

На правах рукописи



Иванеев Александр Игоревич

**РАЗВИТИЕ КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА К ВЫДЕЛЕНИЮ И
ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ
ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПЕПЛА И ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ**

02.00.02 — Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва — 2020

Работа выполнена в лаборатории разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» и в лаборатории геохимии наночастиц Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

Научный руководитель: **Федотов Петр Сергеевич,**
доктор химических наук, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Королёва Марина Юрьевна,**
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Михеев Иван Владимирович,
кандидат химических наук, Кафедра аналитической химии, Химический факультет, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования **Национальный исследовательский Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского**

Защита состоится ____ февраля 2021 года в 14.00 на заседании Диссертационного совета Д.002.109.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте Института: http://intranet.geokhi.ru/Thesis/2020/Кандидатские/Иванеев/Диссертация_Иванеев_АИ.pdf.
Текст диссертации размещён на сайте ВАК России <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2020 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Захарченко Елена Александровна

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Наночастицы, размер которых хотя бы в одном из измерений составляет от 1 до 100 нм, являются неотъемлемой частью окружающей среды. Следует подчеркнуть, что удельная площадь поверхности наночастиц значительно превышает аналогичный показатель для микрочастиц, вследствие чего наночастицы обладают чрезвычайно высокой способностью сорбировать различные вещества и элементы, в том числе токсичные. Кроме этого, наночастицы могут легко переходить во взвешенное состояние под действием ветра, имеют высокую подвижность в воздушной и водной средах, переносятся на значительные расстояния и легко проникают в живые организмы и экосистемы.

Наночастицы образуются в результате вулканической деятельности, эрозии почв, пожаров и других естественных процессов. Антропогенная деятельность, например, промышленное производство, сжигание мусора, строительство, также является источником образования наночастиц наряду с естественными источниками происхождения. Как природные, так и антропогенные наночастицы, попадая в окружающую среду, становятся частью сложных полидисперсных образцов, например, почв, пыли и пепла.

Наночастицы, которые аккумулируют загрязняющие вещества, можно использовать в качестве индикатора загрязнения окружающей среды. Наночастицы несут в себе потенциальную угрозу для здоровья людей и могут являться причиной различных заболеваний дыхательной, нервной, эндокринной и пищеварительной систем. Таким образом, наночастицы окружающей среды требуют особого внимания и тщательного изучения.

Исследование наночастиц осложнено их незначительным количеством в исходных полидисперсных образцах окружающей среды, которое обычно составляет сотые и в редких случаях десятые доли процентов. Кроме того, наночастицы должны быть выделены из исходных образцов в необходимом для их последующего изучения и анализа количестве. Для разделения полидисперсных образцов окружающей среды используют различные методы, каждый из которых обладает своими преимуществами и недостатками. Методы мембранной фильтрации и седиментации традиционно применяют для выделения различных размерных фракций частиц из полидисперсных образцов. В дополнение к мембранной фильтрации и седиментации сравнительно недавно для разделения частиц образцов окружающей среды предложено использовать метод проточного фракционирования в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке (ВСК). Развитие и применение метода фракционирования частиц в ВСК является

актуальным и перспективным для решения задач аналитической химии, связанных с изучением наночастиц окружающей среды.

Цель работы. Основной целью настоящей работы является развитие комплексного подхода к выделению, оценке размерного распределения и определению элементного состава минеральных наночастиц окружающей среды.

Задачи исследования:

- провести сравнительное изучение традиционных методов разделения частиц – фильтрации и седиментации – и метода фракционирования частиц в ВСК при выделении наночастиц из образцов вулканического пепла;
- расширить возможности использования метода фракционирования в ВСК для решения задач экологического мониторинга на примере образцов пыли крупного мегаполиса (Москвы) и города, находящегося в зоне воздействия медеплавильного завода (г. Карабаш);
- оценить возможность прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой;
- оценить возможности и преимущества сочетания различных методов выделения, характеристики и элементного анализа наночастиц при изучении полидисперсных образцов окружающей среды.

Научная новизна. Выявлены преимущества метода фракционирования в ВСК перед традиционными методами разделения, которые также можно использовать для выделения наночастиц из образцов вулканического пепла.

Получил развитие комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, основанный на методе фракционирования в ВСК; значительно расширены его возможности применительно к решению ряда задач экологического мониторинга городской пыли. Выявлены закономерности аккумуляции микроэлементов, в том числе токсичных, различными по размеру частицами ряда образцов городской пыли.

Практическая ценность работы.

Комплексный подход, получивший развитие в данной работе, можно использовать для оценки потенциальной опасности наночастиц и водорастворимых форм элементов объектов окружающей среды для здоровья человека и экосистем. Следует отметить, что ВСК позволяет выделять фракции частиц различного размера и водорастворимых форм элементов в ходе одного эксперимента.

Изучение возможностей прямого анализа наночастиц окружающей среды методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) показало, что прямой

анализ позволяет достичь в среднем в 2-3 раза более низких пределов обнаружения элементов по сравнению с анализом наночастиц после их кислотного разложения; некоторые микроэлементы (в том числе Bi, Te, Sn, Se) в наночастицах могут быть определены только при прямом анализе.

Вклад автора. Автор диссертации принимал непосредственное участие в планировании исследований, проведение экспериментальных работ, обработке и обсуждение полученных результатов и подготовке публикаций. Результаты, представленные в работе, получены лично автором либо при его участии.

Автор выносит на защиту:

- результаты сравнительного изучения метода фракционирования частиц в ВСК и традиционных методов разделения – фильтрации и седиментации – применяемых для выделения наночастиц из полидисперсных образцов окружающей среды;
- комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, включающий выделение фракций частиц различного размера и подвижных форм элементов в ВСК, их изучение и количественный анализ;
- результаты исследования и анализа выделенных в ВСК фракций частиц и растворимых форм элементов образцов городской пыли;
- результаты прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждались на 15-ой Международной конференции по химии и окружающей среде (Лейпциг, Германия, 2015); 23-ей Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016» (Москва, Россия, 2016); 4-ой Международной научной и практической конференции «Наноматериалы и живые системы» (Москва, Россия, 2016); 3-ей Международной конференции по пробоподготовке (Кошта-да-Капарика, Португалия, 2018); Европейской конференции по плазменной спектроскопии (По, Франция, 2019).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 7 статьях и 8 тезисах докладов.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы и восьми приложений. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 14 таблиц, 33 рисунка, 9 формул и 284 литературные ссылки.

Основное содержание работы

Первая глава (обзор литературы) посвящена наночастицам окружающей среды, методам их выделения, характеристике и количественного анализа. Рассмотрены основные источники образования наночастиц окружающей среды, свойства наночастиц и их влияние на экосистемы и живые организмы. Обсуждены основные преимущества и ограничения методов их разделения (седиментации, мембранной фильтрации, проточного фракционирования в поперечном силовом поле (ПФП) и др.), характеристике (электронной микроскопии, методов светорассеяния, капиллярного электрофореза) и количественного анализа (рентгеновской спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектроскопии). Особое внимание уделено гибридным методам анализа наночастиц окружающей среды, которые позволяют проводить разделение наночастиц окружающей среды, их характеристику и/или количественный анализ в режиме он-лайн.

Кратко рассмотрены особенности применения методов разделения, характеристике и количественного анализа при изучении наночастиц окружающей среды. Показано, что в большинстве случаев различные методы разделения, характеристике и анализа должны применяться в сочетании друг с другом для достижения надёжных результатов исследования.

