

城市供水全过程
监管技术专栏

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.05.020

水环境中金属(氧化物)纳米颗粒检测方法研究进展

刘红^{1,2}, 孙韶华^{1,2}, 辛晓东², 侯伟², 贾瑞宝^{1,2}, 国伟林¹

(1. 济南大学 水利与环境学院, 山东 济南 250022; 2. 山东省城市供排水水质监测中心, 山东 济南 250101)

摘要: 纳米颗粒由于其特殊的物理化学性质而被广泛应用,可通过各种途径进入水环境,对水生态环境和人体健康具有潜在风险。纳米颗粒的表征检测是掌握其在水环境中赋存、迁移转化和生态毒理效应的关键和基础。研究表明,金属(氧化物)纳米颗粒以痕量形式存在于水环境中,发生吸附、团聚、沉降、溶解和转化等一系列物理化学变化,对应金属离子的存在也会影响纳米颗粒的粒径检测结果。因此,萃取富集、分离、表征水环境中的金属(氧化物)纳米颗粒已成为研究热点。对近年来金属(氧化物)纳米颗粒常见的富集、分离和表征方法进行了总结与对比分析,并对今后的技术发展和研究方向进行了展望。

关键词: 水环境; 金属(氧化物)纳米颗粒; 萃取富集; 分离; 表征

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)05-0122-09

Advances in Detection Methods of Metal (Oxide) Nanoparticles in Aquatic Environment

LIU Hong^{1,2}, SUN Shao-hua^{1,2}, XIN Xiao-dong², HOU Wei², JIA Rui-bao^{1,2}, GUO Wei-lin¹

(1. School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. Urban Water Monitoring Centre of Shandong Province, Jinan 250101, China)

Abstract: Nanoparticles are widely applied owing to their special physical and chemical properties. They can enter the aquatic environment through various ways, causing potential risks to the aquatic ecological environment and human health. Characterization and detection of nanoparticles is the key and basis for exploring their occurrence, migration, transformation and eco-toxicological effects in aquatic environment. Metal (oxide) nanoparticles exist in the aquatic environment in trace form and undergo a series of physical and chemical changes such as adsorption, agglomeration, sedimentation, dissolution and transformation, and the presence of different forms of metal ions also affects the particle size detection results of nanoparticles. Therefore, extraction and enrichment, separation and characterization of metal (oxide) nanoparticles in aquatic environment have become a hot research topic. This paper summarized and compared the common concentration, separation and characterization

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07502001); 山东省中央引导地方科技发展资金资助项目(YDZX20203700001642); 山东省重点研发计划项目(2020CXGC011406); 国家自然科学基金青年基金资助项目(42007231); 济南市水务科技项目(JNSWKJ202108); 山东省泰山学者建设工程专项(ts201712084)

通信作者: 贾瑞宝 E-mail: jiaruibao68@126.com

methods of metal (oxide) nanoparticles in recent years, and prospected the future development and research direction.

Key words: aquatic environment; metal (oxide) nanoparticle; extraction and enrichment; separation; characterization

纳米颗粒(NPs)是指三维尺寸中至少有一维在1~100 nm的粒子。NPs尺寸小、比表面积大,具有一些独特的性质,如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观隧穿效应等,因此被广泛应用于化妆品、生物医学、食品、电子、催化和材料科学、环境修复等领域^[1]。目前,应用较多的是金属(氧化物)纳米颗粒[Me(O)NPs],常见的有纳米Ag、纳米Au、纳米TiO₂、纳米ZnO等。随着纳米产品的持续生产、应用,Me(O)NPs通过各种途径进入水环境并将持续存在,并且通过水生生物呼吸、饮用、皮肤接触等进入生物体内并蓄积,毒性效应积累强化^[2],产生生物富集放大效应,可能对生物个体及群落造成破坏,具有潜在的环境风险,已成为典型的新兴污染物。

系统研究Me(O)NPs的检测和表征方法有助于更全面地认识NPs在水环境中的赋存、迁移转化和生态毒理效应,而与其他绝大多数污染物只需检测质量浓度不同,Me(O)NPs需检测和表征其粒径分布、表面积、形貌、结构、化学组成、表面电荷、数量浓度等多个参数^[3];此外Me(O)NPs表面活性极高,在水环境中会发生诸多物理化学变化,且浓度很低(ng/L);水环境基质条件、金属离子对Me(O)NPs的检测也存在明显干扰。因此,富集、分离和表征方法成为了水环境中Me(O)NPs的研究热点。笔者综述了近年来较为常见的Me(O)NPs的富集、分离和表征方法,厘清了其工作原理、发展现状及应用状况,并对其发展方向及应用前景进行了展望。

