

УТВЕРЖДАЮ
Директор ГЕОХИ РАН,
академик Ю.А. Костицын



«22 октября» 2020 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук

Диссертационная работа **«Развитие комплексного подхода к выделению и определению элементного состава наночастиц вулканического пепла и городской пыли»** выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» (далее – НИТУ «МИСиС») и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (далее – ГЕОХИ РАН).

В период подготовки диссертации **Иванеев Александр Игоревич** являлся аспирантом кафедры сертификации и аналитического контроля НИТУ «МИСиС», лаборантом лаборатории разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды НИТУ «МИСиС» и младшим научным сотрудником лаборатории геохимии наночастиц ГЕОХИ РАН.

В 2015 г. Иванеев А.И. окончил НИТУ «МИСиС» по специальности Стандартизация и сертификация с присвоением квалификации инженера.

С 1 сентября 2015 года по 30 августа 2019 года соискатель Иванеев Александр Игоревич обучался в очной аспирантуре НИТУ «МИСиС» по направлению Химические науки, профиль Аналитическая химия. Диплом об окончании аспирантуры с приложением, включающим результаты обучения, выдан НИТУ «МИСиС» 29.06.2019 г. Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана НИТУ «МИСиС» 26.12.2019 г.

Иванеев А.И. работает в ГЕОХИ РАН с 03.06.2019 г. по настоящее время в должности младшего научного сотрудника лаборатории геохимии наночастиц.

Научный руководитель – доктор химических наук Федотов Петр Сергеевич, заведующий лабораторией геохимии наночастиц ГЕОХИ РАН, заведующий (по внешнему совместительству) лабораторией разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды НИТУ «МИСиС».

(выписка из протокола расширенного семинара лаборатории геохимии наночастиц от 8 октября 2020 года)

Присутствовали 24 человека: академик, д.х.н. Мясоедов Б.Ф. (президиум РАН), чл.-кор. РАН, д.х.н. Колотов В.П. (ГЕОХИ РАН), чл.-кор. РАН, д.х.н., Спиваков Б.Я. д.х.н. Гречников А.А., д.х.н. Федотов П.С., д.х.н. Марютина Т.А., д.х.н. Кубракова И.В., д.х.н.

Долгоносов А.М., д.х.н. Хамизов Р.Х., к.х.н. Захарченко Е.А., к.х.н. Широкова В.И., к.х.н. Догадкин Д.Н., к.х.н. Савонина Е.Ю., к.х.н. Ермолин М.С., Зайцева Е.А., Кравец К.Ю., Набиуллина С.Н., Шатрова Ю.Н., Максимова В.В., Дженлода Р.Х., к.х.н. Тютюнник О.А. – все из ГЕОХИ РАН, к.х.н. Михеев И.В. (МГУ), Куминова Я.В. (НИТУ «МИСиС»), к.х.н. Федюнина Н.Н. (НИТУ «МИСиС»),

Председатель: академик, д.х.н. Мясоедов Б.Ф.

Слушали: доклад Иванеева А.И. по диссертационной работе на тему: «**Выделение, характеристика и анализ наночастиц вулканического пепла и городской пыли**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Краткое содержание доклада:

Основной целью настоящей работы является расширение возможностей метода проточного фракционирования частиц в ВСК и развитие комплексного подхода к выделению, характеристике и количественному элементному анализу наночастиц окружающей среды. Задачи работы были следующие:

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

В докладе приведено решение поставленных целей и задач. Проведено сравнительное изучение методов седиментации, фильтрации и проточного фракционирования во вращающейся спиральной колонке (ВСК) на примере выделения наночастиц из образцов вулканического пепла. Показано, что проточное фракционирование в ВСК позволяет выделять наночастицы в большем количестве, чем традиционные методы разделения.

На примере образцов городской пыли разработан комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, который включает выделение фракций нано-, субмикро-, микрочастиц и водорастворимых форм элементов в ВСК, исследование выделенных фракций методами ЛД и СЭМ-ЭДС, и их анализ методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. ВСК позволяет выделять фракции частиц различного размера и водорастворимые форм элементов в ходе одного эксперимента.

Данный подход успешно использовали для решения задач экологического мониторинга городской пыли, отобранной в Москве и г. Карабаш.

Выявлено, что наночастицы дорожной пыли Москвы концентрируют 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), Pb (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.

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).

Показана возможность прямого анализа наночастиц окружающей среды методом МС-ИСП. Концентрации макро- и микроэлементов в наночастицах вулканического пепла, определённые при прямом анализе методом МС-ИСП, сопоставимы с их концентрациями, определёнными после кислотного разложения суспензий наночастиц. 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.

После доклада Иванеева А.И. были заданы следующие вопросы:

Мясоедов Б.Ф.:

- В чем состоят основные достижения исследовательской работы?
- В чем заключается применяемый комплексный подход?
- Что нового Вы внесли в комплексный подход?

Долгоносов А.М.:

- Зачем нужно анализировать нано- и микрочастицы окружающей среды? В чем состоит разница нано- и микрочастиц?
- Насколько изучены наночастицы окружающей среды?
- Как и на какое расстояние могут перемещаться наночастицы в окружающей среде?

Кубракова И.В.:

- Какими сорбционными свойствами обладают наночастицы окружающей среды?
- За счёт каких процессов происходит аккумуляция элементов в наночастицах окружающей среды?
- За счёт каких процессов происходит перенос элементов на наночастицах окружающей среды?
- Известно, что прямой анализ частиц методом МС-ИСП сопровождается определёнными ограничениями. Были ли изучены влияние ограничений на процесс прямого анализа?
- Какие суспензии анализировали при прямом и непрямом анализе методом МС-ИСП?

Марютина Т.А.:

- Охарактеризуйте методы разделения, используемые в работе?
- Как можно сравнить представленные методы разделения?

Захарченко Е.А.:

В каких случаях использовали прямой ввод при анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой?

Для каких ещё образцов можно использовать прямой ввод при анализе методом МС-ИСП?

Гречников А.А.:

Какой прибор МС-ИСП использовали при прямом вводе?

Можно ли сделать вывод на основе полученных данных, в каких формах находятся элементы в наночастицах?

Колотов В.П.:

Почему были выбраны перечисленные элементы для сопоставления результатов анализа фракций наночастиц, выделенных методом мембранной фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК?

Фракция водорастворимых форм элементов извлекалась из фракции наночастиц или из исходных образцов?

Какие свойства наночастиц определяют их сорбционные способности?

Догадкин Д.И.

Какой был размер частиц во фракции, используемой для прямого ввода в МС-ИСП?

