

**Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»**

На правах рукописи

Еськина Василина Витальевна

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

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Барановская В.Б.

Москва 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОТРАБОТАННЫЕ АВТОМОБИЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ – ВОЗВРАТНОЕ СЫРЬЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1 Отработанные автомобильные катализаторы (ОАК) как объект аналитического контроля	13
1.1.1 Роль платиновых металлов в осуществлении каталитической нейтрализации	14
1.1.2 Отработанные автомобильные катализаторы как вторичное сырье платиновых металлов (ПМ)	15
1.1.3 Отработанный автомобильный катализатор как коллектор токсичных элементов (ТЭ)	17
1.2 Методы аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов	18
1.2.1 Рентгенофлуоресцентный метод анализа отработанных автокатализаторов без растворения пробы	19
1.2.2 Инструментальные атомно-спектральные методы анализа отработанных автокатализаторов	20
1.2.3 Химико-спектральные методы определения платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах	27
1.3 Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра (ЭТААС-НИС). Потенциальные возможности применения ЭТААС-НИС в анализе отработанных автомобильных катализаторов	35
1.4 Заключение к Главе 1	42
1.5 Постановка задачи исследования	42
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	44

2.1 Аппаратура	44
2.2 Реактивы и материалы	47
2.3 Объекты исследования	49
ГЛАВА 3. ОБЩИЙ МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МНОГОЭЛЕМЕНТНОМУ ЭТААС-НИС АНАЛИЗУ ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	51
3.1 Предварительное изучение объекта анализа и формулирование конкретной задачи	51
3.2 Выбор метода анализа применительно к отработанным автокатализаторам	52
3.2.1 Пробоподготовка отработанных автокатализаторов	54
3.3 Методический подход к ЭТААС-НИС анализу отработанных автомобильных катализаторов	55
3.3.1 Исследование аналитических возможностей инструментального ЭТААС-НИС (ЭТААС-НИС-ИН) метода определения ПМ и ТЭ в растворах проб отработанных автокатализаторов	55
3.3.2 Исследование аналитических возможностей химико-спектрального подхода к определению аналитов с помощью их предварительного сорбционного концентрирования (ЭТААС-НИС-ХС)	61
3.3.3 Разработка методик ЭТААС-НИС определения ПМ и ТЭ в отработанных автокатализаторах	64
ГЛАВА 4. МИКРОВОЛНОВАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ ОТРАБОТАННЫХ АВТОКАТАЛИЗАТОРОВ К АНАЛИЗУ	65
4.1 Выбор реакционной смеси для микроволнового разложения проб отработанных автокатализаторов	65
4.2 Установление температурно-временного режима для микроволнового разложения проб отработанных автокатализаторов	68
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ЭТААС-НИС МЕТОДА АНАЛИЗА ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	73

5.1	Выбор аппаратурных режимов для определения аналитов	73
5.2	Оценка пределов обнаружения аналитов	76
5.3	Оценка пределов определения и верхних границ определяемых содержаний аналитов	76
5.4	Влияние матричных и сопутствующих элементов на определение аналитов методом ЭТААС-НИС-ИН	77
5.4.1	Влияние матричных и сопутствующих элементов на определение платиновых металлов методом ЭТААС-НИС-ИН	78
5.4.2	Влияние матричных и сопутствующих элементов на определение токсичных элементов методом ЭТААС-НИС-ИН	84
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОГО ЭТААС-НИС МЕТОДА АНАЛИЗА ОАК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АНАЛИТОВ		88
6.1	Выбор аппаратурных режимов для определения аналитов	88
6.2	Оценка пределов определения и верхних границ определяемых содержаний аналитов	91
6.3	Исследование свойств выбранных сорбентов	91
6.3.1	Зависимость степени извлечения аналитов от кислотности раствора S, N-содержащими сорбентами ЭДК и МТХ	93
6.3.2	Кинетика извлечения аналитов S, N-содержащим гибридом-сорбентом ЭДК-МТХ	96
6.3.3	Сорбционная емкость S, N-содержащего гибрида-сорбента ЭДК-МТХ	97
6.3.4	Селективность S, N-содержащего гибрида-сорбента ЭДК-МТХ	98
6.4	Исследование матричного влияния S, N-содержащего гибрида-сорбента ЭДК-МТХ на определение аналитов	98
ГЛАВА 7. РАЗРАБОТКА И АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИК ЭТААС-НИС АНАЛИЗА ОТРАБОТАННЫХ АВТОКАТАЛИЗАТОРОВ		101
7.1	Методика инструментального ЭТААС-НИС определения Pd, Pt, Rh и	101

Рb в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе	
7.2 Методика химико-спектрального определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te методом ЭТААС-НИС в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе с применением аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ	104
ГЛАВА 8. ВНЕДРЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДИК В ПРАКТИКУ РАБОТЫ ИСПЫТАТЕЛЬНОГО АНАЛИТИКО-СЕРТИФИКАЦИОННОГО ЦЕНТРА ИНСТИТУТА ГИРЕДМЕТ	107
8.1 Применение разработанных методик для анализа ОАК	107
8.2 Применение разработанных методик для анализа автодорожной пыли	111
ВЫВОДЫ	115
Список использованных источников	117
Приложение А. Методика инструментального ЭТААС-НИС определения Pd, Pt, Rh и Рb в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе	137
Приложение Б. Методика химико-спектрального определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te методом ЭТААС-НИС в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе с применением аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ	151
Приложение В. Свидетельства об аттестации разработанных методик	166
Приложение Г. Акт внедрения методик в работу Испытательного аналитико-сертификационного центра института Гиредмет	170

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире проблемы вторичного металлсодержащего сырья (ВМС) имеют глобальный характер. Особое значение и масштабы эта проблема приобрела в России – стране с большой территорией, развитой металлургической промышленностью, масштабным производством металлсодержащей продукции и не менее масштабным потреблением.

Добыча металлсодержащего минерального сырья, его обогащение и извлечение ценных компонентов, металлургическое производство, использование металлов в машиностроении и других отраслях промышленности, в строительстве и жизнеобеспечении сопровождается образованием металлсодержащих отходов. Такие отходы образуются на каждом этапе производства – от добычи полезных ископаемых до получения готовой металлсодержащей продукции: машин, механизмов, материалов различного назначения с последующей утилизацией отработанных материалов и техники. Эти отходы скапливаются в виде отвалов, нанося значительный вред окружающей среде.

С другой стороны, ВМС – важнейший источник черных, цветных, редких и благородных металлов. Содержание ценных компонентов в нем многократно превышает таковое в минеральном сырье. Особое значение придается благородным металлам.

Одним из самых распространенных видов вторичного сырья платиновых металлов (ПМ), таких как (Pt, Pd и Rh), являются отработанные автомобильные катализаторы (ОАК).

Поскольку автокатализатор выполняет фильтрующие функции, а, значит, происходит химическое отравление ОАК веществами, присутствующими в виде примесей в топливе, требуется заменять автомобильные катализаторы приблизительно через каждые 100 тыс. км пробега [1]. Учитывая большой объем образующихся ОАК и содержания в них платиновых металлов, ОАК следует рассматривать как важное вторичное сырье для производства платиновых металлов.

В Российской Федерации существует лишь несколько производств, где перерабатывается не более 10 % ОАК, находящихся в эксплуатации. Основная часть отработанных автокатализаторов отправляется на переработку за рубеж [2]. Однако для того, чтобы осуществлять трансграничные перевозки ОАК, согласно [3,4] требуется предоставить информацию о содержании не только благородных, но и токсичных элементов (As, Bi, Cd, Pb, Sb, Se, Te) в ОАК.

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. Задача определения ПМ и токсичных элементов в широком диапазоне их содержаний (от 10^{-6} до 10^{-1} массовых долей %) в отработанных автомобильных катализаторах приводит к необходимости применения высокочувствительных, селективных и высокоточных методов анализа как инструментальных, так и дополненных предварительным химическим отделением и концентрированием аналитов.

В настоящей работе для решения данной задачи выбран атомно-абсорбционный метод, обладающий новыми аппаратными решениями – высоким разрешением и непрерывным источником спектра, современным программным обеспечением, а также необходимыми метрологическими характеристиками, удовлетворяющими требованиям работы с возвратным металлосодержащим сырьем. Одновременно с определением ценных компонентов в ОАК этот метод позволяет контролировать содержание токсичных компонентов, поглощенных катализатором в процессе эксплуатации.

Работа направлена на разработку и комбинирование двух вариантов атомно-абсорбционного анализа отработанных автокатализаторов – инструментального и химико-спектрального.¹

Сочетание метода атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с электротермической атомизацией и непрерывным источником

¹ 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.

спектра (ЭТААС-НИС) с сорбционным отделением и концентрированием ценных (Pd, Pt, Rh) и токсичных (As, Bi, Cd, Pb, Sb, Se, Te) элементов позволило разработать комплекс методов ЭТААС-НИС и сорбционного ЭТААС-НИС анализа ОАК с улучшенными метрологическими характеристиками в диапазоне содержаний $10^{-6} - 10^{-1}$ % масс.

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 отработанных автокатализаторов как объекта анализа;
- предложить различные методические подходы применительно к атомно-абсорбционному анализу ОАК на содержание платиновых металлов и летучих токсичных компонентов;
- 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 отработанных автокатализаторов с улучшенными метрологическими характеристиками;
- внедрить разработанные методики в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра института Гиредмет.

Научная новизна

1. Предложена и реализована комбинация новых методических подходов с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии с

непрерывным источником спектра (ЭТААС-НИС) применительно к ОАК – 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.

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 токсичных элементов 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 отработанных автомобильных катализаторов 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 атомно-абсорбционного анализа с непрерывным источником спектра 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 платиновых металлов и токсичных элементов.

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

3. Результаты исследования группового сорбционного концентрирования токсичных элементов 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 20st 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 18th Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry

Society Isranalytica 2015 (г. Тель-Авив, 13-15 января 2015 г.), Международном симпозиуме 21st 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 17th 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 23rd 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 7th 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, и получен 1 патент:

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

ГЛАВА 1. ОТРАБОТАННЫЕ АВТОМОБИЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ – ВОЗВРАТНОЕ СЫРЬЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Отработанные автомобильные катализаторы (ОАК) как объект аналитического контроля

Автокатализатор представляет собой металлический или керамический блок (рис. 1), имеющий пористую сотоподобную структуру (рис. 2), покрытую сверху слоем тефлона и оксида алюминия, на который наносятся каталитически активные ПМ – платина (Pt), палладий (Pd) и родий (Rh), что позволяет максимально увеличить площадь контакта металла с газами для интенсификации процессов разложения автомобильных выхлопов.

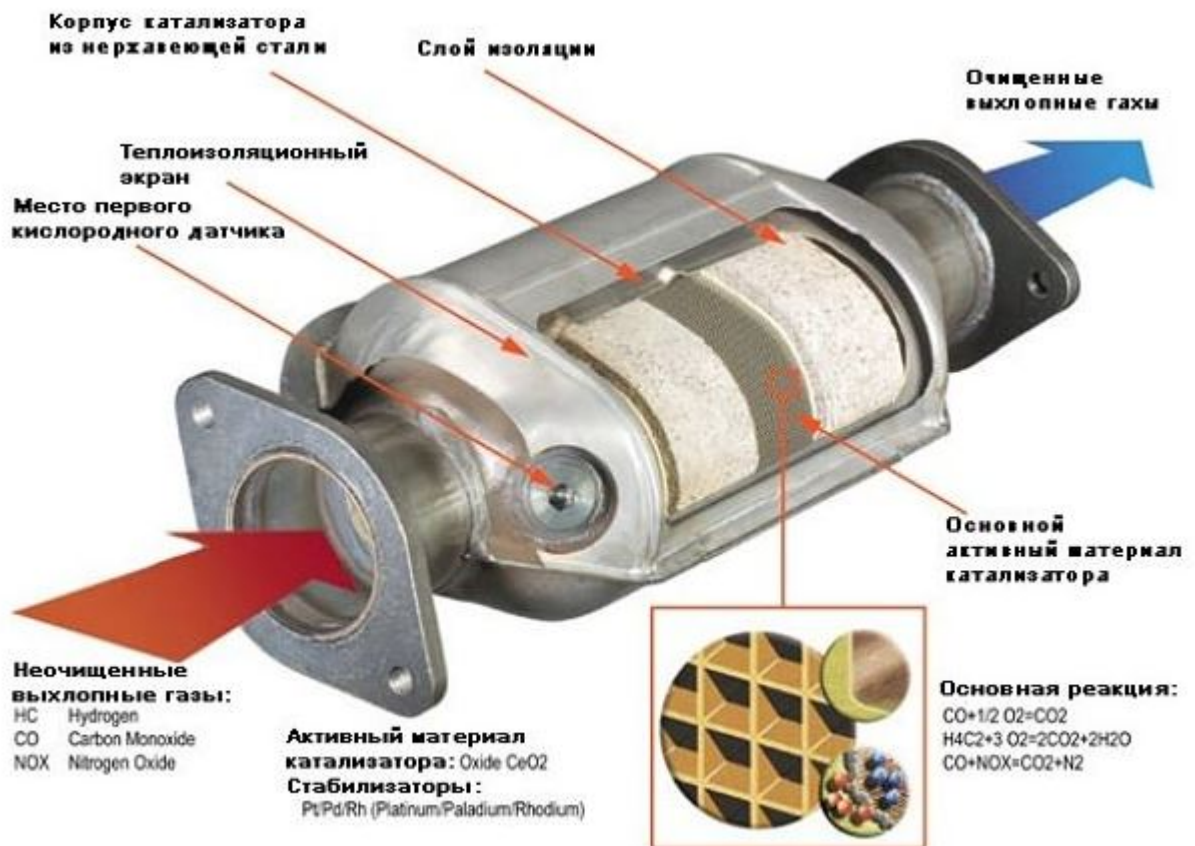


Рисунок 1 – Устройство автомобильного катализатора

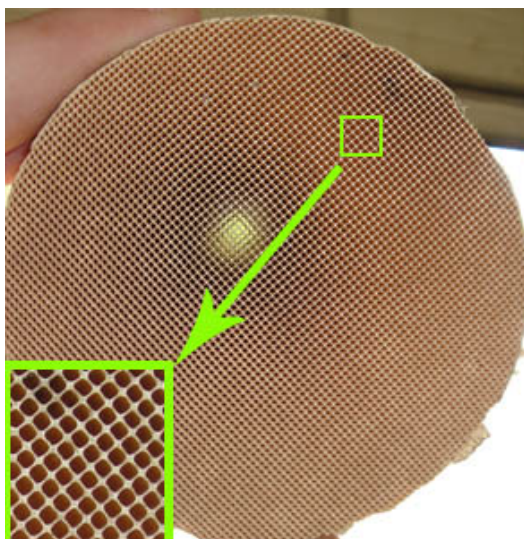


Рисунок 2 – Пористая структура катализатора

1.1.1 Роль платиновых металлов в осуществлении каталитической нейтрализации

Сущность каталитической нейтрализации заключается в химических преобразованиях вредных веществ в присутствии каталитически активных ПМ, ускоряющих протекание химических реакций, вследствие которых эти вещества превращаются в безвредные для человека и окружающей среды. Так, выхлопные газы (оксиды углерода и азота) проходят сначала через восстановительный катализатор. Этот процесс осуществляют Ir, Rh и Pt. Так, Rh восстанавливает оксиды азота (NO) до молекулярного азота (N₂). Затем, в дело вступают окислительные катализаторы – Pt и Pd, производящие очистку поступивших веществ: оксиды углерода (CO) окисляются до нетоксичного углекислого газа (CO₂) [5].

В качестве блока в автомобильных катализаторах используют различные вещества, устойчивые в условиях каталитического процесса, например, оксид алюминия, силикагель, силикаты, активные угли, кордиерит. Реже используют металлы (нержавеющие стали, алюминиевые сплавы и др.) с добавлением Y и Hf, которые способствуют улучшению каталитических, электрических свойств и увеличивают стойкость к старению.

На поверхность блока наносится промежуточный слой активаторов, состоящий из оксидов алюминия, оксидов магния и силикатов. Затем путем конденсации наносят каталитический материал – Pt или Pd и Rh. Соотношение Pt и Rh составляет 5 : 1. С начала 90-х годов прогресс в технологии нанесения покрытий позволил использовать также соотношения Pd:Rh от 5:1 до 9:1 и триметаллические катализаторы (Pt:Pd:Rh от 1:14:1 до 1:28:1). В зависимости от размера катализатора используется 3-7 г Pt, 1,5-5,0 г Pd и 0,8-1,5 г Rh.

До 1995 года на автотранспорте использовались преимущественно платиновые катализаторы. В дальнейшем в катализаторах дизельных двигателей дорогостоящую платину частично удалось заменить на более дешевый элемент платиновой группы – палладий [2].

Палладиевые автомобильные катализаторы характеризуются меньшей эффективностью по сравнению с платиновыми аналогами в реакциях окисления продуктов неполного сгорания, однако им свойственна и меньшая активность в реакции окисления диоксида серы (SO_2) до серного ангидрида (SO_3). То есть дизельные автомобили с установленными на них платиновыми катализаторами должны работать на дорогих сортах дизельного топлива с низким содержанием S. В связи с этим при соответствующей доработке палладиевые или комбинированные платино-палладиевые катализаторы заменяют традиционно применяемые платиновые катализаторы [6].

1.1.2 Отработанные автомобильные катализаторы как вторичное сырье платиновых металлов (ПМ)

Из-за особенностей химического состава топлива и процесса его горения катализаторы для бензиновых двигателей базируются на системе Pt – Pd – Rh, причем количество Rh в общей загрузке ПМ по мере совершенствования конструкции двигателей понижается с (17 – 20) % до (9 – 11) %. [6, 7].

В таблице 1 приведено содержание ПМ в катализаторах для некоторых марок автомобилей [8].

Таблица 1 – Содержание ПМ в катализаторах некоторых марок автомобилей [8]

Марка автомобиля	Массовая доля ПМ, %		
	Pt	Pd	Rh
Mercedes-Benz	0,12	–	0,008
Volvo	–	0,08	0,006
Honda	0,04	0,06	0,007

В таблице 2 приведено содержание платины и палладия в некоторых марках однокомпонентных автомобильных катализаторов, выпускаемых в России (ШПК) и во Франции фирмой «Рон-Пуленк» (ПЛФ и ПЛДФ) [9].

Таблица 2 – Содержание ПМ в некоторых марках однокомпонентных автомобильных катализаторов [9]

Марка автомобильного катализатора	Активный компонент автомобильного катализатора (ПМ)	Массовая доля ПМ, %
ШПК-1	Pt	0,1
ШПК-2	Pt	0,2
ШПК-0,5	Pd	0,5
ПЛФ	Pt	0,1
ПЛДФ	Pd	0,1

Содержание ПМ в автомобильных катализаторах сильно различается для разных производителей. В среднем содержание Pt в блоках катализаторов находится в диапазоне (300 – 1000) г/т для новых катализаторов. Содержание Pd варьируется от 200 до 800 г/т. Содержание Rh в катализаторах более низкое и находится в диапазоне от 50 до 100 г/т. [10].

Ежегодная мировая добыча платиновых металлов составляет около 300 тонн. Из них на платину приходится 180 тонн, а на родий всего 15 тонн. Площадь поверхности катализаторов достигает нескольких сотен квадратных метров при

толщине слоя каталитически активных металлов несколько микрон. Общая масса ПМ составляет около 2 грамм, а концентрация по отношению к массе носителя составляет от 0,09 до 0,13 массовых долей % [11]. Другими словами, в 1 кг автокатализатора содержится примерно 2 г платиноидов [12].

Экологические требования, предъявляемые к автомобилям, привели к массовому оснащению катализаторами выхлопных газов, содержащими значительное количество (до 2 – 5 кг/т) благородных металлов (Pt, Pd, Rh) [13], что вывело ОАК в ранг вторичного сырья платиновых металлов. Утилизация и переработка отработавших свой ресурс автомобильных катализаторов стали актуальной экономической и экологической проблемой. А поскольку платиновые металлы имеют высокую стоимость, применительно к отработанным автокатализаторам обязательно требуется замкнутый цикл «производство-утилизация-переработка».

1.1.3 Отработанный автомобильный катализатор как коллектор токсичных элементов (ТЭ)

Ввиду того, что каталитически активные металлы не вступают в химические реакции, они практически не расходуются в процессе эксплуатации транспортных средств. Однако в результате многочисленных химических и физических воздействий, которым подвергаются катализаторы в условиях эксплуатации, происходит разрушение последних от механических нагрузок, а активный слой из благородных металлов дезактивируется в результате науглероживания, действия каталитических ядов (например, соединения S и As), содержащихся в бензине и продуктах его сгорания, в результате чего ПМ могут переходить в другие формы и образовывать трудно разлагаемые соединения [14]. Кроме легирующих компонентов – оксидов редкоземельных металлов (Ce, Zr, La), повышающих прочность основного каркаса катализатора и площадь его активной реакционной зоны [15], в своем составе отработанные автомобильные катализаторы могут также содержать различные загрязняющие примеси, такие как оксиды Mg, Cr,

Ni [16 – 18], Pb, Mn, С, S, Р и другие, которые попадают из бензина и масляных добавок в процессе эксплуатации автомобиля [19].

На основании вышеизложенного можно отметить, что отработанные автомобильные катализаторы являются важным и сложным объектом исследования.

К методам аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов предъявляют высокие требования по точности определения ценных компонентов, чувствительности, необходимости анализа многокомпонентных композиций, где каждый из этих компонентов оказывает свое влияние на аналитический сигнал; необходимости учета неоднородности материала путем совершенствования процедур пробоотбора и пробоподготовки; а также к экспрессности анализа.

1.2 Методы аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов

В настоящее время для анализа отработанных автомобильных катализаторов на содержание ПМ применяют такие эффективные инструментальные методы, как атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) [20-29], атомно-абсорбционный в обеих вариациях: пламенной (ПААС) [27, 30-31] и с электротермической атомизацией (ЭТААС) [26, 32-37], рентгенофлуоресцентный (РФА) [38-40], масс-спектральный с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) [30, 41-50] и масс-спектральный с тлеющим разрядом [51-53], а также лазерный и искровой спектральный [91] и УФ-спектрофотометрический [54-55].

Методы, применяемые для анализа автомобильных катализаторов, обладают как значительными аналитическими возможностями, так и индивидуальными ограничениями. Комплексное использование этих методов позволяет охватить широкий интервал определяемых концентраций при анализе

объекта, а также повысить точность определения ценных компонентов за счет использования преимуществ каждого из методов.

Рассмотрим применяемые для анализа автомобильных катализаторов методы более подробно.

1.2.1 Рентгенофлуоресцентный метод анализа отработанных автокатализаторов без растворения пробы

Обычно количественному определению заданных компонентов предшествует рентгенофлуоресцентный анализ в экспрессном варианте, дающий обзорное представление о химическом составе пробы [40]. В традиционном варианте метод РФА используется для анализа твердых образцов, хотя активно развивается и подход к жидкофазному анализу этим методом. РФА имеет ряд преимуществ [40]: общность методологии и последовательности процедур анализа для всех ПМ (единая схема анализа); отсутствие необходимости перевода твердой пробы в раствор; возможность достижения чувствительности на уровне тысячных процентов долей. Подготовка проб к анализу заключается преимущественно в измельчении и прессовании образца. При этом значительное внимание уделяется выбору связующего материала. Так, например, с целью определения ПМ в аналитической практике применяют в качестве связующего материала целлюлозу [38], подложку из борной кислоты [40], поливиниловый спирт в растворе 3 % [30], синтетический воск [56].

Основной проблемой в РФА является подход к градуированию. В связи с практическим отсутствием стандартных образцов состава для построения градуировочного графика зачастую используются проанализированные другим методом пробы или приготовленные модельные образцы на основе оксида алюминия с добавлением солей платиновых элементов [38]. Матричный состав проб отработанных автокатализаторов меняется от партии к партии, что может существенно влиять на величину аналитического сигнала [40]. Применение способа добавок при РФА определении Pt и Rh в отработанных автомобильных

катализаторах на основе кордиерита с переводом проб в порошок (размер частиц менее 200 мкм) позволяет нивелировать данную проблему и решить задачу аналитического контроля состава отработанных автомобильных катализаторов, достигая следующих метрологических характеристик: при содержании Pt 0,01 – 0,20 и Rh 0,005 – 0,06 % масс., относительные стандартные отклонения составили 6-11 % [40].

Таким образом, анализ отработанных автокатализаторов методом РФА обеспечивает предельно простую пробоподготовку и высокую экспрессность анализа проб. Тем не менее существуют и недостатки – это отсутствие адекватных стандартных образцов состава отработанных автомобильных катализаторов. Их наличие позволило бы кардинально повысить точность анализа. В связи с этим РФА в основном используется для идентификации ОАК.

1.2.2 Инструментальные атомно-спектральные методы анализа отработанных автокатализаторов

В настоящее время для анализа отработанных автомобильных катализаторов на содержание ПМ с переводом проб в раствор чаще всего применяют такие методы как атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Общим достоинством этих методов является возможность использования для построения градуировочных зависимостей растворов чистых элементов.

При выборе способа химической подготовки проб отработанных автомобильных катализаторов для указанных методов необходимо учитывать особенности последующего инструментального анализа и исключить негативное влияние используемых реактивов на чистоту аналитического сигнала искомых компонентов. Лучшие метрологические характеристики (относительное стандартное отклонение результатов анализа по разработанным методикам составляет 11 – 9 % при содержаниях Pt, Pd и Rh от 0,01 до 0,3 %) и меньшие

матричные влияния при анализе однокомпонентных и двухкомпонентных отработанных автомобильных катализаторов, содержащих Pt и (или) Pd, обеспечивает способ перевода определяемых металлов платиновой группы в раствор смесью кислот $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3:1$, а при анализе трехкомпонентных отработанных автомобильных катализаторов – смесью кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCl} : \text{HNO}_3 = 1 : 7,5 : 2,5$ [23]. Родий [23] в мелкодисперсном состоянии растворяется в кипящей концентрированной серной кислоте. Для количественного перевода металлического Rh в раствор надежным способом является также сплавление с пиросульфатами щелочных металлов, при котором Rh переходит в растворимый в воде сульфат [57].

Альтернативным способом разложения проб отработанных автокатализаторов является применение микроволнового нагрева [30, 51, 34-35, 58-61].

Кроме этого, существуют и другие менее распространённые методы разложения – плавка в штейн с извлечением ПМ в королёк из сульфида никеля или свинца, сухое хлорирование при нагревании образцов с хлоридом натрия в токе хлора. Эти методы применяют в основном для определения малых содержаний ПМ, они трудоёмкие и многостадийные, что, как правило, приводит к дополнительным погрешностям анализа [30].

Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ отработанных автокатализаторов. Данный метод является одним из наиболее широко применяемых методов анализа растворов отработанных автомобильных катализаторов. К неоспоримым достоинствам этого метода относятся высокие метрологические характеристики (относительное стандартное отклонение (ОСКО) – 2-10 %), широкий диапазон определяемых концентраций от $n \cdot 10^{-4}$ до $n \cdot 10$ г/л наряду с низкими пределами обнаружения $10^{-4} - 10^{-5}$ % масс., возможность замены адекватных стандартных образцов растворами сравнения, содержащими определяемые элементы, а также возможность гомогенизировать пробу при переведении ее в раствор.

Основные ограничения метода АЭС-ИСП связаны с матричным эффектом и интерферирующими воздействиями матричных компонентов проб. При температуре ~ 10000 К в ИСП диссоциируют практически все соединения и возбуждаются атомы всех компонентов пробы. В результате на выходе приемного устройства прибора регистрируется многолинейчатый спектр сложного состава. При использовании метода АЭС-ИСП важно распознать и установить влияние матричных компонентов проб на величину аналитических сигналов определяемых элементов, чтобы найти способы их учета, минимизации и устранения.

Во многих публикациях вопросу учета матричного и межэлементного влияния уделено особое внимание. Так, при определении платиновых металлов методом АЭС-ИСП избытки матричных и сопутствующих элементов (% масс.) Al – 80-кратный по отношению к Pt и 200-кратный по отношению к Pd, Mg и Ce 20-кратный по отношению к Pt и 50-кратный по отношению к Pd на результаты анализа не влияют. Взаимные влияния Pt и Pd отсутствуют. При определении Pt следует учитывать присутствие Fe, а при определении Pd – присутствие Zr. При концентрациях Fe в пробе более 5 % необходимо вводить поправку в результаты определения Pt. При выбранной в качестве "базовой" для определения Pd аналитической линии $\lambda=340,458$ нм в присутствии Zr возникают спектральные наложения, приводящие к систематическим погрешностям – завышению результатов определения Pd. Для устранения влияния Zr используют альтернативную линию $\lambda=363,47$ нм, при которой 50-кратный избыток Zr не оказывает влияния на определение Pd. При определении Rh в связи с его низким содержанием следует учитывать влияния Al, Zr и Ce. При использовании высокотемпературного сплавления с пиросульфатом калия для вскрытия проб возможно присутствие оксида кремния в виде нерастворимого осадка, однако на определение ПМ это не влияет [23].

Известно, что повышение концентрации кислот в анализируемом растворе приводит к подавлению аналитических сигналов, причем степень подавления зависит от природы кислоты и пропорциональна ее концентрации [23]. В

диапазоне концентраций HCl и HNO₃ кислот от 0,5 до 2,0 М влияния на сигналы Pt, Pd и Rh отсутствуют [22, 23]. Дальнейшее увеличение кислотности анализируемых растворов нежелательно в связи с возможностью помех в работе прибора. При повышении концентрации серной кислоты от 0.5 до 2.0 М наблюдается подавление сигналов определяемых элементов, поэтому необходимо поддерживать кислотность анализируемых и градуировочных растворов строго на одинаковом уровне [22, 23].

Одним из часто применяемых способов пробоподготовки отработанных автокатализаторов является сплавление с K₂S₂O₇. В связи с этим исследовано влияние калия (К) – элемента со сравнительно низким потенциалом ионизации ($I_K = 4,34$ В) и показано, что аналитические сигналы Pt и Pd при концентрации К до 2 мг/см³ практически не меняются, что обусловлено сравнительно высокими потенциалами ионизации Pt и Pd [22]. Однако K₂S₂O₇ определяет основной вклад в солевой состав анализируемых растворов. В связи с этим рекомендуется разбавлять анализируемый раствор в 5 – 10 раз при содержании определяемых элементов выше 0,5 % с целью устранения влияния K₂S₂O₇ [22].

Применительно к ОАК аналитические и методические особенности АЭС-ИСП также обусловлены наличием матричных и интерферирующих воздействий на аналитические сигналы аналитов. Если для определения высоких содержаний компонентов пробы, за счет разбавления исходного раствора и выбора аналитических линий, проблема взаимных влияний элементов пробы практически отсутствует, то при определении низких содержаний элементов, выбор аналитических линий, свободных от наложения спектров основных компонентов, требует проведения дополнительных исследований.

Тем не менее, несмотря на имеющийся опыт инструментального определения ПМ в растворах отработанных автомобильных катализаторов методом АЭС-ИСП (табл. 3) [22-24], стоит отметить, что большая часть работ основана на применении предварительного разделения и концентрирования аналитов с их последующим определением [25-29].

Таблица 3 – Применение метода АЭС-ИСП для анализа растворов отработанных автокатализаторов

Условия химической пробоподготовки	Метрологические характеристики методики анализа	Лит. ссылка
1	2	3
Высокотемпературное сплавление с $K_2S_2O_7$ в течение 2 ч. (соотношение плавня к пробе 30:1 – 12:1 (по массе) при навеске пробы 0,10 – 0,25 г).	Разработанная методика позволяет определять Pd и Pt в диапазоне содержаний от 0,1 до 1·10 % масс. Относительное СКО не превышает 4 % при содержаниях Pt и Pd от 0,1 до 0,5 % масс. и не превышает 2 % при более высоких содержаниях.	[22]
Изучено шесть способов химической пробоподготовки отработанных АК в открытых системах: два способа, основанных на высокотемпературном сплавлении с $K_2S_2O_7$ с последующим растворением плава в смесях минеральных кислот и четыре способа растворения проб только в минеральных кислотах без сплавления.	Относительное СКО не превышает 11 % при содержаниях Pt, Pd и Rh от 0,01 до 0,3 % масс.	[23]
Количественный перевод ПМ в раствор без полного разложения проб отработанных автокатализаторов на керамической основе с помощью автоклавного разложения проб с применением бинарных смесей $HNO_3 - HCl$ либо $H_2O_2 - HCl$ (температура нагрева – 220 °С, время разложения – 1,5 ч, масса навески – 0,5 – 1 г, объем смеси реагентов – 10 мл).	Относительное СКО не превышает 11 % при содержаниях Pt, Pd и Rh от 0,03 до 0,3 % масс.	[24]

Атомно-абсорбционный метод определения ПМ в отработанных автокатализаторах. Одним из ведущих методов инструментального анализа отработанных автомобильных катализаторов является метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией.

Атомно-абсорбционный анализ позволяет проводить с высокой производительностью, правильностью и прецизионностью определение широкого круга элементов в большом диапазоне концентраций. Решающим фактором, определяющим высокие метрологические характеристики результатов анализа, является стабильность свойств поглощающего слоя атомных паров [62]. По повторяемости определений метод атомно-абсорбционного анализа не уступает большинству классических аналитических методов. Универсальность

метода атомно-абсорбционного анализа проявляется и в отношении типов анализируемых образцов.

Для разложения проб дезактивированных автомобильных катализаторов с последующим определением аналитов методом ЭТААС применяются различные способы: сплавление с пиросульфатом калия и растворение плава в смеси HNO_3 и HCl ; растворение в смеси азотной, плавиковой и серной кислот с добавлением хлористоводородной кислоты; растворение в смеси $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1) – «царской водке» – в открытых и замкнутых системах [34].

Основным ограничением метода ЭТААС является влияние матричного состава пробы на определение аналитов. Абсорбция ПМ увеличивается в присутствии Ce , Zr , Mg и уменьшается в присутствии Ti и Si [34]. Матричные влияния объясняются близостью спектральных линий (ширина щели монохроматора 0,2 или 0,7 нм) определяемых и мешающих элементов, расстояние между которыми меньше полосы пропускания монохроматора. Учитывая, что степень увеличения абсорбции ПМ зависит от концентрации сопутствующего элемента, и сигнал меняется непропорционально массе мешающего элемента, при большом избытке матричного компонента (например, Mg) быстрое действие автоматического корректора фона недостаточно при фракционной отгонке матричного элемента [34].

Эффективность атомизации определяется устойчивостью химического соединения, в котором находится анализируемый элемент. Так, присутствие Si и Cr понижает эффективность атомизации при ЭТААС определении Pt , что связано с нахождением Pt в соединениях, устойчивых при температуре пиролиза [34].

Более того, в присутствии карбидообразующих элементов (Ti , Zr , Ce и др.), которые всегда входят в состав проб отработанных автомобильных катализаторов, заметно ухудшается сходимость результатов анализа [34], так как термическая стабильность образовавшихся карбидов превышает температуру пиролиза и особенно вредна, если температура пиролиза близка или превышает температуру атомизации пробы [63]. Вероятнее всего, при взаимодействии компонентов матрицы с графитом при нагревании происходит коррозия

поверхности печи, что приводит к нестабильности условий атомизации ПМ [64, 65].

При спектральных помехах рекомендуется выбирать линии, свободные от наложений, а для уменьшения фона и общей высокой концентрации солей матричных элементов проводить разбавление раствора (не более стократного избытка матричных компонентов), если концентрация ПМ при разбавлении останется в области линейности градуировочного графика [34]. Матричные влияния со стороны используемых растворителей и реактивов практически отсутствуют [34]. Однако способ сплавления с $K_2S_2O_7$ является более предпочтительным, так как при растворении плава происходит частичное отделение компонентов матрицы в виде оксидов и других нерастворимых соединений.