1 萃取富集方法

对样品的萃取富集是研究天然水环境中痕量Me(O)NPs的关键和前提。常用萃取富集方法有浊点萃取(CPE)、液液萃取(LLE)、固相萃取(SPE)。

1.1 浊点萃取

浊点萃取(CPE)是以表面活性剂增溶作用和浊点现象为基础,改变pH值、温度等参数引发相分离,Me(O)NPs被萃取至下层富表面活性剂相,金属离子保留在上层水相,从而实现分离富集。这项技术最初由Watanabe等人^[4]开发,实现了自来水中痕

量Zn²⁺的萃取。Liu等人^[5]最早提出将CPE与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)结合分析痕量NPs,NPs被富集到表面活性剂相分离后经微波消解定量。利用此方法还实现了水环境中纳米Au^[5]、Ag^[6]、CuO^[7]的定量分析。CPE使用成本较低,但萃取步骤相对复杂,萃取条件尤其是温度控制要求较高,因此López-Mayán等人^[8]进一步考察并优化了CPE程序的关键参数,发现在pH值高于零点电荷的情况下,NaCl的存在有利于相分离,NPs的回收率达到了97%~104%。CPE与ICP-MS结合使用时,上机前要将NPs消解为溶解态,为避免繁琐的微波消解程序,Wimmer等人^[9]将CPE中加入EDTA和PA改进萃取程序,并与单颗粒ICP-MS(SP-ICP-MS)结合,既保持了NPs的形状和大小,也有效分离了纳米Ag与Ag⁺,克服了因Ag⁺存在导致的SP-ICP-MS粒径检出限高的问题,使粒径检出限达到4.5 nm。

文献调研发现,浊点萃取可实现对Me(O)NPs的分离与浓缩,浓缩倍数为50~220倍,质量浓度检出限达到0.7 ng/L。

1.2 液液萃取

液液萃取(LLE)是根据相似相溶原理,利用待测物在两种互不相溶(或微溶)的溶剂中分配系数不同,从一种溶剂转移到另一种溶剂中,经过多次反复操作,实现组分分离的方法。该方法广泛应用于环境中痕量金属离子的富集,近年来扩展至环境中Me(O)NPs的富集,主要利用NPs的疏水性和亲有机性达到富集目的。由于LLE富集Me(O)NPs的效率较低,学者们的通常做法是改变萃取条件或者对NPs进行表面修饰改性,提高Me(O)NPs在萃取剂中的分配系数,从而提高Me(O)NPs的相转移。Majedi等^[10]采用巯基羧酸柠檬酸包裹纳米Ag和纳米TiO₂进行表面改性,并与长链烷基胺相互作用形成非极性酸碱对的不溶性絮凝物,用LLE实现了纳米Ag和TiO₂的富集,该方法不会破坏Me(O)NPs的尺寸、形状和晶体结构,应用前景广阔。

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。自2015年开始有DLLME技术应用于NPs的研究报道。Chen等^[11]使用1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐作为萃取剂,甲醇为分散剂,基于离子液体DLLME方法建立了纳米Ag的萃取富集方法,最高提取效率可达90%,富集因子>90,并在河水、湖水、污水处理厂进出水中加标分析,回收率范围为71.0%~90.9%,为水环境中纳米Ag的富集检测提供了一种高效的定量方法。王晓军^[12]在没有添加分散剂的情况下,采用超声分散,以四氯化碳为萃取剂,结合ICP-MS,建立了水环境中痕量纳米ZnO的有效定量方法。与传统LLE技术相比,分散剂能够促进萃取剂在水样中均匀分散,增大萃取剂和目标分析物之间的接触面积,使水样与萃取剂之间快速达到平衡而完成萃取。

1.3 固相萃取

固相萃取(SPE)采用选择性吸附和洗脱的方式对样品进行富集、分离、纯化,兼具液相和固相的物理萃取过程。近年来,SPE被尝试应用于NPs的萃取富集,相关文献报道不是很多。Li等^[13]采用反相C18固相萃取柱保留纳米Au,冰浴超声,然后用5 mmol/L的正十二硫醇解吸纳米Au,成功富集了环境水样中的纳米Au,回收率为68%~99%。Hadioui等^[14]采用阳离子交换树脂Chelex100作为SPE吸附剂,成功分离了纳米ZnO和Zn²⁺,但该方法研究过程中并没有指出保持水中纳米ZnO稳定性的方法。

磁固相萃取(MSPE)与传统固相萃取法机理类

似,只是无需额外的萃取柱,萃取剂为磁性材料。Zhou等^[15]采用陈化的纳米磁性Fe₃O₄作为吸附剂,实现了Ag NPs的富集,再利用2%(体积比)醋酸溶液、10 mmol/L 硫脲和2%(体积比)醋酸混合溶液实现了纳米Ag与纳米AgCl的预洗脱和纳米Ag₂S的洗脱,并采用ICP-MS进行了定量分析。单纯的纳米磁性Fe₃O₄虽然合成简单,但稳定性较差,耐受pH范围较窄。为了改善Fe₃O₄的性能,研究者们对其进行了一定的功能化研究,例如Tolessa等^[16]成功合成了磁性壳聚糖微球,基于壳聚糖上的氨基与纳米Ag表面修饰的羧基的静电作用实现了对痕量Ag NPs的吸附,方法检出限为0.016~0.023 μg/L。