При обсуждении работы выступили:

д.х.н. Кубракова И.В. (ГЕОХИ РАН) (рецензент, рецензия прилагается) – отметила, что развитие методов исследования высокодисперсных природных материалов с использованием подхода, включающего фракционирование проб этих материалов в ВСК, характеризацию частиц методами СЭМ и лазерной дифракции и определение их состава методами ИСП за последние годы доказало свою перспективность и актуальность при изучении различных природных объектов окружающей среды. Подчеркнула, что диссертация и реферат доработаны с учетом замечаний и обсуждения на семинаре, в частности, заметно увеличился объем диссертации. Рекомендовала работу к защите после доработки диссертационной работы и исправления доклада в соответствии со сделанными замечаниями.

к.х.н. Михеев И.В. (МГУ) (рецензент, рецензия прилагается) – отметил, что развитие комплексных подходов для исследования и анализа сложных объектов окружающей среды является актуальной задачей аналитической химии; высказал мнение, что практическая значимость диссертационной работы не вызывает сомнений. Подчеркнул, что текст работы существенно доработан. Рекомендовал работу к защите после уточнения и исправления некоторых моментов: условий отбора проб пыли, процесса проведения оценки правильности полученных результатов элементного анализа, изменения названия пункта 4.1.3 диссертационной работы.

д.х.н. Долгоносков А.М. (ГЕОХИ РАН) – отметил, что ценность исследовательской работы заключается в использовании оригинального подхода к исследованию наночастиц окружающей среды, сделал замечание о соответствии результатов исследования наночастиц и свойств исходных образцов окружающей среды, из которых извлекали данные наночастицы.

к.х.н. Широкова В.И. (ГЕОХИ РАН) – предложила изменить название диссертационной работы с целью ее большего соответствия поставленным целям и задачам, рекомендовала доработать первый вывод диссертационной работы.

чл.-кор. РАН, д.х.н. Колотов В.П. (ГЕОХИ РАН) – отметил положительные изменения в работе. Рекомендовал доработать выводы к диссертационной работе в соответствии со сделанными замечаниями.

чл.-кор. РАН, д.х.н. Спиваков Б.Я. (ГЕОХИ РАН) – отметил, что актуальность представленной диссертационной работы заключается в том, что наночастицы являются объектом исследования. Подчеркнул, что диссертационная работа по объёму и качеству выполненных исследований, а также по обоснованности и достоверности полученных результатов соответствует критериям, предъявляемых к кандидатским диссертациям. Рекомендовал работу к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

академик, д.х.н. Мясоедов Б.Ф. – отметил актуальность и практическую значимость диссертационной работы. Рекомендовал сменить название диссертационной работы в соответствии с сутью диссертационной работы и исправить выводы. Кроме этого, рекомендовал существенно переработать доклад по диссертационной работе, изменить представление полученных результатов, акцентировать внимание на используемом методе фракционирования частиц во вращающейся спиральной колонке и сравнения различных методов разделения. Рекомендовал работу к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

д.х.н. Федотов П.С. (ГЕОХИ РАН) (научный руководитель) – отметил актуальность и значимость диссертационной работы. Подчеркнул, что Иванеевым А.И. внесен существенный вклад в методологию и развитие комплексного подхода к изучению наночастиц окружающей среды. Отметил, что Иванеев А.И. за время выполнения диссертационной работы проявил себя как инициативный, способный к самостоятельной работе специалист. Предложил новое название диссертационной работы: «Развитие комплексного подхода к выделению и определению элементного состава наночастиц вулканического пепла и городской пыли». Рекомендовал работу Иванеева А.И. к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

По итогам обсуждения принято следующее **заключение**: диссертационная работа Иванеева А.И. «Выделение, характеристика и анализа наночастиц вулканического пепла и городской пыли» после доработки и учета замечаний может быть представлена к защите в диссертационном совете Д 002.109.01 в ГЕОХИ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Постановили:

1. Диссертационная работа Иванеева А.И. «Выделение, характеристика и анализа наночастиц вулканического пепла и городской пыли» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям. В работе содержится решение научной проблемы развития комплексного подхода к выделению, изучению и анализу наночастиц окружающей среды (вулканического пепла и городской пыли), актуальной для аналитической химии и для исследования объектов окружающей среды.

Содержание диссертации соответствует специальности 02.00.02 – Аналитическая химия, а именно следующим областям исследований, предусмотренным паспортом этой

специальности: 2. Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); 4. Методическое обеспечение химического анализа; 7. Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии; 8. Методы маскирования, разделения и концентрирования; 12. Анализ объектов окружающей среды.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что наночастицы окружающей среды содержат различные вещества и элементы, в том числе токсичные. 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, как часть объектов окружающей среды, могут служить индикаторами её загрязнения. Наночастицы несут в себе потенциальную угрозу для здоровья людей, 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.

Научная новизна заключается в следующем:

Получил развитие комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, который успешно применяли для решения задач экологического мониторинга городской пыли, отобранной в г. Москве и г. Карабаш. Выявлены закономерности аккумуляции микроэлементов, в том числе токсичных, различными по размеру частицами ряда образцов городской пыли.

На примере образцов вулканического пепла показаны преимущества метода фракционирования частиц в ВСК перед традиционными методами разделения – мембранной фильтрацией и седиментацией.

Практическая значимость 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. Комплексный подход основан на выделении нано-, субмикро-, микрочастиц и водорастворимых форм элементов в ВСК, характеристике и анализе выделенных фракций. ВСК позволяет выделять фракции частиц различного размера и водорастворимых форм элементов в ходе одного эксперимента. Для получения

достоверных результатов исследования выделенных фракций необходимо применение взаимодополняющих методов характеристики частиц (лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии) и их элементного анализа (атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой).

Изучение возможностей прямого анализа наночастиц окружающей среды методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой показало, что наночастицы вулканического пепла могут быть проанализированы при помощи данного метода. Прямой анализ позволяет достичь в среднем в 2-3 раза более низких пределов обнаружения элементов по сравнению с анализом наночастиц после их кислотного разложения; концентрации некоторых микроэлементов (в том числе Bi, Te, Sn, Se) в наночастицах могут быть определены только при прямом анализе.

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).

