

ВЫДЕЛЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ИЗ ПОЧВЫ И ПЫЛИ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В РЕЖИМЕ АНАЛИЗА ЕДИНИЧНЫХ ЧАСТИЦ

© 2023 г. 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: ermolin@geokhi.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 21.04.2023 г.

Принята к публикации 24.04.2023 г.

Исследование природных и антропогенных наночастиц пыли и почвы является актуальной задачей аналитической химии и биогеохимии, решение которой требует применения взаимодополняющих методов разделения и анализа. В настоящей работе обобщены существующие подходы к выделению наночастиц из природных полидисперсных образцов. Рассмотрены методы экстрагирования наночастиц водными растворами, возможности интенсификации процесса извлечения наночастиц ультразвуковым полем, методы экстрагирования в точке помутнения, а также методы очистки выделяемых фракций наночастиц от примесей микрочастиц. Оценены преимущества и недостатки указанных методов. Отмечено, что успех исследования наночастиц почвы и пыли зависит от грамотного выбора комплекса методов выделения наночастиц из полидисперсных образцов и их очистки от примесей микрочастиц, а также методов характеристики и элементного анализа наночастиц. Особое внимание уделено масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в режиме анализа единичных частиц как перспективному методу определения концентрации, размерного распределения и элементного состава наночастиц.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, анализ единичных частиц, наночастицы, пыль, почва, выделение.

DOI: 10.31857/S0044450223090049, EDN: ZWSFSJ

Наночастицы окружающей среды в зависимости от источника их происхождения можно разделить на две большие группы: природные и антропогенные [1]. К антропогенным наночастицам, в свою очередь, можно отнести синтетические и случайные (или техногенные) [1]. Синтетические наночастицы намеренно созданы человеком для тех или иных целей, в настоящее время они находят широкое применение в научных исследованиях, медицине, а также в промышленности при производстве косметики, красок, катализаторов, оптики, электроники, композиционных материалов и текстиля, что неизбежно приводит к их попаданию в окружающую среду [2]. По оценкам 2010 г. ежегодно в окружающую среду поступает порядка 0.3 млн тонн наночастиц TiO₂, Ag, Fe, Fe_xO_y, ZnO, Cu, CuO, Al₂O₃, CeO₂, SiO₂, наноглин и углеродных нанотрубок. Помимо свалок (около 0.2 млн тонн в год), основным резервуаром для выбрасываемых в окружающую среду синтетических наноча-

стиц являются почвы (около 0.08 млн тонн в год) [2].

В отличие от синтетических наночастиц, техногенные наночастицы являются побочным продуктом жизнедеятельности человека [1, 3]. 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 техногенных наночастиц [1]. Следует отметить, что в городской среде техногенные наночастицы в основном образуются в результате промышленной и строительной деятельности, износа и коррозии деталей автотранспорта и различных строительных сооружений, а также в результате утилизации и переработки отходов. Ежегодный выброс техногенных наночастиц по оценкам может достигать до 10 млн тонн [1].

Природные наночастицы существуют на нашей планете испокон веков и входят в состав поч-

вы, пыли и вулканического пепла. Вулканические извержения являются одним из основных источников природных наночастиц в окружающей среде. По последним оценкам, ежегодный вклад извержений вулканов в общее количество природных наночастиц составляет около 22 млн тонн [1]. Во время извержения наночастицы вулканического пепла могут быть выброшены на высоту десятков километров и достигать стратосферы, где затем распространяются вокруг всего Земного шара, годами воздействуя на различные его регионы [4]. Известно, что природные наночастицы могут играть важную роль в природных процессах [1]. Например, сделано предположение, что наноминеральные поверхности принимали участие в процессах самосборки протоклеток и ранней эволюции стенок клеток бактерий [5, 6]. Показано, что железосодержащие наночастицы как источник питательных элементов способны увеличивать биопродуктивность фитопланктона [7–9], влиять на геохимический цикл углерода [10, 11] и, следовательно, на изменение климата [1]. Установлено также, что периоды активного вулканизма на нашей планете совпадают с ее глобальным охлаждением [12], к которому приводит поглощение и рассеяние солнечной радиации частицами вулканического пепла в атмосфере [13].

Огромное количество природных и антропогенных наночастиц, попадающих в окружающую среду, может оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье человека [3, 14–16]. Например, наночастицы могут легко проникать через альвеолярные мембраны легких и попадать в кровоток, концентрируясь в жизненно важных органах [17]. Важную роль в этом играет размер частиц; более мелкие наночастицы показали большую транслокацию и накопление [18]. Например, техногенные наночастицы магнетита размером порядка 10–150 нм обнаружены в ткани головного мозга человека [19].