Рассмотрены основные преимущества ВСК как устройства для фракционирования частиц в поперечном силовом поле. Обоснована возможность использования ВСК при разработке комплексного подхода к изучению полидисперсных образцов окружающей среды различной природы, таких как почвы, пепел и пыль.

Во **второй главе** описаны использованные в работе материалы, оборудование, методики выделения фракций наночастиц и водорастворимых форм элементов, осаждение выделенных частиц на мембранных фильтрах, методики разложения фильтров с осажёнными наночастицами, исходных образцов и суспензий наночастиц, а также методики характеристике и анализа исходных образцов и выделенных наночастиц. Следует отметить, что на этапах выделения фракций частиц различного размера и фракции водорастворимых форм элементов использовали особо чистую деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см (система очистки воды Millipore Simplicity, Франция). В качестве объектов исследования использовали образцы вулканического пепла и городской пыли. Полный список изучаемых образцов с указанием мест их отбора и краткими обозначениями, использованными в работе, приведён в таблице 1. Образцы вулканического пепла отбирали после извержения с поверхности земли. Образцы городской пыли отбирали с поверхности дорожного покрытия вдоль шумоизоляционных

барьеров (место потенциального скопления частиц пыли) Третьего транспортного кольца (ТТК) (далее – дорожная пыль) Москвы и с поверхности балконных откосов здания в малом (население около 11 тыс. чел.) городе Карабаш (Челябинская область, Южный Урал, Россия). Москва является быстрорастущим мегаполисом с населением около 12.5 млн человек и общей протяжённостью дорог, превышающей 6000 км. В свою очередь, Карабаш – относительно небольшой город. Следует подчеркнуть, что территория г. Карабаш и его окрестностей подвергалась и в настоящее время подвергается воздействию медеплавильного комбината, в котором в течение 100 лет отсутствовали очистные сооружения, что привело к катастрофическому загрязнению окружающей среды. Вследствие этого Приказом Минприроды РФ № 299 от 25 июня 1996 года город Карабаш и прилегающие территории были охарактеризованы как зона экологического бедствия.

Таблица 1. Исследуемые образцы вулканического пепла и городской пыли

Тип образца	Наименование образца	Краткое обозначение	Место отбора
Вулканический пепел	Пуеуэ	–	Район вулкана Пуеуэ, Вулканическая цепь Пуеуэ-Кордон-Каулле, Анды, Чили; извержение 2011 г
	Толбачик	–	Район вулкана Толбачик, Камчатка, Россия; извержение 2012 г
	Ключевской	–	Район вулкана Ключевской, Камчатка, Россия; извержение 2015 г
Городская пыль	Северо-восточный	СВ	Дорожное покрытие Третьего транспортного кольца, Москва, Россия; 2017 г
	Юго-восточный	ЮВ	
	Юго-западный	ЮЗ	
	Северо-западный	СЗ	Поверхность балконных откосов здания, г. Карабаш, Россия; 2013 г
	Восточный	–	
Западный	–		

Основные результаты и их обсуждение представлены в **главах 3-5**.

В **третьей главе** изложены результаты сравнительного изучения методов разделения: мембранной фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК. Методы мембранной фильтрации и седиментации традиционно используют для выделения наночастиц из полидисперсных образцов окружающей среды. Следует подчеркнуть, что основная сложность изучения наночастиц окружающей среды заключается в их незначительном содержании в исходном образце, которое обычно не превышает десятые доли процентов. При этом из одной навески исходного образца необходимо выделять количество наночастиц, пригодное для их последующего изучения и количественного анализа.

Методы мембранной фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК использовали для выделения фракций наночастиц из образцов вулканического пепла. Следует отметить, что вулканический пепел является «удобным» образцом для разработки методологии исследования наночастиц окружающей среды из-за его относительно однородной минеральной структуры. По сравнению с частицами городской пыли, которые имеют как естественные, так и антропогенные источники происхождения, частицы пепла образуются только в результате вулканической активности. Образцы вулканического пепла содержат частицы с широким диапазоном размеров от нанометра до миллиметра и характеризуются низким содержанием органического вещества.

Сравнение перечисленных методов разделения проводили на основе сопоставления результатов определения массы, гранулометрического и элементного состава выделенных фракций частиц.

На первом этапе выделенные фракции наночастиц вулканического пепла изучали методами лазерной дифракции (ЛД, Shimadzu SALD-7500nano, Япония) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Tescan MiraLMU, Чехия)¹. В качестве примера на рисунке 1 приведены гранулометрический состав и микрофотографии фракций наночастиц, выделенных из образца пепла вулкана Ключевской методами мембранной фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК. Согласно полученным результатам методы седиментации и фракционирования в ВСК позволяют выделить фракции частиц размером менее 400 нм из образцов вулканического пепла Пуеуэ, Толбачик и Ключевской. Однако фракция частиц, выделенная седиментацией, содержит также субмикронные частицы размером от 400 до 900 нм. Количество субмикронных частиц составляло менее 5 % от всей выделенной фракции. Мембранная фильтрация приводит к выделению частиц меньшего размера (в среднем < 200 нм). Было выдвинуто предположение, что более крупные частицы (> 200 нм) в основном удерживаются на поверхности используемого фильтра (МФАС – ОС, Владипор, Россия), хотя их размер меньше величины размера мембранных пор (0.45 мкм). В результате взаимодействия разделяемых частиц пепла и материала используемой мембраны может происходить агрегация данных частиц на поверхности мембраны и, следовательно, забивание мембранных пор.

¹ Исследования методом СЭМ проведены Бурмистровым А.А. и к.х.н. Катасоновой О.Н., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

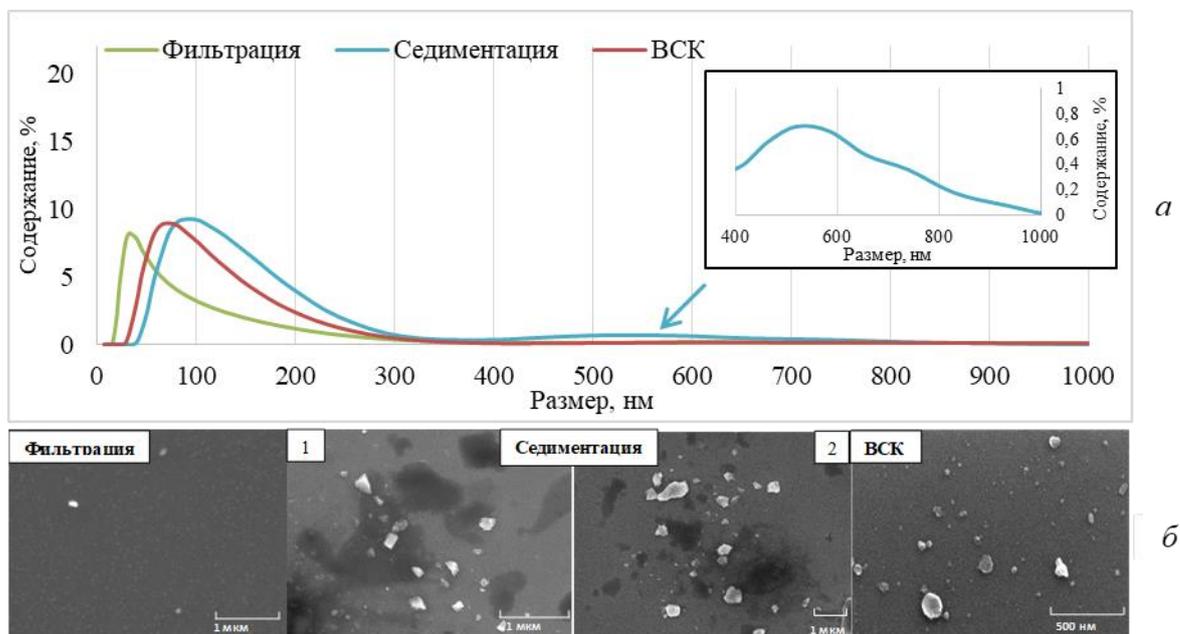


Рисунок 1. Гранулометрический состав (а) и микрофотографии (б) фракций наночастиц пепла вулкана Ключевской, выделенные мембранной фильтрацией, седиментацией и фракционированием в ВСК. Для фракции, выделенной седиментацией, частицы размером < 400 нм и $400\text{--}900$ нм представлены на микрофотографиях 1 и 2 соответственно; на микрофотографии 2 также можно заметить и частицы размером < 400 нм.

