

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Еськиной Василины Витальевны
«Новые методические подходы в атомно-абсорбционном анализе
отработанных автомобильных катализаторов», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия

Актуальность темы исследования. В настоящее время, несмотря на появление нового поколения аналитического оборудования, активного изучения его возможностей, слабо продвигается внедрение новых методик на его основе в аналитическую практику, поскольку зачастую разрабатываемые методики анализа не аттестуются и не могут быть использованы сертифицированными лабораториями как для анализа продуктов производства, так и анализа вторичного сырья. Следует подчеркнуть, что анализ вторичного сырья затруднен отсутствием достоверной информации о его качественном составе, неоднородностью состава и отсутствием стандартных образцов состава.

Новый вариант метода атомной абсорбционной спектроскопии с непрерывным источником спектра уже положительно зарекомендовал себя при анализе пищевых продуктов, фармацевтических препаратов, нефтепродуктов, объектов окружающей среды, полимеров. Однако для анализа возвратного вторичного сырья, в том числе сырья, содержащего благородные металлы и широкий спектр элементов, присутствующих в следовых концентрациях, он практически не применяется. В сырье на основе отработанных автомобильных катализаторов на кремниевой основе присутствуют как платиновые металлы (Pt, Pd и Rh), катализирующие процессы очистки выхлопных газов автомобильных двигателей, так и вспомогательные материалы (оксид алюминия, силикагель, силикаты, активные угли, кордиерит), повышающие устойчивость работы автокатализатора, а также токсичные элементы (As, Bi, Cd, Pb, Sb, Se, Te), отравляющие его работу. Сложный состав сырья и высокие требования к результатам анализа, связанные с трансграничными перевозками для

переработки, объясняют повышенные требования к методикам по чувствительности, селективности и точности. Известные аттестованные АЭС-ИСП-методики имеют ряд ограничений из-за проявления матричного эффекта при определении следовых концентраций токсичных элементов и требуют проведения предварительного разделения и концентрирования при определении ПМ. Поэтому актуальность постановки исследования по разработке новых подходов к анализу сырья на основе отработанных автомобильных катализаторов последовательным многоэлементным методом атомно-абсорбционной спектроскопии с непрерывным источником спектра с улучшенными метрологическими характеристиками сомнений не вызывает.

Научная новизна работы обусловлена рядом позиций. Предложена комбинация новых подходов к определению целевых компонентов в сырье после микроволновой пробоподготовки, позволяющей количественно, одновременно и эффективно переводить в раствор все определяемые элементы. Установлено, что платиновые элементы и свинец с необходимой точностью могут быть определены непосредственно в полученном растворе, а для определения следовых концентраций токсичных элементов (As, Bi, Cd, Pb, Sb, Se, Te) необходимо их предварительное селективное выделение и концентрирование, которое предложено проводить с применением новых гранулированных S,N-содержащих комплексообразующих гетероцепных полимерных сорбентов.

Диссертационная работа изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 24 рисунка и 31 таблицу, 4 приложения. Работа имеет традиционное построение, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части (главы 2 – 8), в которых изложены результаты проведенных исследований и их обсуждение, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 168 источников.

В литературном обзоре дана общая информация об отработанных автомобильных катализаторах как объектах аналитического контроля. Рассмотрены методы анализа, применяемые в настоящее время при анализе

отработанных автомобильных катализаторов, подчеркнуты их достоинства и недостатки. Показаны принципиальные возможности метода атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра в анализе отработанных автомобильных катализаторов. Проведенный анализ позволил Еськиной В.В. обосновать актуальность темы исследования и выделить новизну получаемых результатов в разрабатываемом направлении.

«Экспериментальная часть» (глава 2) содержит информацию о применяемых при проведении исследования реагентах и оборудовании, объектах исследования.

