———— ОБЗОРЫ ——

УДК 543

РАЗДЕЛЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ: СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

© 2021 г. А. И. Иванеев^{а, *}, М. С. Ермолин^а, П. С. Федотов^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия *e-mail: aiivaneev@geokhi.ru Поступила в редакцию 24.09.2020 г. После доработки 17.11.2020 г.

Принята к публикации 24.11.2020 г.

Обобщены современные подходы к изучению природных и антропогенных нано- и микрочастиц частиц окружающей среды. Рассмотрены методы разделения (седиментация, мембранная фильтрация, проточное фракционирование в поперечном силовом поле), методы оценки размера и морфологии частиц (электронная микроскопия, динамическое и статическое светорассеяние), а также методы их элементного анализа (атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектрометрия, рентгеновская дисперсионная спектроскопия). Приведен ряд конкретных примеров исследования природных частиц пыли, вулканического пепла, природных вод, а также синтетических наночастиц в объектах окружающей среды. Показана необходимость применения комплекса взаимодополняющих методов разделения, характеризации и анализа при исследовании частиц окружающей среды. Особое внимание уделено гибридным методам, позволяющим проводить разделение, оценку размера и анализ частиц в режиме онлайн. Сформулированы основные проблемы характеризации и анализа природных наночастиц, предложены возможные пути их решения.

Ключевые слова: наночастицы, микрочастицы, фракционирование, пыль, вулканический пепел, почва. **DOI:** 10.31857/S0044450221040058

Полидисперсные объекты окружающей среды, например почва, пепел и пыль, содержат твердые частицы различного размера, которые образуются в результате естественных и антропогенных процессов. Частицы постоянно перемещаются между атмосферой, гидросферой и педосферой и могут переносить различные токсичные и питательные элементы и вещества [1]. Химические и физические свойства частиц окружающей среды могут изменяться в результате процессов "старения" под воздействием природных и антропогенных условий [1, 2]. Степень потенциальной опасности твердых частиц для экосистем и живых организмов напрямую связана с их структурой, составом и размером.

При исследовании полидисперсных объектов окружающей среды особого внимания требуют наночастицы. Согласно общепринятому определению, наночастица — это объект, размер которого хотя бы в одном из измерений составляет от 1 до 100 нм [3]. Следует отметить, что частицы окружающей среды в нанометровом диапазоне обладают различной морфологией (наностержни, наносферы, нанопластины, нановолкна и др.) и могут образовывать скопления (агломераты), свойства и ха-

рактеристики которых отличны от свойств и характеристик образующих их частиц [4]. Таким образом, при изучении наночастиц нельзя упускать из вида их агломераты в субмикронном диапазоне размеров (≤1000 нм) [5]. Необходимо подчеркнуть, что удельная площадь поверхности наночастиц значительно превышает аналогичный показатель для микрочастиц. Таким образом, большая площадь поверхности становится доступной для химических реакций [2]. В связи с этим наночастицы обладают чрезвычайно высокой способностью сорбировать потенциально токсичные вещества и элементы, а также высокой биодоступностью в окружающей среде [6, 7]. Помимо этого, частицы в нанометровом диапазоне размеров, в отличие от микро- и макрочастиц, обладают высокой подвижностью в окружающей среде [1, 2]. Наночастицы могут переноситься на значительные расстояния с воздушными и водными потоками и проникать в живые организмы [2, 8, 9]. Следует отметить, что наночастицы, являясь частью полидисперсных образцов окружающей среды, имеют различные источники происхождения (извержения вулканов, пожары, промышленные выбросы, горное дело и т.д.) [2, 5]. Можно выделить два основных типа наночастиц: антропогенные и природные.

Антропогенные наночастицы, в свою очередь, делятся на два подтипа: синтетические (engineered) и "случайные" (incidental) [10]. Синтетические наночастицы находят широкое применение в различных областях науки, таких как биология, химия, физика и медицина [11, 12]. Кроме этого, они стали частью повседневной жизни людей в качестве компонентов электроники (элементы и покрытия электронных схем и процессоров), косметических продуктов, пищевых добавок, систем для доставки лекарств, сенсоров для распознавания бактерий и других биологических компонентов и т.д. [2, 13, 14]. В настоящее время объемы производства синтетических наночастиц постоянно растут, а область их применения непрерывно расширяется. Несмотря на очевидные преимущества их использования, данные наночастицы могут быть чрезвычайно опасны для здоровья человека и состояния экосистем [2, 8]. Основными источниками синтетических наночастиц в окружающей среде являются процессы обращения с ними (производство, транспортировка, применение и утилизация), а также использование косметических средств и предметов личной гигиены, солержаших наночастицы (солнцезашитный крем и зубная паста) [15, 16]. Несмотря на широкое применение наночастиц в различных областях науки и техники, их взаимодействие с окружающей средой изучено недостаточно [2, 4, 8].

Промышленные выбросы, добыча полезных ископаемых, износ деталей автомашин и авиационных двигателей, использование ископаемого топлива в тепловых электростанциях и многие другие антропогенные процессы являются источниками образования "случайных" наночастиц, которые могут нести в себе потенциальную угрозу для здоровья человека и состояния экосистем [4, 5, 17]. "Случайные" наночастицы имеют непредсказуемый или переменный состав, который может зависеть не только от промышленной технологии, но и от взаимодействия этих частиц с окружающей средой. Следует отметить, что в городской среде случайные наночастицы в основном образуются в результате промышленной и строительной деятельности, износа и коррозии деталей автотранспорта и различных строительных сооружений, а также в результате обращения с отходами [2, 4, 8]. Случайные наночастицы в конечном итоге оседают на поверхностях наземных и водных экосистем и загрязняют почву, поверхностные и подземные воды [17, 18]. Следует подчеркнуть, что как случайные, так и синтетические наночастицы могут легко перемещаться в окружающей среде с помощью воздушных и водных потоков и, попадая в окружающую среду, становятся частью природных полидисперсных образцов [2, 8]. Однако, несмотря на существенную степень индустриализации современной жизни, по некоторым оценкам доля случайных наночастиц в атмосфере составляет всего лишь 10%, тогда как остальные 90% — это наночастицы естественного происхождения или природные наночастицы [2].

Естественные процессы, происходящие на Земле, являются источниками образования природных наночастиц. Можно выделить различные виды природных наночастиц в окружающей среде в зависимости от источников их происхождения: наночастицы, образующиеся в результате вулканических извержений, песчаных бурь, лесных и торфяных пожаров, фрагментации метеоритов, входящих в атмосферу Земли, а также наночастицы морских аэрозолей, образовавшихся над поверхностью морей и океана. Биогенные объекты, такие как частицы растений, фрагменты животных, вирусы, также могут являться природными наночастицами [19-22]. Природные наночастицы отличаются разнообразным элементным составом и широкой вариацией структуры [2, 8].

Изучение наночастиц окружающей среды является сложной задачей аналитической химии [5]. Основными этапами их исследования являются выделение и последующие характеризация и анализ. При этом следует принимать во внимание, что наночастицы, содержащиеся в полидисперсных образцах окружающих среды, могут составлять только 0.01% (или меньше) от исходного образца [17], поэтому методы разделения частиц играют основополагающую роль при исследовании наночастиц окружающей среды. Примеры применения взаимодополняющих методов разделения, характеризации и анализа нано- и микрочастиц окружающей среды систематизированы в табл. 1.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ

Для фракционирования полидисперсных образцов окружающей среды используют разнообразные методы, отличающиеся по положенному в их основу принципу фракционирования и диапазону размеров разделяемых частиц [17, 111]. Для фракционирования частиц размером более 100 мкм, как правило, используют методы мокрого и сухого просеивания. Частицы с размером менее 100 мкм могут быть разделены методами мембранной фильтрации, седиментации и проточного фракционирования в поперечном силовом поле. Рабочие диапазоны методов разделения, применяемых для фракционирования частиц окружающей среды, и диапазоны размеров нанои микрочастиц показаны на рис. 1.

Седиментация. В процессе седиментации частицы разделяют в поле гравитационных сил Земли. Метод седиментации подробно описан и

| Литера- тура | Mn, [23] | [24] | Pb, [25–28] | [29] | i, Pb, [30] | Ga, [31] Sb, | [32] | [33] | Ni [34] | [35] | [36] | o, Ni, [37] W, | [38] | [39] | An, [7, 9, 40, , Cd, 41] , T1, | [42-44] | |
|--|---|----------------|---|----------------|---|--|------------------------------------|------------------------------|--|------------------------------------|-------------|---|---------------------------|--------------------------------|--|-------------|--|
| Определяемые элементы** | Ag, As, Zn, Pb, Cu, Cd, Cr, Ni, Co, Hg, Sb, Ni | Pb | Al, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, I Ti. V. Zn. Fe. K. Ca. Na. Mn. Mg. Si | Al, Cr, Fe, Cu | Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni S, Sb, Sn, Zn | Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, C Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sr, Th, Ti, V, W, Zn | Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb | Pb, Cu, Zn, Cd | Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Ca, Zn, Mn, Pb, | Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn | Ι | Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co Cu, Zn, Ga, As, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Hg, Tl, Pb, Bi | I | Fe, Ca, Mg, Mn, Zn, Cr, Cu, Cd | Na, Ba, Mg, Al, Si, P, S, Cr, K, Ca, Ti, N Fe, Ni, Cu, Sr, Zn, Ni, Co, As, Se, Y, A <u></u> Sn, Te, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Hg, Pb, Bi, Th, U | I | |
| Диапазон размеров исследуемых фракций частиц*, мкм | <38 и <2000 | <63 и <500 | <44 и <1000 | <20 | <37 и 75–100 | <147 | <425 | <2 и 850—2000 | <2 | <2.5 и 200–2000 | 0.2-3 и >10 | <0.45 и 2.5-10 | <50 | <10.3 и 10.3-44 | <0.3 и 10–100 | <0.07 и >25 | |
| Методы анализа | AAC | ААС, MC-ИСП | РФС | РДС | АЭС-ИСП, РДС | МС-ИСП | РДС, МС-ИСП | AAC | AAC | AAC | I | АЭС-ИСП, МС- ИСП | I | АЭС-ИСП | АЭС-ИСП, МС-ИСП | Ι | |
| Методы характеризации | I | I | I | ПЭМ, СЭМ-ЭДС | сэм-эдс | СЭМ-ЭДС | сэм-эдс | СЭМ-ЭДС | I | I | COM | ДП | Оптическая микроскопия | сэм-эдс | СЭМ, ЛД | Ι | |
| Методы разделения | Просеивание | | | | | | | Просеивание, Седиментация | Седиментация | Седиментация, Центрифугирование | ФМ | | СедПФП | | BCK | Разделение | |
| Исследуемые частицы окружающей среды | Пыль | | | | | | | | | | | | | | | | |

Таблица 1. Комбинированные и гибридные методы изучения нано- и микрочастиц окружающей среды