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

Вклад соавторов печатных работ. Федотов П.С., Ермолин М.С. - постановка задачи исследования, помощь в планировании экспериментов по фракционированию образцов вулканических пеплов и городской пыли, обсуждение полученных результатов, редактирование статей. Карандашев В.К., Федюнина Н.Н. - разложение и анализ исходных образцов вулканических пеплов и городской пыли и выделенных из них фракций частиц и подвижных форм элементов, обсуждение полученных результатов. Помощь в проведении экспериментов по оценке возможностей прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП. Обсуждение полученных результатов. Леспес Г., Фоше С. - помощь в планировании экспериментов по сравнительному изучению методов разделения и по оценке возможностей прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП. Обсуждение полученных результатов. Бурмистров А.А., Таций Ю.Г. - отбор и изучение исходных образцов городской пыли г. Карабаш и выделенных фракций частиц вулканического пепла и городской пыли методом СЭМ-ЭДС, обсуждение полученных результатов.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 7 статей, индексируемых в базе данных Web of Science и рекомендуемых ВАК, и 8 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

2. Изменить название диссертационной работы Иванеева А.И. на **«Развитие комплексного подхода к выделению и определению элементного состава наночастиц вулканического пепла и городской пыли»**.

3. Внести изменения в доклад с учетом замечаний и комментариев, сделанных участниками комиссии.

4. Рекомендовать диссертационную работу Иванеева А.И. «**Развитие комплексного подхода к выделению и определению элементного состава наночастиц вулканического пепла и городской пыли**» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия на диссертационном совете Д 002.109.01 в 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).

5. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов:

Королёву Марину Юрьевну, д.х.н., профессора, Кафедра наноматериалов и нанотехнологии, ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева".

Михеева Ивана Владимировича, к.х.н., м.н.с., Кафедра аналитической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Штыкова Сергея Николаевича, д.х.н., профессор, Кафедра аналитической химии и химической экологии, Институт химии, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

6. Рекомендовать в качестве ведущей организации:

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

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

Результаты голосования: «за» - 24, «против» - 0, «воздержалось» - 0, протокол № 6 от 08.10.2020.

Председатель семинара,
академик, д.х.н.

Мясоедов Б.Ф.

Секретарь семинара, к.х.н.

Захарченко Е.А.

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

НИТУ «МИСиС»

Филонов М. Р.



«16» 09 2019 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Диссертационная работа **«Выделение, характеристика и анализ наночастиц вулканического пепла и городской пыли»** выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» (далее – НИТУ «МИСиС»).

В период подготовки диссертации **Иванеев Александр Игоревич** являлся лаборантом Лаборатории разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды НИТУ «МИСиС».

В 2015 г. Иванеев А.И. окончил НИТУ «МИСиС» по специальности 200503 Стандартизация и сертификация с присвоением квалификации инженера (диплом специалиста № 107718 0257650 выдан 30.06.2015).

С 1 сентября 2015 года по 30 августа 2019 года соискатель Иванеев Александр Игоревич обучался в очной аспирантуре НИТУ «МИСиС» по направлению 04.06.01 Химические науки, профиль 02.00.02 Аналитическая химия. Диплом об окончании аспирантуры № 107718 1106494 с приложением, включающим результаты обучения, выдан НИТУ «МИСиС» 29.06.2019 г. Справка о сдаче кандидатских экзаменов № 99 выдано НИТУ «МИСиС» 26.12.2019 г.

Иванеев А.И. работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (далее – ГЕОХИ РАН) с 03.06.2019 г. по настоящее время в должности младшего научного сотрудника Лаборатории геохимии наночастиц.

Научный руководитель – доктор химических наук Федотов Петр Сергеевич, заведующий Лабораторией разделения и концентрирования в химической диагностике функциональных материалов и объектов окружающей среды НИТУ «МИСиС».

(выписка из протокола заседания Государственной экзаменационной комиссии по проведению государственной итоговой аттестации выпускников аспирантуры НИТУ «МИСиС» от 25 июня 2019 года)

Присутствовали 21 человек: д.х.н. Проскурнин М.А. (МГУ), академик РАН, д.х.н. Карпов Ю.А. (ИОНХ РАН), д.ф.-м.н. Филиппов М.Н. (ИОНХ РАН), д.х.н. Федотов П.С. (НИТУ «МИСиС»), к.х.н. Филичкина В.А. (НИТУ «МИСиС»), к.х.н. Савонина Е.Ю. (ГЕОХИ РАН), к.х.н. Михеев И.В. (МГУ), к.х.н. Дальнова О.А. (НИТУ «МИСиС»), к.х.н. Федюнина Н.Н. (НИТУ «МИСиС»), к.х.н. Еромолин М.С. (НИТУ «МИСиС») и другие сотрудники НИТУ «МИСиС».

Председатель: д.х.н. Проскурнин М.А.

Слушали: доклад Иванеева А.И. по диссертационной работе на тему: **«Выделение, изучение и анализ наночастиц вулканического пепла и городской пыли»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Краткое содержание доклада:

Цель диссертационной работы состояла в развитии метода проточного фракционирования частиц в ВСК и создании комплексного подхода к выделению, изучению и количественному элементному анализу наночастиц окружающей среды. Задачи работы были следующими:

- провести сравнительное изучение традиционных методов разделения частиц – фильтрации и седиментации – и метода фракционирования частиц в ВСК при выделении наночастиц из образцов вулканического пепла;
- разработать комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды на примере образцов городской пыли;
- оценить вклад наночастиц дорожной пыли в загрязнение городских сточных вод тяжёлыми металлами;
- выявить влияние металлургического предприятия на загрязнение образцов пыли;
- оценить возможность прямого анализа наночастиц окружающей среды методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Проведено сравнительное изучение методов седиментации, фильтрации и проточного фракционирования в ВСК на примере выделения наночастиц из образцов

вулканического пепла. Выявлены преимущества проточного фракционирования в ВСК перед традиционными методами разделения. Фракционирование в ВСК позволяет сократить время разделения до 2 ч по сравнению с седиментацией (48 ч), но его применение требует использования специального оборудования (планетарной центрифуги). Данный метод позволяет выделить фракцию наночастиц размером менее 400 нм. Фракции наночастиц, выделенных в ВСК, содержали наибольшее количество наночастиц по сравнению с фильтрацией и седиментацией, таким образом, ВСК позволяет достичь выделения наночастиц в наибольшем количестве из исходных образцов пепла.

На примере образцов городской пыли разработан комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, который включает выделение фракций нано-, субмикро-, микрочастиц и водорастворимых форм элементов в ВСК, исследование выделенных фракций методами ЛД и СЭМ-ЭДС, и их анализ методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. ВСК позволяет выделять фракции частиц различного размера и водорастворимые формы элементов в ходе одного эксперимента.