Следует отметить, что на основе представленных микрофотографий построили кривые размерного распределения частиц (рис. 2), изученных методом СЭМ. Показано, что, данные СЭМ подтверждают результаты определения гранулометрического состава методом ЛД. Кроме этого, необходимо отметить, что наночастицы во всех фракциях, выделенных из трёх исследуемых образцов вулканического пепла независимо от методов разделения, имеют сферическую и эллипсоидную форму с гладкой поверхностью. Субмикронные частицы, обнаруженные в выделенной седиментацией фракции, имеют неправильную форму.

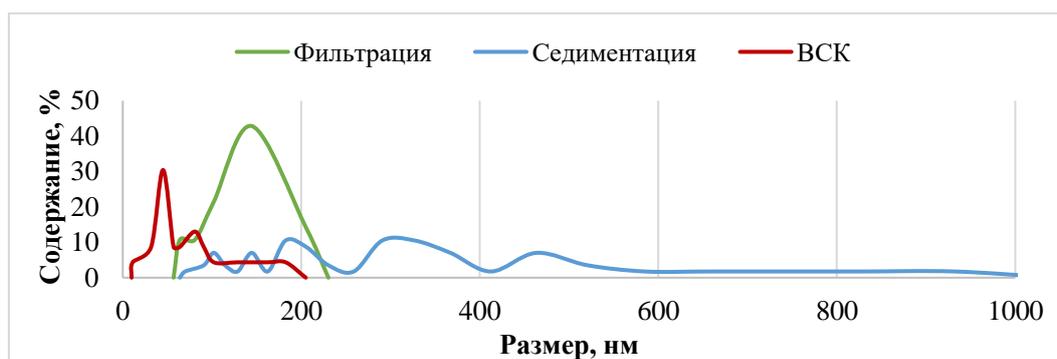


Рисунок 2. Гранулометрический состав фракций наночастиц пепла вулкана Ключевской по данным сканирующей электронной микроскопии.

На следующем этапе выделенные фракции осаждали на целлюлозных фильтрах 20 кДа (Владипор, Россия), высушивали, разлагали в смеси кислот в автоклавах и анализировали методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП, iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific, США) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП, X-7, Thermo Scientific, США)².

Поскольку при взвешивании фракций наночастиц, выделенных из исходных образцов, зачастую сложно получить точное значение массы, массы фракций наночастиц (табл. 2) определяли на основе расчёта содержаний элементов в наночастицах вулканического пепла. Найденные абсолютные количества макроэлементов (Si, Ca, Fe и др.) пересчитывали на соответствующие оксиды (SiO₂, CaO, Fe₂O₃ и др.), а общее количество всех оксидов использовали как массы фракций наночастиц.

Масса фракций наночастиц, выделенных фильтрацией, на порядок ниже масс фракций, выделенных седиментацией и фракционированием в ВСК. Как уже отмечено ранее, данную закономерность можно объяснить взаимодействием разделяемых частиц с материалом используемой мембраны. Следует отметить, что массу фракции наночастиц, выделенную фильтрацией из образца пепла Ключевской, не удалось определить в связи с недостаточным количеством выделенных частиц. В свою очередь, массы фракций наночастиц пепла Толбачик, выделенных седиментацией и в ВСК, незначительно отличались. Масса фракции пепла Ключевской, выделенной седиментацией, была несколько ниже, чем масса соответствующей фракции, выделенной в ВСК.

Далее сопоставляли значения концентраций макро- и микроэлементов, рассчитанных относительно масс выделенных фракций наночастиц. В отличие от фракций наночастиц, выделенных методами седиментации и фракционирования в ВСК, во фракциях наночастиц, выделенных фильтрацией, концентрации большинства микроэлементов находились ниже пределов обнаружения (ПО), что связано с недостаточным количеством выделенных

Таблица 2. Рассчитанные массы наночастиц, выделенных из образцов вулканического пепла методами фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК

Образец	Массы фракций наночастиц, мг		
	Фильтрация	Седиментация	ВСК
Пуеуэ	0.03 ± 0.01	0.22 ± 0.09	0.06 ± 0.02
Толбачик	0.03 ± 0.01	0.38 ± 0.06	0.45 ± 0.07
Ключевской	-*	0.31 ± 0.03	0.51 ± 0.05

*Масса фракции не была рассчитана в связи с недостаточным количеством выделенных частиц.

наночастиц.

Концентрации большинства микроэлементов во фракциях наночастиц пеплов вулканов Толбачик и Ключевской, выделенных в ВСК, в несколько раз выше, чем концентрации микроэлементов в

² Разложение и элементный анализ исходных образцов, а также выделенных фракций частиц выполнен к.х.н. Карандашевым В. К., Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН

соответствующих фракциях наночастиц, выделенных седиментацией. Выявленную закономерность можно объяснить массой и гранулометрическим составом фракций, выделенных седиментацией и в ВСК (рис. 1). Фракция наночастиц, выделенная в ВСК, содержит только частицы размером < 400 нм, в отличие от выделенной седиментацией фракции, которая помимо частиц размером < 400 нм также содержит субмикронные частицы размером от 400 до 900 нм. Кроме этого, принимая во внимание результаты определения масс выделенных фракций, можно сделать вывод о том, что метод фракционирования в ВСК обеспечивает выделение наибольшего количества наночастиц среди используемых методов разделения. Необходимо также подчеркнуть, что наночастицы вулканического пепла, как и другие наночастицы окружающей среды, аккумулируют различные вещества и элементы в большей степени, чем субмикронные частицы пепла. Величина отношения площади поверхности выделенных в ВСК частиц к их массе больше, чем соответствующий показатель для частиц, выделенных методом седиментации. Следовательно, для фракций частиц, выделенных в ВСК из образцов вулканических пеплов Толбачик и Ключевской, характерны более высокие концентрации микроэлементов, чем для соответствующих фракций, выделенных седиментацией.

Для оценки повторяемости результатов определения элементного состава фракций, выделенных используемыми методами разделения, рассчитывали относительное стандартное отклонение (ОСО). Значения ОСО для найденных концентраций элементов во фракциях, выделенных мембранной фильтрацией, составили от 11 % до 52 % для образцов пеплов Пуеуэ и Толбачик. Для фракций, выделенных методом седиментации, значения ОСО варьировались в диапазоне от 6 % до 52 % для образца пепла Пуеуэ, от 3 % до 32 % для образца пепла Толбачик и от 1 % до 22 % для образца пепла Ключевской. В свою очередь, для фракции наночастиц, выделенных в ВСК, значения ОСО варьировались в диапазоне от 6 % до 47 % для пепла Пуеуэ, от 3 % до 30 % для пепла Толбачик и от 1 % до 21 % для пепла Ключевской. Результаты сравнения значений ОСО демонстрируют, что повторяемость была наименьшей для фильтрации как метода разделения для всех исследуемых образцов. Метод фракционирования в ВСК, в свою очередь, характеризуется наиболее высокой повторяемостью, за которым, незначительно отличаясь, следует метод седиментации.