293

| Литера- тура | i, [46] e, a, | [47] [48] | s, [49] |), | [51] | , [52] | , [6, 53– s, 55] d, u, | [56] | [57] | | [58] | [59, 60] | [61] | [62] |
|--|--|---|--|---|---------------|---|--|-------------|---------------------|---------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Определяемые элементы** | Si, Al, Ca, K, Na, Mg, Fe, P, S, Li, Sc, Ti V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, S Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Bê La, Ce, Hf, W, Pb, Bi, Th, U | – As. Cd. Cr. Cu. Hg. Ni. Pb. Sb. U. V. Zn | Mg, Al, Ca, Fe, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, A, Pb, Hg | Si, Fe, Al, Ca, Mg, Na, K, Ti, P, Mn, Sr, Ba, V, Zr, Cr, Ni, Zn, Ce, Cu, Rb, La, Co Nb, Y, Pb | Hg | Al, Fe, Y, La, Ce, Pr, Gd, Ho, Ni, Cu, Se Sn, Te, Tl, Pb, Bi, Th | Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, A, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, El, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, He, Tl, Pb, Bi, Th, U | | Ι | | As, Pb, Fe, Al | Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn | Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn | Fe, Al, Ca, Mg |
| Диапазон размеров исследуемых фракций частиц*, мкм | <10 | <1 и 1–10 <36 и 150–300 | <74 | 06> | <63 и 90-125 | <1 | <0.2 | <0.83 | <50 | | <0.10 и 75—2000 | <0.2 и>10 | <0.2 и 3-50 | <1 |
| Методы анализа | АЭС-ИСП, МС-ИСП, РФС, ионная хромато- графия | РДС МС-ИСП | АЭС-ИСП, МС-ИСП, ААС | РДС, РФС, АЭС-ИСП | РДС, РФС, ААС | МС-ИСП | аэс-исп, мс- исп | I | Рамановская | спектроскопия | МС-ИСП | РДС, АЭС-ИСП | РДС, АЭС-ИСП | АЭС-ИСП |
| Методы характеризации | ДС | СЭМ-ЭДС – | I | СЭМ, ПЭМ, ДС | CЭМ | ЛД, СЭМ | лд, сэм | СЭМ, ЛД, КЭ | I | | I | ДП | М€П | I |
| Методы разделения | Разделение в импак- торе (с предвари- тельным ресуспендирова- нием осевшей пыли) | Просеивание | 4 | | | Седиментация | BCK, МФ | BCK | Разделение в импак- | Tope | Просеивание, Цен- трифугирование, МФ | Седиментация, цен- трифугирование | Центрифугирова- ние с непрерывным | потоком Центрифугирова- ние, МФ |
| Исследуемые частицы окружающей среды | | Вулканический | пепел | | | | | | | | Почва | | | |
| | | | | | жν | рнап | аналитическ | ΩЙ | хи | м | И тог | м 76 | No 4 | 2021 |

294

Таблица 1. Продолжение

ИВАНЕЕВ и др.

| Исследуемые частицы окружающей среды | Методы разделения | Методы характеризации | Методы анализа | Диапазон размеров исследуемых фракций частиц*, мкм | Определяемые элементы** | Литера- тура |
|--|-------------------|--------------------------|--------------------------|--|---|-----------------|
| | | лд, сэм | AAC | <1 | Al, Si, Pb | [63] |
| | ФМ | ПЭМ-ЭДС | МС-ИСП | <0.002 и 0.2-5 | La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu | [64] |
| | | МЕП | РДС | 0.001-0.025 и 0.45-2 | I | [65] |
| | СедПФП | COM | МС-ИСП | <1 | Al:Si:Fe:Ba:Sr:Ti:Mg:Rb:Ce:Nd | [99] |
| | | | (онлайн), РДС | | | |
| | | СЭМ-ЭДС | AAC | <5 | Hg | [67] |
| | ПФП-СП | ДП | I | <1 | Ι | [68] |
| | | Ι | АЭС-ИСП | <1 | Cu: Mn: Pb: Zn: Mg | [69] |
| | | | (онлайн) | | | |
| | ПФП-АП | ПЭМ-ЭДС | MC-ИСП | <1 | As : Fe; | [70] |
| | | | (онлайн), АЭС- ИСП | | As, Fe, Ca, Al, Cu, Zn, Pb | |
| | | МУС (онлайн с | MC-MCII | <0.45 | Fe:AI:Ca:Mg:Ti:U | [71, 72] |
| | | ПФП), КЭ | (онлайн с ПФП и с КЭ) | | | 1 |
| | BCK | COM | МС-ИСП | 0.1-2 и 10-20 | Cu, Zn, Cd, Pb | [73, 74] |
| Минеральные | | ПЭМ, СЭМ-ЭДС | РДС | I | Al, Cu, Si, Fe, Zn, Cd, Hg, V, Ni | [75] |
| частицы | СедПФП | MED | АЭС-ИСП | Средний размер фракций: 0.06 и 0.25 | Si, Al, Ca, Mg, Fe | [76] |
| | | СЭМ, ДС | I | <1.2 | I | [77] |
| | | Ι | МС-ИСП | <1 | AI: Mg: Fe: Sr: Rb | [78] |
| | | | (онлайн) | | | |
| | ПФП-АП | COM (ESEM)- | МС-ИСП | <1 | Al: Fe: As; | [62] |
| | | ЭДС, ПЭМ | (онлайн и | | Al, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Pb | |
| | | | офлайн) | | | |
| Коллоидные | СедПФП | COM | МС-ИСП | <1 | A1: Fe: Mg; | [80] |
| частицы в природ- | | | (онлайн и | | Al, Fe, Mg, Cu, Pb, Cr, Cd | |
| ных водах | | | офлайн), ААС | | | |
| | | | (онлайн и | | | |
| | | | офлайн) | | | |

РАЗДЕЛЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 76 № 4 2021

анапити

Таблица 1. Продолжение

| Методы тегоды разделения Методы характеризации Диапазон размеров методы анализа Диапазон размеров ФП-АП – АЭС-ИСП, <1 | Методы Диапазон размеров характеризации исследуемых фракций – АЭС-ИСП, <1 | Методы анализа Иследуемых фражций частиц [*] , мкм АЭС-ИСП, < | Диапазон размеров исследуемых фракций частиц*, мкм <1 | | Определяемые элементы** Al : Fe, Cu : Zn; | Литера- тура [81] |
|--|---|--|--|-----------------------------|--|-------------------------|
| житан МС-ИСП МС-ИСП (онлайн и офлайн) | МС-ИСП (онлайн и офлайн) | мс-исп. МС-ИСП (онлайн и офлайн) | 7 | | Fe, Al, Cu, Mn, Ba, Zn, Pb, V, Ni, As, Cr, Y, Cd, Sc, Pd, U, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu | <u>2</u> |
| – МС-ИСП <0.4 офлайн и | – МС-ИСП <0.4 (онлайн и офлайн) | МС-ИСП <0.4 (онлайн и офлайн) | <0.4 | 5 | As : Co : Fe : Ni : Mn : Pb : Th : U : Zn; Li, Mg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th, U | [82] |
| МУС (онлайн), ДС МС-ИСП <0. | МУС (онлайн), ДС МС-ИСП <0. (онлайн) | МС-ИСП <0. (онлайн) | <0> | 45 | Al : Mn : Fe : Cu : As : Zn : Pb | [83] |
| – — — — — — — <0 АЭС-ИСП | – MC-ИСП-ЕЧ, <0 АЭС-ИСП | МС-ИСП-ЕЧ, <0 АЭС-ИСП | 0> | .12 | Au, Ag | [84] |
| - CƏM (ASEM), - < CƏM, IIƏM | CЭM (ASEM), – < | · I | V | 0.1 | I | [85] |
| – СЭМ МС-ИСП-ЕЧ • | сэм мс-исп-еч • | MC-NCII-EY | Ŷ | 71 | Au, Zr, U, Th | [86-89] |
| – ПЭМ, ДС МС-ИСП-ЕЧ | ПЭМ, ДС МС-ИСП-ЕЧ | мс-исп-еч | · | <0.1 | Ti, Ag | [06] |
| – сэм-эдс мс-исп-еч | сэм-эдс мс-исп-еч | МС-ИСП-ЕЧ | | <0.2 | Zn, Ce | [91] |
| ентрифугирование ДС МС-ИСП-ЕЧ, МС-ИСП | дс мс-исп-еч, « | мс-исп-еч, мс-исп | v | <32 | Si, Al, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn, Cu | [92] |
| нальное ПЭМ МС-ИСП, Средн энтрифутирование МС-ИСП-ЕЧ фракци | ПЭМ МС-ИСП, Средн МС-ИСП-ЕЧ фракци | МС-ИСП, Средн МС-ИСП-ЕЧ фракци | Средн фракци | ий размер й: 0.02 и 0.15 | Аи | [93] |
| CЭМ, ПЭМ – <0.0- | СЭМ, ПЭМ – <0.0- | - <0.0 | <0.0 | 4 и >0.75 | Ι | [94–96] |
| іф ПЭМ-ЭДС МС-ИСП, МС-ИСП-ЕЧ | ПЭМ-ЭДС МС-ИСП, МС-ИСП. | МС-ИСП, МС-ИСП-ЕЧ | | $\overline{\nabla}$ | Ţ | [79] |
| адпфп пэм,дс мс-исп-еч | ПЭМ, ДС МС-ИСП-ЕЧ | МС-ИСП-ЕЧ | | <0.5 | Ag, Ti, Zn, Ce | [86] |
| СЭМ (ESEM), – ПЭМ, ДС | СЭМ (ESEM), – – – – – – – – – – – – – – – – – – – | I | | <0.08 | I | [66] |
| СЭМ, ДС МС-ИСП-ЕЧ | сэм, дс мс-исп-еч | МС-ИСП-ЕЧ | | <0.2 | Ti | [100] |

ИВАНЕЕВ и др.

296

Таблица 1. Продолжение

| энты** Литера- тура | [101, 102] | [103, 104] | [105] | [106] | [107] | [108] | [109] | [110] |
|--|----------------|----------------|----------------------------------|--------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| Определяемые элем | I | Ι | Ag: Ce: La: Fe | Au | Ag | Se : Cd : Zn : Al | Ag | Ag, Si |
| Диапазон размеров исследуемых фракций частиц*, мкм | <0.4 | <0.2 | <0.2 | <0.1 | <0.1 | <0.06 | <0.1 | <0.14 |
| Методы анализа | I | Ι | МС-ИСП (онлайн), МС-ИСП-ЕЧ | МС-ИСП (онлайн) | МС-ИСП (онлайн), МС- ИСП-ЕЧ | МС-ИСП (онлайн) | МС-ИСП-ЕЧ | МС-ИСП-ЕЧ (онлайн) |
| Методы характеризации | сэм, пэм | ПЭМ, ДСС | Меп | I | I | МУС (онлайн), ПЭМ-ЭДС | МУС (онлайн), ДС (онлайн), ПЭМ | МЄП |
| Методы разделения | ПФП-СП, СедПФП | ПФП-АП, СедПФП | ПФП-АП | | | | | |
| Исследуемые частицы окружающей среды | | | | | | | | |

том 76

Nº 4

2021

Таблица 1. Окончание

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

РДС – рентгеновская дифракционная спектроскопия, РФС – рентгеновская флуоресцентная спектроскопия, ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия, АЭСфракционирование во вращающейся спиральной колонке, ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия, СЭМ – сканирующая электронная микроскопия, ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, ЛД – лазерная дифракция, МУС – многоугловое светорассеяние, ДС – динамическое светорассеяние, 1 ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, МС-ИСП-ЕЧ масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в режиме анализа единичных частиц.

* В случае исследования нескольких фракций частиц различного размера в таблице приведены минимальное и максимальное значения размеров данных фракций. В случае исследования одной фракции частиц в таблице приведено соответствующее значение размера данной фракции.

** Элементы, разделенные в таблице двоегочием (например Se : Cd : Zn : Al), определяли гибридным методом анализа одновременно с разделением.



Рис. 1. Рабочие диапазоны методов разделения, применяемых для фракционирования частиц окружающей среды, и диапазоны размеров нано- и микрочастиц.

