环境中金属纳米材料分离及测定方法研究进展

周小霞, 刘景富*

中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085

* 联系人, E-mail: jfliu@rcees.ac.cn

2017-01-23 收稿, 2017-04-13 修回, 2017-04-20 接受, 2017-06-28 网络版发表

国家重点研发计划(2016YFA0203102)和国家自然科学基金(21337004, 21620102008)资助

摘要 金属纳米材料因其大量生产和广泛使用而不可避免地会释放到环境中, 给生态环境和人体健康造成潜在的负面影响. 发展环境样品中金属纳米材料高效灵敏的分析测定方法, 对于研究其在环境中的分布、转化、归趋、效应和生物安全性具有重要意义. 研究表明, 金属纳米材料组成、结构、形态和粒径分布等显著影响其环境过程和生物效应. 因此, 与传统的污染物分析不同, 金属纳米材料分析不仅需要测定其化学组成和浓度, 还需表征其粒径、形貌和表面电荷等. 本文综述了近十年来关于环境中金属纳米材料的分离及测定的相关手段和方法, 主要包括痕量金属纳米颗粒的萃取富集方法以及不同粒径纳米颗粒和相应金属离子的分离方法, 并展望了发展前景.

关键词 金属纳米材料, 金属离子, 萃取, 分离, 环境

金属纳米材料有机结合了金属的物理化学性质和纳米材料的特殊性能, 在工业生产、医疗器械和日常消费品等领域中得到了广泛的应用^[1~3]. 然而, 这些材料在生产、使用和处理过程中, 不可避免地会经各种途径进入到环境中, 给生态环境和人体健康造成潜在的负面影响^[4~6]. 越来越多的研究表明, 金属纳米材料对细胞、微生物、动植物具有一定的毒性作用^[7~10], 被公认为是一类潜在的新型污染物, 其环境过程和生物效应已成为了当前环境科学研究的热点之一.

环境中金属纳米材料可根据来源的不同分为天然金属纳米材料和人工金属纳米材料. 顾名思义, 天然金属纳米材料是在环境中自然生成. 例如, 天然环境中普遍存在的腐殖酸、富里酸等可将一些金属离子还原成相应的金属纳米材料, 如纳米Au和纳米Ag^[11~14]. 同时, 在潮湿的空气中, 金属块表面在发生部分溶解后可被再还原生成金属纳米颗粒^[15]. 此外, 自然界中的一些植物、微生物也可通过生物作用合成金属纳米材料^[16~19]. 但是, 天然金属纳米材料

的种类远少于人工金属纳米材料. 据伍德罗威尔逊国际中心统计(www.nanotechproject.org), 截至2015年, 已有1800多种消费品中含有纳米材料. 其中, 应用最多的是金属纳米材料, 所占比例约为37%, 主要包括纳米Ag, 纳米Au, 纳米TiO₂和纳米ZnO等, 其产量可达几百万吨. 这些产品在生产、使用和处理过程中, 势必会通过各种途径进入环境, 构成了环境中人工金属纳米材料的直接来源.

金属纳米材料进入环境后, 存在着丰富的转化行为, 如物理转化、化学转化、生物转化等. 环境中广泛存在的小分子有机酸、无机盐、大分子聚合物等, 可通过置换或吸附作用改变金属纳米材料表面涂层^[20]. 同时, 受光照, pH, 溶解性有机质以及无机离子等诸多环境因素的影响, 金属纳米材料可发生团聚/再分散等物理形态的变化^[21~24]. 此外, 绝大部分金属纳米材料在环境中还可发生一系列的化学转化, 如氧化溶解、氯化、硫化等^[7,25~27]. 这些转化行为会使金属纳米材料结构、形态和粒径分布等发生根本变化, 进而影

引用格式: 周小霞, 刘景富. 环境中金属纳米材料分离及测定方法研究进展. 科学通报, 2017, 62: 2758–2769

Zhou X X, Liu J F. Research advances in separation and determination of metallic nanomaterials in the environment (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2758–2769, doi: 10.1360/N972016-01384

响其环境过程和生物效应。因此,与传统的污染物分析不同,金属纳米材料的分析不仅需要测定其化学组成和浓度,还需表征其粒径、形貌和表面电荷等。

由于纳米材料的特殊性,传统的针对于金属离子和化合物的分析方法难以满足金属纳米材料分析测定的需求。发展环境样品中痕量金属纳米材料的分离测定方法,有助于推动金属纳米材料环境行为和生物安全性的研究,从而确保金属纳米材料的正确使用和相关产业的健康发展。本文主要总结了近十年来关于环境中金属纳米材料的萃取富集和分离表征方面的研究进展。

1 环境中金属纳米材料的萃取与富集

环境样品中的金属纳米材料浓度较低且基质复杂,往往需要在保持金属纳米材料自身性质(如粒径、形貌、组成等)不变的前提下,选择性地萃取富集样品中的金属纳米材料,以便后续的检测和表征。目前,关于环境中金属纳米材料的萃取方法较少,主要包括浊点萃取、液液萃取和固相萃取等。

1.1 浊点萃取

浊点萃取(CPE)最早由Watanabe课题组^[28,29]提

出,主要利用非离子型表面活性剂胶束溶液的溶解性和“浊点”特性,通过改变实验条件达到其浊点引发相分离,从而使得亲水性和疏水性物质分离。该方法无需大量的有机溶剂,易操作,成本低,对环境友好,且能保护被萃取物质的原有性质,同时具有较高的富集倍数和萃取率,已被广泛应用于复杂基质样品的前处理和预富集。

Liu等人^[30]提出了基于非离子表面活性剂Triton X-114(TX-114)浊点萃取纳米材料,实现了从样品中可逆地分离富集和再分散多种不同粒径、不同涂层的纳米材料,包括半导体量子点(CdSe/ZnS)、金属纳米材料(Au, Ag, Fe₃O₄, TiO₂)和碳纳米材料(C₆₀, 单壁碳纳米管(SWCNT))等,结果如图1所示。通过透射电子显微镜(TEM)观察发现,萃取后的纳米材料可以很好地保持其原有的形貌和大小,为研究纳米材料的环境行为提供了有效的技术手段。

在此基础上,Liu等人^[31,32]将CPE与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)结合,建立了环境水体中痕量纳米Ag的分析测定方法。在优化的萃取条件下,纳米Ag可被选择性富集进入富TX-114相中,富集倍数约达100倍。同时,由于Na₂S₂O₃的加入,Ag⁺与S₂O₃²⁻形成可溶性络合物而保留在水相,避免了Ag⁺的共萃

