

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Иванеева Александра Игоревича

"Развитие комплексного подхода к

выделению и определению элементного состава наночастиц

вулканического пепла и городской пыли",

представленной 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 (далее — 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 аккумуляирования 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 ВАК и ГОСТ Р 7.0.11-2011 по оформлению диссертационных работ, и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть и обсуждение результатов, выводы и список цитируемой литературы. Большинство данных диссертации и автореферата систематизировано в виде рисунков и таблиц, что облегчает понимание и анализ полученных результатов.

Обстоятельный, аналитический **обзор литературы** в полной мере отражает современное, актуальное состояние проблем, задач, 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 приме-

няют в сочетании друг с другом для достижения надёжных результатов исследования.

Качество выполненного обзора литературных данных подтверждается большим числом цитированных в нём работ (284 ссылки, актуальные работы, включая работы, вышедшие к моменту рассылки автореферата и публикации текста диссертации на сайте организации — конец 2020г).

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**.

Третья глава диссертации **посвящена результатам сравнительного изучения методов разделения**: мембранной фильтрации, седиментации и фракционирования в ВСК. Значимым результатом послужили, выдвинутые автором рекомендации по применению в исследованиях этих методов. Метод мембранной фильтрации не рекомендует применять для полного состава фракций, содержащих наночастицы из-за больших потерь. Показано, что седиментация и фракционирование частиц во ВСК могут служить универсальными способами для выделения фракций наночастиц окружающей среды.

Четвертая глава **обобщает результаты исследования образцов городской пыли и показывает апробацию комплексного подхода** основанного на методах (1) фракционирования в ВСК, (2) методов характеристики: лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии в сопряжении с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром, (3) элементного анализа фракций наночастиц методами ИСП-АЭС и ИСП-МС.

Пятая глава показывает расширение возможностей элементного анализа методом ИСП-МС в рамках комплексного подхода к изучению наночастиц

окружающей среды. С этой целью автор рассмотрел возможность и показал успешное применение прямого анализа в ИСП-МС, что позволило повысить точность результатов и снизить пределы обнаружения в среднем 2-3 раза, а для таких элементов как Sn, Te, Bi — определение стало возможно только в этом режиме.

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**.

Достоверность результатов измерений настоящей работы подтверждается оценкой прецизионностью и правильностью. 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**.

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. В приложении 1 диссертации (стр. 146) приведен вклад соавторов печатных работ.

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

ПО ГЛАВЕ 2

1. В разделе 2.1.1. (стр.46) сказано, что для анализа использовали воздушно сухие твердые образцы пыли и вулканического пепла. Есть ряд методических вопросов:
 - В течение какого времени проходил сушка образцов пыли и вулканического в условиях лаборатории? Возможны ли потери наночастиц при сушке?
 - Устанавливали ли Вы, какова доля абсолютно сухого образца.
2. Какими принципами руководствовались при выборе точек отбора в СВ, ЮВ, ЮЗ, 3 частях третьего транспортного кольца (ТТК) г. Москвы? (раздел 2.1.2 стр.47–48).

ПО ГЛАВЕ 3

3. Как проводили оценку правильности полученных результатов в ИСП-АЭС и ИСП-МС эксперимента (разделы 3.1.3., 4.2.1)?
4. На стр. 59 описана процедура разложения образцов вулканического пепла для определения Hg и As с помощью «царской водки». Также, анализ таблицы 7 (стр.77) позволяет сформулировать следующие вопросы:
 - Из раздела 2.2. (стр.49) не ясно, какой степени чистоты были выбраны кислоты для пробоподготовки? Какова была величина «контрольного опыта» при определении Hg?
 - Из текста диссертации не понятно какой метод определения Hg и As при этом использован (раздел 3.1.3, стр 73–77)? Если методом ИСП-АЭС — хватило ли «чувствительности» определения Hg и As? Если методом ИСП-МС, как проводили определение As при том, что для HNO_3/HCl растворов это затруднено ввиду образования ArCl^+ .

ПО ГЛАВЕ 4

5. В разделе 4.2.2.2. (стр.99) написано, что в качестве модельного раствора для оценки подвижности металлов в промышленных отходах используют раствор азотной кислоты и серной кислот (рН 4).
- Чем обусловлен выбор модельной системы «кислотного дождя» при анализе пыли?
 - Почему отказались от стандартной методики для извлечения подвижных форм металлов (для почвы) с использованием ацетатно-амонийного буферного раствора (рН 4.8) при оценке загрязнения?
 - Может ли методика пробоподготовки с применением ацетатно-аммонийного буфера быть использована для извлечения элементов из пыли и вулканического пепла? Есть ли какие-то ограничения?
6. Возможно ли определить растворённые формы элементов, содержащиеся в наночастицах городской пыли, в выделенных фракциях при помощи ВСК (вращающейся спиральной колонке)?

ПО ГЛАВЕ 5

7. Суспензии, выделенные из образцов вулканических пеплов, помимо наночастиц также содержат одновременно растворённые ионные формы элементов. Насколько растворённые формы элементов могут исказить результаты прямого анализа суспензий наночастиц методом ИСП-МС-ЕЧ (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой единичных частиц)? Как можно учесть это влияние при регистрации сигнала?

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. Предложенные автором диссертации идеи и приемы могут быть использованы для разработки подходов к эле-

ментному анализу наночастиц различной природы. Апробация способов прямого анализа наночастиц окружающей среды открывает возможность развития направления гибридных *он-лайн* методов анализа.

Иванеев Александр Игоревич **решил важную задачу аналитической химии** — показал возможность и преимущества сочетания различных методов выделения, описания свойств и элементного анализа наночастиц при изучении сложных, полидисперсных образцов окружающей среды.

Диссертационная работа Иванеева Александра Игоревича «Развитие комплексного подхода к выделению и определению элементно-го состава наночастиц вулканического пепла и городской пыли» по объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной задачи, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов, выводов полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (в ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), а сам диссертант заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 — Аналитическая химия.

Официальный оппонент:

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)

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

тел.: раб. +7(495)939-15-68 (доб.101)

моб. +7(916)544-04-55

Иван Владимирович Михеев

21 января 2021 года

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

Подпись И.В. Михеева заверяю

Декан химического факультета

Член-корр. РАН, профессор



С.Н.Калмыков