

УТВЕРЖДАЮ:
Директор АО «Гиредмет»

Е.П.Маянов

2018 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Акционерного общества «Государственный научно- исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» (АО «Гиредмет»)

Диссертация В.В.Еськиной «**Новые методические подходы в атомно-абсорбционном анализе отработанных автомобильных катализаторов**» выполнена в Испытательном аналитико-сертификационном центре (ИАСЦ) Акционерного общества «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет».

В период выполнения диссертации соискатель Еськина Василина Витальевна работала в Акционерном обществе «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» в должности научного сотрудника ИАСЦ.

В.В.Еськина поступила на работу в институт Гиредмет в 2013 году в должности инженер-технолог. Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» окончила в 2014 году по специальности «Стандартизация и сертификация» (присвоена квалификация – инженер). В том же году она поступила в аспирантуру МИСиС по направлению «Химические науки» и в 2018 году ее успешно закончила (удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов №99 от 20.08.2018; диплом об окончании аспирантуры, рег.номер 2289 от 30.06.2018).

Научный руководитель – доктор химических наук Барановская Василиса Борисовна, Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук.

Учась в университете, в ходе подготовки курсовых научно-исследовательских и дипломной работ, В.В.Еськина овладела методами атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа, спектральными приборами, имеющимися в аналитическом отделе Гиредмета.

Начиная с 2013 г., В.В.Еськина приступила к выполнению комплекса исследований и разработок в области атомно-абсорбционного анализа с непрерывным источником спектра, которые в дальнейшем явились основой для ее кандидатской диссертации.

По итогам обсуждения на заседании Научно-технического совета института Гиредмет по качеству принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы

Для решения актуальной проблемы анализа отработанных автокатализаторов (ОАК) в диссертации предложен комплекс методических подходов, основанных на применении инструментального многоэлементного атомно-абсорбционного с непрерывным источником спектра (ЭТААС-НИС) анализа, микроволнового разложения проб, способов концентрирования с использованием новых серу-азот содержащих сорбентов. Предложенная комбинация реализована в двух направлениях – инструментальный (прямой) атомно-абсорбционный 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. Исследования данной работы включили в себя изучение основных источников влияния матричных и сопутствующих компонентов на определение искомым элементов. Предложены программные и химические способы устранения этих влияний.

Разработан способ группового выделения и концентрирования платиновых и токсичных элементов из растворов ОАК с применением нового S,N- содержащего комплексообразующего полимерного сорбента. Данные

исследования являются актуальными и востребованными в связи необходимостью тщательного изучения техногенных отходов с экологической точки зрения как в целях их переработки и утилизации на территории нашей страны, так и трансграничного перемещения для переработки за рубежом.

В целом, Василиной Витальевной Еськиной выполнен значительный объем работы, в диссертации решена важная научная задача, имеющая теоретическое и практическое значение, как для аналитической химии, так и для производства вторичных платиновых металлов - разработаны и аттестованы две методики атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра, как в инструментальном, так и в химико-спектральном варианте, обладающие улучшенными метрологическими характеристиками. Методики внедрены в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра института Гиредмет.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Диссертация является самостоятельной, законченной и оригинальной научно-исследовательской работой. Лично автором проведен обзор литературных источников по теме диссертации, на основании чего совместно с научным руководителем были сформулированы цель и задачи исследования, разработан методический подход. Автором работы самостоятельно проведены исследования по ЭТААС-НИС анализу ОАК, включающие исследование возможностей инструментального ЭТААС-НИС анализа ОАК, разработаны температурно-временные режимы определения аналитов, оценены метрологические характеристики метода применительно к Pd, Pt, Rh и Pb. Автором работы предложена и обоснована необходимость разработки химико-спектрального ЭТААС-НИС метода определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te. Совместно с к.т.н. Дальновой О.А. и инженером-технологом

Дальновой Ю.С. при разработке данного подхода 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 %). Автором работы 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), показана селективность гибрида-сорбента ЭДК-МТХ (0,5 – 1 % сорбция Ni и Fe) в условиях, обеспечивающих максимальную степень извлечения аналитов. Изучено матричное влияние S, N-содержащего гибрида-сорбента ЭДК-МТХ на определение аналитов.

В.В.Еськиной разработаны индивидуальные методики, совместно с к.т.н. Дорониной М.С. выполнена метрологическая оценка полученных результатов, спланировано и осуществлено внедрение разработанных методик в практику работы ИАСЦ. Совместно с руководителем работы проведено обобщение результатов и сформулированы выводы.

В тексте автореферата и диссертации в случае заимствований присутствуют корректные ссылки, отмечены работы, выполненные совместно с коллегами.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Степень достоверности результатов диссертационного исследования подтверждена метрологической аттестацией методик анализа, межметодными сличительными испытаниями, корректным применением методов математической статистики, сделанные в диссертации выводы научно обоснованы.

Научная новизна результатов проведенных исследований.