прост в применении [17]. Время, необходимое для выделения фракции частиц определенного размера, может быть рассчитано по закону Стокса. Однако данный процесс длителен (до нескольких дней). Седиментация в поле центробежных сил (центрифугирование) позволяет сократить время разделения, при этом меняется диапазон размеров выделяемых частиц (рис. 2а). Седиментацию и центрифугирование обычно используют для разіделения образцов почвы, городской пыли и вулканического пепла [34, 35, 52, 59, 60]. В частности, методы седиментации и центрифугирования применя)ли для изучения транспорта металлов коллоидными частицами почв; из образцов почвы выделяли фракции частиц размером >10, 10-1, 1-0.45, 0.45-0.2 и <0.2 мкм для оценки распределения различных элементов между почвенными частицами различного размера [59, 60]. Кроме этого, метод седиментации использовали для выделения наночастиц вулканического пепла при оценке возможностей прямого анализа данных частиц методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) [52].

Центрифугирование с градиентом плотности – разновидность метода центрифугирования, который также можно применять для разделения ча-

стиц. Можно выделить два вида центрифугирования с градиентом плотности: зональное и изопикническое (рис. 2) [17, 111]. Зональное центрифугирование позволяет разделять частицы в соответствии с их размером, формой и плотностью. Центрифужную пробирку предварительно заполняют несмешивающимися жидкостями с различной плотностью, начиная с жидкости с наибольшей плотностью и заканчивая жидкостью с наименьшей плотностью. Число используемых жидкостей, а также их плотность выбирают в зависимости от целей исследования и параметров изучаемого полидисперсного образца, подлежащего разделению. После этого разделяемый образец вводят тонким слоем в верхнюю часть градиента плотности (рис. 2б). Затем заполненную пробирку помещают в ротор центрифуги. Разделение происходит в результате движения частиц через градиент плотности в процессе центрифугирования. Зональное центрифугирование обычно используют для разделения биогенных частиц, например клеток, органелл, бактерий, вирусов [17, 112]. Тем не менее наночастицы золота [93], кремния [94], серебра [95] и углеродные нанотрубки [96] можно разделить с помощью зонального центрифугирования, что указывает на



Рис. 2. Принципы центрифугирования (а), а также зонального (б) и изопикнического (в) режимов центрифугирования.

возможность использования данного метода и для исследования наночастиц окружающей среды.

Изопикническое центрифугирование позволяет разделить частицы только в соответствии с их плотностью (рис. 2в). На данный момент изопикническое центрифугирование не используют для разделения наночастиц окружающей среды [17].

Центрифугирование с непрерывным потоком также является методом разделения, который можно применять при исследовании полидисперсных образцов окружающей среды [61]. Данный метод позволяет фракционировать суспензию объемом до нескольких литров, при этом исключаются длительные процедуры заполнения и декантирования множества центрифужных пробирок. Суспензию разделяемых частиц прокачивают через ротор центрифуги. Фракционирование частиц происходит за счет изменения скорости вращения центрифуги. Центрифугирование с непрерывным потоком использовали для выделения из образцов почвы фракций частиц размером <0.2, <0.6 и <1 мкм для их последующего изучения [61].

Основными недостатками методов седиментации и центрифугирования являются низкие разрешающая способность и эффективность разделения. Фракцию частиц с узким размерным распределением практически невозможно выделить с помощью данных методов из-за наличия побочных процессов, таких как соосаждение частиц разного размера, агломерация и агрегация [17, 111]. Несмотря на это, седиментация и центрифугирование доступны практически в любой исследовательской лаборатории и широко применяются при исследовании полидисперсных образцов окружающей среды различной природы [17, 35, 59, 60, 111].

Мембранная фильтрация. Метод мембранной фильтрации основан на использовании мембран с различными размерами пор лля вылеления фракций частиц различного размера. Метод можно использовать для разделения частиц окружающей среды в жидких средах [11, 17, 36, 37, 62, 64, 113]. Например, фракцию наночастиц городской пыли, осевшей на поверхности листьев деревьев, выделяли с использованием фильтра с размером пор 0.2 мкм с целью изучения элементного состава частиц [36]. Мембранную фильтрацию через мембраны 5 и 0.2 мкм и ультрафильтрацию через мембраны 30 и 3 кДа (~4 и 2 нм соответственно) успешно применяли при выделении наночастиц из образцов почвы для изучения распределения редкоземельных элементов между фракциями различного размера [64]. Многоступенчатую мембранную фильтрацию (0.45, 2.5 и 10 мкм) использовали при оценке вклада металлургического предприятия в загрязнение нано- и микрочастиц городской пыли [37].

Разделение методом мембранной фильтрации является сложным процессом, результаты которого могут быть искажены за счет образования осадка на фильтре, забивания мембранных пор и физико-химического взаимодействия между материалом мембраны и разделяемыми частицами [17, 58, 111]. Результаты мембранной фильтрации также сильно зависят от материала мембраны (стекло, поликарбонат, целлюлоза и т.д.) [58, 63]. Среди преимуществ мембранной фильтрации можно выделить большой объем фракционируемого образца, который может достигать несколько литров, доступность требуемого оборудования и быстрота фракционирования. Процесс фильтрации обычно занимает не более одного часа [17, 111].

Мембранную фильтрацию часто используют в комбинации с методами седиментации и центри-



Рис. 3. Принцип разделения частиц методом проточного фракционирования в поперечном силовом поле.

фугирования. С помощью фильтрации фракция более крупных частиц может быть отделена от фракции наночастиц [17, 63]. Например, сочетание методов мембранной фильтрации и центрифугирования применяли для оценки влияния биомассы на выщелачивание коллоидного фосфора из почв [62].

Проточное фракционирование в поперечном силовом поле ($\Pi \Phi \Pi$) объединяет группу методов разделения, обладающих высокой селективностью, разрешающей способностью и широкой областью применения. Теория метода ПФП была предложена Дж. К. Гиддингсом в 1960-х гг. [114]. Образцы различной природы, включая биологические клетки, частицы и макромолекулы, могут быть разделены в соответствии с их физическими и/или физико-химическими характеристиками, такими как размер, электрофоретическая подвижность и коэффициент термодиффузии, в различных жидких подвижных фазах (водной, органическом растворителе и др.). В отличие от хроматографии, в ПФП отсутствует стационарная фаза, что минимизирует потери образца, возникающие из-за сорбционных процессов. Разделение происходит в узком (обычно 0.05-0.5 мм) щелевидном канале за счет совместного действия силового поля, приложенного под прямым углом к каналу, и неоднородного профиля скорости подвижной фазы (рис. 3). Нижняя стенка канала, которая взаимодействует с разделяемыми частицами, называется аккумулирующей. ПФП позволяет разделять частицы в диапазоне размеров от 1 нм до 100 мкм [111, 115]. В зависимости от природы приложенного поля можно выделить седиментационное ПФП, ПФП с поперечным потоком и др. [111, 115, 116].

Седиментационное $\Pi \Phi \Pi$ применяют для разделения полидисперсных образцов с широким диапазоном размеров (от 10 нм до нескольких микрометров) под действием поля центробежных сил. Фракционирование частиц различной природы (неорганические коллоиды, пыль, донные отложения, вирусы, клетки) происходит в плоском канале, помещенном на внутреннюю стенку барабана центрифуги [115, 116]. Следует отметить, что в случае седиментационного ПФП разделение происходит в зависимости как от размера, так и от плотности частиц. Кроме этого, седиментационное ПФП, благодаря полноценному теоретическому описанию процессов разделения, можно использовать не только для разделения, но и для определения гранулометрического состава полидисперсных образцов окружающей среды. Например, методом седиментационного ПФП определяли гранулометрический состав частиц песка (10-50 мкм) [38] и пепла (<45 мкм), выброшенного из трубы термоэлектрической станции [39]. Фракции частиц различного размера также выделяли из образцов почв при помощи данного метода и анализировали методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) для оценки распределения токсичных элементов между различными размерными фракциями [38, 39].

Седиментационное ПФП успешно использовали для разделения, характеризации и анализа полидисперсных образцов почв [38] и пыли [67]. Аккумулирование ртути на частицах илистой фракции (<2 мкм), выделенной из образцов загрязненных почв промышленного района, изучали при помощи метода седиментационного ПФП и метода атомно-абсорбционной спектрометрии с пиролитической приставкой. Результаты исследования показали, что ртуть в основном связана с фракцией частиц размером от 400 до 700 нм [67]. Седиментационное ПФП в сочетании с АЭС-ИСП также использовали для разделения, характеризации и анализа частиц (<60 и <250 нм) илистой фракции почвы с целью изучения их геологических свойств, элементного состава и таких параметров, как способность к набуханию и расслоению в зависимости от размера частиц [76].

ПФП с поперечным потоком — наиболее универсальный метод среди группы методов ПФП, в котором в качестве силового поля используют поперечный поток. К каналу приложено неспецифическое гидродинамическое силовое поле, образованное за счет второго потока подвижной фа-

зы. Разделяемые частицы переносятся за счет действия поперечного потока вдоль поверхности аккумулирующей стенки канала (проницаемая мембрана). Процесс разделения основан на разнице в коэффициентах диффузии, которые зависят от положения разделяемых частиц в профиле ламинарного потока подвижной фазы. Выбор материала используемой мембраны зависит от природы разделяемых частиц. Мембрана должна быть плоской и гладкой, потому что любые дефекты мембраны могут повлиять на процесс разделения. Наиболее распространено использование мембран из регенерированной целлюлозы. Разделение частиц в ПФП с поперечным потоком происходит в зависимости от их размера и независимо от их плотности [111, 115].

Могут быть выделены два типа ПФП с поперечным потоком: ПФП с симметричным и асимметричным поперечным потоком. В случае ПФП с симметричным поперечный поток проходит перпендикулярно основному потоку через верхнюю и нижнюю стенки разделительного канала. Необходимо отметить, что ультрафильтрационную мембрану, не пропускающую разделяемые частицы, помещают только на аккумулирующей стенке [111, 115]. ПФП с симметричным поперечным потоком применяют для разделения образцов различной природы, включая вирусы, органические вещества, коллоиды и синтетические наночастицы [111, 115].

В ПФП с асимметричным поперечным потоком (наиболее распространений тип ПФП с поперечным потоком) только аккумулирующая стенка канала проницаема для подвижной фазы. Поперечный поток формируется за счет прохождения основного потока через аккумулирующую стенку. Канал имеет трапециевидную форму во избежание потери осевого потока подвижной фазы вдоль канала. Следует отметить, что эффективность разделения напрямую зависит от геометрии канала [111, 115]. Данный вид ПФП широко применяют в исследованиях образцов окружающей среды, а также при изучении биологических и синтетических частиц [70, 82, 108, 117]. Данный метод, так же как и седиментационное $\Pi \Phi \Pi$, используют для определения гранулометрического состава исследуемых образцов [70, 82, 108, 117]. ПФП с асимметричным поперечным потоком успешно использовали при изучении поведения квантовых точек CdSe/ZnS в почве и оценке их потенциального воздействия на организм человека [108]. Кроме этого, в качестве примера можно привести исследование, в котором с помощью асимметричного ПФП изучали аккумулирование мышьяка и железа в коллоидной фракции частиц почвы и донных отложений, отобранных в зоне воздействия горнодобывающей шахты [70]. Данный метод успешно используют для оценки распределения микроэлементов в природных коллоидных частицах различного размера [81, 82].

Перед использованием методов ПФП обычно требуется предварительно удалить крупные частицы (>100 мкм) из полидисперсных образцов окружающей среды. Методы седиментации и/или мембранной фильтрации часто используют для подготовки образцов перед исследованием методами ПФП [70, 71, 81, 82, 108]. Следует отметить, что стадия пробоподготовки может исказить результаты исследования образцов окружающей среды методами ПФП. Например, извлечение фракции частиц определенного размера методом мембранной фильтрации может быть неполным, что впоследствии исказит результаты исследования [17, 58, 68].

