

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-11-5-14

УДК (UDC) 543.6,546.9,66.097.3

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ
ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ (ОБЗОР)© Т. Ю. Алексеева^{1,2}, Ю. А. Карпов^{2,3,4}, О. А. Дальнова^{2,3},
В. В. Еськина^{2,3}, В. Б. Барановская^{2,3,4}, Л. Д. Горбатова⁵¹ ООО «АНСЕРТЭКО», Москва, Россия.² НИТУ «МИСиС», Москва, Россия.³ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ», Москва, Россия.⁴ Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия; e-mail: karpov-yury@yandex.ru⁵ АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», г. Верхняя Пышма, Россия; e-mail: mai@ezocm.ru*Статья поступила 20 июня 2017 г.*

Отработанные автомобильные катализаторы (АК) занимают особое место среди вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы (сырье ВДМ). Точное определение платиновых металлов в отработанных катализаторах имеет очень важное, а зачастую и решающее значение для оценки экономической эффективности процесса утилизации. В настоящей работе приведен обзор описанных в литературных источниках методов анализа отработанных АК, а также представлены методические разработки института «Гиредмет» совместно с центром «АНСЕРТЭКО» при НИТУ «МИСиС» по анализу АК. Основное внимание уделено применению автоклавного и микроволнового разложения для химической подготовки таких трудновскрываемых объектов, как АК. Отражены преимущества анализа АК с применением метода пробирного концентрирования на базе разработок Екатеринбургского завода по обработке цветных металлов. Разработаны и аттестованы атомно-эмиссионные, атомно-абсорбционные и химико-спектральные методики анализа АК, а также намечены пути их дальнейшего совершенствования.

Ключевые слова: аналитический контроль; отработанные автомобильные катализаторы; металлы платиновой группы.

CURRENT STATE AND PROBLEMS OF ANALYTICAL CONTROL
OF WASTE AUTOMOTIVE CATALYSTS (REVIEW)© T. Yu. Alekseeva, Yu. A. Karpov, O. A. Dalnova, V. V. Eskina,
V. B. Baranovskaya, and L. D. Gorbatova*Submitted June 20, 2017.*

Spent autocatalysts hold a specific place among secondary raw materials containing precious metals. Precise determination of platinum metals in spent autocatalysts (SA) plays a very important role affecting the economic efficiency of the utilization process. We generalize the existing methods of analysis of spent autocatalysts presented in the literature and methodological developments of the Institute "Giredmet" in collaboration with the Center "ANSERTECO" and NUST "MISIS" regarding the same problem. The main emphasis is made on the use of modern tools for chemical preparation of hard-to-break object like spent autocatalysts: autoclave and microwave opening of the samples. The advantages of using the assay concentration method based on the developments of the Ekaterinburg Non-Ferrous Metals Processing Plant for analysis of spent autocatalysts are considered. The atomic emission, atomic absorption and chemical spectroscopic methods of SA analysis have been developed and certified along with the guidelines of their further improvement.

Keywords: analytical control; spent autocatalysts; platinum group metals.

Отработанные автомобильные катализаторы занимают особое место среди вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы (сырье ВДМ). Это обусловлено тем, что данный вид отходов стал образовывать-

ся у нас в стране не так давно. В США и Японии начали оснащать автомобили нейтрализаторами выхлопных отработавших газов еще с 60-х годов, когда ряд принятых законодательных актов вынудил автопро-

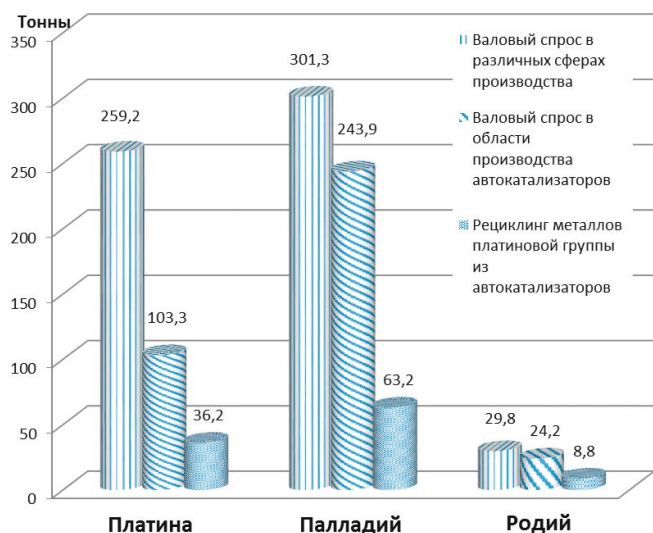


Рис. 1. Диаграмма валового спроса на платину, палладий и родий в 2016 г. по данным компании «Johnson Matthey» [2]

мышленность заняться созданием систем нейтрализации [1]. Россия к проблеме утилизации отработанных АК вплотную подошла только в настоящее время, когда отработанные АК стали значительным источником вторичных металлов платиновой группы (МПГ).

Например, по данным компании «Johnson Matthey» [2] в 2016 г. валовый спрос на платину, палладий и родий в области производства автокатализаторов составил: Pt — 103,3 т (около 40 % валового спроса), Pd — 243,9 т (81 % от валового спроса) и Rh — 24,2 т (81 % от валового спроса) (рис. 1).

При этом рециклинг МПГ из автокатализаторов составил 36,2 т (Pt), 63,2 т (Pd) и 8,8 т (Rh). И хотя в мире проводятся интенсивные научные исследования в целях разработки новых катализаторов с меньшим содержанием платиноидов или вообще без них, в ближайшем будущем из-за растущего числа автомобилей и нагрузки на окружающую среду необходимость в существенном количестве МПГ будет все еще очень высока.

Таким образом, отработанные АК являются значительным источником извлечения вторичных металлов платиновой группы, которое имеет ряд преимуществ: простая технология, низкий уровень инвестиций, короткий производственный цикл, уменьшение загрязнения окружающей среды и высокий экономический эффект. Извлечение и переработка МПГ из отработанных катализаторов успешно практикуются во многих странах, например, Umicore (Бельгия), Heraeus (Германия), BASF/Engelhard (США), Johnson Matthey (Великобритания), Nippon/Mitsubishi (Japan). В Китае этот процесс начался гораздо позже, однако в последние годы за счет разработки и внедрения передовых технологий и оборудования Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd. Китай создал производственную линию для извлечения МПГ из вторич-

АВТОКАТАЛИЗАТОРЫ КАК ОБЪЕКТ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ



Рис. 2. Характеристика катализаторов как объекта аналитического контроля

ных источников, производительность которой составляет 5 т/год.

При этом очевидно, что точное определение МПГ в отработанных катализаторах имеет очень важное, а зачастую и решающее значение для оценки экономической эффективности процесса утилизации.