图1 (网络版彩色)CPE富集分离纳米材料^[30]。(a) 5~100 nm的不同纳米材料CPE分离前(下)及分离后(上)示意图:(a1) CdSe/ZnS量子点;(a2) 纳米Fe₃O₄;(a3) 纳米TiO₂;(a4) 纳米Ag;(a5) 纳米Au;(a6) C₆₀;(a7) SWCNT。(b) 经CPE萃取后,富TX-114相中纳米Au紫外光谱图;(c) CPE萃取前后水相中纳米Au紫外光谱图

Figure 1 (Color online) Preconcentration and separation of nanomaterials by CPE^[30]. (a) Separated (top) and dispersed (bottom) solutions of typical NMs with sizes ranging from about 5 to over 100 nm by using TX-114. (a1) CdSe/ZnS, (a2) Fe₃O₄, (a3) TiO₂, (a4) Ag, (a5) Au, (a6) C₆₀, (a7) SWCNT. (b) UV-vis spectra of Au NPs in the surfactant-rich phase. (c) UV-vis spectra of Au NPs in the aqueous phase before and after extraction

取. 经微波消解后, 采用ICP-MS定量, 纳米Ag检出限为6 ng/L(表1). 随后, Hartmann等人^[45]也用CPE富集环境水体中纳米Ag, 通过电热原子吸收光谱(ET-AAS)直接测定富TX-114相, 避免了微波消解和ICP-MS测定前样品的稀释, 将该方法的检出限降低了近1个数量级(表1).

此外, CPE可用于环境水样中金属氧化物和混合纳米颗粒的形态分析. Majedi等人以ZnO纳米颗粒^[33]和CuO纳米颗粒^[46]为例, 考察了环境因素(天然有机质、无机离子)对CPE萃取效率的影响. 结果发现, 天然有机质会抑制金属氧化物纳米颗粒的萃取, 通过加入H₂O₂降解天然有机质可消除干扰. 同时, 往体系中加入一定的金属离子螯合剂EDTA, 可以实现环境水体中金属氧化物纳米颗粒和对应金属离子的分离. Tsogas等人^[34]将CPE用于痕量混合纳米颗粒(纳米Au, 纳米Ag和纳米Fe₃O₄)和金属离子的分离, 并用化学发光法测定CPE萃取后各纳米颗粒的浓度. 在优化的萃取条件下, 尽管纳米Au, 纳米Ag和纳米Fe₃O₄的检出限较低(表1), 但是整个过程需要反复萃取, 操作相对繁琐, 耗时较长.

近来, CPE还被用于土壤中纳米Au的分析^[37]. 通过在土壤样品中加入中硬水溶出纳米Au后, 离心去除土壤颗粒, 采用浊点萃取法可浓缩纯化悬浮液中纳米Au. 该方法在纳米Au加标浓度为500 μg/kg时, 回收率达112%.

1.2 液液萃取

液液萃取(LLE)是根据相似相溶的原理, 利用溶质在萃取剂中溶解度大于原溶剂中溶解度的性质, 用液态萃取剂处理与之不互溶的双组分或多组分溶液, 通过相转移实现组分分离的过程.

LLE已被应用于环境样品中纳米材料的分离纯化. 根据纳米材料在不同溶剂中分配系数的差异, 亲水性纳米材料进入水相, 疏水性纳米材料进入有机相. 但是, 由于纳米材料在萃取剂中的亲和力不强, 使得LLE效率较低, 往往需要重复操作, 对样品进行多次萃取. 因此, 为了增大纳米材料在萃取剂中的分配系数, 除了改变萃取条件(如pH, 盐度, 表面活性剂等), 通常还会对纳米材料表面进行修饰, 促进纳米材料在两相溶剂中的相转移. Majedi等人^[38]用巯基

表1 金属纳米材料萃取方法的分析性能

Table 1 Analytical performance of the typical extraction methods for metallic nanoparticles

方法	分析物	线性范围(μg/L)	检出限(μg/L)	富集倍数	相对标准偏差(%)	参考文献
CPE	纳米Ag	0~5000	0.006	100	5.6	[32]
	纳米Ag	0.001~0.05	0.0007	~80	1.8~12.8	[33]
	纳米CuO	—	0.02(ICP-MS) 0.06(GF-AAS)	~82	6.8(ICP-MS) 8.8(GF-AAS)	[34]
	纳米Au, 纳米Ag和 纳米Fe ₃ O ₄ 混合物	—	0.19(纳米Fe ₃ O ₄) 0.20(纳米Ag) 0.18(纳米Au)	—	<13.1(纳米Fe ₃ O ₄) <14.5(纳米Ag) <12.4(纳米Au)	[35]
	纳米Ag和纳米TiO ₂	0.1~10	0.02(纳米Ag) 0.07(纳米TiO ₂)	~97(纳米Ag) ~83(纳米TiO ₂)	9.2(纳米Ag)	[36]
LLE	纳米Au	0~70	0.003	40	18	[37]
	纳米Au	0.01~10	0.002	152	9.3	[38]
	纳米Au, 纳米Ag和 纳米Pd	—	<0.08	132(纳米Au) 138(纳米Ag) 163(纳米Pd)	<4.1	[39]
SPE	纳米Ag	—	0.0129	250	<10	[40]
	涂层含羧基的纳米 Au	0.02~20	0.0039	250	0.6	[41]
	纳米Au和AuCl ₄ ⁻	2~5000(AuCl ₄ ⁻) 1~10000(纳米Au)	0.39(AuCl ₄ ⁻) 0.31(纳米Au)	50	3.9(AuCl ₄ ⁻) 4.9(纳米Au)	[42]
	纳米Ag	0.1~10	0.016	~20	3.4	[43]
	纳米Ag ₂ S	0.2~100	0.035	~250	3.0	[44]

十一烷酸对柠檬酸包裹的纳米Ag和纳米TiO₂进行修饰后,用LLE实现了纳米材料的富集.由于Ag⁺的回收率很低,纳米Ag可以有效地从Ag⁺中选择性分离出来,因此也可实现纳米Ag和Ag⁺的形态分析.该方法富集倍数较高,检出限低(表1),且有望推广到其他金属纳米材料的分离富集.

在另一研究中^[36],用室温离子液体(HMIM PF₆和BMIM PF₆)代替传统有机溶剂,经十六烷基三甲基氯化铵对柠檬酸包裹的纳米Au修饰后,采用基于室温离子液体的LLE技术用于河水中纳米Au的分离富集,并用紫外和拉曼检测.该方法对环境友好,操作快速、简单.但是,由于AuCl₄⁻也易被萃取进离子液体,因此该方法不适用于纳米Au和AuCl₄⁻的形态分离.