Показано, что наночастицы дорожной пыли могут аккумулировать тяжёлые металлы и, следовательно, могут являться их переносчиками в городской среде, в частности, во время выпадения дождевых осадков. Оценен вклад наночастиц дорожной пыли в загрязнение городских сточных вод тяжёлыми металлами. Содержания тяжёлых металлов в наночастицах дорожной пыли сопоставимо с их содержаниями во фракции водорастворимых форм элементов. Однако, в отличие от фракции водорастворимых форм элементов, тяжёлые металлы, связанные с наночастицами, не разбавляются, попадая в городские сточные воды, и могут переноситься на значительные расстояния в концентрированном виде до последующего проникновения в живые организмы

Обнаружено, что образцы городской пыли, отобранной в зоне влияния медеплавильного комбината, содержат высокие концентрации (до 10 %) растворимых форм элементов Zn, Pb, Cd, Cu, Pb, Ni, As. Выделенные из ВСК различные размерные фракции (< 0.2, 0.2-2, > 2 мкм) городской пыли характеризуются неравномерным распределением элементов S, Zn, Cu, Pb, As, Ti, Sb, Cr, Ni, Sn, Cd, Co, Bi, Ag, Tl. Образцы пыли содержат субмикро- и микрочастицы, состоящие из соединений S, As, Cu и Zn, возможно, сульфидов, присутствие которых характерно для пылегазовых выбросов комбината. По сравнению с фракциями частиц 0.2-2 и > 2 мкм фракция частиц < 0.2 мкм отличается большими содержаниями Sn, Sb, Ag, Bi и Tl, которые, скорее всего, адсорбируются на поверхности данных наночастиц.

Оценена возможность прямого анализа наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП. Значения концентраций макро- и микроэлементов, определённые во фракциях

наночастиц вулканического пепла при прямом анализе МС-ИСП, согласуются со значениями концентраций, определённых в суспензиях после их кислотного разложения. Прямой анализ позволяет отказаться от этапов разложения: выпаривания и разбавления. К тому же, при прямом анализе, в основном, достигаются более низкие пределы обнаружения по сравнению с непрямым анализом. Некоторые потенциально токсичные микроэлементы (например, Sn, Te и Bi) могут быть определены только при прямом анализе. Полученные результаты демонстрируют то, что суспензии наночастиц вулканических пеплов Ключевской и Толбачик могут быть напрямую проанализированы методом МС-ИСП (без разложения). Прямой анализ также может быть применён для определения концентраций большинства элементов в наночастицах образца пепла Пуеуэ. Концентрации большинства элементов в образце пепла Пуеуэ, определённые в результате применения прямого и непрямого анализов, были сопоставимы. На основании полученных результатов можно сделать вывод о необходимости проведения предварительной оценки возможности прямого анализа наночастиц неизвестного состава.

После доклада Иванеева А.И. были заданы следующие вопросы:

Филичкина В.А.:

1. Как осуществляли отбор проб?
2. Как коррелирует содержание серы в восточном и западном образцах с содержанием в них металлов?

Проскурнин М.А.:

3. Почему пределы обнаружения не совпадают для разных объектов городской пыли?
4. Что понимается под понятием «наночастица» и в чем причина их отличия от макроформ вещества?
5. Чем объясняется различное поведение цинка в городской пыли и пыли медеплавильного комбината?

Филиппов М.Н.:

6. Как учитывали форму частиц при использовании методов оценки размера частиц?
7. Почему разделение во вращающихся спиральных колонках лучше остальных методов?
8. Почему на СЭМ-ЭДС спектре частиц пыли нет свинца?

Михеев И.В.:

9. Какова масса отобранного в каждой точке образца?
10. В виде каких соединений сера присутствует в образцах дорожной пыли?
11. Чем объясняется выбор таких разнополярных объектов как вулканический пепел и дорожная пыль?

Карпов Ю.А.:

12. Почему именно вулканический пепел выбран для проведения сравнения методов разделения?

Савонина Е.Ю.:

13. Что представляет собой модельный раствор кислотного дождя? Каков рН этого раствора?

14. Почему пробы были отобраны с дорожного покрытия Третьего транспортного кольца?

При обсуждении работы выступили:

к.х.н. Михеев И.В. (МГУ) (рецензент, рецензия прилагается) – отметил, что развитие подходов к изучению наночастиц окружающей среды является актуальной задачей аналитической химии; высказал мнение, что практическая значимость диссертационной работы не вызывает сомнений. Подчеркнул, что литературный обзор составлен детально. Рекомендовал работу к защите после уточнения и исправления некоторых моментов, а именно уточнения условий отбора проб пыли, уточнить личный вклад автора в исследовательскую работу, конкретизировать параметры анализа исследуемых образцов методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и доработки пункта 4 общих выводов.

к.х.н. Дальнова О.А. (НИТУ «МИСиС») (рецензент, рецензия прилагается) – отметила, что исследование наночастиц окружающей среды представляет собой актуальную научную и прикладную задачу; результаты диссертационной работы прошли серьезную апробацию. Подчеркнула, что работы выполнена полностью и готова для представления в диссертационный совет на соискание степени кандидата химических наук по специальности «Аналитическая химия», но должны быть учтены все сделанные замечания.

д.х.н. Федотов П.С. (НИТУ «МИСиС») (научный руководитель) – отметил актуальность диссертационной работы. Подчеркнул, что Иванеевым А.И. внесен существенный вклад в методологию и развитие комплексного подхода к изучению наночастиц окружающей среды. Отметил, что Иванеев А.И. за время выполнения диссертационной работы проявил себя как инициативный, способный к самостоятельной работе специалист. Рекомендовал работу Иванеева А.И. к защите в диссертационном совете ГЕОХИ РАН.

д.х.н. Проскурнин М.А. (МГУ) – отметил практическую значимость и новизну работы, рекомендовал не выносить на защиту предположения об источниках загрязнения

частиц городской пыли г. Москвы, а сделать акцент на методах разделения, характеристики и анализа наночастиц.

д.ф.-м.н. Филиппов М.Н. (ИОНХ РАН), к.х.н. Филичкина В.А. (НИТУ «МИСиС») – предложили заменить в названии слово «изучение» на «характеризация».

По итогам обсуждения принято следующее **закключение**: диссертационная работа Иванеева А.И. «Выделение, изучение и анализ наночастиц вулканического пепла и городской пыли» после доработки и учета замечаний может быть представлена к защите в диссертационном совете Д 002.109.01 в ГЕОХИ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Постановили:

1. Диссертационная работа Иванеева А.И. «Выделение, изучение и анализ наночастиц вулканического пепла и городской пыли» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия выполнена с соблюдением требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям. В данной работе содержится решение такой научной проблемы, как создания комплексного подхода к выделению, характеристике и анализу наночастиц окружающей среды (вулканического пепла и городской пыли) для исследований объектов окружающей среды.