Резюмируя информацию о применении метода атомно-абсорбционной спектрометрии для анализа отработанных автокатализаторов, следует отметить, что спектральные помехи являются главным недостатком этого метода анализа. Существует пример инструментального анализа растворов отработанных автокатализаторов [34], где применяются различные способы устранения влияний со стороны матричных элементов (выбор линий свободных от наложений, разбавление анализируемых растворов). Тем не менее, эти способы работают при высоких содержаниях аналитов ($> n \cdot 10^{-3} \%$), в других случаях, как и при анализе отработанных автокатализаторов методом АЭС-ИСП, используют предварительное концентрирование аналитов с последующим их определением методом ЭТААС [35, 36]. Данный метод анализа превосходит АЭС-ИСП по точности, но уступает по экспрессности, так как является одноэлементным (в классическом аппаратном исполнении).

1.2.3 Химико-спектральные методы определения платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах

Состав матрицы проб отработанных автокатализаторов очень разнообразный. Макрокомпонентами являются Al, Si, Zr, Mg, Ce, кроме того, присутствуют Ti, Hf и другие. Указанные матричные и сопутствующие компоненты в разных методах могут оказывать мешающее и интерферирующее воздействие на определение искомым элементов.

В тех случаях, когда инструментальные способы анализа дезактивированных автокатализаторов не позволяют достичь высокой точности при определении ПМ, необходимо использовать отделение и концентрирование искомым компонентов и разрабатывать химико-спектральные методы анализа.

Выбор методов выделения и концентрирования обусловлен природой объекта анализа, перечнем микрокомпонентов, которые следует в этом объекте определять, и их содержанием, а также характеристиками методики концентрирования и ее сочетаемостью с методами последующего определения выделенных микрокомпонентов.

Концентрирование ПМ также необходимо при анализе объектов, содержание ПМ в которых ниже границы определяемых содержаний инструментальных методов анализа [66 – 69]. Благодаря выделению ПМ удается устранить влияние мешающих компонентов, а за счет концентрирования – снизить пределы определения, а также уменьшить потребность в стандартных образцах и упростить градуировку [70].

В аналитической практике часто приходится сталкиваться с неравномерным распределением ПМ в анализируемых объектах, что затрудняет и часто делает невозможным анализ проб на содержание ПМ без их предварительного концентрирования. В настоящее время для решения этой задачи используются такие методы разделения и концентрирования, как экстракция и сорбция.

Экстракционные методы концентрирования получили широкое развитие для выделения отдельных элементов и группового концентрирования ПМ во

многим благодаря возможности их сочетания с последующими спектральными методами анализа концентрата [70].

Платиновые металлы извлекаются в органическую фазу как в виде органических, так и неорганических комплексов [71]. К первым относятся оксимы, карбаматы, нафтолы, амины и др. [72, 73]. Ко второй группе относятся комплексные хлориды, роданиды и комплексы с бромистым и хлористым оловом [71]. В качестве экстрагентов для отдельных элементов, а также различных их сочетаний предложены соединения различных классов: спирты [74], эфиры [75], кетоны [76], высокомолекулярные амины различного строения, соли четвертичных аммониевых оснований [77] и др.

Тем не менее, экстракция, как равновесный процесс, требует каскадного оборудования и является технически сложным процессом для выполнения.

Развитие методов концентрирования, особенно в последние два десятилетия, продемонстрировало достоинства сорбционного концентрирования. **Сорбционное концентрирование** – распространенный метод, который обычно обеспечивает хорошую избирательность разделения, высокие значения коэффициентов концентрирования; им относительно легко управлять, для его осуществления не требуется ни высоких температур, ни сложных приборов [78]. Гетероцепные полимерные S,N-содержащие сорбенты обеспечивают высокую скорость и емкость сорбции платиновых металлов благодаря быстрому установлению донорно-акцепторных связей между атомом азота и атомом извлекаемого элемента с последующей внутримолекулярной передачей атома металла с закреплением последнего у атома серы. Освободившийся атом азота вновь связывается со следующим атомом металла и также передает его второму атому серы дитиазинового кольца сорбента, что объясняет необычайно высокую сорбционную емкость сорбента по отношению к ряду элементов. Стоит отметить, что этот тип сорбентов широко применяется с целью концентрирования ПМ и токсичных элементов не только по отношению к дезактивированным автомобильным катализаторам, но и ко вторичному металлосодержащему сырью в целом [79-83].

Атомно-эмиссионный анализ отработанных автокатализаторов с предварительным отделением и концентрированием. Для извлечения аналитов из растворов отработанных автокатализаторов способом сорбционного концентрирования широко используются S,N–содержащие комплексообразующие сорбенты [25, 37, 84]. Их применение позволяет селективно выделить ПМ, что в свою очередь снижает солевой фон анализируемых растворов и устраняет влияние мешающих компонентов на последующее определение ПМ [25, 37, 84].

Перевод проб отработанных автокатализаторов на металлической основе в раствор путем их разложения в аналитических автоклавах в смеси $H_2O_2 - HCl$ способствует количественному переводу ПМ в раствор, а также высоких содержаний матричных компонентов, например, Fe и Cr [37], которые оказывают спектральные влияния при инструментальном определении. Предварительное концентрирование Pt, Pd и Rh с использованием S,N–содержащего комплексообразующего сорбента бис-[пергидро-(1,3,5-дитиазин)-5-ил]-этан «ЭДК» позволяет избежать матричных интерференций и содействует количественному определению аналитов [25, 37]. Применение сорбционного концентрирования ПМ из отработанных автокатализаторов с использованием S,N–содержащих комплексообразующих сорбентов позволило разработать методику определения платины, палладия и родия в отработанных автомобильных катализаторах на металлической основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [25, 37].

Для количественного спектрального анализа отработанных автокатализаторов в отдельных случаях применяется дуговой атомно-эмиссионный (ДАЭ) спектральный анализ [85], что является редким и нестереотипным решением, усложненным матричным эффектом, неоднородностью проб, отсутствием стандартных образцов состава, что приводит к проблемам в контроле правильности полученных результатов и построении адекватной градуировки спектрометра [84]. Однако применение сорбционного концентрирования позволяет определять Pt, Pd, Ir методом ДАЭ с удовлетворительными метрологическими показателями [85]. Одним из способов

получения сорбционного концентрата для последующего дугового атомно-эмиссионного анализа является разбавление пробы графитовым порошком в процессе сорбции с последующим концентрированием при использовании S,N-содержащего комплексообразующего сорбента в статистических условиях при нагревании [85]. Преимуществом данного способа является отсутствие стадии растворения сорбата, что исключает потерю легколетучих соединений и упрощает процедуру пробоподготовки [85], что повышает точность анализа и гарантирует получение правильных результатов, сопоставимых с результатами анализа, полученных другими спектральными методами – АЭС-ИСП и ЭТААС [85].

Помимо применения S,N-содержащих комплексообразующих сорбентов, применяют и другие сорбционные материалы. Например, сорбционное выделение и концентрирование палладия из растворов отработанных автомобильных катализаторов осуществляют с помощью дисульфодигликоламинных инкапсулированных полимерных шариков (DTDGA) [29]. Однако данный сорбент демонстрирует незначительное поглощение Fe, Cr, Ni и Pt. Сорбционная емкость DTDGA составляет 9,33 мг на 1 г сухого сорбента, что на порядки ниже сорбционной емкости S,N-содержащих комплексообразующих сорбентов [25, 37, 84]. Степень извлечения DTDGA сорбента и S,N-содержащих комплексообразующих сорбентов превышает 99 % [25, 29, 37, 84].

Наряду с сорбционным концентрированием ПМ часто используется жидкостная экстракция аналитов для последующего определения методом АЭС-ИСП [26-28]. Жидкостную экстракцию ПМ проводят из HCl, H₂SO₄ и HNO₃ (0,10-6,0 М) с помощью толуольного раствора Cyanex 923 [26], из синтетического раствора хлорида с Alamine 304-1, Alamine 308, Alamine 336, Aliquat 336, трибутилфосфатиоксидтриоктилфосфина [28], из солянокислых выщелачивающих растворов с помощью 0,5 % LIX84I (2-гидрокси-5-нонилацетофеноноксим) для экстракции Pd [27] и из солянокислых выщелачивающих растворов с 5 % Alamine 336 (третичный амин смешанного триоктил/децил амин) в керосине с последующим селективной очисткой от железа разбавленной соляной кислотой и полной десорбцией Pt из насыщенной

органической фазы с использованием 0,5 М тиомочевины и 0,1 М HCl [27]. Экстракция ПМ характеризуется высокой степенью извлечения аналитов – 97- 99 % [26 – 28].

Также для выделения ПМ применяют (ани-)ионный обмен на смолы [20, 28]. При ионном обмене применяют AG1-X8 смолу для выделения Pt из синтетического раствора, содержащего железо и алюминий, при концентрации 0,5 М HCl [28]. При анионном обмене используют смолу DiaionWA21J для выделения и концентрирования Rh, Pd и Pt из хлоридных растворов отработанных керамических автомобильных катализаторов. Степень извлечения ПМ данным способом варьируется от 89 до 92 % [20, 28].

Атомно-абсорбционный метод определения ПМ в отработанных автокатализаторах с предварительным отделением и концентрированием. Как и для атомно-эмиссионного метода определения ПМ в отработанных автокатализаторах, для атомно-абсорбционного метода также успешно применяется предварительное отделение и концентрирование аналитов с помощью S,N –содержащих комплексообразующих сорбентов [36]. Полное извлечение ПМ из 3 М HCl достигается в течение 60 мин. Емкость сорбентов составляет: 1,8 – 2,0 г/г Pd, 1,0 – 1,2 г/г Pt и 0,8 – 0,9 г/г Rh. Степень извлечения Pt, Pd и Rh из 2 – 3 М HCl: 99 % Pt, 100 % Pd, 98 % Rh при нагревании в течение часа в присутствии лабилизатора – SnCl₂ [36]. С увеличением кислотности раствора степень извлечения сопутствующих неблагородных металлов понижается (в отличие от ПМ). Из растворов 3 М HCl кислотности сорбция неблагородных металлов практически не происходит [36]. Остаточные количества неблагородных элементов легко смываются с поверхности сорбента разбавленной соляной кислотой. После промывания сорбата, концентрация матричных элементов незначительна и не влияет на результаты анализа [36]. Применение данного вида сорбента для сорбционного извлечения ПМ из проб отработанных автокатализаторов позволило разработать методику атомно-абсорбционного определения ПМ из раствора ОАК ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2}$; $S_r = 0,15 \div 0,07$) и твердой фазы ОАК ($n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$; $S_r = 0,20 \div 0,12$) [36].

Прямая капельная экстракция суспензий используется для разделения и концентрирования гидрофильной ионной платины из растворов отработанных автомобильных катализаторов [31]. Степень извлечения составляет 99 – 100 %. Предел обнаружения – 0,28 нг/мл, относительное стандартное отклонение 1,5 % при 5,0 нг/мл ($n = 6$).

Существует подход к применению ЭТААС для анализа отработанных автомобильных катализаторов без учета влияния матричных элементов [35], при пробоподготовке способом щелочного плавления и с использованием Triton X-100, способствующему количественному определению платины методом ЭТААС ($748 \pm 15 - 998 \pm 10$ мкг/мл).

Обобщенная информация по применению экстракционного и сорбционного выделения ПМ в сочетании с атомно-спектральными методами анализа представлена в таблице 4.

Таблица 4 – Экстракционно- и сорбционно-спектральные методы определения платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах

Экстрагент / сорбент	Аналит	Особенности методики	Метрологические характеристики	Источник
1	2	3	4	5
<i>Атомно-эмиссионная спектрометрия</i>				
Гетероцепной полимерный S,N-содержащий комплексообразующий сорбент бис-[пергидро-(1,3,5-дигидро-5-ил)-этан (ЭДК)]	Pt, Pd, Rh	Разложение пробы в аналитических автоклавах в смеси $H_2O_2 - HCl$ (температура нагрева – 220 °С, время разложения – 1,5 ч, масса навески – 0,5 – 1 г, объем смеси реагентов – 10 мл). Условия сорбции: 50-200 мг ЭДК, кислотность раствора 3 М HCl, время сорбции – 40 мин.	Относительное стандартное отклонение (ОСКО) при массовых долях Pt, Pd и Rh от 0,001 до 0,1 % составило 13 – 10 % соответственно. Степень извлечения – 100, 100 и 99,9 % для Pt, Pd и Rh соответственно. Ёмкость сорбента – 1,42, 3,00 и 0,62 г/г для Pt, Pd и Rh соответственно.	[25]
Толуольный раствор Суапех 923	Pd	Разложение пробы в 12 М H_2SO_4 (масса навески– 0,25 г, объем смеси реагентов – 10 мл, время разложения – 96 часов). Pd количественно экстрагирован с помощью 0,10 М Суапех 923, в то время как Al остался в водной фазе.	Степень извлечения – 98,6 %. ОСКО ≤ 6 %	[26]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5
Гетероцепной полимерный S,N-содержащий комплексообразующий сорбент бис-[пергидро-(1,3,5-дигидро-5-ил)-этан (ЭДК)]	Pd, Pt, Rh	Разложение пробы в аналитических автоклавах в смеси $H_2O_2 - HCl$.	Диапазон содержаний аналитов: $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2}$. ОСКО ≤ 25 %	[37]
Дисульфодигликоламинные инкапсулированные полимерные шарики (DTDGA)	Pd	Десорбция путем встряхивания с 0,01 М тиомочевины в 0,1 М HCl. Показано незначительное поглощение Fe, Cr, Ni и Pt.	Сорбционная емкость – 9,33 мг/г. Степень извлечения – более 99 %.	[29]
Анионообменная смола DiaionWA21J	Pd, Pt, Rh	Выделение аналитов из хлористого раствора, полученного после хлорирования хлором. Rh, Pd, Pt, Al, Fe, Si, Zn, и Pb из раствора хлорида были адсорбированы на смолу. Адсорбция Zn, Ca, Mg, Ni, Cu, La и Ba незначительна.	Эффективность адсорбции для Rh, Pd, Pt, Al, Fe, Si, Zn и Pb составила 89.89%, 90.58%, 91.53%, 0.69%, 0.63%, 9.98%, 17.58% и 55.14% соответственно.	[20]
LIX84I (2-гидрокси-5-нонилацетофен о-ноксим); Alamine 336 (третичный амин смешанного три-октил / децил амин)	Pd, Pt	Восстановление Pd и Pt из солянокислых выщелачивающих растворов с использованием 0,5 % LIX84I для Pd и 5 % Alamine 336 в керосине для Pt. Наряду с Pt из растворов также одновременно извлекалось железо. Селективная очистка от Fe разбавленной соляной кислотой и полной десорбцией Pt из насыщенной органической фазы проведена с использованием 0,5 М тиомочевины и 0,1 М HCl	Степень извлечения Pd, Pt – 99,7 %.	[27]
Гетероцепной полимерный S,N-содержащий комплексообразующий сорбент	Pd, Pt, Ir	Разбавление пробы графитовым порошком проводилось в процессе сорбции.	Пределы обнаружения (ПО) – $9 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ % масс. для Pd, Pt, Ir соответственно. Диапазон содержаний аналитов: $10^{-4} - 10^{-3}$ % масс. ОСКО $\leq 18,2$ %.	[85]

Окончание таблицы 4

1	2	3	4	5
<i>Атомно-абсорбционная спектроскопия</i>				
Triton X-100	Pt	4 вида пробоподготовки: конвенционное и микроволновое разложение с использованием царской водки; щелочное плавление с метаборатом лития; водные суспензии. Экспрессный и простой анализ водных суспензий с использованием Triton X-100. Результаты показали отсутствие значительных матричных эффектов в независимости от способа приготовления образца.	Максимальная содержание Pt: $748 \pm 15 - 998 \pm 10$ мкг/мл. ОСКО составило от 2,5 до 4,9 %.	[35]
Прямая капельной экстракции суспензий (PTCDSME)	Pt	Разработана процедура быстрого межфазного катализатора для прямой капельной экстракции суспензий (PTCDSME) для разделения и концентрирования гидрофильной ионной платины из растворенных проб отработанных автомобильных катализаторов.	Степень извлечения: 99 – 100 %. ПО – 0,28 нг/мл. ОСКО – 1,5 % при 5,0 нг/мл.	[31]
S,N– и S–содержащий комплексобразующие сорбенты	Pd, Pt, Rh	Сплавление с пиросульфатом калия. Полное извлечение ПМ из 3 М HCl достигается в течение 60 мин при нагревании и в присутствии лабилизатора – SnCl ₂ . Концентрация матричных элементов в сорбате незначительна и не влияет на результаты анализа. Результаты анализа сорбатов, полученных после сорбции двумя видами сорбентов удовлетворительно сопоставимы.	Емкость сорбентов: 1,8 – 2,0 г/г Pd, 1,0 – 1,2 г/г Pt и 0,8 – 0,9 г/г Rh. Степень извлечения: 99 % Pt, 100 % Pd и 98 % Rh. Разработана методика атомно-абсорбционного определения ПМ из раствора: $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2}$; ОСКО = $0,15 \pm 0,07$ и твердой фазы: $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$; ОСКО = $0,20 \pm 0,12$.	[36]

Итак, используя учет межэлементных и матричных влияний и применение предварительного концентрирования аналитов, можно добиться результатов количественного определения ПМ в отработанных автомобильных катализаторах с улучшенными метрологическими характеристиками.

Аналитический контроль отработанных автокатализаторов – это сложный, многоступенчатый процесс, связанный не только с контролем содержания платиновых компонентов в регламентируемых диапазонах, но и их остаточных содержаний в процессе переработки и утилизации. Кроме того, при переработке отработанных автокатализаторов необходимо определение не только платиновых металлов, но и таких токсичных элементов, как As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb, Se, Te,

которыми они загрязняются в процессе эксплуатации. В этом случае возникает необходимость применения высокочувствительного, многоэлементного, универсального метода и разработки соответствующего метрологического обеспечения. Такими потенциальными возможностями обладает атомно-абсорбционная спектрометрия при условии комбинирования различных методических подходов и аппаратурных решений в рамках этого метода. Наиболее перспективным и малоизученным представляется атомно-абсорбционная спектрометрия с непрерывным источником спектра.

1.3 Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра (ЭТААС-НИС). Потенциальные возможности применения ЭТААС-НИС в анализе отработанных автомобильных катализаторов

Атомно-абсорбционный анализ как инструментальный метод количественного определения элементного состава веществ по атомным спектрам поглощения за относительно короткое время достиг весьма широкого распространения в аналитической практике [86]. Значительные перспективы в будущем атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) связаны с применением непрерывного источника спектра. В течение прошедших 60 лет со дня своего создания ААС была основана на применении линейчатых источников света (ламп с полым катодом и безэлектродных разрядных ламп), что, с одной стороны, гарантировало возможность измерения абсорбции в центре линии поглощения (даже с монохроматорами низкого разрешения), динамический диапазон около 2-3 порядков и низкий предел обнаружения. С другой стороны, это обстоятельство делало ААС одноэлементным методом анализа [87].

Первый коммерческий атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения с непрерывным источником спектра появился в 2004 г. [88], тогда же вышла первая статья [89]. В атомно-абсорбционных приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектра (рис. 3) в качестве источника

излучения используется ксеноновая лампа сверхвысокого давления, обеспечивающая интенсивное излучение в диапазоне 190—900 нм и позволяющая проводить определение 68 элементов Периодической системы Д. И. Менделеева.



Рисунок 3 – Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения с непрерывным источником спектра серии contrAA (фирмы Analytik Jena)

Кроме того, интенсивность свечения ксеноновой лампы на несколько порядков выше ламп с полым катодом, что позволяет, во-первых, эффективно работать в области длин волн менее 220 нм, во-вторых, для анализа доступно большее количество абсорбционных линий для каждого элемента. Излучение от ксеноновой лампы проходит через атомизатор и раскладывается в спектр высокого разрешения с помощью двойного Эшелле-монокроматора (Double Echelle Monochromator — DEMON). Из этого спектра выделяется небольшой диапазон длин волн (до 3 нм), содержащий аналитическую линию и ее ближайшее спектральное окружение, и направляется на специальную линейную сборку

полупроводниковых твердотельных приемников излучения микронных размеров CCD. Двойной Эшелле монохроматор с CCD детектором позволяет достичь разрешения 2 пм/пиксель, тем самым возможно добиться большей селективности анализа и устранить большое количество спектральных наложений [90]. На примере линейного детектора показана возможность измерения атомной абсорбции не только в центре, но и на крыльях линии поглощения, что позволяет расширить динамический диапазон (в величинах концентрации или масс) до 5-6 порядков. При этом пределы обнаружения абсорбционных сигналов оказываются ниже, чем с линейчатым источником света [91].

Метод атомно-абсорбционной спектromетрии с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра (ЭТААС-НИС) по сравнению с ЭТААС имеет важные отличия:

- единый источник излучения для определения всех искомых элементов (ксеноновая лампа высокого давления);
- двойной Эшелле монохроматор высокого разрешения (спектрометр имеет двойной монохроматор: первый – выделяет небольшую часть спектра около интересующей аналитической линии, второй – Эшелле – дает спектр высокого разрешения).

Благодаря тому, что электротермический атомизатор имеет ряд конструктивных особенностей, в частности, поперечный нагрев печи, атомизатор гарантирует:

- равномерное температурное распределение вдоль оси печи;
- атомизацию элементов при более низких температурах;
- снижение или устранение матричных помех и эффектов памяти;
- линейную, высокую скорость нагрева.

Таким образом, атомно-абсорбционная спектromетрия высокого разрешения с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра является последовательно-многоэлементным методом анализа благодаря единственному источнику излучения для всех элементов, обладает одновременной коррекцией фона, более низкими пределами обнаружения, широким динамическим

диапазоном, легкостью в использовании и низкими операционными затратами [91-98].

Большим преимуществом метода является то, что калибровка может проводиться с помощью водных стандартных растворов даже при твердотельном варианте анализа.

Атомно-абсорбционный спектральный метод анализа высокого разрешения с непрерывным источником спектра и электротермической атомизацией, несмотря на короткую историю своего существования, занимает серьезные позиции в анализе пищевых продуктов, фармацевтических препаратов, нефтепродуктов, объектов окружающей среды, полимеров и др. Ряд обзорных исследований [62, 99-107], вышедших в последние годы демонстрирует основные направления применения этого метода (рис. 4).

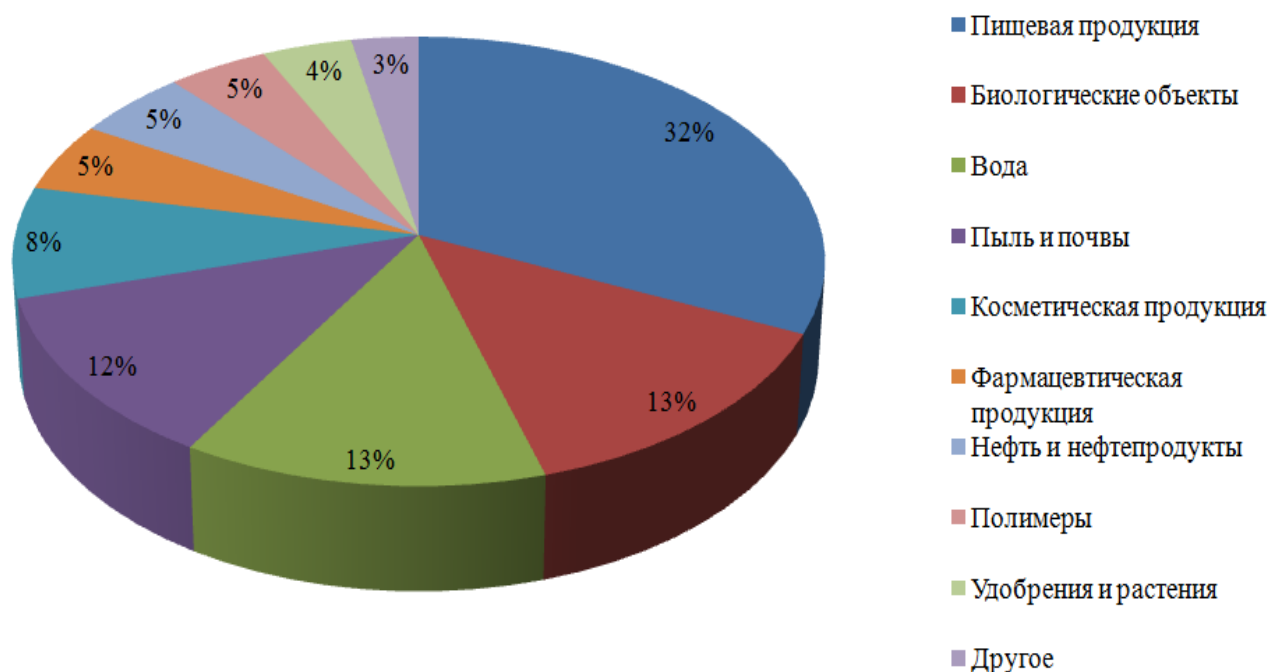


Рисунок 4 – Основные направления применения ЭТААС-НИС
в аналитической химии

Однако можно с уверенностью констатировать, что метод ЭТААС-НИС недостаточно востребован в промышленной индустрии, в том числе занимающейся сбором, переработкой и анализом возвратного металлосодержащего сырья. Между тем, успешные работы по определению благородных металлов [108-110] и токсичных элементов [111-147] в разного рода объектах создают предпосылки для развития метода ЭТААС-НИС применительно к ВМС.

В зависимости от анализируемого объекта и определяемого элемента предел обнаружения варьируется от $n \cdot 10^{-6}$ до 1 мкг/г, в то время как ОСКО результатов анализа – от 0,5 до 20 %. Причем, высокие значения ОСКО зачастую относятся к твердотельному анализу методом ЭТААС-НИС [32, 36].

Основные методические приемы, приведенные в публикациях, направлены на инструментальную очистку сигнала, повышение чувствительности метода ЭТААС-НИС и точности результатов анализа.

Определению низких содержаний аналитов способствуют такие приемы, как индивидуальный выбор временных и температурных условий, использование модификаторов, а также применение предварительной стадии выделения и концентрирования определяемых элементов. Перечисленные приемы также повышают прецизионность результатов определений.

Этап выбора температурно-временных условий является особенно важным, поскольку правильно подобранный температурно-временной режим позволяет до стадии атомизации, то есть на стадиях высушивания и предварительной термической обработки (пиролиза), частично устранить матричные влияния без потери аналита и определить низкие содержания примесных элементов в матрицах сложного состава. В иных случаях это помогает стабилизировать высоколетучие элементы и успешно провести их атомизацию, получив достоверные результаты. Например, твердотельное определение таллия в угольной матрице методом ЭТААС-НИС затруднено ввиду чрезмерного поглощения из-за угольной матрицы при температуре пиролиза ≤ 600 °С [148]. Однако при температуре пиролиза 700 °С поглощение в начале стадии атомизации

может быть устранено, а при температуре атомизации 1700 °С может быть проведено определение таллия без спектральных помех [148].

Второй немаловажный прием – использование химических модификаторов, который является одним из наиболее эффективных способов устранения химических и спектральных матричных помех при электротермической атомизации элементов. Химические модификаторы помогают сохранить аналит до более высоких температур на стадии предварительной термической обработки, устранить нежелательные загрязнения или улучшить атомизацию. Так, для определения As в рыбьем жире применяют двойной модификатор: Ru вносят в кювету до пробы, Pd добавляют сверху на пробу [149]. Pd стабилизирует As, в то время как Ru препятствует проникновению неорганических соединений в графитовую структуру платформы кюветы. Кроме того, Pd подавляет образование карбидов в конденсированной фазе, и поэтому могут быть использованы более высокие температуры пиролиза.

Несмотря на высокое разрешение метода ЭТААС-НИС – 2 пм/нм, широкий диапазон 190 – 900 нм, позволяющий проводить последовательное определение 68 элементов, интерференции все же являются недостатком данного метода. В связи с этим применяются различные способы устранения помех, в том числе с помощью химической пробоподготовки: от полного перевода в раствор аналитов при минимальном переходе матричных элементов до предварительного концентрирования определяемых элементов и полного их отделения от матрицы [110].

Резюмируя сказанное, можно отметить, что определение низких содержаний элементов атомно-абсорбционным методом является одним из самых распространенных аналитических подходов, имеющий уникальные возможности по определению широкого круга элементов, малые требования к солевому составу, обладающий высокой селективностью, а также по точности и чувствительности превосходящий многие другие. Однако на протяжении многих лет область применения метода была ограничена одноэлементным последовательным определением аналитов. Внедрение в аналитическую практику

прогрессивного атомно-абсорбционного метода с источником непрерывного спектра позволило усовершенствовать определение низких содержаний в различных объектах (техногенных отходах, минеральном сырье, химических реактивах, медико-биологических объектах). Отличительными особенностями современной модификации метода являются возможности по получению и обработке спектральной информации: вариативности и управляемости температурно-временной программы атомизации постадийно, набору длин волн для расширения динамического диапазона, выявлению типа спектральной помехи и ее учету/устранению с использованием трехмерной регистрации сигнала и ряду других.

Однако публикации о применении атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра (ЭТААС-НИС) для анализа отработанных автокатализаторов практически отсутствуют. В имеющихся публикациях [32], описывающих определение ПМ в отработанных автокатализаторах, используют твердотельный анализ с добавлением химического модификатора ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$) для более активной температурной программы и использования твердого стандартного образца (CRM ERM®-EB504) для калибровки. Стоит отметить, что уровни содержания аналитов, как правило, низкие (от мкг/г до нг/г) и полученные метрологические характеристики (пределы обнаружения: 6,5 мкг/г (Pd), 8,3 мкг/г (Pt) и 9,3 мкг/г (Rh); ОСКО ≤ 11 %) [32] не всегда могут соответствовать поставленной цели. Кроме того, происходит быстрое потребление графитовых трубок во время твердотельного анализа, ввиду выбранных авторами высоких температур атомизации (2600 °С) и пиролиза (1800 °С), что значительно увеличивает стоимость анализа.

Информации об ЭТААС-НИС определении платиновых металлов и токсичных элементов в отработанных автомобильных катализаторах в доступных литературных источниках нет, хотя это направление является актуальным с точки зрения рациональной переработки возвратного металлосодержащего сырья и экологической безопасности.

1.4 Заключение к Главе 1

Для анализа отработанных автокатализаторов необходимо применять высокочувствительные и высокоточные методы анализа, уникальные метрологические характеристики которых могут быть достигнуты путем комбинирования инструментальных методов с химическим отделением и концентрированием.

Метод ЭТААС-НИС является прогрессивным аналитическим методом, в полной мере отвечающим требованиям к анализу ОАК. Данный метод эффективно комбинируется с различными способами пробоподготовки как в открытых, так и в замкнутых системах. Ранее этот метод имел ограниченную область применения из-за несовершенства аппаратного обеспечения. В новой модификации метод ЭТААС-НИС для анализа ОАК не применялся.

Проведенный литературный обзор по использованию метода ЭТААС-НИС в аналитическом контроле различных объектов [62, 86, 87, 90, 91, 99 – 149] показал, что достоинства атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра являются серьезными предпосылками для исследования и разработки новых методик анализа отработанных автомобильных катализаторов.

1.5 Постановка задачи исследования

Целью данной работы является исследование и разработка инструментальной и химико-спектральной методик атомно-абсорбционного анализа ОАК с улучшенными метрологическими характеристиками на основе новых методических подходов.

Для достижения поставленных целей необходимо решение следующих задач:

- изучить характерные особенности отработанных автокатализаторов как объекта анализа;

- предложить различные методические подходы применительно к атомно-абсорбционному анализу ОАК на содержание платиновых металлов и летучих токсичных компонентов;
- 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 отработанных автокатализаторов с улучшенными метрологическими характеристиками;
- внедрить разработанные методики в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра института Гиредмет.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Аппаратура

1) Исследования проводили на атомно-абсорбционном спектрометре contrAA 600 с электротермической атомизацией и источником непрерывного спектра (Analytik Jena Company, Йена, Германия). Спектрометр оснащен ксеноновой лампой с короткой дугой, создающей горячую фокусную точку (горячее пятно) и способствующая получению высокой плотности луча в широком спектральном диапазоне 185 – 900 нм, двойным монохроматором и CCD детектором. Установка длины волны производится с помощью опорного излучения дополнительной неоновой лампы. Двойной монохроматор с фокусным расстоянием $F = 380$ мм и переменной промежуточной щелью состоит из монохроматора с кварцевой призмой и монохроматора с дифракционной решеткой Эшелле, которые обеспечивают высокое разрешение $\lambda/\Delta\lambda = 145000$, что соответствует получению спектральной ширины полосы < 2 пкм на один элемент изображения (пиксель) при длине волны 200 нм.

Система печи снабжена графитовой трубкой, оснащенной (с внешней стороны) контактными площадками, гарантирующими достижения равномерного поперечного нагрева. Максимальный объем вводимого раствора в графитовую кювету составляет 50 мкл. Температура нагрева печи может быть установлена в пределах от комнатной до 3000 °С с шагом 1 °С. Жидкие образцы вводятся микродозатором MPE 60 (Analytik Jena Company, Йена, Германия). Микродозировующее устройство MPE 60 представляет собой автосамплер с функцией разбавления, полностью управляемый с помощью персонального компьютера (ПК) и включающий в себя лоток для 89 проб. Возможный объем дозирования – от 1 до 50 мкл.

В качестве обдувочного газа и защитного газа использован аргон (99,998%, НИИ КМ, Москва, Россия).

Спектрометр управляется компьютером с помощью программного обеспечения на английском языке Aspect CS, позволяющего устанавливать условия проведения анализа и градуировки, контролировать выполнение измерений, автоматически производить расчет концентрации аналита по градуировочным графикам, корректировать результаты анализа (коррекция фона и учет спектральных наложений).

2) Рентгенофлуоресцентный спектрометр с волновой дисперсией ARL Optim'X фирмы Thermo Techno Scientific (Швейцария) использован для установления состава матрицы проб ОАК на керамической основе.

3) Искровой масс-спектрометр JMS-01BM-2 (JEOL, Япония) использован для предварительного установления содержания компонентов в пробах ОАК на керамической основе.

4) Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой XSeries II фирмы Thermo Techno Scientific (Швейцария) использован для контроля эффективности способа микроволнового разложения проб ОАК, а также сравнительного анализа и для контроля правильности результатов анализа.

5) Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 фирмы Thermo Electron Corp. (США) с радиальным наблюдением плазмы использован для контроля разработки способа микроволнового разложения проб ОАК, а также сравнительного анализа и для контроля правильности результатов анализа.

Анализ ОАК методами РФА, АЭС-ИСП, искровой МС и МС-ИСП выполнен в Испытательном аналитико-сертификационном центре (ИАСЦ) «Гиредмет».

6) Аналитические весы «Sartorius», модель 1702 использованы для измерения массы навесок анализируемых проб и для измерения массы сорбента, необходимого для проведения сорбционного концентрирования.

7) Микроволновая система MARS 6 (CEM, США) использована для разложения проб в замкнутых системах

Основные составляющие микроволновой системы MARS 6:

- генератор микроволнового излучения (магнетрон), работающий на частоте 2450 МГц с выбираемой мощностью до 1800 Вт;
- камера (СВЧ-резонатор) с защитным покрытием;
- вытяжная система для вентиляции камеры;
- программируемый микропроцессорный контроллер;
- система блокировки двери, предотвращающая микроволновую эмиссию при открытой дверце.

