

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.01  
на базе Федерального государственного учреждения науки Института общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук  
по диссертации Еськиной Василины Витальевны  
«Новые методические подходы в атомно-абсорбционном анализе отработанных  
автомобильных катализаторов» на соискание ученой степени кандидата химических  
наук по специальности 02.00.02 аналитическая химия

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от «05» декабря 2018 г. протокол № 35

Диссертация «Новые методические подходы в атомно-абсорбционном анализе отработанных автомобильных катализаторов» в виде рукописи по специальности 02.00.02 - аналитическая химия выполнена в Акционерном обществе «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» (АО «Гиредмет»).

Диссертация принята к защите 19 сентября 2018 года, протокол №32, диссертационным советом Д 002.021.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31), приказ о создании диссертационного совета №105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Еськина Василина Витальевна, гражданка Российской Федерации, в настоящий момент занимает должность научного сотрудника Испытательного аналитико-сертификационного центра АО «Гиредмет» Государственной корпорации (ГК) «Росатом». В период подготовки диссертации Еськина Василина Витальевна занимала должность научного сотрудника Испытательного аналитико-сертификационного центра АО «Гиредмет» ГК «Росатом».

Соискатель Еськина Василина Витальевна, 1992 года рождения, в период 2014-2018 г.г. освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

### **Официальные оппоненты:**

1. Ермолаева Татьяна Николаевна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Липецкий государственный технический университет»);
2. Кубракова Ирина Витальевна, доктор химических наук, заведующая лабораторией геохимии и аналитической химии благородных металлов (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))

*дали положительные отзывы на диссертацию.*

**Ведущая организация** - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва, *в своем положительном заключении*, подписанном председателем коллоквиума, заведующим лабораторией диагностики материалов доктором технических наук, членом-корреспондентом РАН Григоровичем Константином Всеволодовичем и утвержденном заместителем директора института, членом-корреспондентом РАН Колмаковым Алексеем Георгиевичем, указала, что диссертационная работа Еськиной Василины Витальевны 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 атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра (ЭТААС-НИС-ИН) определения Pd, Pt, Rh, Pb (от 0,0005 до 0,5) и комбинированного с сорбционным концентрированием атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра (ЭТААС-НИС-ХС) определения

As, Bi, Cd, Sb, Se и Te в отработанных автомобильных катализаторах с улучшенными метрологическими характеристиками.

По актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, практической значимости полученных результатов представленная диссертационная работа соответствует критериям, установленным п.9 и п.14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени, а ее автор В.В.Еськина достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02- аналитическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также широкой возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

**На автореферат поступили отзывы** доктора химических наук, профессора Бурлына Михаила Юрьевича (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»), доктора технических наук Лабусова Владимира Александровича (Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук), доктора химических наук Федотова Петра Сергеевича (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)), кандидата химических наук Гаранина Виктора Геннадьевича (ООО «ВМК-Оптоэлектроника»), кандидата химических наук, доцента Филатовой Дарьи Геннадьевны (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»), кандидата химических наук Иванниковой Натальи Витальевны (Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы (ВНИИМС)).

В поступивших отзывах отмечена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость полученных результатов диссертационной работы. Отмечена высокая квалификация диссертанта, масштабность проведенного исследования. В качестве критических замечаний в отзывах на автореферат отмечено что: следовало более четко описать сколько образцов было исследовано и в чем заключаются их отличительные особенности; в автореферате отсутствует сопоставление аналитических возможностей альтернативных ЭТААС-НИС методик анализа ОАК: атомно-эмиссионных с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектральных с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП); слишком часто употребляется термин «новый подход» при описании стандартных процедур: выбора оптимальных условий, изучения матричных влияний; не приведен характер эффекта существенного занижения аналитического сигнала Pt за счет матричного эффекта – наложение ли это мешающих линий других элементов или молекулярных полос и не проанализированы достоинства и недостатки предложенных вариантов его устранения и не указан, какой из них использован в дальнейшей работе, в том числе в разработанной методике.

Во всех отзывах отмечен непринципиальный характер замечаний, не влияющих на общую высокую оценку диссертационной работы и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ, в том числе 16 работ по теме диссертации, из них - 4 статьи, опубликованные в рецензируемых журналах из перечня, рекомендованного ВАК Российской Федерации, и 1 патент РФ на изобретение. Основные научные результаты, содержащиеся в диссертации Еськиной Василины Витальевны, отражены 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 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](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/analytical-abs/outofhtml/isranalytica\\_2015/analysisofwas\\_Vasilina\\_Eskina.html](file:///C:/old-l/bioforumconf.com/analytical-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 спектрометрии 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 // 7<sup>th</sup> Edition of International Conference and Exhibition on Separation Techniques. – 2018. – Berlin, Germany, 05 - 07 July 2018. – P. 22.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

*предложена* в качестве основного и наиболее перспективного метода анализа для решения поставленной задачи комбинация двух новых вариантов атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра (ЭТААС-НИС) – инструментального (определение платиновых металлов и свинца) и химико-спектрального (определение токсичных примесей);

*охарактеризованы* в рамках данной комбинации потенциальные аналитические возможности предложенного метода ЭТААС-НИС, впервые примененного для анализа отработанных автомобильных катализаторов, предложены новые способы пробоподготовки, гармонизированные с методом анализа, обоснованы и установлены температурно-временные условия анализа, корректно оценены достигнутые метрологические характеристики, преимущества и ограничения разработанных методов;

*предложен и разработан* метод химико-спектрального определения As, Bi, Cd, Sb, Se, Te в отработанных автомобильных катализаторах с применением оригинальной композиции гранулированного аминотиоэфирного гибрида-сорбента.