Содержание диссертации соответствует специальности 02.00.02 – Аналитическая химия, а именно следующим областям исследований, предусмотренным паспортом этой специальности: 2. Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); 4. Методическое обеспечение химического анализа; 7. Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии; 8. Методы маскирования, разделения и концентрирования; 12. Анализ объектов окружающей среды.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что наночастицы окружающей среды обладают способностью сорбировать на своей поверхности токсичные элементы и вещества. Наночастицы, как часть объектов окружающей среды, могут служить индикаторами её загрязнения. Наночастицы несут в себе потенциальную угрозу для здоровья людей, 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 или десятые доли процентов. Наночастицы должны быть выделены из исходных образцов в

необходимом для их последующего изучения и анализа количестве. Для разделения полидисперсных образцов окружающей среды используются различные методы, каждый из которых обладает своими преимуществами и недостатками. Методы фильтрации и седиментации традиционно применяют для выделения различных размерных фракций частиц из полидисперсных образцов. Сравнительно недавно для разделения частиц образцов окружающей среды было 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.

Научная новизна заключается в следующем:

Проведено сравнительное изучение методов мембранной фильтрации, седиментации и проточного фракционирования частиц в ВСК при выделении наночастиц из образцов вулканического пепла. Выявлены преимущества фракционирования в ВСК перед традиционными методами разделения. Предложен комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, основанный на выделении фракций наночастиц и водорастворимых форм элементов в ВСК с их последующим изучением методами лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии и анализом методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Выявлены закономерности аккумуляирования микроэлементов, в том числе токсичных, в наночастицах городской пыли.

Практическая значимость работы.

Получил дальнейшее развитие метод проточного фракционирования частиц в поперечном силовом поле в ВСК.

На примере образцов городской пыли разработан комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, который включает выделение фракций нано-, субмикро-, микрочастиц и водорастворимых форм элементов в ВСК, исследование выделенных фракций и их анализ. ВСК позволяет выделять фракции частиц различного размера и водорастворимые форм элементов в ходе одного эксперимента. Разработанный комплексный подход может применяться для оценки потенциальной угрозы наночастиц и растворимых форм элементов объектов окружающей среды для здоровья человека и экосистем.

Оценены возможности прямого анализа наночастиц окружающей среды методом МС-ИСП. Показано, что прямой анализ позволяет достичь на порядок 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.

Апробация работы: Основные результаты работы представлены и обсуждались на 15-ой Международной конференции по химии и окружающей среде (Лейпциг, Германия, 2015); 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. По результатам диссертационной работы опубликовано 6 статей, индексируемых в базе данных Web of Science и рекомендуемых ВАК, и 8 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

2. Изменить название диссертационной работы Иванеева А.И. на «Выделение, характеристика и анализ наночастиц вулканического пепла и городской пыли».

3. Внести изменения в доклад с учетом замечаний и комментариев, сделанных участниками комиссии.

4. Рекомендовать диссертационную работу Иванеева А.И. «Выделение, характеристика и анализа наночастиц вулканического пепла и городской пыли» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия на диссертационном совете Д 002.109.01 в 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).

5. Рекомендовать в качестве официального оппонента:

к.х.н., м.н.с., Михеева И.В., Аналитический центр, Химического факультет. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Результаты голосования: «за» - 21, «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 3 от 25.06.2019.

Председатель комиссии,
д.х.н., МГУ им М. В. Ломоносова

Секретарь комиссии,
к.х.н., НИТУ «МИСиС»


Проскурнин М.А.


Федонова Н.Н.

РЕЦЕНЗИЯ

на научно-квалификационную работу (диссертацию)

Иванеева Александра Игоревича

ФИО аспиранта

**ВЫДЕЛЕНИЕ, ИЗУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ
ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПЕПЛА И ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ**

наименование темы научно-квалификационной работы

представленная к защите по направлению

04.06.01 Химические науки по направленности

02.00.02 Аналитическая химия

(шифр и наименование направления) по направленности

на академическую степень **Исследователь. Преподаватель-исследователь**

Наночастицы являются неотъемлемым компонентом окружающей среды и могут быть чрезвычайно опасны для здоровья человека и экосистем в локальном и глобальном масштабах, поэтому наночастицы окружающей среды требуют тщательного изучения. Исследование наночастиц окружающей среды является сложной задачей аналитической химии.

Соискатель А.И. Иванеев выбрал целью своей кандидатской диссертации – развитие метода проточного фракционирования частиц в ВСК и создание комплексного подхода к выделению, изучению и количественному элементному анализу наночастиц окружающей среды, что представляет собой **актуальную научную и прикладную задачу.**

Квинтэссенцией и научной новизной работы является исследование, разработка и применение комплексного подхода к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, основанного на выделении фракций наночастиц и водорастворимых форм элементов в ВСК с их последующим изучением методами лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии и анализом методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Результаты диссертационной работы прошли серьезную апробацию, они были изложены в докладах на российских и международных конференциях, по материалам работы опубликованы 5 статей в высокорейтинговых рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Работа Иванеева состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных литературных источников.

Экспериментальной части диссертации предшествует литературный обзор. В обзоре дана характеристика наночастиц, источников их поступления в окружающую среду, влияния на здоровье человека. Далее охарактеризовано состояние химического мониторинга: выделения, изучения и анализа наночастиц окружающей среды. Обзор написан логично и квалифицированно, он охватывает современное состояние

проблемы, в нем корректно охарактеризованы современные методы анализа и их возможности. В результате автор приходит к логичному выводу – использовать для решения поставленной задачи наиболее пригодный для этого гибридные методы анализа, поскольку они позволяют выполнять разделение, характеризацию и/или анализ наночастиц окружающей среды в режиме онлайн.

В второй главе подробно описаны анализируемые образцы и способы их отбора, реагенты, приборы, методики извлечения фракций наночастиц и водорастворимых форм элементов, осаждение частиц на мембранных фильтрах, методики разложения фильтров с осаждёнными наночастицами, исходных образцов и суспензий наночастиц, а также методы изучения и анализа исходных образцов и выделенных наночастиц.

Основной массив исследований был проведен в НИТУ МИСиС, совместно с ГЕОХИ РАН и Институтом проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН. Стоит отметить широкую географию задействованных в исследованиях аналитических центров: ряд исследования проводились на оборудовании Университета г. По, Франция.

Третья глава посвящена сравнительному изучению методов разделения, применяемых в различных исследованиях окружающей среды. Здесь же представлены результаты выделения фракций наночастиц вулканических пеплов методами фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК, результаты изучения данных фракций методами лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии и результаты их элементного анализа методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Автор аргументировано отмечает, что фракционирование во вращающейся спиральной колонке (ВСК) выглядит наиболее перспективным методом для выделения наночастиц из полидисперсных образцов окружающей среды для их последующего изучения. Тем не менее, А.И. Иванеев подчеркивает, что седиментация так же, как и фракционирование в ВСК, может применяться для выделения фракций наночастиц окружающей среды для их дальнейшего разделения, изучения и элементного анализа с использованием гибридных методов анализа.