分散液液微萃取(DLLME)是一种能够实现快速萃取富集的微型化LLE技术. DLLME利用微量萃取剂在分散剂作用下,形成分散的有机微液滴,均匀地分散在样品溶液中,形成萃取剂/分散剂/水溶液三相乳浊液体系,从而增大了萃取剂和目标分析物之间的接触面积,使分析物在水溶液及萃取剂之间快速达到平衡而完成萃取.与传统的LLE相比,该方法具有操作简单、富集倍数高、耗费有机溶剂少、对环境友好等优点.以往研究中,DMLLE主要用于有机物和金属离子的萃取富集,而针对纳米材料的DMLLE鲜有报道^[36,37,48,49]. Liu等人^[50]以1,2-二氯乙烷为萃取剂,表面活性剂TX-114为分散剂,Na₂S₂O₃为金属离子螯合剂,首次提出了表面活性剂辅助DMLLE(SA-DMLLE)选择性富集天然水体中纳米Au的方法.该方法操作简便、快速,富集倍数高,检出限低(表1),为环境水样中纳米Au的环境行为和效应研究提供了一种高效的定量方法.

1.3 固相萃取

固相萃取(SPE)是一种基于液固分离萃取的样品预处理技术,由液固萃取和柱液相色谱相结合发展而来.通过被测物质选择性吸附在颗粒细小的多孔固相吸附剂上,选用适当的强溶剂除去杂质后,再用小体积的另一溶剂洗脱或热解析的方法进行脱附,从而达到分离净化和浓缩被测物的目的.与传统LLE相比,SPE不需要大量的有机溶剂,消除了基质干扰,操作简单,重现性好,并易实现自动化.

近年来,SPE被用于纳米材料的分离富集. Li等人^[38,39]用阴离子交换树脂为SPE萃取材料,通过静电

作用选择性吸附环境水样中金属纳米材料,如纳米Au,纳米Ag和纳米Pd,再用8%(体积比)乙酸的甲醇溶液洗脱,采用ET-AAS检测.该方法可实现纳米金属材料与金属离子的形态分析,并成功应用于污水处理厂废水中含Ag纳米颗粒的分离测定.但是,该方法洗脱时间很长(>42 h),并且萃取效率与纳米材料本身的包裹剂密切相关,因此其实用性不强.同时, Li和Leopold^[40]还用自制的C18柱选择性吸附纳米Au,经5 mmol/L十二硫醇氯仿溶液洗脱后用ET-AAS检测.在最优条件下,对5种实际水样加标0.15~5100 μg/L,纳米Au的回收率为68%~99%.由于AuCl₄⁻在C18柱上保留非常少(<10%),因此可以实现纳米Au和AuCl₄⁻的形态分析.该方法还可用于其他金属纳米材料的萃取,如纳米Ag和Pd.此外, Zhang等人^[51]报道了整体柱SPE法分离环境水体中涂层含羧基基团的纳米Au.具该特征的纳米Au通过静电或氢键作用吸附在聚合物毛细管柱表面,经2%(质量体积比)疏基乙胺溶液洗脱后由在线联用的ICP-MS测定,实现了环境水体中涂层含羧基纳米Au和AuCl₄⁻的形态分析.但是,由于毛细管柱孔径较小,大颗粒纳米Au易被堵在毛细管柱中,导致回收率偏低.其中,40 nm纳米Au回收率仅为58%,因此该方法仅适用于涂层含羧基基团的小粒径纳米Au的分离测定.

磁固相萃取(MSPE)是近年来发展起来的一种新型的固相萃取技术,其利用磁性吸附剂选择性吸附样品中的目标分析物后,再在磁场作用下快速收集吸附剂.因此,相比较于其他的固相萃取技术,磁固相萃取技术具有明显的分离优势,目前也已被用于环境中金属纳米材料的萃取富集. Mwili等人^[52]用Fe₃O₄磁性纳米颗粒萃取自来水与天然水体中纳米Ag.该方法对纳米Ag的富集倍数为250倍,检出限为0.4 μg/L.同时,考察了Ag⁺对纳米Ag的萃取效率的影响.结果表明,随着Ag⁺浓度增加至总Ag(纳米Ag和Ag⁺之和)的40%时,部分Ag⁺随纳米Ag一同被萃取,干扰了纳米Ag的测定. Su等人^[41]采用Al(III)固定的Fe₃O₄@SiO₂@亚氨基二酸作为磁固相萃取剂,同时吸附萃取AuCl₄⁻和纳米Au,用10 mmol/L硫代硫酸钠和0.15 mmol/L氨水分别洗脱后由ICP-MS检测.该方法具有很高的选择性,当样品中AuCl₄⁻浓度为纳米Au的10倍时,纳米Au的萃取率为88.4%~113.2%.在不同水样中加标测得纳米Au的回收率为72.8%~100.4%.但是,在基质复杂的海水和污水处理厂废

水中, AuCl_4^- 的回收率偏低, 分别为18%和23%。总体来说, 该方法可以选择性分离测定纳米Au, 有效地消除样品中 AuCl_4^- 的干扰。同时, 环境中存在的腐殖酸不影响纳米Au的萃取。Tolessa等人^[42]发展了以壳聚糖包裹的 Fe_3O_4 微球($\sim 2\ \mu\text{m}$)为吸附剂, 选择性萃取环境水样中痕量纳米Ag的方法。研究发现, 纳米Ag的包裹剂和粒径对其萃取效率影响不大, 但环境中广泛存在的腐殖酸会显著地降低纳米Ag的萃取效率, 而加入 Ca^{2+} 可以有效抑制腐殖酸的干扰。该方法操作简单、价格低廉且对环境友好, 可实现环境水样中纳米Ag和 Ag^+ 的形态分析, 但其富集倍数偏低(~ 20 , 表1)。最近, Zhou等人^[43]基于磁固相萃取和分步洗脱法, 首次实现了环境水体中不同形态Ag纳米颗粒的富集和 Ag^+ 的分离。采用老化后的 Fe_3O_4 纳米颗粒作为磁固相萃取剂, 可在 Ag^+ 存在下选择性吸附纳米Ag, AgCl 和 Ag_2S 。对萃取富集在磁性颗粒表面的含Ag纳米颗粒, 可采用分步洗脱法分别定量测定: 首先用2%(体积比)醋酸溶液选择性洗脱纳米Ag和纳米AgCl, 再用含10 mmol/L硫脲的2%(体积比)醋酸混合溶液洗脱纳米 Ag_2S 。该方法为环境中不同含Ag纳米颗粒的研究提供了可靠的定量手段。