Главы 3 – 8 посвящены обсуждению общего методического подхода к многоэлементному анализу отработанных катализаторов методом ЭТААС-НИС, описанию микроволновой пробоподготовки проб, включающему выбор реакционных смесей и температурно - временных режимов разложения проб в автоклаве, исследования аналитических возможностей метода ЭТААС-НИС. Обоснованы условия анализа, рассчитаны пределы обнаружения, установлены диапазоны определяемых содержаний, всесторонне изучено влияние сопутствующих элементов на определение металлов платиновой группы и токсичных элементов. Показана необходимость предварительного концентрирования некоторых токсичных элементов, присутствующих в сырье. На основании изучения степени извлечения и кинетических параметров сорбции для предварительного выделения и концентрирования токсичных элементов предложено использовать селективный S,N-содержащий гибридный сорбент ЭДК-МТХ. Проведенные исследования позволили Еськиной В.В. разработать и аттестовать методику одновременного определения Pd, Pt, Rh и Pb методом ЭТААС-НИС без дополнительного разделения и выделения целевых аналитов, а также методику определения As, Bi, Cd, Sb, Se, Te после группового концентрирования элементов на гибридном сорбенте ЭДК-МТХ. Все разработанные автором методики внедрены в аналитическую практику.

В работе представлены результаты проверки правильности разработанных методик путем составления результатов определения всех целевых компонентов с данными, полученными альтернативными аттестованными методами (АЭС-ИСП, МС-ИСП). Методики внедрены в практику Испытательного аналитического сертификационного центра Гиредмет табилизатора).

Характеризуя диссертацию в целом, можно сделать вывод о том, что Еськина В.В. выполнила большое по объему и результативности исследование, относящееся к актуальной области аналитической химии. Диссертант владеет достаточным объемом научно-технической информации, способен планировать и осуществлять экспериментальные исследования, правильно интерпретировать полученные результаты. Научные положения и заключения, сформулированные в диссертации, обоснованы и базируются на большом объеме экспериментальных исследований, выполненных на современном аналитическом оборудовании, поэтому сомнений не вызывают. Сделанные по диссертации выводы корректны и достаточно обоснованы. Вместе с тем по работе имеется ряд вопросов, не влияющих на общую положительную оценку.

1. В списке используемых источников содержатся опечатки, искажения фамилий авторов, а также пересортица:

Стр. 119 - 120 –п.22 фамилия автора Malyutina, а в п. 23 – Malutina;

п. 23 –Dyachkova, а в п.24 - D'Yachkova;

п. 25 – Dalnova, а в п.34 - Dal'nova .

Стр. 130 указана фамилия автора dos Santos?

На стр. 39 сказано, что метод ЭТААС-НИС успешно применяется для анализа благородных металлов и указаны ссылки 108 -110, но в этих работах речь идет об определении As,Si, Cd и Cr.

2. В тексте диссертации иногда используется аббревиатура без дополнительных пояснений, например ОСКО – это, вероятно, относительное стандартное квадратичное отклонение, ССД – детектор (имеется в виду

сокращение англоязычного названия Charge Coupled Device), хотя есть и русскоязычное название детектора ПЗС - прибор с зарядовой связью.

3. В диссертации имеются повторения текста, например, на стр. 41 и стр.53.

4.В подписи под рисунками 18-20 лучше бы было вместо «кислотности растворов» написать от «концентрации HCl» или дать зависимость от pH раствора.

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе. Материалы диссертации апробированы на международных и всероссийских конференциях, полученные результаты опубликованы в статьях в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, а также индексируемых в РИНЦ, Web of Science, Scopus.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация Еськиной В.В. «Новые методические подходы в атомно-абсорбционном анализе отработанных автомобильных катализаторов», полностью соответствует требованиям п.п. 9-14 "Положения о присуждении учёных степеней", утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в редакции Постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 года № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Диссертация В.В.Еськиной является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение актуальной научной задачи – исследование и разработка атомно-абсорбционных методик анализа отработанных автокатализаторов с улучшенными метрологическими характеристиками, имеющей важное хозяйственное значение, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности «02.00.02 – аналитическая химия».