На дне реакционной камеры располагается турель для размещения реакционных сосудов (использование сосудов EasyPrep Plus позволяет одновременно разлагать до 12 проб). Равномерный нагрев установленных сосудов в микроволновом поле обеспечивает привод для вращения турели. В ходе нагрева осуществляется периодическое вращение на 355° в прямом и обратном направлениях попеременно, чтобы избежать перекручивания передаточной линии датчиков давления и температуры.

Основные технические характеристики микроволновой системы MARS 6 представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Технические характеристики микроволновой системы MARS 6 при использовании сосудов EasyPrep Plus

Наименование	Значение
Максимальная температура	310 °С
Максимальное контролируемое давление	103 бар
Объем стакана	100 см ³
Максимальная мощность	1800 Вт

Для микроволнового разложения проб с помощью системы MARS 6 использованы реакционные сосуды (автоклавы) EasyPrep Plus. Сосуды EasyPrep Plus предназначены для одновременного разложения до 12 проб с возможностью контроля температуры и давления в лабораторной микроволновой системе MARS 6.

Сосуды EasyPrep Plus включают в себя внутренний стакан, в который помещается проба и реагенты, крышку и защитный кожух, облегающего стакан

для придания ему прочности. Детали изготовлены из фторопласта ввиду их непосредственного контакта с реагентами. Объем реакционной камеры составляет 100 см³. Все конструкционные материалы прозрачны для микроволнового излучения, поэтому содержимое стакана поглощает максимальное количество микроволновой энергии. Максимально допустимая рабочая температура для сосудов EasyPrep Plus составляет 310 °С, а максимальное давление – 1500 psi (103 бар). Для предотвращения аварийного разрушения сосуда имеется клапан с предохранительной мембраной для сброса избыточного давления. Для контроля параметров процесса используется контрольный сосуд, конструкция которого предусматривает подсоединение датчиков температуры и давления. Температуру контролируют с помощью системы DuoTemp (Mars 6), включающей дистанционный ИК-датчик и зонд MTS-300 Plus. Избыточное давление в контрольном сосуде измеряют датчиком ESP-1500 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».

2.2 Реактивы и материалы

Для приготовления стандартных растворов использованы головные одноэлементные стандартные растворы производства фирмы High Purity Standards (США), содержащие 1 мг/мл и 10 мг/мл определяемых элементов. Растворы сравнения готовили последовательным разбавлением головных стандартных растворов.

При определении ТЭ использованы химические модификаторы производства фирмы High Purity Standards (США): 0,1 % Pd(NO₃)₂ и 5 % Mg(NO₃)₂ как по отдельности, так и в смеси в соотношении 100:1, а также 1 % NH₄H₂PO₄.

Для исследования влияний матричных компонентов на аналитические сигналы определяемых элементов методом ЭТААС-НИС готовили модельные растворы, содержащие 0,005 – 3,500 мкг/мл определяемых микрокомпонентов и различное количество (1,0 – 350,0 мкг/мл) матричных и сопутствующих элементов: Al, Fe, Mg, Ce, Ni, Zr, Ti, Mn, Si.

Для растворения проб использованы азотная кислота марки «о.с.ч.» по ГОСТ 11125-84, хлористоводородная кислота марки «о.с.ч.» по ГОСТ 14261-77, пероксид водорода по ГОСТ 10929-76, серная кислота марки «о.с.ч.» по ГОСТ 14262-78 а также смеси указанных кислот.

С целью отделения и концентрирования токсичных элементов использованы гранулированные полимерные гетероцепные S,N-содержащие сорбенты: ЭДК, МТХ, ЭДК-МТХ, синтезированные в ИАСЦ «Гиредмет» способом «змея в клетке» на ионообменнике «Tulsion A21S» с использованием в качестве исходных аминов этилендиамин и метиламин. Сорбенты представляют собой гранулированный порошок, нерастворимый в воде и разбавленных кислотах, но частично растворимый (распад функциональной группы) в присутствии окислителей (конц. HNO_3). Структуры функциональных групп сорбентов приведена в таблице 6.

Таблица 6 – Гранулированные S, N-содержащие сорбенты ЭДК, МТХ, ЭДК-МТХ

Название	Структура
ЭДК	
МТХ	
ЭДК-МТХ	

2.3 Объекты исследования

Объектом исследований являлись подготовленные для химического анализа пробы отработанных автомобильных катализаторов на керамической основе в виде порошка, полученные после измельчения и прокаливания. Дисперсность проб ОАК составляет не более 200 мкм. В данной работе процедуры отбора проб не рассматривались.

С целью предварительного определения общего химического состава анализируемого объекта был проведен анализ искровым масс-спектральным и рентгенофлуоресцентным методами анализа. Анализы проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Optim'X фирмы Thermo Techno (Швейцария) с использованием метода фундаментальных параметров и на искровом масс-спектрометре JMS-01BM-2 (JEOL, Япония). В таблице 7 приведены результаты определения компонентов в одной из проб отработанного автомобильного катализатора на керамической основе.

Таблица 7 – Результаты искрового масс-спектрального* и РФА** определения матричного состава проб отработанных автокатализаторов на керамической основе

Элемент	Содержание, массовая доля, %	Элемент	Содержание, массовая доля, %	Элемент	Содержание, массовая доля, %
Al**	45,1	Ti**	0,5	Zn*	0,05
Si**	31,4	Ca*,**	0,4	Cu*	0,01
Mg**	7,2	Mn**	0,2	Rh*	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Fe**	6,1	Nd**	0,2	Te*	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Ce**	5,0	Pd*,**	0,2	As*	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Ba*	0,9	Sr**	0,2	Bi*	$< 0,3 \cdot 10^{-4}$
La*	0,8	Pb*,**	0,15	Cd*	$< 0,1 \cdot 10^{-4}$
Zr*	0,8	Cr*,**	0,1	Sb*	$< 0,1 \cdot 10^{-4}$
Ni*,**	0,5	Pt*	0,1	Se*	$< 0,1 \cdot 10^{-4}$

Примечание. Относительная погрешность определения методом РФА составляет 7-10 %, методом искровой масс-спектрометрии 15-30 %.

Из представленной таблицы видно, что матричными и сопутствующими макрокомпонентами ОАК на керамической основе являются алюминий, кремний,

магний, железо, церий, цирконий. В составе также присутствуют титан, никель, марганец, свинец и другие. Иные сопутствующие элементы эпизодически присутствуют в ОАК в низких концентрациях. 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. Для их определения необходим метод анализа с высокой чувствительностью и точностью.

ГЛАВА 3. ОБЩИЙ МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МНОГОЭЛЕМЕНТНОМУ ЭТААС-НИС АНАЛИЗУ ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

3.1 Предварительное изучение объекта анализа и формулирование конкретной задачи

Отработанный автомобильный катализатор на керамической основе, состоящей из кордиерита $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с нанесенным на его поверхность каталитическим материалом – Pt или Pd и Rh, является одним из самых распространенных видов вторичного сырья платиновых металлов. Ввиду того, что в 1 кг автокатализатора содержится примерно 2 г платиноидов, требуется замкнутый цикл «производство-эксплуатация-утилизация-переработка». Однако в процессе эксплуатации автокатализатор постепенно разрушается от механических воздействий и загрязняется различными примесями (As, Cd, Cr, Ni, Pb, Sb и другие), содержащимися в бензине и продуктах его сгорания, масляных добавках.

Таким образом, с одной стороны, аналитический контроль ОАК необходим с целью извлечения ПМ и их последующего вторичного использования, с другой – для контроля содержаний ТЭ, поскольку основная часть ОАК отправляется на переработку за рубеж, и, чтобы осуществлять трансграничные перевозки ОАК, согласно [3,4], требуется предоставить информацию о содержании не только благородных, но и токсичных элементов в ОАК.

Как объект аналитического контроля отработанные автомобильные катализаторы являются сложной задачей, в связи с многокомпонентным и нестереотипным составом наряду с отсутствием адекватных стандартных образцов состава. Более того, широкий диапазон содержаний ПМ и ТЭ (от 10^{-6} до 10^{-1} массовых долей %) в ОАК требует применения высокочувствительных, селективных и высокоточных методов анализа как инструментальных, так и

дополненных предварительным химическим отделением и концентрированием аналитов.

Таковыми универсальными характеристиками обладают методы атомно-спектрального анализа.

3.2 Выбор метода анализа применительно к отработанным автокатализаторам

Основными инструментальными атомно-спектральными методами анализа ОАК являются атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, общим достоинством которых является возможность использования для построения градуировочных зависимостей растворов чистых элементов. Однако возможности обоих методов анализа (в их инструментальном варианте) ограничены влиянием матричных компонентов проб.

АЭС-ИСП – метод уже зарекомендовал свою эффективность для анализа ВМС, содержащего благородные металлы. Диапазон определяемых содержаний составляет 10^{-3} – 10 % масс. Но следует отметить, что несмотря на универсальность эталонирования, присущую данному методу, и контроля правильности на основе применения модельных контрольных смесей, этот метод требует комбинирования с другими аналитическими методами при работе с возвратным сырьем для обеспечения достоверности анализа. Причем АЭС-ИСП анализ сопровождается диссоциацией практически всех соединений и возбуждением атомов всех компонентов пробы из-за высокой температуры плазмы ~ 10000 К, что, с одной стороны, является достоинством метода, но, с другой стороны, влечет за собой регистрацию многолинейчатого спектра сложного состава. При содержаниях ПМ в пробах ОАК менее $n \cdot 10^{-3}$ % масс. необходимо в дополнение к атомно-спектральному методу анализа вводить предварительную стадию разделения и концентрирования аналитов.

Внедрение в практику аналитической химии нового прогрессивного атомно-абсорбционного метода с источником непрерывного спектра позволило усовершенствовать определение низких содержаний в различных объектах (техногенных отходах, минеральном сырье, химических реактивах, медико-биологических объектах). Отличительными особенностями современной модификации метода являются подходы к получению и обработке спектральной информации: вариативность и управляемость температурно-временной программы атомизации постадийно, набор длин волн для расширения динамического диапазона, выявление типа спектральной помехи и ее учет/устранение с использованием трехмерной регистрации сигнала и ряд других.

Метод ЭТААС-НИС анализа применяется в различных областях аналитического контроля [62, 86, 87, 90, 91, 99 – 149] и зарекомендовал себя как высокоточный и высокочувствительный метод анализа, имеющий уникальные возможности по определению низких содержаний, характеризующийся малыми требованиями к солевому составу и позволяющий определять широкий круг элементов.

Расширение возможностей ЭТААС-НИС метода анализа осуществляется путем комбинирования его инструментального и химико-спектрального (с химическим отделением и концентрированием искомым элементов) вариантов. Данное комбинирование позволяет охватить большой спектр задач и определять искомые элементы в широком диапазоне их содержаний от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-1}$ массовых долей %. И хотя публикации по определению ПМ и ТЭ в ОАК методом ЭТААС-НИС отсутствуют, его достоинства являются серьезными предпосылками для исследования и разработки новых методик анализа отработанных автомобильных катализаторов.

Для реализации возможностей ЭТААС-НИС применительно к анализу ОАК нами предложен ряд новых подходов – специальная пробоподготовка ОАК, гармонизированная с методом анализа; исследование и разработка инструментального варианта ЭТААС-НИС-ИН определения платиновых металлов и свинца с улучшенными метрологическими характеристиками;

исследование и разработка химико-спектрального метода ЭТААС-НИС-ХС для высокочувствительного определения токсичных примесей; разработка усовершенствованных методик анализа на основе предложенных подходов.

3.2.1 Пробоподготовка отработанных автокатализаторов

Метод ЭТААС-НИС анализа – один из тех методов, который эффективно гармонируется с различными способами пробоподготовки как в открытых, так и в закрытых системах. Обзор литературных и нормативных источников показал, что пробоподготовка отработанных автомобильных катализаторов, в основном, осуществляется двумя основными способами. Первым является сплавление анализируемой пробы с пиросульфатом калия, вторым – кислотное разложение проб в закрытых системах. Так, в работе [23] отмечено, что лучшие метрологические характеристики (относительное стандартное отклонение результатов анализа по разработанным методикам составляет 11 – 9 % при содержаниях Pt, Pd и Rh от 0,01 до 0,3 %) и меньшие матричные влияния при анализе однокомпонентных и двухкомпонентных отработанных автомобильных катализаторов методом АЭС-ИСП, содержащих Pt и (или) Pd, обеспечивает способ перевода определяемых металлов платиновой группы в раствор смесью кислот $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3:1$, а при анализе трехкомпонентных отработанных автомобильных катализаторов – смесью кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCl} : \text{HNO}_3 = 1 : 7,5 : 2,5$. Родий [23] в мелкодисперсном состоянии растворяется в кипящей концентрированной серной кислоте. Для количественного перевода металлического Rh в раствор надежным способом является также сплавление с пиросульфатами щелочных металлов, при котором Rh переходит в растворимый в воде сульфат [57].

С целью перевода всего комплекса определяемых элементов ОАК в раствор без потерь легколетучих токсичных элементов, в настоящей работе выбранным способом разложения проб ОАК являлось микроволновое кислотное разложение в закрытой системе. Для того, чтобы достигнуть этой цели были поставлены задачи

по выбору смеси реагентов для микроволнового вскрытия проб ОАК, изучению зависимости количественного перевода искомым элементов в раствор от температуры и времени пробоподготовки и, соответственно, установлению температурно-временного режима для микроволнового разложения проб ОАК. Результаты этих исследований представлены в Главе 4.

3.3 Методический подход к ЭТААС-НИС анализу отработанных автомобильных катализаторов

Общий методический подход к к многоэлементному ЭТААС-НИС анализу ОАК, проиллюстрированный в виде блок-схемы на рисунке 5, основывается на трех этапах.

3.3.1 Исследование аналитических возможностей инструментального ЭТААС-НИС (ЭТААС-НИС-ИН) метода определения ПМ и ТЭ в растворах проб отработанных автокатализаторов

Основными факторами, влияющими на получение точных результатов ЭТААС-НИС-ИН анализа являются:

- температурно-временные условия ЭТААС-НИС-ИН определения аналитов;
- применение модификаторов при ЭТААС-НИС-ИН определении аналитов;
- оценка пределов обнаружения и определения аналитов;
- изучение влияния матричных и сопутствующих компонентов на определение аналитов, установление способов учета и минимизации этих влияний.

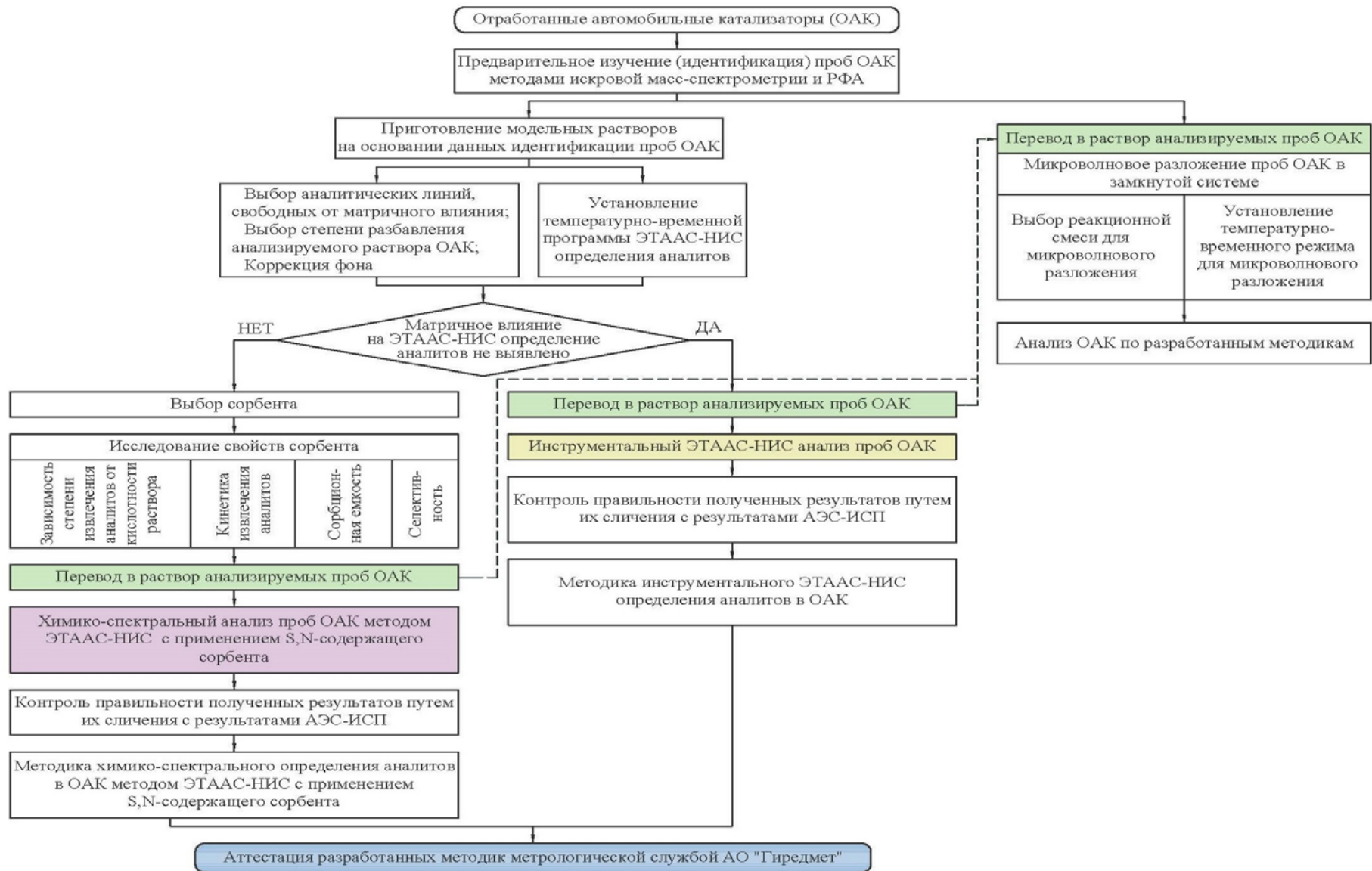


Рисунок 5 – Общий методический подход к многоэлементному ЭТААС-НИС анализу отработанных автокатализаторов

Выбор температурно-временных условий ЭТААС-НИС-ИН определения аналитов. Температурно-временная программа электротермического атомизатора состоит из нескольких последовательных стадий нагрева: высушивание, предварительная термическая обработка (пиролиз), атомизация и очистка (отжиг).

Стадия высушивания пробы предназначена для полного удаления растворителя за счет термических процессов испарения и кипения до наступления следующей стадии температурно-временной программы – стадии пиролиза [62]. Выбор температуры данной стадии должен исходить из отсутствия кипения растворителя, поскольку это приводит к разбрызгиванию и переносу части образца на различные участки печи, а также потери образца, что резко ухудшает повторяемость результатов определений. Поэтому необходимо выбирать температуру высушивания ниже температуры кипения растворителя (на 10 – 20 °С). Также важно учитывать, что графитовая печь с пиролитической платформой требует несколько более высокой температуры стадии высушивания (на 30 – 40°С), чем при дозировании образца на стенку печи, так как температура платформы всегда ниже, чем стенки печи [62].

Скорость продувки внутреннего объема печи защитным потоком газа на стадии высушивания должна быть максимальной для полного удаления остатков растворителя [62].

Встроенная камера в спектрометр *contrAA 600* позволяет проводить непосредственное наблюдение за поведением введенного образца на стадии высушивания пробы.

Стадия предварительной термической обработки (ПТО) – стадия пиролиза, отвечает за разложение (частичное или полное) солевых и органических составляющих матрицы пробы и максимально полное удаление этих компонентов из пространства печи с сохранением определяемого элемента внутри атомизатора в стабильной форме для того, чтобы атомизация протекала с минимальным мешающим влиянием основы [62].

Для установления температуры пиролиза необходимо действовать по следующему алгоритму. Задав длительность стадии, постоянную температуру

стадии атомизации, вводили в атомизатор пробу без или с модификатором и последовательно, с шагом 100 °С, измеряли аналитический сигнал и получали зависимость его от температуры стадии ПТО. До определенной температуры стадии пиролиза сигнал атомного поглощения элемента постоянен, затем происходит его снижение, обусловленное высокотемпературными потерями определяемого элемента. Температура, при которой начинает наблюдаться снижение аналитического сигнала (это соответствует обнаруживаемому уровню потерь аналита) или несколько меньшая температура (до 100 °С), принимается за необходимую температуру стадии пиролиза [62].

На стадии атомизации за счет высокотемпературного нагрева происходит перевод определяемого элемента в элементарной форме или в виде его соединения из конденсированного состояния остатка пробы (после стадии пиролиза) в газовую фазу (атомарный пар) и термическая или термохимическая атомизация элемента. Чувствительность анализа зависит от процессов, происходящих при атомизации. Отмечено, что наиболее быстрый подъем температуры может способствовать получению максимальной концентрации элемента в атомном паре [62].

Для установления температуры стадии атомизации элементов первоначально задавали установленные ранее температуру и длительность стадии пиролиза (таблица 10, подраздел 5.1). Затем вводили в атомизатор пробу без или с модификатором и последовательно, с шагом 100 °С, регистрировали пик атомного поглощения элемента и определяли зависимость аналитического сигнала от температуры стадии атомизации. Температуру, соответствующую установлению постоянного уровня аналитического сигнала, принимали за температуру стадии атомизации.

Применение модификаторов при ЭТААС-НИС-ИН определении аналитов. Применение химических модификаторов позволяет сохранить аналит до более высоких температур на стадии предварительной термической обработки, устранить нежелательные загрязнения или улучшить атомизацию различными путями:

- повысив температуру стадии пиролиза (понижить летучесть);
- обеспечив более полное термическое разложение матрицы;
- преобразовав мешающие матричные вещества в менее опасные соединения;
- увеличив летучесть мешающих сопутствующих компонентов и их удаление перед стадией атомизации;
- улучшив пределы обнаружения и точность анализа, обеспечивая появление одиночного пика атомизации;
- увеличив чувствительность определения (для некоторых элементов с низкой степенью атомизации, образующих труднодиссоциирующие соединения) [62].

Наиболее часто используемыми химическими модификаторами при определении токсикантов являются $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, их смесь, а также $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Аналитики отмечают высокую эффективность $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, преобразующего аналит в термически стабильные формы, что снижает его летучесть. Это позволяет, повысив температуру пиролиза аналита, удалить матричные компоненты пробы, не потеряв определяемого элемента. Смешанный модификатор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ также проявляет высокие показатели термической стабильности аналитов, связывая последних в индивидуальные соединения оксидного и интерметаллического типа, а также в конденсированные растворы оксидного и металлического типа [62].

В данной работе для определения Pb химический модификатор применен в соответствии с рекомендациями фирмы-производителя атомно-абсорбционного спектрометра contrAA 600 – Analytik Jena. Для определения Pd, Pt и Rh химические модификаторы не использовались. Модификатор и пробу вводили одновременно в соотношении 1 : 4, отбирая одну за другой аликвоту модификатора и анализируемого раствора пробы носиком автодозатора. Соответствие применяемого химического модификатора к определяемому элементу показано в таблице 10 подраздела 5.1.

Установление пределов обнаружения и определения аналитов методом ЭТААС-НИС-ИН. Для оценки пределов обнаружения и определения аналитов в графитовую кювету вносили соответствующий раствор. По рекомендации Международного союза прикладной химии ИЮПАК [150-152] пределы обнаружения искомых элементов рассчитывали по 3S-критерию (10S-критерию для оценки пределов определения) для 10 параллельных определений в растворе. Установление пределов обнаружения и определения аналитов позволило оценить возможности ЭТААС-НИС метода и проводить разбавление анализируемых проб с учетом нахождения искомой концентрации аналита не ниже пределов. Результаты представлены в Главе 5.

Изучение влияния матричных и сопутствующих компонентов на ЭТААС-НИС-ИН определение аналитов, определение способов учета и минимизации этих влияний. Классическими способами уменьшения влияний со стороны матрицы и сопутствующих элементов на определение аналитов являются:

- переход на линии, свободные от наложений;
- разбавление анализируемого раствора с целью уменьшения фона и общей высокой концентрации солей матричных элементов, при этом содержание аналитов должны оставаться в области линейности градуировочного графика;
- применение химических модификаторов.

Аппаратурное оснащение и программное обеспечение изучаемого метода анализа позволяет устранить матричное влияние, прибегая к процедуре корректировки фона. Заключается она в следующем. Три пикселя сборки CCD регистрируют сигнал аналитической линии, в то время как все остальные (более 200) используются для проведения процедуры коррекции фона. Чтобы применить корректировку фона, необходимо записать сигнал аналита в «пустой» матрице, то есть записать корректирующий спектр. Затем в программе прибора корректирующий спектр накладывается на спектр аналита в анализируемой пробе, и программное обеспечение пересчитывает сигнал, выдает новое значение содержания с учетом корректировки фона.

В случаях, когда перечисленные методы не позволяют достичь поставленной цели по чувствительности, селективности и номенклатуре определяемых элементов, применяются химические способы устранения матричного влияния на определение аналитов.

3.3.2 Исследование аналитических возможностей химико-спектрального подхода к определению аналитов с помощью их предварительного сорбционного концентрирования (ЭТААС-НИС-ХС)

Применение сорбционного концентрирования позволяет разработать химико-спектральный вариант ЭТААС-НИС, который дает возможность снизить пределы определения токсичных элементов в ОАК и создать на этой основе новую высокочувствительную методику анализа.

Подход заключается в:

- выборе температурно-временных условий ЭТААС-НИС-ХС определения аналитов;
- применении модификаторов при ЭТААС-НИС-ХС определении аналитов;
- оценке пределов ЭТААС-НИС-ХС определения аналитов;
- исследовании свойств сорбентов (зависимость степени извлечения аналитов от кислотности раствора, кинетика извлечения аналитов) и последующем выборе сорбента, отвечающего поставленным задачам работы;
- изучении сорбционной емкости и селективности выбранного сорбента;
- изучении матричного влияния выбранного сорбента на определение аналитов.

Выбор температурно-временных условий ЭТААС-НИС-ХС определения аналитов. Температурно-временная программа ЭТААС-НИС-ХС определения аналитов проводилась по той же схеме, что и для ЭТААС-НИС-ИН определения.

Применение модификаторов при ЭТААС-НИС-ХС определении аналитов. В данной работе для определения ТЭ химический модификатор применен в соответствии с рекомендациями фирмы-производителя атомно-абсорбционного спектрометра contrAA 600 – Analytik Jena. Модификатор и пробу вводили одновременно в соотношении 1 : 4, отбирая одну за другой аликвоту модификатора и анализируемого раствора пробы носиком автодозатора. Соответствие применяемого химического модификатора определяемому элементу показано в таблице 20 подраздела 6.1.

Установление пределов определения аналитов методом ЭТААС-НИС-ХС. Для оценки пределов определения аналитов в графитовую кювету вносили соответствующий раствор. По рекомендации Международного союза прикладной химии ИЮПАК [150-152] пределы искомых элементов рассчитывали по 10S-критерию для 10 параллельных определений в растворе. Результаты представлены в Главе 6.

В практике аналитического контроля ВМС существует *подход по сорбционному концентрированию* токсичных элементов с помощью гетероцепных S, N-содержащих сорбентов [153, 154], отличающиеся высокими показателями емкости, скорости сорбции, селективности извлечения аналитов. Недостатком аминотиоэфирных сорбентов, используемых в [153, 154], является их мелкодисперсное порошковое состояние. Данный недостаток усложняет процесс отделения сорбента-концентрата, находящегося в твердой фазе, от исследуемого раствора следующим образом. Полнота осаждения сорбента-концентрата сопровождается длительным отстаиванием и последующим фильтрованием. Отфильтрованный осадок сорбента-концентрата, находящийся в мелкодисперсном порошковом состоянии, практически невозможно отделить полностью от фильтра, что ведет к процедуре полного разложения фильтра вместе с осадком сорбента-концентрата. Все перечисленные стадии увеличивают суммарное время анализа и создают опасность увеличения потерь аналитов.

Ввиду высокой емкости этих сорбентов (более 1 г элемента на 1 г сорбента) происходит значительное увеличение молекул сорбента и как следствие разрыв

межмолекулярных связей, что приводит рассыпанию гранул в мелкий порошок и к невозможности применения этих сорбентов в динамике. Можно сказать, что достоинство аминотиоэфирных сорбентов является их же ограничением в применении.

Высокая емкость аминотиоэфирных сорбентов достигается за счет того, что их молекулы насыщены активными комплексообразующими центрами – атомами серы и азота, которые разделены одной метиленовой группой. Такая структура молекул аминотиоэфиров соответствует удельному весу активной функциональной группы 50-60 %.

В данной работе выбраны гранулированные аминотиоэфирные сорбенты ЭДК, МТХ и гибридный сорбент ЭДК-МТХ, синтезированные способом «змея в клетке» на ионообменнике «Tulsion A21S», что позволило уменьшить удельный вес функциональной группы за счет большего радикала при аминогруппе ионообменника и избежать разрушения сорбента. Ранее при синтезе порошковых аминотиоэфирных сорбентов уже использовался этилендиамин, и синтезированный сорбент показывал селективное извлечение токсикантов [153, 154], метиламин применялся для синтеза порошковых аминотиоэфирных сорбентов, извлекающих ПМ [79, 80], но до настоящего времени не исследовался на предмет извлечения токсичных элементов.

Как *зависимость степени извлечения аналитов от кислотности раствора*, так и *кинетика извлечения*, то есть зависимость степени извлечения аналитов от времени, характеризуют возможности сорбента. Их исследования позволяют установить необходимые параметры концентрирования аналитов.

Изучение селективности сорбента позволяет оценить степень устранения матричного влияния на определение аналитов.

3.3.3 Разработка методик ЭТААС-НИС определения ПМ и ТЭ в отработанных автокатализаторах

Третий этап общего методического подхода заключается в разработке следующих методик:

- методика инструментального ЭТААС-НИС-ИН анализа отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе;
- методика химико-спектрального ЭТААС-НИС-ХС анализа отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе с применением амиотиоэфирного сорбента;
- оценка метрологических характеристик в соответствии с требованиями ГОСТ Р 5725-2002, РМГ 61-2010.

Таким образом, для аналитического контроля ОАК с целью определения ПМ и ТЭ разработан общий методический подход к ЭТААС-НИС анализу ОАК, включающий предварительную идентификацию пробы, разработку способа пробоподготовки, создание двух новых взаимодополняющих подходов – ЭТААС-НИС-ИН и ЭТААС-НИС-ХС, комбинирование которых позволяет достичь поставленной цели работы, разработав высокоточные и высокочувствительные методики анализа.

ГЛАВА 4. МИКРОВОЛНОВАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ ОТРАБОТАННЫХ АВТОКАТАЛИЗАТОРОВ К АНАЛИЗУ

Для определения ПМ в пробах ОАК может быть использовано кислотное разложение как в открытых, так и замкнутых системах. Для решения задач данной работы и перевода в раствор всего комплекса определяемых элементов без потерь легколетучих токсичных элементов выбрано кислотное разложение в замкнутой системе, а именно микроволновое разложение в закрытой системе.

Разработка способа микроволновой подготовки ОАК включает следующие этапы:

- выбор реакционной смеси для микроволнового разложения проб отработанных автокатализаторов;
- установление температурно-временного режима для микроволнового разложения проб отработанных автокатализаторов.

4.1 Выбор реакционной смеси для микроволнового разложения проб отработанных автокатализаторов

Известно, что для полного перевода ПМ в раствор из проб ОАК ранее применялись смеси таких минеральных кислот, как H_2SO_4 , $\text{HCl} - \text{HNO}_3$; HF , H_2SO_4 , $\text{HCl} - \text{HNO}_3$; H_2SO_4 , $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{HCl} - \text{HNO}_3$; $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$; сплавление с пиросульфатом калия с последующим растворением полученного плава в смеси кислот $\text{HCl} - \text{HNO}_3$; растворение проб ОАК в HF , H_2SO_4 с последующим сплавлением с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и растворением полученного плава в смеси кислот $\text{HCl} - \text{HNO}_3$ [22-24, 34].

Исследование влияния кислотных смесей на полное переведение аналитов в раствор из проб ОАК осуществляли с применением образцов проб ОАК с известным содержанием ПМ и ТЭ. Используемые в работе навески проб варьировали от 0,1 до 0,4 г. Применение навесок с большей массой может привести к превышению допустимого давления в сосудах с последующим его

сбросом через предохранительный клапан и, соответственно, прерыванием процесса.

Выбор изучаемых кислот исходил из имеющегося опыта [22-24, 34], и выбранными смесями для исследований микроволнового разложения проб ОАК являлись – $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ (3:1) («царская водка»), $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) и $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCl} : \text{HNO}_3 = 1 : 7,5 : 2,5$. Перечисленные кислоты были выбраны с целью использования наиболее простого состава реакционной смеси.

Разложение проб ОАК в смеси минеральных кислот – $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) является альтернативным способом с разложением проб в $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ (3:1) [15].

Ранее было установлено [23], что применение «царской водки» в открытых и замкнутых системах (автоклавное разложение резистивного нагрева) позволяет переводить в раствор только Pd и Pt, для количественного перевода в раствор Rh в открытых и замкнутых (автоклавное разложение резистивного нагрева) системах используют смесь кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCl} : \text{HNO}_3$ или сплавление с пиросульфатами щелочных металлов. Также известен способ количественного перевода ПМ в раствор при микроволновом разложении в закрытых системах с использованием «царской водки» и $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) (температура нагрева = 200 °С, время выдерживания – 30 минут) [15]. Несмотря на достижение желаемого результата, в работе [15] данный способ химической пробоподготовки нами не был принят как основной, так как выбранные условия микроволнового разложения проб являлись пограничными с максимально допустимыми значениями времени и температуры разложения (особенности используемых в работе [15] сосудов HP-500 для микроволнового разложения, накладывающих ограничения по их применению, – максимальная температура разложения – 210 °С, максимально рекомендованное время выдерживания 30 минут).

Микроволновое излучение в автоклавах обеспечивает нагрев пробы «изнутри» по всему объему, и разложение проб происходит при повышенном давлении и может быть проведено при более высоких температурах, чем при автоклавном разложении резистивного нагрева. Используемая в данной работе микроволновая система MARS 6 совместно с сосудами EasyPrep Plus позволяют

установить максимальную температуру микроволнового разложения 310 °С, что должно способствовать сокращению времени разложения проб наряду с количественным переводом аналитов в раствор.

Таким образом, были выбраны реакционные смеси (на основе минеральных кислот) для микроволнового разложения проб ОАК на керамической основе: $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ (3:1); $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) и H_2SO_4 , $\text{HCl} - \text{HNO}_3$ (1 : 7,5 : 2,5). Полученные растворы ОАК после микроволнового разложения в перечисленных смесях минеральных кислот были проанализированы методом АЭС-ИСП с целью определения ПМ. Найденные содержания ПМ в растворах ОАК после микроволнового разложения в выбранных реакционных смесях сопоставимы.

Также с целью контроля правильности полученных результатов анализа было проведено разложение ОАК проб традиционным способом – сплавлением с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в открытой системе [22, 23, 34]. Сопоставление полученных результатов определения ПМ в растворах ОАК методом АЭС-ИСП после микроволнового разложения в царской водке и после сплавления с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ представлены в таблице 8.

Выбранные реакционные смеси были также изучены на предмет перевода токсичных элементов в раствор из проб ОАК. Все определяемые токсичные элементы являются легколетучими, тем не менее, разложение проб в замкнутых, герметичных системах исключает потери летучих веществ. Результаты МС-ИСП определения токсичных элементов в растворах ОАК, полученных после микроволнового разложения в $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ (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), согласуются с аттестованными значениями анализируемых проб ОАК (таблица 9).

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.

