

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ  
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
им. А.А. Байкова  
Российской академии наук  
(ИМЕТ РАН)

119334, Москва, Ленинский пр., 49  
Тел. (499) 135-20-60, 135-86-11; факс: 135-86-80  
E-mail: [imet@imet.ac.ru](mailto:imet@imet.ac.ru) <http://www.imet.ac.ru>

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора ИМЕТ РАН  
чл.-корр. А.Г. Колмаков  
«19» ноября 2018 г.



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **Еськиной Василины Витальевны**  
«Новые методические подходы в атомно-абсорбционном анализе  
отработанных автомобильных катализаторов»,  
представленную к защите на соискание ученой степени кандидата  
химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Диссертация В.В. Еськиной посвящена исследованию и разработке методик количественного определения содержаний платиновых металлов (ПМ) и сопутствующих им токсичных элементов (ТЭ) в отработанных автомобильных катализаторах (ОАК). Для этих целей использовали ставший уже классическим метод аналитической химии неорганического анализа – атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермической атомизацией и непрерывным источником света (ЭТААС-НИС). Отработанные автомобильные катализаторы являются одним из наиболее распространенных видов вторичного сырья платиновых металлов, содержание которых достигает десятых долей процента. При переработке ОАК необходимо аналитическое обеспечение. Наблюдается несоответствие возможностей существующих методов анализа достигнутому уровню технологии. Несмотря на широкий набор методов аналитического контроля ОАК многие проблемы в этой области остаются нерешенными или решенными неудовлетворительно - это касается перечня определяемых компонентов, чувствительности и точности анализа. Поэтому кандидатскую диссертацию В.В. Еськиной по разработке новых методических подходов в ЭТААС-НИС для определения платиновых металлов (ПМ) и сопутствующих им токсичных элементов (ТЭ) в широком диапазоне концентраций с улучшенными метрологическими характеристиками в отработанных автомобильных катализаторах **следует признать чрезвычайно актуальной.**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ  
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ  
им. А.А. Байкова  
Российской академии наук  
(ИМЕТ РАН)

119334, Москва, Ленинский пр., 49  
Тел. (499) 135-20-60, 135-86-11; факс: 135-86-80  
E-mail: [imet@imet.ac.ru](mailto:imet@imet.ac.ru) <http://www.imet.ac.ru>

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора ИМЕТ РАН  
чл.-корр. А.Г. Колмаков  
«19» ноября 2018 г.



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **Еськиной Василины Витальевны**  
«Новые методические подходы в атомно-абсорбционном анализе  
отработанных автомобильных катализаторов»,  
представленную к защите на соискание ученой степени кандидата  
химических наук по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия»

Диссертация В.В. Еськиной посвящена исследованию и разработке методик количественного определения содержаний платиновых металлов (ПМ) и сопутствующих им токсичных элементов (ТЭ) в отработанных автомобильных катализаторах (ОАК). Для этих целей использовали ставший уже классическим метод аналитической химии неорганического анализа – атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермической атомизацией и непрерывным источником света (ЭТААС-НИС). Отработанные автомобильные катализаторы являются одним из наиболее распространенных видов вторичного сырья платиновых металлов, содержание которых достигает десятых долей процента. При переработке ОАК необходимо аналитическое обеспечение. Наблюдается несоответствие возможностей существующих методов анализа достигнутому уровню технологии. Несмотря на широкий набор методов аналитического контроля ОАК многие проблемы в этой области остаются нерешенными или решенными неудовлетворительно - это касается перечня определяемых компонентов, чувствительности и точности анализа. Поэтому кандидатскую диссертацию В.В. Еськиной по разработке новых методических подходов в ЭТААС-НИС для определения платиновых металлов (ПМ) и сопутствующих им токсичных элементов (ТЭ) в широком диапазоне концентраций с улучшенными метрологическими характеристиками в отработанных автомобильных катализаторах следует признать **чрезвычайно актуальной.**

## **Содержание диссертационной работы**

Диссертация изложена на 170 страницах, состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (главы 2-8), выводов, списка литературы и четырех приложений

**Введение** посвящено вопросам актуальности работы, ее целям и задачам. Автор отмечает масштабы и ценность отработанных автомобильных катализаторов как сырья для получения платиновых металлов. Так как основная часть ОАК отправляется на переработку за рубеж, необходима информация о содержании не только ПМ, но и токсичных элементов. Разработка методик определения Pd, Pt, Rh, Pb, As, Bi, Cd, Sb, Se и Te в широком диапазоне концентраций от  $10^{-6}$  до  $10^{-1}$  массовых долей процента в многокомпонентных и неоднородных образцах, каковыми являются отработанные автомобильные катализаторы, является актуальной задачей.