Проточное фракционирование в поперечном силовом поле является мощным аналитическим инструментом, применяемым при исследовании образцов окружающей среды [111, 115]. Кроме того, системы ПФП можно соединить онлайн с различными видами детекторов для более подробной характеризации исследуемых образцов [118]. Однако методы ПФП обладают одним значительным ограничением. Масса вводимого образца обычно не должна превышать 1 мг, чтобы избежать перегрузки системы. В свою очередь, методы, применяемые для характеризации и анализа после разделения ПФП, должны обладать высокой чувствительностью. Исходные образцы также должны быть достаточно однородными, чтобы результаты исследования были достоверными [17, 111].

Фракционирование во вращающейся спиральной колонке (**BCK**), которое также относится к группе методов ПФП, позволяет увеличить массу разделяемого образца до 1 г и более. Данный метод можно применять для разделения образцов почв, городской пыли и вулканического пепла на фракции частиц разного размера [6, 7].

Метод фракционирования в ВСК является нетрадиционным вариантом реализации седиментационного ПФП. В работе [119] подробно описаны возможности и принципы методов седиментационного ПФП и фракционирования в ВСК. В отличие от традиционного седиментационного ПФП, разделительный канал в ВСК намотан на цилиндрический сердечник планетарной центрифуги. Спиральная колонка вращается вокруг своей оси и одновременно обращается вокруг центральной оси центрифуги за счет планетарной передачи. Оси вращения и обращения параллельны (рис. 4). Процесс разделения частиц в ВСК имеет два существенных отличия от седиментационного ПФП. В случае с ВСК разделяемый образец не вводится в тонкий канал, а прокачивается с помощью подвижной фазы через вращающуюся спиральную колонку (внутренний объем



Рис. 4. Планетарная центрифуга, оснащенная вращающейся спиральной колонкой. Фотография (а) и принципиальная схема (б).

аналитической колонки обычно варьируется от 20 до 25 мл). Разделение в ВСК осуществляется под действием сложного асимметричного поля центробежных сил, формирующихся в планетарной центрифуге [120]. Таким образом, поведение частиц внутри ВСК намного сложнее, чем в канале седиментационного ПФП.

Метод разделения частиц в ВСК успешно использовали при исследовании полидисперсных образцов окружающей среды. Выделены весовые количества фракций нано-, субмикро- и микрочастиц из исходных образцов для их последующих характеризации и количественного анализа. Фракции частиц размером <0.3, 0.3-1, 1-10, 10-100 мкм выделяли из 100 мг образцов городской пыли и количественно анализировали методами АЭС-ИСП и МС-ИСП. В результате обнаружено неравномерное распределение токсичных элементов между фракциями частиц различного размера. Концентрация данных элементов увеличивается с уменьшением размеров частиц, что объясняется высокой сорбционной способностью более мелких частиц [7]. ВСК также использовали для разделения, характеризации и анализа частиц вулканического пепла [6, 53–55]. Кроме этого, разработанный подход использовали для решения ряда задач экологического мониторинга на примере различных образцов городской пыли [9, 40, 41].

Вращающуюся спиральную колонку применяли и для фракционирования микрочастиц. Например, были успешно разделены частицы кварцевого песка размером от 1 до 20 мкм [73]. Разделение в данном диапазоне размеров может представлять интерес при изучении образцов окружающей среды, поскольку кварцевый песок присутствует в составе многих почв. Кроме этого, ВСК применяли для разделения почв на илистую (<2 мкм), пылеватую (2–50 мкм) и песчаную (>50 мкм) фракции, которые в дальнейшем использовали для изучения распределения различных форм тяжелых металлов в зависимости от размера фракций [74].

Высокая емкость ВСК позволяет выделять весовые количества фракций нано- и субмикрочастиц. Выделенные фракции можно охарактеризовать и количественно проанализировать после разложения. Кроме того, при использовании метода фракционирования в ВСК не требуется проведение этапа предварительной подготовки образца, поскольку образцы с широким размерным распределением могут быть напрямую введены в спиральную колонку. Несмотря на преимущества, ВСК обладает более низкой разрешающей способностью по сравнению с традиционными методами ПФП. ПФП позволяет выделить узкие фракции частиц в нанометровом диапазоне. Тем не менее фракционирование в ВСК является перспективным методом фракционирования полидисперсных образцов окружающей среды [17, 111, 121].

Другие методы разделения. При изучении частиц, находящихся во взвешенном состоянии в атмосфере, часто используют методы разделения в газовых средах. Разделение основано на использовании специальных устройств – импакторов. Импакторы позволяют определить гранулометрический состав частиц и их концентрацию в газовых суспензиях. Разделение частиц происходит в соответствии с их аэродинамическим радиусом за счет прокачивания большого объема воздуха через импактор [17, 122, 123]. Импакторы используют для изучения распределения токсичных элементов между частицами пыли различного размера [42-44]. Их также применяют для определения элементного состава аэрозольных частиц пыли и вулканического пепла [45, 57]. Применение импакторов позволяет выделить фракции частиц различного размера: <0.07, 0.07-0.5 и 0.5-1.0 мкм [42]; и <0.25, 0.25-0.5 и 0.5-1 мкм [45]. Следует отметить, что импакторы можно использовать для разделения не только аэрозольных частиц, но и частиц, уже осевших на какой-либо поверхности. В этом случае требуется использование дополнительного оборудования, переводящего частицы во взвешенное состояние [47, 124].

МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ЧАСТИЦ

Как отмечено выше, одни из главных параметров частиц окружающей среды — их размер и гранулометрический состав. Для оценки морфологии, размера и гранулометрического состава частиц окружающей среды, в частности наночастиц, используют такие методы, как электронная микроскопия, динамическое и статическое светорассеяние, ПФП и капиллярный электрофорез [17, 56, 105]. Проточное фракционирование в поперечном силовом поле. Данная группа методов ПФП может быть использована не только для разделения частиц, но также и для определения их размера. Размер частиц можно определить по времени их удерживания. Время удерживания частиц в зависимости от их размера внутри разделительного канала седиментационного ПФП рассчитывают следующим образом [115]:

$$t_{R} = \frac{t_{0}}{6(a-a^{2}) + 9\frac{kT}{2w\pi r_{p}^{3}(\rho'-\rho)g}(1-2a)\left\{\operatorname{cth}\left[\frac{2w\pi r_{p}^{3}(\rho'-\rho)g}{3kT}(1-2a)\right] - \frac{3kT}{2(1-2a)w\pi r_{p}^{3}(\rho'-\rho)g}\right\}, \quad (1)$$

где t_R — время удерживание частицы, t_0 — мертвое время, w — высота разделительного канала, ρ' плотность частицы, ρ — плотность подвижной фазы, T — температура, r_p — радиус частицы, k постоянная Больцмана, g — центробежное ускорение, a — отношение между радиусом частицы и высотой разделительного канала (r_p/w).

Время удерживания частиц в случае ПФП с поперечным потоком рассчитывают по формуле [115]:

$$t_{R} = \frac{t_{0}}{6(a-a^{2}) + 6\frac{DV_{0}}{w^{2}Q_{c}}(1-2a)\left\{\operatorname{cth}\left[\frac{w^{2}Q_{c}}{2DV_{0}}(1-2a)\right] - \frac{2DV_{0}}{(1-2a)w^{2}Q_{c}}\right\},$$
(2)

где D — коэффициент диффузии, V_0 — мертвый объем, Q_c — скорость поперечного потока.

Таким образом, седиментационное ПФП и ассиметричное ПФП с поперечным потоком успешно использовали для определения размеров фракций наночастиц различной природы [77, 98–101, 103–107]. Результаты определения гранулометрического состава обычно хорошо согласуются с данными, полученными методами светорассеяния и микроскопии. В некоторых работах показано, что размерная характеризация методами ПФП имеет преимущество перед методами светорассеяния и микроскопии при изучении фракций частиц с широким размерным диапазоном [77, 103, 106, 107, 125].

Следует отметить, что теория определения гранулометрического состава методами ПФП основана на допущении о сферичности частиц, вследствие чего результаты характеризации наночастиц окружающей среды, отличающихся сложной морфологией, могут быть искажены [17].

Электронная микроскопия. Метод электронной микроскопии включает просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), а также методы СЭМ, позволяющие исследовать образцы при низком вакууме или даже атмосферном давлении (atmospheric scanning electron microscopy

(ASEM) и environmental scanning electron microsсору (ESEM)). Методы СЭМ и ПЭМ широко применяют при изучении морфологии и размера частиц окружающей среды [33, 55, 72, 102, 126]. Методы ASEM и ESEM, позволяющие исследовать частицы в контролируемой газовой среде, подходят для изучения сложных полидисперсных образцов окружающей среды за счет использования более высокого давления в измерительной камере, чем в традиционных приборах СЭМ [99]. Данные методы дают возможность изучать сухие, влажные и даже жидкие образцы в исходных условиях [85]. Методами ASEM и ESEM изучают частицы образцов почв и донных отложений [85, 99].

Перечисленные методы электронной микроскопии позволяют визуализировать наночастицы, изучать морфологию и "напрямую" определять их размер без применения математических расчетов, используемых в методах ПФП и светорассеяния. Применение электронных микроскопов, оснащенных детектором энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), делает возможным определение элементного состава отдельных частиц. Методы электронной микроскопии применяют для исследования сухих образцов, поэтому исходные параметры и свойства частиц, находящихся в суспензии, могут значительно изменяться из-за агрегирования частиц при высушивании [17, 111]. Следует отметить, что результаты определения гранулометрического состава исследуемой фракции могут быть неточными вследствие недостаточной представительности изучаемой пробы. Качество микрофотографий также может быть искажено из-за эффекта разрядки (в СЭМ), возникающего в непроводящих образцах, например в почвах в условиях высокого вакуума (~10⁻³ Па) [99].

Методы светорассеяния, которые включают лазерную дифракцию (ЛД, также известную как статическое светорассеяние), многоугловое светорассеяние (МУС) и динамическое светорассеяние (ДС, также известное как фотонная корреляционная спектроскопия), позволяют оценивать гранулометрический состав фракции частиц, суспендированных в жидкости [17].

Методы ЛД и МУС основаны на рассеянии анализируемыми частицами лазерного пучка. Согласно теории Фраунгофера, частицы рассеивают свет с определенной интенсивностью, которая пропорциональна их размеру, и угол рассеяния лазерного пучка уменьшается с увеличением размеров частиц и наоборот. Метод МУС обеспечивает одновременное измерение нескольких углов рассеивания [127].

В свою очередь, метод ДС основан на Броуновском движении частиц и его корреляции с размером. Частицы разного размера обладают разной скоростью движения в жидкости и рассеивают свет с разной интенсивностью. Гранулометрический состав фракций частиц определяется в результате анализа флуктуаций интенсивности рассеиваемого света согласно закону Стокса– Эйнштейна. Следует отметить, что размер частиц, найденный методом ДС, представлен в виде их гидродинамического радиуса и, следовательно, может быть больше размера частиц, полученного электронной микроскопией [127].

Методы светорассеяния широко используют для оценки гранулометрического состава и гидродинамического радиуса частиц окружающей среды в широком диапазоне размеров от нанометров до микрометров [50, 61, 71, 72, 108]. Необходимо подчеркнуть, что перечисленные методы светорассеяния могут быть использованы в онлайн и офлайн режимах с некоторым методами разделения, например ПФП [17, 111].

Капиллярный электрофорез — это метод разделения, обладающий уникальными возможностями при исследовании наночастиц окружающей среды. Он позволяет разделить наночастицы в зависимости от их электрофоретической подвижности и размера. Разделяемые частицы перемещаются в проводящей жидкости под действием приложенного электрического поля. Метод капиллярного электрофореза обладает широкими возможностями при исследовании наночастиц различной природы и позволяет изучить их поверхностные свойства: знак заряда и дзета-потенциал [23, 76, 95]. Тем не менее следует отметить ограничение метода капиллярного электрофореза, а именно небольшой объем исследуемого образца, который обычно составляет от 1 до 5 нл, в редких случаях до 20 нл, что может отразиться на представительности анализируемой пробы [111, 128].