Таким образом, метод мембранной фильтрации не рекомендуется применять в исследованиях, целью которых является получение данных об элементном составе фракции наночастиц, в связи с высокими потерями частиц на материале используемой мембраны.

В целом, фракционирование в ВСК выглядит наиболее многообещающим методом, который можно применять при выделении наночастиц из полидисперсных образцов

окружающей среды для их последующего изучения, поскольку он позволяет выделить наибольшее количество наночастиц и отличается наилучшей повторяемостью среди рассмотренных методов разделения. Тем не менее, метод седиментации также можно использовать для выделения фракций наночастиц окружающей среды для их дальнейшего исследования, поскольку он относительно прост в применении и доступен практически в любой лаборатории.

В четвертой главе представлены результаты исследования образцов городской пыли, которые были получены при использовании комплексного подхода, основанного на совместном применении метода фракционирования частиц в ВСК, методов характеристики частиц³ (ЛД, СЭМ с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (ЭДС), Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy, Англия) и их анализа (АЭС-ИСП и МС-ИСП). Следует отметить, что в ходе одного эксперимента метод фракционирования в ВСК позволяет не только выделить фракции частиц различного размера, но также фракцию водорастворимых форм элементов.

Образцы дорожной пыли Москвы характеризуются (табл. 3) высоким содержанием Cu, Zn и Co, превышающим в несколько раз содержания данных элементов в почвах Мещёрской равнины (фон), которая расположена в 50 км от Москвы и не подвержена антропогенному воздействию города. Присутствие в образцах дорожной пыли Cu, Zn и Co, по-видимому, свидетельствует о наличии загрязнителей, образовавшихся в результате износа деталей автомобилей (тормозных колодок и др.). В свою очередь, исходные образцы

пыли г. Карабаш отличаются чрезвычайно высокими содержаниями As, Cu, Cd, Pb, Zn и Ni, которые в сотни раз выше определённых ранее концентраций соответствующих элементов в почвах г. Карабаш (табл. 4). В дополнение исходные образцы изучали методом СЭМ-ЭДС (рис. 3). Согласно фотографии 1 и соответствующему ей спектру (а) (рис. 3) можно сделать вывод, что S,

Таблица 3. Содержание тяжёлых металлов в исходных образцах городской пыли Москвы (по данным АЭС-ИСП и МС-ИСП) и в почвах Мещёрской низменности (по литературным данным⁴)

Элемент	ПО, мг/кг	Концентрация, мг/кг				
		СВ	ЮВ	ЮЗ	СЗ	Почвы мещёрской низменности
Cr	0.6	109	117	72	89	32
Co	0.1	8	13	16	17	6.6
Ni	0.6	35	35	26	39	15
Cu	0.4	65	67	103	134	28
Zn	0.9	187	261	276	586	38
Cd	0.03	0.15	0.21	0.20	0.31	0.34
Sn	0.1	3.4	3.4	5.4	8.3	-
Pb	0.006	0.20	0.25	0.26	0.30	-
Pb	0.04	21	31	19	45	9

³ Исследования методом СЭМ-ЭДС проведены Бурмистровым А. А.

⁴ Kosheleva N.E., Nikiforova E.M. Long-Term Dynamics of Urban Soil Pollution with Heavy Metals in Moscow // Appl. Environ. Soil Sci, 2016. V. 2016. P. 1–10.

As, Cu, Pb и Zn равномерно распределены по всей поверхности изучаемых частиц и, скорее всего, входят в состав данных частиц. В свою очередь, Ag аккумулируется только на относительно небольшой части рассматриваемых частиц (фотография 2 и соответствующий ей спектр (б) (рис. 3)) и, следовательно, адсорбируются на их поверхности. На основе полученных результатов было сделано предположение, что одним из источников происхождения частиц исследуемых образцов пыли г. Карабаш являются пылегазовые выбросы медеплавильного комбината.

Размер фракций наночастиц, выделенных из исследуемых образцов пыли Москвы и г. Карабаш, составил менее 250 и 200 нм соответственно. Результаты определения гранулометрического состава методом ЛД подтверждены методом СЭМ. В качестве примера на рисунке 4 представлен гранулометрический состав фракций наночастиц, выделенных методом фракционирования в ВСК из образца пыли СВ Москвы и восточного образца пыли г. Карабаш.

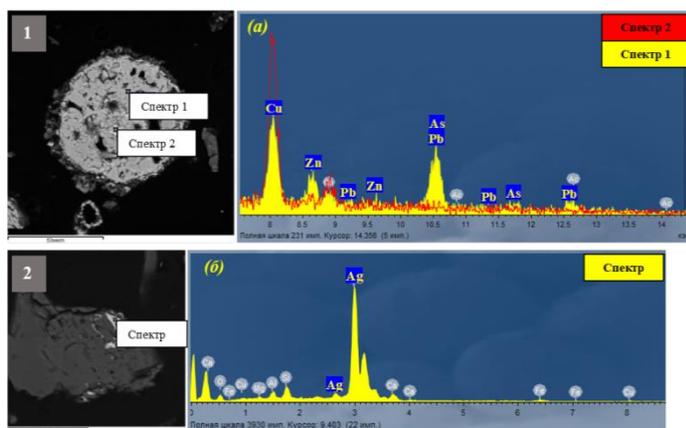


Рисунок 3. Микрофотографии (1-2) и спектры (а-б) частиц исходного образца городской пыли г. Карабаш, полученные методом СЭМ-ЭДС. Спектры а, б, иллюстрируют результаты микроанализа частиц в выделенных точках, изображённых на фотографиях 1 и 2 соответственно.

Таблица 4. Содержание элементов в исходных образцах городской пыли г. Карабаш (по данным АЭС-ИСП и МС-ИСП) и в почвах г. Карабаш (по литературным данным⁵)

Элемент	ПО, мг/кг	Концентрация, мг/кг		
		Восточная пыль	Западная пыль	Почва г. Карабаш
Al	66	43.1×10^3	60.1×10^3	–
As	0.2	4.2×10^3	2.7×10^3	3.8
Bi	0.01	45	29	–
Cd	0.1	110	92	0.2
Cu	1	11.5×10^3	7.2×10^3	19
Fe	65	90.3×10^3	81.7×10^3	–
Ni	1	330	390	35
Pb	0.2	5.9×10^3	3.7×10^3	13
Sb	0.1	410	280	–
Sn	0.2	250	230	–
Zn	2	11.9×10^3	10.7×10^3	55

В дальнейшем выделенные фракции наночастиц образцов пыли Москвы и г. Карабаш осаждали на целлюлозных мембранных фильтрах, затем фильтры с осажёнными частицами высушивали в эксикаторе, взвешивали, разлагали в автоклавах (АНКОН-АТ-2, Россия) и анализировали методами АЭС-ИСП и МС-ИСП.

На основе результатов элементного анализа фракций

⁵Gashkina N.A., Tatsii Y.G., Udachin V.N., Aminov P.G. Biogeochemical indication of environmental contamination: A case study of a large copper smelter // *Geochemistry Int.* 2015. V. 53. № 3. P. 253–264.