С точки зрения аналитического контроля АК являются сложным объектом (рис. 2), так как имеют многокомпонентный состав при относительно низких содержаниях МПГ ($n \cdot 10^{-1}$ – $n \cdot 10^{-3}$ %) [3].

В качестве носителей в АК служат различные вещества, устойчивые в условиях каталитического процесса, например, оксид алюминия, силикагель, силикаты, активные угли, кордиерит, реже — металлы (нержавеющие стали, алюминиевые сплавы и др.).

В настоящее время для АК обычно используют основы двух типов: гранулированные и монолитные (блочные). Гранулированная основа АК состоит из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, монолитная основа — из железного или магниевого кордиерита ($2\text{MeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, Me = Fe, Mg).

АК имеют в своем составе оксиды редкоземельных металлов, магния, хрома, никеля, которые добавляют для стабилизации большой удельной поверхности оксида алюминия. Отработанные АК содержат также различные примеси (свинец, марганец, углерод, серу, фосфор и т.д.), вносимые из бензина и масляных добавок в процессе эксплуатации. МПГ наносят либо на готовую поверхность основы АК из раствора, либо на поверхность основы из раствора непосредственно вместе с носителем.

В качестве активных компонентов АК содержат МПГ в различных сочетаниях и соотношениях — используют однокомпонентные (как правило, с применением платины, реже — палладия), двухкомпонентные (Pt – Rh, Pd – Rh, реже — Pt – Pd) и трехкомпонентные (Pt – Pd – Rh) катализаторы.

Следует отметить, что если в химической и нефтехимической промышленности нормативная база аналитического контроля катализаторов хоть как-то представлена, то для АК она практически отсутствует. Поэтому каждый участник рынка обращения отработанных АК (предприятия-сдатчики, сборщики и переработчики сырья, заводские лаборатории, сертификационные центры и др.) вынужден самостоятельно разрабатывать методическое обеспечение аналитического контроля данного вида сырья ВДМ. В основном эти методические разработки так и остаются на предприятии, поэтому собрать воедино информацию по ним не представляется возможным.

Обобщая информацию об отдельных методах анализа отработанных автокатализаторов, отрывочно представленную в литературных источниках, отметим следующее.

В настоящее время для анализа отработанных АК на содержание МПГ применяют такие современные инструментальные методы, как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) [4 – 14], масс-спектрометрия с тлеющим разрядом [15 – 17], лазерная искровая спектрометрия [18, 19], атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [3, 7, 20 – 27], атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией в пламени (ПААС) [6, 25, 28] и электротермической атомизацией (ЭТААС) [24, 29 – 34], рентгенофлуоресцентный (РФА) [35 – 37] и УФ-спектрофотометрия [38, 39].

Рассмотрим применяемые для анализа АК методы подробнее.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Обычно определению заданных компонентов предшествует рентгенофлуоресцентный анализ, дающий обзорное представление о химическом составе пробы (табл. 1) [37].

Основной проблемой в РФА является подход к эталонированию. В связи с практическим отсутствием стандартных образцов состава для построения градуировочного графика зачастую используют проанализированные другим методом пробы или приготовленные модельные образцы на основе оксида алюминия с добавлением солей платиновых металлов [35]. Исследования в работе [37] показывают возможность прямого рентгенофлуоресцентного определения Pt и Rh в отработанных АК на основе кордиерита с переводом проб в порошок (размер частиц — менее 200 мкм) и внесением добавок в виде жидкостей.

Твердотельная атомно-абсорбционная спектрометрия

Альтернативным твердотельным методом анализа АК является атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией. Особо следует отметить прорыв в аппаратном оснащении метода —

появление атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с электротермической атомизацией и источником сплошного спектра, что позволяет проводить одновременный многоэлементный анализ, значительно уменьшить спектральные помехи и повысить чувствительность определения [40 – 45]. Большим преимуществом метода является возможность калибровки с использованием водных стандартных растворов. Несмотря на эти возможности, опыт применения ЭТААС с источником сплошного спектра для прямого определения платиноидов невелик — отметим только работу по определению Pt, Pd и Rh в отработанных автомобильных катализаторах [29], в которой авторы, используя твердый стандартный образец для калибровки и химический модификатор $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, добились высокой сходимости результатов анализа на уровне 11 % отн.

Несмотря на преимущества методов прямого твердотельного анализа отработанных автокатализаторов, для точного определения МПГ в дезактивированных АК все-таки необходимы перевод образца в раствор и дальнейший анализ высокоточными и высокочувствительными методами. При этом от полноты перевода в раствор определяемых элементов во многом зависит правильность результатов анализа. Поэтому остановимся на методах химической пробоподготовки АК.

Методы химической подготовки проб АК

Существует большое количество подходов к химической подготовке проб АК. При выборе способа необходимо учитывать особенности последующего инструментального анализа и исключить влияние используемых реактивов на аналитический сигнал искомым компонентов. Так, авторами работы [3] установлено, что лучшие метрологические характеристики и меньшие матричные влияния при анализе однокомпонентных и двухкомпонентных отработанных автомобильных катализаторов, содержащих платину и (или) палладий, обеспечивает способ перевода опре-

Таблица 1. Результаты предварительного рентгенофлуоресцентного анализа отработанных АК* (%)

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Al	16,66	Ti	0,39	W	0,023
Si	16,27	Cr	0,34	Pt	0,11
Mg	5,00	Nd	0,32	Pd	Менее 1,0
Zr	6,25	Mn	0,03	Cu	0,029
Ce	4,60	Na	0,19	Co	0,0063
P	0,60	Ni	0,15	Zn	0,45
Fe	2,28	Pb	0,11	S	0,30
Ba	0,97	K	0,074	Ca	0,45
La	0,56	Sr	0,33	Y	0,049

* Относительное стандартное отклонение результатов анализа — 20 – 30 %.

деляемых МПГ в раствор смесью кислот HCl и HNO_3 (3:1), а при анализе трехкомпонентных отработанных АК — смесью H_2SO_4 , HCl и HNO_3 (1:7,5:2,5). Родий в мелкодисперсном состоянии растворяется в кипящей концентрированной серной кислоте [22]. Для количественного перевода металлического родия в раствор надежным способом является также сплавление с пиросульфатами щелочных металлов, при котором родий переходит в растворимый в воде сульфат [46].

Альтернативным способом разложения проб АК является применение микроволнового нагрева [6, 15, 31, 32, 47 – 50].

Кроме того, существуют и другие менее распространенные методы разложения — плавка в штейн с извлечением МПГ в королек из сульфида никеля или свинца, сухое хлорирование при нагревании образцов с хлоридом натрия в токе хлора. Эти методы являются трудоемкими и многостадийными, их, как правило, применяют для определения малых содержания МПГ [6].