Однако, принимая во внимание, 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, эта смесь выбрана для разложения проб ОАК в микроволновой системе [15].

Микроволновое излучение ввиду своих свойств допускает уменьшить объёмы реакционных смесей, используемых для разложения проб, вплоть до стехиометрического соотношения. В связи с этим, проведенная 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 переведения аналитов в раствор.

4.2 Установление температурно-временного режима для микроволнового разложения проб отработанных автокатализаторов

Выбор температурно-временных условий микроволнового разложения методически важен, так как неверно заданные условия могут привести разгерметизации автоклава, например, при резком повышении температуры, сопровождающегося чрезмерным повышением давления.

В данной работе для изучения влияния температуры на количественный перевод аналитов проб ОАК в раствор варьировались следующие температуры: 190, 200, 210, 220, 230 °С.

Как было сказано ранее, высокая скорость повышения температуры и, соответственно, резкое увеличение внутреннего давления могут впоследствии привести к разгерметизации автоклава и, следовательно, к потере летучих элементов. В связи с этим, установление необходимой температуры разложения осуществляли постепенно в течение 25 минут.

Наряду с подбором температуры микроволнового разложения поставлен ряд экспериментов по подбору времени выдерживания проб ОАК в закрытых сосудах. Результаты экспериментов графически представлены на рисунках 6 – 9.

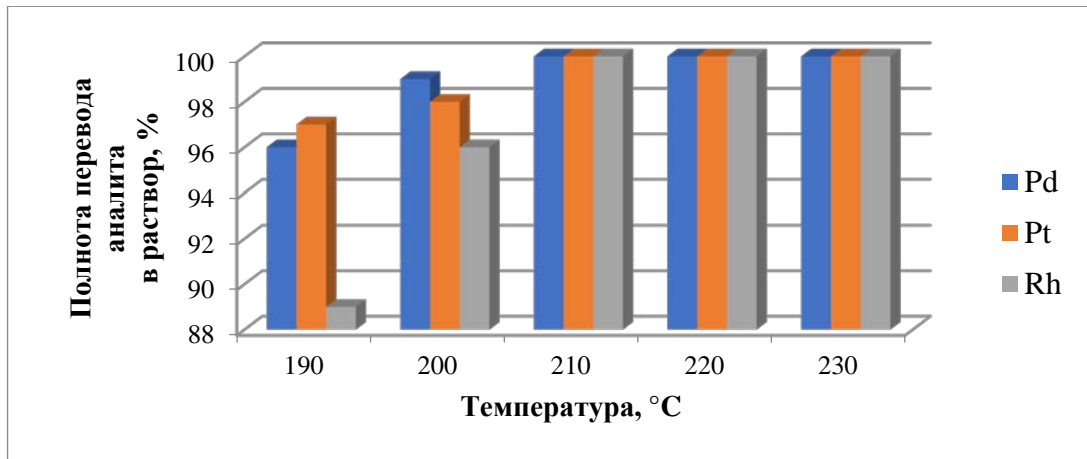


Рисунок 6 – Установление температуры разложения проб ОАК для количественного перевода ПМ в раствор

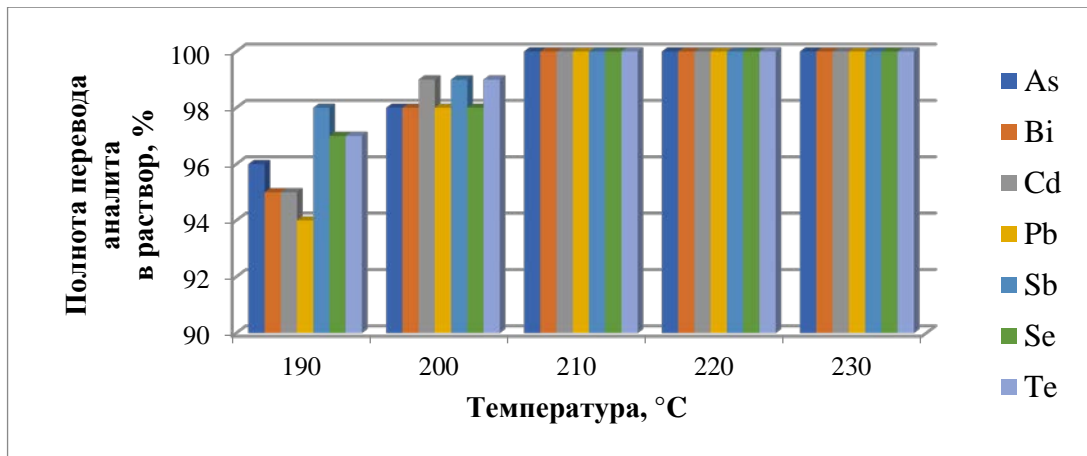


Рисунок 7 – Установление температуры разложения проб ОАК для количественного перевода ТЭ в раствор

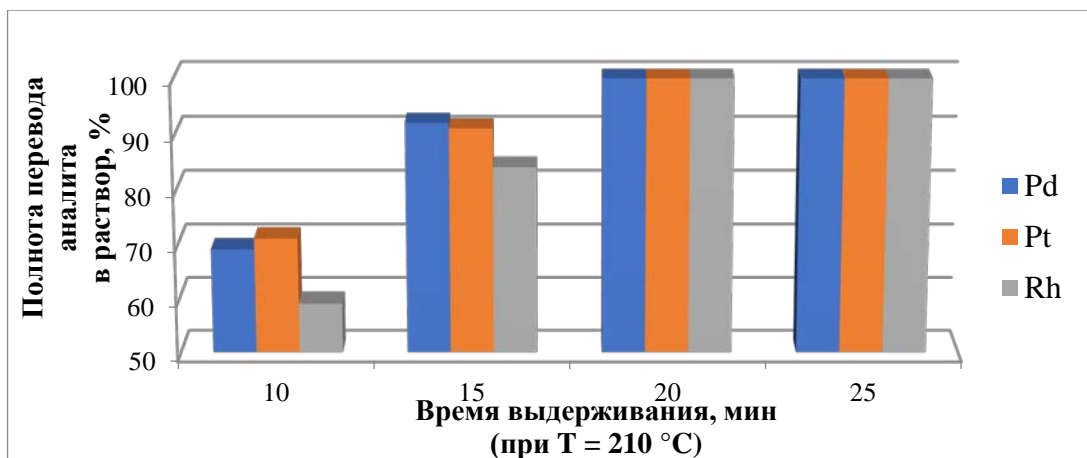


Рисунок 8 – Установление времени выдерживания проб ОАК для количественного перевода ПМ в раствор

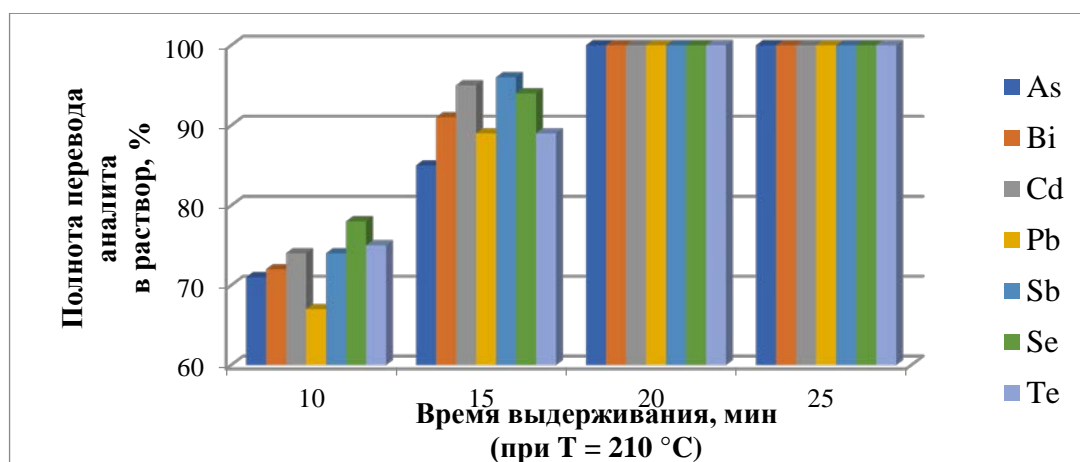


Рисунок 9 – Установление времени выдерживания проб ОАК для количественного перевода ТЭ в раствор

С учетом результатов проведенных исследований по выбору условий микроволнового разложения проб отработанных автокатализаторов на керамической основе, способ микроволнового количественного перевода всех аналитов в раствор выглядит следующим образом.

Навеску пробы массой 0,3 г помещают в тefлоновый сосуд вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл свежеприготовленной смеси хлористоводородной кислоты и перекиси водорода (4:1). Реакционный сосуд закрывают крышкой, герметизируют, после чего помещают в систему микроволнового разложения и нагревают до 210 °С в течение 25 мин и выдерживают в течение 20 мин при данной температуре. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

Результаты определения ПМ и ТЭ в пробах ОАК, переведенных в раствор с использованием разработанного способа микроволнового разложения, представлены в таблицах 8 – 9.

Таблица 8 – Результаты АЭС-ИСП определения Pd, Pt, Rh в отработанных автокатализаторах

Определяемый элемент	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 ₂ O ₂ (4:1)	После сплавления с K ₂ S ₂ O ₇
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_r – стандартное отклонение повторяемости.

Таблица 9 – Результаты МС-ИСП определения токсикантов в отработанных автокатализаторах

Определяемый элемент	Содержание элементов, массовая доля, % $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r, (n=4, P=0,95)$			
	МС-ИСП			Аттестованные значения
	HCl : HNO ₃ (3:1)	HCl – H ₂ O ₂ (4:1)	H ₂ SO ₄ : HCl : HNO ₃ (1 : 7,5 : 2,5)	
As	1,3 · 10 ⁻³ ± 4,0 · 10 ⁻⁵	1,4 · 10 ⁻³ ± 4,0 · 10 ⁻⁵	1,3 · 10 ⁻³ ± 4,0 · 10 ⁻⁵	1,35 · 10 ⁻³ ± 3,0 · 10 ⁻⁵
Bi	3,9 · 10 ⁻⁴ ± 1,0 · 10 ⁻⁵	4,0 · 10 ⁻⁴ ± 1,0 · 10 ⁻⁵	3,9 · 10 ⁻⁴ ± 1,0 · 10 ⁻⁵	4,1 · 10 ⁻⁴ ± 1,0 · 10 ⁻⁵
Cd	2,0 · 10 ⁻⁵ ± 1,0 · 10 ⁻⁶	2,0 · 10 ⁻⁵ ± 1,0 · 10 ⁻⁶	2,1 · 10 ⁻⁵ ± 1,0 · 10 ⁻⁶	2,0 · 10 ⁻⁵ ± 1,0 · 10 ⁻⁶
Pb	8,8 · 10 ⁻² ± 2,0 · 10 ⁻³	8,7 · 10 ⁻² ± 2,0 · 10 ⁻³	8,9 · 10 ⁻² ± 2,0 · 10 ⁻³	8,6 · 10 ⁻² ± 3,0 · 10 ⁻³
Sb	5,8 · 10 ⁻⁴ ± 3,0 · 10 ⁻⁵	5,8 · 10 ⁻⁴ ± 2,0 · 10 ⁻⁵	6,0 · 10 ⁻⁴ ± 2,0 · 10 ⁻⁵	5,9 · 10 ⁻⁴ ± 2,0 · 10 ⁻⁵
Se	4,0 · 10 ⁻⁴ ± 2,0 · 10 ⁻⁵	4,0 · 10 ⁻⁴ ± 2,0 · 10 ⁻⁵	3,9 · 10 ⁻⁴ ± 2,0 · 10 ⁻⁵	4,1 · 10 ⁻⁴ ± 2,0 · 10 ⁻⁵
Te	6,6 · 10 ⁻⁴ ± 3,0 · 10 ⁻⁵	6,5 · 10 ⁻⁴ ± 3,0 · 10 ⁻⁵	6,5 · 10 ⁻⁴ ± 3,0 · 10 ⁻⁵	6,4 · 10 ⁻⁴ ± 2,0 · 10 ⁻⁵

Примечание – S_r – стандартное отклонение повторяемости.

Результаты анализа (табл. 8 и 9) подтверждают возможность одновременного количественного перевода в раствор ПМ и ТЭ с использованием выбранных условий микроволнового разложения проб ОАК и наглядно демонстрируют возможность применения современного способа микроволновой подготовки проб отработанных автокатализаторов на керамической основе для повышения эффективности и экспрессности анализа.

По сравнению с существующими способами пробоподготовки отработанных автомобильных катализаторов [15, 22-24, 34] разработанный способ пробоподготовки ОАК позволяет при меньшей температуре разложения 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 метод характеризуется высокой производительностью (время пробоподготовки сокращено в 2 раза) и малой трудоемкостью наряду с минимальным количеством реактивов.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ЭТААС-НИС МЕТОДА АНАЛИЗА ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Анализ отработанных автомобильных катализаторов представляет собой многоэтапную, сложную аналитическую задачу. Поэтому исследование аналитических возможностей и ограничений инструментального ЭТААС-НИС анализа является важным методическим этапом, включающим:

- выбор условий эксперимента – аппаратных режимов для определения искомых элементов (аналитов);
- оценку потенциальных метрологических характеристик и ограничений метода;
- изучение влияния матричных и сопутствующих элементов на результаты определения аналитов инструментальным методом (ЭТААС-НИС-ИН) и способов устранения этих влияний.

5.1 Выбор аппаратных режимов для определения аналитов

Температурно-временные условия анализа – это важный фактор, влияющий на метрологические характеристики ЭТААС-НИС метода. Правильно разработанная температурно-временная программа позволяет до стадии атомизации частично или полностью устранить матричные влияния при полном сохранении аналита и определить низкие содержания элементов-примесей в сложных матрицах.

Температурно-временная программа электротермической атомизации состоит из нескольких последовательных стадий нагрева: высушивание, предварительная термическая обработка (пиролиз), атомизация и очистка (отжиг).

Для выбора аппаратных режимов в инструментальном варианте использован модельный раствор, содержащий матричные элементы (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) и аналиты (3,5 мкг/мл Pd, 2,5 мкг/мл Pt, 2 мкг/мл Pb и 0,5 мкг/мл Rh), разбавленный в 50 раз.

Состав модельного раствора по определяемым элементам обусловлен областью применения инструментальной ЭТААС-НИС методики, о чем подробная информация приведена далее (раздел 5.4).

Высушивание пробы производится по стандартной программе спектрометра (contrAA 600), что обеспечивает полное высушивание аликвоты без кипения и получение результатов измерения с высокими показателями повторяемости.

Полученные экспериментальные данные по установлению температур пиролиза аналитов представлены на рисунке 10.

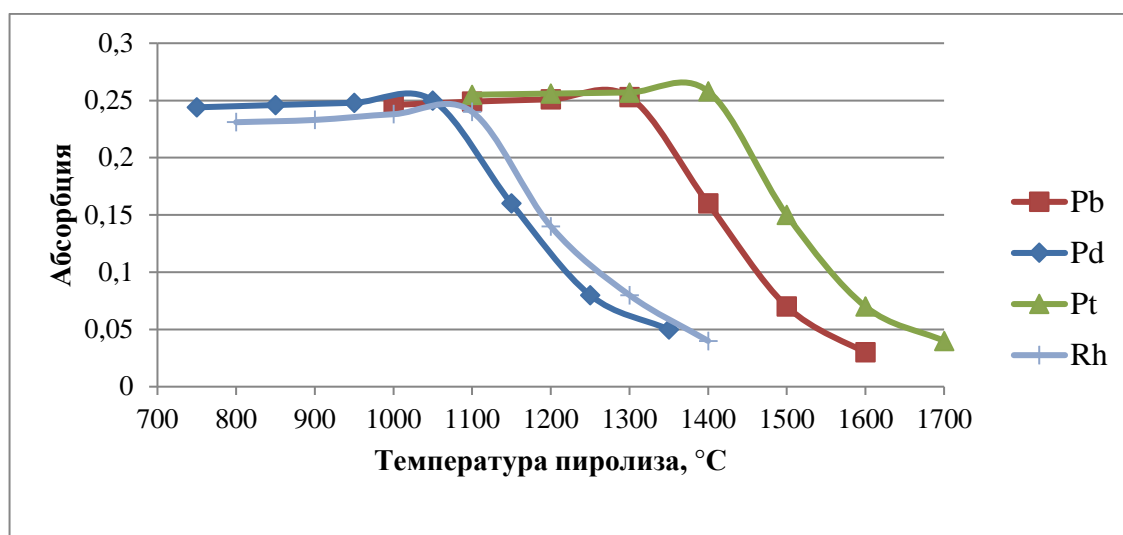


Рисунок 10 – ЭТААС-НИС-ИН зависимость абсорбции определяемых элементов от температуры пиролиза

Из данных рис. 10 видно, что наиболее подходящими температурами стадии пиролиза для инструментального определения Pd, Pt и Rh являются 1050, 1400 и 1100 °C, соответственно. Наиболее подходящими температурой стадии ПТО для инструментального определения Pb является 1300 °C.

Полученные экспериментальные данные по установлению температур атомизации аналитов представлены на рисунке 11.

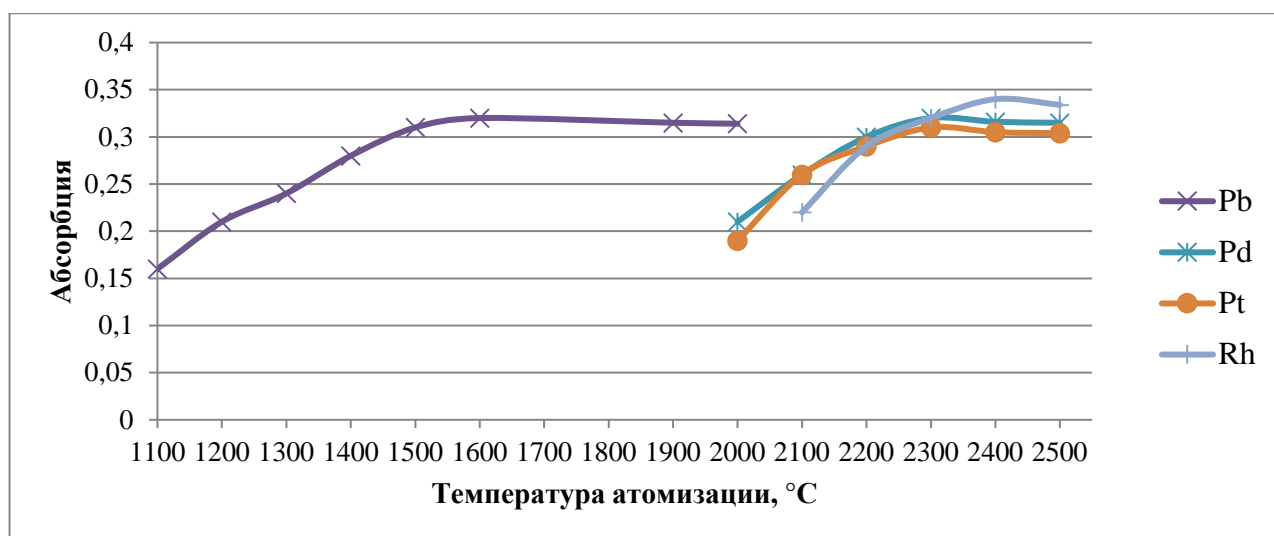


Рисунок 11 – ЭТААС-НИС-ИН зависимость абсорбции определяемых элементов от температуры атомизации

Из рис. 11 видно, что наиболее подходящими температурами стадии атомизации для инструментального определения Pd, Pt и Rh являются 2300, 2300 и 2400 °C, соответственно. Наиболее подходящей температурой стадии атомизации для инструментального определения Pb является 1600 °C.

Обобщенные результаты экспериментально установленных условий определения элементов методом ЭТААС-НИС-ИН представлены в таблице 10.

Таблица 10 – 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 ₄ H ₂ PO ₄	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						

5.2 Оценка пределов обнаружения аналитов

Для оценки пределов обнаружения аналитов использован раствор, применяемый при проведении холостого опыта (2 %-ный раствор HCl). По рекомендации Международного союза прикладной химии ИЮПАК [150-152] пределы обнаружения искомых элементов рассчитывали по $3S$ -критерию для 10 параллельных измерений поправки холостого опыта. Оцененные значения пределов обнаружения определяемых элементов методом ЭТААС-НИС-ИН, а также пределы обнаружения, оцененные методами ЭТААС и АЭС-ИСП приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Пределы обнаружения искомых элементов

Аналит	Предел обнаружения, мкг/мл		
	ЭТААС-НИС-ИН	ЭТААС [154]	АЭС-ИСП [153]
Pb	0,0004	-	0,01
Pd	0,0008	0,005	0,02
Pt	0,0009	0,01	0,01
Rh	0,0004	0,005	0,005

Из таблицы 11 видно, что пределы обнаружения искомых элементов в ЭТААС-НИС-ИН анализе значительно ниже традиционного ЭТААС метода, что в основном связано с модернизированными аппаратными и программными возможностями.

5.3 Оценка пределов определения и верхних границ определяемых содержаний аналитов

Вследствие гетерогенного состава проб отработанных автокатализаторов пределы определения различных элементов могут значительно варьироваться от пробы к пробе.

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. Модельный раствор вносили в электротермический атомизатор и измеряли сигнал абсорбции определяемых элементов. Сигнал абсорбции, полученный от данного фонового раствора (холостого опыта), использован при расчете пределов определения аналитов.

В таблице 12 приведены пределы определения, рассчитанные по 10S-критерию для 10 параллельных измерений сигнала фона от приготовленного модельного раствора.

Таблица 12 – Пределы ЭТААС-НИС-ИН определения аналитов

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм	Предел определения, мкг/мл
Pb	217,0	0,0008
Pd	244,791	0,001
Pt	265,945	0,002
Rh	343,489	0,0005

Стоит отметить, что полученные пределы определения платиновых металлов (Pd, Pt, Rh) методом ЭТААС-НИС-ИН на 1,5 – 2 порядка ниже, чем пределы определения ПМ в разработанных ЭТААС [155] и АЭС-ИСП [15] методиках анализа ОАК.

При построении градуировочных зависимостей искомых элементов установлены и верхние границы ЭТААС-НИС-ИН определения аналитов: 0,1 мкг/мл Pb, 0,1 мкг/мл Pd, 0,8 мкг/мл Pt, 0,1 мкг/мл Rh, которые лимитируются возможностями детектирующей системы и ходом градуировочных графиков.

5.4 Влияние матричных и сопутствующих элементов на определение аналитов методом ЭТААС-НИС-ИН

Высокое разрешение спектрометра с непрерывным источником спектра, обладающий в сотни раз большим разрешением, чем традиционные атомно-

абсорбционные спектрометры с селективными источниками света, позволяет снизить уровень спектральных помех. Линейная сборка пикселей CCD способствует одновременному детектированию аналитической линии и спектрального диапазона около 1 нм вокруг нее с высоким разрешением. Три пикселя сборки CCD регистрируют сигнал аналитической линии, в то время как все остальные (более 200) используются для проведения процедуры коррекции фона [62].

Несмотря на высокое разрешение и иные возможности ЭТААС-НИС спектрометра, определение аналитов на низком уровне содержаний на фоне высоких концентраций матричных элементов требует исследование влияния матричных компонентов на аналитический сигнал определяемых элементов, поскольку спектры сопутствующих элементов, присутствующих в растворах проб ОАК, могут как перекрывать аналитические линии определяемых элементов, так и изменять величину фона, на котором необходимо выделить и зарегистрировать аналитический сигнал.

С целью изучения и оценки влияния макрокомпонентов (Al, Mg, Fe, Ce, 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).

5.4.1 Влияние матричных и сопутствующих элементов на определение платиновых металлов методом ЭТААС-НИС-ИН

Ранее было показано [34], что при определении ПМ в пробах ОАК методом ЭТААС (источник излучения – лампа полого катода) абсорбция ПМ увеличивается в присутствии Ce, Zr, Mg и уменьшается в присутствии Ti и Si.

Для исследования влияний макрокомпонентов ОАК на определение ПМ методом ЭТААС-НИС готовили модельный раствор, содержащий 0,5 – 3,5 мкг/мл ПМ и разные количества (до 350 мг/мл) сопутствующих элементов: Al, Si, Fe, Mg,

Ce, Ni, Zr, Ti, Mn – на фоне разбавленного раствора смеси HCl и H₂O₂, идентичный составу анализируемых проб при растворении объектов анализа в смеси минеральных кислот (таблица 13). Поскольку содержание большинства элементов в пробах ОАК высокое (более 0,1 мкг/мл) для инструментального ЭТААС-НИС анализа необходимо разбавление пробы в 10, 25 и 50 раз 2 %-ной HCl. В связи с этим, приготовленный модельный раствор для изучения матричного влияния на ПМ был разбавлен в 10, 25 и 50 раз (модельный раствор № 1, модельный раствор № 2 и модельный раствор № 3, соответственно), что попутно позволило изучить влияние разбавления на матричные интерференции.

Таблица 13 – Содержание ПМ, матричных и сопутствующих макрокомпонентов в модельных растворах

Модельный раствор	Концентрация, мкг/мл											
	Al	Fe	Mg	Ce	Ni	Zr	Ti	Mn	Si	<i>Pd</i>	<i>Pt</i>	<i>Rh</i>
№1*	35	9	7,0	4	1	0,5	0,5	0,2	0,1	0,35	0,25	0,05
№2**	14	3,6	2,8	1,6	0,4	0,2	0,2	0,08	0,04	0,14	0,1	0,02
№3***	7	1,8	1,4	0,8	0,2	0,1	0,1	0,04	0,02	0,07	0,05	0,01

Примечания.
 *Состав модельного раствора №1 соответствует идентичному составу разбавленной анализируемой пробы ОАК в 10 раз.
 **Состав модельного раствора №2 соответствует идентичному составу разбавленной анализируемой пробы ОАК в 25 раз.
 ***Состав модельного раствора №3 соответствует идентичному составу разбавленной анализируемой пробы ОАК в 50 раз.

Для того, чтобы оценить матричное влияние на определение ПМ, были 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. Результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты оценки влияния матрицы ОАК при определении ПМ методом ЭТААС-НИС-ИН ($\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$, (n=4, P=0,95))

Аналит, аналитическая линия, нм	Концентрация аналитов (мкг/мл) <i>Pd 0,35; Pt 0,25; Rh 0,05</i>		Концентрация аналитов (мкг/мл) <i>Pd 0,14; Pt 0,10; Rh 0,02</i>		Концентрация аналитов (мкг/мл) <i>Pd 0,07; Pt 0,05; Rh 0,01</i>	
	Концентрация мкг/мл		Концентрация мкг/мл		Концентрация мкг/мл	
	Стандартный раствор	Модельный раствор №1	Стандартный раствор	Модельный раствор №2	Стандартный раствор	Модельный раствор №3
Pd 244,791	Не определяли*	Не определяли*	Не определяли*	Не определяли*	0,070 ± 0,003	0,070 ± 0,003
Pd 247,641	Не определяли*	Не определяли*	Не определяли*	Не определяли*	0,070 ± 0,003	0,069 ± 0,003
Pd 340,458	Не определяли*	Не определяли*	Не определяли*	Не определяли*	0,069 ± 0,003	0,068 ± 0,003
Pt 265,945	0,25 ± 0,01	0,170 ± 0,007	0,100 ± 0,004	0,090 ± 0,004	0,049 ± 0,002	0,050 ± 0,002
Pt 306,471	0,26 ± 0,01	0,180 ± 0,007	0,110 ± 0,004	0,100 ± 0,004	0,050 ± 0,002	0,048 ± 0,002
Pt 270,24	0,25 ± 0,01	0,190 ± 0,007	0,100 ± 0,004	0,100 ± 0,004	0,050 ± 0,002	0,049 ± 0,002
Rh 343,489	0,054 ± 0,002	0,052 ± 0,002	0,021 ± 0,001	0,021 ± 0,001	0,010 ± 0,0005	0,0100 ± 0,0005
Rh 369,236	0,048 ± 0,002	0,047 ± 0,002	0,020 ± 0,001	0,019 ± 0,001	0,0100 ± 0,0004	0,0090 ± 0,0004
Rh 339,682	0,047 ± 0,002	0,047 ± 0,002	0,019 ± 0,001	0,019 ± 0,001	0,0100 ± 0,0005	0,0100 ± 0,0004

*Примечание – определение Pd в модельных растворах № 1 и 2 не проводили, так как искомое содержание превышает экспериментально установленную верхнюю границу определения.

Исходя из полученных результатов (таблица 14), 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 (таблица 14, модельный раствор № 1). Вблизи линии Pt 265,945 нм наблюдается спектральная линия Al (266,039 нм) (рисунок 12), а также вблизи линии Pt 306,471 нм – спектральная линия Ni (306,462 нм) (рисунок 13).

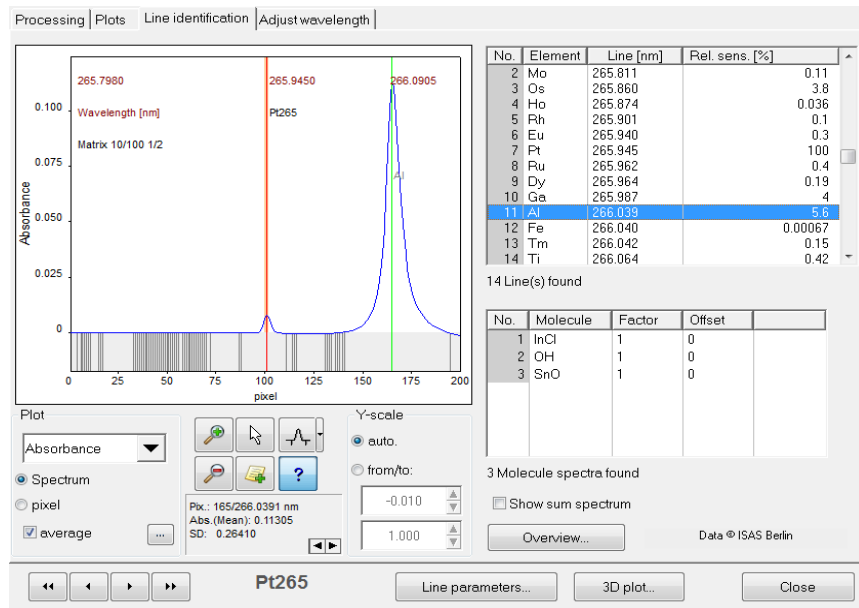


Рисунок 12 – Спектр Pt 265,945 нм

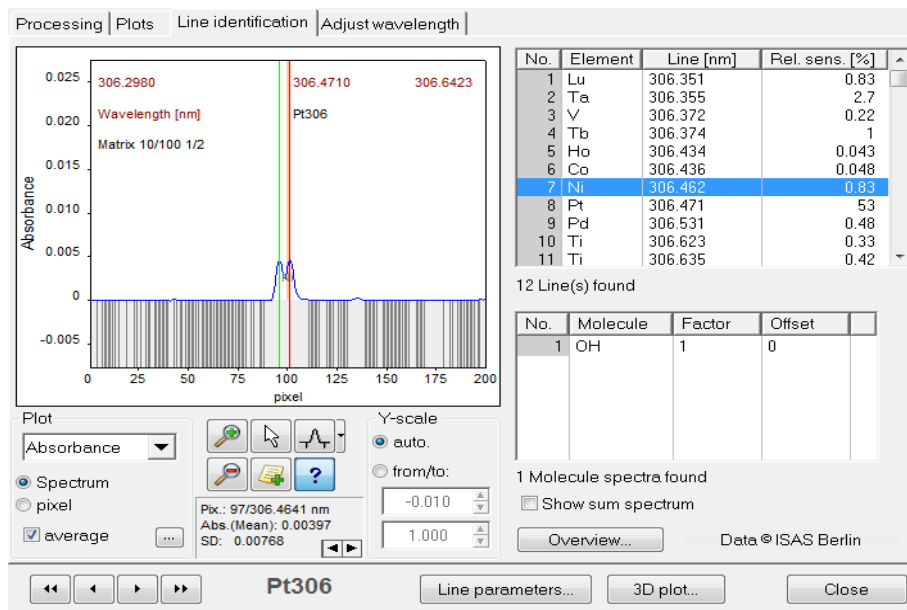


Рисунок 13 – Спектр Pt 306,471 нм

Для устранения матричного эффекта при определении Pt предложена корректировка фона программными средствами спектрометра contrAA 600. С этой целью приготовлены модельные растворы ОАК с ПМ (Matrix with PGM) и без (Matrix w/o PGM) (таблица 15). Чтобы применить корректировку фона, необходимо измерить сигнал аналита в «пустой» матрице (Matrix w/o PGM), то есть зафиксировать корректирующий спектр.

Таблица 15 – Модельные растворы для корректировки фона

Модельный раствор	Концентрация, мкг/мл											
	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Ce</i>	<i>Ni</i>	<i>Zr</i>	<i>Ti</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Pd</i>	<i>Pt</i>	<i>Rh</i>
Matrix with PGM №1	35	9	7,0	4	1	0,5	0,5	0,2	0,1	0,35	0,25	0,05
Matrix w/o PGM №1	35	9	7,0	4	1	0,5	0,5	0,2	0,1	–	–	–

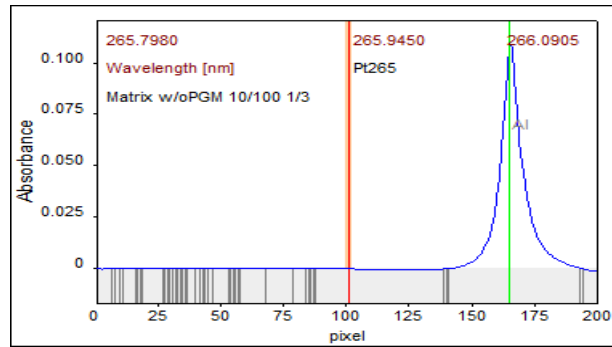
Приготовленные растворы были проанализированы, и зафиксированы спектры для Pt в каждом растворе. В модельном растворе Matrix with PGM № 1 зарегистрирован сигнал аналита с учетом матричного эффекта, в модельном растворе Matrix w/o PGM № 1 зарегистрирован «ложный» сигнал аналита с учетом матричного эффекта – корректирующий спектр. Полученные данные представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Результаты анализа растворов Matrix with PGM № 1 и Matrix w/o PGM № 1

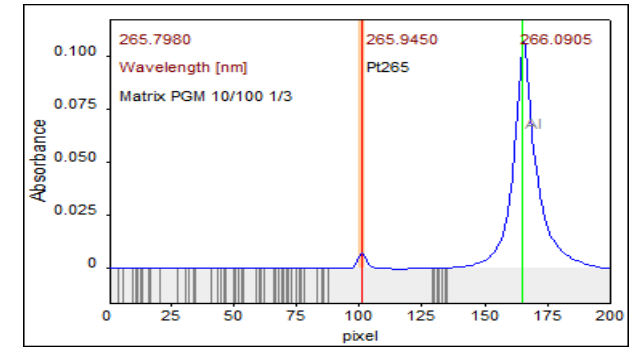
Аналит, аналитическая линия, нм	Концентрация аналитов (мкг/мл) Pt 0,25	
	Matrix w/o PGM №1 (10/100)	Matrix with PGM №1 (10/100)
Pt, 265,945	-0,09	0,17
Pt, 306,471	-0,07	0,18
Pt, 270,24	-0,06	0,19

Корректировка матричного фона ОАК с использованием модели на базе программного обеспечения спектрометра contrAA 600 позволила обработать спектр и получить реальное содержание Pt на всех изучаемых линиях в модельном растворе «Matrix with PGM №1 (10/100)». Ниже представлен рисунок 14 с изображениями спектров Pt (265,945 нм) до и после коррекции фона.

