

“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по НИР ФГБОУ ВО
“Саратовский национальный
исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского”
д.ф.-м.н., профессор Короновский

Алексей Александрович

« 01 » февраля 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Иванеева Александра Игоревича на тему: «Развитие комплексного подхода к выделению и определению элементного состава наночастиц вулканического пепла и городской пыли», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия

Наночастицы изучают уже более 25 лет. Первые 15 лет были посвящены выявлению и изучению необычных квантово-химических, сорбционных, спектроскопических, магнитных и иных свойств, так называемых «синтетических» или по зарубежной терминологии «инженерных» наночастиц. Немного позднее исследователи поняли, что наночастицы, наряду с микрочастицами, образуются и в природе, т.е. в воздухе, воде и почве в результате природных (вулканы, пожары, пылевые бури) и техногенных процессов. Следовательно, их высокая сорбционная и каталитическая способности могут быть основой и их высокой биологической активности, особенно, если учесть легкую трансформацию химических форм наночастиц в природе. Таким образом, появилась необходимость разрабатывать технологии, которые способны отслеживать, обнаруживать, разделять и определять наночастицы и, если возможно, очищать от наноразмерных загрязнителей объекты природы и, в частности, почвы. Именно из почвы наночастицы попадают в воздух и воду, растения и пищу, т.е. становятся опасными для экосистемы и человека. В этой связи тема диссертационной работы А.И.

Иванеева является *обоснованной*, соответствует современным мировым тенденциям и, несомненно, *актуальна*.

Диссертационная работа представляет собой *системное* исследование, включающее как полный цикл разработки аналитической методики (описание места, условий, техники отбора проб вулканического пепла или городской пыли, характеристики качества используемых стандартных образцов и высокочистых реактивов, типа применяемой посуды, методов и техники выделения фракций частиц и водорастворимых форм элементов, методов исследования (характеризации) и анализа исходных образцов и выделенных фракций, расчет коэффициентов концентрирования и обогащения, статистическую обработку результатов и сравнения с результатами, полученными прямым анализом образцов пыли без использования стадии перевода в раствор, используя метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Следует отметить, что исследованные объекты представляют собой смесь нано- и микрочастиц, т.е. они полидисперсные и поэтому неизмеримо сложнее смесей синтетических наночастиц. Задача очень сложная и автор с ней справился. Сочетание системного подхода с использованием самых современных технологий разделения (метод проточного фракционирования в поперечном силовом поле во вращающейся спиральной колонке, ВСК), характеристики наночастиц (методы лазерной дифракции (ЛД) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)) и методов элементного анализа (МС-ИСП и АЭС-ИСП) свидетельствует о *высокой достоверности* полученных автором результатов. Этот вывод подтверждается также публикацией шести статей: четырех в журналах квартиля 1, одной квартиля 2 и одной квартиля 3, а также пяти докладов на крупных международных конференциях.

Основные результаты, полученные автором и имеющие принципиальную научную новизну, состоят в следующем:

- развит комплексный подход к изучению полидисперсных объектов окружающей среды (вулканического пепла и городской пыли), включающий выделение твердых фракций разного размера и водорастворимых форм

элементов методом ВСК, применение для дополнительной характеристики твердых частиц методов ЛД и СЭМ, а для определения их элементного состава методов АЭС-ИСП и МС-ИСП;

- показано, что метод ВСК имеет существенные методологические и аналитические преимущества перед традиционными методами разделения, основанными на фильтрации и седиментации, так как позволяет разделять не только нано-, субмикро- и микрочастицы, но и водорастворимые, подвижные формы элементов, входящие в состав объектов;

- показана возможность прямого элементного анализа наночастиц вулканического пепла методом МС-ИСП, позволяющего в 2-3 раза понизить пределы обнаружения элементов по сравнению с использованием их предварительного кислотного разложения, и расширить круг определяемых элементов.

Практическая значимость выполненной работы состоит в возможности использования предложенного комплексного подхода для разделения на фракции и характеристики других видов природных и техногенных объектов с использованием колонок ВСК, а также применении прямого анализа состава наночастиц методом МС-ИСП. Другая сторона практической значимости связана с полученными количественными данными состава пыли г.г. Москвы, Карабаш и вулканического пепла нескольких вулканов, которые могут быть использованы экологическими службами.

Работа содержит введение, 5 глав, общие выводы, список сокращений список литературы из 284 наименований и 8 приложений на 11 страницах. Вся работа изложена на 156 страницах, содержит 14 таблиц, 33 качественно выполненных рисунка. Все главы диссертации написаны логично, ясно, хорошим языком, полученные результаты имеют обоснованную интерпретацию.

Обзор литературы отличается системностью анализа литературных данных, их критическим обсуждением. Кратко и квалифицированно рассмотрены методы разделения (седиментация, мембранная фильтрация, метод ВСК), методы оценки размера и морфологии частиц (СЭМ, ЛД, статическое, малоугловое

светорассеяние, капиллярный электрофорез), а также методы их элементного анализа (АЭС-ИСП и МС-ИСП, ААС, рентгеновская дисперсионная спектроскопия), а также гибридные методы разделения, характеристики и анализа наночастиц. Рассмотрены особенности характеристики и анализа наночастиц окружающей среды. Большое достоинство обзора в том, что по каждому методу разделения, характеристики и определения состава сделан краткий анализ возможностей, достоинств, недостатков и областей применения. Это позволяет читателю получить обоснование и выбрать тот или иной нужный метод характеристики своего природного или антропогенного объекта, число которых чрезвычайно велико. В конце главы 1 имеются выводы. 40 процентов литературы в обзоре относится к 2015-2020 г.