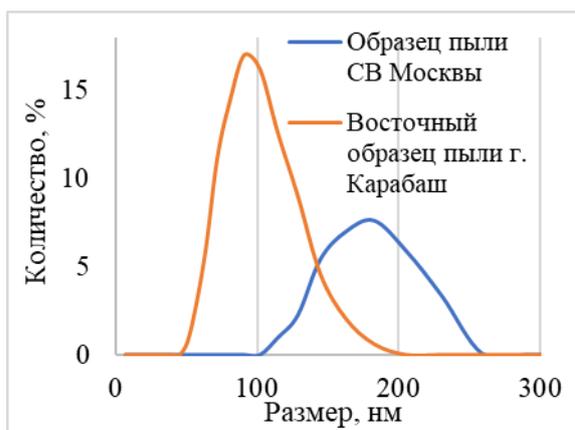


Рисунок 4. Гранулометрический состав фракций наночастиц, выделенных из образца пыли СВ Москвы и восточного образца пыли г. Карабаш

СВ – Zn, Cd, Sn и Pb. Несмотря на то, что исходный образец пыли СВ (табл. 3) менее загрязнён по сравнению с другими образцами, соответствующая ему фракция наночастиц более обогащена Co, Zn, Cd, Sn и Pb. Следовательно, можно сделать вывод о том, что химический состав исходного образца не отражает состав фракции наночастиц.

В наночастицах пыли г. Карабаш (рис. 4) только концентрации Sn, Sb, Ag, Bi и Tl превышали в несколько раз их содержание в исходном образце, в то время как концентрации некоторых элементов, например, As, Cu и Zn, были выше в исходных образцах пыли, чем в выделенных фракциях наночастиц (табл. 4). Следует подчеркнуть, что согласно результатам СЭМ-ЭДС, упомянутым ранее, исходные образцы пыли содержат частицы, имеющие прямой антропогенный источник образования (выбросы медеплавильного комбината), не только в нанометровом диапазоне размеров, но и в субмикронном. В связи с этим из исходных образцов городской пыли также выделяли субмикро- и микронную фракции частиц, которые в дальнейшем также изучали методами ЛД и СЭМ и анализировали методами АЭС-ИСП и МС-ИСП.

Таким образом, исходные образцы пыли г. Карабаш разделили на три фракции размером < 0,2, 0,2–2 и >2 мкм (согласно результатам ЛД и СЭМ). Концентрации выбранных элементов в трёх фракциях частиц, выделенных из восточного образца пыли г. Карабаш, представлены на рисунке 6 в качестве примера.

наночастиц пыли Москвы рассчитывали коэффициенты концентрирования ($КК = \frac{C_{\text{элемента(наночастицы)}}}{C_{\text{элемента(исходный образец)}}$), демонстрирующие степень обогащения наночастиц тяжёлыми металлами относительно исходных образцов. Полученные значения КК показаны на рисунке 5. КК показывают, что наночастицы дорожной пыли согласно классификации КК умеренно/значительно обогащены Ni, Cu, Zn, Cd, Sn и Pb. Образцы пыли ЮЗ и СЗ, в первую очередь, обогащены Ni и Cu, а образцы ЮВ

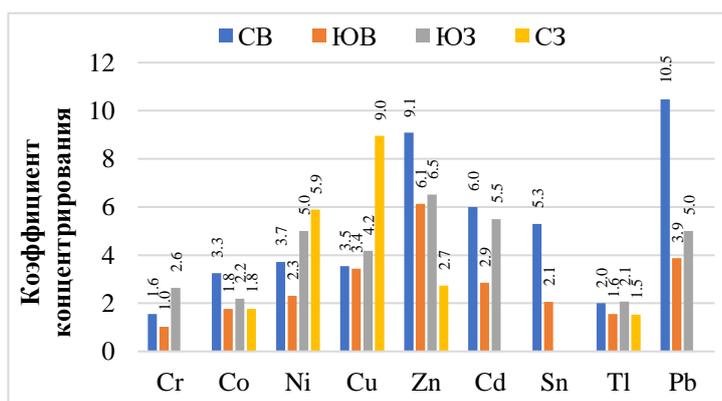


Рисунок 5. Коэффициенты концентрирования тяжёлых металлов наночастицами дорожной пыли Москвы

Следует отметить, что фракция наночастиц пыли также содержит As, Cu и Zn, скорее всего, в адсорбированной форме с меньшими концентрациями по сравнению с фракцией > 2 мкм. Вследствие этого было сделано предположение, что значительную долю частиц, выброшенных Карабашским медеплавильным комбинатом и содержащие As, Cu и Zn, составляют частицы в субмикронном и микронном диапазоне размеров, что служит причиной более высоких концентраций элементов во фракции микрочастиц по сравнению с остальными исследуемыми фракциями.

В отличие от распределения As, Cu, Zn, между выделенными фракциями, наибольшие концентрации некоторых микроэлементов, включая Sn, Sb, Ag, Bi и Tl, были найдены во фракции наночастиц (рис. 6). Соединения Sn, Sb, Ag, Bi и Tl могут адсорбироваться на наночастицах пыли. Результаты микроанализа с помощью ЭДС подтверждают данное предположение (рис. 3). Согласно полученным данным серебро адсорбируется на поверхности частиц пыли.

Кроме этого, следует обратить внимание на распределение свинца и серы между выделенными фракциями частиц различного размера. Для обоих образцов пыли г. Карабаш свинец в большей степени аккумулируется во фракции субмикронных частиц (0.2-2 мкм). Сера, в отличие от свинца, в большой степени аккумулируется во фракциях частиц размером <0.2 и >2 мкм, выделенных из обоих образцов пыли.

Фракции водорастворимых форм элементов, выделенные из исходных образцов пыли г. Москвы и г. Карабаш при помощи ВСК, также анализировали методом МС-ИСП⁶. При мониторинге загрязнения окружающей среды особое внимание следует уделять выделению и анализу фракции водорастворимых форм элементов, поскольку данная фракция

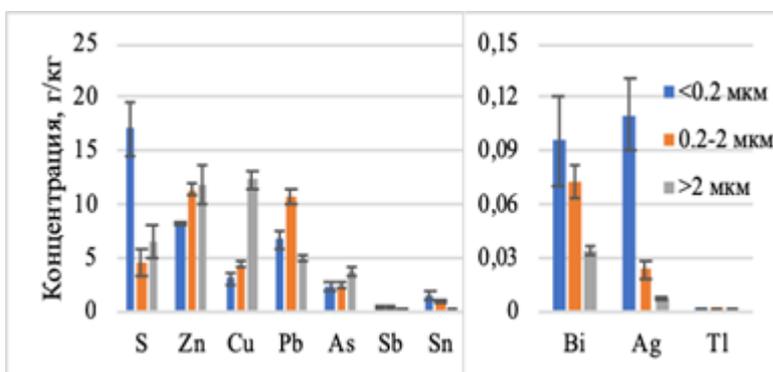


Рисунок 6. Распределение концентраций элементов между фракциями нано-, субмикро- и микрочастиц восточного образца городской пыли г. Карабаш

отличается высокой биодоступностью. Фракция водорастворимых форм элементов может легко вымываться из образцов пыли при воздействии природных осадков, например, дождя.

Полученные результаты элементного анализа фракции водорастворимых форм

⁶ Анализ водорастворимых фракций пыли, а также подкислённых суспензий вулканического пепла выполнен совместно с к.х.н. Н.Н. Федюниной, Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»

элементов образцов пыли Москвы демонстрируют, что содержание водорастворимых форм тяжёлых металлов в дорожной пыли не превышает 0.5 % от общего содержания тяжёлых металлов в исходном образце. Кроме этого, для оценки вклада наночастиц дорожной пыли Москвы в загрязнение городских сточных вод тяжёлыми металлами сопоставляли содержание данных элементов во фракциях наночастиц и водорастворимых форм элементов. На основе полученных данных (рис. 7) можно сделать вывод о том, что средний вклад наночастиц как переносчика тяжёлых металлов в городские сточные воды сопоставим с вкладом фракции водорастворимых форм элементов. Тем не менее, потенциально биодоступный Zn практически полностью представлен в форме наночастиц, а Cu, Pb и Tl, в свою очередь, находятся в большей степени во фракции водорастворимых элементов. Кроме этого, содержание Co и Sn во фракции наночастиц больше, чем их концентрации во фракции водорастворимых форм элементов.