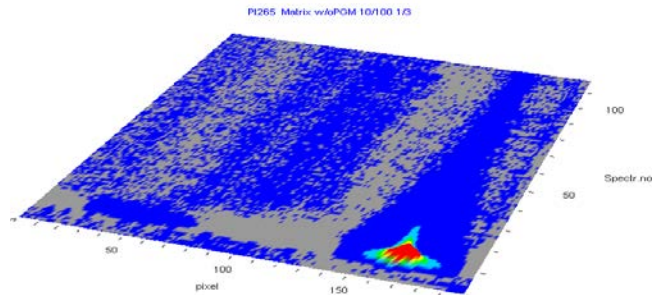
Таким образом, основываясь на полученных данных, можно сделать вывод, что при ЭТААС-НИС-ИН определении Pd и Rh матричные и спектральные интерференции не выявлены. С целью нивелирования матричного эффекта при определении Pt предложено проводить анализ максимально разбавленной пробы (в 25-50 раз в зависимости от исходного содержания аналита в пробе), либо использовать процедуру программной коррекции фона.



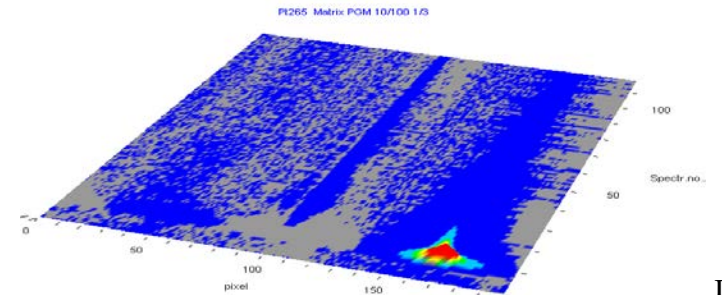
а)



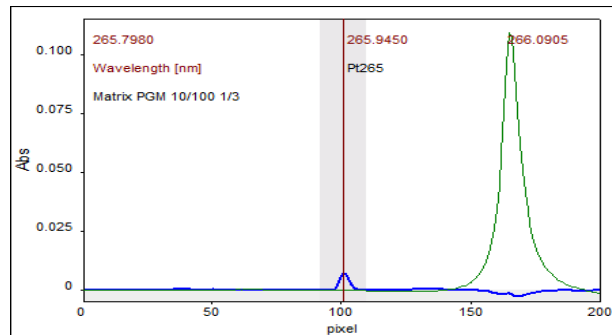
б)



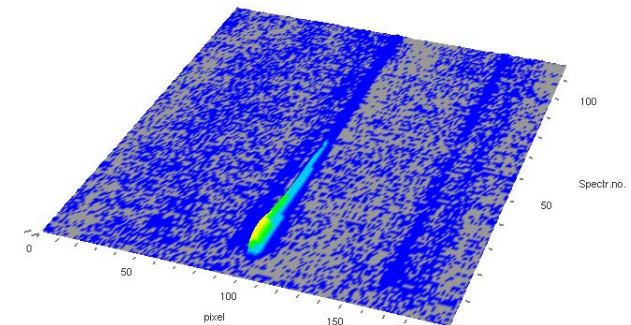
в)



г)



д)



е)

Рисунок 14 – Спектры Pt: а) корректирующий 2D – спектр Pt, б) 2D – спектр Pt в модельном растворе № 1, в) корректирующий 3D – спектр Pt, г) 3D – спектр Pt в модельном растворе № 1, д) процесс коррекции спектра (синий спектр – спектр Pt в Matrix with PGM №1, зеленый спектр – корректирующий спектр), е) Скорректированный 3D – спектр Pt в модельном растворе № 1

5.4.2 Влияние матричных и сопутствующих элементов на определение токсичных элементов методом ЭТААС-НИС-ИН

Влияние матричных компонентов на определение токсичных элементов методом ЭТААС-НИС-ИН систематически ранее не исследовалось. В связи со сложившейся ситуацией – «утечкой за рубеж» на рециклинг большей части ОАК, необходимо получать информацию о содержании токсичных элементов в них (As, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb, Se, Te, Tl) при трансграничных перевозках [3, 4]. Также содержание токсичных элементов должно быть известно при переработке ОАК с целью извлечения платиновых металлов, так как после рециклинга оставшаяся часть ОАК утилизируется в виде отвалов.

Для исследования влияния макрокомпонентов ОАК на определение ТЭ методом ЭТААС-НИС-ИН 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 – на фоне разбавленного раствора смеси HCl и H₂O₂, соответствующий составу анализируемым пробам при растворении объектов анализа в смеси минеральных кислот. Содержание ТЭ и матричных, сопутствующих макрокомпонентов в модельном растворе представлено в таблице 17.

Таблица 17 – Состав модельного раствора проб ОАК

Элемент	Концентрация, мкг/мл	Элемент	Концентрация, мкг/мл	Элемент	Концентрация, мкг/мл	Элемент	Концентрация, мкг/мл
Al	350	Ni	10	Si	1	<i>Pb</i>	<i>3</i>
Fe	90	Zr	5	<i>As</i>	<i>0,05</i>	<i>Sb</i>	<i>0,05</i>
Mg	70	Ti	5	<i>Bi</i>	<i>0,05</i>	<i>Se</i>	<i>0,05</i>
Ce	40	Mn	2	<i>Cd</i>	<i>0,005</i>	<i>Te</i>	<i>0,05</i>

Учитывая высокие содержания компонентов основы ОАК и низкий уровень содержания ТЭ, модельный раствор разбавлен в минимальной степени – 10 раз. Как и при оценке матричного влияния ОАК на определение ПМ, так и для ТЭ отдельно приготовлен стандартный раствор ТЭ (раствор № 1) с

концентрациями, соответствующими концентрациям ТЭ в модельном растворе (раствор № 2). Тем не менее, проведенные эксперименты показали, что при таком разбавлении содержание большинства определяемых токсичных элементов (кроме Pb) находится вблизи пределов определения аналитов.

При анализе модельного раствора (раствор № 2) методом ЭТААС-НИС-ИН 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 % (таблица 18).

Таблица 18 – Результаты оценки влияния матрицы ОАК при ЭТААС-НИС-ИН определении ТЭ

Раствор	Концентрация аналита, мкг/мл						
	As	Bi	Cd	Pb	Sb	Se	Te
№ 1	0,052	0,048	0,0050	2,98	0,050	0,051	0,049
№ 2	0,043	0,039	0,0044	3,84	0,059	0,042	0,060

Примечание. Относительная погрешность ЭТААС-НИС-ИН определений составляет 4 – 7 %.

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, что позволит нивелировать влияние матрицы. На рисунке 15 представлен спектр Pb, где видно, что вблизи аналита спектры каких-либо других элементов ОАК отсутствуют.

Остальные определяемые токсичные элементы не могут быть определены инструментально, поскольку их исходное содержание в пробах мало, и при минимальном разбавлении проб, которое в свою очередь необходимо для снижения матричного фона, содержание ТЭ становится критически низким для точного определения.

Результаты инструментального определения Pd, Pt, Rh и Pb в пробе ОАК методами ЭТААС-НИС-ИН и АЭС-ИСП анализа приведены в таблице 19.

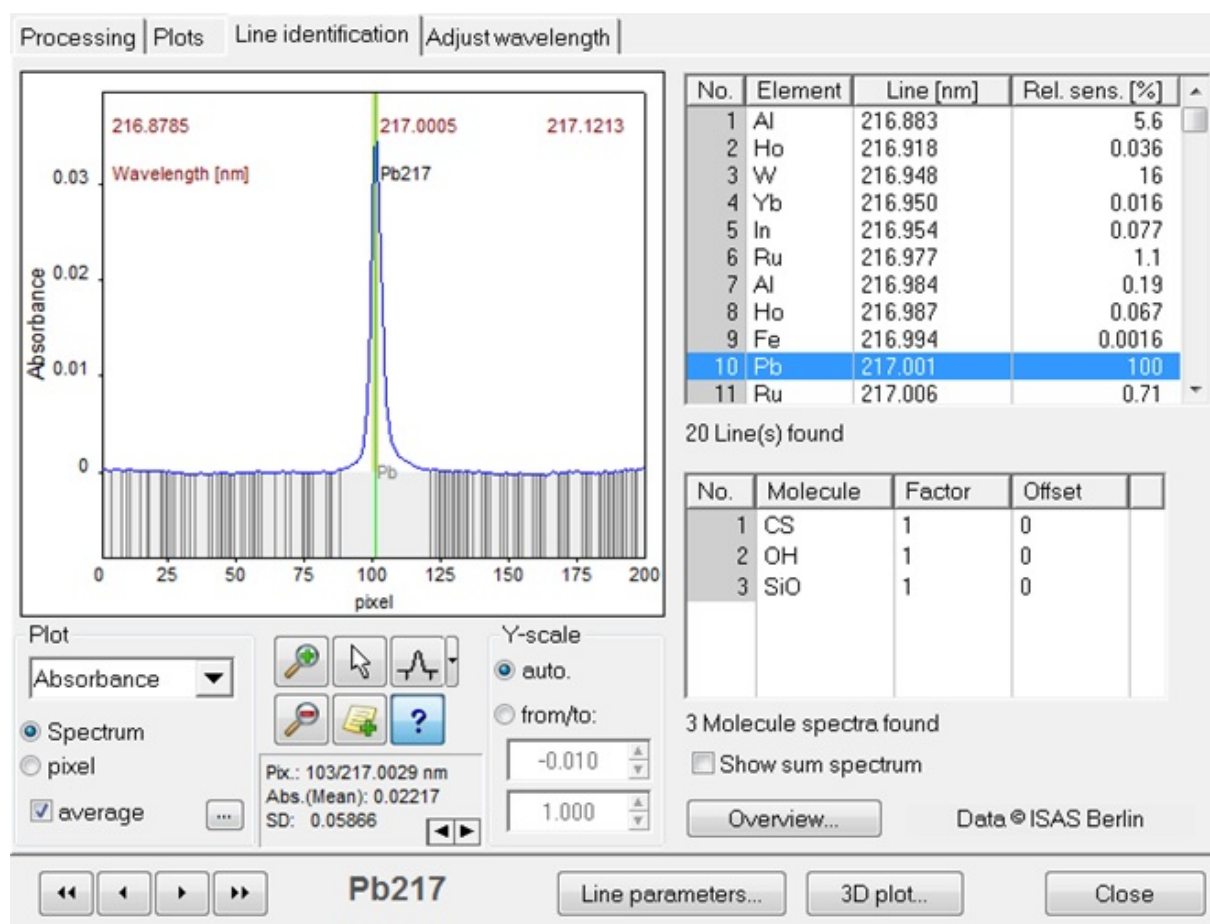


Рисунок 15 – Спектр свинца

Таблица 19 – Результаты инструментального определения Pd, Pt, Rh и Pb в ОАК

Искомый элемент	Массовая доля, %	
	ЭТААС-НИС-ИН $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r, (n=4, P=0,95)$	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.

Из приведенных данных в таблице 19 видно, что результаты, полученные методами ЭТААС-НИС-ИН и АЭС-ИСП, согласуются между собой.

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. Прямое инструментальное определение экотоксикантов возможно только для свинца, ввиду его высокого содержания в

пробах, что позволяет применить разбавление анализируемых проб и тем самым снизить матричный эффект.

Определение микросодержаний остальных определяемых экотоксичных элементов (As, Bi, Cd, Sb, Se и Te) на фоне макросодержаний матричных элементов инструментальным методом анализа затруднено. В таких случаях для получения достоверных аналитических результатов необходимым является дополнение метода анализа стадией выделения и концентрирования искомых элементов, включающих сорбцию, экстракцию, и ряд других.

Наиболее эффективным подходом к решению этой задачи является применение предложенного нами нового серу-азот содержащего гетероцепного сорбента, обладающего уникальными свойствами по групповому выделению определяемых токсичных элементов из проб отработанных автокатализаторов.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОГО ЭТААС-НИС МЕТОДА АНАЛИЗА ОАК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АНАЛИТОВ

Несмотря на высокое разрешение, низкие пределы определения ЭТААС-НИС, при инструментальном определении микросодержаний ряда определяемых токсичных элементов (As, Bi, Cd, Sb, Se и Te) в отработанных автомобильных катализаторах возникают серьезные проблемы, которые связаны с влиянием со стороны как матричных, так и сопутствующих компонентов. Таким образом, без специальной пробоподготовки, включающей стадии разделения и концентрирования, определение экотоксикантов становится затруднительным.

Сорбционное концентрирование на основе полимерных аминотиоэфирных сорбентов является современным, универсальным и зарекомендовавшим себя подходом к очистке аналитического сигнала искомым элементов [15, 153-155].

Прежде чем перейти к сорбционному выделению и концентрированию As, Bi, Cd, Sb, Se и Te с их последующим определением методом ЭТААС-НИС, были установлены температурно-временные режимы определения аналитов и оценены пределы определения, а также верхние границы определяемых содержаний.

6.1 Выбор аппаратных режимов для определения аналитов

Для выбора аппаратных режимов в химико-спектральном подходе использовали 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.

Предложенные условия стадии высушивания пробы программным обеспечением атомно-абсорбционного спектрометра contrAA 600 обеспечивают полное высушивание аликвоты без кипения и получение результатов измерения с высокими показателями повторяемости, поэтому температурный режим данной стадии программы остался без изменений.

Полученные экспериментальные данные по установлению температур пиролиза аналитов с целью их ЭТААС-НИС-ХС определения представлены на рисунке 16.

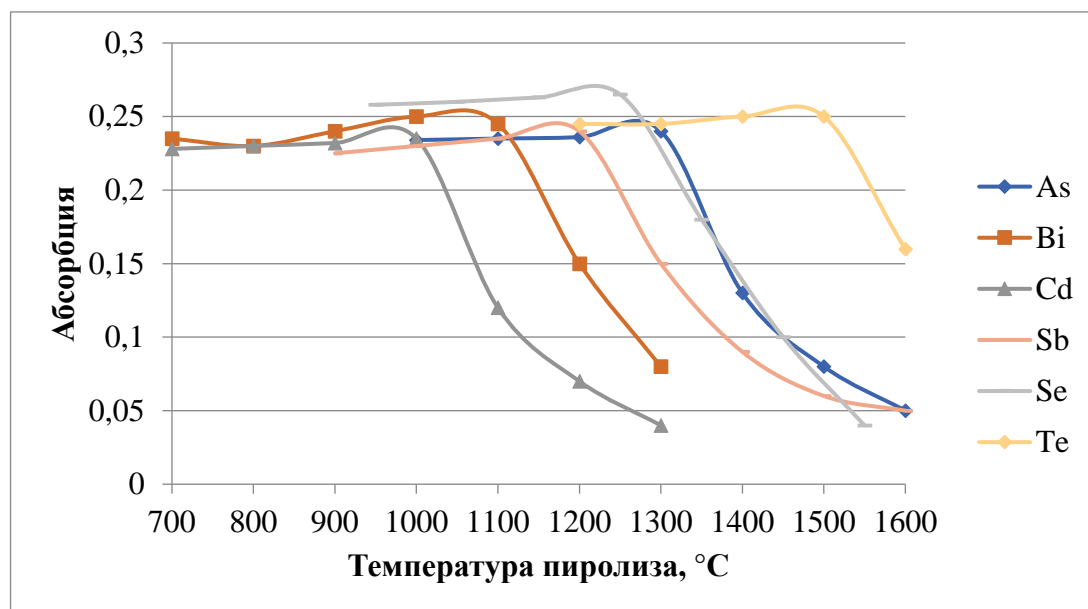


Рисунок 16 – Зависимость абсорбции определяемых элементов от температуры пиролиза после сорбционного концентрирования

Для определения токсикантов после сорбционного концентрирования наиболее подходящими температурами стадии пиролиза являются 1300 (As), 1000 (Bi), 1000 (Cd), 1200 (Sb), 1250 (Se) и 1500 (Te) °C, соответственно (рис. 16).

Полученные экспериментальные данные по установлению температур атомизации аналитов с целью их определения после сорбционного концентрирования представлены на рисунке 17.

Для определения токсикантов после сорбционного концентрирования наиболее подходящими температурами стадии атомизации являются 2200 (As), 2200 (Bi), 1600 (Cd), 2250 (Sb), 2200 (Se) и 2200 (Te) °C (рис. 17).

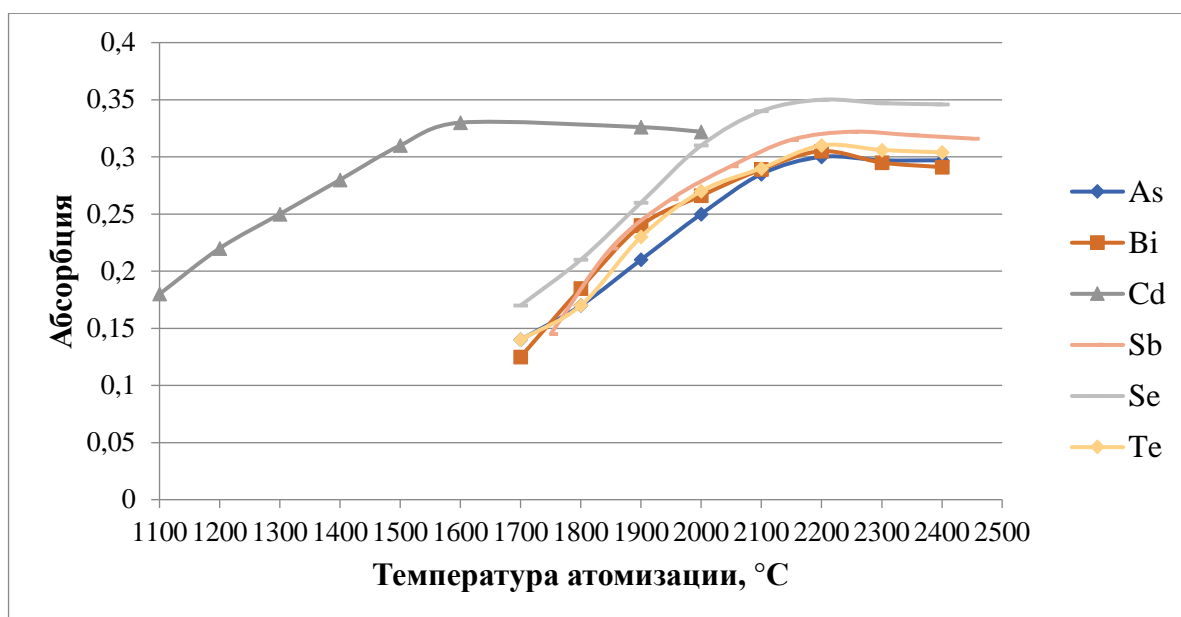


Рисунок 17 – Зависимость абсорбции определяемых элементов от температуры атомизации после сорбционного концентрирования

Обобщенные результаты экспериментально установленных условий определения элементов методом ЭТААС-НИС-ХС представлены в таблице 20.

Таблица 20 – 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 ₃) ₂	80	20	350	20	2200	7	2450	5
		90	20	1300	10				
		110	10						
Bi	0,1 % Pd(NO ₃) ₂ + 0,05 % Mg(NO ₃) ₂	80	20	350	20	2200	7	2450	5
		90	20	1000	10				
		110	10						
Cd	1 % NH ₄ H ₂ PO ₄	80	20	350	20	1600	9	2450	5
		90	20	1000	10				
		110	10						
Sb	0,1 % Pd(NO ₃) ₂ + 0,05 % Mg(NO ₃) ₂	80	20	350	20	2250	7	2450	5
		90	20	1200	10				
		110	10						
Se	0,1 % Pd(NO ₃) ₂ + 0,05 % Mg(NO ₃) ₂	80	20	350	20	2200	7	2450	5
		90	20	1250	10				
		110	10						
Te	0,1 % Pd(NO ₃) ₂ + 0,05 % Mg(NO ₃) ₂	80	20	350	20	2200	6	2450	5
		90	20	1500	10				
		110	10						

6.2 Оценка пределов определения и верхних границ определяемых содержаний аналитов

С целью оценки пределов определения методом ЭТААС-НИС-ХС использовали раствор, соответствующий составу раствора после десорбции аналитов. Раствор вносили в электротермический атомизатор и измеряли сигнал абсорбции определяемых элементов. Сигнал абсорбции, полученный от данного фонового раствора (холостого опыта), использован при расчете пределов определения аналитов.

В таблице 21 приведены пределы определения, рассчитанные по 10S-критерию для 10 параллельных измерений сигнала фона от приготовленного раствора.

Таблица 21 – Пределы определения аналитов

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм	Предел определения, мкг/мл
As	193,696	0,0005
Bi	223,060	0,0008
Cd	228,801	0,00006
Sb	217,581	0,0005
Se	196,026	0,0006
Te	214,281	0,0007

Также при построении градуировочных зависимостей искомым элементов были установлены верхние границы ЭТААС-НИС-ХС определения аналитов: 0,3 мкг/мл As, 0,1 мкг/мл Bi, 0,01 мкг/мл Cd, 0,25 мкг/мл Sb, 0,3 мкг/мл Se и 0,25 мкг/мл Te, которые лимитируются возможностями детектирующей системы и ходом градуировочных графиков.

6.3 Исследование свойств выбранных сорбентов

Для получения гранулированного аминотиоэфирного сорбента применен оригинальный метод синтеза “змея в клетке”. Синтезирование аминотиоэфирных

фрагментов в объеме стандартного ионообменника позволяет разредить «активные центры» в молекуле аминотиоэфира, уменьшить удельный вес функциональной группы за счет большего радикала при аминогруппе ионообменника. Важно отметить, что, использование при синтезе модифицированного сорбента различных исходных аминов, например, тиомочевины, способствует селективному выделению благородных металлов [156]. Если в качестве исходного амина использовать аминокислоту, то можно извлечь редкоземельные элементы [157]. Что касается концентрирования и выделения токсичных элементов, то специально подобранная смесь исходных аминов может обеспечить обширный ряд извлекаемых аналитов [158].

Таким образом, основная задача исследования данной главы диссертационной работы – это разработка химико-спектрального ЭТААС-НИС (ЭТААС-НИС-ХС) анализа ОАК 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, тем самым уменьшить погрешность за счет нивелирования матричного эффекта.

Для достижения поставленной задачи в ИАСЦ «Гиредмет» синтезированы два аминотиоэфирных сорбента способом «змея в клетке» на ионообменнике «Tulsion A21S» – ЭДК и МТХ.

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, необходимо изучить степень извлечения токсикантов сорбентами при варьировании кислотности среды сорбции. Затем исследовать кинетику извлечения аналитов, сорбционную емкость и селективность выбранного сорбента.

Исследование свойств синтезированных сорбентов и условий сорбционного извлечения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te проведено на модельных растворах, содержащих от 0,0005 – 0,3 мкг/мл аналита, а также на растворах образцов отработанных автокатализаторов на керамической основе.

6.3.1 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. В условиях данного эксперимента изменяли кислотность раствора от 0,1 до 1,5 М НСl. Соотношение объема раствора и массы сорбента = 50 мл : 50 мг.

Эффективность извлечения ТЭ оценивали с помощью степени извлечения (R, %) по формуле (1)

$$R = \frac{m}{M} * 100 \%, \quad (1)$$

где m – это содержание аналита в десорбате, мкг;

M – это исходное содержание аналита в модельном растворе, мкг.

Кривые, демонстрирующие зависимость степени извлечения искомых токсикантов синтезированными гранулированными сорбентами ЭДК и МТХ от кислотности раствора, представлены на рисунках 18 – 19.

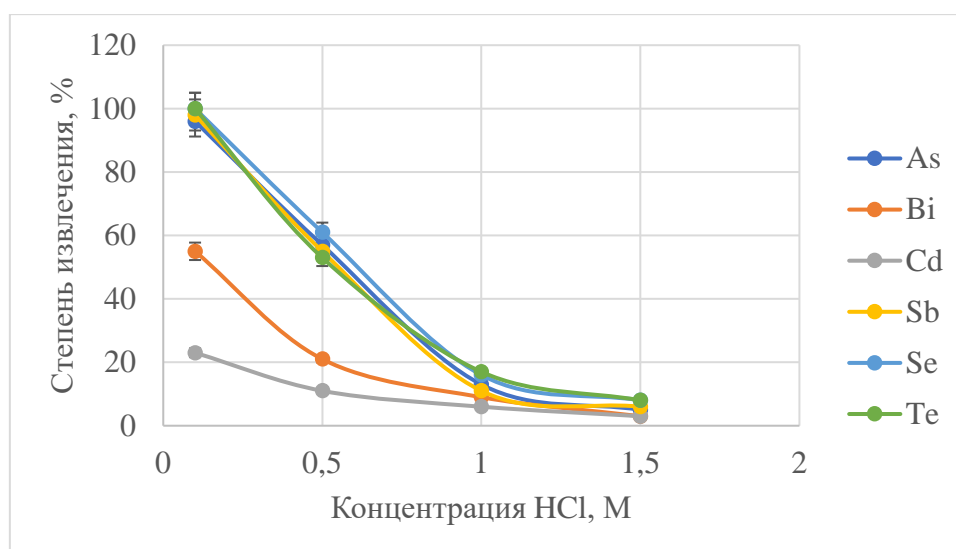


Рисунок 18 – Зависимость степени извлечения аналитов сорбентом ЭДК от кислотности раствора

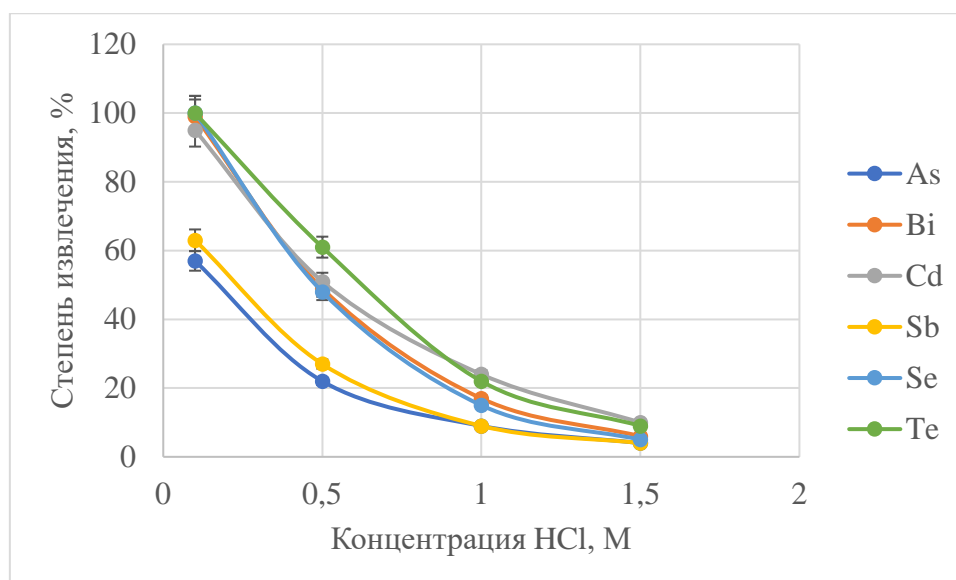


Рисунок 19 – Зависимость степени извлечения аналитов сорбентом МТХ от кислотности раствора

Для обоих сорбентов можно сделать общий вывод – с увеличением концентрации водородных ионов степень извлечения хлорокомплексов ТЭ уменьшается. Например, относительно As и Bi полученная закономерность объясняется частичным разрушением сорбента в сильнокислых средах и образованием сульфидов мышьяка и висмута, нерастворимых в соляной кислоте [153].

Анализируя полученные графики, сорбционное концентрирование ТЭ сорбентом ЭДК позволяет достаточно полно извлечь большинство аналитов – As, Sb, Se и Te при кислотности раствора 0,1 М HCl, в то время как сорбент МТХ извлекает с высокой степенью Bi, Cd, Se и Te при кислотности раствора 0,1 М HCl. Такое распределение аналитов между сорбентами происходит, вероятно, под влиянием радикалов сорбентов, однако подробные исследования этого вопроса не входили в задачи данной работы.

В таблице 22 приведены значения степени извлечения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te сорбентами ЭДК и МТХ в 0,1 М HCl при температуре 20-22 °C в течение 60 минут после десорбции сорбента-концентрата в концентрированной азотной кислоте.

Таблица 22 – Степень извлечения аналитов сорбентами ЭДК и МТХ

Аналит	Сорбент ЭДК			Сорбент МТХ		
	Введено, мкг	Найдено, мкг	Степень сорбции, %	Введено, мкг	Найдено, мкг	Степень сорбции, %
As	0,1	0,096	96	0,1	0,057	57
Bi	0,1	0,055	55	0,1	0,099	99
Cd	0,01	0,0023	23	0,01	0,0095	95
Sb	0,1	0,098	98	0,1	0,063	63
Se	0,1	0,1	100	0,1	0,1	100
Te	0,1	0,1	100	0,1	0,1	100

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности применения сорбентов ЭДК и МТХ для отдельных аналитов. С целью создания сорбента, позволяющего одновременно проводить полное извлечение всех искомых аналитов из растворов объекта и являющегося селективным по отношению ко всем искомым элементам, синтезирован модифицированный гибридный сорбент ЭДК-МТХ с использованием обоих исходных аминов – этилендиамина и метиламина. Результаты зависимости степени извлечения аналитов гибридным сорбентом ЭДК-МТХ от кислотности раствора представлены на рисунке 20.

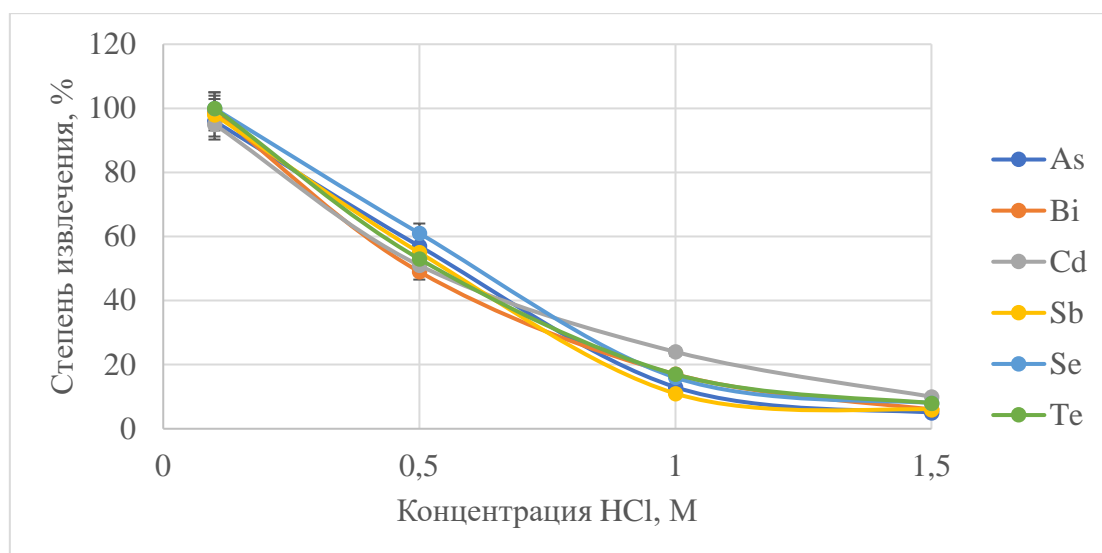


Рисунок 20 – Зависимость степени извлечения аналитов гибридным сорбентом ЭДК-МТХ от кислотности раствора

Таким образом, гибридный сорбент ЭДК-МТХ, синтезированный с использованием этилендиамина и метиламина способом «змея в клетке» на

ионообменнике «Tulsion A21S», является перспективным для использования его в сорбционном концентрировании экотоксичных примесей в ОАК.

6.3.2 Кинетика извлечения аналитов S, N-содержащим гибридом-сорбентом ЭДК-МТХ

Кинетику извлечения искомых элементов изучали путем определения их содержания в растворе через определенные промежутки времени. Кинетические кривые извлечения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te гранулированным аминотиоэфирным гибридом-сорбентом ЭДК-МТХ приведены на рисунке 21.

Из полученных результатов видно, что используемый гибридом-сорбент ЭДК-МТХ позволяет практически полностью извлечь все аналиты в течение 40 мин взаимодействия сорбента с раствором.

Используя результаты проведенных исследований, разработана методика получения сорбционного концентрата As, Bi, Cd, Sb, Se и Te для последующего атомно-абсорбционного определения аналитов.

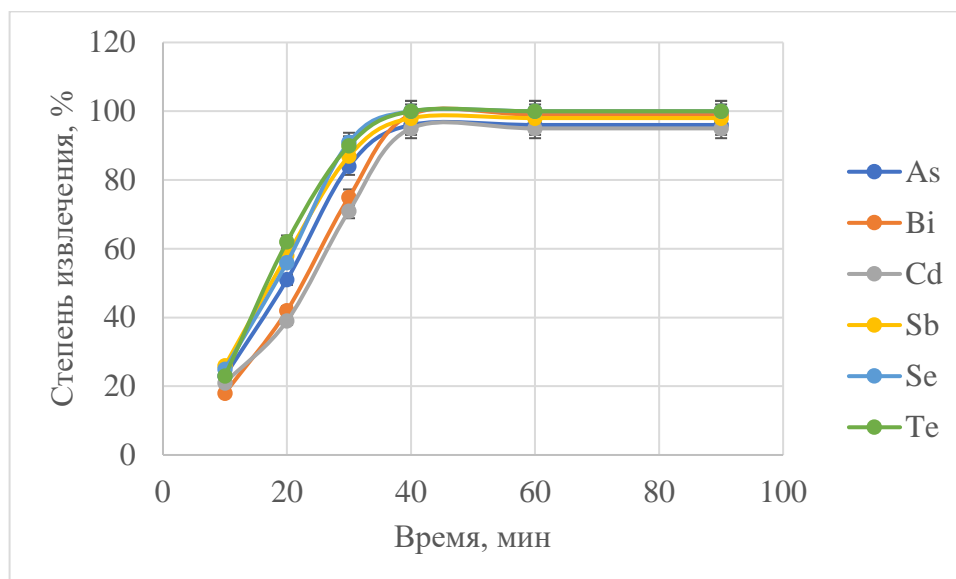


Рисунок 21 – Кинетика извлечения аналитов сорбентом ЭДК-МТХ

Условия получения концентрата:

Сорбент – ЭДК-МТХ.

Масса сорбента – 0,1-0,2 г.

Объем раствора 10 – 20 мл, 0,1 М по HCl.

Статический режим – при перемешивании и температуре 20-22 °С, время контакта фаз не менее 40 мин.

Сорбент-концентрат отделяют от раствора фильтрованием через плотный фильтр, промывают на фильтре раствором (2 % HNO₃). Затем сорбент-концентрат переносят с фильтра (высушивание-стряхивание) в колбу и, добавляя к нему в колбу 3 мл конц. HNO₃ осч, проводят десорбцию в течение 20 мин под часовым стеклом при температуре 20-22 °С. При проведении десорбции происходит разрушение функциональных групп, и аналиты переходят с сорбента в раствор – десорбат. После проведения стадии десорбции отделяют «неактивную» матрицу сорбента от десорбата путем фильтрования в колбу, промывают на фильтре сорбент и доводят до метки H₂O_{дсион}. Оставшаяся «неактивная» матрица сорбента ЭДК-МТХ может быть вновь использована для синтеза того же сорбента.

6.3.3 Сорбционная емкость S, N-содержащего гибрида-сорбента ЭДК-МТХ

В таблице 23 представлены результаты по изучению сорбционной емкости аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ для As, Bi, Cd, Sb, Se и Te.