Глава 2 содержит детальное описание объектов исследования, методов отбора проб, пробоподготовки, параметров стандартных образцов, аппаратуры и техники эксперимента в каждом методе разделения и анализа.

Глава 3 посвящена описанию использованных методов выделения, характеристики и анализа наночастиц вулканического пепла. Приведены графические зависимости содержания компонентов фракций наночастиц, выделенных мембранной фильтрацией, седиментацией и фракционированием в ВСК. В выводах к главе отмечено, что наименьшей эффективностью разделения отличается мембранная фильтрация, наименьшие затраты времени и наилучшая воспроизводимость разделения характерны для метода ВСК.

В главе 4 рассмотрены результаты выделения, характеристики и анализа наночастиц и водорастворимых форм элементов городской дорожной пыли городов Москвы и Карабаш. Полученные результаты статистически обработаны в соответствии рекомендациями ИЮПАК и табулированы, также приведена оценка правильности расчета коэффициентов обогащения. Отдельно рассмотрены результаты, полученные для водорастворимых форм элементов пыли указанных городов. Получены имеющие практический интерес кривые распределения токсичных элементов между фракциями нано-, субмикро- и микрочастиц пыли. В конце главы имеются выводы.

В главе 5 дана оценка возможностей прямого анализа наночастиц образцов окружающей среды методом МС-ИСП с выводами в конце главы.

Несколько кратких замечаний по диссертации незначительного характера.

- На стр. 10 авторы на основе литературных данных (ссылка 24) антропогенные наночастицы делят на два основных класса: синтетические и «случайные». Термин «случайные» представляется несколько неудачным. Речь идет о побочных продуктах промышленных процессов и технологий. Во-первых, это скорее не классы, а виды или типы частиц. Во-вторых, может назвать их конкретнее по источнику происхождения «промышленно-эксплуатационными» или «индустриально-эксплуатационными» нано- и микрочастицами. Их распределение по размерам и химический состав также как и природных частиц может зависеть не только от происхождения, но и взаимодействия этих частиц с окружающей средой.

- Автор в цели работы подчеркивает, что речь идет о минеральных, т.е. частицах неорганического характера; в связи с этим вопрос: имеются ли в литературе сведения о влиянии различных органических (комплексобразующих флавоноидов) и биологических (микробы, вирусы) веществ или наночастиц на химические формы элементов в природных и техногенных объектах и на их трансформацию в окружающей среде.

- Еще один вопрос касается определения размеров нано- и субмикрочастиц. Известно, что разные методы определения размеров имеют свои характерные особенности и оптимальные диапазоны, например метод СЭМ дает лучшие результаты при размере наночастиц более 10-20 нм (об этом упоминается на стр.70), а при меньшем размере лучше применять ПЭМ, а метод лазерного динамического светорассеяния (рис. 31) дает размер вместе с движущейся «шубой» сольватной оболочки и зависит от выбранной модели формы наночастиц. В этой ситуации, в какой фракции будут находиться наночастицы размером 2-10 нм и как это учитывалось в эксперименте? Как определяется размер частиц в методе ПФП с использованием ВСК?

- Чем вызвано использование доверительных интервалов с тремя и четырьмя значащими цифрами при характеристике содержания элементов в вулканическом пепле в таблице 7 приложения, например 7200 ± 2900 ? Может в этих случаях лучше дать просто интервал их содержания или привести величины в степенной форме?

- С чем связано использование в эксперименте разных мембран с близким размером пор (Владипор, Россия и Millipore, Франция)? Для какой цели отбирались фракции размером не более 50 нм?

В целом работа А.И. Иванеева выполнена на высоком уровне и представляет собой классическую диссертационную работу, соответствующую требованиям специальности 02.00.02 – аналитическая химия. Содержание диссертации полностью отражено в автореферате. Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов. Основные результаты работы изложены в 6 публикациях, из которых 4 статьи в журналах квартиля 1 и по одной квартилей 2 и 3 и 5 тезисов докладов на профильных международных и всероссийских конференциях. Диссертационная работа очень хорошо оформлена, что, несомненно, свидетельствует о высокой квалификации автора работы.

Предложенные методы, подходы и полученные результаты могут быть использованы при чтении лекций и в экспериментальной работе в Московском, Санкт-Петербургском, Кубанском, Нижегородском, Поволжском (Казанском), Саратовском, Воронежском, Владимирском, Уральском федеральном государственных университетах, ГЕОХИ РАН, ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), а также других научных и отраслевых учреждениях, связанных с изучением состава и анализом объектов окружающей среды.

Все изложенное позволяет сделать заключение, что по актуальности решаемых задач, научной новизне и значимости основных положений и выводов, практической полезности достигнутых результатов данная диссертация соответствует требованиям п.п.9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации

(№ 842 от 24.09.2013 г.; в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной для развития аналитической химии задачи разработки комплексного подхода к выделению, оценке размерного распределения и определению элементного состава минеральных наночастиц окружающей среды, а ее автор – Иванеев Александр Игоревич - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского (протокол № 7 от 20 января 2021 года). Присутствовало на заседании 8 человек профессорско-преподавательского состава. Результаты открытого голосования: «за» - 8 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел. Отзыв составлен заслуженным деятелем науки РФ, профессором кафедры аналитической химии и химической экологии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», доктором химических наук, профессором Штыковым Сергеем Николаевичем.

Зав. кафедрой аналитической химии и
химической экологии
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный
исследовательский государственный
университет имени Н.Г.Чернышевского»
доктор химических наук, доцент

Русанова Татьяна Юрьевна

Почтовый адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83, корп. 1

Телефон: 8(8452)51-64-11 Электронная почта: tatyanaarys@yandex.ru