1.4 萃取富集技术对比

CPE、LLE、SPE在对水环境中Me(O)NPs的萃取富集方面表现出了较好的性能(见表1),但也有各自的优势和不足。CPE和LLE均无需额外添置仪器设备,CPE操作简便,表面活性剂和络合剂用量小,对环境友好,但操作时间长,并且需要反复操作;LLE操作简便,成本较低,但有机溶剂用量较大,并且易发生乳化现象,耗时长,自动化程度差;SPE回收率较为稳定,人为干扰少,重现性好,自动化程度较高,但需要额外增加固相萃取仪和固相萃取小柱,成本高,MSPE虽然不需要额外的设备,但需要额外合成磁性材料。在对水环境中的Me(O)NPs进行预处理时,应根据实验室条件和具体的研究内容选择合适的萃取富集技术。

表1 Me(O)NPs萃取富集方法的对比

Tab.1 Comparison of typical extraction and enrichment methods for Me(O)NPs

萃取技术	NPs	NPs线性范围/ (μg·L ⁻¹)	NPs检出限/ (μg·L ⁻¹)	富集倍数/倍	NPs回收率/%	精密度/%	参考文献
CPE	纳米Ag	15~400		100	(74.5±5.4)~(107.7±9.4)		[6]
	纳米TiO ₂	0~60	0.13		98±2	3~13.3	[8]
	纳米ZnO	10~200	0.06	15	(62.2±2.0)~(88.1±9.6)	1.0~4.6	[17]
LLE	纳米Ag	2~100	0.02	97	69.0~85.1	9.2	[10]
	纳米TiO ₂		0.07	83	61.5~78.5		
DLLME	纳米Ag	0.11~4.72	0.01	>90	(71.0±2.8)~(90.9±5.1)	2.2~3.8	[11]
	纳米ZnO	0~1 000	0.037	110		1.7	[12]
SPE	纳米Au	0.1~41		(207±2)~(232±9)	(94.7±3.9)~(105.0±2.4)		[18]
	纳米Ag	0.1~43		(202±4)~(229±11)	(97.5±4.1)~(107.4±4.0)		
	纳米Pd	0.11~83.6		(188±4)~(197±10)	(89.8±3.8)~(106.6±3.5)		
MSPE	Ag NPs	0.16~10.3	0.068		69.6~100.2	<5.1	[15]
	纳米Ag	0.86~8.7	0.016		84.9~98.5	4.2~8.1	[16]

2 分离方法

目前常见的Me(O)NPs分离技术有色谱分离、

电泳分离、场流分离(FFF)等,可实现Me(O)NPs的痕量高效分离,为后续分析表征奠定了基础。

2.1 色谱分离法

尺寸排阻色谱(SEC)是色谱分离较为常见的一种类型。其分离原理是通常使用具有不同大小空穴的有机或无机凝胶作为固定相,当Me(O)NPs分散液随载流液通过凝胶柱时,大颗粒无法进入凝胶的小孔穴,而小颗粒可以渗入,因此大颗粒优先被洗脱出来。向流动相中加入表面活性剂可以克服Me(O)NPs与凝胶之间的强吸附作用,提高分离效果。Zhou等人^[19]将SEC与ICP-MS进行在线耦合,实现了纳米NiO、纳米CoO、纳米ZnO、纳米CuO和纳米CeO₂的检测,以含有十二烷基硫酸钠的醋酸盐缓冲液作为流动相,避免了在SEC分离过程中Me(O)NPs的溶解,Me(O)NPs和相应离子的检出限为0.016~0.390 μg/L。

流体动力学色谱(HDC)也是一种较为常见的色谱分离技术。该技术基于不同Me(O)NPs的速度梯度和水动力效应的不同,在填充颗粒表面低流速区域将Me(O)NPs分离,大颗粒倾向于向远离填充颗粒表面移动,小颗粒则相反。HDC与ICP-MS联用可以实现复杂基质环境样品的分离检测,无需任何前处理步骤,通过元素质量计算得到NPs的粒径,与流体动力学粒径比较从而区分Me(O)NPs的形状,但HDC/ICP-MS只能获得金属总浓度和粒径,不能获得Me(O)NPs的颗粒数量浓度或质量浓度信息。Pergantis等^[20]利用HDC在线耦合SP-ICP-MS实现了纳米Au悬浮液浓度的测定,纳米Au颗粒数量浓度检出限为660 parts/mL,质量浓度检出限为2.2 ng/L。