2 环境中金属纳米材料的分离与表征

除浓度外, 粒径表征也是纳米材料分析的重要内容。传统的纳米材料粒径表征主要采用显微镜及相关技术, 如扫描电子显微镜、透射电子显微镜和原子力显微镜等, 但这些表征方法往往难以实现环境样品中低浓度金属纳米材料(ng/L 级)的粒径表征。近年来, 基于粒径分离技术如色谱分离、场流分离和电泳分离与高灵敏度检测技术(如ICP-MS)的在线联用技术及单颗粒ICP-MS被广泛应用于环境中金属纳米材料的定量、粒径分离和表征。

2.1 色谱分离

色谱分离金属纳米材料的灵感主要源于生物化学中大分子的分离, 比较常见的有高效液相色谱(HPLC)、尺寸排阻色谱(SEC)、流体动力色谱(HDC)和薄层色谱法(TLC)。这些方法通过与检测器的在线联用, 可以实现环境中金属纳米材料的分离、测定及表征。其中, HPLC分离金属纳米材料主要是基于尺寸排阻原理, 与SEC密切相关^[44]。

SEC采用具有多孔结构的硅胶或凝胶作为固定

相, 当纳米材料通过色谱柱时, 大颗粒纳米材料无法进入固定相小孔隙, 只能经过固定相颗粒之间的大孔隙, 通过的路径短, 优先被洗脱出来; 而小颗粒纳米材料可以渗入固定相表面微孔, 流程长, 最后分离出来, 从而可以实现不同粒径纳米材料的分离。分离过程中, 由于纳米材料具有很高的表面活性, 通常与固定相存在很强的吸附作用, 因此往往需要在流动相中加入一定的表面活性剂, 以消除分离过程中固定相对纳米材料的不可逆吸附。同时, 色谱柱孔径是影响纳米材料分离结果的重要因素, 以往研究多选用孔径500和1000 Å的C8或C18柱。近来, Zhou等人^[53]基于SEC和ICP-MS在线联用, 以孔径500 Å的氨基柱为分离柱, 含2 mmol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的0.1% FL-70(体积比)为流动相, 首次实现了环境水样中1~100 nm含Ag纳米颗粒和 Ag^+ 的基线分离(图2)。该方法检出限低($0.019\ \mu\text{g/L}$, 表2), 操作简单, 耗时短(8 min), 适用粒径范围宽, 抗干扰能力强, 重现性好, 具有显著的优势和良好实用价值。在此基础上, 通过优化色谱柱孔径、表面修饰基团以及流动相组成等, 进一步将该方法成功拓展于环境水样中纳米金属氧化物(MO)和相应金属离子(M^{n+})的分离测定^[54]。此外, Zhou等人^[55]还用该方法实现了金属纳米材料的元素质量粒径分布(elemental mass size distribution, EMSD)测定, 该参数集元素质量、颗粒组成及粒径分布于一体, 可用于水环境和血清中痕量金属纳米颗粒的识别、表征和测定(图3), 为研究环境中金属纳米材料的转化提供了很好的定量与定性分析手段。

HDC采用无孔刚性颗粒填充色谱柱, 或者采用

图2 (网络版彩色)含银纳米颗粒(1~100 nm)与 Ag^+ 的基线分离^[53]

Figure 2 (Color online) Baseline separation of 1–100 nm Ag-containing nanoparticles with Ag^+ by SEC-ICP-MS^[53]

表2 几种金属纳米材料分离测定方法的分析性能

Table 2 Analytical performance of several methods for separation and determination of metallic nanoparticles

方法	分析物	线性范围($\mu\text{g/L}$)	检出限($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差(%)	参考文献
SEC	含Ag纳米颗粒中的 Ag^+	0.1~100	0.019	3.9	[53]
	纳米MO中的 M^{n+}	10~200	0.025~0.390	<0.4	[54]
	纳米Ag和 Ag^+ , 纳米Au和 AuCl_4^-	10~200	0.042(Ag^+) 0.108~0.118(纳米Ag) ^{a)} 0.089(AuCl_4^-) 0.140~0.242(纳米Au) ^{a)}	<0.6	[55]
	纳米Au和 AuCl_4^-	2~600	72~87	8.3	[58]
TLC	纳米Au和 AuCl_4^-	50~1400	0.27(AuCl_4^-) 0.18~0.55(纳米Au) ^{a)}	4~6	[62]
CE	纳米Ag和 Ag^+	10~200	0.21(Ag^+) 0.26~0.65(纳米Ag)	<2.8	[63]
FFF	纳米Ag和 Ag^+	5~5000	1.6(Ag^+) 1.7~3.2(纳米Ag) ^{a)}	<6.3	[70]

a) 检出限与金属纳米颗粒粒径有关

图3 (网络版彩色)SEC-ICP-MS测定纳米材料EMSD^[55]Figure 3 (Color online) EMSD determination for simultaneous characterization, quantification and identification of NPs by SEC-ICP-MS^[55]

管径不同的毛细管作为色谱柱,待测物在高压下通过色谱柱,由于不同大小的物质受到的水动力效应不同,大粒径物质倾向于远离管壁附近的低流速区而能够更快地穿过填料间隙,更早地洗脱出来,因此洗脱顺序与SEC类似。尽管文献报道HDC粒径分离效果不如SEC,但其操作简单,可重复性好,适用粒径范围广(5~1200 nm),可分离部分团聚的纳米材料,因此在金属纳米材料分离方面仍具有一定的优势。值得一提的是,相较于SEC色谱柱,HDC色谱柱往往会标明适用的粒径范围。因此,研究者可根据实际需

要选择合适的HDC色谱柱。Tiede等人^[56,57]最早将HDC与ICP-MS串联用于污泥中纳米Ag的迁移转化,整个分析过程不需任何的前处理操作,且耗时短(<10 min),展示了HDC在分离环境中金属纳米颗粒方面良好的应用潜力。

近年来,TLC也被用于环境中金属纳米材料分离。Yan等人^[58]将TLC与激光剥蚀电感耦合等离子体(LA-ICP-MS)联用分离测定纳米材料。乙酰丙酮/丁醇/三乙胺(6:3:1,体积比)作为展开剂,可实现纳米Au和 AuCl_4^- 的分离;而用含0.2 mol/L的磷酸缓冲盐(pH 6.8)、0.4% TX-114(质量体积比)和10 mmol/L EDTA为展开剂,可进一步实现不同粒径纳米Au的分离。同时,由于比移值(R_f)与纳米颗粒的粒径线性相关,还可以对纳米材料进行初步的粒径表征。该方法抗干扰能力强,环境中共存离子和腐殖酸对纳米Au的分离影响不大,可用于实际水体中纳米Au的分离测定,但是无法实现不同粒径纳米Au和 AuCl_4^- 的同时分离。此外,Yan等人^[59]还将TLC与鲁米诺- H_2O_2 化学发光测定法联用,考察了 H_2O_2 浓度、鲁米诺浓度、pH和光谱仪孔径对纳米Au分离测定的影响,并将该方法成功应用于环境水体中纳米Au粒径和浓度的同时测定。

2.2 电泳分离

电泳是指在电场作用下,带电颗粒向着与其电荷相反的方向迁移的现象。由于金属纳米材料在合成过程中,通常需要加入稳定剂,使其表面带有一定电荷,以增加纳米材料的分散性和稳定性,因此电泳

也成为了一种分离金属纳米材料的有效手段. 纳米材料分离中, 常用的电泳技术有凝胶电泳(GE)、毛细管电泳(CE)和介电泳(DEP). 其中, GE多集中于微米水平颗粒的分离和表征, DEP主要用于碳纳米材料的分离, 而CE应用范围广, 可用于金属纳米材料、单壁碳纳米管和量子点等的分离.