Таблица 23 – Сорбционная емкость сорбента ЭДК-МТХ для искомых токсикантов

Аналит	As	Bi	Cd	Sb	Se	Te
Емкость сорбента, г/г	0,1	0,15	0,05	0,1	0,15	0,15

Установлено, что сорбционная емкость гибрида-сорбента ЭДК-МТХ для определяемых токсичных элементов варьируется от 0,05 до 0,15 г/г. Емкость гранулированного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ, синтезированного путем «змея в клетке», ниже, чем у индивидуальных порошковых сорбентов ЭДК и МТХ [153, 154], что обусловлено уменьшением удельного веса «активных

центров», отвечающих за комплексообразование ТЭ, поскольку часть массы сорбента приходится на «неактивную» матрицу ионообменного сорбента.

Тем не менее, полученные данные по степени извлечения и сорбционной емкости синтезированного гибрида-сорбента удовлетворяют требованиям к его применению при определении токсичных элементов в пробах ОАК (табл. 24).

6.3.4 Селективность S, N-содержащего гибрида-сорбента ЭДК-МТХ

Поскольку содержание ТЭ в ОАК находится на микроуровне, а матричные и сопутствующие элементы имеют высокое содержание, при выборе сорбентов для извлечения токсичных элементов из конкретных сред важнейшим критерием является их селективность. Исследования показали, что синтезированный гибрида-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 %).

6.4 Исследование матричного влияния S, N-содержащего гибрида-сорбента ЭДК-МТХ на определение аналитов

С целью исследования матричного эффекта сорбента ЭДК-МТХ была приготовлена смесь токсичных элементов, содержащая по 0,05 мкг/мл As, Bi, Sb, Se и Te и 0,005 мкг/мл Cd. Затем по разработанной методике сорбционного концентрирования с помощью синтезированного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ провели сорбцию этих токсичных элементов из приготовленной смеси, и проанализировали полученный десорбат методом анализа ЭТААС-НИС-ХС. Полученные результаты сопоставили с результатами анализа исходной приготовленной смеси токсикантов, содержащей по 0,05 мкг/мл As, Bi, Sb, Se и Te и 0,005 мкг/мл Cd. Результаты представлены в таблице 24. Матричный эффект S, N-содержащего сорбента ЭДК-МТХ на определение аналитов не выявлен.

Таблица 24 – Результаты анализа методом ЭТААС-НИС исходной смеси аналитов и десорбата ($\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$, (n=4, P=0,95))

Аналит	Концентрация, мкг/мл	
	Исходная смесь аналитов	Десорбат
As	0,048 ± 0,002	0,050 ± 0,002
Bi	0,0510 ± 0,0015	0,052 ± 0,002
Cd	0,0050 ± 0,0002	0,0047 ± 0,0002
Sb	0,049 ± 0,002	0,046 ± 0,002
Se	0,047 ± 0,002	0,049 ± 0,002
Te	0,052 ± 0,002	0,052 ± 0,002

Таким образом, синтезированный гибридный сорбент ЭДК-МТХ способом «змея в клетке» обладает необходимыми свойствами и достаточной эффективностью для извлечения десятых долей мкг/мл и менее, что позволит проводить анализ отработанных автокатализаторов на керамической основе в диапазоне ($n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-3}$) % 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 25.

Таблица 25 – Результаты анализа десорбата

Искомый элемент	Массовая доля, % $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$, (n=4, P=0,95)	
	ЭТААС-НИС-ХС	МС-ИСП
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.

Из приведенных данных видно, что результаты, полученные методами ЭТААС-НИС-ХС и МС-ИСП, согласуются между собой. Отсутствие значимых различий результатов, полученных представленными методами после применения группового концентрирования As, Bi, Cd, Sb, Se и Te с использованием аминотиоэфирного сорбента ЭДК-МТХ, подтверждает эффективность

применения ЭТААС-НИС-ХС анализа для определения токсичных элементов в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе.

ГЛАВА 7. РАЗРАБОТКА И АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИК ЭТААС-НИС АНАЛИЗА ОТРАБОТАННЫХ АВТОКАТАЛИЗАТОРОВ

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

- Методика инструментального ЭТААС-НИС определения Pd, Pt, Rh и Pb в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе;
- Методика химико-спектрального определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te методом ЭТААС-НИС в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе с применением аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ.

С целью нивелирования матричного эффекта в методиках использованы следующие приемы:

- выбор спектральных линий, свободных от наложений,
- разбавление анализируемого раствора проб ОАК,
- коррекция фона,
- предварительное сорбционное концентрирование.

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

Расчет метрологических характеристик методик осуществлен в соответствии с требованиями ГОСТ Р 5725-2002, РМГ 61-2010. Оформление и аттестация методик проведены в соответствии с ГОСТ 8.563-2009.

7.1 Методика инструментального ЭТААС-НИС определения Pd, Pt, Rh и Pb в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе

Инструментальный ЭТААС-НИС анализ растворов ОАК осложнен матричным влиянием на определение аналитов. Применяя такие способы как

разбавление проб и коррекция фона, разработана и аттестована методика инструментального ЭТААС-НИС определения Pd, Pt, Rh и Pb в ОАК на керамической основе.

Диапазоны определяемых содержаний приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Диапазоны определяемых содержаний аналитов при ЭТААС-НИС-ИН анализе ОАК

Элемент	Содержание элемента, массовая доля, %
Pd	0,002 – 0,5
Pt	0,005 – 0,3
Rh	0,0005 – 0,1
Pb	0,001 – 0,5

Разработанная методика заключается в микроволновом разложении навески анализируемой пробы ОАК в раствор, введении полученного раствора в электротермический атомизатор, измерении сигналов абсорбции определяемых элементов и их определении по градуировочным характеристикам.

Контроль правильности разработанной методики и оценку ее метрологических характеристик проводили с использованием метода «введено-найденно», варьированием навески, а также сопоставлением с результатами, полученными в результате межметодного эксперимента.

Результаты контроля правильности инструментального ЭТААС-НИС определения Pd, Pt, Rh и Pb в ОАК методом «введено-найденно» представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Проверка правильности результатов анализа отработанных АК методом «введено-найденно» ($X_{cp} \pm 1,96 \cdot S_r$, $n=4$, $P = 0,95$)

1	2
Pd	
Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл
Содержание в пробе	$0,237 \pm 0,010$
0,1	$0,110 \pm 0,004$
0,2	$0,200 \pm 0,007$
0,5	$0,50 \pm 0,02$

Окончание таблицы 27

1	2
Pt	
Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл
Содержание в пробе	$0,0189 \pm 0,0008$
0,01	$0,0120 \pm 0,0005$
0,02	$0,0190 \pm 0,0007$
0,05	$0,0500 \pm 0,002$
Rh	
Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл
Содержание в пробе	$0,0010 \pm 0,00005$
0,0005	$0,0005 \pm 0,00002$
0,0010	$0,0012 \pm 0,00004$
0,0020	$0,0020 \pm 0,00007$
Pb	
Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл
Содержание в пробе	$0,056 \pm 0,003$
0,03	$0,028 \pm 0,001$
0,06	$0,060 \pm 0,002$
0,10	$0,10 \pm 0,003$

Приведенные в таблице 27 результаты анализа свидетельствуют о том, что правильность анализа подтверждена.

Показатели точности методики приведены в таблице 28.

Таблица 28 – Показатели точности методики (массовая доля, %)

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

Примечание-
 S_r - стандартное отклонение повторяемости;
 $S_{I(ТО)}$ - 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 $n=4$, $P = 0,95$);
 $I(ТО)$ - значение предела внутрилабораторной прецизионности (при $P = 0,95$).

Для промежуточных значений массовых долей значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по формуле:

$$A_x = A_n + (X - C_n) \frac{A_b - A_n}{C_b - C_n}, \quad (9)$$

где X – результат анализа,

A_x – значение показателя точности для результата анализа X ;

C_b, C_n – нижняя и верхняя граница поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа;

A_b, A_n – значения показателя точности, соответствующие нижней и верхней границам диапазона содержаний, в котором находится результат анализа.

Разработанная методика позволяет одновременно определять платиновые металлы и свинец в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе с высокой чувствительностью, в широком диапазоне содержаний и без применения предварительного химического разделения и концентрирования. Текст методики приведен в приложении А.

7.2 Методика химико-спектрального определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te методом ЭТААС-НИС в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе с применением аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ

Разработана методика химико-спектрального определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te методом ЭТААС-НИС-ХС в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе после группового концентрирования с применением аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ на уровне $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ массовых долей, %. Текст разработанной методики представлен в приложении Б.

Показатели точности методики приведены в таблице 29.

Таблица 29 – Показатели точности методики (массовая доля, %)

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

Примечание-
 S_r - стандартное отклонение повторяемости;
 $S_{I(ТО)}$ - 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 $n=4$, $P = 0,95$);
 $I(ТО)$ - значение предела внутрилабораторной прецизионности (при $P = 0,95$).

Для промежуточных значений массовых долей значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по формуле:

$$A_x = A_n + (X - C_n) \frac{A_b - A_n}{C_b - C_n}, \quad (9)$$

где X – результат анализа,

A_x – значение показателя точности для результата анализа X ;

C_b , C_n – нижняя и верхняя граница поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа;

A_b , A_n – значения показателя точности, соответствующие нижней и верхней границам диапазона содержаний, в котором находится результат анализа.

Разработанная методика позволяет одновременно определять токсичные элементы в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе. Применение химико-спектрального подхода к ЭТААС-НИС анализу ОАК с применением сорбционного концентрирования способствует расширению возможностей метода ЭТААС-НИС и получению достоверных результатов определения аналитов.

Свидетельства об аттестации разработанных методик представлены в приложении В.

ГЛАВА 8. ВНЕДРЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДИК В ПРАКТИКУ РАБОТЫ ИСПЫТАТЕЛЬНОГО АНАЛИТИКО-СЕРТИФИКАЦИОННОГО ЦЕНТРА ИНСТИТУТА ГИРЕДМЕТ

8.1 Применение разработанных методик для анализа ОАК

С целью внедрения разработанных и аттестованных методик инструментального и химико-спектрального ЭТААС-НИС анализа ОАК:

– «Методика инструментального ЭТААС-НИС определения Pd, Pt, Rh и Pb в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе»,

– «Методика химико-спектрального определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te методом ЭТААС-НИС в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе с применением аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ», в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра (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 (табл. 30-31).

Инструментальная и химико-спектральная методики ЭТААС-НИС анализа 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.

Таблица 30 – Результаты анализа проб ОАК инструментальными методами: ЭТААС-НИС и АЭС-ИСП

Марка катализатора/автомобиля	Аналит	№ пробы	Массовая доля, % $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r$, (n=4, P=0,95)	
			ЭТААС-НИС	АЭС-ИСП
1	2	3	4	5
<i>Однокомпонентные ОАК</i>				
ШПК	Pt	1	$0,280 \pm 0,010$	$0,270 \pm 0,015$
		2	$0,081 \pm 0,004$	$0,083 \pm 0,004$
		3	$0,0087 \pm 0,0005$	$0,0086 \pm 0,0006$
	Pd	4	$0,322 \pm 0,015$	$0,319 \pm 0,010$
		5	$0,034 \pm 0,002$	$0,036 \pm 0,002$
		6	$0,0057 \pm 0,0003$	$0,0057 \pm 0,0004$

Продолжение таблицы 30

1	2	3	4	5
ШПК	Pb	1	$0,021 \pm 0,001$	$0,020 \pm 0,001$
		3	$0,0096 \pm 0,0005$	$0,0095 \pm 0,0007$
		5	$0,245 \pm 0,009$	$0,246 \pm 0,010$
ПЛФ	Pt	7	$0,059 \pm 0,003$	$0,054 \pm 0,003$
		8	$0,044 \pm 0,002$	$0,047 \pm 0,002$
		9	$0,315 \pm 0,010$	$0,310 \pm 0,010$
	Pd	10	$0,0022 \pm 0,0001$	$0,0026 \pm 0,0002$
		11	$0,0039 \pm 0,0002$	$0,004 \pm 0,0003$
		12	$0,046 \pm 0,002$	$0,045 \pm 0,002$
	Pb	8	$0,00120 \pm 0,00006$	$0,00110 \pm 0,00008$
		10	$0,056 \pm 0,002$	$0,058 \pm 0,003$
		12	$0,435 \pm 0,015$	$0,435 \pm 0,015$
ПЛДФ	Pt	13	$0,237 \pm 0,010$	$0,238 \pm 0,009$
		14	$0,0083 \pm 0,0004$	$0,0082 \pm 0,0007$
		15	$0,0190 \pm 0,0009$	$0,019 \pm 0,001$
	Pd	16	$0,047 \pm 0,002$	$0,048 \pm 0,002$
		17	$0,0094 \pm 0,0005$	$0,0093 \pm 0,0007$
		18	$0,220 \pm 0,009$	$0,23 \pm 0,008$
	Pb	15	$0,450 \pm 0,020$	$0,440 \pm 0,010$
		17	$0,0013 \pm 0,0001$	$0,0013 \pm 0,0001$
		18	$0,152 \pm 0,006$	$0,150 \pm 0,007$
<i>Двухкомпонентные ОАК</i>				
Mercedes-Benz	Pt	19	$0,094 \pm 0,005$	$0,090 \pm 0,005$
		20	$0,225 \pm 0,010$	$0,227 \pm 0,009$
		21	$0,142 \pm 0,006$	$0,145 \pm 0,013$
	Rh	19	$0,070 \pm 0,002$	$0,065 \pm 0,004$
		20	$0,145 \pm 0,006$	$0,148 \pm 0,006$
		21	$0,075 \pm 0,004$	$0,073 \pm 0,005$
	Pb	19	$0,350 \pm 0,015$	$0,360 \pm 0,010$
		20	$0,046 \pm 0,002$	$0,044 \pm 0,002$
		21	$0,00160 \pm 0,00008$	$0,0016 \pm 0,0001$
Volkswagen	Pt	22	$0,0088 \pm 0,0005$	$0,0086 \pm 0,0006$
		23	$0,0171 \pm 0,0008$	$0,0175 \pm 0,0010$
		24	$0,244 \pm 0,011$	$0,245 \pm 0,009$
	Pd	22	$0,0020 \pm 0,0001$	$0,0018 \pm 0,0002$
		23	$0,420 \pm 0,015$	$0,420 \pm 0,010$
		24	$0,0078 \pm 0,0004$	$0,0080 \pm 0,0006$
	Pb	22	$0,00110 \pm 0,00006$	$0,0012 \pm 0,0002$
		23	$0,147 \pm 0,006$	$0,144 \pm 0,005$
		24	$0,00135 \pm 0,00007$	$0,0014 \pm 0,0002$
Volvo	Pd	25	$0,079 \pm 0,004$	$0,076 \pm 0,004$
		26	$0,127 \pm 0,005$	$0,126 \pm 0,006$
		27	$0,496 \pm 0,020$	$0,500 \pm 0,015$
	Rh	25	$0,0023 \pm 0,0001$	$0,0022 \pm 0,0001$
		26	$0,00050 \pm 0,00003$	$0,00052 \pm 0,00006$
		27	$0,097 \pm 0,005$	$0,094 \pm 0,008$
	Pb	25	$0,00054 \pm 0,00003$	$0,00055 \pm 0,00006$
		26	$0,00070 \pm 0,00004$	$0,00068 \pm 0,00006$

Окончание таблицы 30

1	2	3	4	5
Volvo	Pb	27	0,0152 ± 0,0008	0,0151 ± 0,0008
<i>Трехкомпонентные ОАК</i>				
Nissan	Pd	28	0,310 ± 0,015	0,300 ± 0,010
		29	0,180 ± 0,007	0,180 ± 0,006
		30	0,091 ± 0,004	0,093 ± 0,004
	Pt	28	0,0100 ± 0,0005	0,0130 ± 0,0007
		29	0,087 ± 0,004	0,090 ± 0,004
		30	0,0057 ± 0,0003	0,0056 ± 0,0004
	Rh	28	0,00046 ± 0,00002	0,00050 ± 0,00005
		29	0,0230 ± 0,0015	0,0220 ± 0,0015
		30	0,00064 ± 0,00004	0,00063 ± 0,00006
	Pb	28	0,140 ± 0,006	0,120 ± 0,005
		29	0,088 ± 0,004	0,089 ± 0,004
		30	0,033 ± 0,001	0,035 ± 0,002
Honda	Pd	31	0,058 ± 0,003	0,063 ± 0,003
		32	0,0097 ± 0,0005	0,0098 ± 0,0005
		33	0,00250 ± 0,00015	0,0024 ± 0,0002
	Pt	31	0,0047 ± 0,0003	0,0048 ± 0,0003
		32	0,180 ± 0,008	0,175 ± 0,007
		33	0,085 ± 0,004	0,083 ± 0,004
	Rh	31	0,00087 ± 0,00005	0,00085 ± 0,00009
		32	0,094 ± 0,004	0,093 ± 0,007
		33	0,063 ± 0,003	0,061 ± 0,005
	Pb	31	0,251 ± 0,010	0,240 ± 0,010
		32	0,00320 ± 0,00015	0,0035 ± 0,0003
		33	0,093 ± 0,004	0,090 ± 0,004
Примечание – S_r – стандартное отклонение повторяемости.				

Таблица 31 – Результаты анализа проб ОАК методами химико-спектрального ЭТААС-НИС и химико-спектрального МС-ИСП

Аналит	№ пробы	Массовая доля, % $\bar{x} \pm 1,96 \cdot S_r, (n=4, P=0,95)$	
		ЭТААС-НИС	МС-ИСП
1	2	3	4
As	28	$2,8 \cdot 10^{-5} \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$
	11	$6,2 \cdot 10^{-6} \pm 4,0 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-6} \pm 3,0 \cdot 10^{-7}$
	6	$7,7 \cdot 10^{-4} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$
	7	$5,5 \cdot 10^{-4} \pm 2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$
	26	$1,3 \cdot 10^{-5} \pm 8,0 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-5} \pm 6,0 \cdot 10^{-7}$
	31	$1,8 \cdot 10^{-4} \pm 7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-4} \pm 6,0 \cdot 10^{-6}$
	15	$3,2 \cdot 10^{-6} \pm 2,0 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-6} \pm 1,5 \cdot 10^{-7}$
	17	$6,6 \cdot 10^{-5} \pm 4,0 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-5} \pm 5,0 \cdot 10^{-6}$
	9	$2,3 \cdot 10^{-4} \pm 9,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-4} \pm 8,0 \cdot 10^{-6}$
	13	$1,0 \cdot 10^{-3} \pm 4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$
Bi	28	$5,3 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$
	29	$6,8 \cdot 10^{-6} \pm 4,0 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-6} \pm 3,0 \cdot 10^{-7}$

Продолжение таблицы 31

1	2	3	4
Bi	33	$1,9 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$
	2	$3,7 \cdot 10^{-5} \pm 2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-5} \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$
	8	$9,5 \cdot 10^{-6} \pm 6,0 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-6} \pm 4,0 \cdot 10^{-7}$
	14	$4,4 \cdot 10^{-5} \pm 2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-5} \pm 2,0 \cdot 10^{-6}$
	20	$5,2 \cdot 10^{-4} \pm 2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$
	24	$8,1 \cdot 10^{-5} \pm 4,0 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-5} \pm 3,0 \cdot 10^{-6}$
	17	$2,7 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$
	16	$3,9 \cdot 10^{-5} \pm 2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-5} \pm 2,0 \cdot 10^{-6}$
Cd	28	$1,7 \cdot 10^{-4} \pm 7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-4} \pm 5,0 \cdot 10^{-6}$
	33	$6,4 \cdot 10^{-5} \pm 4,0 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-5} \pm 3,0 \cdot 10^{-6}$
	1	$4,8 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$
	21	$1,1 \cdot 10^{-6} \pm 8,0 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-6} \pm 6,0 \cdot 10^{-8}$
	6	$7,3 \cdot 10^{-6} \pm 5,0 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-6} \pm 3,5 \cdot 10^{-7}$
	18	$9,7 \cdot 10^{-5} \pm 5,0 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-5} \pm 3,0 \cdot 10^{-6}$
	19	$3,5 \cdot 10^{-5} \pm 2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-5} \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$
	24	$2,6 \cdot 10^{-6} \pm 2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-6} \pm 1,5 \cdot 10^{-7}$
	29	$9,2 \cdot 10^{-6} \pm 6,0 \cdot 10^{-7}$	$9,2 \cdot 10^{-6} \pm 4,0 \cdot 10^{-7}$
30	$1,5 \cdot 10^{-4} \pm 7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4} \pm 6,0 \cdot 10^{-6}$	
Sb	28	$1,9 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5} \pm 9,0 \cdot 10^{-7}$
	12	$6,6 \cdot 10^{-4} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$
	19	$5,7 \cdot 10^{-6} \pm 4,0 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-6} \pm 2,5 \cdot 10^{-7}$
	3	$1,4 \cdot 10^{-5} \pm 9,0 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-5} \pm 6,0 \cdot 10^{-7}$
	15	$8,6 \cdot 10^{-5} \pm 4,0 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-5} \pm 4,0 \cdot 10^{-6}$
	29	$7,2 \cdot 10^{-4} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-4} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$
	5	$4,1 \cdot 10^{-5} \pm 2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-5} \pm 1,5 \cdot 10^{-6}$
	11	$3,0 \cdot 10^{-6} \pm 2,0 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-6} \pm 1,5 \cdot 10^{-7}$
	31	$2,9 \cdot 10^{-4} \pm 1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$
	16	$9,3 \cdot 10^{-5} \pm 4,0 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-5} \pm 4,0 \cdot 10^{-6}$
Se	28	$5,6 \cdot 10^{-6} \pm 4,0 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-6} \pm 2,5 \cdot 10^{-7}$
	1	$3,4 \cdot 10^{-4} \pm 1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$
	9	$1,1 \cdot 10^{-3} \pm 4,5 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-3} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$
	32	$6,5 \cdot 10^{-6} \pm 4,0 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-6} \pm 3,0 \cdot 10^{-7}$
	24	$7,4 \cdot 10^{-5} \pm 4,0 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-5} \pm 3,0 \cdot 10^{-6}$
	27	$8,3 \cdot 10^{-4} \pm 4,0 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-4} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$
	4	$9,9 \cdot 10^{-5} \pm 5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-4} \pm 3,5 \cdot 10^{-6}$
	16	$1,0 \cdot 10^{-3} \pm 4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$
	19	$4,3 \cdot 10^{-5} \pm 2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-5} \pm 2,0 \cdot 10^{-6}$
	21	$6,2 \cdot 10^{-5} \pm 3,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-5} \pm 2,5 \cdot 10^{-6}$
Te	28	$2,6 \cdot 10^{-4} \pm 1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4} \pm 8,0 \cdot 10^{-6}$
	6	$5,2 \cdot 10^{-6} \pm 3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-6} \pm 2,5 \cdot 10^{-7}$
	11	$5,9 \cdot 10^{-4} \pm 2,5 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$
	13	$9,4 \cdot 10^{-5} \pm 5,0 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-5} \pm 4,0 \cdot 10^{-6}$
	19	$1,7 \cdot 10^{-5} \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5} \pm 7,0 \cdot 10^{-7}$
	7	$6,3 \cdot 10^{-6} \pm 4,0 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-6} \pm 3,0 \cdot 10^{-7}$
	22	$2,7 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$
	24	$8,4 \cdot 10^{-6} \pm 5,0 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-6} \pm 4,0 \cdot 10^{-7}$
	30	$6,9 \cdot 10^{-4} \pm 3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-4} \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$

Окончание таблицы 31

1	2	3	4
Te	33	$3,3 \cdot 10^{-4} \pm 1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-4} \pm 1,5 \cdot 10^{-5}$
Примечание – S_T – стандартное отклонение повторяемости.			

Полученные результаты, представленные в таблицах 12-13, свидетельствуют о пригодности для внедрения разработанных и аттестованных в данной работе методик в практику работы Испытательного аналитико-сертификационного центра Гиредмет. Акт внедрения методик в работу ИАСЦ Гиредмет приведен в Приложении Г.

8.2 Применение разработанных методик для анализа автодорожной пыли

Автотранспорт вносит в экосистему такие токсичные элементы, как свинец, цинк, медь, никель, кадмий, хром, ванадий и другие.

Важным аспектом в настоящее время является также загрязнение окружающей среды металлами платиновой группы. Ввиду многочисленного использования автомобильных катализаторов, содержащих Pt, Pd и Rh, их разрушения в процессе эксплуатации и выделения в окружающую среду частиц ПМ вместе с выхлопными газами происходит концентрирование ПМ в объектах окружающей среды. Механизм эмиссии и форма ПМ в выхлопных газах автомобилей до сих пор не выяснены. Но считается, что механическая эрозия поверхности катализатора является основной причиной выбросов платиноидов, хотя термические и химические процессы могут также внести свой вклад [159].

В 1997-2000 г.г. ЕС провел исследование по загрязнению ПМ и их влиянию на человека и экосистемы в Лондоне, Мадриде, Риме, Гетеборге и других городах [160], которые в очередной раз доказывают, что главным источником загрязнения платиновыми металлами являются автомобильные катализаторы (рис. 22-24).

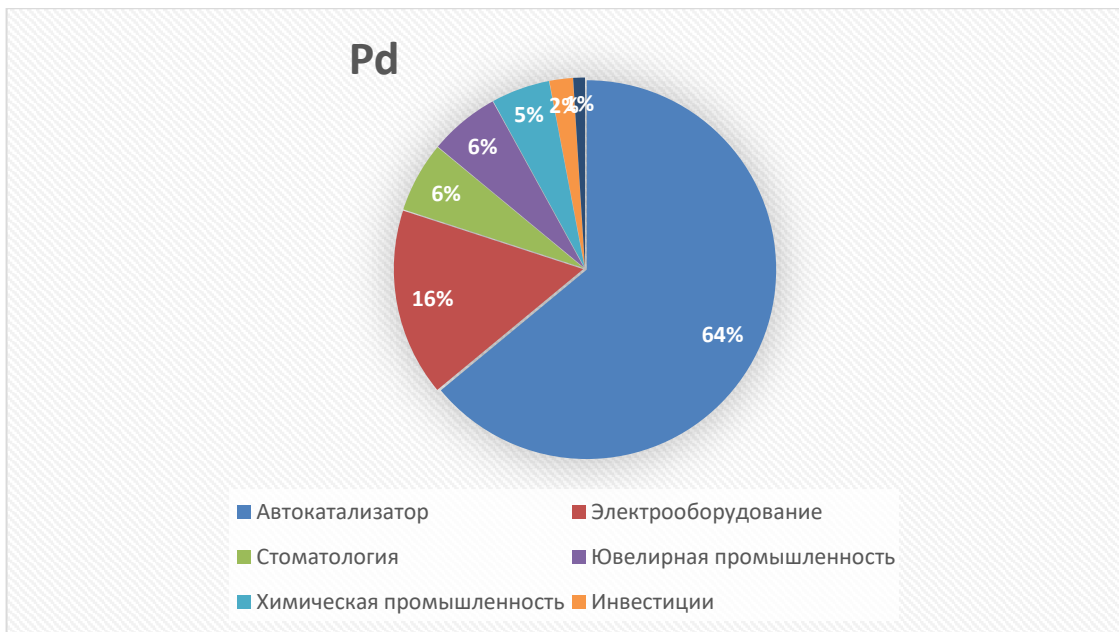


Рисунок 22 – Источники загрязнения палладием

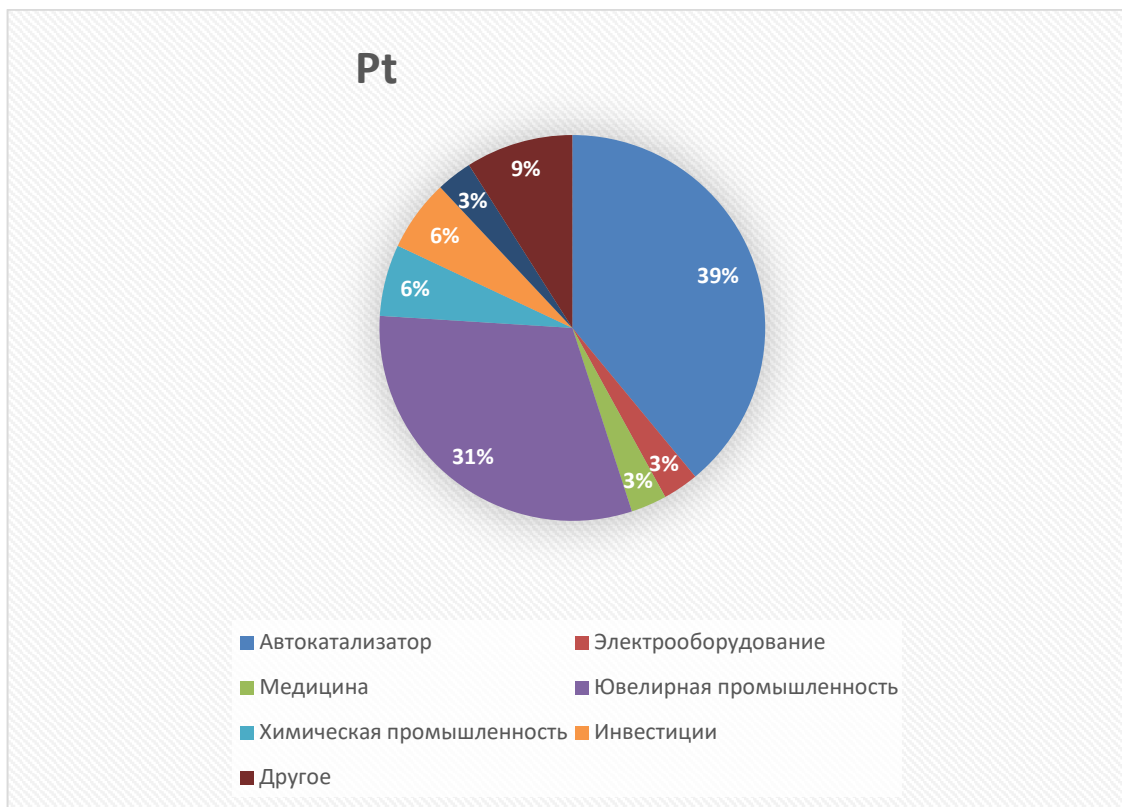


Рисунок 23 – Источники загрязнения платиной

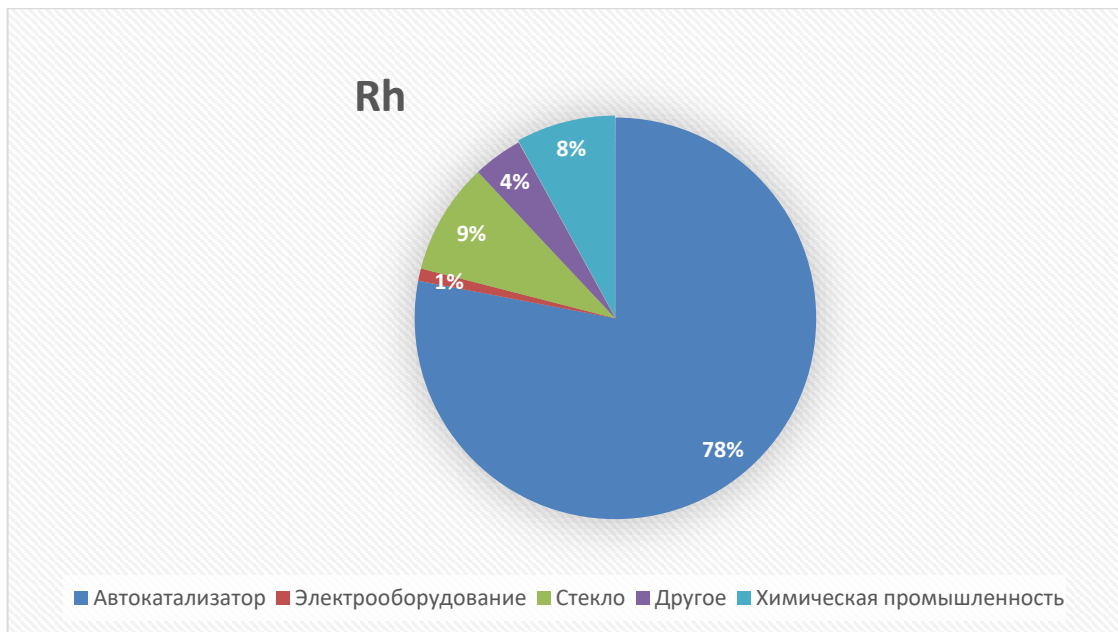


Рисунок 24 – Источники загрязнения родиём

Немаловажно, что частицы выхлопных газов, содержащие ПМ, имеют размер от наночастиц и до 63 микрон [161]. Такие частицы, проникая в легкие людей, могут вызывать токсическое и аллергическое действие. Известно, что в металлическом состоянии частицы ПМ не имеют токсического воздействия, однако металлоорганические соединения ПМ являются вредными и с легкостью распространяются в почве и природных водах, тем самым вовлекаясь в жизненный цикл окружающей среды и представляя потенциальный риск для здоровья человека [162-168].

Таким образом, автодорожная пыль является важным экологическим объектом аналитического контроля, содержащим в себе различные ТЭ, в том числе ПМ, также выступающие в роли экотоксичных примесей, которые необходимо контролировать ввиду миграции этих примесей, их накопления и биологической активности, что обеспечит возможность объективной оценки потенциального риска экотоксикантов в отношении здоровья человека и окружающей среды.

Разработанные в данной работе методики применены к анализу автодорожной пыли, отобранной в центре г. Москвы. Правильность полученных

результатов контролировали сопоставлением с результатами, полученными методом МС-ИСП.

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 искомым элементам. 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гагарский Э.А., Кириченко С.А. Основные направления совершенствования организационно-технологического и коммерческо-правового обеспечения перевозок экспортных легковых автомобилей через морские порты // Бюллетень транспортной информации. — 2006. — № 4. — С. 16-26.
2. Кириченко А.С. Актуальные проблемы рециклинга автомобильных катализаторов // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 3. С. 43.
3. Постановление Правительства Российской Федерации № 442 от 17 июля 2003 г. «О трансграничном перемещении отходов» (в ред. Постановлений Правительства РФ от 27.11.2006 № 718, от 14.12.2006 № 767, от 30.12.2006 № 839, от 26.01.2007 № 50, от 30.12.2008 № 1079, от 14.02.2009 № 108, от 08.12.2010 № 1002, от 15.02.2011 № 78).
4. Об отходах производства и потребления: федер. закон Рос. Федерации от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ.
5. Бобович Б.Б., Савко А.П. Отработанные автомобильные катализаторы – крупный источник вторичных драгоценных металлов // Известия Московского государственного технического университета МАМИ. – 2012. – Т. 2. – № 2 (14). – С. 21-25.
6. Серегин А.Н., Кириченко А.С. Определение платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2013. – № 7-1. – С. 67-71.
7. *Серёгин А.Н., Кириченко А.С.* Рециклинг автомобильных катализаторов/ Вторичные металлы. 2013. №1. С. 44-49.
8. Ronald M. Heck, Robert J. Farrauto Automobile exhaust catalysts / Applied Catalysts A: General. 2001. № 221. P. 443 – 457.
9. Дубакин В.А., Зотов В.С., Кузнецов С.Д. Нейтрализация отработавших газов автомобильных двигателей. – М.: Экомаш-КН, 2008. – 141 с.
10. Платиноиды последний резерв? // Металлургический бюллетень. – 2012. – №4(134). – С. 46-50.