Официальный оппонент:

Ермолаева Татьяна Николаевна,

Доктор химических наук, профессор

(специальность 02.00.02 – аналитическая химия),

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Липецкий государственный технический
университет», профессор кафедры химии.
398600, г. Липецк, ул. Московская, 30
Телефон: (4742) 328131
E-mail – etn@stu.lipetsk.ru



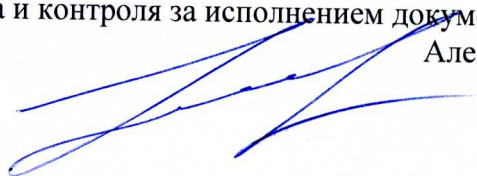
12.11.2018

Я, Ермолаева Татьяна Николаевна, даю согласие на включение своих
персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного
совета и их дальнейшей обработкой.



Т.Н.Ермолаева

Подпись д.х.н., проф. Ермолаевой Т.Н. заверяю
Нач. отдела делопроизводства, архива и контроля за исполнением документов ЛГТУ
Алексеева Л.А.



Сведения об оппоненте
 по диссертационной работе Еськиной Василины Витальевны на тему
**«Новые методические подходы в атомно-абсорбционном анализе отработанных
 автомобильных катализаторов»**
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
 по специальности 02.00.02 — аналитическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Ермолаева Татьяна Николаевна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.02- Аналитическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Липецкий государственный технический университет»
Занимаемая должность	Профессор
Почтовый индекс, адрес	398600, Россия, г. Липецк, ул. Московская, д.30
Телефон	(4742)328131
Адрес электронной почты	etn@stu.lipetsk.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. <i>Yakubenko E. V., Voitkova Z. A., Chernikova I. I., Ermolaeva T. N.</i> Microwave Sample Preparation for Detection of Si, V, Cr, Mn, Ni, Cu and W Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry in Engineering Steels // <i>Inorganic Materials</i>, 2015. Vol. 51, No. 14, P. 1368-1372.</p> <p>2. <i>Karaseva N.A., Farafonova O.V., Ermolaeva T.N.</i> Highly sensitive detection of okadaic acid in seafood products via the unlabeled piezoelectric sensor // <i>Food Analytical Methods</i>, 2016. V. 9, P. 1495-1501.</p> <p>3. <i>Karaseva N., Ermolaeva T., Mizaikoff B.</i> Piezoelectric sensors using molecularly imprinted nanospheres for the detection of antibiotics // <i>Sensors and Actuators B</i>. 2016. V. 225. P. 199–208.</p> <p>4. <i>Черникова И.И., Томилина Е.А., Кукина В.А., Ермолаева Т.Н.</i> Оптимизация условий микроволновой пробоподготовки в анализе феррованадия и феррониобия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // <i>Заводская лаборатория. Диагностика материалов</i>, 2017. Т.83, № 2. С. 12-17.</p> <p>5. <i>Якубенко Е.В., Толмачева О.В., Черникова И.В., Ермолаева Т.Н.</i> Анализ кремнеземистых огнеупоров методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в сочетании с</p>

мироволновой пробоподготовкой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2017. Т.83, № 4. С. 26-30.

6. Вячеславов А.В., Бичаев В.Б., Титова А.Д., Рыбин Д.С., Ермолаева Т.Н. Анализ вторичного вольфрамсодержащего сырья для производства твердых сплавов методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2017. Т.83, № 11. С. 21-25.

7. Черникова. И.И., Кострикина Т.В., Тюмнева К.В., Ермолаева Т.Н. Применение стандартных образцов доменных, сталеплавильных, конверторных и сварочных плавящихся флюсов при разработке методики анализа шлакообразующих смесей методом АЭС ИСП// Стандартные образцы. 2017. №3-4.С 29-40.

8. Черникова И.И., Остроухова У.А., Ермолаева Т.Н. Микроволновая пробоподготовка в анализе ферровольфрама, силикокальция и ферробора методом атомно эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018, Т.84, №2. С.11-17.

9. Вячеславов А.В., Малинкина Ю.Ю., Бичаев В.Б., Титова А.Д., Ермолаева Т.Н. Анализ коррозионно-стойких титановых сплавов, легированных рутением, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84, №5. С. 4-19.

10. Вячеславов А.В., Цекова В.В., Титова А.Д., Ермолаева Т.Н. Анализ наплавочных материалов из литых твердых сплавов методом атомно эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018; Т. 84, №6. С. 5-10.

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «Липецкий государственный
технический университет, к.т.н.

/ С.Е. Кузенков /