Liu等人^[60,61]将CE和UV-vis以及ICP-MS的联用, 先后分离了不同粒径和形貌的纳米Au, Ag和Au@Ag核壳结构纳米球. 为防止纳米颗粒在管壁上的吸附以及纳米颗粒在分离过程中的团聚, 通常需要在分离前对毛细管内壁进行预处理, 使管壁带电, 以增加管壁与颗粒之间的排斥力. 同时, 可在电解液中加入适量的表面活性剂如十二烷基硫酸钠(SDS), 促进纳米颗粒的分离. Franze和Engelhard^[62]将CE和ICP-MS联用, 以纳米Ag和Au为例, 用60 mmol/L SDS和10 mmol/L CAPS混合液(pH 10.0)作为流动相, 显著地提高了纳米颗粒在毛细管中的回收率. 同时, 往分离体系中加入50 μ mol/L青霉胺作为金属离子络合剂, 可有效分离金属纳米颗粒和其释放的金属离子, 实现金属纳米颗粒和相应金属离子的形态分析. CE和ICP-MS联用技术还被用于金属纳米材料元素识别和粒径表征^[63], 即通过ICP-MS的多元素同时监测确定纳米颗粒的元素组成, 将颗粒的迁移时间换算成颗粒粒径得到样品中纳米颗粒的粒径分布信息. 但最近的研究表明, 纳米材料的包裹剂和样品基质的组成均可显著影响纳米颗粒在CE分离中的迁移时间, 用CE表征纳米材料的粒径时需要消除这些影响^[64].

2.3 场流分离

场流分离(FFF)是一种基于流动的分选技术, 最早由Giddings^[65]在1966年提出. 该技术集合了色谱和场驱动的特点, 由外加场力和样品的扩散力相互作用完成. 当载流液负载待分离物流经超薄分离流道(一般小于127 μ m)时, 在垂直于样品流动的方向施加一个可控的外加场, 使不同物理化学性质(粒径、热扩散系数、电泳迁移率、密度等)的组分在积聚壁呈一定的分布. 根据零迁移假设, 距积聚壁近的组分流速小, 远的组分流速大, 从而造成了不同物理化学性质的组分流速的差异, 实现分离的目的^[66]. 根据所施外加场的不同, 可将FFF分为沉降场流分离(SdFFF)、流场流分离(FIFFF)、磁场流分离(MFFF)和重力场流分离(GFFF)等^[67]. 其中, 以FIFFF实用性最强, 应用

最多.

FFF分辨率高, 适用于粒径为1 nm~100 μ m的大分子、胶体和纳米颗粒的分离和纯化, 在分离分析技术中发挥着无可替代的重要作用. 由于该技术无需固定相, 避免了样品组分和固定相间的不可逆相互作用, 从而确保了样品组分原有的理化性质不变. 目前, FFF通过与一些检测器在线或离线联用, 如UV-vis, 动态光散射(DLS), TEM, ICP-MS等, 实现了环境样品中金属纳米材料的分离、测定和表征. Gimbert等人^[68]将FIFFF与UV-vis联用, 分析了ZnO纳米颗粒在复杂土壤悬浮液中的粒径分布变化. 随后, Cumberland和Lead^[69]用该联用技术分离、表征纳米银, 发现所得的粒径分布与TEM, DLS表征结果非常接近, 但大幅度缩短了样品测定时间. 进一步, 用该技术研究了环境因素(如腐殖酸、无机盐和pH等)对纳米银粒径分布和稳定性的影响. Tan等人^[70]将中空纤维流场流(HF5)-微柱富集与UV-vis, DLS和ICP-MS等多重检测器联用, 实现了环境水体中Ag⁺和不同粒径纳米Ag(1.4~100 nm)的分离、粒径表征和定量分析, 为环境中金属纳米材料的研究提供了极为有效的手段.

2.4 单颗粒ICP-MS

单颗粒ICP-MS(SP-ICP-MS)在时间分辨分析(TRA)模式下采集MS信号数据, 可测定纳米材料的颗粒数浓度和粒径分布, 最早由Degueldre等人^[71~73]提出. 当纳米颗粒进入ICP-MS等离子体后, 单个颗粒在极短时间内(<1 ms)可产生极强的脉冲信号. 纳米颗粒产生的信号强度与纳米颗粒粒径相关, 因此可通过传输效率和溶解态元素标准曲线将颗粒脉冲强度与其粒径分布关联.

SP-ICP-MS灵敏度高, 分析时间短, 被广泛应用于环境中金属纳米颗粒的快速测定. Mitrano等人^[74]通过SP-ICP-MS监测美国一家污水处理厂(WWTP)进水和出水中Ag的信号, 得到含Ag纳米颗粒和溶解态Ag⁺浓度处于ng/L级别. Tuoriniemi等人^[75]用SP-ICP-MS测定了瑞典一WWTP出水中含Ag, Ce或Ti的纳米颗粒浓度范围为2000~30000 mL⁻¹. 由于SP-ICP-MS的积分时间极短(数十毫秒), 仪器每次只能监测纳米颗粒的一种元素, 因此不能确定该WWTP出水中纳米颗粒的类型. 与前述的联用方法相比, SP-ICP-MS粒径检出限往往较高(>10 nm), 难以区分小粒径的金

属纳米颗粒和金属离子。以纳米Ag为例, SP-ICP-MS只能分离测定20 nm以上的纳米Ag和Ag⁺[76-78]。

表2列举了上述几种典型的分离技术与ICP-MS联用方法的分析性能。

3 结语与展望

金属纳米材料的环境过程与生物效应已成为环境科学研究的热点。建立环境中金属纳米材料高效快速的分离分析方法, 可为金属纳米材料的环境行为研究提供技术支持。在过去的十年里, 尽管人们在环境中金属纳米材料的分析测定方面取得了长足进步, 但依旧存在诸多问题亟待解决, 主要表现在以下四方面。(1) 由于尚未建立一种可用于不同金属纳米材料分析的通用方法, 现有的有关实际环境中纳米材料的环境行为和生物效应的研究结果的可比性很差。为了更好地研究金属纳米材料的环境过程与效应, 必须建立一套相对完整、科学的针对环境中不同性质金属纳米材料的标准测定方法, 包括采样、前处