2.2 电泳分离法

电泳分离法是在电场作用下,基于不同电势、形貌和粒径的Me(O)NPs在电场中迁移速率不同,实现Me(O)NPs的分离。常见的有凝胶电泳和毛细管电泳,因毛细管电泳(CE)分离效率高、分离速度快、所需样品少、环境友好,应用更广泛。Franze等^[21]基于CE对待测NPs质荷比的要求,利用表面活性剂SDS改变Me(O)NPs的表面电荷特性,不同粒径Me(O)NPs对SDS的吸附能力不同,以此增大Me(O)NPs的质荷比,成功表征了10、30、60 nm的纳米Au。CE与ICP-MS结合,还可识别Me(O)NPs的元素组成、粒径分布、离子种类等信息。

2.3 场流分离法

场流分离(FFF)是一种适用于粒径为1 nm~

100 μm的大分子、胶体和微/纳米颗粒的分离技术,使待分离的载流液流经上下板构成的扁平带状通道,并将一个可控的外加场垂直施加于通道。不同组分受分离场力的作用不同,小颗粒受到场作用力小,处于流道中心附近,流速快;大颗粒受到场作用力大而向流道侧壁聚集,流速慢,因而通过流道所需时间不同,从而实现不同性质组分的分离。现在发展的FFF技术有沉降场流(SdFFF)、流场流分离(FIFFF)、磁场流分离(MFFF)、重力场流分离(GFFF)、非对称场流分离(AF4)。FFF技术最初主要用于金属纳米颗粒的分离,Mitrano等^[22]通过优化仪器参数,采用AF4-ICP-MS测定的纳米Ag粒径检出限降低至2 nm,质量浓度检出限为5 μg/L,并与SP-ICP-MS进行了比较,SP-ICP-MS更为灵敏,能够直接识别纳米Ag和Ag⁺的浓度。但SP-ICP-MS不适用于较为复杂或Ag⁺含量较高的实际水环境中NPs的分析,因此,Huynh等^[23]利用AF4与SP-ICP-MS在线耦合,分离去掉Ag⁺,成功实现了40~80 nm纳米Ag的定量分析,回收率超过95%,而对100 nm的纳米Ag仅检测到54%,这可能是由于100 nm纳米Ag的高分散性及相对较短的洗脱时间导致的。Soto-Alvaredo等^[24]受SdFFF对胶体的分离启发,首次提出了SdFFF与ICP-MS/MS在线耦合分离检测金属氧化物纳米颗粒,成功分离了21 nm和50 nm的纳米TiO₂,并成功用于湖水中纳米TiO₂的分析,检出限为10 ng/L(Ti)。

2.4 分离技术对比

SEC、HDC、CE、FFF对水环境中Me(O)NPs与对应金属离子的分离有各自的优势和缺陷(见表2)。SEC分离函数是以NPs粒径尺寸为自变量,不涉及密度及其他参数,但色谱系统的轴向分散会为窄粒度提供宽峰,导致计算误差^[25]。FFF基于多重引力场、流体动力等复杂的分离机制,具有更大的粒径分离范围,适用于大粒径颗粒物的分离。HDC和CE分离的粒径相近,HDC具有高度的灵活性和稳健性,分离效率与流速、洗脱液成分及NPs表面电荷无关,抗干扰能力强,样品回收率高,因此,颗粒尺寸校准曲线具有普适性,此外该方法操作简便,分析时间短(10 min左右),但粒径分辨率较差;CE具有粒径分辨率和颗粒回收率高的特点,但要求待测样品NPs具有不同的质荷比,这也对分离介质条件和粒径校正标准提出了更高的要求。因此,应综

合考虑样品自身性质、粒径大小、操作可接受程度等选用不同的分离技术。

表 2 Me(O)NPs 分离方法的对比
Tab.2 Comparison of various separation techniques for Me(O)NPs

分离技术	NPs	NPs 线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	NPs 检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	NPs 回收率/%	精密度/%	参考文献
SEC	纳米 NiO、CoO、ZnO、CuO 和 CeO ₂	12.17~62.24(纳米 NiO)、9.75~49.62(纳米 CeO ₂)	0.016~0.390	(80.8±0.3)~(105.1±1.8)	0.4~2.2	[19]
HDC	纳米 Au		2.2×10^{-3}	68~99		[20]
CE	纳米 Au	50 000(5、20、50 nm)	0.18~0.55	(72.3±12.2)~(102±8.7)	4~6(流体动力注射)、4~10(电动注射)	[21]
FFF	纳米 Ag	10~100	2.5×10^{-3} (40 nm)、 40×10^{-3} (100 nm)			[22]
	纳米 Ag	0.5~10		95(40~80 nm)、54(100 nm)	7	[23]
	纳米 TiO ₂	4 000	6.8	15.5~88.3	3.5	[24]

3 表征方法

由于 Me(O)NPs 表征参数的多样性,而且缺乏 Me(O)NPs 标准溶液,因此,需要利用各种手段联合表征或表征手段之间相互验证。常见的 Me(O)NPs 表征方法有动态光散射(DLS)、纳米颗粒物追踪分析(NTA)、电子显微镜(EM)、紫外-可见分光光度法(UV-Vis)、电感耦合等离子体质谱法等。