**В первой главе** обоснована проблема отработанных автомобильных катализаторов как объекта аналитического контроля. В этом разделе охарактеризована роль платиновых металлов в осуществлении каталитической реакции нейтрализации продуктов неполного сгорания топлива (автомобильных выхлопов). Основное содержание главы посвящено обзору литературы существующих методов анализа отработанных автомобильных катализаторов. Показаны возможности и ограничения рентгено-флуоресцентного и различных атомно-спектральных методов. Подробно рассмотрены способы пробоподготовки к анализу. Обобщена информация по применению экстракционного и сорбционного выделения ПМ в сочетании с атомно-спектральными методами анализа. Показаны потенциальные возможности применения атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией в анализе отработанных автомобильных катализаторов и преимущества непрерывного источника спектра в качестве источника излучения. Следует отметить рациональный объем и структуру представленной информации. Первая глава представляет собой всестороннее описание состояния, проблем и методических приемов количественного определения благородных металлов в ОАК. Диссертантом использованы современные литературные и нормативные источники, проведено обобщение и критическое рассмотрение этой информации, что позволило автору четко и обоснованно сформировать задачи диссертационного исследования.

В экспериментальной **второй главе** обобщена исчерпывающая информация о методах, приборах и объектах исследования представлен широкий спектр использованных соискателем современных методов анализа и большой набор аппаратуры лучших зарубежных фирм, в том числе, микроволновую систему MARS 6 для разложения проб.

**Третья глава** посвящена описанию общего методического подхода к многоэлементному анализу ОАК. Обоснован выбор метода ЭТААС-НИС для анализа отработанных автомобильных катализаторов.

**В четвертой главе** представлены различные схемы перевода образцов в раствор. Автомобильные катализаторы на керамической основе, состоящей из кордиерита с нанесенным на его поверхность каталитическим материалом, содержащим платиновые металлы, достаточно сложные объекты для растворения. Соискателем разработан новый экспрессный способ пробоподготовки с использованием замкнутой микроволновой системы MARS 6. Установлен температурно-временной режим при микроволновом разложении проб и найдены оптимальные реакционные смеси для полного перевода проб в раствор.

**В пятой главе** исследованы аналитические возможности ЭТААС-НИС метода анализа отработанных автомобильных катализаторов. Выбраны температурно-временные условия анализа. Проведена оценка пределов обнаружения и верхних границ определяемых содержаний аналитов. Изучено влияние матричных и сопутствующих элементов на аналитические сигналы определяемых платиновых и токсичных элементов и способы его устранения. Продемонстрированы спектры, интерференции. Соискатель грамотно подошла к использованию классических приемов уменьшения влияния со стороны матрицы и, реализовав все технические и программные возможности атомно-абсорбционного спектрометра, достигла значительных результатов в устранении матричных помех при определении платиновых металлов в ОАК. Этот материал очень трудоемок и заслуживает специального одобрения.

**В шестой главе** В.В. Еськина представила основной раздел диссертации: изучение аналитических возможностей химико-спектрального ЭТААС-НИС метода анализа отработанных автомобильных катализаторов с использованием сорбционного разделения и концентрирования аналитов. Для концентрирования и выделения токсичных элементов соискатель предлагает новый модифицированный аминотиозфирный гибридно-сорбент-комплексобразователь ЭДК-МТХ. Диссертантом исследованы свойства сорбента, условия извлечения Pb, As, Bi, Cd, Sb, Se и Te: кислотность среды, кинетика извлечения аналитов и избирательность действия сорбента. Синтезированный гибридно-сорбент обладает необходимыми свойствами: избирательностью действия, полнотой извлечения ТЭ и большой сорбционной ёмкостью. Это позволило использовать новый сорбент для концентрирования и отделения токсичных элементов от матрицы ОАК.

**В седьмой главе** предложена методика ЭТААС-НИС определения Pd, Pt, Rh, и Pb в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе в интервале от 0,0005 до 0,5% масс. Выбрана схема анализа, приведены достигнутые улучшенные метрологические характеристики определения элементов.

В этой же главе представлена методика ЭТААС-НИС-ХС определения Pb, As, Bi, Cd, Sb, Se и Te в ОАК на керамической основе с концентрированием аналитов аминотиоэфирным гибридом-сорбентом ЭДК-МТХ с улучшенными метрологическими характеристиками для содержаний элементов – от  $1 \cdot 10^{-6}$  % масс. до  $1 \cdot 10^{-3}$  % масс.