Результаты, представленные в третьей главе, будут способствовать разработке унифицированной методологии разделения и исследования наночастиц окружающей среды. Данная глава особенно важна в прикладном аспекте и показывает **практическую значимость** проведенных исследований.

В четвертой главе Автор описывает возможность использования комплексного подхода, основанного на совместном применении фракционирования частиц и растворимых форм элементов во вращающейся спиральной колонке, методов изучения частиц (ЛД, СЭМ-ЭДС) и их анализа (АЭС-ИСП и МС-ИСП) при анализе образцов городской пыли. Обосновано оценен вклад наночастиц дорожной пыли в загрязнение городских сточных вод тяжёлыми металлами. Предложенный Иванеевым подход может и должен стать эффективным инструментом для изучения и оценки потенциальной опасности для здоровья населения и состояния экосистем полидисперсных образцов окружающей среды, таких как почвы, пыль и пепел.

Пятая и заключительная глава посвящена оценке возможностей прямого анализа наночастиц образцов окружающей среды методом МС-ИСП. Автором установлено, что концентрации макро- и микроэлементов в наночастицах

РЕЦЕНЗИЯ

на научно-квалификационную работу (диссертацию)

Иванеева Александра Игоревича

ФИО аспиранта

ВЫДЕЛЕНИЕ, ИЗУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПЕПЛА И ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ

наименование темы научно-квалификационной работы

представленная к защите по направлению

04.06.01 Химические науки по направленности

02.00.02 Аналитическая химия

(шифр и наименование направления) по направленности

на академическую степень **Исследователь. Преподаватель-исследователь**

Развитие комплексных подходов для исследования и анализа сложных объектов является одной из актуальных задач аналитической химии. Наночастицы несут в себе потенциальную угрозу для здоровья людей, могут являться причиной различных заболеваний дыхательной, нервной, эндокринной и пищеварительной систем. В свою очередь, наночастицы, как часть объектов окружающей среды, могут служить индикаторами её загрязнения. Таким образом, наночастицы окружающей среды требуют особого внимания и тщательного изучения. Наночастицы должны быть выделены из исходных образцов в необходимом для их последующего изучения и анализа количестве. Для разделения и определения полидисперсных образцов окружающей среды используются различные физико-химические методы. Научно-квалификационная работа (НКР) Иванеева Александра Игоревича посвящена выделению, изучению и анализу наночастиц вулканического пепла и городской пыли и, бесспорно, является актуальной.

Основные проблемы, рассмотренные в НКР посвящены развитию, изучению и сравнению методов фракционирования частиц во вращающейся спиральной колонке (ВСК) и методов разделения – фильтрации и седиментации – применяемых для выделения наночастиц из полидисперсных образцов окружающей среды; разработке комплексного подхода к изучению полидисперсных образцов окружающей среды на примере образцов городской пыли; оценке возможностей прямого анализа наночастиц окружающей среды методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Стоит отметить практическую значимость работы. Метод проточного фракционирования частиц в поперечном силовом поле в ВСК получил дальнейшее развитие в работе. На примере образцов городской пыли разработан комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, который включает выделение фракций нано-, субмикро-, микрочастиц и водорастворимых форм элементов в ВСК, исследование выделенных фракций и их анализ. Обсуждены возможности прямого анализа наночастиц окружающей среды методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Показано, что прямой

анализ позволяет достичь на порядок более низких пределов обнаружения элементов по сравнению с анализом наночастиц после их кислотного разложения.

В литературном обзоре автором систематизированы и обобщены основные подходы к выделению, изучению наночастиц окружающей среды, отражены особенности анализа наночастиц окружающей среды. В экспериментальной части работы представлен значительный набор современных физико-химических методов, которые А.И. Иванеев использовал в своей работе, в частности, методы ИСП-МС и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), лазерной дифракции (ЛД).

Проведено сравнительное изучение методов мембранной фильтрации, седиментации и проточного фракционирования частиц в ВСК при выделении наночастиц из образцов вулканического пепла. Выявлены закономерности аккумуляции микроэлементов, в том числе токсичных, в наночастицах городской пыли. Установлены преимущества фракционирования в ВСК перед традиционными методами разделения. Предложен комплексный подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, основанный на выделении фракций наночастиц и водорастворимых форм элементов в ВСК с их последующим изучением методами лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии и анализом методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

К работе имеется ряд замечаний.

1. Во введении необходимо отразить какие экспериментальные данные получены автором лично. Необходимо добавить соответствующий раздел перед характеристикой работы.
2. В разделе 2.1.2. не отражены условия окружающей среды при отборе проб пыли с дорожного покрытия. Также не удалось найти информацию о влажности отобранных образцов. Какими принципами руководствовались при выборе точек отбора в СВ, ЮВ, ЮЗ, 3 частях третьего транспортного кольца (ТТК) г. Москвы.
3. Известно, что для улучшения воспроизводимости результатов в АЭС используют внутренний стандарт. Использовали ли внутренний стандарт при проведении ИСП-АЭС измерений? Для ИСП-МС такие данные есть в работе.
4. Как выбрана выходная мощность генератора для ИСП-АЭС эксперимента. Чем обусловлен выбор высокой мощности 1200Вт при определении щелочных и щелочноземельных элементов (ЩМ и ЩЗМ)?
5. Как проводили оценку правильности полученных результатов в ИСП-АЭС и ИСП-МС эксперименте?
6. Проводили ли предварительную продувку полихроматора при определении фосфора и серы в ИСП-АЭС эксперименте?
7. В разделе 4.2.2.2. написано, что в качестве модельного раствора для оценки подвижности металлов в промышленных отходах используют раствор азотной кислоты (рН 4). Чем обусловлен такой выбор при анализе пыли? Почему нельзя было

взять стандартную методику для извлечения подвижных форм металлов (для почвы) с использованием ацетатно-амонийного буферного раствора с рН 4.8 для оценки загрязнения или модельную смесь $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ кислот (модель кислотного дождя). Причем ацетатно-аммонийная буферная система более благоприятна для ИСП-МС измерений.