Это далеко не исчерпывающий перечень пробоподготовительных операций. Зачастую в целях улучшения чувствительности определения МПГ, а также при разработке метода контроля правильности анализа необходимо прибегнуть к химическому выделению искомым элементов с отделением матрицы и концентрированием аналитов.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

Данный метод является одним из наиболее широко применяемых для прямого анализа растворов отработанных АК. К неоспоримым достоинствам этого метода относятся хорошие метрологические характеристики, широкий диапазон определяемых концентраций, возможность замены адекватных стандартных образцов растворами сравнения, содержащими определяемые элементы, а также возможность гомогенизировать пробу при переведении ее в раствор. Метод АЭС-ИСП обеспечивает широкий диапазон определяемых концентраций элементов в растворах (10^{-6} – 10 г/л) наряду с низкими пределами обнаружения (10^{-4} – 10^{-5} % масс.) [51] и хорошую воспроизводимость аналитического сигнала. Основные ограничения метода АЭС-ИСП связаны с матричным эффектом.

Жидкофазная атомно-абсорбционная спектроскопия

Еще одним из широко применяемых методов инструментального анализа отработанных АК является метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией жидкой фазы. Преимущества и недостатки данного метода освещены в работе [31].

Для разложения проб дезактивированных АК авторы работы [31] использовали различные способы: сплавление с пиросульфатом калия и растворение плава в смеси HNO_3 и HCl ; растворение в смеси HNO_3 , HF и H_2SO_4 с добавлением HCl ; растворение в смеси HCl и HNO_3 (3:1) — «царской водке» — в открытых и закрытых системах. Исследование возможностей метода ЭТААС проводили, используя образец автокатализатора следующего состава (% масс.): 0,050 – 0,075 Pt; 0,296 – 0,310 Pd; 0,003 – 0,004 Rh.

Известно, что основным ограничением метода ЭТААС является влияние матричного состава пробы на определение аналитов. Авторами работы [31] изучено влияние матричных компонентов, таких как Al, Ce, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Si, Ti и Zr, на прямое определение МПГ в отработанных АК методом ЭТААС. Обнаружено, что абсорбция МПГ увеличивается в присутствии церия, циркония, магния и уменьшается в присутствии титана и кремния. Некоторые матричные влияния обусловлены близостью спектральных линий (ширина щели монохроматора — 0,2 или 0,7 нм) определяемых и мешающих элементов, расстояние между которыми меньше полосы пропускания монохроматора. Рекомендовано при спектральных помехах выбирать линии, свободные от наложений, а для уменьшения фона и общей высокой концентрации солей матричных элементов разбавлять раствор (не более чем до стократного избытка матричных компонентов), если концентрация МПГ при разбавлении останется в области линейности градуировочного графика.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Метод характеризуется высокой чувствительностью и селективностью. Тем не менее метод МС-ИСП имеет ряд проблем:

— полиатомные интерференции, обусловленные тем, что в аргоновой плазме наряду с образованием однозарядных ионов определяемых элементов образуется большое количество возбужденных атомов и ионов аргона, водорода, кислорода, азота и некоторых других, а также некоторое количество двух- и трехзарядных ионов;

— матричные эффекты — связаны с необходимостью физического переноса ионов, образовавшихся в аргоновой плазме, через систему конусов (сэмплер и скиммер) интерфейса в высоковакуумную часть масс-спектрометра;

— ограничения по валовому солевому составу растворов, кислотности и концентрации органических компонентов в анализируемом растворе.

Опыт применения этого метода для анализа отработанных АК мало освещен в литературе. Можно только отметить, что современные исследования по определению МПГ в АК методом МС-ИСП в боль-

шинстве случаев связаны с предварительным разделением и концентрированием аналитов.

Для масс-спектрального определения МПГ в АК необходимо дальнейшее развитие исследований по методическому обеспечению.

Химико-спектральные методы определения МПГ в АК

В тех случаях, когда инструментальные методы прямого анализа АК не позволяют достичь необходимой точности при определении МПГ, необходимо использовать отделение и концентрирование искомых компонентов.

Выбор методов разделения 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 [52].

Концентрирование необходимо в первую очередь при анализе объектов, уровень МПГ в которых ниже границы определяемых содержаний прямых инструментальных методов анализа [52 – 55]. Благодаря выделению МПГ удастся устранить влияние мешающих компонентов, а за счет концентрирования — снизить пределы определения, а также уменьшить потребность в стандартных образцах и упростить градуировку [56].

Экстракционные методы концентрирования получили широкое развитие для выделения как отдельных МПГ, так и их групп во многом благодаря возможности сочетания с последующими спектральными методами анализа концентрата [56].

Платиновые металлы могут извлекаться в органическую фазу как в виде органических, так и неорганических комплексов [57]. К первым относятся оксиды, карбаматы, нафтолы, амины и др. [58, 59], ко вторым — комплексные хлориды, роданиды и комплексы с бромидом и хлоридом олова [57].

В качестве экстрагентов для индивидуального и группового концентрирования МПГ предложены соединения различных классов: спирты [60], эфиры [61], кетоны [62], высокомолекулярные амины различного строения, соли четвертичных аммониевых оснований [56] и др. Тем не менее экстракция является технически сложным и длительным процессом.

Развитие методов концентрирования, особенно в последние два десятилетия, продемонстрировало достоинства *сорбционного концентрирования* — недорогого метода, который обычно обеспечивает хорошую избирательность разделения и высокие значения коэффициентов концентрирования; им относительно легко управлять, для его осуществления не требуется ни высоких температур, ни сложных приборов [63].

Предложены условия выделения и группового концентрирования МПГ в присутствии матричных

компонентов с помощью S,N-содержащих комплексообразующих сорбентов в растворах, полученных после разложения дезактивированных АК. Авторы работы [33] разработали методику атомно-абсорбционного определения МПГ из раствора ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2} \%$; $s_r = 0,15 - 0,07$) и твердой фазы ($n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4} \%$; $s_r = 0,20 - 0,12$).

Показаны возможности применения ЭТААС с источником сплошного спектра для определения Pt, Pd и Rh в растворах отработанных автокатализаторов после разделения и концентрирования с помощью разработанного гетероцепного полимерного S,N-содержащего сорбента.

В последние годы институт «Гиредмет» и аналитический центр «АНСЕРТЭКО» при НИТУ «МИСиС» провели комплекс совместных работ по исследованию и разработке методик анализа автокатализаторов [3, 22, 31, 33, 64].

Следует отметить, что особое значение в аналитическом контроле АК имеет стадия опробования каталитических блоков — отбора и подготовки пробы к последующему анализу: именно она вносит значительный вклад в суммарную погрешность. Для АК на керамической основе с учетом современного пробоподготовительного оборудования этот вопрос решается путем измельчения каталитических блоков в тонкий и гомогенный порошок (рекомендуемый размер частиц — 100 – 200 мкм) и дальнейшего ручного или механического отбора представительной пробы.