Метод капиллярного электрофореза успешно использовали для фракционирования и характеризации наночастиц вулканического пепла [56]. Определен дзета-потенциал и устойчивость наночастиц пепла при различных pH, а также показана возможность прямого превращения электрофореграмм в размерные распределения частиц [56].

МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ЧАСТИЦ

Для оценки элементного и минерального состава наночастиц окружающей среды используют различные аналитические методы. Это – рентгеновская спектроскопия (рентгеновский энергодисперсионный микроанализ, рентгеновский дифракционный анализ), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрию с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектрометрия (**AAC**).

Рентгеновскую спектроскопию используют для оценки элементного и минерального состава материалов различной природы. Следует подчеркнуть, что данный метод широко применяют в исследованиях частиц окружающей среды [9, 29, 33, 45, 50, 65, 75].

Выше отмечено, что приставку ЭДС, которая является частью электронного микроскопа (СЭМ или ПЭМ), используют для определения элементного состава частиц окружающей среды [29-33, 45, 50, 75]. Метод СЭМ-ЭДС можно применять для изучения нано- и микрочастиц без предварительного фракционирования исходного образца [29, 75]. Метод позволяет изучать состав частиц на качественном или полуколичественном уровне, при этом возможно определение только основных элементов частиц. Метод СЭМ-ЭДС позволяет изучать отдельные частицы, что может не совсем корректно отражать состав образца в целом вследствие недостаточной представительности пробы. Таким образом, оценка элементного состава фракций частиц различного размера методом ЭДС представляет собой сложную задачу.

Рентгеновскую дифракционную спектроскопию (РДС) используют для изучения минерального состава и структуры частиц окружающей среды. Например, данным методом изучали минеральный состав фракций частиц различного размера (1–100, 100–450 и 450–2000 нм), извлеченных из образцов почв [65]. РДС также использовали при исследованиях почвенных частиц, разделенных на фракции размером <0.2 и 0.2–3 мкм [61].

Рентгеновскую флуоресцентную спектроскопию широко применяют для определения содержания As, Ba, Bi, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn, Fe, K, Ca, Na, Mg, Al, Si, в образцах окружающей среды, например пыли и вулканического пепла [25–28, 46, 50, 51].

Масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой широко используют для определения содержания микроэлементов (Cu, Zn, Pb, Co, Cd, Bi, Ni, Cr и др.) в наночастицах окружающей среды различной природы [6, 48, 85, 105, 108, 129].

МС-ИСП в режиме измерения единичных (отдельных) частиц (МС-ИСП-ЕЧ, англ.: single particle-ICP-MS) – относительно новый метод анализа, который применяют для изучения антропогенных наночастиц в окружающей среде [97, 105, 130]. Данный метод успешно использовали для определения наночастиц U, Zr, Th и Au в суспензиях [86-89]. В настоящее время нанотехнологии постоянно развиваются, вследствие чего непрерывно растет количество синтезируемых наночастиц и увеличивается их поступление в окружающую среду. Все это послужило причиной развития метода МС-ИСП-ЕЧ, который используют для изучения синтетических наночастиц, а также для оценки их поведения в окружающей среде [84, 90, 97, 105, 130, 131]. С помощью данного метода можно определить концентрацию наночастиц в исследуемой суспензии и их размер. Характеризация частиц основана на том, что каждый зарегистрированный импульс представляет отдельную частицу. Соответственно, частота импульсов напрямую связана с концентрацией частиц, а интенсивность каждого импульса пропорциональна массе элемента в детектируемой частице и, следовательно, ее размеру [17, 130].

Метод МС-ИСП-ЕЧ можно также использовать для определения растворимых форм элементов, содержащихся в суспензиях. Растворимая форма элемента равномерно распределена в анализируемой суспензии, поэтому масса данного элемента, вводимого в плазму в единицу времени и перемещающегося к детекторам в виде ионов, постоянна, вследствие чего в МС-ИСП-ЕЧ формируется "устойчивый" сигнал [130]. В свою очередь, в случае попадания соответствующей наночастицы в плазму масса данного элемента перестает быть однородной и представляет дискретные группы атомов [17, 130].

Тем не менее следует отметить, что метод МС-ИСП-ЕЧ обладает некоторыми ограничениями. Для определения размера исследуемых частиц необходимо учитывать их состав, плотность и форму, которые трудно определить при изучении наночастиц окружающей среды, отличающихся сложными составом и морфологией [130]. Таким образом, метод МС-ИСП-ЕЧ следует использовать в сочетании с другими методами определения размеров частиц, например СЭМ, позволяющей определять физический размер частиц и оценивать их морфологию [17, 130].

К настоящему времени метод МС-ИСП-ЕЧ применяли для характеризации и определения концентрации наночастиц Cu, TiO₂, Ag, Au, Fe₂O₃, CeO₂ в образцах окружающей среды, таких как природные воды и почвы [84, 90–92, 97, 109]. Кроме этого, метод МС-ИСП-ЕЧ использовали в сочетании с методом рентгеновской спектроскопии для оценки распределения мышьяка в коллоидных частицах почвы [79].

Атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой можно использовать для элементного анализа частиц окружающей среды. Методом АЭС-ИСП определяли, например, содержание макроэлементов (K, Na, Al, Ca, Fe, и Mg) во фракциях частиц различного размера, извлеченных из образцов окружающей среды (почва, пыль и вулканический пепел) [6, 9, 49, 61, 85].

Атомно-абсорбционную спектроскопию применяют для определения элементного состава частиц окружающей среды. ААС с пламенной и электротермической атомизацией используют для определения концентрации микроэлементов (Hg, Pb, Cu, Zn, Cd, Cr и т.д.) в образцах почв и городской пыли [23, 24, 33, 34, 63, 126]. ААС с пиролитической приставкой использовали для изучения распределения ртути между частицами почвы различного размера [126].

ГИБРИДНЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ, ХАРАКТЕРИЗАЦИИ И АНАЛИЗА ЧАСТИЦ

Гибридные методы являются мощным инструментом для разделения, характеризации и/или анализа сложных полидисперсных образцов окружающей среды. Они основаны на сочетании методов разделения, характеризации и/или анализа в режиме онлайн. Применение данных методов сокращает время исследования и минимизирует погрешности, которые могут возникать на промежуточных стадиях исследования образцов. Также гибридные методы обеспечивают получение комплекса данных о наночастицах окружающей среды за счет одновременной характеризации и анализа [17, 118].

Выше отмечено, что группа методов ПФП может служить основой для создания и развития различных гибридных методов, используемых для исследования частиц окружающей среды. Возможности и особенности гибридных методов, созданных на основе ПФП, достаточно подробно рассмотрены в обзорах [23, 118, 132]. Метод ПФП можно сочетать онлайн с различными методами характеризации и анализа: спектрофотометрией, МУС, ДС, флуоресцентным детектором, АЭС-ИСП и МС-ИСП. Следует отметить, что МУС и спектрофотометрию обычно используют в гибридных методах для детектирования частиц и определения их размеров. Методы анализа в сочетании с ПФП позволяют определять содержание элементов (обычно не более 10) в разделяемых частицах.

Седиментационное ПФП в сочетании с МС-ИСП и ААС успешно использовали для изучения наночастиц окружающей среды [66, 78, 80]. В работах [66, 78] показана возможность использования гибридного метода, основанного на онлайн объединении седиментационного ПФП и МС-ИСП, при исследовании распределения Al, Si, Fe, Mg, Sr и Rb между минеральными частицами различного размера (от 0.05 до 2 мкм) и при изучении распределения Al, Si, Fe, Ba, Sr, Ti, Mg, Rb, Ce и Nd между частицами почв (от 0.08 до 1 мкм). Кроме этого, гибридный метод, основанный на онлайн соединении седиментационного ПФП и ААС с электротермической атомизацией, успешно применяли в работе [80] при исследовании распределения Al. Fe и Mg в природных частицах размером менее 0.8 мкм, отобранных в речной воде. Полученные результаты были сопоставимы с данными, полученными при онлайн сочетании селиментационного ПФП и МС-ИСП.

Широкое распространение в анализе наночастиц окружающей среды получил гибридный метод, основанный на сочетании асимметричного ПФП с поперечным потоком с МС-ИСП или АЭС-ИСП [69, 71, 72, 83, 108]. Гибридный метод, основанный на онлайн сочетании асимметричного ПФП с поперечным потоком и МС-ИСП. использовали для оценки потенциальной опасности квантовых точек (CdSe/ZnS), содержащихся в почвах [108]. Данный гибридный метод также применяли для изучения распределения урана [71, 72] и меди [83] между почвенными частицами различного размера. Гибридный метод, основанный на онлайн сочетании асимметричного ПФП с поперечным потоком и АЭС-ИСП, применяли для определения содержания Cu, Mn, Pb, Zn и Mg в частицах почвы [69]. Кроме этого, в работе [110] была показана возможность использования МС-ИСП-ЕЧ в качестве детектора в гибридных методах анализа при изучении природных частиц. Онлайн сочетание методов ПФП и МС-ИСП-ЕЧ успешно использовали для детектирования и характеризации наночастиц серебра в природных водах [110].

Гибридный метод анализа можно также реализовать на основе онлайн сочетания капиллярного электрофореза со спектрофотометрией и МС-ИСП [71, 133]. Онлайн сочетание капиллярного электрофореза с МС-ИСП успешно использовали при изучении частиц почвы размером <1 мкм [71] и при исследовании наночастиц золота [133].

ОСОБЕННОСТИ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ И АНАЛИЗА НАНОЧАСТИЦ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Оценка результатов разделения, характеризации и анализа наночастиц окружающей среды осложнена отсутствием в настоящее время стандартных образцов природных минеральных наночастиц, создание которых является сложной и актуальной задачей [17].

При оценке результатов разделения частиц определение размеров необходимо осуществлять взаимодополняющими методами светорассеяния (ЛД, ДС и МУС) и электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) (табл. 1). Следует подчеркнуть, что гранулометрический состав определяют методами светорассеяния с допущением о сферичности частиц, вследствие чего результаты определения могут быть несколько искажены. Результаты, полученные методами светорассеяния, можно подтвердить методами электронной микроскопии. Характеризация методами электронной микроскопии предоставляет точную информацию о морфологии, форме и размерах частиц за счет их визуализации.

Методы ПФП являются наиболее универсальными среди рассмотренных методов разделения, поскольку их можно использовать для одновременного разделения и характеризации наночастиц. Тем не менее теория методов ПФП также основана на некоторых допущениях, поэтому результаты разделения и характеризации должны быть подтверждены упомянутыми выше методами микроскопии и/или светорассеяния (табл. 1).

Следует также обратить внимание на метод мембранной фильтрации, который обладает определенными особенностями. Размер пор мембран можно использовать как верхнее пороговое значение гранулометрического состава частиц, пропущенных через данные поры. Мембранная фильтрация обеспечивает выделение фракции частиц размером меньше размера мембранных пор. Результаты разделения методом мембранной фильтрации, как и в случае других методов разделения, необходимо подтверждать методами микроскопии и/или светорассеяния. Следует отметить, что разделение в импакторах осуществляется в соответствии с аэродинамическим диаметром частиц, величину которого, аналогично мембранной фильтрации, можно использовать как верхнее пороговое значение гранулометрического состава частиц.