Таким образом, как природные, так и антропогенные наночастицы повсеместно встречаются в окружающей среде и являются неотъемлемой составляющей Земных экосистем [1]. Определение и изучение свойств и элементного состава наночастиц окружающей среды имеет фундаментальное значение для геохимии и биогеохимии, оно также необходимо при оценке потенциальных рисков для экосистем и здоровья человека. Однако изучение наночастиц окружающей среды осложнено рядом особенностей как самих наночастиц, так и анализируемых образцов. К ним относятся:

- разнообразие размеров наночастиц окружающей среды;
- низкая концентрация наночастиц в природных образцах, таких как почва, пыль, вода;
- процессы агрегации природных и антропогенных наночастиц;

– возможные химические превращения наночастиц в условиях окружающей среды (например, растворение).

Данные особенности обуславливают ряд требований как к методам пробоподготовки природных образцов, так и к методам анализа наночастиц. Настоящая статья посвящена обзору существующих подходов к выделению наночастиц из природных полидисперсных образцов, таких как почва и пыль, и их исследованию перспективным и востребованным на сегодняшний день методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в режиме анализа единичных частиц (МС-ИСП-ЕЧ).

ВЫДЕЛЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ИЗ ПОЧВЫ И ПЫЛИ

При определении наночастиц окружающей среды в таких сложных полидисперсных образцах, как почва и пыль, важнейшим этапом является их экстрагирование (выделение) в водную фазу, пригодную, в частности, для дальнейшего анализа методом МС-ИСП-ЕЧ. Основным требованием к методам является полнота выделения наночастиц из почвы и пыли.

Экстрагирование водными растворами. Наиболее популярным подходом к выделению наночастиц из почвы и пыли является их экстрагирование в водную фазу. Для этой цели используют обычную деионизованную воду и растворы солей, кислот и щелочей.

Метод экстрагирования водными растворами довольно часто используют для выделения наночастиц из сложных полидисперсных образцов, таких как почва и донные отложения [20–22]. В ряде случаев методики предусматривают предварительное промывание образца почвы 0.1 М раствором NaCl для замещения двухвалентных катионов, затем перемешивание, центрифугирование и декантацию промывного раствора. После этого проводят экстрагирование деионизованной водой, при этом повторно диспергируют осадок, обрабатывают в ультразвуковой ванне и перемешивают в течение 24 ч. Затем образцы центрифугируют и отбирают супернатант, содержащий экстрагированные наночастицы. Данную методику применяли для выделения и анализа наночастиц донных отложений [20], а также наночастиц CuO [21] и CeO₂ [22] в почвах. Методика экстрагирования деионизованной водой показала 100%-ную эффективность при выделении наночастиц платины из донных отложений [23].

Однако не всегда экстрагирование наночастиц деионизованной водой имеет высокую эффективность. Так, например, низкая степень извлечения наночастиц серебра водой из почв отмечена в работе [24]; для песчаной почвы максимальная степень извлечения наночастиц серебра составила

44%, а для глинистой почвы – 42%. Максимальная степень извлечения в данном случае была достигнута для предварительно смоченной в течение 24 ч почвы, в которую затем еще добавляли воду, обрабатывали в ультразвуковой ванне, перемешивали, декантировали супернатант после 3-часовой седиментации и фильтровали через мембрану 5 мкм [24]. Несмотря на низкую степень извлечения наночастиц, авторы отмечают хорошую воспроизводимость результатов МС-ИСП-ЕЧ-анализа и возможность применения методики для экотоксикологических исследований [24].

Экстрагирование водными растворами также применяют для извлечения синтетических (CeO_2), техногенных (Pt и Pd) и природных металлосодержащих наночастиц из пыли, почвы и вулканического пепла [25–27]. Несмотря на относительно низкую эффективность выделения наночастиц, экстрагирование водой позволяет оценить транспорт наночастиц в условиях, приближенных к природным.

В работе [28] исследована эффективность выделения природных наночастиц из почвы с использованием шести различных методик и экстрагентов:

- 1) экстрагирование деионизованной водой;
- 2) предварительная промывание 0.1 М раствором NaCl для замещения катионов (прежде всего, двухвалентных) и последующее экстрагирование водой;
- 3) предварительная промывание 1 М CH_3COOH для удаления карбонатов, второе промывание 0.1 М раствором NaCl и последующее экстрагирование водой;
- 4) экстрагирование 2 мМ раствором пирофосфата натрия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$);
- 5) предварительное промывание 0.1 М раствором NaCl и последующее экстрагирование 2 мМ раствором $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$;
- 6) экстрагирование 0.1 М раствором Na_2CO_3 .