理、定量分析和定性表征等。(2) 由于土壤、底泥中金属纳米材料的提取方法还非常缺乏, 当前研究多集中于基质简单的环境水样, 对于基质更为复杂的土壤、底泥中金属纳米材料的分析鲜有报道。因此, 急需发展一些可维持形貌、粒径等不变的复杂基质中金属纳米材料的提取方法, 推进对环境中金属纳米材料的转化和归趋行为研究。(3) 相比于实际环境中金属纳米材料测定的需求, 现有分离技术对不同粒径纳米材料的分离能力还有很大的差距, 且当前的测定方法检出限依旧偏高, 严重制约了人们对金属纳米材料在实际环境中迁移、转化与归趋行为的认识。因此, 针对目前各种分析方法的不足和缺陷, 亟需在分析方法学方面创新, 以满足实际环境中金属纳米材料分离测定的需求。(4) 环境介质中存在天然金属纳米颗粒, 使得人工金属纳米材料的环境风险评价复杂化。因此, 人工和天然金属纳米材料的高效区分将是环境中金属纳米材料未来研究的重点和难点。

参考文献

- 1 Yoo J W, Irvine D J, Discher D E, et al. Bioengineered and biomimetic drug delivery carriers. *Nat Rev Drug Discov*, 2011, 10: 521-535
- 2 Saha K, Agasti S S, Kim C, et al. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chem Rev*, 2012, 112: 2739-2779
- 3 Han Z, Qiu F, Eisenberg R, et al. Robust photogeneration of H₂ in water using semiconductor nanocrystals and a nickel catalyst. *Science*, 2012, 338: 1321-1324
- 4 Ferry J L, Craig P, Hexel C, et al. Transfer of gold nanoparticles from the water column to the estuarine food web. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 441-444
- 5 Gottschalk F, Nowack B. The release of engineered nanomaterials to the environment. *J Environ Monitor*, 2011, 13: 1145-1155
- 6 Gottschalk F, Kost E, Nowack B. Engineered nanomaterials in water and soils: A risk quantification based on probabilistic exposure and effect modeling. *Environ Toxicol Chem*, 2013, 32: 1278-1287
- 7 Levard C, Hotze E M, Lowry G V, et al. Environmental transformations of silver nanoparticles: Impact on stability and toxicity. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 6900-6914
- 8 Atha D H, Wang H, Petersen E J, et al. Copper oxide nanoparticle mediated DNA damage in terrestrial plant models. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 1819-1827
- 9 Poynton H C, Lazorchak J M, Impellitteri C A, et al. Toxicogenomic responses of nanotoxicity in *Daphnia magna* exposed to silver nitrate and coated silver nanoparticles. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 6288-6296
- 10 Kaweeteerawat C, Ivask A, Liu R, et al. Toxicity of metal oxide nanoparticles in *Escherichia coli* correlates with conduction band and hydration energies. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 1105-1112
- 11 Sal'nikov D S, Pogorelova A S, Makarov S V, et al. Silver ion reduction with peat fulvic acids. *Rus J App Chem*, 2009, 82: 545-548
- 12 Akaighe N, MacCuspie R I, Navarro D A, et al. Humic acid-induced silver nanoparticle formation under environmentally relevant conditions. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3895-3901
- 13 Yin Y G, Liu J F, Jiang G B. Sunlight-induced reduction of ionic Ag and Au to metallic nanoparticles by dissolved organic matter. *ACS Nano*, 2012, 6: 7910-7919
- 14 Adegboyega N F, Sharma V K, Siskova K, et al. Interactions of aqueous Ag⁺ with fulvic acids: Mechanisms of silver nanoparticle formation and investigation of stability. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 757-764
- 15 Glover R D, Miller J M, Hutchison J E. Generation of metal nanoparticles from silver and copper objects: Nanoparticle dynamics on