3.1 动态光散射技术

动态光散射,是通过分析溶液中 NPs 的布朗运动引起的散射光信号获知颗粒粒度大小及分布的方法,已成为纳米科技中比较常规的测定 NPs 粒径的原位分析手段。周为^[26]研究了水环境中纳米 Ag 的早期聚集动力学,每个样品测定 15 min,最初的粒径根据 DLS 测定值推导得出。研究发现^[27],当待测样品不稳定,粒径一直处于动态变化时,例如纳米结构的形成过程分析等,前后测定结果误差较大,或粒径分布范围较宽时,不利于分散体系的表征,且更倾向于呈现大颗粒信息,检测结果是不可靠的。现在已经发展了多角度动态光散射(MDLS)测量技术,刘晓艳等^[28]通过多个散射角度测量的光强相关函数,结合反演运算获得更加准确的颗粒粒径分布。

3.2 纳米颗粒物追踪分析技术

纳米颗粒追踪分析技术是基于颗粒布朗运动产生的光散射,通过 Stokes-Einstein 方程计算得出颗粒粒径,当体系分散系数较大时比较占优势,分析范围为 30~1 000 nm。鉴于 NPs 在水溶液中易溶

解和团聚的特点,王静如等^[29]以 NTA 为检测手段,对纳米 TiO₂ 的稳定和分散条件进行了优化,使用 0.025% 三乙醇胺和 0.004 g/L NaOH 对待测溶液进行了稀释,稀释后待测溶液稳定时间可达 1 个月。NTA 和 DLS 作为 Me(O)NPs 表征的基础手段,技术应用相对较为成熟,有学者比较分析了两者的异同点,Filipe 等^[30]通过比较发现,NTA 较 DLS 具有分辨率高、测量结果可靠等优点,但是两者都缺乏对 Me(O)NPs 形貌和组分的识别,检出限较高(mg/L),目前的研究聚焦在通过优化参数、改进仪器设备降低检出限、提高精密度和准确度等方向^[31]。

3.3 电子显微镜技术

电子显微镜技术是以电子显微镜作为研究手段,通过磁场聚焦成像或静电场的分析技术达到高分辨率的效果,得到聚焦清晰的图像,主要有扫描隧道显微镜技术(STM)、扫描电子显微镜技术(SEM)、原子力显微镜(AFM)和透射电子显微镜技术(TEM)。测量 NPs 时常用的是 SEM 和 TEM 这两种,前者利用电子与物质的相互作用,反映出样品的形貌、分散情况及粒径;后者是一种高选择性的方法,分辨率更高,可以观察到样品粒径和内部的结构形态^[17],不受粒子多分散的影响,且可对湿化学合成的 Me(O)NPs 表面进行原子尺度表征,但检测成本昂贵,批量样品制备步骤复杂。陈哲敏等^[32]通过实验比较分析了 DLS 和 SEM 测量 NPs 的优点,SEM 测量条件较为严苛,必须在真空状态下工作,测量前待测样品要进行干燥、镀膜导电处理,仪器操作过程也较为繁琐;DLS 法检测基质只能为液

体,光线、温度、灰尘等环境条件都会对测量结果产生影响。从测量结果来看,SEM是通过拍照对视野范围内的样品进行分析,而DLS是在大量统计分析的基础上得出的结果,测量结果更准确。

3.4 紫外-可见分光光度法

紫外-可见分光光度计(UV-Vis)主要根据 NPs 的吸收光谱研究 NPs 的组成、含量和结构,目前已经成为检测 NPs 尺寸及浓度的主要方法之一。水中 Me(O)NPs 对紫外入射光的作用满足郎伯-比尔定律。方金凤^[33]利用 UV-Vis 在 250~600 nm 波长范围内进行光谱扫描,充分超声后测定纳米 TiO₂ 的吸收波长为 325 nm,纳米 TiO₂ 浓度在 5~40 mg/L 范围内与对应吸光度呈线性关系。通过吸光度值还可以了解 NPs 的团聚程度,Chinnapongse 等^[34]发现纳米 Ag 的吸收波长为 402 nm,随着纳米 Ag 的团聚则吸光度变小。此外,UV-Vis 可以通过观察吸收峰的偏移情况来确定样品的紫外-可见光吸收区域变化情况,以便确定纳米催化材料在催化反应后的表面变化及反应机理,其他表征手段并不具备这种吸收光谱研究功能。