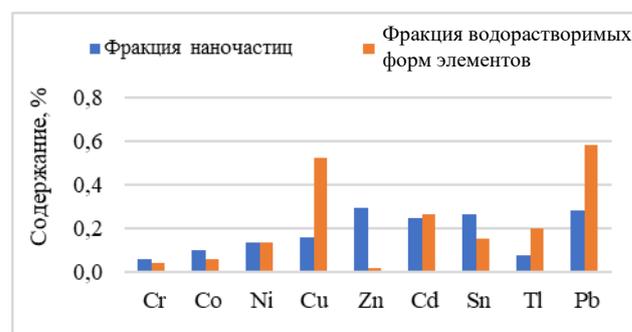


Рисунок 7. Содержание тяжёлых металлов в наночастицах и фракции водорастворимых форм элементов относительно общего содержания тяжёлых металлов в исходном образце дорожной пыли Москвы; на рисунке приведены средние содержания тяжёлых металлов, рассчитанные для четырёх исследуемых образцов пыли.

Относительное содержание водорастворимых форм элементов образцов пыли г. Карабаш приведено на рисунке 8. Из исходных образцов пыли до 1.5, 4.1, 1.9, 11.1 и 46.1 % Pb, As, Cu, Zn и S, соответственно, можно извлечь деионизованной водой. Большинство элементов, представленных на рисунке 8, присутствуют в пылегазовых выбросах медеплавильного комбината. Исследуемые образцы пыли характеризуются высокими концентрациями данных элементов, например, 2.7 г/кг для мышьяка и 15.5 г/кг для серы. Эти элементы в растворённой форме могут легко проникать в окружающую среду с дождевой и талой водой, а затем включаться в биогеохимический цикл.

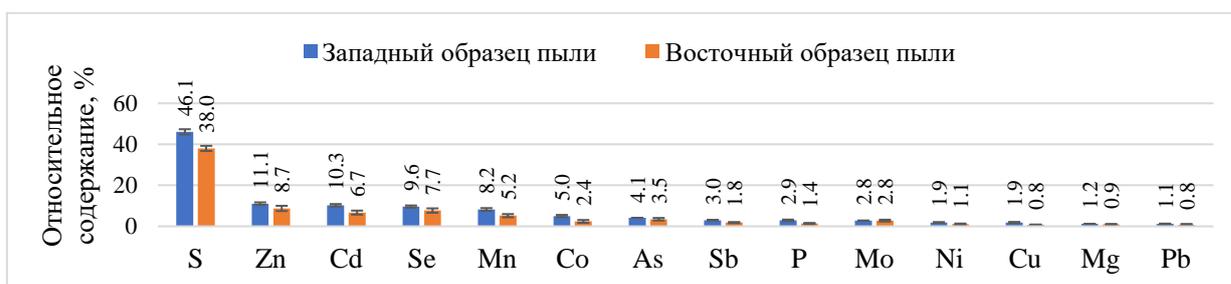


Рисунок 8. Относительное содержание водорастворимых форм элементов в образцах городской пыли г. Карабаш (общая концентрация элементов в исходных образцах пыли принята за 100%)

Таким образом, в настоящей работе существенно расширены возможности метода проточного фракционирования частиц в ВСК, применяемого для решения задач, связанных с мониторингом окружающей среды и изучением свойств (гранулометрического и элементного состава) наночастиц городской пыли. Было показано, что наночастицы городской пыли могут аккумулировать различные элементы, в том числе тяжёлые металлы, и, следовательно, могут являться их переносчиками в городской среде.

В **пятой главе** с целью расширения возможностей элементного анализа наночастиц в рамках предложенного комплексного подхода к изучению частиц окружающей среды проводили оценку возможностей прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП.

Суспензию анализируемых наночастиц выделяли из образцов вулканического пепла Пуеуэ, Толбачик и Ключевской методом седиментации. Для каждого образца вулканического пепла суспензию наночастиц выделяли в трёх повторениях, выделенные фракции затем смешивали в единую суспензию для преодоления возможных погрешностей, возникающих из-за неоднородности природных образцов. Из полученной единой суспензии отбирали аликвоты для их прямого анализа методом МС-ИСП (Agilent 7900, Япония). Кроме этого, отобранные аликвоты суспензий наночастиц вулканического пепла также анализировали методом МС-ИСП после их разложения в смеси кислот в автоклавах (далее – «непрямой анализ»). Для сравнения полученных результатов анализа в соответствии с рекомендациями⁷ рассчитывали их относительное расхождение согласно формуле:

$$B = \frac{[\max(C_{\text{прямой}}; C_{\text{непрямой}}) - U_1] - [\min(C_{\text{прямой}}; C_{\text{непрямой}}) + U_2]}{C_{\text{непрямой}}} \times 100,$$

где $C_{\text{прямой}}$ и $C_{\text{непрямой}}$ – концентрации, полученные после прямого и непрямого анализа соответственно;

U_1 и U_2 – неопределённости результатов анализа концентраций, выбранные в соответствии с максимумом и минимумом данных концентраций.

При значениях $B \leq 0$ значительная разница между концентрациями отсутствует. При значениях $B > 0$ оценено относительное расхождение результатов прямого и непрямого анализа.

⁷ Box G.E.P., Hunter J.S., Hunter W.G. Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery, Second Edition. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 664 p.

Таблица 5. Концентрации элементов во фракциях наночастиц образцов пепла вулканов Пуеуз, Толбачик и Ключевской, определённые методом MS-ИСП при прямом вводе суспензии наночастиц и после ее кислотного разложения ($C_{\text{среднее}} \pm U^*$)