Для оценки результатов элементного анализа рекомендуется определять концентрации некоторых элементов в исследуемых наночастицах окружающей среды двумя независимыми методами анализа. Это позволит контролировать правильность измерений путем статического сравнения концентраций элементов, полученных двумя независимыми методами.

* * *

Таким образом, изучение наночастиц окружающей среды необходимо как для понимания естественных геохимических процессов, так и при оценке их потенциальной опасности для человека и экосистем. В отличие от микрочастиц окружающей среды, наночастицы на сегодняшний день остаются малоизученными, что связано с рядом сложностей при их выделении и анализе. Следует подчеркнуть, что содержание наночастиц в полилисперсных образцах окружающей среды очень низкое и обычно не превышает 0.01%. Основными этапами исследования наночастиц являются их выделение из образцов окружающей среды, последующие характеризация и элементный анализ. В настоящее время унифицированная методология, которую можно использовать для изучения наночастиц окружающей среды, отсутствует. Рассмотренные выше методы разделения и анализа наночастиц обладают как преимуществами, так и ограничениями. При выборе методов разделения, характеризации и анализа необходимо учитывать различные параметры образцов окружающей среды, размер разделяемых частиц, их свойства, а также определяемые элементы. В большинстве случаев различные методы разделения, характеризации и анализа следует применять в сочетании друг с другом для достижения надежных результатов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00274). Исследование соответствует теме № 0116-2019-0010 ГЕОХИ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wilkinson K.J., Lead J.R. Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation. San Francisco: John Wiley & Sons, 2007. P. 470.
- 2. *Buzea C., Pacheco I.I., Robbie K.* Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity // Biointerphases. 2007. V. 2. № 4. P. MR17.
- 3. ISO/TS 80004-2: Nanotechnologies, Vocabulary, Part 2: Nano-objects. International Organization for Standardization. 2015. 10 p.
- Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y.S., Dufresne A., Danquah M.K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. № 1. P. 1050.
- 5. *Faucher S., Le Coustumer P., Lespes G.* Nanoanalytics: History, concepts, and specificities // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. V. 26. № 6. P. 5267.
- 6. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Malik N.A., Karandashev V.K. Nanoparticles of volcanic ash as a carrier

for toxic elements on the global scale // Chemo-sphere. 2018. V. 200. P. 16.

- 7. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Karandashev V.K., Ladonin D.V. Characterization of size, morphology and elemental composition of nano-, submicron, and micron particles of street dust separated using fieldflow fractionation in a rotating coiled column // Talanta. 2014. V. 130. P. 1.
- Ray P.C., Yu H., Fu P.P. Toxicity and environmental risks of nanomaterials: Challenges and future needs // J. Environ. Sci. Heal. Part C. 2009. V. 27. № 1. P. 1.
- Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Burmistrov A.A., Tatsy Y.G. Assessment of elemental composition and properties of copper smelter-affected dust and its nano- and micron size fractions // Environ. Sci. Pollut. Res. 2016. V. 23. № 23. P. 2378.
- 10. *Gottschalk F., Nowack B.* The release of engineered nanomaterials to the environment // J. Environ. Monit. 2011. V. 13. № 5. P. 1145.
- Lee S., Shin S., Lee S., Seo J., Lee J., Son S., Cho H.J., Algadi H., Al-Sayari S., Kim D.E., Lee T. Ag nanowire reinforced highly stretchable conductive fibers for wearable electronics // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. № 21. P. 3114.
- 12. Shi J., Kantoff P.W., Wooster R., Farokhzad O.C. Cancer nanomedicine: Progress, challenges and opportunities // Nat. Rev. Cancer. 2017. V. 17. № 1. P. 20.
- 13. *Kaur J., Kaur G., Sharma S., Jeet K.* Cereal starch nanoparticles A prospective food additive: A review // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2018. V. 58. № 7. P. 1097.
- Liu Y., Deng Y., Dong H., Liu K., He N. Progress on sensors based on nanomaterials for rapid detection of heavy metal ions // Sci. China Chem. 2017. V. 60. № 3. P. 329.
- 15. *Contado C*. Nanomaterials in consumer products: A challenging analytical problem // Front. Chem. 2015. V. 3. № 48.
- Dan Y., Shi H., Stephan C., Liang X. Rapid analysis of titanium dioxide nanoparticles in sunscreens using single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry // Microchem. J. 2015. V. 122. P. 119.
- 17. *Ermolin M.S., Fedotov P.S.* Separation and characterization of environmental nano- and submicron particles // Rev. Anal. Chem. 2016. V. 35. № 4. P. 185.
- Coll C., Notter D., Gottschalk F., Sun T., Som C., Nowack B. Probabilistic environmental risk assessment of five nanomaterials (nano-TiO 2, nano-Ag, nano-ZnO, CNT, and fullerenes) // Nanotoxicology. 2016. V. 10. № 4. P. 436.
- Dadashazar H., Ma L., Sorooshian A. Sources of pollution and interrelationships between aerosol and precipitation chemistry at a central California site // Sci. Total Environ. 2019. V. 651. P. 1776.
- Butwin M.K., von Löwis S., Pfeffer M.A., Thorsteinsson T. The effects of volcanic eruptions on the frequency of particulate matter suspension events in Iceland // J. Aerosol Sci. 2019. V. 128. P. 99.
- Swet N., Elperin T., Kok J.F., Martin R.L., Yizhaq H., Katra I. Can active sands generate dust particles by wind-induced processes? // Earth Planet. Sci. Lett. 2019. V. 506. P. 371.

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 76 № 4 2021

- Ansmann A., Baars H., Chudnovsky A., Mattis I., Veselovskii I., Haarig M., Seifert P., Engelmann R., Wandinger U. Extreme levels of Canadian wildfire smoke in the stratosphere over central Europe on 21– 22 August 2017 // Atmos. Chem. Phys. 2018. V. 18. № 16. P. 11831.
- Acosta J.A., Gabarrón M., Faz A., Martínez-Martínez S., Zornoza R., Arocena J.M. Influence of population density on the concentration and speciation of metals in the soil and street dust from urban areas // Chemosphere. 2015. V. 134. P. 328.
- 24. Zhou Q., Zheng N., Liu J., Wang Y., Sun C., Liu Q., Wang H., Zhang J. Residents health risk of Pb, Cd and Cu exposure to street dust based on different particle sizes around zinc smelting plant, Northeast of China // Environ. Geochem. Health. 2015. V. 37. № 2. P. 207.
- Wang Q., Lu X., Pan H. Analysis of heavy metals in the re-suspended road dusts from different functional areas in Xi'an, China // Environ. Sci. Pollut. Res. 2016. V. 23. № 19. P. 19838.
- 26. *Ahmed F., Ishiga H.* Trace metal concentrations in street dusts of Dhaka city, Bangladesh // Atmos. Environ. 2006. V. 40. № 21. P. 3835.
- Wang G., Oldfield F., Xia D., Chen F., Liu X., Zhang W. Magnetic properties and correlation with heavy metals in urban street dust: A case study from the city of Lanzhou, China // Atmos. Environ. 2011. V. 46. P. 289.
- 28. García-Rico L., Meza-Figueroa D., Jay Gandolfi A., Del Río-Salas R., Romero F.M., Meza-Montenegro M.M. Dust-metal sources in an urbanized arid zone: Implications for health-risk assessments // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2016. V. 70. № 3. P. 522.
- Shi Z., Krom M.D., Bonneville S., Baker A.R., Jickells T.D., Benning L.G. Formation of iron nanoparticles and increase in iron reactivity in mineral dust during simulated cloud processing // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. № 17. P. 6592.
- Fujiwara F., Rebagliati R.J., Dawidowski L., Gómez D., Polla G., Pereyra V., Smichowski P. Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacitiy // Atmos. Environ. 2011. V. 45. № 8. P. 1497.
- Ordóñez A., Álvarez R., De Miguel E., Charlesworth S. Spatial and temporal variations of trace element distribution in soils and street dust of an industrial town in NW Spain: 15 years of study // Sci. Total Environ. 2015. V. 524–525. P. 93.
- 32. Gunawardana C., Goonetilleke A., Egodawatta P., Dawes L., Kokot S. Source characterisation of road dust based on chemical and mineralogical composition // Chemosphere. 2012. V. 87. № 2. P. 163.
- Acosta J.A., Faz Á., Kalbitz K., Jansen B., Martínez-Martínez S. Heavy metal concentrations in particle size fractions from street dust of Murcia (Spain) as the basis for risk assessment // J. Environ. Monit. 2011. V. 13. № 11. P. 3087.
- 34. *Nazzal Y., Rosen M.A., Al-Rawabdeh A.M.* Assessment of metal pollution in urban road dusts from selected highways of the Greater Toronto Area in Canada // Environ. Monit. Assess. 2013. V. 185. № 2. P. 1847.
- 35. Padoan E., Romè C., Ajmone-Marsan F. Bioaccessibility and size distribution of metals in road dust and

roadside soils along a peri-urban transect // Sci. Total Environ. 2017. V. 601–602. P. 89.

- 36. Hofman J., Bartholomeus H., Janssen S., Calders K., Wuyts K., Van Wittenberghe S., Samson R. Influence of tree crown characteristics on the local PM 10 distribution inside an urban street canyon in Antwerp (Belgium): A model and experimental approach // Urban For. Urban Green. 2016. V. 20. № 2016. P. 265.
- 37. Ермолин М.С., Федотов П.С., Карандашев В.К., Дженлода Р.Х., Иванеев А.И., Буркат Т.В., Буркат В.С. Фракционирование, характеризация и анализ нано- и микрочастиц при оценке вклада металлургического предприятия в загрязнение городской пыли // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 9. С. 844. (Ermolin M.S., Fedotov P.S., Karandashev V.K., Dzhenloda R.Kh., Ivaneev A.I., Burkat T.V., Burkat V.S. Fractionation, characterization, and analysis of nano- and microparticles in the estimation of the contribution of a metallurgical enterprise to the pollution of urban dust // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 9. Р. 1227.)
- Eum C.H., Kim B.K., Kang D.Y., Lee S. Characterization of Asian dust using steric mode of sedimentation field-flow fractionation (Sd/StFFF) // Anal. Sci. Technol. 2012. V. 25. № 6. P. 476.
- 39. Kang D.Y., Eum C.H., Lee S. Characterization of fly ash by field-flow fractionation combined with SPLITT fractionation and compositional analysis by ICP-OES // Bull. Korean Chem. Soc. 2014. V. 35. № 1. P. 69.
- 40. Ермолин М.С., Федотов П.С., Иванеев А.И., Карандашев В.К., Федюнина Н.Н., Еськина В.В. Выделение и количественный анализ наночастиц дорожной пыли // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 5. С. 448. (Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Fedyunina N.N., Eskina V.V. Isolation and quantitative analysis of road dust nanoparticles // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. № 5. Р. 520.)
- 41. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Fedyunina N.N., Burmistrov A.A. A contribution of nanoscale particles of road-deposited sediments to the pollution of urban runoff by heavy metals // Chemosphere. 2018. V. 210. P. 65.
- 42. *Hata M., Zhang T., Bao L., Otani Y., Bai Y., Furuuchi M.* Characteristics of the nanoparticles in a road tunnel // Aerosol Air Qual. Res. 2013. V. 13. № 1. P. 194.
- Yu K.M., Wu Y.-L., Fang K., Lin M. Particle size distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of an electric-arc furnace-dust treatment plant // Environ. Eng. Sci. 2009. V. 26. № 12. P. 1713.
- Ooki A., Nishioka J., Ono T., Noriki S. Size dependence of iron solubility of Asian mineral dust particles // J. Geophys. Res. 2009. V. 114. P. 3202.
- 45. Geng H., Hwang H., Liu X., Dong S., Ro C.U. Investigation of aged aerosols in size-resolved Asian dust storm particles transported from Beijing, China, to Incheon, Korea, using low-Z particle EPMA // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. № 7. P. 3307.
- 46. Amato F., Pandolfi M., Moreno T., Furger M., Pey J., Alastuey A., Bukowiecki N., Prevot A.S.H., Baltensperger U., Querol X. Sources and variability of inhalable

road dust particles in three European cities // Atmos. Environ. Pergamon. 2011. V. 45. № 37. P. 6777.