Методики разработаны с учетом требований отечественных и международных стандартов, прошли метрологическую аттестацию. Информация о возможностях методик (перечень определяемых компонентов, метрологические характеристики) размещены в приведенных в диссертации таблицах. Соискателем приведен большой экспериментальный материал по контролю правильности полученных результатов.

По своей новизне, надежности аттестации данный раздел работы заслуживает самой высокой оценки.

**В восьмой** заключительной главе автор приводит информацию о практическом применении результатов работы в Испытательном аналитико-сертификационном центре института Гиредмет.

Главу 8 завершает краткий раздел по применению разработанных методов для анализа автодорожной пыли, что открывает перспективы использования новых методик для экологического контроля объектов окружающей среды: почвы, грунта, автодорожной пыли и др.

Выводы по диссертации сформулированы обоснованно, лаконично, с охватом наиболее важных результатов работы.

По результатам диссертации опубликовано 16 работ, из них 4 статьи в рейтинговых журналах, рекомендованных ВАК, получен 1 патент на изобретение, опубликовано 11 тезисов докладов в сборниках научных трудов конференций, семинаров, симпозиумов, съездов (7 - международных).

В результате проведенных исследований автором диссертационной работы Еськиной В.В. получены новые результаты и сформулирована следующим образом **научная новизна диссертационной работы:**

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.

**Практическая значимость** диссертационной работы состоит в том, что:

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.

По диссертационной работе работы имеются следующие **замечания**:

1) В литературном обзоре представлена информация по применению экстракционного и сорбционного выделения платиновых металлов в сочетании с атомно-спектральными методами анализа, а в экспериментальной части исследуется отделение токсичных элементов от матрицы.

2) Одним из этапов аналитического контроля является пробоотбор. Хотя эта операция не входила в перечень исследований настоящей работы, следовало бы обсудить ее влияние на достоверность полученных результатов. Не указано, как варьировались навески образцов для анализа в зависимости от содержаний определяемых элементов.

3) Не рассматривается такой важный этап аналитической методики как способы удержания в растворе легкогидролизующихся элементов, коими являются большинство определяемых платиновых и токсичных элементов (Pd, Pt, Rh, Pb, Bi, Sb).

4) В диссертации не обосновано, почему в работе не использовали пламенный вариант атомно-абсорбционного определения платиновых элементов от 0,01 мас.% и выше хотя в ОАК содержания ПМ и свинца достаточно высокие. Метрологические характеристики определения элементов в пламени лучше и производительность выше.

5) В диссертационной работе показано, что концентрационные интервалы растворов элементов для построения градуировочных графиков методом

ЭТААС составляют три порядка. Неясно, что имел в виду диссертант. Известно, что линейная зависимость в методе ААС не столь велика и не превышает 1 порядка.

- 6) Для концентрирования и выделения ТЭ соискатель предлагает использовать новый модифицированный аминотиоэфирный гибридный сорбент-комплексообразователь ЭДК-МТХ. Не представлено сравнение его возможностей с существующими реагентами для выделения Pb, As, Bi, Cd, Sb, Se и Te. Не показаны преимущества нового сорбента. Не представлены таблица избирательности действия сорбента, мешающие влияния других компонентов ОАК и степени их соосаждения. Диссертантом не изучался химизм процесса комплексообразования. Не установлено, какие функциональные группы смешанного сорбента задействованы, за счет чего такая высокая избирательность выделения ТЭ, соосаждаются ли платиновые металлы вместе с токсичными элементами в условиях проведения сорбции?
- 7) Очень спорно утверждение о том, что замена кислотного автоклавного растворения на сплавление с пиросульфатом калия не влияет на комбинационные свойства методов АЭС-ИСП и ЭТААС относительно ОАК.
- 8) Ранее отмечалось, что главным практическим итогом работы являются методики анализа, эти методики аттестованы. Но для их широкого применения была бы желательна их стандартизация.
- 9) В таблице результатов аттестованных содержаний токсических элементов, представлены данные для платиновых металлов. (Стр.169 диссертации).
- 10) Вызывает сомнение возможность использования чистых растворов для построения градуировочных зависимостей при определении содержаний ПМ в ОАК после переведения образцов в раствор, методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. (стр.20).
- 11) Характеризуя метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, допущено некоторое преувеличение возможности обнаружения таких низких пределов как  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  массовых % элементов в реальных образцах без предварительного отделения матрицы (стр.21)
- 12) При использовании сплавления с пиросульфатом калия для вскрытия проб образующийся осадок оксида кремния может сорбировать платиновые металлы, что приведет к занижению результатов их определения инструментальными методами (стр.22). В диссертации этот вопрос не исследован.
- 13) При описании недостатков экстракционного отделения ПМ от матричных элементов не очень понятно, что имела в виду соискатель отмечая: «Экстракция, как равновесный процесс, требует каскадного оборудования и является технически сложным процессом для выполнения». Скорее основными недостатками метода экстракция как метода отделения матрицы, по которым она проигрывает сорбционным методам является экологическая вредность и пожароопасность. Следовало бы отметить также ухудшение метрологических характеристик определения элементов в

экстрактах инструментальными методами в сравнении с водными растворами.