Для катализаторов на металлической основе проблема пробпоотбора и пробоподготовки является гораздо более сложной.

При разработке методик анализа автокатализаторов основной акцент сделан на методах атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектроскопии (с применением предварительного сорбционного концентрирования и без него). Результаты исследований позволили разработать и аттестовать методики:

— атомно-абсорбционного определения МПГ в отработанных автокатализаторах с диапазоном определяемых содержаний $3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2} \%$ масс.;

— сорбционно-атомно-абсорбционного определения МПГ в отработанных автокатализаторах с диапазоном определяемых содержаний $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2} \%$ масс.;

— атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения платины, палладия и родия в автокатализаторах на керамической основе с использованием аналитических автоклавов с диапазоном определяемых содержаний МПГ $1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1} \%$ масс.;

— атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения платины, палладия и родия в автокатализаторах на металлической основе с использованием сорбционного концентрирования с диапазоном определяемых содержаний МПГ $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1} \%$ масс.



Рис. 3. Блок отработанного автокатализатора

Комплекс разработанных методик охватывает практически все типы отработанных АК и диапазоны содержаний МПГ в них, позволяет обеспечить требуемую точность и взаимозаменяемость методов анализа, что очень важно при отсутствии адекватных стандартных образцов состава АК.

В настоящее время «Гиредмет» совместно с «АН-СЕРТЭКО» и кафедрой сертификации и аналитического контроля МИСиС продолжает работы по совершенствованию методического обеспечения аналитического контроля АК. Основное внимание уделено применению современного инструментария для химической подготовки таких трудновскрываемых объектов, как АК — автоклавного и микроволнового вскрытия образцов.

Автоклавная пробоподготовка имеет ряд преимуществ по сравнению со вскрытием в открытых систе-

мах. Процесс разложения проб в автоклавах протекает более эффективно, при этом в несколько раз сокращается время пробоподготовки, снижается расход реагентов, исключаются потери летучих компонентов, улучшаются условия работы, уменьшаются энергоемкость и трудоемкость этапа пробоподготовки. Применение микроволнового вскрытия позволяет еще больше интенсифицировать эти процессы.

По результатам разработки проведен сравнительный эксперимент с применением различных способов химической пробоподготовки для АЭС-ИСП анализа АК на керамической основе (табл. 2).

Как видно из приведенной таблицы, все представленные результаты хорошо коррелируют друг с другом. Но учитывая, что применение автоклавной и микроволновой пробоподготовки дает существенный выигрыш в указанных экономических показателях, предпочтение следует отдать этим методам. В любом случае, наличие альтернативных методов анализа при отсутствии стандартных образцов состава является необходимым условием для контроля правильности результатов анализа.

В Центральной аналитической лаборатории АО «ЕЗ ОЦМ» разработана и аттестована методика «Катализаторы автомобильные. Определение платины, палладия, родия в пробах пробирно-атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой». Диапазоны определяемых содержаний (г/т): палладий — 200 – 3000; платина — 200 – 2300; родий — 50 – 400; показатели точности методики находятся в интервалах 4,5 – 2; 5 – 2; 7 – 2,5 % отн. соответственно. Для подтверждения правильности результатов анализа применяли метод варьирования навесок.

Методика была апробирована при анализе стандартных образцов состава АК, которыми располагает лаборатория: ERM-EB504, ERM-EB503a (производства ERM — European Reference Materials) и SRM 2556, SRM 2557 (производства National Institute of Standards & Technology). Результаты анализа приведены в табл. 3.

Применение пробирного концентрирования для анализа автомобильных катализаторов позволяет уже на первом этапе (плавление пробы) полностью удалить ее основу, следовательно, следующие аналитические операции (растворение в смеси минеральных кислот и непосредственно измерения) являются простыми и экспрессными. Разработанная методика позволя-

Таблица 2. Результаты (% масс.) сравнительного анализа АК на керамической основе методом АЭС-ИСП с применением различных способов химической пробоподготовки ($n = 4$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Способ пробоподготовки		
	Сплавление с пиросульфатом калия в открытой системе	Растворение в аналитическом автоклаве	Растворение в микроволновой печи
Pd ($\Delta = \pm 0,005$)	0,089	0,094	0,090
Rh ($\Delta = \pm 0,002$)	0,019	0,020	0,020

Таблица 3. Результаты анализа стандартных образцов по методике ЕЗОЦМ (млн⁻¹)

Стандартный образец	Платина		Палладий		Родий	
	Аттестованное значение	Полученное значение и приписанная погрешность (по методике)	Аттестованное значение	Полученное значение и приписанная погрешность (по методике)	Аттестованное значение	Полученное значение и приписанная погрешность (по методике)
ERM-EB504	1777 ± 15	1761 ± 49	279 ± 6	274 ± 11	338 ± 4	352 ± 11
ERM-EB503a	1880 ± 30	1863 ± 68	2780 ± 80	2704 ± 68	—	—
SRM 2556	697,4 ± 2,3	680 ± 19	326 ± 1,6	320 ± 14	51,2 ± 0,5	47
SRM 2557	1131 ± 11	1105 ± 31	233,2 ± 1,9	225 ± 11	135,1 ± 1,9	138 ± 7

ет провести весь аналитический цикл в течение одной рабочей смены.

Сложной проблемой аналитического контроля АК (вследствие их многокомпонентного и нестереотипного химического состава) является контроль правильности результатов анализа. На сегодняшний день аттестованные методики анализа, при разработке которых использовали межлабораторные и межметодные сравнительные испытания, обеспечивают высокую точность определения платиновых металлов в отработанных каталитических нейтрализаторах автомобилей. Для контроля правильности результатов часто используют методы добавок, варьирования навески, а также синтетические смеси и т.п. Однако автокатализаторы принадлежат к одному из немногих классов вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы, контроль правильности результатов определения которых можно проводить с использованием стандартных образцов состава, несмотря на то что ГСО состава АК отсутствуют. В «Гиредмете» была проведена работа по созданию стандартного образца предприятия (СОП) состава АК на керамической основе.

Для изготовления СОП был использован блок отработанного керамического автокатализатора (рис. 3).

С помощью вибрационной мельницы весь керамический блок был измельчен и гомогенизирован, его однородность оценили по ГОСТ 8.531–2002. Для установления аттестованных значений содержания платины и родия, а также их погрешностей был проведен межлабораторный эксперимент, участие в котором приняли лаборатории научно-производственного комплекса качества и аналитики АО «Гиредмет» и центра «АНСЕРТЭКО». Дальнейшие расчеты характеристик стандартного образца выполнены с соблюдением требований ГОСТ 8.532–2002.