- Jancsek-Turóczi B., Hoffer A., Nyírő-Kósa I., Gelencsér A. Sampling and characterization of resuspended and respirable road dust // J. Aerosol Sci. 2013. V. 65. P. 69.
- Smichowski P. Trace elements content in size-classified volcanic ashes as determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry // Microchem. J. 2003. V. 75. № 2. P. 109.
- Ohki A., Nakajima T., Hayashi K., Taniguchi H., Haraguchi K., Takanashi H. Levels of Hg and other chemical elements in volcanic ash fall samples erupted from Mt. Sakurajima, Japan // Toxicol. Environ. Chem. 2016. V. 2248. P. 1.
- Kadar E., Fisher A., Stolpe B., Calabrese S., Lead J., Valsami-Jones E., Shi Z. Colloidal stability of nanoparticles derived from simulated cloud-processed mineral dusts // Sci. Total Environ. 2014. V. 466–467. P. 864.
- Stracquadanio M., Dinelli E., Trombini C. Role of volcanic dust in the atmospheric transport and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury // J. Environ. Monit. 2003. V. 5. № 6. P. 984.
- 52. Ivaneev A.I., Faucher S., Fedyunina N.N., Karandashev V.K., Ermolin M.S., Fedotov P.S., Lespes G. Reliability of the direct ICP-MS analysis of volcanic ash nanoparticles // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2019. V. 99. № 4. P. 369.
- 53. Ермолин М.С., Федотов П.С., Карандашев В.К., Шкинев В.М. Методология выделения и элементного анализа наночастиц вулканического пепла // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 5. С. 462. (*Ermolin M.S., Fedotov P.S., Karandashev V.K., Shkinev V.M.* Methodology for separation and elemental analysis of volcanic ash nanoparticles // J. Anal. Chem. 2017. V. 72. № 5. Р. 533.)
- 54. Shkinev V.M., Ermolin M.S., Fedotov P.S., Borisov A.P., Karandashev V.K., Spivakov B.Y. A set of analytical methods for the estimation of elemental and grain-size composition of volcanic ash // Geochem. Int. 2016. V. 54. № 13. P. 1252.
- 55. *Ivaneev A.I., Faucher S., Ermolin M.S., Karandashev V.K., Fedotov P.S., Lespes G.* Separation of nanoparticles from polydisperse environmental samples: comparative study of filtration, sedimentation, and coiled tube field-flow fractionation // Anal. Bioanal. Chem. 2019. V. 411. P. 411.
- 56. Джераян Т.Г., Ермолин М.С., Ванифатова Н.Г. Эффективность одновременного применения капиллярного зонного электрофореза и статического светорассеяния при изучении нано- и субмикрочастиц вулканического пепла // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 1. Р. 48. (Dzherayan T.G., Ermolin M.S., Vanifatova N.G. Effectiveness of the simultaneous application of capillary zone electrophoresis and static light scattering in the study of volcanic ash nano- and submicroparticles // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. № 1. Р. 67.)
- 57. Ivleva N.P., Huckele S., Weinzierl B., Niessner R., Haisch C., Baumann T. Identification and characterization of individual airborne volcanic ash particles by Raman microspectroscopy // Anal. Bioanal. Chem. 2013. V. 405. № 28. P. 9071.

- Imoto Y., Yasutaka T., Someya M., Higashino K. Influence of solid-liquid separation method parameters employed in soil leaching tests on apparent metal concentration // Sci. Total Environ. 2018. V. 624. P. 96.
- Liu G., Wang J., Liu X., Liu X., Li X., Ren Y., Wang J., Dong L. Partitioning and geochemical fractions of heavy metals from geogenic and anthropogenic sources in various soil particle size fractions // Geoderma. 2018. V. 312. P. 104.
- 60. Liu G., Wang J., Xue W., Zhao J., Wang J., Liu X. Effect of the size of variable charge soil particles on cadmium accumulation and adsorption // J. Soils Sediments. 2017. V. 17. № 12. P. 2810.
- Zhang H., Luo Y., Makino T., Wu L., Nanzyo M. The heavy metal partition in size-fractions of the fine particles in agricultural soils contaminated by waste water and smelter dust // J. Hazard. Mater. 2013. V. 248– 249. P. 303.
- Niyungeko C., Liang X., Liu C., Liu Z., Sheteiwy M., Zhang H., Zhou J., Tian G. Effect of biogas slurry application rate on colloidal phosphorus leaching in paddy soil: A column study // Geoderma. 2018. V. 325. P. 117.
- 63. Zirkler D., Lang F., Kaupenjohann M. "Lost in filtration"—The separation of soil colloids from larger particles // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2012. V. 399. № 399. P. 35.
- 64. Guénet H., Demangeat E., Davranche M., Vantelon D., Pierson-Wickmann A.-C., Jardé E., Bouhnik-Le Coz M., Lotfi E., Dia A., Jestin J. Experimental evidence of REE size fraction redistribution during redox variation in wetland soil // Sci. Total Environ. 2018. V. 631– 632. P. 580.
- 65. *Tsao T., Chen Y., Sheu H., Tzou Y., Chou Y., Wang M.* Separation and identification of soil nanoparticles by conventional and synchrotron X-ray diffraction // Appl. Clay Sci. 2013. V. 85 № 1. P. 1.
- 66. *Ranville J.F., Chittleborough D.J., Shanks F., Morrison R.J.S., Harris T., Doss F., Beckett R.* Development of sedimentation field-flow fractionation-inductively coupled plasma mass-spectrometry for the characterization of environmental colloids // Anal. Chim. Acta. 1999. V. 381. № 2–3. P. 315.
- 67. Santoro A., Terzano R., Medici L., Beciani M., Pagnoni A., Blo G. Colloidal mercury (Hg) distribution in soil samples by sedimentation field-flow fractionation coupled to mercury cold vapour generation atomic absorption spectroscopy // J. Environ. Monit. 2012. V. 14. № 1. P. 138.
- 68. *Gimbert L.J., Haygarth P.M., Worsfold P.J.* Application of flow field-flow fractionation and laser sizing to characterize soil colloids in drained and undrained lysimeters // J. Environ. Qual. 2008. V. 37. № 4. P. 1656.
- 69. Sangsawong S., Waiyawat W., Shiowatana J., Siripinyanond A. Field-flow fractionation: An efficient approach for matrix removal of soil extract for inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Spectrochim. Acta B. At. Spectrosc. 2011. V. 66. № 6. P. 476.
- Serrano S., Gomez-Gonzalez M.A., O'Day P.A., Laborda F., Bolea E., Garrido F., O'Day P.A., Laborda F., Bolea E., Garrido F. Arsenic speciation in the dispers-

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 76 № 4 2021

ible colloidal fraction of soils from a mine-impacted creek // J. Hazard. Mater. 2015. V. 286. P. 30.

- Claveranne-Lamolre C., Aupiais J., Lespes G., Frayret J., Pili E., Pointurier F., Potin-Gautier M. Investigation of uranium-colloid interactions in soil by dual field-flow fractionation/capillary electrophoresis hyphenated with inductively coupled plasma-mass spectrometry // Talanta. 2011. V. 85. № 5. P. 2504.
- Claveranne-Lamolère C., Lespes G., Dubascoux S., Aupiais J., Pointurier F, Potin-Gautier M. Colloidal transport of uranium in soil: Size fractionation and characterization by field-flow fractionation-multi-detection // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. № 52. P. 9113.
- 73. Катасонова О.Н., Федотов П.С., Спиваков Б.Я., Филиппов М.Н. Некоторые закономерности поведения твердых микрочастиц при их фракционировании во вращающейся спиральной колонке // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 529. (Katasonova O.N., Fedotov P.S., Spivakov B.Y., Filippov M.N. Behavior of solid microparticles in their fractionation on a rotating coiled column // J. Anal. Chem. 2003. V. 58. № 5. Р. 473.)
- 74. Катасонова О.Н., Федотов П.С., Карандашев В.К., Спиваков Б.Я. Применение вращающихся спиральных колонок для фракционирования частиц почвы и последовательного экстрагирования форм тяжелых металлов из илистой, пылеватой и песчаной фракций // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 7. С. 765. (Katasonova O.N., Fedotov P.S., Karandashev V.K., Spivakov B.Y. Application of rotating coiled columns to the fractionation of soil particles and to the sequential extraction of heavy-metal species from silty, dusty, and sandy fractions // J. Anal. Chem. 2005. V. 60. № 7. P. 684.)
- Dalmora A.C., Ramos C.G., Oliveira M.L.S., Teixeira E.C., Kautzmann R.M., Taffarel S.R., de Brum I.A.S., Silva L.F.O. Chemical characterization, nano-particle mineralogy and particle size distribution of basalt dust wastes // Sci. Total Environ. 2016. V. 539. P. 560.
- 76. Assemi S., Sharma S., Tadjiki S., Prisbrey K., Ranville J., Miller J.D. Effect of surface charge and elemental composition on the swelling and delamination of montmorillonite nanoclays using sedimentation field-flow fractionation and mass spectroscopy // Clays Clay Miner. 2015. V. 63. № 6. P. 457.
- 77. Dou H., Bai G., Ding L., Li Y., Lee S. Sedimentation field-flow fractionation for characterization of citric acid-modified Hβ zeolite particles: Effect of particle dispersion and carrier composition // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1422. P. 253.
- Murphy D.M., Garbarino J.R., Taylor H.E., Hart B.T., Beckett R. Determination of size and element composition distributions of complex colloids by sedimentation field-flow fractionation–inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 1993. V. 642. № 1–2. P. 459.
- Gomez-Gonzalez M.A., Villalobos M., Marco J.F., Garcia-Guinea J., Bolea E., Laborda F., Garrido F. Iron oxide-clay composite vectors on long-distance transport of arsenic and toxic metals in mining-affected areas // Chemosphere. 2018. V. 197. P. 759.