Элемент	Пуеуз			Толбачик			Ключевской		
	Прямой анализ	Непрямой анализ	Относ. Расх. †	Прямой анализ	Непрямой анализ	Относ. Расх. †	Прямой анализ	Непрямой анализ	Относ. Расх. †
		мг/л	%	мг/л	мг/л	%	мг/л	мг/л	%
Al	0.002	0.01	10	1.1 ± 0.1	1.18 ± 0.02	нет	1.1 ± 0.1	1.14 ± 0.04	нет
Fe	0.01	0.02	9	1.3 ± 0.1	1.59 ± 0.02	10	0.62 ± 0.08	0.73 ± 0.02	1
		мкг/л	%	мкг/л	мкг/л	%	мкг/л	мкг/л	%
Y	0.001	0.001	нет	0.4 ± 0.1	0.40 ± 0.01	нет	0.19 ± 0.02	0.21 ± 0.02	нет
La	0.002	0.002	нет	0.4 ± 0.1	0.28 ± 0.01	4	0.11 ± 0.03	0.07 ± 0.01	нет
Ce	0.002	0.002	нет	0.8 ± 0.2	0.58 ± 0.02	нет	0.18 ± 0.01	0.164 ± 0.002	2
Pr	0.001	0.003	нет	0.073 ± 0.004	0.081 ± 0.001	4	0.028 ± 0.004	0.023 ± 0.003	нет
Gd	0.001	0.001	нет	0.11 ± 0.02	0.084 ± 0.002	5	0.036 ± 0.002	0.033 ± 0.003	нет
Ho	0.0004	0.001	7	0.015 ± 0.002	0.015 ± 0.002	нет	0.008 ± 0.001	0.010 ± 0.001	нет
Ni	0.1	1	н.о.**	13.6 ± 0.5	16 ± 1	6	< ПО	< ПО	н.о.**
Cu	0.3	1	10	14 ± 2	15 ± 1	нет	7 ± 2	6.5 ± 0.8	нет
Se	0.3	0.9	н.о.**	11 ± 1	10 ± 1	нет	1.5 ± 0.2	< ПО	н.о.**
Sn	0.03	0.1	н.о.**	0.33 ± 0.08	< ПО	н.о.**	0.23 ± 0.01	< ПО	н.о.**
Te	0.01	0.02	н.о.**	0.12 ± 0.02	< ПО	н.о.**	0.09 ± 0.02	< ПО	н.о.**
Tl	0.001	0.002	нет	0.24 ± 0.01	0.21 ± 0.02	нет	0.065 ± 0.006	0.064 ± 0.004	нет
Pb	0.1	0.2	13	1.34 ± 0.08	1.2 ± 0.1	нет	0.37 ± 0.05	0.32 ± 0.08	нет
Bi	0.01	0.02	н.о.**	0.157 ± 0.008	< ПО	н.о.**	0.04 ± 0.01	< ПО	н.о.**
Th	0.004	0.004	нет	0.04 ± 0.01	0.049 ± 0.002	нет	< ПО	< ПО	н.о.**
		0.027 ± 0.006	0.030 ± 0.002	0.027 ± 0.006	0.030 ± 0.002	нет	< ПО	< ПО	н.о.**

U – расширенная неопределённость, рассчитанная как $k \times CO$ ($k = 2$; CO – стандартное отклонение) в соответствии с рекомендациями ЕВРАХИМ/СИТАК (Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement)

**н.о. – «не определено», так как хотя бы одно из значений концентраций, определённых в результате применения прямого и непрямого анализов, находилось ниже ПО

† Относ. Расх. – относительное расхождение

Согласно результатам проведённого сравнения (табл. 5) значения концентраций большинства элементов в суспензии наночастиц вулканического пепла образца Ключевской, определенные с использованием методик прямого и непрямого анализа, не имели значительного расхождения. Незначительное относительное расхождение, не превышающее 2 %, было обнаружено только для Fe и Se. В свою очередь, суспензии образцов пепла Пуеуэ и Толбачик характеризовались наибольшими значениями относительных расхождений. Было сделано предположение, что данные расхождения, скорее всего, возникают за счёт свойств исследуемых наночастиц вулканического пепла, а именно, их морфологии, гранулометрического и элементного состава, а не за счёт методик анализа.

Концентрации элементов в суспензии наночастиц образца Пуеуэ, полученные при прямом анализе, зачастую ниже, чем полученные в результате непрямого анализа. Аналогичных закономерностей не наблюдали для суспензий пеплов Толбачик и Ключевской. Минеральный состав частиц пепла Пуеуэ (в основном, андезит) отличается от минерального состава частиц пеплов вулканов Толбачик и Ключевской (в основном, базальт). Таким образом, было сделано предположение, что возможными причинами систематически наблюдаемой разницы в значениях концентраций, определённых после прямого и непрямого анализов, могут служить относительно низкая эффективность распыления склонных к агрегации наночастиц пепла Пуеуэ и/или их неполная ионизация в плазме в МС-ИСП при использовании методики прямого анализа.

В целом, для всех элементов, независимо от исследуемого образца, величина относительного расхождения была незначительна и не превышала 10 %, за исключением Rb в образце пепла Пуеуэ (13 %). Значение относительного расхождения, составляющее 10 %, было решено использовать в качестве максимально допустимого отклонения, принимая во внимание следующие причины.

- Разнообразие минеральной структуры наночастиц вулканического пепла и, следовательно, неравномерное распределение матричных элементов в наночастицах (например, монацит может аккумулировать редкоземельные элементы и являться причиной вариации их концентраций⁸).
- Наночастицы фракции, выделенной методом седиментации, характеризуются неоднородным элементным составом и различными размерами.

Таким образом, значения концентраций элементов, которые характеризуются относительным расхождением, не превышающими значения максимально допустимого

⁸ Vickery R.C. Chemistry of the Lanthanons. New York: Academic Press, 1953. 296 p

отклонения, составляющего 10 %, можно считать сопоставимыми.

Прямой анализ исключает этапы разбавления, выпаривания и растворения в смеси кислот, которые являются неотъемлемой частью процедуры разложения. Вследствие этого методика прямого анализа характеризуется значениями ПО в среднем в 2-3 раза меньшими, чем при применении методики непрямого анализа (табл. 5). Кроме этого, некоторые потенциально токсичные микроэлементы (например, Sn, Te и Bi) были определены только при использовании методики прямого анализа. Вероятно, в процессе кислотного разложения Sn, Te и Bi могут образовывать летучие соединения и частично теряться при упаривании.

Полученные результаты показывают, что суспензии наночастиц вулканических пеплов Ключевской и Толбачик можно напрямую проанализировать методом МС-ИСП (без разложения). Прямой анализ также можно использовать для определения концентраций большинства элементов в наночастицах образца пепла Пуеуэ. Концентрации большинства элементов в образце пепла Пуеуэ, определенные в результате применения прямого и непрямого анализов, сопоставимы.

Полученные результаты открывают перспективы для будущих комплексных исследований, основанных на одновременном определении размеров и элементном анализе частиц, что может быть реализовано с применением гибридных методов анализа, например, при он-лайн соединении ПФП с детекторами светорассеяния и МС-ИСП.

Выводы

1. Получил развитие комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, включающий выделение фракций нано-, субмикро-, микрочастиц и водорастворимых форм элементов во вращающейся спиральной колонке (ВСК), характеризацию и анализ выделенных фракций. Продемонстрировано, что ВСК позволяет выделять как фракции частиц различного размера, так и водорастворимые формы элементов из исследуемых образцов в ходе одного эксперимента. Показано, что для получения достоверных результатов исследования выделенных фракций необходимо применение взаимодополняющих методов характеристики частиц (лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии) и их элементного анализа (АЭС-ИСП и МС-ИСП).

2. Выявлено, что наночастицы дорожной пыли Москвы содержат тяжёлые металлы (Cr (до 0.19 ± 0.08 мг/кг), Co (до 35 ± 6 мг/кг), Ni (до 0.23 ± 0.14 г/кг), Cu (до 1.2 ± 0.3 г/кг), Zn (до 1.8 ± 0.9 г/кг), Cd (до 1.1 ± 0.7 мг/кг), Sn (до 18 ± 7 мг/кг), Tl (до 0.46 ± 0.08 мг/кг), Pb (до 0.22 ± 0.2 г/кг)) и могут быть их переносчиками в городских экосистемах, в частности, во время выпадения дождевых осадков. Содержание данных

элементов во фракции наночастиц сопоставимы с их содержанием во фракции водорастворимых форм элементов, выделенных в ВСК.