Аттестованное содержание МПГ в СО состава керамического каталитического нейтрализатора автомобилей составляет: Pt – $0,160 \pm 0,005$ % масс.; Rh — $0,025 \pm 0,002$ % масс.

Таким образом, анализ литературных данных и приведенных методических разработок показывает, что, с одной стороны, за непродолжительное время в области аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов выполнено немало исследовательских и методических работ, охватывающих практически все современные инструментальные методы анализа и способы химической пробоподготовки, а с другой — остается еще значительное количество нерешенных проблем, над которыми предстоит работать.

Нельзя пройти мимо еще одной сложной проблемы для АК как объекта вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы, — это сертификация партий отработанных катализаторов, которая напрямую связана с вопросами пробоотбора. В настоящее время предприятия, занимающиеся сбором и первичной переработкой сырья ВДМ, извлекают керамиче-

ские блоки из нейтрализаторов автомобилей различных марок и накапливают их в виде партий. Естественно, что в партию могут попадать АК различных марок с различным химическим составом и содержанием МПГ. Для АК на керамической основе единственным способом, позволяющим обеспечивать отбор представительной пробы, может быть предварительное измельчение всей партии до крупности, позволяющей применить правила пробоотбора для сыпучих материалов — это отбор точечных проб с помощью щупа или механических устройств, формирование объединенной пробы, ее перемешивание, усреднение и деление с получением аналитической (лабораторной) пробы. Методики отбора представительных проб для целей сертификации АК на металлической основе на сегодняшний день вообще отсутствуют.

Эти вопросы предстоит решать в ближайшем будущем и в максимально короткие сроки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках Соглашения 15-33-70037 (в части исследования возможностей применения электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с непрерывным источником спектра) и Российского научного фонда в рамках Соглашения 16-13-10417 (в части исследования свойств серу-азотсодержащих сорбентов).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Попова Н. М.** Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. — Алма-Ата: Наука, 1987. — 224 с.
2. Обзор рынков МПГ 2016 год. — Johnson Matthey, 2017. — 56 с.
3. **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 / *Inorg. Mater.* 2012. Vol. 48. N 14. P. 1272 – 1278.
4. **Brown J. A., Kunz F. W., Belitz R. K.** Characterization of automotive catalysts using inductively coupled plasma mass spectrometry: sample preparation / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1991. Vol. 6. N 5. P. 393 – 395.
5. **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 / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. Vol. 12. N 2. P. 239 – 246.
6. **Кириченко А. С., Серегин А. Н., Федюнина Н. Н. и др.** 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.
7. **Shaobo Shen, Liang Guishen, Tonglin Pan, et al.** Selective adsorption of Pt ions from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J / *J. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 364. P. 482 – 489.
8. **Bencs L., Ravindra K., van Grieken R.** Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2003. Vol. 58. P. 1723 – 1755.
9. **Rauch S., Morrison G. M., Moldovan M.** Scanning laser ablation-ICP-MS tracking of platinum group elements in urban particles / *Sci. Total Environ.* 2002. Vol. 286. P. 243 – 251.
10. **Vanhaccke F., Resano M., Garcia-Ruiz E., et al.** 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 platinumiferous ores / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2004. Vol. 19. P. 632 – 638.

