

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Иванеева Александра Игоревича** «Развитие комплексного подхода к выделению и анализу наночастиц вулканического пепла и городской пыли», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Наночастицы окружающей среды обладают способностью концентрировать различные элементы, включая токсичные, и могут переноситься на значительные расстояния. Изучение наночастиц окружающей среды необходимо при оценке их потенциальной опасности для экосистем и здоровья человека, а также при исследовании естественных и антропогенных процессов. Исследование наночастиц является сложной задачей и состоит из нескольких этапов: разделение, характеристика и анализ. Кроме этого, следует отметить, что основная сложность в изучении наночастиц заключается в их незначительном количестве в исходных полидисперсных образцах, которое обычно составляет сотые и в редких случаях десятые доли процентов.

Развитие комплексного подхода к изучению наночастиц окружающей среды, основанного на использовании метода фракционирования частиц во вращающейся спиральной колонке (ВСК), является **актуальным** и перспективным для решения задач аналитической химии.

Научная новизна работы заключается в том, что автором продемонстрированы преимущества метода фракционирования частиц в ВСК перед методами мембранной фильтрации и седиментации, которые традиционно используют для разделения полидисперсных образцов окружающей среды. Получил развитие комплексный подход к изучению наночастиц окружающей среды, который был успешно применен для решения ряда задач экологического мониторинга городской пыли г. Москвы и г. Карабаш. Выявлены закономерности распределения микроэлементов, включая токсичные, между различными по размеру частицами ряда образцов городской пыли.

Практическая значимость работы состоит в возможности использования комплексного подхода, получившего развитие в данной работе, для оценки потенциальной опасности наночастиц и водорастворимых форм элементов объектов окружающей среды для здоровья человека и экосистем. ВСК позволяет выделять фракции частиц различного размера и водорастворимых форм элементов в ходе одного эксперимента. Было показано, что наночастицы вулканического пепла могут быть напрямую проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). 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 наночастицах вулканического пепла могут быть определены только при прямом анализе.

Личный вклад автора является определяющим в большинстве публикаций.

Результаты диссертационной работы изложены в 7 статьях, опубликованных в журналах, входящих в базу данных Web of Science и список ВАК, и в 8 тезисах докладов, представленных на российских и международных конференциях.

Диссертация хорошо оформлена, ее построение логично и соответствует цели и задачам работы. Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы и восьми приложений, изложена на 156 страницах, содержит 14 таблиц, 33 рисунка, 9 формул и 284 литературные ссылки. В **автореферате** диссертации, изложенном на 23 страницах машинописного текста, отражены основные результаты работы.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформированы цель и задачи диссертационной работы, приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** представлен литературный обзор, который посвящён общей характеристике наночастиц окружающей среды. Рассмотрены современные методы и подходы, используемые для исследования нано- и субмикрочастиц. Особое внимание уделено гибридным методам анализа наночастиц окружающей среды, которые позволяют проводить разделение наночастиц окружающей среды, их характеризацию и/или анализ в режиме онлайн. Рассмотрены основные преимущества и ограничения метода фракционирования частиц в ВСК. Обоснована возможность использования ВСК при разработке комплексного подхода к изучению полидисперсных образцов окружающей среды различной природы.

Во **второй главе** приведена краткая информация об исследуемых образцах вулканического пепла и городской пыли, описаны 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 характеристики и анализа исходных образцов и выделенных наночастиц.

В **третьей главе** приведены результаты сравнительного изучения методов разделения: мембранной фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК. На примере образцов вулканического пепла продемонстрированы преимущества метода фракционирования в ВСК. Метод позволяет выделять частицы размером менее 400 нм в наибольшем количестве (до 0.5 мг из 1 г образца) и отличается высокой воспроизводимостью.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования образцов городской пыли г. Москвы и г. Карабаш, которые были получены при использовании комплексного подхода, основанного на методе фракционирования в ВСК. Полученные данные показали, что наночастицы городской пыли г. Москвы содержат тяжёлые металлы и могут быть их переносчиками в городских экосистемах, в частности, во время выпадения дождевых осадков. Образцы пыли г. Карабаш, в свою очередь, отличаются высокими концентрациями подвижных

форм элементов, которые составляют до 10 % от их валового содержания. Выделенные фракции частиц (< 0.2 , $0.2-2$, > 2 мкм) пыли г. Карабаш характеризуются неравномерным распределением элементов.

В **пятой главе** оценены возможности 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.

В **выводах** сформулированы основные результаты, полученные при выполнении диссертационной работы.

В качестве замечаний к диссертационной работе можно отметить следующее:

1. На рис. 13 приведены зависимости доли частиц от размера, полученных фракционированием с помощью фильтрации, седиментации и с использованием ВСК. Какова точность определения положения максимума и диапазона размеров? Содержание отражает долю от общего числа частиц или это массовая доля?
2. Более низкое извлечение наночастиц из пепла Пуеуэ по сравнению с образцами пеплов Толбачик и Ключевской при использовании ВСК было объяснено электростатическим взаимодействием наночастиц со стенками колонки, которая была изготовлена из тефлона. На поверхности тефлона наиболее вероятна адсорбция более гидрофобных частиц, поверхность которых слабо гидратирована. При обсуждении данного явления диссертант отмечает, что осаждаются могут частицы андезита. Почему именно наночастицы андезита агрегируют на поверхности стенок колонки?
3. В диссертации написано, что "разницу гранулометрического состава наночастиц образца ЮЗ, который немного смещён в сторону меньших размеров (согласно данным, полученным ЛД) относительно других образцов пыли, можно объяснить недостаточным содержанием частиц в выделенной фракции и соответствующей неточностью измерений." В то же время на стр. 82 приведены значения среднего размера частиц в выделенных фракциях - 173 ± 8 , 171 ± 8 и 91 ± 7 нм для образцов СВ, ЮВ и ЮЗ соответственно. Погрешность измерения частиц в образце ЮЗ сопоставима с погрешностями измерений других образцов, при этом средний размер в образце ЮЗ практически в два раза меньше, чем в других.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке работы. Работа представляет собой законченное исследование по актуальной тематике, выполненное на высоком научном уровне.

В целом, по своей актуальности, уровню поставленных и решённых задач, объёму и качеству экспериментальных данных, научной новизне и практической значимости полученных результатов представленная диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в пп. 9-11, 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями и дополнениями), и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития новых комплексных подходов к изучению наночастиц окружающей среды, а её автор **Иванеева А.И. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.**

Королёва Марина Юрьевна

доктор химических наук (специальность: 02.00.11 - коллоидная химия), профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Почтовый адрес: 125047, Москва, Миусская пл, д. 9, РХТУ им. Д.И. Менделеева, кафедра наноматериалов и нанотехнологии

Эл. почта: mkoroleva@muctr.ru

Сайт: <http://nano.muctr.ru/>

Телефон: +7 (495) 495-21-16

Я, Королёва Марина Юрьевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

29 января 2021 г.

М. Королёва

ПОДПИСЬ *М.Ю. Королёва*
УДОСТОВЕРЯЮ
УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
РХТУ им. Д.И. Менделеева



(Н.К. Калешникова)