Все эти замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации в целом и, скорее, указывают соискателю ученой степени на направления дальнейших исследований.

Разработанные автором методики рекомендуется использовать в работе аналитических лабораторий научно-исследовательских организаций (ИМЕТ РАН, ВИМС, Гиредмет, НИТУ МИСиС) и предприятиях соответствующего профиля, а также применять для экологического контроля объектов окружающей среды: почвы, грунта, автомобильной пыли и др.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.


В целом, диссертация В.В. Еськиной является научно-квалификационной работой, в которой комплекс выполненных автором исследований можно квалифицировать как решение актуальной научной проблемы в области аналитической химии, имеющей важное хозяйственное значение – разработаны, аттестованы и внедрены в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра института Гиредмет методики инструментального ЭТААС-НИС-ИН определения Pd, Pt, Rh, Pb (от 0,0005 до 0,5) и комбинированного ЭТААС-НИС-ХГ определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te в отработанных автомобильных катализаторах с улучшенными метрологическими характеристиками.

Выполненное В.В. Еськиной исследование соответствует паспорту специальности 02.00.02 «Аналитическая химия» по формуле и областям исследований (п.2,4,6,18,19)

Таким образом, по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, практической значимости полученных результатов, представленная диссертационная работа соответствует критериям, установленным п.п.9 - 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2014 №842, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени, а ее автор **Василина Витальевна Еськина** достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия».

Отзыв рассмотрен на совместном заседании лабораторий диагностики материалов №17 и аналитической лаборатории №6 ИМЕТ РАН. Протокол №2 от 19 ноября 2018 г.

Председатель коллоквиума  
заведующий лабораторией Диагностики  
материалов Института металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
доктор техн. наук., чл.-корр.РАН, проф.

  
К.В. Григорович



Учёный секретарь коллоквиума  
ведущий научный сотрудник  
аналитической лаборатории  
кандидат хим. наук

*Волчёнкова*

Волчёнкова В.А.

## Сведения о ведущей организации

по диссертации

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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИМЕТ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49
Веб-сайт	www.imet.ac.ru
Телефон	+7 (499) 135-87-01
Адрес электронной почты	imet@imet.ac.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, по теме диссертации за последние 5 лет (не более 5 публикаций)	
<p>1) Shikina N. D., Tagirov B. R., Bychkova Ya. V., Volchenkova V. A. Hydrolysis and Complex Formation of Zr and Hf in Aqueous Solutions of HClO<sub>4</sub>, HCl, and NaOH in Equilibrium with Baddeleyite (Zr and Hf)O<sub>2</sub>(cr) at 250°C. Russian Journal of Physical Chemistry. November 2018. 92(11):2159-2164 DOI: 10.1134/S0036024418110377</p> <p>2) Volchenkova V.A., Kazenas E.K., Ovchinnikova O.A., Penkina T.N, Smirnova V.B., Fomina A.A. Development of express methods for determination of contents of rare earth elements in magnesium alloys. Metalurgija, Zagreb, Srpanj-Rujan, 57(2018) 3,123, 190</p> <p>3) Zotov A.V., Tagirov B.R., Koroleva L.A., and Volchenkova V.A. Experimental Modeling of Au and Pt Coupled Transport by Chloride Hydrothermal Fluids at 350–450°C and 500–1000 Bar. Geology of Ore Deposits. 2017, Vol. 59, No. 5, pp. 421–429.</p> <p>4) N A Andreeva, S N Anuchkin, V A Volchenkova, E K Kazenas, T N Penkina and A A Fomina Development of phase analysis methods of impurity elements in alloys based on iron and nickel. New Materials 3 IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 347 (2018) 012003 doi:10.1088/1757-899X/347/1/012003</p> <p>5) Мансурова Е.Р., Волченкова В.А., Григорович К.В. Определение примесей в сложнолегированных молибденовых сплавах с отделением основы пробы. Тезисы докладов Менделеевского съезда. Екатеринбург. 2016. Т.3, с.297.</p>	

Учёный секретарь ИМЕТ РАН  
к.т.н.



Фомина О.Н.