Научная новизна работы состоит в:

1. предложении комбинации новых методических подходов с использованием метода ЭТААС-НИС применительно к анализу ОАК на содержание платиновых металлов и токсичных летучих элементов.

2. выявлении и изучении источников влияния на результаты инструментального анализа – матричных и сопутствующих элементов; предложении и реализации путей минимизации этих влияний.

3. предложении и разработке способа группового выделения и концентрирования токсичных элементов из растворов ОАК с использованием нового гранулированного S,N-содержащего комплексообразующего гетероцепного полимерного сорбента в качестве предварительной стадии химико-спектрального варианта анализа.

Практическая значимость результатов проведенных исследований.

Практическая значимость диссертации определяется необходимостью разработки новых точных, экспрессных, многоэлементных, чувствительных методик атомно-абсорбционного анализа с улучшенными метрологическими характеристиками, включающих приборы и метрологическое обеспечение, соответствующее современным требованиям. Разработанные методики 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. и химико-спектрального ЭТААС-НИС определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе в интервале от $1 \cdot 10^{-6}$ % масс. до $1 \cdot 10^{-3}$ % масс. после группового концентрирования с применением аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ с улучшенными метрологическими характеристиками внедрены в практику работы ИАСЦ Гиредмета, востребованы и перспективны для использования в сертификации техногенного сырья, содержащего благородные металлы.

Ценность научных работ соискателя заключается в получении новых данных о влиянии температурно-временных режимов на абсорбцию аналитов в условиях электротермической атомизации и непрерывного источника спектра; о возможностях программной корректировки мешающего матричного влияния при определении платиновых металлов и свинца; о сорбционных свойствах применительно к As, Bi, Cd, Sb, Se и Te комбинированного аминотиоэфирного сорбента, синтезированного способом «змея в клетке» на ионообменнике «Tulsion A21S» – ЭДК и МТХ с использованием этилендиамина и метиламина соответственно; разработке инструментальной и химико-спектральной методик ЭТААС-НИС анализа ОАК на содержание платиновых металлов и токсичных элементов с улучшенными метрологическими характеристиками.

Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация Еськиной Василины Витальевны соответствует паспорту специальности 02.00.02- аналитическая химия по формуле и областям исследований (П.2-Методы химического анализа; П.4-Методическое обеспечение химического анализа; П.6-Метрологическое обеспечение химического анализа; П.9-Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения; П.19-Сертификация веществ и материалов по химическому составу).

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Результаты работы В.В.Еськиной опубликованы в 4 статьях в журналах из перечня рецензируемых научных журналов, включенных Высшей аттестационной комиссией России в список изданий, рекомендуемых для опубликования научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, и 11 тезисах докладов на российских и международных конференциях, получен 1 патент на изобретение:

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 their 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
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-l/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. – Ljybljana, 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 ecotoxic 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 Ecotoxic Elements in Metal Wastes. Approach and Implementation for the Areal Control // 7th Edition of International Conference and Exhibition on Separation Techniques. – 2018. – Berlin, Germany, 05 - 07 July 2018. – P. 22.

Таким образом, диссертация Еськиной Василины Витальевны является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача

аналитической химии – исследован и разработан комплекс инструментальной и химико-спектральной методик атомно-абсорбционного анализа ОАК с улучшенными метрологическими характеристиками на основе новых методических подходов.

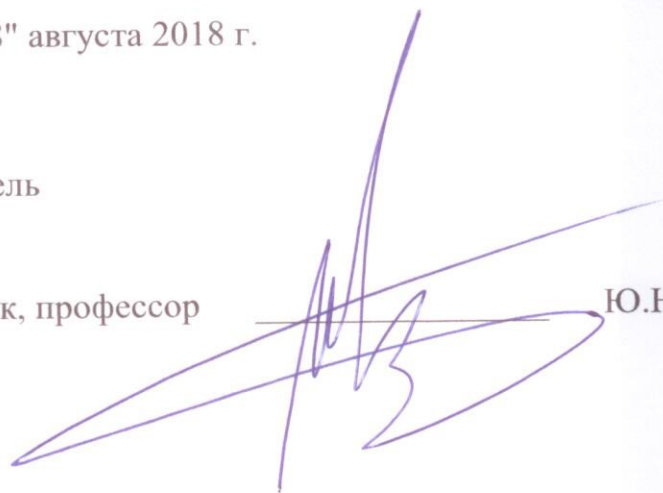
Работа Еськиной В.В. полностью соответствует требованиям пп.9 - 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 (в редакции от 28.08.2017), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа **«Новые методические подходы в атомно-абсорбционном анализе отработанных автомобильных катализаторов»** Еськиной Василины Витальевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02-аналитическая химия.

Заключение принято на заседании Научно-технического совета по качеству АО «Гиредмет».

Присутствовало на заседании 12 членов совета из 13. Результаты голосования: "за" - 12 чел., "против" - 0 чел., "воздержалось" - 0 чел., протокол N 90 от "08" августа 2018 г.

Научный руководитель
АО «Гиредмет»,
доктор физ.-мат. наук, профессор



Ю.Н.Пархоменко