8. Для почв известно, что изотопный состав, например, изотопов $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, позволяет выявить даже очень незначительные загрязнения почв свинцом. Нет ли данных по нарушению естественных изотопных отношений в исследуемых образцах для свинца или других элементов?
9. В выводе 4 к работе представлена информация: « ... 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). Фракции содержат частицы, состоящие из соединений S, As, Cu и Zn, возможно, сульфидов, присутствие которых характерно для пылегазовых выбросов комбината. Показано, что частицы < 0.2 мкм отличаются более высокими содержаниями Sn, Sb, Ag, Bi и Tl, по сравнению с более крупными частицами...» На мой взгляд, такое утверждение должно быть подкреплено экспериментальным материалом, например, исследованием водных вытяжек методом ионной хроматографии для обнаружения сульфат-ионов или других форм, а доказательство наличия именно сульфидных форм, возможно, порошковой дифрактометрией.

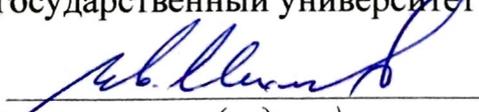
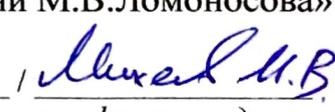
Считаю, что научно-квалификационная работа А.И. Иванеева соответствует требованиям Положения о государственной итоговой аттестации по образовательным программам высшего образования - программа подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре П 096.01-17. Научно-квалификационная работа заслуживает оценки "отлично", а аспирант присвоения академической степени "Исследователь. Преподаватель-исследователь".

Считаю, что работа Иванеева А. И. отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациями, и может быть представлена к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук в диссертационном совете Д 002.109.01 по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Михеев Иван Владимирович, к.х.н., м.н.с.,
Аналитический центр, Химического факультет.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Рецензент:

 / 
(подпись) / расшифровка подписи

М.П. «20» мая 2019 г.

Подпись _____

заверяю _____

(подпись)

расшифровка подписи



РЕЦЕНЗИЯ

на диссертацию Иванеева Александра Игоревича

«ВЫДЕЛЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПЕПЛА И ГОРОДСКОЙ ПЫЛИ»

на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертационная работа А. И. Иванеева посвящена развитию методов исследования высокодисперсных природных материалов с использованием подхода, включающего фракционирование проб этих материалов в ВСК, характеристику частиц методами СЭМ и лазерной дифракции и определение их состава методами ИСП. Это новое направление за последние годы доказало свою перспективность и актуальность при изучении различных природных объектов.

В рамках работы на примере образцов вулканического пепла выполнено сопоставление возможностей различных методов разделения частиц – фильтрации и седиментации – и метода фракционирования частиц в ВСК при выделении наночастиц; проведено комплексное исследование полидисперсных образцов окружающей среды на примере образцов городской пыли; оценен вклад наночастиц в загрязненность окружающей среды токсичными элементами; продемонстрирована возможность прямого анализа суспензий наночастиц пыли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Результаты работы отражены в многочисленных статьях в ведущих международных и отечественных журналах, представлены на конференциях высокого уровня.

Диссертация и реферат доработаны с учетом замечаний и обсуждения на семинаре, в частности, заметно увеличился объем диссертации, однако некоторые вопросы остаются. В первую очередь они касаются использованных методов исследования.

1. Применение различных методов разделения частиц приводит к разным закономерностям распределения содержаний элементов во фракциях. Как корректно сопоставлять эти данные, в частности, с имеющимися в литературе?
2. В обсуждении результатов МС-анализа суспензий не приведены данные об устойчивости суспензий, их поведении при транспортировке к источнику, влиянии размера и природы частиц на величину сигнала. Непонятны причины различий в соотношениях пределов обнаружения прямого и непрямого определения для различных элементов.

В целом по актуальности, новизне, практической значимости, объему экспериментального материала работа Иванеева Александра Игоревича полностью отвечает паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия и требованиям ВАК и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.п. 9-14 "Положения о порядке присуждения учёных степеней", утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в редакции Постановления

Правительства РФ от 21 апреля 2016 года № 335), а ее автор заслуживает присуждения
ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 Аналитическая
химия, химические науки.

Главный научный сотрудник,
доктор химических наук
(специальность 02.00.02 – аналитическая химия)

И.В.Кубракова

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук
119991, г. Москва, ул. Косыгина, дом 19,
<http://www.geokhi.ru>
Тел. +7-499-137-83-97, E-mail: kubrakova@geokhi.ru

15.09.2020



РЕЦЕНЗИЯ

на диссертацию Иванеева Александра Игоревича

"Выделение, характеристика и анализ

наночастиц вулканического пепла и городской пыли»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.02 — Аналитическая химия

Развитие комплексных подходов для исследования и анализа сложных объектов является одной из актуальных задач аналитической химии. Наночастицы несут в себе потенциальную угрозу для здоровья людей, могут являться причиной различных заболеваний дыхательной, нервной, эндокринной и пищеварительной систем. В свою очередь, наночастицы как часть объектов окружающей среды, могут служить индикаторами её загрязнения. Таким образом, наночастицы окружающей среды требуют особого внимания и тщательного изучения. Наночастицы должны быть выделены из исходных образцов в необходимом для их последующего изучения и анализа количестве. Для разделения и определения полидисперсных образцов окружающей среды используются различные физико-химические методы. Диссертационная работа Иванеева Александра Игоревича посвящена выделению, изучению и анализу наночастиц вулканического пепла и городской пыли и, бесспорно, является **актуальной**. Для решения подобных задач аналитической химии, связанных с изучением наночастиц окружающей среды наиболее эффективным представляется оценка значимости и обоснование применимости метода фракционирования частиц во вращающихся спиральных колонках (ВСК) наряду с традиционными седиментационными и фильтрационными для их выделения, а также изучение возможностей современных спектральных методов для элементного анализа частиц в режиме он-лайн.

Научная новизна проведенных исследований и полученных результатов

определяется совокупностью новых полученных данных о применимости методов мембранной фильтрации, седиментации и проточного фракционирования частиц в ВСК для выделения наночастиц из образцов вулканического пепла. Выявлены преимущества фракционирования в ВСК перед традиционными методами разделения. Выявлены

закономерности аккумуляции микроэлементов, в том числе токсичных, в наночастицах городской пыли.

Практически значимым результатом работы является, в частности, разработанный автором подход к изучению полидисперсных образцов окружающей среды, который включает выделение фракций нано-, субмикро-, микрочастиц и водорастворимых форм элементов в ВСК, исследование выделенных фракций и их анализ. Разработанный подход успешно апробирован на реальных объектах – различных образцах городской пыли и вулканического пепла.

Диссертация Иванеева А.И. имеет **традиционную структуру**, соответствует требованиям ГОСТ, и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть и обсуждение результатов, выводы и список цитируемой литературы. Работа содержит большое количество иллюстративного материала, что облегчает понимание и анализ полученных результатов.