11. **Resano M., García-Ruiz E., McIntosh K. S., Vanhaecke F.** 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. Atom. Spectrom.* 2008. Vol. 23. P. 1599 – 1609.
12. **Vanhaecke F., Resano M., Koch J., et al.** 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. Atom. Spectrom.* 2010. Vol. 25. P. 1259 – 1267.
13. **Resano M., McIntosh K. S., Vanhaecke F.** Laser ablation-inductively coupled plasma-mass 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. Atom. Spectrom.* 2012. Vol. 27. P. 165 – 173.
14. **Алексеева Т. Ю., Филичкина В. А., Карпов Ю. А.** Инновационные исследования кафедры сертификации и аналитического контроля в области химического анализа вторичного металлоосодержащего сырья / *Металлург.* 2010. № 5. С. 47 – 49.
15. **Wayne D. M.** Direct determination of trace noble metals (palladium, platinum and rhodium) in automobile catalysts by glow discharge mass spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. Vol. 12. P. 1195 – 1202.
16. **Resano M., García-Ruiz E., McIntosh K. S., et al.** 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. Atom. Spectrom.* 2006. Vol. 21. P. 899 – 909.
17. **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 / *Журн. анал. химии.* 2009. Т. 64. № 3. С. 287 – 291.
18. **Asimellis G., Michos N., Fasaki I., Kompitsas M.** Platinum group metals bulk analysis in automobile catalyst recycling material by laser-induced breakdown spectroscopy / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. Vol. 63. P. 1338 – 1343.
19. **Lucena P., Vadillo J. M., Laserna J. J.** Mapping of platinum group metals in automotive exhaust three-way catalysts using laser-induced breakdown spectrometry / *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71. P. 4385 – 4391.
20. **Compernelle S., Wambeke D., De Raedt I., et al.** 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. Atom. Spectrom.* 2011. Vol. 26. P. 1679 – 1684.
21. **Malyutina T. M., D'yachkova A. V., Kudryavtseva G. S., et al.** Determination of platinum and palladium in dead catalysts using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after sample digestion by high-temperature fusion / *Inorg. Mater.* 2010. Vol. 46. N 14. P. 1479 – 1482.
22. **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 / *Inorg. Mater.* 2013. Vol. 49. N 14. P. 1272 – 1276.
23. **Дьячкова А. В., Алексеева Т. Ю., Ессыкина В. В., Дальнова О. А.** Определение платины, палладия и родия в отработанных автомобильных катализаторах на металлической основе методом атомно-эмиссионной спектрометрии / *Цветные металлы.* 2016. № 6. С. 55 – 61.
24. **Bina Gupta, Indu Singh.** Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples / *Hydrometallurgy.* 2013. Vol. 134 – 135. P. 11 – 18.
25. **Ramachandra Reddy B., Raju B., Jin Young Lee, Hyung Kyu Park.** Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 841 and Alamine 336 / *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 180. P. 253 – 258.
26. **Sun P. P., Lee M. S.** Separation of Pt from hydrochloric acid leaching solution of spent catalysts by solvent extraction and ion exchange / *Hydrometallurgy.* 2011. Vol. 110. P. 91 – 98.
27. **Krishan Kant Singh, Ritesh Ruhela, Amrita Das, et al.** Separation and recovery of palladium from spent automobile catalyst dissolver solution using dithiodiglycolamide encapsulated polymeric beads / *J. Environ. Chem. Eng.* 2015. Vol. 3. P. 95 – 103.
28. **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 / *Anal. Methods.* 2013. Vol. 5. N 9. P. 2343 – 2351.
29. **Resano M., del Rosario Flyrez M., Queralt I. T., et al.** 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 / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2015. Vol. 105. P. 38 – 46.
30. **Potter N. M.** Determination of rhodium in platinum-rhodium loaded automotive catalyst material by graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Anal. Chem.* 1978. Vol. 50. N 7. P. 769 – 772.
31. **Dal'nova O. A., Shiryayeva O. A., Karpov Yu. A., et al.** Direct atomic-absorption determination of platinum, palladium, rhodium in dead ceramic-based autocatalysts / *Inorg. Mater.* 2010. Vol. 46. N 15. P. 1499 – 1502.
32. **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 / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2006. Vol. 61. N 9. P. 1050 – 1053.
33. **Дальнова О. А., Ширяева О. А., Карпов Ю. А. и др.** Сорбционно-атомно-абсорбционное определение палладия и родия в отработанных автокатализаторах / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2009. Т. 75. № 8. С. 18 – 22.
34. **Eskina V. V., Dalnova O. A., Filatova D. G., et al.** 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. Vol. 159. P. 103 – 110.
35. **Van Meel K., Smekens A., Behets M., et al.** Determination of platinum, palladium, and rhodium in automotive catalysts using high-energy secondary target X-ray fluorescence spectrometry / *Anal. Chem.* 2007. Vol. 79. P. 6383 – 6389.
36. **Kuzin A. Yu., Zablotskii A. V., Lyamina O. I., et al.** An x-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in autocatalysts on a ceramic base / *Measur. Tech.* 2013. Vol. 56. N 9. P. 1088 – 1091.
37. **Antonova Yu. V., Bukhryakov V. A., Karpov Yu. A., et al.** Direct x-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in used ceramic-based autocatalysts / *Inorg. Mater.* 2014. Vol. 50. N 14. P. 1431 – 1434.
38. **Chen Xiaoli, Wang, Wang Yaming, Zhao Yunkun, et al.** Comparison and Research of Acid Digestion Technique for Pt, Pd and Rh in Catalysts / *Rare Metal Mater. Eng.* 2011. Vol. 40. N 10. P. 1867 – 1870.
39. **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 / *Int. J. Mineral Proc.* 2015. Vol. 143. P. 18 – 24.
40. **Welz B., Morés S., Carasek E., et al.** High-resolution continuum source atomic and molecular absorption spectrometry — a review / *Appl. Spectrosc. Rev.* 2010. Vol. 45. P. 327 – 354.
41. **Resano M., García-Ruiz E.** High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: is it as good as it sounds? A critical review / *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. Vol. 399. P. 323 – 330.
42. **Resano M., Flyrez M. R., García-Ruiz E.** 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.* 2013. Vol. 88. P. 85 – 97.
43. **Resano M., Flyrez M. R., García-Ruiz E.** 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.* 2014. Vol. 406. P. 2239 – 2259.
44. **Welz B., Vale M. G. R., Pereira É. R., et al.** Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects — a critical review / *J. Braz. Chem. Soc.* 2014. Vol. 25. P. 799 – 821.
45. **Resano M., Aramendia M., Belarra M. A.** High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2014. Vol. 29. P. 2229 – 2250.
46. **Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В.** Аналитическая химия платиновых металлов. — М.: Наука, 1972. — 616 с.
47. **Simpson L. A., Hearn R., Catterick T.** The Development of a High Accuracy Method for the Analysis of Pd, Pt and Rh in Auto Catalysts Using a Multi-Collector ICP-MS / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2004. Vol. 19. P. 1244 – 1251.
48. **Palacios M. A., Gomez M. M., Moldovan M., Morrison G.** Platinum-group elements quantification in collected exhaust fumes