11. Бобович Б.Б., Савко А.П. Выбор методики определения платиноидов при утилизации автомобильных катализаторов // Известия Московского государственного технического университета МАМИ. – 2013. – Т. 2. – № 2. – С. 299-304.
12. Лунева Г. Бизнес на вторичных автокатализаторах // Рециклинг отходов. 2009. № 1. С. 2–7.
13. Goldschmidt, V.M.: «Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und Atomarten». Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-naturw. Cl. No.4, 1937 (1938).
14. Zereini F., Skerstupp B., Alt F. e.a. Geochemical behavior of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations // The science of the total environment. – 1997. – V. 206. – P. 137-146.
15. Дьячкова А.В. Химическая пробоподготовка в атомно-эмиссионном анализе вторичного сырья платиновых металлов: диссертация канд. техн. наук. – М., 2012.
16. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. – М., 2010. – 389 с.
17. Borisov O.V., Coleman D.M., Oudsema K.A. e.a. / Determination of Platinum, Palladium, Rhodium and Titanium in Automotive Catalytic Converters Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With Liquid Nebulization // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1997. – V.12. – P. 239-246.
18. Маншилин В.И., Винокурова Е.К., Капелюшный С.А. Определение массовой доли Pt, Pd, Re в пробах отработанного катализатора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой // Методы и объекты химического анализа. – 2009. – т. 4. – №1.
19. Reddy G.S., Rao C.R.M. Analytical techniques for determination of the precious metals in geological and related materials // Analyst. – 1999. – № 124.
20. Shaobo Shen, Tonglin Pan, Xinqiang Liu, Lei Yuan, Jinchao Wang, Yongjian Zhang, ZhanchenGuo. Adsorption of Rh(III) complexes from chloride

solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion-exchange resin Diaion WA21J / *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 104–112.

21. S. Compernelle, D. Wambeke, I. De Raedt, K. Kimpe, F. Vanhaecke, Direct determination of Pd, Pt and Rh in fire assay lead buttons by laser ablation-ICP-OES: automotive exhaust catalysts as an example, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 1679–1684.

22. Malyutina T.M., D'Yachkova A.V., Kudryavtseva G.S., Berliner L.D., Karpov Y.A., Alekseeva T.Y. Determination of platinum and palladium in dead catalysts using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after sample digestion by high-temperature fusion / *Inorganic Materials*. 2010. T. 46. № 14. C. 1479-1482

23. Dyachkova A.V., Malutina T.M., Karpov Yu.A., Alekseeva T.Yu. Chemical preparation of samples of dead automobile catalyzers for subsequent determination of platinum, palladium, and rhodium using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma / *Inorganic Materials*. 2012. T. 48. № 14. C. 1272-1278.

24. D'Yachkova A.V., Kirillov A.D., Karpov Yu.A., Alekseeva T.Yu. Decomposition of samples of used ceramic-based automotive catalytic converters in analytical autoclaves with resistive heating / *Inorganic Materials*. 2013. T. 49. № 14. C. 1272-1276.

25. Dyachkova A.V., Alekseeva T.Y., Eskina V.V., Dalnova O.A. Platinum, palladium and rhodium finding in metal-based dead automobile catalysts by atomic-emission spectrometry, *Tsvetnye Metally (Non-ferrous metals)*. 2016. No. 6. pp. 55–61.

26. Bina Gupta, Indu Singh. Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples / *Hydrometallurgy* 134–135 (2013) 11–18.

27. Reddy, B.R., Raju, B., Lee, J.Y., Park, H.K., 2010. Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 84I and Alamine 336. *J. Hazard. Mater.* 180, 253–258.

28. P.P. Sun, M.S. Lee. Separation of Pt from hydrochloric acid leaching solution of spent catalysts by solvent extraction and ion exchange / *Hydrometallurgy* 110 (2011) 91–98.

29. Krishan Kant Singh, Ritesh Ruhela, Amrita Das, Manmohan Kumar, Ajoy K. Singh, Rajendra C. Hubli, Parma N. Bajaj. Separation and recovery of palladium from spent automobile catalyst dissolver solution using dithiodiglycolamide encapsulated polymeric beads / *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 95–103.

30. Кириченко А.С., Серёгин А.Н., Федюнина Н.Н., Серёгина И.Ф., Волков А.И. О некоторых методах определения содержания металлов платиновой группы в отработанных автомобильных катализаторах и продуктах их переработки / *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2014. № 1. С. 1.

31. Reddy, T. Revathi, Meeravali, N. N., Reddy, A. V. R. Phase transfer catalyst assisted directly suspended droplet microextraction of platinum from geological and spent automobile converter samples prior to HRCS AAS determination / *Analytical methods*, 5 (9) (2013) 2343-2351.

32. Resano M., del Rosario Flórez M., Queralt I. T e.a. / Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – V. 105. – 1 March 2015. – P. 38-46.

33. Potter N.M. Determination of rhodium in platinum-rhodium loaded automotive catalyst material by graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Analytical chemistry*. 1978. V. 50. No. 7. P. 769-772.

34. O.A. Dal'nova, O.A. Shiryayeva, Yu.A. Karpov, T.Yu. Alekseeva, A.A. Shiryayev, V.S. Kulikauskas, D.G. Filatova. Direct atomic-absorption determination of platinum, palladium, rhodium in dead ceramic-based autocatalysts. *Inorganic Materials*, 2010, Vol. 46, No. 15, pp. 1499-1502.

35. Puig A.I., Alvarado J.I. Evaluation of four sample treatments for determination of platinum in automotive catalytic converters by graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Spectrochimica Acta part B: Atomic spectroscopy*. 2006. V. 61. No. 9. P. 1050–1053.

36. Дальнова О.А., Ширяева О.А., Карпов Ю.А., Алексеева Т.Ю., Ширяев А.А., Филатова Д.Г. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение палладия и родия в отработанных автокатализаторах / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. - 2009.-Т.75.-№8.-С.18-22.

37. Дьячкова А.В., Кириллов А.Д., Дальнова О.А., Карпов Ю.А. Разработка методов пробоподготовки отработанных автомобильных катализаторов на металлической основе с использованием гетероцепных S,N-содержащих сорбентов / *Успехи в химии и химической технологии*, Т. 25, 2011, № 2 (118), с. 29 – 32.

38. K. Van Meel, A. Smekens, M. Behets, P. Kazandjian, R. Van Grieken, Determination of platinum, palladium, and rhodium in automotive catalysts using high-energy secondary target X-ray fluorescence spectrometry, *Anal. Chem.* 79 (2007) 6383–6389.

39. Kuzin A.Yu., Zablotskii A.V., Lyamina O.I., Kupriyanova T.A., Filippov M.N., Antonova Yu.V., Karpov Yu.A. An x-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in autocatalysts on a ceramic base / *Measurement techniques*. 2013. Т. 56. № 9. С. 1088-1091.

40. Antonova Yu.V., Bukhryakov V.A., Karpov Yu.A., Lyamina O.I., Kupriyanova T.A., Filippov M.N. Direct x-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in used ceramic-based autocatalysts / *Inorganic materials*. 2014. Т. 50. № 14. С. 1431-1434.

41. Brown J.A., Kunz F.W., Belitz R.K. Characterization of automotive catalysts using inductively coupled plasma mass spectrometry: sample preparation / *Journal of analytical atomic spectrometry*. 1991. V. 6. No. 5. P. 393-395.

42. Borisov O.V., Coleman D.M., Oudsema K.A., Carter R.O. Determination of platinum, palladium, rhodium and titanium in automotive catalytic converters using

inductively coupled plasma mass spectrometry with liquid nebulization/ *Journal of analytical atomic spectrometry*. 1997. V. 12. No. 2. P. 239-246.

43. Shaobo Shen, Liang Guishen, Tonglin Pan, JunZhang He, Zhanchen Guo. Selective adsorption of Pt ions from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J / *Journal of Colloid and Interface Science* 364 (2011) 482–489.

44. L. Bencs, K. Ravindra, R. van Grieken, Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters, *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 1723–1755.

45. S. Rauch, G.M. Morrison, M. Moldovan, Scanning laser ablation-ICP-MS tracking of platinum group elements in urban particles, *Sci. Total Environ.* 286 (2002) 243–251.

46. F. Vanhaecke, M. Resano, E. Garcia-Ruiz, L. Balcaen, K.R. Koch, K. McIntosh, Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry (LA-ICP-DRC-MS) for the determination of Pt, Pd and Rh in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 632–638.

47. M. Resano, E. García-Ruiz, K.S. McIntosh, F. Vanhaecke, Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the determination of platinum group metals and gold in NiS buttons obtained by fire assay of platiniferous ores, *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 1599–1609.

48. F. Vanhaecke, M. Resano, J. Koch, K. McIntosh, D. Günther, Femtosecond laser ablation-ICP-mass spectrometry analysis of a heavy metallic matrix: determination of platinum group metals and gold in lead fire-assay buttons as a case study, *J. Anal. At. Spectrom.* 25 (2010) 1259–1267.

49. M. Resano, K.S. McIntosh, F. Vanhaecke, Laser ablation-inductively coupled plasmamass spectrometry using a double-focusing sector field mass spectrometer of Mattauch–Herzog geometry and an array detector for the determination of platinum group metals and gold in NiS buttons obtained by fire assay of platiniferous ores, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 165–173.

50. Алексеева Т.Ю., Филичкина В.А., Карпов Ю.А. Инновационные исследования кафедры сертификации и аналитического контроля в области химического анализа вторичного металлосодержащего сырья // *Металлург.* – 2010. – № 5. – с. 47-49.

51. D. M. Wayne, Direct determination of trace noble metals (palladium, platinum and rhodium) in automobile catalysts by glow discharge mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 1195–1202.

52. M. Resano, E. Garcia-Ruiz, K.S. McIntosh, J. Hinrichs, I. Deconinck, F. Vanhaecke, Comparison of the solid sampling techniques laser ablation-ICP-MS, glow discharge-MS and spark-OES for the determination of platinum group metals in Pb buttons obtained by fire assay of platiniferous ores, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 899–909.

53. Палесский С. В., Николаева И. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н. Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием. // *Журнал аналитической химии*, 2009. –Т.63. — №3. – С. 287-291.

54. Chen, XL (Chen Xiaoli); Wang, YM (Wang Yaming); Zhao, YK (Zhao Yunkun); Li, ZY (Li Zhenya); Yi, BZ (Yi Bingzhi); Xu, L (Xu Lian); Sha, J (Sha Jiao); Huang, Y (HuangYao). Comparison and Research of Acid Digestion Technique for Pt, Pd and Rh in Catalysts / *Rare metal materials and engineering*. 2011. V. 40. N. 10. P. 1867-1870.

55. Anran Chen, ShixingWang, Libo Zhang, Jinhui Peng. Optimization of the microwave roasting extraction of palladium and rhodium from spent automobile catalysts using response surface analysis / *International Journal of Mineral Processing* 143 (2015) 18–24.

56. Айсуева Т.С., Финкельштейн А.Л., Белозерова О.Ю., Скорникова С.А. Рентгенофлуоресцентное определение платины, рения, палладия в катализаторах на основе оксида алюминия. // *Аналитика и контроль*, Т. 18, 2014, № 4, с. 411 – 417.

57. Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 616 с.
58. Lorna A. Simpson, Ruth Hearn, Tim Catterick. The Development of a High Accuracy Method for the Analysis of Pd, Pt and Rh in Auto Catalysts Using a Multi-Collector ICP-MS / Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2004. Vol. 19. P. 1244 – 1251.
59. Palacios M. A., Gomez M. M., Moldovan M., Morrison G. Platinum-group elements quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces / The Science of the Total Environment. 2000. Vol. 257. P. 1 – 15.
60. Rao C. R. M., Reddy G. S. Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination / Trends in Analytical Chemistry. 2000. Vol. 19. № 9. P. 565 – 586.
61. Kylander M. E., Rauch S., Morrison G. M., Andam K. Impact of automobile emissions on the levels of platinum and lead in Accra, Ghana / Journal of Environment Monitoring. 2003. № 5. P. 91 – 95.
62. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009.
63. Welz B., Sperling M. Atomic Absorption Spectrometry. – Weinheim^ Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999. – 493 p.
64. H. M. Ortner, U. Rohr, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz. Corrosion of transversely heated graphite tubes by iron and lanthanum matrices // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 57, Issue 2, 22 February 2002, Pages 243-260.
65. U. Rohr, H. M. Ortner, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz. Corrosion of transversely heated graphite tubes by mineral acids // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volume 54, Issue 5, 10 May 1999, Pages 699-718.
66. Burkhard, R., Hoffelner, W., Eschenbach, R.C., 1994. Recycling of metals from waste with thermal plasma. Resour. Conserv. Recycl. 10 (2), 11–16.

67. Wang Y.H., Wu X.F., Tong W.F., J Zhao.C., Zan L.H., Fan X.X., Li B.Y., Li N., 2009. A method for extraction of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst by mineral phase reconstruction. Chinese Patent, 200910094112.7.
68. Byung-Su Kim, Jae-Chun Lee, Jinki Jeong, Dong-Heo Yang, Doyun Shin and Kang-In Lee. A Novel Process for Extracting Precious Metals from Spent Mobile Phone PCBs and Automobile Catalysts / Materials Transactions, Vol. 54, No. 6 (2013) pp. 1045 to 1048.
69. Park, HyunSeo. A study on recovery of Platinum Group Metals(PGMs) from spent automobile catalyst by melting technology / Journal of The Korean Institute of Resources Recycling. 2011. V. 20. N. 2. P. 74-81.
70. Серегин А.Н., Кириченко А.С. Определение платиновых металлов в отработанных автомобильных катализаторах / Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2013. № 7-1. С. 67-71.
71. С.И. Гинзбург, К.А. Гладышевская, Н.А. Езерская, О.М. Иволина, И.В. Прокофьева, Н.В. Федоренко, А.Н. Федорова. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М.: Наука. 1965. 315 с.
72. J. Fraser, F.E. Beamish, W. McBryde. // Anal. Chem. 1954. Vol.26. P.495.
73. В.К. Акимов. Тезисы докладов VI совещания по анализу благородных металлов. М. 1963. С.6.
74. Касиков А.Г., Петрова А.М. Переработка дезактивированных платино- рениевых катализаторов //Химическая технология. 2008. Т. 9. № 8. С. 376-385.
75. Смирнов И.В., Караван М.Д., Ефремова Т.И., Бабаин В.А., Мирошниченко С.И., Черенок С.А., Кальченко В.И. Экстракция америция, европия, технеция и палладия фосфорилированными калликсаренами из азотнокислых сред // Радиохимия. 2007. Т. 49. № 5. С. 423-431.
76. Калимгулова А.Н., Парфенова М.А., Улендеева А.Д., Ляпина Н.К., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И. бфиды на основе трет-додецилмеркаптана и их экстракционные свойства по отношению к палладию(II) и золоту(III) // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 11. С. 1818-1821.

77. Аналитическая химия металлов платиновой группы. // Под ред. Золотова Ю.А., Варшал Г.М., Иванова В.М. М.: УРСС, 2003. 592 с.
78. Успехи аналитической химии: к 75-летию академика Ю.А. Золотова / [отв.ред. Л.К. Шпигун]; Ин-т общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. – М.: Наука, 2007. – 391 с.
79. M.V. Afonin, S.A. Simanova, N.M.Burmistrova, O.A. Shiryayeva, Yu.A. Karpov, Yu.S. Dal'nova, N.S. Panina. Extraction of iridium (III) and iridium (IV) chloride complexes by new sorbent containing sulfur and nitrogen. *Inorganic materials*, 2009, Vol.45, № 14, 1543-1548.
80. M. V. Afonin, S. A. Simanova, N. M. Burmistrova, N. S. Panina, O. A. Dal'nova. Recovery of palladium(II) and rhodium(III) chloride complexes with a complexing S,N-containing sorbent / *Russian Journal of Applied Chemistry*. May 2012, Volume 85, Issue 5, pp 705-710.
81. D. G. Filatova, M. S. Doronina, O. A. Dal'nova, O. A. Shiryayeva, Yu. A. Karpov. Determination of arsenic, selenium, and antimony by inductively coupled plasma mass spectrometry preceded by group sorption isolation / *Inorganic Materials*. December 2014, Volume 50, Issue 14, pp 1417-1420
82. M. S. Doronina, O. A. Shiryayeva, D. G. Filatova, A. M. Petrov, O. A. Dal'nova, V. B. Baranovskaya, Yu. A. Karpov. Sorption atomic emission determination of As, Bi, Sb, Se, and Te in recyclable metal-containing raw material / *Inorganic Materials*. December 2014, Volume 50, Issue 14, pp 1426-1430
83. Dalnova O.A., Dmitrieva A.P., Karpov Yu.A. Determination of Antimony and Bismuth in Technogenic raw materials / *Inorganic Materials*, 2015, Vol. 51, No. 14, pp. 1424–1427.
84. Барановская В.Б. Атомно-эмиссионный анализ вторичного сырья, содержащего благородные металлы: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2003.
85. Petrov A.M., Klimova O.I., Dal'nova O.A., Karpov Yu.A. Determination of gold and platinum metals in second-hand and technogenic materials with the use of the sorption atomic emission method with a multichannel emission spectra analyzer / *Inorganic Materials*, 2014, Vol. 50, No 14, pp. 1387-1391.

86. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983.
87. Львов Б.В. Атомной абсорбционной спектроскопии – пятьдесят лет // Журнал аналитической химии. Т. 60, № 4, 2005.
88. Пупышев А.А. «Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра» // Аналитика и контроль, 2008, Т. 12. № 3-4.
89. Silva A.F., Borges D.L.G., Welz B. e.a. / Method development for the determination of thallium using solid sampling furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high resolution monochromator and CCD array detector // Spectrochim. Acta. – Part B. – 2004. – V. 59. – P. 841-850.
90. www.analytik-jena.ru / Аналитик Йена АГ.
91. Welz B., Becker-Ross H. High-Resolution Continuum Source AAS, Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 250 p.
92. B. Welz, S. Morés, E. Carasek, M.G.R. Vale, M. Okruss, H. Becker-Ross, High-resolution continuum source atomic and molecular absorption spectrometry—a review, Appl. Spectrosc. Rev. 45 (2010) 327–354.
93. M. Resano, E. García-Ruiz, High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: is it as good as it sounds? A critical review, Anal. Bioanal. Chem. 399 (2011) 323–330.
94. M. Resano, M.R. Flórez, E. García-Ruiz, High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities, Spectrochim. Acta Part B 88 (2013) 85–97.
95. M. Resano, M.R. Flórez, E. García-Ruiz, Progress in the determination of metalloids and non-metals by means of high-resolution continuum source atomic or molecular absorption spectrometry. A critical review, Anal. Bioanal. Chem. 406 (2014) 2239–2259.
96. B. Welz, M.G.R. Vale, É.R. Pereira, I.N.B. Castilho, M.B. Dessuy, Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects—a critical review, J. Braz. Chem. Soc. 25 (2014) 799–821.

97. M. Resano, M. Aramendía, M.A. Belarra, High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2014, 29, 2229-2250.
98. S. Atilgan, S. Akman, A. Baysal, Y. Bakircioglu, T. Szigeti, M. Óvári, G. Záray, Monitoring of Pd in airborne particulates by solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 70 (2012) 33–38.
99. Nil Ozbek, Mustafa Ozcan. Simultaneous determination of Co, Al and Fe by HR CS-GFAAS / *Talanta*148 (2016) 17–21
100. Nil Ozbek, Suleyman Akman. Determination of fluorine in milk and water via molecular absorption of barium monofluoride by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer / *Microchemical Journal* 117 (2014) 111–11
101. W. Boschetti, et al. Simultaneous determination of Mo and Ni in wine and soil amendments by HR-CS GF AAS / *Anal. Methods*. 2014. V. 6. P. 4247-4256.
102. Nil Ozbek, Suleyman Akman. Determination of fluorine in Turkish wines by molecular absorbance of CaF using a high resolution continuum source atomic absorption spectrometer / *LWT - Food Science and Technology* 61 (2015) 112e116
103. Sema Gunduz, Suleyman Akman. Determination of bromine by high resolution molecular absorption of strontium mono bromide generated in a graphite furnace / *Microchemical Journal* 116 (2014) 1–6
104. Nil Ozbek, Suleyman Akman. Determination of fluorine in milk samples via calcium-monofluoride by electrothermal molecular absorption spectrometry / *Food Chemistry* 138 (2013) 650–654.
105. Adriane M. Nunes, et.al. Determination of Ca, Cu, Fe and Mg in Fresh and Processed Meat Treated with Tetramethylammonium Hydroxide by Atomic Absorption Spectrometry / *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 22, No. 10, 1850-1857, 2011.
106. Ariane V. Zmozinskiet. al. Direct solid sample analysis with graphite furnace atomic absorption spectrometry – A fast and reliable screening procedure for the determination of inorganic arsenic in fish and seafood / *Talanta*134(2015)224–231.

107. Zofia Kowalewska, Bernhard Welz, Ivan N. B. Castilho, Eduardo Carasek. Effect of magnesium acetylacetonate on the signal of organic forms of vanadium in graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Talanta* 103 (2013) 66–74.

108. Éderson R. Pereira et. al. Investigation of chemical modifiers for the direct determination of arsenic in fish oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Talanta* 150 (2016)142–147.

109. Wiliam Boschettiet.al. Determination of silicon in plant materials using direct solid sample analysis with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Microchemical Journal* 124 (2016) 380–385.

110. Zmozinski A.V. et. al. Determination of Cd and Cr in tannin samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample sequential analysis (HR-CS SS-GF AAS) / *Anal. Methods*. 2015. V. 7. P. 3735-3741.

111. Silvane Mores, et.al. Determination of fluorine in tea using high-resolution molecular absorption spectrometry with electrothermal vaporization of the calcium mono-fluoride CaF / *Talanta* 85 (2011) 2681– 2685.

112. Marta Oliveira, et. al. Intra- and interspecific mineral composition variability of commercial instant coffees and coffee substitutes: Contribution to mineral intake / *Food Chemistry* 130 (2012) 702–709

113. Shaltout A.A., Abdel-Aal M.S., Welz B., Castilho I.N.B. Determination of Cd, Cu, Ni, and Pb in Black Tea from Saudi Arabia using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Microwave-Assisted Acid Digestion / *Anal Lett* 46(3):2089–2100.

114. Álvaro T. Duarte, et. al. Determination of lead in biomass and products of the pyrolysis process by direct solid or liquid sample analysis using HR-CS GF AAS / *Talanta* 146 (2016) 166–174.

115. Alvaro T. Duarte, et. al. Sequential determination of Cd and Cr in biomass samples and their ashes using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis / *Talanta* 115 (2013) 55–60.

116. dos Santos L.M.G., Araujo R.G.O., Welz B., Jacob S.D.C., Vale M.G.R., Becker-Ross H. Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. // *Talanta*, 2009, T. 78, № 2, pp. 577-583.

117. Sema Gunduz, Suleyman Akman. Determination of sulphur in various vegetables by solid sampling high-resolution electrothermal molecular absorption spectrometry / *Food Chemistry* 172 (2015) 213–218.

118. Ren, Ting; Zhao, Li-Jiao; Cao, Jun; Zhong, Ru-Gang. Determination of Pb, Cd and Cr in food by high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi / Spectroscopy and Spectral Analysis*, V. 32. 2012. P. 2566-2571.

119. Liu H., et. al. Sequence Determination of Cd and Pb in Honey by Incomplete Digestion-High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / *SENSORS, MECHATRONICS AND AUTOMATION*, V. 511-512. 2014. P. 22-27.

120. Nil Ozbek, Suleyman Akman. Determination of Total Sulfur in Food Samples by Solid Sampling High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry / *JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY*, V. 61. 2013. P. 4816-4821.

121. Ren, Ting; Zhao, Li-jiao; Zhong, Ru-gang. Determination of aluminum in wheat flour food by microwave digestion-high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi / Spectroscopy and Spectral Analysis*, V. 31. 2011. P. 3388-3391.

122. Sema Gunduz, Suleyman Akman. Sulfur determination in some nuts and dried fruits sold in Turkey by high resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry / *LWT - Food Science and Technology* 59 (2014) 718-723.

123. Sema Gunduz, Suleyman Akman. Determination of lead in rice grains by solid sampling HR-CS GFAAS / *Food Chemistry* 141 (2013) 2634–2638.

124. Arlene S. Silva, Geovani C. Brandao, Geraldo D. Matos, Sergio L. C. Ferreira. Direct determination of chromium in infant formulas employing high-

resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry and solid sample analysis / *Talanta* 144 (2015) 39–43.

125. Alex Virgilio, Jardes F. Rêgo, Ariane I. Barros and José A. Gomes Neto. Determination of Cd, Ni and V in Spices by Solid Sampling High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 26, No. 10, 1988-1993, 2015.

126. Magdalena Krawczyk. Determination of macro and trace elements in multivitamin dietary supplements by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling / *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 88 (2014) 377–384.

127. Bohrer D., Heitmann U., Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Welz B., Bertagnolli D. Determination of aluminium in highly concentrated iron samples: study of interferences using h-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2007. T. 62. № 9. C. 1012-1018.

128. Semin Atilgan, et. al. Monitoring of Pd in airborne particulates by solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry / *Spectrochimica Acta Part B* 70 (2012) 33–38.

129. Abdallah A. Shaltout, et. al. Method development for the determination of Cd, Cu, Ni and Pb in PM_{2.5} particles sampled in industrial and urban areas of Greater Cairo, Egypt, using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Microchemical Journal* 113 (2014) 4–9.

130. Abdallah A. Shaltout, Bernhard Welz, Ivan N.B. Castilho. Determinations of Sb and Mo in Cairo's dust using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis / *Atmospheric Environment* 81 (2013) 18-24.

131. Rennan G.O. Araujo, et. al Determination of silver in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling / *Microchemical Journal* 109 (2013) 36–40.

132. Rennan G.O. Araujo, et.al. Determination of mercury in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling / *Spectrochimica Acta Part B* 66 (2011) 378–382.

133. Ivan N.B. Castilho, Bernhard Welz, et. al. Comparison of three different sample preparation procedures for the determination of traffic-related elements in airborne particulate matter collected on glass fiber filters / *Talanta* 88 (2012) 689– 695.

134. Rennan G.O. Araujo, et.al. Determination of antimony in airborne particulate matter collected on filters using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25, 580–584.

135. Colares L., et. al. Application of disposable starch-based platforms for sample introduction and determination of refractory elements using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis / *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, 30, 381-388.

136. Castilho Ivan N. B., et.al. Determination of selenium in soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis / *Anal. Methods*. 2014. V. 6. P. 2870-2875.

137. Mauana Schneider, et. al. A simple sample preparation procedure for the fast screening of selenium species in soil samples using alkaline extraction and hydride-generation graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Microchemical Journal* 125 (2016) 50–55.

138. Luiz Raposo J., de Oliveira S.R., Caldas N.M., Neto J. A. G. Evaluation of alternate lines of Fe for sequential multi-element determination of Cu, Fe, Mn and Zn in soil extracts by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. // *Analytica Chimica Acta*, 2008, V. 627, № 2, pp. 198-202.

139. Bernhard Welz, et.al. Unusual calibration curves observed for iron using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Spectrochimica Acta Part B* 65 (2010) 258–262.

140. Nil Ozbek, Suleyman Akman. Method development for the determination of fluorine in toothpaste via molecular absorption of aluminum mono fluoride using a high-resolution continuum source nitrous oxide/acetylene flame atomic absorption spectrophotometer / *Talanta* 94 (2012) 246– 250.

141. Heike Gleisner, et. al. A fast and accurate method for the determination of total and soluble fluorine in toothpaste using high-resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry and its comparison with established techniques / *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 54 (2011) 1040–1046.

142. Castilho Ivan N. B., et.al. Determination of aluminum in moisturizing body lotions using graphitefurnaceatomicabsorptionspectrometry / *Anal. Methods*. 2015. V. 7. P. 9636-9640.

143. Barros A.I., et. al. Analytical Procedures for Cadmium Determination in Facial Make-Up Samples by GraphiteFurnace AAS / *Atomic spectroscopy*. 2015. V. 36. P. 102-107.

144. Sema Gunduz, Suleyman Akman. Investigation of lead contents in lipsticks by solid sampling high resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry / *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 65 (2013) 34–37.

145. Ariane I. Barros, Tiago V. Silva, Edilene C. Ferreira and José A. Gomes Neto. Determination of Lead in Eye Shadow and Blush by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Employing Direct Solid Sampling / *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 26, No. 1, 140-146, 2015.

146. Rust J.A., Nóbrega J.A., Calloway Jr. C.P., Jones B.T. Advances with tungsten coil atomizers: continuum source atomic absorption and emission. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005. T. 60. № 5. C. 589-598.

147. Sun Bo-Si; Ren Ting; Zhao Li-Jiao; Zhong Ru-Gang. Determination of trace lead in environmental water by cloud point extraction-highresolutioncontinuumsourcegraphitefurnaceatomicabsorptionspectrometry / *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi / Spectroscopy and Spectral Analysis*, V. 32. 2012. P. 2847-2852.

148. Shekhar R., et. al. Determination of thallium at trace levels by electrolyte cathode discharge atomic emission spectrometry with improved sensitivity / *Anal. Methods*. 2014. V. 6. P. 732-740.

149. Ren T., et. al. Determination of Lead, Cadmium, Copper, and Nickel in the Tonghui River of Beijing, China, by Cloud Point Extraction-High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / *Journal of environmental quality*. 2013. V. 42. P.1752-1762.

150. IUPAC, Analytical Chemistry Division. Nomenclature, symbol, units and their usage in spectrochemical analysis. II. Data interpretation. *Spectrochim. Acta. Part B*. – 1978. – V. 33. – № 6. – P. 241-246.

151. Currie, L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities // *IUPAC Recommendations 1995. Pure & Appl. Chem.* – 1995. – V.67. –P.1699-1723.

152. Mocak, J.A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques / J. Mocak, A.M. Bond, S. Mitchell, G. Schollary // *IUPAC Technical Report 1997. Pure&Appl. Chem.* –1997. – V. 69. –P. 297- 328.

153. Доронина М.С. Многокомпонентный анализ возвратного металлсодержащего сырья методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2014.

154. Дмитриева А.П. Атомно-абсорбционное определение токсичных легколетучих элементов (Hg, Sb, Bi) в техногенном сырье и объектах окружающей среды: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2013.

155. Дальнова О.А. Сорбционно-атомно-абсорбционный анализ вторичного и техногенного сырья на содержание платиновых металлов: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2009.

156. Барановская В.Б., Дальнова О.А., Дальнова Ю.С., Филатова Д.Г., Хуснутдинов О.Р. Способ получения сорбента рутения. Патент РФ №2605255. Заявка: 2015141799/05, 22.01.2016, опубл.: 20.12.2016.

157. Дальнова О.А., Дальнова Ю.С., Барановская В.Б., Тертышный И.Г., Донцова Г.А., Хуснутдинов О.Р. Способ получения сорбента редкоземельных металлов. Патент РФ № 2579133. Заявка: 2014137658/05 от 18.09.2014, опубл.: 27.03.2016.

158. Дальнова О.А. Новые аминотиоэфирные сорбенты для выделения и концентрирования примесей тяжелых металлов в экоаналитическом контроле сточных вод // Грант РФФИ №16-03-00843.

159. Palacios M. A., Gomez M., Moldovan M., Gomez B. Assessment of Environmental Contamination Risk by Pt, Rh and Pd from Automobile Catalyst, *Microchemical Journal*. – 2000. – V. 67. – P. 105.

160. Gomez B., Palacios M. A., Gomez M., et. al. Levels and Risk Assessment for Humans and Ecosystems of Platinum-group Elements in the Airborne Particles and Road Dust of Some European Cities, *Science of the Total Environment*. – 2002. – V. 299. – P. 1.

161. Wang Yajun, Li Xiaozheng. Health risk of platinum group elements from automobile catalysts / *Procedia Engineering*. – 2012. – V. 45. – P. 1004.

162. Singer C., Zimmermann S., Sures B. Induction of Heat Shock Proteins (hsp70) in the Zebra Mussel (*Dreissena Polymorpha*) Following Exposure to Platinum Group Metals (platinum, palladium and rhodium): Comparison with Lead and Cadmium Exposures, *Aquatic Toxicology*. – 2005. – V. 75. – P. 65.

163. Zimmermann S., Messerschmidt J., von Bohlen A., Sures B. Uptake and Bioaccumulation of Platinum Group Metals (Pd, Pt, Rh) from Automobile Catalytic Converter Materials by the Zebra Mussel (*Dreissena Polymorpha*), *Environmental Research*. – 2005. – V. 98. – P. 203.

164. Sures B., Thielen F., Baska F., et. al. The Intestinal Parasite *Pomphorhynchus Laevis* a Sensitive Accumulation Indicator for the Platinum Group Metals Pt, Pd, and Rh, *Environmental Research*. – 2005. – V. 98. – P. 83.

165. Sures B., Zimmermann S., Messerschmidt J., et. al. First Report on the Uptake of Automobile Catalyst Emitted Palladium by European Eels (*Anguilla*

Anguilla) Following Experimental Exposure to Road Dust, Environmental Pollution. – 2001. – V. 113. – P. 341.

166. Bocca B., Alimonti A., Cristaudo A., et. al. Monitoring of the Exposure to Platinum-group Elements for Two Italian Population Groups through Urine Analysis, *Analytica Chimica Acta*. – 2004. – V. 512. – P. 19.

167. Caroli S., Alimonti A., Petrucci F., et. al. Assessment of Exposure to Platinum-group Metals in Urban Children, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2001. – V. 56. – P. 1241.

168. Merget R., Rosner G. Evaluation of the Health Risk of Platinum Group Metals Emitted from Automotive Catalytic Converters, *Science of the Total Environment*. – 2001. – V. 270. – P. 165.

Приложение А

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

УТВЕРЖДАЮ
Директор АО «Наука и инновации» -
Управляющей организации АО «Гиредмет»
Е.П. Маянов
_____ 2018 г.



МЕТОДИКА

инструментального ЭТААС-НИС определения Pd, Pt, Rh и Pb
в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе

Методика аттестована

Метрологическая служба АО «Гиредмет»

Свидетельство об аттестации № 1/01.00053-2014/2018 от 2 августа 2018 г.

Москва 2018 г.

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика устанавливает атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра метод определения Pd, Pt, Rh и Pb в отработанных автомобильных катализаторах (ОАК) на керамической основе.

Методика основана на переведении навески анализируемой пробы в раствор, испарении и атомизации раствора пробы в электротермическом атомизаторе, измерении атомного поглощения аналитических (резонансных) линий определяемых элементов с последующим определением аналитов по градуировочным характеристикам.

Диапазоны определения элементов (в массовых долях, %), а также аналитические линии аналитов (в нм) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны определения аналитов в ОАК

Определяемый элемент	Аналитическая линия	Диапазоны определений
Pd	244,791	0,002 – 0,5
Pt	265,945	0,005 – 0,3
Rh	343,489	0,0005 – 0,1
Pb	217,0	0,001 – 0,5

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ 12.0.004-79 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования

ГОСТ 12.2.033-78 Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 50444-92 Приборы, аппараты и оборудование медицинские. Общие технические условия

ГОСТ Р 52361-2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 10157-79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10929-76 Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные.

Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

3 ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термины, характеризующие показатели точности метода анализа, и их определения применяют в соответствии с терминами и определениями по ГОСТ Р ИСО 5725, ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р 52361.

4 ТРЕБОВАНИЯ

4.1 Общие требования к методам анализа и требования безопасности

4.1.1 Работы, связанные с химической подготовкой проб, должны проводиться при включенной вентиляции в вытяжных шкафах или боксах, оборудованных местным отсасывающим устройством по ГОСТ 12.4.021.

4.1.2 Рабочие места для выполнения анализов должны соответствовать ГОСТ 12.2.032 и ГОСТ 12.2.033.

4.1.3 Помещение, в котором расположен спектрометр, должно иметь местную вентиляцию в соответствии с ГОСТ 12.4.021.

4.1.4 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

4.1.5 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования инструкции по технике безопасности, утвержденной для лаборатории в установленном порядке.