Обстоятельный, аналитический **обзор литературы** в полной мере отражает современное состояние методов, используемых в диссертационной работе. Автором обсуждена и систематизирована информация о методах выделения и разделения наночастиц. Показаны основные подходы к характеристике наночастиц с использованием методов проточного фракционирования в поперечном силовом поле, электронной микроскопии, методов светорассеяния, и др.

Обсуждены основные подходы и проблемы, связанные с особенностями пробоподготовки и проведения элементного анализа частиц. Обобщены подходы к применению методов разделения, характеристики и количественного анализа при изучении наночастиц окружающей среды. Показано, что в большинстве случаев различные методы разделения, характеристики и анализа применяют в сочетании друг с другом для достижения надёжных результатов исследования.

Вторая глава диссертации посвящена **описанию эксперимента и материалов**, оборудования, методик выделения фракций наночастиц и водорастворимых форм элементов, методик разложения фильтров с осаждёнными наночастицами, исходных образцов и суспензий наночастиц, а также методов характеристики и анализа исходных образцов и выделенных наночастиц вулканического пепла и городской пыли.

Третья, четвертая и пятая главы посвящены детальному **обсуждению полученных результатов.**

Резюмируя выполненный анализ основных частей диссертации Иванеева А.И., можно заключить, что все представленные на защиту **положения и результаты являются новыми** и представляют большой **теоретический и практический интерес.**

Большинство данных систематизировано в виде рисунков и таблиц, что значительно облегчает поиск необходимой информации. Качество выполненного обзора литературных данных подтверждается большим числом цитированных в нём работ (284 ссылки, актуальные работы, включая работы 2020г).

Достоверность результатов настоящей работы подтверждается приемлемой прецизионностью и правильностью полученных результатов. Представленные в работе результаты исследований, их обсуждение и аргументированность выводов свидетельствуют о высоком научно-методическом уровне работы. Поставленная в диссертационной работе цель достигнута и задачи работы решены полностью. Обсуждение полученных результатов выполнено с использованием классических подходов, что свидетельствует о высоком уровне проведенного научного исследования. Иванеев А.И. является сложившимся специалистом в области аналитической химии.

Работа прошла **надежную апробацию.** Результаты и выводы диссертации доложены и обсуждены на международных и российских конференциях. По материалам диссертации опубликовано **7 статей** (из списка рекомендованным ВАК) и **8 тезисов докладов.**

Работа Иванеева А.И. достаточно структурирована, подробно изложена и аккуратно оформлена согласно требованиям ГОСТ. **Автореферат и публикации полностью отражают** содержание диссертации, соответствующей паспорту научной специальности 02.00.02 — Аналитическая химия.

Автором поставлены цели и решены задачи теоретического, методического, экспериментального и прикладного характера. Проведена обработка полученных экспериментальных данных. Интерпретация полученных результатов проведена также лично автором.

Несмотря на, безусловно, положительное впечатление, диссертационная работа не лишена отдельных недостатков. **К работе имеется ряд вопросов и замечаний.**

1. В разделе 2.1.1.–2.1.2 не отражены условия окружающей среды при отборе проб пыли с дорожного покрытия:
 - Какова была влажность отобранных образцов для проб дорожной пыли?
 - Скорость и направление ветра при отборе проб?
 - Какими принципами руководствовались при выборе точек отбора в СВ, ЮВ, ЮЗ, 3 частях третьего транспортного кольца (ТТК) г. Москвы?
2. Почему в качестве внутреннего стандарта для ИСП-АЭС измерений выбрали индий?
3. Как выбрана выходная мощность генератора для ИСП-АЭС эксперимента?
 - Чем обусловлен выбор высокой мощности 1200 Вт при определении щелочных и щелочноземельных элементов (ЩМ и ЩЗМ)?
4. Как проводили оценку правильности полученных результатов в ИСП-АЭС и ИСП-МС эксперименте?
5. В разделе 4.2.2.2. написано, что в качестве модельного раствора для оценки подвижности металлов в промышленных отходах используют раствор азотной кислоты (рН 4).
 - Чем обусловлен выбор модельной системы «кислотного дождя» при анализе пыли?
 - Как контролировали полноту извлечения элементов?
 - Почему не использовали стандартную методику для извлечения подвижных форм металлов (для почвы) с использованием ацетатно-амонийного буферного раствора (рН 4.8) для оценки загрязнения? *Причем ацетатно-аммонийная буферная система была бы более благоприятна для ИСП-МС измерений.*
 - Какую «модельную смесь» можно предложить для полного извлечения свинца, ввиду образования малорастворимого $PbSO_4$ при использовании модельной смеси HNO_3/H_2SO_4 .
6. Согласно ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 в (п.7.2.2 примечание 2) описана процедура валидации метода, но в п.4.1.3. диссертационной работы ни одна из процедур с ним не

согласуется. По-моему мнению, этот раздел необходимо было назвать оценка правильности результатов анализа и подробно описать данную процедуру.

7. Для п.4.1.3. необходимо пояснить как значение коэффициента обогащения может рассматриваться как процедура оценки правильности результатов анализа наночастиц дорожной пыли (ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002).
8. На стр. 59 описана процедура разложения образцов для определения Hg и As с помощью «царской водки», в связи с этим:
 - Как проводили процедуру оценки правильности результатов анализа?
 - Из текста не понятно какой метод определения при этом использован? *Если ИСП-АЭС — хватило ли «чувствительности»? Если ИСП-МС, как проводили определение As при том, что для HNO₃/HCl растворов это затруднено ввиду образования ArCl⁺.*

Сделанные замечания не снижают общей, безусловно, положительной оценки диссертационного исследования Иванеева А.И. и могут по ряду позиций рассматриваться как элемент научной дискуссии.

Результаты работы могут быть использованы при проведении научных исследований в ведущих вузах страны, например, Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург). Спектр потенциальных областей применения результатов работы весьма широк. Разработанные подходы и приемы могут быть использованы для разработки подходов к элементному анализу наночастиц различной природы.

Диссертационная работа Иванеева Александра Игоревича «Выделение, характеристика и анализ наночастиц вулканического пепла и городской пыли» по объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной задачи, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов полностью соответствует требованиям пункта 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, а сам диссертант заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 — Аналитическая химия.

Я, Иван Владимирович Михеев, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Рецензент:

к.х.н., ассистент

кафедры аналитической химии

химического факультета МГУ

имени М.В.Ломоносова,

(119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы,

МГУ, д.1, стр.3, химический факультет,

кафедра аналитической химии;

e-mail: mikheev@analyt.chem.msu.ru,

тел.: +7(495)939-15-68 (доб.101)

+7(916)544-04-55

Иван Владимирович Михеев

05 октября 2020г.

