A. Olga, Vasilisa B. Baranovskaya, Yury A. Karpov. Determination and Excrete of Precious and Ecotoxicological Elements in Metal Wastes. Approach and Implementation for the Areal Control // 7<sup>th</sup> Edition of International Conference and Exhibition on Separation Techniques. – 2018. – Berlin, Germany, 05 - 07 July 2018. – P. 22.