- 80. Contado C., Blo G., Fagioli F., Dondi F., Beckett R. Characterisation of River Po particles by sedimentation field-flow fractionation coupled to GFAAS and ICP-MS // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 1997. V. 120. № 1–3. P. 47.
- Kuhn K.M., Neubauer E., Hofmann T., von der Kammer F., Aiken G.R., Maurice P.A. Concentrations and distributions of metals associated with dissolved organic matter from the Suwannee River (GA, USA) // Environ. Eng. Sci. 2015. V. 32. № 1. P. 54.
- Cuss C.W., Donner M.W., Grant-Weaver I., Noemberg T., Pelletier R., Sinnatamby R.N., Shotyk W. Measuring the distribution of trace elements amongst dissolved colloidal species as a fingerprint for the contribution of tributaries to large boreal rivers // Sci. Total Environ. 2018. V. 642. P. 1242.
- 83. El Hadri H., Lespes G., Chéry P., Potin-Gautier M. Asymmetric flow-field flow fractionation-multidetection coupling for assessing colloidal copper in drain waters from a Bordeaux wine-growing area // Anal. Bioanal. Chem. 2014. V. 406. № 4. P. 1111.
- Yang Y., Long C.-L., Li H.-P., Wang Q., Yang Z.-G. Analysis of silver and gold nanoparticles in environmental water using single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry // Sci. Total Environ. 2016. V. 563–564. P. 996.
- 85. Luo P., Morrison I., Dudkiewicz A., Tiede K., Boyes E., O'toole P., Park S., Boxall A.B.B., O'toole P., Park S., Boxall A.B.B. Visualization and characterization of engineered nanoparticles in complex environmental and food matrices using atmospheric scanning electron microscopy // J. Microsc. 2013. V. 250. № 1. P. 32.
- 86. *Degueldre C., Favarger P.-Y.* Thorium colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. // Talanta. 2004. V. 62. № 5. P. 1051.
- Degueldre C., Favarger P.-Y., Bitea C. Zirconia colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 518. № 1–2. P. 137.
- Degueldre C., Favarger P.-Y., Rossé R., Wold S. Uranium colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. // Talanta. 2006. V. 68. № 3. P. 623.
- 89. 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. V. 555. № 2. P. 263.
- 90. Hsiao I.-L., Bierkandt F.S., Reichardt P., Luch A., Huang Y.-J., Jakubowski N., Tentschert J., Haase A. Quantification and visualization of cellular uptake of TiO₂ and Ag nanoparticles: comparison of different ICP-MS techniques // J. Nanobiotechnol. 2016. V. 14. № 1. P. 50.
- 91. Donovan A.R., Adams C.D., Ma Y., Stephan C., Eichholz T., Shi H. Detection of zinc oxide and cerium dioxide nanoparticles during drinking water treatment by rapid single particle ICP-MS methods // Anal. Bioanal. Chem. 2016. V. 408. № 19. P. 5137.
- 92. Navratilova J., Praetorius A., Gondikas A., Fabienke W., Von der Kammer F., Hofmann T. Detection of engineered copper nanoparticles in soil using single parti-

cle ICP-MS // Int. J. Environ. Res. 2015. V. 12. № 12. P. 15756.

- 93. Johnson M.E., Montoro Bustos A.R., Winchester M.R. Practical utilization of spICP-MS to study sucrose density gradient centrifugation for the separation of nanoparticles // Anal. Bioanal. Chem. 2016. V. 408. № 27. P. 7629.
- 94. Hu C., Chen Y. Uniformization of silica particles by theory directed rate-zonal centrifugation to build high quality photonic crystals // Chem. Eng. J. 2015. V. 271. P. 128.
- 95. Lee S.H., Salunke B.K., Kim B.S. Sucrose density gradient centrifugation separation of gold and silver nanoparticles synthesized using Magnolia kobus plant leaf extracts // Biotechnol. Bioprocess Eng. 2014. V. 19. № 1. P. 169.
- 96. Deng X., Xiong D., Wang H., Chen D., Jiao Z., Zhang H., Wu M. Bulk enrichment and separation of multi-walled carbon nanotubes by density gradient centrifugation // Carbon. 2009. V. 47. № 6. P. 1608.
- Wu S., Zhang S., Gong Y., Shi L., Zhou B. Identification and quantification of titanium nanoparticles in surface water: A case study in Lake Taihu, China // J. Hazard. Mater. 2020. V. 382. P. 121045.
- 98. Reed R.B., Higgins C.P., Westerhoff P., Tadjiki S., Ranville J.F. Overcoming challenges in analysis of polydisperse metal-containing nanoparticles by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 2012. V. 27. № 7. P. 1093.
- 99. Tuoriniemi J., Johnsson A.C.J.H., Holmberg J.P., Gustafsson S., Gallego-Urrea J.A., Olsson E., Pettersson J.B.C.C., Hassellöv M. Intermethod comparison of the particle size distributions of colloidal silica nanoparticles // Sci. Technol. Adv. Mater. 2014. V. 15. № 3. P. 035009.
- 100. Kim S. T., Kim H.K., Han S.H., Jung E.C., Lee S. Determination of size distribution of colloidal TiO₂ nanoparticles using sedimentation field-flow fractionation combined with single particle mode of inductively coupled plasma-mass spectrometry // Microchem. J. 2013. V. 110. P. 636.
- Contado C., Argazzi R., Amendola V. Sedimentation field flow fractionation and optical absorption spectroscopy for a quantitative size characterization of silver nanoparticles // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1471. P. 178.
- 102. Domingos R.F., Baalousha M.A., Ju-Nam Y., Reid M.M., Tufenkji N., Lead J.R., Leppard G.G., Wilkinson K.J. Characterizing manufactured nanoparticles in the environment: multimethod determination of particle sizes // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. № 19. P. 7277.
- 103. Choi J., Kwen H.D., Kim Y.S., Choi S.H., Lee S. γ-ray synthesis and size characterization of CdS quantum dot (QD) particles using flow and sedimentation fieldflow fractionation (FFF) // Microchem. J. 2014. V. 117. P. 34.
- 104. *Cascio C., Gilliland D., Rossi F., Calzolai L., Contado C.* Critical experimental evaluation of key methods to detect, size and quantify nanoparticulate silver // Anal. Chem. 2014. V. 86. № 24. P. 12143.

- 105. Loosli F, Wang J., Sikder M., Afshinnia K., Baalousha M. Analysis of engineered nanomaterials (Ag, CeO₂ and Fe₂O₃) in spiked surface waters at environmentally relevant particle concentrations // Sci. Total Environ. 2020. V. 715. P. 136927.
- 106. Gray E.P., Bruton T.A., Higgins C.P., Halden R.U., Westerhoff P., Ranville J.F. Analysis of gold nanoparticle mixtures: A comparison of hydrodynamic chromatography (HDC) and asymmetrical flow field-flow fractionation (AF4) coupled to ICP-MS // J. Anal. At. Spectrom. 2012. V. 27. № 9. P. 1532.
- 107. Mitrano D.M., Barber A., Bednar A., Westerhoff P., Higgins C.P., Ranville J.F. Silver nanoparticle characterization using single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) and asymmetrical flow field flow fractionation ICP-MS (AF4-ICP-MS) // J. Anal. At. Spectrom. 2012. V. 27. № 7. P. 1131.
- 108. Faucher S., Charron G., Lützen E., Le Coustumer P., Schaumlöffel D., Sivry Y., Lespes G. Characterization of polymer-coated CdSe/ZnS quantum dots and investigation of their behaviour in soil solution at relevant concentration by asymmetric flow field-flow fractionation – multi angle light scattering – inductively coupled plasma-mass spectrometry // Anal. Chim. Acta. 2018. V. 1028. P. 104.
- 109. Lee WC.C., Lee B.T.T., Lee S.W.W.S., Hwang Y.S., Jo E., Eom I.C.C., Lee S.W.W.S., Kim S.O.O. Optimisation, evaluation and application of asymmetrical flow fieldflow fractionation with single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (SP-ICP-MS) to characterise silver nanoparticles in environmental media // Microchem. J. 2016. V. 129. P. 219.
- 110. Huynh K.A., Siska E., Heithmar E., Tadjiki S., Pergantis S.A. 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 // Anal. Chem. 2016. V. 88. № 9. P. 4909.
- Fedotov P.S., Vanifatova N.G., Shkinev V.M., Spivakov B.Y. Fractionation and characterization of nano- and microparticles in liquid media // Anal. Bioanal. Chem. 2011. V. 400. № 6. P. 1787.
- 112. *Jie C., Shu X., Bian-ying F., Jian-bang W.* Purification of rectangle DNA origami by rate-zonal centrifugation // Nucl. Sci. Tech. 2015. V. 26. № 5. P. 50504.
- Nowack B., Bucheli T.D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment // Environ. Pollut. 2007. V. 150. № 1. P. 5.
- 114. *Giddings J.C.* A New separation concept based on a coupling of concentration and flow nonuniformities // Sep. Sci. 1966. V. 1. № 1. P. 123.
- Lespes G., Gigault J., Battu S. Field Flow Fractionation. Analytical Separation Science. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. P. 1143.
- 116. Contado C. Field flow fractionation techniques to explore the "nano-world" // Anal. Bioanal. Chem. 2017. V. 409. № 10. P. 2501.
- 117. Bria C.R.M., Afshinnia F., Skelly P.W., Rajendiran T.M., Kayampilly P., Thomas T.P., Andreev V.P., Pennathur S., Kim R.W.S. Asymmetrical flow field-flow fraction-

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 76 № 4 2021

ation for improved characterization of human plasma lipoproteins // Anal. Bioanal. Chem. 2019. V. 411. № 3. P. 777.

- 118. Lespes G., Gigault J. Hyphenated analytical techniques for multidimensional characterisation of submicron particles: A review // Anal. Chim. Acta. 2011. V. 692. № 1–2. P. 26.
- 119. Ivaneev A.I., Ermolin M.S., Fedotov P.S., Faucher S., Lespes G. Sedimentation field-flow fractionation in thin channels and rotating coiled columns: From analytical to preparative scale separations // Sep. Purif. Rev. 2020. P. 1.
- 120. Ito Y. Trends in countercurrent chromatography // Trends Anal. Chem. 1986. V. 5. № 6. P. 142.
- 121. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Katasonova O.N. Fieldflow fractionation of nano- and microparticles in rotating coiled columns // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1381. P. 202.
- 122. Tsai C.J., Lin T.Y. Particle collection efficiency of different impactor designs // Sep. Sci. Technol. 2000. V. 35. № 16. P. 2639.
- 123. Büttner H. Size separation of particles from aerosol samples using impactors and cyclones // Part. Part. Syst. Charact. 1988. V. 5. № 2. P. 87.
- 124. Zhao P., Feng Y., Zhu T., Wu J. Characterizations of resuspended dust in six cities of North China // Atmos. Environ. 2006. V. 40. № 30. P. 5807.
- 125. Kato H., Nakamura A., Takahashi K., Kinugasa S. Accurate size and size-distribution determination of polystyrene latex nanoparticles in aqueous medium using dynamic light scattering and asymmetrical flow field flow fractionation with multi-angle light scattering // Nanomaterials. 2012. V. 2. № 1. P. 15.

- 126. Zheng L., Tang Q., Fan J., Huang X., Jiang C., Cheng H. Distribution and health risk assessment of mercury in urban street dust from coal energy dominant Huainan City, China // Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. V. 22. № 12. P. 9316.
- 127. Xu R. Particle Characterization: Light Scattering Methods. 1st Ed. New York: Kluwer Academic Publisher, 2000. P. 410.
- 128. Rudnev A.V., Ermolin M.S., Dzherajan T.G., Vanifatova N.G., Fedotov P.S. Characterization of a hydroxyapatite suspension by capillary zone electrophoresis after fractionation in a rotating coiled column // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. № 4. P. 212.
- 129. Tepe N., Bau M. Importance of nanoparticles and colloids from volcanic ash for riverine transport of trace elements to the ocean: Evidence from glacial-fed rivers after the 2010 eruption of Eyjafjallajkull Volcano, Iceland // Sci. Total Environ. 2014. V. 488–489. № 1. P. 243.
- 130. Laborda F., Bolea E., Jiménez-Lamana J. Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis of inorganic engineered nanoparticles in environmental samples // Trends Environ. Anal. Chem. 2016. V. 9. P. 15.
- 131. Meermann B., Nischwitz V. ICP-MS for the analysis at the nanoscale - A tutorial review // J. Anal. At. Spectrom. 2018. V. 33. № 9. P. 1432.
- 132. Dubascoux S., Le Hécho I., Hassellöv M., Von Der Kammer F., Potin Gautier M., Lespes G. Field-flow fractionation and inductively coupled plasma mass spectrometer coupling: History, development and applications // J. Anal. At. Spectrom. 2010. V. 25. № 5. P. 613.
- 133. Helfrich A., Brüchert W., Bettmer J. Size characterisation of Au nanoparticles by ICP-MS coupling techniques // J. Anal. At. Spectrom. 2006. V. 21. № 4. P. 431.