- surfaces and potential sources of nanoparticles in the environment. *ACS Nano*, 2011, 5: 8950–8957
- 16 Xie J, Lee J Y, Wang D I C, et al. Silver nanoplates: From biological to biomimetic synthesis. *ACS Nano*, 2007, 1: 429–439
- 17 Harris A T, Bali R. On the formation and extent of uptake of silver nanoparticles by live plants. *J Nanopart Res*, 2008, 10: 691–695
- 18 Yang D P, Chen S, Huang P, et al. Bacteria-template synthesized silver microspheres with hollow and porous structures as excellent SERS substrate. *Green Chem*, 2010, 12: 2038–2042
- 19 Yin Y G, Yang X Y, Hu L G, et al. Superoxide-mediated extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by the fungus *fusarium oxysporum*. *Environ Sci Technol Lett*, 2016, 3: 160–165
- 20 Pallem V L, Stretz H A, Wells M J M. Evaluating aggregation of gold nanoparticles and humic substances using fluorescence spectroscopy. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 7531–7535
- 21 Gao J, Youn S, Hovsepyan A, et al. Dispersion and toxicity of selected manufactured nanomaterials in natural river water samples: Effects of water chemical composition. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 3322–3328
- 22 Mukherjee B, Weaver J W. Aggregation and charge behavior of metallic and nonmetallic nanoparticles in the presence of competing similarly-charged inorganic ions. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 3332–3338
- 23 Yin Y G, Shen M H, Zhou X X, et al. Photoreduction and stabilization capability of molecular weight fractionated natural organic matter in transformation of silver ion to metallic nanoparticle. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 9366–9373
- 24 Yin Y G, Shen M H, Tan Z Q, et al. Particle coating-dependent interaction of molecular weight fractionated natural organic matter: Impacts on the aggregation of silver nanoparticles. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 6581–6589
- 25 Kim B, Park C S, Murayama M, et al. Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 7509–7514
- 26 Kaegi R, Voegelin A, Sinnet B, et al. Behavior of metallic silver nanoparticles in a pilot wastewater treatment plant. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 3902–3908
- 27 Yu S J, Yin Y G, Chao J B, et al. Highly dynamic PVP-coated silver nanoparticles in aquatic environments: Chemical and morphology change induced by oxidation of Ag^0 and reduction of Ag^+ . *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 403–411
- 28 Goto K, Taguchi S, Fukue Y, et al. Spectrophotometric determination of manganese with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and a nanionic surfactant. *Talanta*, 1977, 24: 752–753
- 29 Watanabe H, Tanaka H. Nonionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid-extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Talanta*, 1978, 25: 585–589
- 30 Liu J F, Liu R, Yin Y G, et al. Triton X-114 based cloud point extraction: A thermoreversible approach for separation/concentration and dispersion of nanomaterials in the aqueous phase. *Chem Commun*, 2009, (12): 1514–1516
- 31 Liu J F, Chao J B, Liu R, et al. Cloud point extraction as an advantageous preconcentration approach for analysis of trace silver nanoparticles in environmental waters. *Anal Chem*, 2009, 81: 6496–6502
- 32 Chao J B, Liu J F, Yu S J, et al. Speciation analysis of silver nanoparticles and silver ions in antibacterial products and environmental waters via cloud point extraction-based separation. *Anal Chem*, 2011, 83: 6875–6882
- 33 Majedi S M, Lee H K, Kelly B C. Chemometric analytical approach for the cloud point extraction and inductively coupled plasma mass spectrometric determination of zinc oxide nanoparticles in water samples. *Anal Chem*, 2012, 84: 6546–6552
- 34 Tsogas G Z, Giokas D L, Vlessidis A G. Ultratrace determination of silver, gold, and iron oxide nanoparticles by micelle mediated preconcentration/selective back-extraction coupled with flow injection chemiluminescence detection. *Anal Chem*, 2014, 86: 3484–3492
- 35 Hadri H E, Hackley V A. Investigation of cloud point extraction for the analysis of metallic nanoparticles in a soil matrix. *Environ Sci Nano*, 2017, 4: 105–116
- 36 Lopez-Lorente A I, Simonet B M, Valcarcel M. Rapid analysis of gold nanoparticles in liver and river water samples. *Analyst*, 2012, 137: 3528–3534
- 37 Xiong J, Hu B. Comparison of hollow fiber liquid phase microextraction and dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of organosulfur pesticides in environmental and beverage samples by gas chromatography with flame photometric detection. *J Chromatogr A*, 2008, 1193: 7–18
- 38 Li L, Leopold K, Schuster M. Effective and selective extraction of noble metal nanoparticles from environmental water through a non-covalent reversible reaction on an ionic exchange resin. *Chem Commun*, 2012, 48: 9165–9167
- 39 Li L, Hartmann G, Doeblinger M, et al. Quantification of nanoscale silver particles removal and release from municipal wastewater treatment plants in germany. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 7317–7323
- 40 Li L, Leopold K. Ligand-assisted extraction for separation and preconcentration of gold nanoparticles from waters. *Anal Chem*, 2012, 84: 4340–4349
- 41 Su S, Chen B, He M, et al. A novel strategy for sequential analysis of gold nanoparticles and gold ions in water samples by combining

- magnetic solid phase extraction with inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal Atom Spectrom*, 2014, 29: 444–453
- 42 Tolessa T, Zhou X X, Amde M, et al. Development of reusable magnetic chitosan microspheres adsorbent for selective extraction of trace level silver nanoparticles in environmental waters prior to ICP-MS analysis. *Talanta*, 2017, 169: 91–97
 - 43 Zhou X X, Liu J F, Yuan C G, et al. Speciation analysis of silver sulfide nanoparticles in environmental waters by magnetic solid-phase extraction coupled with ICP-MS. *J Anal Atom Spectrom*, 2016, 31: 2285–2292
 - 44 Leopold K, Philippe A, Wörle K, et al. Analytical strategies to the determination of metal-containing nanoparticles in environmental waters. *TrAC Trend Anal Chem*, 2016, 84: 107–120
 - 45 Hartmann G, Hutterer C, Schuster M. Ultra-trace determination of silver nanoparticles in water samples using cloud point extraction and ETAAS. *J Anal Atom Spectrom*, 2013, 28: 567–572
 - 46 Majedi S M, Kelly B C, Lee H K. Evaluation of a cloud point extraction approach for the preconcentration and quantification of trace CuO nanoparticles in environmental waters. *Anal Chim Acta*, 2014, 814: 39–48
 - 47 Majedi S M, Kelly B C, Lee H K. Efficient hydrophobization and solvent microextraction for determination of trace nano-sized silver and titanium dioxide in natural waters. *Anal Chim Acta*, 2013, 789: 47–57
 - 48 Jiang H, Qin Y, Hu B. Dispersive liquid phase microextraction (DLPME) combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) for determination of trace Co and Ni in environmental water and rice samples. *Talanta*, 2008, 74: 1160–1165
 - 49 Zhang Y, Duan J, He M, et al. Dispersive liquid liquid microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of inorganic selenium in environmental water samples. *Talanta*, 2013, 115: 730–736
 - 50 Liu Y, He M, Chen B, et al. Ultra-trace determination of gold nanoparticles in environmental water by surfactant assisted dispersive liquid liquid microextraction coupled with electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochim Acta B*, 2016, 122: 94–102
 - 51 Zhang L, Chen B, He M, et al. Hydrophilic polymer monolithic capillary microextraction online coupled to ICPMS for the determination of carboxyl group-containing gold nanoparticles in environmental waters. *Anal Chem*, 2015, 87: 1789–1796
 - 52 Mwilu S K, Siska E, Baig R B N, et al. Separation and measurement of silver nanoparticles and silver ions using magnetic particles. *Sci Total Environ*, 2014, 472: 316–323
 - 53 Zhou X X, Liu R, Liu J F. Rapid chromatographic separation of dissoluble Ag(I) and silver-containing nanoparticles of 1–100 nanometer in antibacterial products and environmental waters. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 14516–14524
 - 54 Zhou X, Liu J, Geng F. Determination of metal oxide nanoparticles and their ionic counterparts in environmental waters by size exclusion chromatography coupled to ICP-MS. *NanoImpact*, 2016, 1: 13–20
 - 55 Zhou X X, Liu J F, Jiang G B. Elemental mass size distribution for characterization, quantification and identification of trace nanoparticles in serum and environmental waters. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 3892–3901
 - 56 Tiede K, Boxall A B A, Tiede D, et al. A robust size-characterisation methodology for studying nanoparticle behaviour in “real” environmental samples, using hydrodynamic chromatography coupled to ICP-MS. *J Anal Atom Spectrom*, 2009, 24: 964–972
 - 57 Tiede K, Boxall A B A, Wang X, et al. Application of hydrodynamic chromatography-ICP-MS to investigate the fate of silver nanoparticles in activated sludge. *J Anal Atom Spectrom*, 2010, 25: 1149–1154
 - 58 Yan N, Zhu Z, Jin L, et al. Quantitative characterization of gold nanoparticles by coupling thin layer chromatography with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chem*, 2015, 87: 6079–6087
 - 59 Yan N, Zhu Z, He D, et al. Simultaneous determination of size and quantification of gold nanoparticles by direct coupling thin layer chromatography with catalyzed luminol chemiluminescence. *Sci Rep*, 2016, 6: 24577
 - 60 Liu F K, Tsai M H, Hsu Y C, et al. Analytical separation of Au/Ag core/shell nanoparticles by capillary electrophoresis. *J Chromatogr A*, 2006, 1133: 340–346
 - 61 Lin K H, Chu T C, Liu F K. On-line enhancement and separation of nanoparticles using capillary electrophoresis. *J Chromatogr A*, 2007, 1161: 314–321
 - 62 Franze B, Engelhard C. Fast separation, characterization, and speciation of gold and silver nanoparticles and their ionic counterparts with micellar electrokinetic chromatography coupled to ICP-MS. *Anal Chem*, 2014, 86: 5713–5720
 - 63 Liu L H, He B, Liu Q, et al. Identification and accurate size characterization of nanoparticles in complex media. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 14476–14479
 - 64 Qu H, Linder S W, Mudalige T K. Surface coating and matrix effect on the electrophoretic mobility of gold nanoparticles: A capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry study. *Anal Bioanal Chem*, 2017, 409: 979–988
 - 65 Giddings J C. Field-flow fraction-analysis of macromolecular, colloidal, and particulate materials. *Science*, 1993, 260: 1456–1465
 - 66 Giddings J C, Yang F J, Myers M N. Theretical and experimenral characterization of flow field-flow fractionation. *Anal Chem*, 1976, 48: 1126–1132