3. Обнаружено, что образцы городской пыли г. Карабаш, находящиеся под прямым воздействием выбросов медеплавильного комбината, отличаются высокими концентрациями подвижных форм элементов (Zn, Pb, Cd, Cu, Pb, Ni, As), которые составляют до 10 % от их валового содержания. Выделенные фракции частиц (< 0.2, 0.2-2, > 2 мкм) характеризуются неравномерным распределением элементов (S, Zn, Cu, Pb, As, Ti, Sb, Cr, Ni, Sn, Cd, Co, Bi, Ag, Tl). Фракция микрочастиц содержат частицы, состоящие из соединений S, As, Cu и Zn, присутствие которых характерно для пылегазовых выбросов комбината. Показано, что по сравнению с более крупными частицами частицы размером < 0.2 мкм отличаются более высокими содержаниями Sn (до 1.4 ± 0.4 г/кг), Sb (до 0.5 ± 0.1 г/кг), Ag (до 0.11 ± 0.02 г/кг), Bi (до 0.10 ± 0.03 г/кг) и Tl (до $(0.8 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ г/кг).

4. На примере образцов вулканического пепла показано, что метод фракционирования частиц в ВСК обладает большей эффективностью по сравнению с традиционными методами разделения – мембранной фильтрацией и седиментацией. ВСК позволяет выделять частицы размером менее 400 нм в наибольшем количестве (до 0.5 мг из 1 г образца) и отличается наилучшей повторяемостью (значения относительного стандартного отклонения (ОСО) для результатов элементного анализа составили в среднем 18 %, значения ОСО для результатов элементного анализа фракций, выделенных методами мембранной фильтрации и седиментации, составили в среднем 30 %).

5. Показана возможность прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП. Концентрации макро- и микроэлементов, определённые при прямом анализе суспензий наночастиц методом МС-ИСП, сопоставимы с их концентрациями, определёнными после кислотного разложения суспензий. Показано, что прямой анализ обеспечивает в среднем в 2-3 раза более низкие пределы обнаружения элементов по сравнению с анализом наночастиц после их кислотного разложения и расширяет круг определяемых элементов; концентрации некоторых микроэлементов (Bi, Te, Sn, Se) в исследуемых наночастицах были определены только при использовании прямого анализа.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи

1. **Ivaneev A., Ermolin M., Fedotov P., Faucher S., Lespes G.** Sedimentation field-flow fractionation in thin channels and rotating coiled columns: from analytical to preparative scale separations // *Separation & Purification Reviews*. **2020**. *Published online*. <https://doi.org/10.1080/15422119.2020.1784940>

2. **Ivaneev A.**, Faucher S., Ermolin M., Karandashev V., Fedotov P., Lespes G. Separation of nanoparticles from polydisperse environmental samples: comparative study of filtration, sedimentation, and coiled tube field-flow fractionation // Analytical and bioanalytical chemistry. **2019**. № 411. P. 8011-8021.
3. **Ivaneev A.**, Faucher S., Fedyunina N., Karandashev V., Ermolin M., Fedotov P., Lespes G. Reliability of the direct ICP-MS analysis of volcanic ash nanoparticles // Int. J. Environ. Anal. Chem. **2019**. Vol. 99, № 4. P. 369–379.
4. Ermolin M.S., Fedotov P.S., **Ivaneev A.I.**, Karandashev V.K., Fedyunina N.N., Burmistrov A.A. A contribution of nanoscale particles of road-deposited sediments to the pollution of urban runoff by heavy metals // Chemosphere, **2018**. Vol. 210. P. 65–75.
5. Ермолин М.С., Федотов П.С., **Иванеев А.И.**, Карандашев В.К., Федюнина Н.Н., Еськина В.В. Выделение и количественный анализ наночастиц дорожной пыли // Журнал аналитической химии. **2017**. № 5. с. 448–461.
6. Fedotov P.S., Ermolin M.S., **Ivaneev A.I.**, Fedyunina N.N., Karandashev V.K., Tatsy Y.G. Continuous-flow leaching in a rotating coiled column for studies on the mobility of toxic elements in dust samples collected near a metallurgic plant // Chemosphere, **2016**. Vol. 146, P. 371–378.
7. Ermolin M.S., Fedotov P.S., **Ivaneev A.I.**, Karandashev V.K., Burmistrov A.A., Tatsy Y.G. Assessment of elemental composition and properties of copper smelter-affected dust and its nano- and micron size fractions // Environmental Science and Pollution Research, **2016**. Vol. 23, № 23. P. 23781–23790.

Тезисы докладов

1. **Ivaneev A.**, Faucher S., Fedyunina N., Karandashev V., Ermolin M., Fedotov P., Lespes G., Reliability of the direct ICP-MS analysis of volcanic ash nanoparticles // European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry. Pau, France, 2019
2. **Ivaneev A.**, Faucher S., Ermolin M., Fedotov P., Karandashev V., Lespes G. Comparative study of the techniques applied to the separation of nanoscale particles from volcanic ash samples // 3rd International Caparica Christmas Conference on Sample Treatment, Caparica, Portugal, 2018.
3. **Иванеев А.И.** Оценка элементного состава и свойств уличной пыли в зоне воздействия медеплавильного комбината // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016». Москва, Россия 2016.
4. **Иванеев А.И.** Выделение и элементный анализ наночастиц дорожной пыли // IV Международная научно-практическая конференция “Нanomатериалы и живые системы”. Москва, Россия, 2016.

5. Таций Ю.Г., Федотов П.С., Ермолин М.С., **Иванеев А.И.**, Карандашев В.К. Оценка состава и свойств пыли в зоне воздействия Карабашского Медеплавильного Комбината // Биохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии. Труды IX Международной биогеохимической школы. Т. 2., С. 170-174. Барнаул, Россия, 2015

6. Ermolin M.S., **Ivaneev A.I.**, Karandashev V.K., Fedotov P.S. Separation and quantitative analysis of street dust using sedimentation field-flow fractionation in rotating coiled columns // 15th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment. Leipzig, Germany, 2015.

7. Fedotov P.S., Ermolin M.S., **Ivaneev A.I.**, Karandashev V.K. Characterization and quantitative analysis of environmental nanoparticles using sedimentation field-flow fractionation in rotating coiled columns // 18th edition of EuroAnalysis. The European Conference on Analytical Chemistry. Bordeaux, France, 2015.

8. Fedotov P.S., Ermolin M.S., **Ivaneev A.I.**, Katasonova O.N., Karandashev V.K. Characterization and quantitative analysis of environmental particulate samples using sedimentation field-flow fractionation in rotating coiled columns // IUPAC-2015. 48th IUPAC General Assembly. 45th IUPAC World Chemistry Congress. Busan, Korea, 7-14 August 2015.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность научному руководителю д.х.н. Федотову П. С. и к.х.н. Ермолину М. С. за полученный опыт, неоценимую помощь, проявленное внимание и поддержку на протяжении выполнения всех этапов исследования, участие в обсуждении результатов и планировании экспериментов, к.х.н. Карандашеву В. К. и к.х.н. Федюниной Н. Н. за большой вклад в экспериментальную работу в части проведения анализа исследуемых образцов и полезные советы, Леспес Г. и Фоше С. за неоценимый опыт, участие в обсуждениях результатов и планирование экспериментов, к.т.н. Тацию Ю. Г., д.х.н. Шкинёву В. М. и к.х.н. Малик Н. А. за предоставленные образцы, д.х.н., чл.-корр. РАН Колотову В.П. за участие в обсуждении и полученных результатов, своим соавторам и коллегам Бурмистрову А. А., к.х.н. Катасоновой О. Н., к.х.н. Савониной Е. Ю., Дженлоде Р. Х., к.х.н. Филичкиной В. А., д.х.н. Барановской В. Б., к.х.н. Еськиной В. В. за помощь на различных этапах выполнения исследования и полезные предложения, а также коллективам кафедры сертификации и аналитического контроля, лаборатории разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды НИТУ «МИСиС» и лаборатории геохимии наночастиц ГЕОХИ РАН.