4.2 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению анализа допускаются лица не моложе 18 лет, обученные в установленном порядке, освоившие соответствующие методы анализа и ознакомленные с инструкциями по охране труда и технике безопасности.

5 ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ МЕТОДИКИ

Показатели точности методики: стандартные отклонения повторяемости S_r

и промежуточной прецизионности $S_{I(ТО)}$, границы интервала Δ , в котором погрешность анализа находится с вероятностью $P = 0,95$, значения критического диапазона $CR_{0,95}(4)$, предела промежуточной прецизионности $I(ТО)$ (для доверительной вероятности $P=0,95$) приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели точности методики

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

Для промежуточных значений массовых долей значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по формуле (1):

$$A_x = A_n + (X - C_n) \frac{A_b - A_n}{C_b - C_n}, \quad (1)$$

где X – результат анализа;

C_n, C_b – нижняя и верхняя границы поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа;

A_n, A_b – значения показателя точности, соответствующие нижней и верхней границам поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа;

A_x – значение показателя точности для результата анализа X .

6 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

Спектрометр contrAA 600 Analytik Jena или аналогичный ему по аналитическим и метрологическим характеристикам, включающий:

- электротермический атомизатор с графитовой трубкой с 1-PIN платформой и пиролитическим покрытием;
- микродозировочное устройство;
- короткодуговая ксеноновая лампа высокого давления;
- двойной Эшелле-монокроматор высокого разрешения;
- CCD детектор.

Микроволновая система MARS 6 (CEM, США) с реакционными сосудами EasyPrep Plus.

Аргон марки А по ГОСТ 10157.

Одноканальный полимерный полуавтоматический дозатор по ГОСТ Р 50444, объемом от 0,1 до 10,0 мл.

Полимерные наконечники к дозатору по ГОСТ Р 50444, объемом от 0,1 до 10,0 мл.

Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,0002$ г.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 50, 100 мл.

Цилиндры вместимостью 10 мл по ГОСТ 1770.

Пипетки стеклянные градуировочные с делениями 1; 2; 5; 10 мл по ГОСТ 29227.

Вода для лабораторного анализа по ГОСТ 52501.

Кислота соляная по ГОСТ 14261 «осч» и разбавленная 1:35.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Смесь концентрированных соляной кислоты и перекиси водорода в соотношении объемов 4:1 (готовят непосредственно перед применением).

Стандартный раствор палладия фирмы High Purity Standards (1000 ± 3 мкг/мл).

Стандартный раствор платины фирмы High Purity Standards (1000 ± 3 мкг/мл).

Стандартный раствор родия фирмы High Purity Standards (1000 ± 3 мкг/мл).

Стандартный раствор свинца фирмы High Purity Standards (1000 ± 3 мкг/мл).

Химический модификатор 1 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ фирмы High Purity Standards.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 2.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Анализ выполняют при температуре от 15 °С до 35 °С и относительной влажности воздуха в помещении от 40 % до 80 %.

8 ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ АНАЛИЗА

8.1 Приготовление стандартных растворов сравнения платины, палладия, родия и свинца

С целью градуировки прибора готовят серию растворов определяемых элементов переменной концентрации. Для этого последовательно разбавляют головные стандартные растворы фирмы High Purity Standards путем помещения соответствующего объема стандартных растворов сравнения в мерную колбу, доводят до метки разбавленным раствором соляной кислоты (1:35) «осч» и перемешивают.

Раствор РС – 1. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 1 мл стандартного раствора Pt. Объем раствора доводят до метки разбавленным раствором соляной кислоты (1:35) «осч».

1 мл раствора РС – 1 содержит 10 мкг Pt.

Раствор РС – 2. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 1 мл стандартных растворов Pd, Pt, Rh, Pb. Объем раствора доводят до метки разбавленным раствором соляной кислоты (1:35) «осч».

1 мл раствора РС – 2 содержит 10 мкг всех элементов.

Далее проводят последовательное разбавление полученного раствора РС – 1. Обозначения растворов сравнения (РС) для установления градуировочных характеристик, объемы вводимых стандартных растворов сравнения и объемы используемых мерных колб, куда помещаются аликвоты стандартных растворов, указаны в таблице 3.

Таблица 3 – Состав растворов сравнения для установления градуировочной характеристики

Обозначение раствора сравнения для установления градуировочной характеристики	Элемент	Обозначение вводимого стандартного раствора сравнения	Объем мерной колбы, см ³	Объем вводимого стандартного раствора сравнения, см ³	Массовая концентрация определяемого элемента в растворе сравнения для установления градуировочной характеристики, мкг/см ³
РС – 3	Pt	РС – 1	100	4,0	0,4
РС – 4		РС – 1	100	3,0	0,3
РС – 5		РС – 1	100	2,0	0,2
РС – 6	Pd, Pt, Rh, Pb	РС – 2	100	5,0	0,5
РС – 7		РС – 6	50	10,0	0,1
РС – 8		РС – 6	50	5,0	0,05
РС – 9		РС – 6	50	2,5	0,025
РС – 10		РС – 7	50	5,0	0,01
РС – 11		РС – 8	50	5,0	0,005
РС – 12		РС – 9	50	5,0	0,0025
РС – 13		РС – 10	50	5,0	0,001

8.2 Подготовка прибора к проведению анализа

Атомно-абсорбционный спектрометр подготавливают к работе согласно инструкции по эксплуатации прибора.

Используют графитовую кювету с пиролитическим покрытием и платформой для всех определяемых элементов. Скорость подачи аргона на всех

стадиях (кроме стадии атомизации) – 2,0 л/мин; в течение стадии атомизации используют режим «газ-стоп». Прочие условия анализа при атомно-абсорбционном определении аналитов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Температурно-временная программа инструментального 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 ₄ H ₂ PO ₄	80	20	350 1300	20 20	1600	8	2450	5
		90	20						
		110	10						
Pd	–	80	20	350 1050	20 20	2300	7	2450	5
		90	20						
		110	10						
Pt	–	80	20	350 1400	20 20	2300	8	2450	5
		90	20						
		110	10						
Rh	–	80	20	350 1100	20 20	2400	7	2450	5
		90	20						
		110	10						

Рекомендуемые аналитические линии определяемых элементов приведены в таблице 1.

Допускается использование других линий при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 2.

8.3 Подготовка проб

8.3.1 Растворение проб отработанных автомобильных катализаторов на керамической основе для последующего определения Pd, Pt, Rh и Pb

Навеску пробы массой 0,1 – 0,3 г помещают в тефлоновый сосуд вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл свежеприготовленной смеси хлористоводородной кислоты и перекиси водорода (4:1). Реакционный сосуд закрывают крышкой и герметизируют, после чего помещают в систему микроволнового разложения и нагревают до 210 °C в течение 25 мин и выдерживают в течение 20 мин при данной температуре. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в колбу вместимостью 100 мл,

доводят до метки водой и перемешивают. Пипеткой отбирают аликвотную часть (2 – 5 мл) полученного раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 50 – 100 мл, доводят до метки (1:35) HCl «осч» и тщательно перемешивают.

Одновременно растворяют четыре параллельные навески пробы.

8.4 Получение раствора «холостой» пробы

Параллельно с растворением проб готовят раствор «холостой» пробы, выполняя все операции растворения и используя те же количества реактивов, для учета содержания определяемых элементов в реактивах.

8.5 Установление градуировочных характеристик

С целью установления градуировочных характеристик для Pt используют серию из десяти градуировочных растворов (РС-4 – РС-13) определяемого элемента, для Pb, Pd, Rh используют серию из семи градуировочных растворов (РС-7 – РС-13) определяемых элементов, а также раствор разбавленной HCl «осч» (1:35) в качестве нулевого стандарта.

Для каждого элемента в каждом растворе проводят по три измерения атомного поглощения и вычисляют среднее значение результатов измерений. По средним значениям атомного поглощения управляющая программа компьютера вычисляет параметры градуировочных характеристик и заносит в память. Коэффициент корреляции калибровочного графика должен быть не менее 0,999.

Допускается применять другие методы определения градуировочных характеристик, если это предусмотрено математическим обеспечением прибора.

9 ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Раствор «холостой» пробы вводят в графитовую печь и измеряют атомные поглощения аналитических линий определяемых элементов.

Растворы анализируемых проб (20 мкл) последовательно вводят в графитовую печь, каждый раз нагревая печь по заданной программе и измеряя атомное поглощение аналитической линии определяемого элемента. В соответствии с программой, управляющей спектрометром, для каждого из растворов анализируемой пробы выполняют по три измерения атомного

поглощения и вычисляют среднее значение. С помощью градуировочной характеристики находят концентрацию элемента в растворе пробы.

Если атомное поглощение A аналитической линии определяемого элемента при атомизации анализируемого раствора превышает значение A верхней точки градуировочной характеристики, то раствор анализируемой пробы разбавляют в n раз, подбирая фактор разбавления n так, чтобы значение A для раствора пробы стало меньше значения A для раствора сравнения.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Массовую долю элементов в пробе (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot V \cdot K \cdot 10^{-6}}{m} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где C – массовая концентрация элемента в анализируемом растворе, мкг/мл;

V – вместимость мерной колбы, в которой приготовлен анализируемый раствор, мл;

m – масса навески анализируемой пробы, г;

K – фактор разбавления пробы.

За результат анализа принимают среднее арифметическое четырех результатов параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески. Расхождение (размах) четырех результатов параллельных определений с доверительной вероятностью $P = 0,95$ не должно превышать критического диапазона – $CR_{0,95}(4)$.

Значения критического диапазона – $CR_{0,95}(4)$ приведены в таблице 2.

Числовое значение результата анализа округляют до цифры того же разряда, что и значение критического диапазона – $CR_{0,95}(4)$.

11 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ АНАЛИЗА

11.1 Контроль точности результатов параллельных определений

При контроле точности результатов параллельных определений разность наибольшего ($x_{\text{макс.}}$) и наименьшего ($x_{\text{мин.}}$) из четырех результатов параллельных определений не должна превышать норматива контроля – критического диапазона– $CR_{0,95}(4)$, т.е. с вероятностью $P = 0,95$ должно выполняться условие:

$$x_{\text{макс.}} - x_{\text{мин.}} \leq CR_{0,95}(4), \quad (3)$$

Значения $CR_{0,95}(4)$ приведены в таблице 2.

Если указанное соотношение не выполняется, анализ повторяют. Если диапазон восьми результатов параллельных определений не превышает значения критического диапазон $CR_{0,95}(8)$ для $n = 8$, т.е. с вероятностью $P = 0,95$ выполняется условие:

$$(x_{\text{макс}} - x_{\text{мин}}) \leq CR_{0,95}(8), \quad (4)$$

то за результат анализа принимают среднее арифметическое значение восьми результатов параллельных определений.

Критический диапазон рассчитывают по формуле:

$$CR_{0,95}(8) = f(8)S_r, \quad (5)$$

где $f(8)$ – коэффициент критического диапазона для восьми результатов параллельных определений, $f(8) = 4,3$;

S_r – стандартное отклонение повторяемости.

Значения S_r приведены в таблице 2. При повторном несоответствии полученных результатов нормативу за результат анализа принимают медиану восьми результатов параллельных определений, либо выполнение анализа

прекращают, вычисляют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

11.2 Контроль прецизионности в условиях промежуточной (с изменяющимися факторами оператора и времени) прецизионности

При контроле промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности абсолютное значение разности четырех результатов анализа одной и той же пробы (X_1, X_2) не должно превышать предела промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности $I(TO)$, т.е. с вероятностью $P = 0,95$ должно выполняться условие:

$$(X_1 - X_2) \leq I(TO), \quad (6)$$

Значение предела $I(TO)$ приведены в таблице 2.

При несоответствии полученных результатов нормативу выполнение анализов прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

11.3 Контроль правильности результатов анализа

Контроль правильности результатов анализа серии проб проводят методом варьирования навески.

Для этого от одной из ранее проанализированных проб, для которой был получен результат анализа $X_{ан1}$, берут четыре навески пробы массой в два раза меньше, чем были использованы при получении результата анализа $X_{ан1}$, проводят все операции, указанные в методике, и получают результат $X_{ан2}$. Абсолютное значение разности двух результатов анализа $|X_{ан1} - X_{ан2}|$ не должно превышать значения предела промежуточной прецизионности $I(TO)$, т.е. с доверительной вероятностью $P=0,95$ должно выполняться условие:

$$|X_{ан1} - X_{ан2}| \leq I(TO) \quad (7)$$

Значения предела I(ГО) приведены в таблице 2. При несоответствии полученных результатов нормативу выполнение анализов прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

Главный метролог

Начальник ИАСЦ

Заместитель начальника ИАСЦ

Научный сотрудник

Ю.А. Карпов

М.С. Доронина

О. А. Дальнова

В. В. Еськина

Приложение Б

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

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «Наука и инновации» -
Управляющей организации АО «Гиредмет»

Е.П. Маянов



2018 г.

МЕТОДИКА

химико-спектрального определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te методом ЭТААС-НИС
в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе
с применением аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ

Методика аттестована

Метрологическая служба АО «Гиредмет»

Свидетельство об аттестации № 2/01.00053-2014/2018 от 2 августа 2018 г.

Москва 2018 г.

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика устанавливает химико-спектральный атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра метод определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te в отработанных автомобильных катализаторах (ОАК) на керамической основе после группового концентрирования с применением аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ.

Методика основана на переведении навески анализируемой пробы в раствор, концентрировании аналитов гранулированным S,N-содержащим гетероцепным комплексообразующим полимерным сорбентом ЭДК-МТХ, отфильтровывании концентрата, испарении и атомизации раствора концентрата пробы в электротермическом атомизаторе, измерении атомного поглощения аналитических (резонансных) линий определяемых элементов с последующим определением аналитов по градуировочным характеристикам.

Диапазоны определения элементов (в массовых долях, %), а также аналитические линии аналитов (в нм) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны определения аналитов в ОАК

Определяемый элемент	Аналитическая линия	Диапазоны определений
As	193,696	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$
Bi	223,060	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$
Cd	228,801	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$
Sb	217,581	$1 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-4}$
Se	196,026	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$
Te	214,281	$5 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-4}$

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ 12.0.004-79 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования

ГОСТ 12.2.033-78 Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 50444-92 Приборы, аппараты и оборудование медицинские. Общие технические условия

ГОСТ Р 52361-2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 10157-79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10929-76 Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты

ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты

ГОСТ 19908-90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного стекла. Общие технические условия

ГОСТ 23932-90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размер

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ТУ 2642-001-13927158-2003 Фильтры обеззоленные "Синяя лента", "Белая лента", "Красная лента"

3 ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термины, характеризующие показатели точности метода анализа, и их определения применяют в соответствии с терминами и определениями по ГОСТ Р ИСО 5725, ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р 52361.

4 ТРЕБОВАНИЯ

4.1 Общие требования к методам анализа и требования безопасности

4.1.1 Работы, связанные с химической подготовкой проб, должны проводиться при включенной вентиляции в вытяжных шкафах или боксах, оборудованных местным отсасывающим устройством по ГОСТ 12.4.021.

4.1.2 Рабочие места для выполнения анализов должны соответствовать ГОСТ 12.2.032 и ГОСТ 12.2.033.

4.1.3 Помещение, в котором расположен спектрометр, должно иметь местную вентиляцию в соответствии с ГОСТ 12.4.021.

4.1.4 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

4.1.5 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования инструкции по технике безопасности, утвержденной для лаборатории в установленном порядке.

4.2 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению анализа допускаются лица не моложе 18 лет, обученные в установленном порядке, освоившие соответствующие методы анализа и ознакомленные с инструкциями по охране труда и технике безопасности.

5 ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ МЕТОДИКИ

Показатели точности методики: стандартные отклонения повторяемости S_r и промежуточной прецизионности $S_{I(TO)}$, границы интервала Δ , в котором погрешность анализа находится с вероятностью $P = 0,95$, значения критического диапазона $CR_{0,95}(4)$, предела промежуточной прецизионности $I(TO)$ (для доверительной вероятности $P=0,95$) приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели точности методики

Массовая доля, %

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

Для промежуточных значений массовых долей значения показателей точности находят методом линейной интерполяции по формуле (1):

$$A_x = A_n + (X - C_n) \frac{A_v - A_n}{C_v - C_n}, \quad (1)$$

где X – результат анализа;

C_n , C_v – нижняя и верхняя границы поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа;

A_n , A_v – значения показателя точности, соответствующие нижней и верхней границам поддиапазона содержаний, в котором находится результат анализа;

A_x – значение показателя точности для результата анализа X .

6 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

Спектрометр contrAA 600 Analytik Jena или аналогичный ему по аналитическим и метрологическим характеристикам, включающий:

- электротермический атолизатор с графитовой трубкой с 1-PIN платформой и пиролитическим покрытием;
- микродозировочное устройство;
- короткодуговая ксеноновая лампа высокого давления;
- двойной Эшелле-монохроматор высокого разрешения;
- CCD детектор.

Микроволновая система MARS 6 (СЕМ, США) с реакционными сосудами EasyPrep Plus.

Аргон марки А по ГОСТ 10157.

Одноканальный полимерный полуавтоматический дозатор по ГОСТ Р 50444, объемом от 0,1 до 10,0 мл.

Полимерные наконечники к дозатору по ГОСТ Р 50444, объемом от 0,1 до 10,0 мл.

Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,0002$ г.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10, 25, 50, 100 мл.

Конические колбы по ГОСТ 25336 вместимостью 10, 100 мл.

Цилиндры вместимостью 10 мл по ГОСТ 1770.

Пипетки стеклянные градуировочные с делениями 1; 2; 5; 10 мл по ГОСТ 29227.

Стеклянные часовые по ГОСТ 23932 диаметром 55 мм.

Воронки из прозрачного стекла по ГОСТ 19908 диаметром 45 мм.

Стаканы стеклянные вместимостью по 250 мл по ГОСТ 23932.

Фильтры обеззоленные "Синяя лента", "Белая лента", "Красная лента" по ТУ 2642-001-13927158.

Вода для лабораторного анализа по ГОСТ 52501.

Кислота соляная по ГОСТ 14261 «осч» и растворы 0,1 и 3 М.

Кислота азотная по ГОСТ 11125 «осч» и разбавленная 1:35.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Смесь концентрированных соляной кислоты и перекиси водорода в соотношении объемов 4:1 (готовят непосредственно перед применением).

Стандартный раствор мышьяка фирмы High Purity Standards (1000 ± 3 мкг/мл).

Стандартный раствор висмута фирмы High Purity Standards (1000 ± 3 мкг/мл).

Стандартный раствор кадмия фирмы High Purity Standards (1000 ± 3 мкг/мл).

Стандартный раствор сурьмы фирмы High Purity Standards (1000 ± 3 мкг/мл).

Стандартный раствор селена фирмы High Purity Standards (1000 ± 3 мкг/мл).

Стандартный раствор теллура фирмы High Purity Standards (1000 ± 3 мкг/мл).

Химические модификаторы 0,1 % $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 5 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ фирмы High Purity Standards и их смесь в соотношении 100:1.

Сорбент S,N-содержащий гетероцепной ЭДК-МТХ.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 2.

7 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Анализ выполняют при температуре от 15 °С до 35 °С и относительной влажности воздуха в помещении от 40 % до 80 %.

8 ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ АНАЛИЗА

8.1 Приготовление стандартных растворов сравнения мышьяка, висмута, кадмия, сурьмы, селена и теллура

С целью градуировки прибора готовят серию растворов определяемых элементов переменной концентрации. Для этого последовательно разбавляют головные стандартные растворы фирмы High Purity Standards путем помещения соответствующего объема стандартных растворов сравнения в мерную колбу, доводят до метки разбавленным раствором азотной кислоты (1:35) «осч» и перемешивают.

Раствор РС – 1. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 1 мл стандартных растворов As, Bi, Sb, Se, Te. Объем раствора доводят до метки разбавленным раствором азотной кислоты (1:35) «осч».

1 мл раствора РС – 1 содержит 10 мкг всех элементов.

Раствор РС – 2. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 1 мл стандартного раствора Cd. Объем раствора доводят до метки разбавленным раствором азотной кислоты (1:35) «осч».

1 мл раствора РС – 2 содержит 10 мкг Cd.

Раствор РС – 3. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 1 мл стандартного раствора РС – 2. Объем раствора доводят до метки разбавленным раствором азотной кислоты (1:35) «осч».

1 мл раствора РС – 3 содержит 0,1 мкг Cd.

Далее проводят последовательное разбавление полученного раствора РС – 1. Обозначения растворов сравнения (РС) для установления градуировочных характеристик, объемы вводимых стандартных растворов сравнения и объемы используемых мерных колб, куда помещаются аликвоты стандартных растворов, указаны в таблице 3.

Таблица 3 – Состав растворов сравнения для установления градуировочной характеристики

Обозначение раствора сравнения для установления градуировочной характеристики	Элемент	Обозначение вводимого стандартного раствора сравнения	Объем мерной колбы, см ³	Объем вводимого стандартного раствора сравнения, см ³	Массовая концентрация определяемого элемента в растворе сравнения для установления градуировочной характеристики, мкг/см ³
РС – 4	As, Bi, Sb, Se, Te	РС – 1	100	3,0	0,3
РС – 5		РС – 1	100	2,0	0,2
РС – 6		РС – 1	100	1,0	0,1
РС – 7		РС – 6	50	25,0	0,05
РС – 8		РС – 5	50	5,0	0,02
РС – 9	As, Bi, Cd, Sb, Se, Te	РС – 6	50	5,0	0,01
		РС – 3		5,0	
РС – 10		РС – 7	50	5,0	0,005
		РС – 3		2,5	
РС – 11		РС – 8	50	5,0	0,002
		РС – 3		1,0	
РС – 12		РС – 9	50	5,0	0,001
РС – 13		РС – 10	50	5,0	0,0005
РС – 14	РС – 11	50	5,0	0,0002	

8.2 Подготовка прибора к проведению анализа

Атомно-абсорбционный спектрометр подготавливают к работе согласно инструкции по эксплуатации прибора.

Используют графитовую кювету с пиролитическим покрытием и платформой для всех определяемых элементов. Скорость подачи аргона на всех стадиях (кроме стадии атомизации) – 2,0 л/мин; в течение стадии атомизации используют режим «газ-стоп». Прочие условия анализа при атомно-абсорбционном определении аналитов приведены в таблице 4.

Рекомендуемые аналитические линии определяемых элементов приведены в таблице 1.

Допускается использование других линий при условии получения показателей точности, не уступающих указанным в таблице 2.

Таблица 4 – Температурно-временная программа химико-спектрального 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
As	0,1 % Pd(NO ₃) ₂	80	20	350	20	2200	7	2450	5
		90	20	1300	10				
		110	10						
Bi	0,1 % Pd(NO ₃) ₂ + 0,05 % Mg(NO ₃) ₂	80	20	350	20	2200	7	2450	5
		90	20	1000	10				
		110	10						
Cd	1 % NH ₄ H ₂ PO ₄	80	20	350	20	1600	9	2450	5
		90	20	1000	10				
		110	10						
Sb	0,1 % Pd(NO ₃) ₂ + 0,05 % Mg(NO ₃) ₂	80	20	350	20	2250	7	2450	5
		90	20	1200	10				
		110	10						
Se	0,1 % Pd(NO ₃) ₂ + 0,05 % Mg(NO ₃) ₂	80	20	350	20	2200	7	2450	5
		90	20	1250	10				
		110	10						
Te	0,1 % Pd(NO ₃) ₂ + 0,05 % Mg(NO ₃) ₂	80	20	350	20	2200	6	2450	5
		90	20	1500	10				
		110	10						

8.3 Подготовка проб

8.3.1 Растворение проб отработанных автомобильных катализаторов на керамической основе для последующего определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te

Навеску пробы массой 0,2 – 0,3 г помещают в тefлоновый сосуд вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл свежеприготовленной смеси хлористоводородной кислоты и перекиси водорода (4:1). Реакционный сосуд закрывают крышкой и герметизируют, после чего помещают в систему микроволнового разложения и нагревают до 210 °С в течение 25 мин и выдерживают в течение 20 мин при данной температуре. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

Одновременно растворяют четыре параллельные навески пробы.

8.3.2 Сорбционное концентрирование As, Bi, Cd, Sb, Se и Te

Аликвотную часть (10 мл) раствора (п. 8.3.1) помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл, добавляют 40 мл $\text{H}_2\text{O}_{\text{деион}}$ и 0,1 – 0,2 г сорбента ЭДК-МТХ, накрывают часовым стеклом и проводят сорбцию ТЭ в течение 40 мин при перемешивании и температуре 20-22 °С. После этого сорбент-концентрат отделяют от раствора фильтрованием через плотный фильтр, промывают на фильтре раствором (HNO_3 «осч» (1:35)). Затем сорбент-концентрат переносят (высушивание-стряхивание) с фильтра в колбу и, добавляя к нему в колбу 3 мл конц. HNO_3 осч, проводят десорбцию в течение 20 мин под часовым стеклом при температуре 20-22 °С. После проведения стадии десорбции отделяют «неактивную» матрицу сорбента от десорбата путем фильтрования в колбу на 10 – 25 мл, промывают сорбент на фильтре $\text{H}_2\text{O}_{\text{деион}}$ и доводят до метки $\text{H}_2\text{O}_{\text{деион}}$.

8.4 Получение раствора «холостой» пробы

Параллельно с растворением проб с последующим концентрированием готовят раствор «холостой» пробы, выполняя все операции растворения и используя те же количества реактивов, для учета содержания определяемых элементов в реактивах.

8.5 Установление градуировочных характеристик

С целью установления градуировочных характеристик для As и Se используют серию из девяти (РС-4 – РС-12) градуировочных растворов

определяемых элементов, для V_i используют серию из семи (РС-6 – РС-12) градуировочных растворов аналита, для Cd используют серию из шести (РС-9 – РС-14) градуировочных растворов аналита, для Sb , Te используют серию из восьми (РС-5 – РС-12) градуировочных растворов определяемых элементов, а также раствор разбавленной HNO_3 «осч» (1:35) в качестве нулевого стандарта.

Для каждого элемента в каждом растворе проводят по три измерения атомного поглощения и вычисляют среднее значение результатов измерений. По средним значениям атомного поглощения управляющая программа компьютера вычисляет параметры градуировочных характеристик и заносит в память. Коэффициент корреляции калибровочного графика должен быть не менее 0,999.

Допускается применять другие методы определения градуировочных характеристик, если это предусмотрено математическим обеспечением прибора.

9 ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Раствор «холостой» пробы вводят в графитовую печь и измеряют атомные поглощения аналитических линий определяемых элементов.

Растворы анализируемых проб (20 мкл) последовательно вводят в графитовую печь, каждый раз нагревая печь по заданной программе и измеряя атомное поглощение аналитической линии определяемого элемента. В соответствии с программой, управляющей спектрометром, для каждого из растворов анализируемой пробы выполняют по три измерения атомного поглощения и вычисляют среднее значение. С помощью градуировочной характеристики находят концентрацию элемента в растворе пробы.

Если атомное поглощение A аналитической линии определяемого элемента при атомизации анализируемого раствора превышает значение A верхней точки градуировочной характеристики, то раствор анализируемой пробы разбавляют в n раз, подбирая фактор разбавления n так, чтобы значение A для раствора пробы стало меньше значения A для раствора сравнения.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Массовую долю элементов в пробе (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot V \cdot K \cdot 10^{-6}}{m} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где C – массовая концентрация элемента в анализируемом растворе, мкг/мл;

V – вместимость мерной колбы, в которой приготовлен анализируемый раствор, мл;

m – масса навески анализируемой пробы, г;

K – фактор разбавления пробы.

За результат анализа принимают среднее арифметическое четырех результатов параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески. Расхождение (размах) четырех результатов параллельных определений с доверительной вероятностью $P = 0,95$ не должно превышать критического диапазона – $CR_{0,95}(4)$.

Значения критического диапазона – $CR_{0,95}(4)$ приведены в таблице 2.

Числовое значение результата анализа округляют до цифры того же разряда, что и значение критического диапазона – $CR_{0,95}(4)$.

11 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ АНАЛИЗА

11.1 Контроль точности результатов параллельных определений

При контроле точности результатов параллельных определений разность наибольшего ($x_{\text{макс.}}$) и наименьшего ($x_{\text{мин.}}$) из четырех результатов параллельных определений не должна превышать норматива контроля – критического диапазона – $CR_{0,95}(4)$, т.е. с вероятностью $P = 0,95$ должно выполняться условие:

$$x_{\text{макс.}} - x_{\text{мин.}} \leq CR_{0,95}(4), \quad (3)$$

Значения $CR_{0,95}(4)$ приведены в таблице 2.

Если указанное соотношение не выполняется, анализ повторяют. Если диапазон восьми результатов параллельных определений не превышает значения критического диапазона $CR_{0,95}(8)$ для $n = 8$, т.е. с вероятностью $P = 0,95$ выполняется условие:

$$(x_{\text{макс}} - x_{\text{мин}}) \leq CR_{0,95}(8), \quad (4)$$

то за результат анализа принимают среднее арифметическое значение восьми результатов параллельных определений.

Критический диапазон рассчитывают по формуле:

$$CR_{0,95}(8) = f(8)S_r, \quad (5)$$

где $f(8)$ – коэффициент критического диапазона для восьми результатов параллельных определений, $f(8) = 4,3$;

S_r – стандартное отклонение повторяемости.

Значения S_r приведены в таблице 2. При повторном несоответствии полученных результатов нормативу за результат анализа принимают медиану восьми результатов параллельных определений, либо выполнение анализа прекращают, вычисляют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

11.2 Контроль прецизионности в условиях промежуточной (с изменяющимися факторами оператора и времени) прецизионности

При контроле промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности абсолютное значение разности четырех результатов анализа одной и той же пробы (X_1, X_2) не должно превышать предела промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности $I(TO)$, т.е. с вероятностью $P = 0,95$ должно выполняться условие:

$$(X_1 - X_2) \leq I(TO), \quad (6)$$

Значение предела $I(TO)$ приведены в таблице 2.

При несоответствии полученных результатов нормативу выполнение анализов прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

11.3 Контроль правильности результатов анализа

Контроль правильности результатов анализа серии проб проводят методом варьирования навески.

Для этого от одной из ранее проанализированных проб, для которой был получен результат анализа $X_{ан1}$, берут четыре навески пробы массой в два раза меньше, чем были использованы при получении результата анализа $X_{ан1}$, проводят все операции, указанные в методике, и получают результат $X_{ан2}$. Абсолютное значение разности двух результатов анализа $|X_{ан1}-X_{ан2}|$ не должно превышать значения предела промежуточной прецизионности $I(TO)$, т.е. с доверительной вероятностью $P=0,95$ должно выполняться условие:

$$|X_{ан1}-X_{ан2}| \leq I(TO) \quad (7)$$

Значения предела $I(TO)$ приведены в таблице 2. При несоответствии полученных результатов нормативу выполнение анализов прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

Главный метролог

Начальник ИАСЦ

Заместитель начальника ИАСЦ

Научный сотрудник

Ю.А. Карпов

М.С. Доронина

О. А. Дальнова

В. В. Еськина

Приложение В

**Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»
АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности**

"Гиредмет"

**Аттестат аккредитации в области обеспечения единства измерений
Федеральной службы по аккредитации
№ 01.00053-2014 от 30 мая 2014 г.**

119017, Москва, Б. Толмачевский пер., д.5, стр.1 Тел./ Факс (495) 953 87 91
E-mail: karpov@giredmet.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 1/01.00053-2014/2018
от 2 августа 2018 г.**

об аттестации**методики количественного химического анализа****Наименование методики**

Методика инструментального ЭТААС-НИС определения Pd, Pt, Rh и Pb в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе

Разработчик

АО «Гиредмет» 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д.5, стр.1

Методика инструментального ЭТААС-НИС определения Pd, Pt, Rh и Pb в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе, регламентированная документом № PGM-Pb-01/18, на 14 листах,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МКХА.

Подтверждение соответствия методики анализа установленным требованиям проводится путем подтверждения правильности и оценки прецизионности в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Контроль правильности предусмотрен с помощью метода варьирования навески.

(см. на обороте)

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 1.

Таблица 1

массовая доля, %

Определяемый элемент	Содержание определяемого элемента	S_r	$CR_{0,95}(4)$	$S_{I(ТО)}$	$I(ТО)$	$\pm \Delta$
Pb, Pd, Pt, Rh	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	$5 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Примечание- S_r - стандартное отклонение повторяемости; $S_{I(ТО)}$ - стандартное отклонение внутрिलाбораторной прецизионности (с изменяющимися факторами оператора и времени); $\pm \Delta$ - границы интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью $P = 0,95$; $CR_{0,95}(4)$ – значение критического диапазона (при $n=4$, $P = 0,95$); $I(ТО)$ - значение предела внутрिलाбораторной прецизионности (при $P = 0,95$).						

Для промежуточных значений массовых долей свинца, палладия, платины и родия значения показателей точности находят методом линейной интерполяции.

Директор АО «Наука и инновации» -
Управляющей организации АО «Гиредмет»

 Е.П. Маянов

Главный метролог



Ю.А. Карпов

**Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»
АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности**

"Гиредмет"

**Аттестат аккредитации в области обеспечения единства измерений
Федеральной службы по аккредитации
№ 01.00053-2014 от 30 мая 2014 г.**

119017, Москва, Б. Толмачевский пер., д.5, стр.1 Тел./ Факс (495) 953 87 91
E-mail: karpov@giredmet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 2/01.00053-2014/2018

от 2 августа 2018 г.

об аттестации

методики количественного химического анализа

Наименование методики

Методика химико-спектрального определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te методом ЭТААС-НИС в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе с применением аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ

Разработчик

АО «Гиредмет» 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д.5, стр.1

Методика химико-спектрального определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te методом ЭТААС-НИС в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе с применением аминотиоэфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ, регламентированная документом № ТЕ-01/18, на 15 листах,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МКХА.

Подтверждение соответствия методики анализа установленным требованиям проводится путем подтверждения правильности и оценки прецизионности в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Контроль правильности предусмотрен с помощью метода варьирования навески.

(см. на обороте)

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 1.

Таблица 1

Определяемый элемент	Содержание определяемого элемента	массовая доля, %				
		S_r	$CR_{0,95}(4)$	$S_{I(TO)}$	$I(TO)$	$\pm \Delta$
Pb, Pd, Pt, Rh	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	$5 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$

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

Для промежуточных значений массовых долей свинца, палладия, платины и родия значения показателей точности находят методом линейной интерполяции.

Директор АО «Наука и инновации» -
Управляющей организации АО «Гиредмет»

 Е.П. Маянов

Главный метролог



Ю.А. Карпов

Приложение Г

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

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «Наука и инновации» -
Управляющей организации АО «Гиредмет»

Е.П. Маянов

2018 г.



АКТ

о внедрении методик количественного химического анализа

Настоящий акт составлен о том, что в Испытательном аналитико-сертификационном центре АО «Гиредмет» были внедрены следующие методики анализа отработанных автомобильных катализаторов на керамической основе, разработанные и аттестованные в АО «Гиредмет»:

1 Методика инструментального ЭТААС-НИС определения Pd, Pt, Rh и Pb в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе, свидетельство об аттестации № 1/01.00053-2014/2018 от 2 августа 2018 г.

2 Методика химико-спектрального определения As, Bi, Cd, Sb, Se и Te методом ЭТААС-НИС в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе с применением аминотиозфирного гибрида-сорбента ЭДК-МТХ, свидетельство об аттестации № 2/01.00053-2014/2018 от 2 августа 2018 г.

Методики отвечают требованиям стандарта ГОСТ Р 8.563-2009 и соответствуют указанным в них метрологическим характеристикам.

Начальник Испытательного аналитико-
сертификационного центра АО «Гиредмет»

М.С. Доронина