- 67 Williams S K R, Runyon J R, Ashames A A. Field-flow fractionation: Addressing the nano challenge. *Anal Chem*, 2011, 83: 634–642
- 68 Gimbert L J, Hamon R E, Casey P S, et al. Partitioning and stability of engineered ZnO nanoparticles in soil suspensions using flow field-flow fractionation. *Environ Chem*, 2007, 4: 8–10
- 69 Cumberland S A, Lead J R. Particle size distributions of silver nanoparticles at environmentally relevant conditions. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 9099–9105
- 70 Tan Z Q, Liu J F, Guo X R, et al. Toward full spectrum speciation of silver nanoparticles and ionic silver by on-line coupling of hollow fiber flow field-flow fractionation and minicolumn concentration with multiple detectors. *Anal Chem*, 2015, 87: 8441–8447
- 71 Degueldre C, Favarger P Y. Thorium colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta*, 2004, 62: 1051–1054
- 72 Degueldre C, Favarger P Y, Bitea C. Zirconia colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal Chim Acta*, 2004, 518: 137–142
- 73 Degueldre C, Favarger P Y, Wold S. Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode. *Anal Chim Acta*, 2006, 555: 263–268
- 74 Mitrano D M, Leshner E K, Bednar A, et al. Detecting nanoparticulate silver using single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Environ Toxicol Chem*, 2012, 31: 115–121
- 75 Tuoriniemi J, Cornelis G, Hasselov M. Size discrimination and detection capabilities of single-particle ICPMS for environmental analysis of silver nanoparticles. *Anal Chem*, 2012, 84: 3965–3972
- 76 Lee S, Bi X, Reed R B, et al. Nanoparticle size detection limits by single particle ICP-MS for 40 elements. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 10291–10300
- 77 Tuoriniemi J, Cornelis G, Hasselov M. A new peak recognition algorithm for detection of ultra-small nano-particles by single particle ICP-MS using rapid time resolved data acquisition on a sector-field mass spectrometer. *J Anal Atom Spectrom*, 2015, 30: 1723–1729
- 78 Majedi S M, Lee H K. Recent advances in the separation and quantification of metallic nanoparticles and ions in the environment. *TrAC Trend Anal Chem*, 2016, 75: 183–196

Summary for “环境中金属纳米材料分离及测定方法研究进展”

Research advances in separation and determination of metallic nanomaterials in the environment

ZHOU XiaoXia & LIU JingFu*

State Key Laboratory of Environment Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

* Corresponding author, E-mail: jfliu@rcees.ac.cn

With the mass production and wide application of metallic nanoparticles (MNPs), there is a likelihood of their release into the environment, and therefore considerably increased potential adverse effects on both ecosystem and human health. To understand their occurrence, distribution, transport, fate, effects and biosafety, it is of great importance to develop methods for efficient and sensitive determination of MNPs in the environment. Unlike traditional pollutants, the composition, structure, species and size of MNPs have remarkable impacts on their environmental processes and biological effects, thus it is necessary to determine their composition and concentration, as well as to characterize their size, shape and surface charge.

Here, we review the updated methods for analysis of MNPs in the environment in the past ten years, which can be cataloged into the extraction and preconcentration methods, or the separation and determination methods. Extraction and preconcentration methods, including cloud point extraction (CPE), liquid liquid extraction (LLE) and solid phase extraction (SPE), can selectively separate the MNPs from the matrices and therefore enhance the detection limit. However, these methods are unable to separate different sized MNPs, and further characterization techniques are needed to obtain the detailed information on the MNP size and shape. Combination of the size fractionation techniques, such as chromatographic methods, electrophoresis and field flow fractionation (FFF), with highly sensitive detectors like inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) are highly promising in assessment of size and shape-related information of the MNPs and their aggregates. Unfortunately, the hyphenated techniques are difficult to satisfy the requirement of MNP determination at the environmental levels. Single particle ICP-MS (spICP-MS) is an elegant method for simultaneous determination of the size distribution and concentration of MNPs in the environment, but it still remains a great challenge to determine the small sized MNPs (<20 nm), as the small sized MNPs are hardly discriminated with the corresponding metal ions. Therefore, these methods have their own advantages and disadvantages and can complement each other.

Currently, great achievements have been gained in the analysis of MNPs. To accurately appraise the exposure risks for environmental and human health arising from MNP production, application and disposal, however, some issues are still needed to be solved, mainly including the following four aspects: (1) relatively complete and scientific standard methods for analysis of MNPs in the environment, covering sampling, pretreatment, quantification and characterization, still require further development; (2) methods for extraction of MNPs from soil and sediment, which can maintain the original size and shape of MNPs, are urgently needed; (3) the detection limits of the existing techniques are still too high to satisfy the determination of MNPs at the environmental levels, therefore, methods with a high sensitivity are desiderated; (4) the co-existence of natural MNPs greatly complicates the risk assessment of the engineered MNPs in the environment, therefore, it is of vital importance to develop techniques to distinguish between natural and engineered MNPs.

metallic nanomaterials, metal ions, extraction, separation, environment

doi: 10.1360/N972016-01384