3.5 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是较成熟的

痕量金属检出方法,通过消解、分离等技术联用,已经实现了 Me(O)NPs 质量浓度的检测。但 ICP-MS 很难单独对复杂环境基质中的低浓度 Me(O)NPs 进行准确测定和表征,也难以区分金属 NPs 和金属离子。ICP-MS 测定 NPs 时,NPs 浓度通常是通过金属总浓度与消解所得金属离子浓度的差值获得,但整个过程相对复杂,耗时较长^[9-10]。在此基础上发展了 SP-ICP-MS,这最早由 Degueldre 等^[35]提出,其工作原理是基于 NPs 为实心球形、密度为常数两点假设,在时间分辨分析(TRA)模式下采集单颗粒信号,可快速有效地同时测定 NPs 粒径分布、数量浓度、溶解态金属浓度等。但实际水体中 Me(O)NPs 的表征文献报道并不多,可能的原因是复杂的水环境基质影响 SP-ICP-MS 的测定,且 SP-ICP-MS 无法直接测定水环境基质中痕量存在的 Me(O)NPs,溶解态金属作为背景信号对 Me(O)NPs 粒径检出限存在干扰^[36]。因此,近年来研究分离、富集方法与 SP-ICP-MS 联用以准确表征 Me(O)NPs、降低检出限一直是学术界关注的热点。

3.6 表征方法技术对比

DLS、NTA、TEM/SEM、UV-Vis、ICP-MS、SP-ICP-MS 的表征项和优缺点具体参见表 3。

表 3 金属(氧化物)纳米颗粒的表征技术比较

Tab.3 Comparison of various characterization techniques for Me(O)NPs

表征技术	表征项	优点	缺点	参考文献
DLS	水合粒径及其分布,检出限为 mg/L	操作简单,较为稳定	假设 Me(O)NPs 为球形,对不规则颗粒测量存在偏差,缺乏对颗粒的特异性识别	[32]
NTA	水合粒径、数量浓度、形貌,检出限为 mg/L	分辨率高,测量可靠	缺乏对颗粒的特异性识别	[37]
TEM/SEM	平均粒径、形状、结构、表面形貌、化学组成,检出限为 mg/L	较为直观,与样品具有良好的兼容性	预处理较为繁琐且要求高,人为干扰强,经济效益差	[38]
UV-Vis	粒径、质量浓度、形状,检出限为 mg/L	灵敏度高,测定范围广,操作简便	预处理要求高	[39]
ICP-MS	质量浓度,检出限为 μg/L	精度高,范围广,检出限低	必须要经过微波消解预处理	[9]
SP-ICP-MS	等效球形粒径及其分布、数量浓度,检出限为 ng/L	灵敏度高,检出限低,可以同时检测 Me(O)NPs 的颗粒态和离子态,分析时间短	离子态含量对粒径检测结果影响较为明显,无法实现小粒径金属纳米颗粒的检测	[36]

DLS、NTA、TEM/SEM、UV-Vis 要求样品中 NPs 含量达到 mg/L 以上^[34,37-39],但在实际水环境样品中很难满足要求,而且 TEM/SEM 样品前处理过程复

杂,很可能造成 Me(O)NPs 团聚和形貌改变。DLS、SP-ICP-MS 是基于样品 Me(O)NPs 为球形的假设而进行的表征,但待测样品中很可能存在其他形状的

Me(O)NPs。DLS、NTA、TEM/SEM、UV-Vis 通常作为 ICP-MS、SP-ICP-MS 表征 NPs 的辅助手段^[40], 可以对 NPs 表征参数进行验证, 但不能直接或间接获得定量信息。ICP-MS、SP-ICP-MS 虽能间接获得 Me(O)NPs 质量浓度信息(前者检出限为 $\mu\text{g/L}$, 后者可达 ng/L), 但也存在 ICP-MS 前处理消解过程繁琐, 相应溶解态金属干扰 SP-ICP-MS 颗粒粒径的准确测量等缺点。因此, 通过富集、分离等前处理技术与多种表征技术的组合应用才能更加准确地认识 Me(O)NPs, 从而也能更全面地了解 Me(O)NPs 在水环境中的行为。

4 结论与展望

① 浊点萃取、液液萃取、固相萃取对水环境中 Me(O)NPs 均有不同程度的富集浓缩作用, 且绝大部分方法回收率在 70%~130% 之间, 满足实验室质控要求, 应用前景较好。

② Me(O)NPs 溶于水形成的金属离子易产生检测背景信号, 对检测结果造成干扰, 色谱分离、电泳分离、场流分离等分离方法作为有效的预处理手段, 实现了 Me(O)NPs 与对应离子的分离, 有效降低了 Me(O)NPs 的质量浓度或粒径检出限。

③ 动态光散射、纳米颗粒物追踪分析、电子显微镜、紫外-可见分光光度法、电感耦合等离子体质谱法等都能够对 Me(O)NPs 进行表征, 但是表征的参数有所不同, 而且质量浓度的检出限也不同 ($\text{mg/L} \sim \text{ng/L}$), 这些表征方法互为补充, 对全面了解不同粒径和浓度的 Me(O)NPs 具有重要意义。

当前存在的主要问题:

① 部分 Me(O)NPs 的标准物质匮乏, 这不利于 Me(O)NPs 标准检测方法的开发建立, 建议加快 Me(O)NPs 标准物质的开发。

② 水样采集、预处理等没有统一的标准, 对 Me(O)NPs 检测结果精度造成一定影响, 建议重视 Me(O)NPs 检测前处理工作, 建立完整、科学、有效的全流程 Me(O)NPs 标准检测方法体系, 从而推动 Me(O)NPs 检测技术的推广应用。

③ 部分 Me(O)NPs 在水环境中以多种形式及状态赋存, 现有手段仍无法进行有效鉴定识别, 建议继续深入研究萃取富集、分离技术与 ICP-MS、SP-ICP-MS 等表征方法的联用, 更加深入、全面地了解水环境中的 Me(O)NPs。

参考文献:

- [1] SOUSA V S, TEIXEIRA M R. Metal-based engineered nanoparticles in the drinking water treatment systems: a critical review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 707: 1-17.
- [2] 熊道文, 李政, 方涛. 纳米材料的水生态毒理学研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(4): 71-77.
XIONG Daowen, LI Zheng, FANG Tao. The advancement of aquatic ecotoxicological research of nanomaterials [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2009, 31(4): 71-77 (in Chinese).
- [3] VIDMAR J, MILACI R, GOLJA V, *et al.* Optimization of the procedure for efficient dispersion of titanium dioxide nanoparticles in aqueous samples [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(5): 1194-1201.
- [4] WATANABE H, TANAKA H. A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol [J]. *Talanta*, 1978, 25(10): 585-589.
- [5] 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 [J]. *Chemical Communications*, 2009, 12: 1514-1516.
- [6] 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 [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83: 6875-6882.
- [7] LIU J F, SUN J, JIANG G B. Use of cloud point extraction for removal of nanosized copper oxide from wastewater [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(4/5): 346-349.
- [8] LÓPEZ-MAYAN J, BARCIELA-ALONSO M C, DOMÍNGUEZ-GONZÁLEZ M R, *et al.* Cloud point extraction and ICP-MS for titanium speciation in water samples [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 152: 104264.
- [9] WIMMER A, URSTOEGER A, HINKE T, *et al.* Separating dissolved silver from nanoparticulate silver is the key: improved cloud-point-extraction hyphenated to single particle ICP-MS for comprehensive analysis of silver-based nanoparticles in real environmental samples down to single-digit nm particle sizes [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1150: 238198.
- [10] 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 [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 789: 47–57.
- [11] CHEN S, SUN Y J, CHAO J B, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction of silver nanoparticles in water using ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 41(3): 211–217.
- [12] 王晓军. 分散液液微萃取-电感耦合等离子体质谱联用技术在痕量金属元素分析中的应用[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
- WANG Xiaojun. Application of Dispersive Liquid-liquid Microextraction Coupled with Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry in the Separation and Preconcentration of Trace Metal Elements [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2015 (in Chinese).
- [13] LI L X Y, LEOPOLD K. Ligand-assisted extraction for separation and preconcentration of gold nanoparticles from waters [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(10): 4340–4349.
- [14] HADIOUI M, MERDZAN V, WILKINSON K J. Detection and characterization of ZnO nanoparticles in surface and waste waters using single particle ICP MS [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(10): 6141–6148.
- [15] 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]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(11): 2285–2292.
- [16] TOLESSA T, ZHOU X X, MADE 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 [J]. *Talanta*, 2017, 169: 91–97.
- [17] YANG Y, LIU X, LUO L, *et al.* Quantitative detection of zinc oxide nanoparticle in environmental water by cloud point extraction combined ICP-MS [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2021. DOI: 10.1155/2021/9958422.
- [18] LI L X Y, LEOPOLD K, SCHUSTER M. Effective and selective extraction of noble metal nanoparticles from environmental water through a noncovalent reversible reaction on an ionic exchange resin [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(73): 9165–9167.
- [19] ZHOU X X, LIU J F, GENG F L. Determination of metal oxide nanoparticles and their ionic counterparts in environmental waters by size exclusion chromatography coupled to ICP-MS [J]. *NanoImpact*, 2016, 1: 13–20.
- [20] PERGANTIS S A, JONES-LEPP T L, HEITHMAR E M. Hydrodynamic chromatography online with single particle-inductively coupled plasma mass spectrometry for ultratrace detection of metal-containing nanoparticles [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(15): 6454–6462.
- [21] 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 [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(12): 5713–5720.
- [22] MITRANO D M, BARBER A, BEDNAR A, *et al.* Silver nanoparticle characterization using single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) and asymmetrical flow field flow fractionation ICP-MS (AF4-ICP-MS) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(7): 1131–1142.
- [23] HUYNH K A, SISK A E, HEITHMAR E M, *et al.* Detection and quantification of silver nanoparticles at environmentally relevant concentrations using asymmetric flow field-flow fractionation online with single particle inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(9): 4909–4916.
- [24] SOTO-ALVAREDO J, DUTSCHKE F, BETTMER J, *et al.* Initial results on the coupling of sedimentation field-flow fractionation (SdFFF) to inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) for the detection and characterization of TiO₂ nanoparticles [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(7): 1549–1555.
- [25] HUVE P, VERRECCHIA T, BAZILE D, *et al.* Simultaneous use of size-exclusion chromatography and photon correlation spectroscopy for the characterization of poly (lactic acid) nanoparticles [J]. *Journal of Chromatography A*, 1994, 675(1/2): 129–139.
- [26] 周为. 水环境中银纳米颗粒早期聚集动力学与长期演变机制研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2018.
- ZHOU Wei. Research on Early Aggregation Kinetics and Long-term Fate Mechanism of AgNPs in Aquatic Environment [D]. Wuhan: Wuhan University, 2018 (in Chinese).
- [27] WANG X, HOU C F, LI C X, *et al.* Shape dependent aggregation of silver particles by molecular dynamics