*разработаны и метрологически аттестованы* на основании проведенных исследований методики анализа с улучшенными метрологическими характеристиками:

– методика инструментального ЭТААС-НИС-ИН определения Pd, Pt, Rh и Pb в отработанных автомобильных катализаторах;

– методика химико-спектрального ЭТААС-НИС-ХС определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te в отработанных автомобильных катализаторах.

Эти методики внедрены в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра института Гиредмет.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

*предложен и разработан* новый подход к исследованию химического состава важного вида возвратного металлосодержащего сырья – отработанных автомобильных катализаторов, включающий выбор двух групп искомым компонентов – платиновых металлов и токсичных примесей, разработку для этих целей двух взаимодополняющих вариантов атомно-абсорбционного анализа – инструментального и химико-спектрального, а также рациональное комбинирование этих методов для решения конкретных задач;

*предложен и разработан* метод химико-спектрального (химико-сорбционного) определения токсичных элементов As, Bi, Cd, Sb, Se и Te в отработанных автомобильных катализаторах с применением гранулированного аминотиоэфирного гибрида-сорбента. 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 искомые токсичные элементы с высокой степенью извлечения (более 95 %). Проведено исследование кинетики извлечения аналитов S, N-содержащим гибридом-сорбентом ЭДК-МТХ. Оценена сорбционная емкость гибрида-сорбента ЭДК-МТХ и установлена его селективность.

**Применительно к проблематике диссертации** соискателем использован ряд современных методов анализа – атомная спектроскопия, рентгеновская флуоресценция, масс-спектрометрия, микроволновая пробоподготовка, что обеспечило новизну методических решений и достоверность полученных результатов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

*разработаны, метрологически аттестованы и внедрены* взаимодополняющие новые аналитические методики атомно-абсорбционного анализа отработанных автомобильных катализаторов, которые обеспечивают



выполнение требований законодательства в области работ с драгоценными металлами, экологии и трансграничного перемещения возвратного сырья, содержащего драгоценные и токсичные элементы.

**В основу диссертации положен** комплекс исследований новых вариантов атомно-абсорбционного анализа с потенциально высокими, но нереализованными возможностями, модернизация этих модификаций применительно к выбранному объекту анализа, разработка методик анализа и их метрологического обеспечения с последующим внедрением в практику профильных аналитических лабораторий.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**  
*для экспериментальных работ* достоверность результатов работы подтверждена официальной метрологической аттестацией разработанных методик анализа, межметодными сличительными испытаниями, корректным применением методов математической статистики и метрологии, научной обоснованностью сделанных выводов.

**Личный вклад соискателя состоит** в постановке цели и задач работы, разработке методического подхода к выбору метода анализа, выделению двух его взаимодополняющих вариантов и их комбинированию, выполнении всех экспериментальных работ, разработке методик анализа и их внедрении.

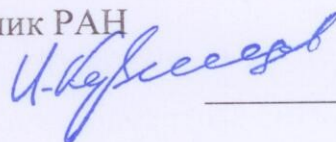
Таким образом, кандидатская диссертация Василины Витальевны Еськиной «Новые методические подходы в атомно-абсорбционном анализе отработанных автомобильных катализаторов» является **научно-квалификационной работой, представляющей собой новое решение актуальной научной задачи, имеющей важное хозяйственное значение** - предложены, научно обоснованы и реализованы новые модификации атомно-абсорбционного анализа отработанных автомобильных катализаторов, на основании которых разработаны и метрологически аттестованы методики анализа с улучшенными метрологическими характеристиками, которые нашли практическое применение и рекомендованы для определения экономически важных платиновых металлов и экологически важных токсичных элементов в автомобильных катализаторах.

Диссертация В.В Еськиной соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 аналитическая химия.

На заседании от 05 декабря 2018 года, протокол №35, диссертационный совет принял решение присудить Еськиной Василине Витальевне ученой степень кандидата химических наук.

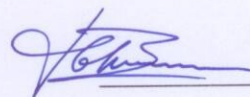
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 6 докторов наук по специальности 02.00.02, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – **21**, против присуждения ученой степени – **нет**, недействительных бюллетеней - **нет** (протокол заседания счетной комиссии №15 от 05.12.2018 г.).

Председатель диссертационного совета, академик РАН



Н.Т. Кузнецов

Ученый секретарь диссертационного совета



А.Ю. Быков

05.12.2018