- and studies of catalyst surfaces / *Sci. Total Environ.* 2000. Vol. 257. P. 1 – 15.
49. Rao C. R. M., Reddy G. S. Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination / *TrAC-Trends Anal. Chem.* 2000. Vol. 19. N 9. P. 565 – 586.
 50. Kylander M. E., Rauch S., Morrison G. M., Andam K. Impact of automobile emissions on the levels of platinum and lead in Accra, Ghana / *J. Environ. Monit.* 2003. N 5. P. 91 – 95.
 51. Дубакин В. А., Зотов В. С., Кузнецов С. Д. Нейтрализация отработавших газов автомобильных двигателей. — М.: Компания «Эко-маш-КН», 2008. — 141 с.
 52. Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. Концентрирование следов элементов. — М.: Наука, 1988. — 268 с.
 53. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. Ч. 2. — М.: Мир, 1985. — 280 с.
 54. Симанова С. А., Кукушкин Ю. Н. / *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1985. Т. 28. № 8. С. 3.
 55. Печенюк С. И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. — Л.: Наука, 1991. — 248 с.
 56. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю. А. Золотова, Г. М. Варшал, В. М. Иванова. — М.: УРСС, 2003. — 592 с.
 57. Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. — М.: Наука, 1965. — 315 с.
 58. Fraser J., Beamish F. E., McBryde W. / *Anal. Chem.* 1954. Vol. 26. P. 495.
 59. Акимов В. К. Тезисы докладов VI совещания по анализу благородных металлов. — М.: 1963. С. 6.
 60. Касиков А. Г., Петрова А. М. Переработка дезактивированных платино-рениевых катализаторов / *Химическая технология.* 2008. Т. 9. № 8. С. 376 – 385.
 61. Смирнов И. В., Караван М. Д., Ефремова Т. И. и др. Экстракция америция, европия, технеция и палладия фосфорилированными каликсаренами из азотокислых сред / *Радиохимия.* 2007. Т. 49. № 5. С. 423 – 431.
 62. Калимгулова А. Н., Парфенова М. А., Улендеева А. Д. и др. Сульфиды на основе трет-додецилмеркаптана и их экстракционные свойства по отношению к палладию (II) и золоту (III) / *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 79. № 11. С. 1818 – 1821.
 63. Успехи аналитической химии: к 75-летию академика Ю. А. Золотова. — М.: Наука, 2007. — 391 с.
 64. Пат. РФ 2205237. Способ извлечения драгоценных и тяжелых металлов из растворов / Дальнова Ю. С., Ковтуненко С. В., Иващенко А. А., Алексеев С. В., Жирнов Б. С.; заявитель и патентообладатель ООО Научно-производственная фирма «Паллада»; заявл. 08.06.2001; опубл. 27.05.2003.
 65. Барановская В. Б., Алексеева Т. Ю., Марьина Г. Е. и др. Особенности аналитического контроля отработанных автомобильных нейтрализаторов, содержащих драгоценные металлы / *Сб. докладов III Международной научно-практической конференции «Материалы в автомобилестроении»*, 19 – 20 июня 2008 г., Тольятти – Самара, Россия.
 6. Kirichenko A. S., Seregin A. N., Fedyunina N. N., et al. Some methods of determining the content of platinum group metals in spent automotive catalysts and products of their processing / *Probl. Chern. Metallurg. Materialoved.* 2014. N 1. P. 1 [in Russian].
 7. Shaobo Shen, Liang Guishen, Tonglin Pan, et al. Selective adsorption of Pt ions from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J / *J. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 364. P. 482 – 489.
 8. Bencs L., Ravindra K., van Grieken R. Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2003. Vol. 58. P. 1723 – 1755.
 9. Rauch S., Morrison G. M., Moldovan M. Scanning laser ablation-ICP-MS tracking of platinum group elements in urban particles / *Sci. Total Environ.* 2002. Vol. 286. P. 243 – 251.
 10. Vanhaecke F., Resano M., Garcia-Ruiz E., et al. 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. Atom. Spectrom.* 2004. Vol. 19. P. 632 – 638.
 11. Resano M., Garcia-Ruiz E., McIntosh K. S., Vanhaecke F. 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. Atom. Spectrom.* 2008. Vol. 23. P. 1599 – 1609.
 12. Vanhaecke F., Resano M., Koch J., et al. 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. Atom. Spectrom.* 2010. Vol. 25. P. 1259 – 1267.
 13. Resano M., McIntosh K. S., Vanhaecke F. 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. Atom. Spectrom.* 2012. Vol. 27. P. 165 – 173.
 14. Alekseeva T. Yu., Filichkina V. A., Karpov Yu. A. Innovative research of the department of certification and analytical control in the field of chemical analysis of secondary metal-containing raw materials / *Metallurg.* 2010. N 5. P. 47 – 49 [in Russian].
 15. Wayne D. M. Direct determination of trace noble metals (palladium, platinum and rhodium) in automobile catalysts by glow discharge mass spectrometry / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. Vol. 12. P. 1195 – 1202.
 16. Resano M., Garcia-Ruiz E., McIntosh K. S., et al. 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. Atom. Spectrom.* 2006. Vol. 21. P. 899 – 909.
 17. Paleskii S. V., Nikolaeva I. V., Koz'menko O. A., Anoshchin G. N. Determination of platinum-group elements and rhenium in standard geological samples by isotope dilution with mass-spectrometric ending / *Zh. Anal. Khimii.* 2009. Vol. 64. N 3. P. 287 – 291 [in Russian].
 18. Asimellis G., Michos N., Fasaki I., Kompitsas M. Platinum group metals bulk analysis in automobile catalyst recycling material by laser-induced breakdown spectroscopy / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. Vol. 63. P. 1338 – 1343.
 19. Lucena P., Vadillo J. M., Laserna J. J. Mapping of platinum group metals in automotive exhaust three-way catalysts using laser-induced breakdown spectrometry / *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71. P. 4385 – 4391.
 20. Compennolle S., Wambeke D., De Raedt I., et al. 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. Atom. Spectrom.* 2011. Vol. 26. P. 1679 – 1684.
 21. Malyutina T. M., D'yachkova A. V., Kudryavtseva G. S., et al. Determination of platinum and palladium in dead catalysts using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after sample digestion by high-temperature fusion / *Inorg. Mater.* 2010. Vol. 46. N 14. P. 1479 – 1482.
 22. 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 / *Inorg. Mater.* 2013. Vol. 49. N 14. P. 1272 – 1276.
 23. D'yachkova A. V., Alekseeva T. Yu., Es'kina V. V., Dal'nova O. A. Platinum, palladium and rhodium finding in metal-based dead automobile catalysts by atomic-emission spectrometry / *Tsvet. Met.* 2016. N 6. P. 55 – 61 [in Russian].
 1. Popova N. M. Catalysts for exhaust gas cleaning vehicles. — Alma-Ata: Nauka, 1987. — 224 p. [in Russian].
 2. Overview of the PGM markets 2016. — Johnson Matthey, 2017. — 56 p. [in Russian].
 3. Dyachkova A. V., Malutina T. M., Karpov Yu. A., Alekseeva T. Yu. Chemical preparation of samples of dead automobile catalysts for subsequent determination of platinum, palladium, and rhodium using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma / *Inorg. Mater.* 2012. Vol. 48. N 14. P. 1272 – 1278.
 4. Brown J. A., Kunz F. W., Belitz R. K. Characterization of automotive catalysts using inductively coupled plasma mass spectrometry: sample preparation / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1991. Vol. 6. N 5. P. 393 – 395.
 5. 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 / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1997. Vol. 12. N 2. P. 239 – 246.