- simulations[J]. *Crystals*, 2018, 8(11): 1–11.
- [28] 刘晓艳, 申晋, 朱新军, 等. 动态光散射技术的角度依赖性[J]. *光学学报*, 2012, 32(6): 259–264.
- LIU Xiaoyan, SHEN Jin, ZHU Xinjun, *et al.* Angular dependence of dynamic light scattering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(6): 259–264 (in Chinese).
- [29] 王静如, 巢静波, 陆达伟, 等. 纳米颗粒跟踪分析仪用于二氧化钛纳米颗粒分散及检测[J]. *分析化学*, 2021, 49(4): 538–545.
- WANG Jingru, CHAO Jingbo, LU Dawei, *et al.* Dispersion and detection of titanium dioxide nanoparticles based on nanoparticle tracking analysis[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(4): 538–545 (in Chinese).
- [30] FILIPE V, HAWE A, JISKOOT W. Critical evaluation of nanoparticle tracking analysis (NTA) by nanosight for the measurement of nanoparticles and protein aggregates[J]. *Pharmaceutical Research*, 2010, 27(5): 796–810.
- [31] 孙森, 黄鹭, 高思田, 等. 多角度动态光散射法的纳米颗粒精确测量[J]. *计量学报*, 2020, 41(5): 529–537.
- SUN Miao, HUANG Lu, GAO Sitian, *et al.* Accurate measurement of nanoparticles by using multi-angle dynamic light scattering [J]. *Acta Metrologica Sinica*, 2020, 41(5): 529–537 (in Chinese).
- [32] 陈哲敏, 胡朋兵, 孟庆强. 动态光散射及电子显微镜纳米颗粒测量方法的比较研究[J]. *光散射学报*, 2015, 27(1): 54–58.
- CHEN Zhemin, HU Pengbing, MENG Qingqiang. Comparison study on DLS and SEM methods of measuring nanoparticles size [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2015, 27(1): 54–58 (in Chinese).
- [33] 方金凤. 纳米二氧化钛在水中的迁移扩散行为研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- FANG Jinfeng. The Study of Transfer and Dispersion Behavior of Nano-TiO₂ in Aquatic System[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013 (in Chinese).
- [34] CHINNAPONGSE S L, MACCUSPIE R I, HACKLEY V A. Persistence of singly dispersed silver nanoparticles in natural freshwaters, synthetic seawater, and simulated estuarine waters[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(12): 2443–2450.
- [35] DEGUELDRE C, FAVARGER P Y. Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectroscopy: a feasibility study [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 217(1/3): 137–142.
- [36] LONG C L, YANG Z G, YANG Y, *et al.* Determination of gold nanoparticles in natural water using single particle-ICP-MS [J]. *Journal of Central South University*, 2016, 23: 1611–1617.
- [37] LUO P, ROCA A, TIEDE K, *et al.* Application of nanoparticle tracking analysis for characterising the fate of engineered nanoparticles in sediment-water systems [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 64: 62–71.
- [38] 王根旺, 管延超, 王扬, 等. 纳米操作技术研究及应用进展[J]. *中国激光*, 2021, 48(8): 196–210.
- WANG Genwang, GUAN Yanchao, WANG Yang, *et al.* Recent progress in research and application of nano-machining technologies [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(8): 196–210 (in Chinese).
- [39] GONZÁLEZ-FUENZALIDA R A, MOLINER-MARTÍNEZ Y, GONZÁLEZ-BÉJAR M, *et al.* *In situ* colorimetric quantification of silver cations in the presence of silver nanoparticles[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(21): 10013–10016.
- [40] LU P J, FANG S W, CHENG W L, *et al.* Characterization of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreen powder by comparing different measurement methods[J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2018, 26(3): 1192–1200.

作者简介: 刘红(1986–), 女, 山东济南人, 博士研究生, 主要研究方向为新兴污染物的环境行为及去除技术等。

E-mail: liuhong357246455@163.com

收稿日期: 2021-08-17

修回日期: 2021-09-30

(编辑: 刘贵春)