REFERENCES

24. **Bina Gupta, Indu Singh.** Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples / *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 134 – 135. P. 11 – 18.
25. **Ramachandra Reddy B., Raju B., Jin Young Lee, Hyung Kyu Park.** Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 841 and Alamine 336 / *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 180. P. 253 – 258.
26. **Sun P. P., Lee M. S.** Separation of Pt from hydrochloric acid leaching solution of spent catalysts by solvent extraction and ion exchange / *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 110. P. 91 – 98.
27. **Krishan Kant Singh, Ritesh Ruhela, Amrita Das, et al.** Separation and recovery of palladium from spent automobile catalyst dissolver solution using dithiodiglycolamide encapsulated polymeric beads / *J. Environ. Chem. Eng.* 2015. Vol. 3. P. 95 – 103.
28. **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 / *Anal. Methods*. 2013. Vol. 5. N 9. P. 2343 – 2351.
29. **Resano M., del Rosario Flórez M., Queralto I. T., et al.** 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 / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2015. Vol. 105. P. 38 – 46.
30. **Potter N. M.** Determination of rhodium in platinum-rhodium loaded automotive catalyst material by graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Anal. Chem.* 1978. Vol. 50. N 7. P. 769 – 772.
31. **Dal'nova O. A., Shiryayeva O. A., Karpov Yu. A., et al.** Direct atomic-absorption determination of platinum, palladium, rhodium in dead ceramic-based autocatalysts / *Inorg. Mater.* 2010. Vol. 46. N 15. P. 1499 – 1502.
32. **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 / *Spectrochim. Acta. Part B*. 2006. Vol. 61. N 9. P. 1050 – 1053.
33. **Dal'nova O. A., Shiryayeva O. A., Karpov Yu. A., et al.** Sorption-atomic absorption determination of palladium and rhodium in used autocatalysts / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2009. Vol. 75. N 8. P. 18 – 22 [in Russian].
34. **Eskina V. V., Dalnova O. A., Filatova D. G., et al.** Separation and concentration of platinum, palladium and rhodium from exhausted automobile catalysts solutions using heterochain polymer S,N-containing sorbent with subsequent their determination by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / *Talanta*. 2016. Vol. 159. P. 103 – 110.
35. **Van Meel K., Smekens A., Behets M., et al.** Determination of platinum, palladium, and rhodium in automotive catalysts using high-energy secondary target X-ray fluorescence spectrometry / *Anal. Chem.* 2007. Vol. 79. P. 6383 – 6389.
36. **Kuzin A. Yu., Zablotskii A. V., Lyamina O. I., et al.** An x-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in autocatalysts on a ceramic base / *Measur. Tech.* 2013. Vol. 56. N 9. P. 1088 – 1091.
37. **Antonova Yu. V., Bukhryakov V. A., Karpov Yu. A., et al.** Direct x-ray fluorescence determination of platinum and rhodium in used ceramic-based autocatalysts / *Inorg. Mater.* 2014. Vol. 50. N 14. P. 1431 – 1434.
38. **Chen Xiaoli, Wang, Wang Yaming, Zhao Yunkun, et al.** Comparison and Research of Acid Digestion Technique for Pt, Pd and Rh in Catalysts / *Rare Metal Mater. Eng.* 2011. Vol. 40. N 10. P. 1867 – 1870.
39. **Anran Chen, Shixing Wang, Libo Zhang, Jinhui Peng.** Optimization of the microwave roasting extraction of palladium and rhodium from spent automobile catalysts using response surface analysis / *Int. J. Mineral Proc.* 2015. Vol. 143. P. 18 – 24.
40. **Welz B., Morés S., Carasek E., et al.** High-resolution continuum source atomic and molecular absorption spectrometry — a review / *Appl. Spectrosc. Rev.* 2010. Vol. 45. P. 327 – 354.
41. **Resano M., García-Ruiz E.** High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: is it as good as it sounds? A critical review / *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. Vol. 399. P. 323 – 330.
42. **Resano M., Flórez M. R., García-Ruiz E.** 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*. 2013. Vol. 88. P. 85 – 97.
43. **Resano M., Flórez M. R., García-Ruiz E.** 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.* 2014. Vol. 406. P. 2239 – 2259.
44. **Welz B., Vale M. G. R., Pereira É. R., et al.** Continuum source atomic absorption spectrometry: past, present and future aspects — a critical review / *J. Braz. Chem. Soc.* 2014. Vol. 25. P. 799 – 821.
45. **Resano M., Aramendía M., Belarra M. A.** High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2014. Vol. 29. P. 2229 – 2250.
46. **Ginzburg S. I., Ezerskaya N. A., Prokof'eva I. V., Fedorenko N. V.** Analytical chemistry of platinum metals. — Moscow: Nauka, 1972. — 616 p. [in Russian].
47. **Simpson L. A., Hearn R., Catterick T.** The Development of a High Accuracy Method for the Analysis of Pd, Pt and Rh in Auto Catalysts Using a Multi-Collector ICP-MS / *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2004. Vol. 19. P. 1244 – 1251.
48. **Palacios M. A., Gomez M. M., Moldovan M., Morrison G.** Platinum-group elements quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces / *Sci. Total Environ.* 2000. Vol. 257. P. 1 – 15.
49. **Rao C. R. M., Reddy G. S.** Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination / *TrAC-Trends Anal. Chem.* 2000. Vol. 19. N 9. P. 565 – 586.
50. **Kylander M. E., Rauch S., Morrison G. M., Andam K.** Impact of automobile emissions on the levels of platinum and lead in Accra, Ghana / *J. Environ. Monit.* 2003. N 5. P. 91 – 95.
51. **Dubakin V. A., Zotov V. S., Kuznetsov S. D.** Neutralization of exhaust gases of automobile engines. — Moscow: Kompaniya «Ékomash-KN», 2008. — 141 p. [in Russian].
52. **Kuz'min N. M., Zolotov Yu. A.** Concentration of traces of elements. — Moscow: Nauka, 1988. — 268 p. [in Russian].
53. **Markhol M.** Ion exchangers in analytical chemistry. Part 2. — Moscow: Mir, 1985. — 280 p. [Russian translation].
54. **Simanova S. A., Kukushkin Yu. N.** / *Izv. Vuzov. Khimiya Khim. Tekhnol.* 1985. Vol. 28. N 8. P. 3 [in Russian].
55. **Pechenyuk S. I.** Sorption-hydrolytic deposition of platinum metals on the surface of inorganic sorbents. — Leningrad: Nauka, 1991. — 248 p. [in Russian].
56. **Zolotova Yu. A., Varshal G. M., Ivanova V. M.** (eds.). Analytical chemistry of platinum group metals. — Moscow: URSS, 2003. — 592 p. [in Russian].
57. **Ginzburg S. I., Gladyshevskaya K. A., Ezerskaya N. A., et al.** Guide to the chemical analysis of platinum metals and gold. — Moscow: Nauka, 1965. — 315 p. [in Russian].
58. **Fraser J., Beamish F. E., McBryde W.** / *Anal. Chem.* 1954. Vol. 26. P. 495.
59. **Akimov V. K.** Abstracts of the VI meeting on the analysis of precious metals. — Moscow: 1963. P. 6 [in Russian].
60. **Kasikov A. G., Petrova A. M.** Processing of deactivated platinum-rhenium catalysts / *Khim. Tekhnol.* 2008. Vol. 9. N 8. P. 376 – 385 [in Russian].
61. **Smirnov I. V., Karavan M. D., Efremova T. I., et al.** Extraction of americium, europium, technetium and palladium with phosphorylated calixarenes from nitric acid media / *Radiokhimiya*. 2007. Vol. 49. N 5. P. 423 – 431 [in Russian].
62. **Kalimulova A. N., Parfenova M. A., Ulendeeva A. D., et al.** Sulfides based on tert-dodecyl mercaptan and their extraction properties with respect to palladium (II) and gold (III) / *Zh. Prikl. Khimii*. 2006. Vol. 79. N 11. P. 1818 – 1821 [in Russian].
63. **The successes of analytical chemistry: to the 75th anniversary of Academician Yu. A. Zolotov.** — Moscow: Nauka, 2007. — 391 p. [in Russian].
64. **RF Pat. No. 2205237.** Method for extracting precious and heavy metals from solutions / Dal'nova Yu. S., Kovtunen S. V., Ivashchenko A. A., Alekseev S. V., Zhirmov B. S.; applicant and owner OOO Nauchno-proizvodstvennaya firma «Pallada»; appl. 08.06.2001; publ. 27.05.2003 [in Russian].
65. **Baranovskaya V. B., Alekseeva T. Yu., Mar'ina G. E., et al.** Features of analytical control of waste automotive neutralizers containing precious metals / *Collection of reports of the III International Scientific and Practical Conference "Materials in the Automotive Industry,"* June 19 – 20, 2008, Tol'yatti – Samara, Russia [in Russian].