Для предварительного промывания брали 4 г почвы, добавляли 40 мл раствора NaCl или CH_3COOH , перемешивали в течение 8 ч, затем центрифугировали, декантировали промывной раствор, добавляли основной экстрагент, опять перемешивали, центрифугировали и декантировали содержащий природные наночастицы супернатант для последующего анализа [28]. Для методик без предварительного промывания просто добавляли экстрагент, перемешивали в течение ночи, обрабатывали в ультразвуковой ванне, центрифугировали и декантировали содержащий природные наночастицы супернатант для последующего анализа [28]. В результате показано, что эффективность выделения природных наночастиц различными экстрагентами увеличивается в следующем порядке: CH_3COOH –NaCl–вода <

< вода \approx NaCl–вода < Na_2CO_3 < $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ < NaCl– $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Вода, растворы CH_3COOH и NaCl показали себя достаточно слабыми экстрагентами, которые можно использовать для экстрагирования только потенциально подвижных природных наночастиц [29]. NaCl используют для замещения многовалентных катионов в почвенных микроагрегатах [21], он способствует частичному разрушению агрегатов природных наночастиц, однако не приводит к значительному улучшению их экстрагирования по сравнению с деионизованной водой. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ позволяет эффективно экстрагировать природные наночастицы из почвы. Это связано с тем, что, во-первых, пирофосфат-анион способен замещать адсорбированное органическое вещество на поверхности наночастиц [30], что приводит к увеличению абсолютного дзета-потенциала наночастиц и таким образом их стабилизации. Во-вторых, пирофосфат способен связывать свободные двух- и трехвалентные катионы (Ca^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+}), которые вызывают агрегацию наночастиц, снижающую эффективность экстрагирования.

Несмотря на высокую эффективность экстрагирования природных наночастиц растворами $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, в работе [31] большее количество природных наночастиц получали при их выделении в воду. Авторы связывают это явление как раз с высокой степенью диспергирования агрегатов частиц в суспензиях, экстрагированных $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [28], что приводит к выделению наночастиц малого размера, которые не удается определить методом МС-ИСП-ЕЧ, в результате они зарегистрированы как растворимые (ионные) формы элементов [31].

В работе [32] также сравнивали эффективность воды и растворов NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ для экстрагирования наночастиц серебра из почвы. В результате продемонстрирована наибольшая эффективность пирофосфата натрия по сравнению с другими экстрагентами; эффективность экстрагентов увеличивалась в следующем порядке $\text{KNO}_3 \approx \text{NaNO}_3$ < вода < $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [32]. Выявлено, что оптимальная концентрация $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в растворе составляет 2.5 мМ; при более низких концентрациях (0.25 мМ) наблюдали частичное растворение наночастиц серебра, тогда как более высокие концентрации (25 мМ) приводили к нестабильным результатам измерений методом МС-ИСП-ЕЧ, вероятно, вследствие связанных с натрием интерференций [32]. При использовании ультразвуковой обработки для диспергирования и седиментации при отделении микрочастиц максимальная эффективность выделения наночастиц серебра составила 84.1% [32]. В качестве экстрагента также использовали раствор гидроксида тетраметил-аммония, который показал сопоставимую с 2.5 мМ раствором $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ эффективность экстрагирования наночастиц серебра, однако воспроизводи-

мость результатов МС-ИСП-ЕЧ-анализа оказалась более низкой [32]. Авторы также отметили преимущество седиментации перед фильтрацией при отделении микронных частиц, поскольку фильтрация приводит к значительному удерживанию (и потере) наночастиц серебра [32].

Оценены эффективности растворов Na_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) для экстрагирования природных наночастиц из почвы в зависимости от концентрации экстрагентов (2, 10 и 100 мМ) и рН (8, 9 и 10) [33]. Показано, что эффективность экстрагентов увеличивается в следующем порядке: $\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 < \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Раствор пиродифосфата натрия показал в 2–12 раз более высокую степень извлечения природных наночастиц из почв по сравнению с другими экстрагентами. Кроме этого, извлеченные раствором $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ наночастицы имели узкое распределение по размерам с меньшим модалным размером по сравнению с наночастицами, выделенными другими экстрагентами. Установлено, что эффективность экстрагирования увеличивается с увеличением концентрации экстрагента и рН (за исключением концентрации 100 мМ, поскольку при такой высокой ионной силе раствора, наоборот, происходит агрегация наночастиц). Данный подход также применяли для экстрагирования наночастиц TiO_2 , CeO_2 и Fe_2O_3 [34].

Влияние концентрации пиродифосфата натрия на степень извлечения наночастиц из почвы также изучали на примере наночастиц CeO_2 . Показано, что при концентрации пиродифосфата натрия 1 мМ степень извлечения наночастиц CeO_2 из почвы составила 96.4%, а при увеличении концентрации пиродифосфата до 2.5 и 10 мМ степень извлечения возросла до 99.5% [35].

Интенсификация процесса экстрагирования в ультразвуковом поле. Извлечение наночастиц в водную фазу без добавления солей является наиболее привлекательным, поскольку позволяет избежать мешающего влияния посторонних ионов и интерференций, в частности, при использовании МС-ИСП-ЕЧ для дальнейшего анализа суспензий. Повысить эффективность воды как экстрагента в ряде случаев помогает ультразвуковое поле. Следует отметить, что ультразвуковую обработку суспензий часто применяют при экстрагировании в водную фазу для диспергирования образцов, однако при этом, как правило, в качестве источника ультразвука используют ультразвуковую ванну, обладающую низкой мощностью излучения. Для интенсификации процесса экстрагирования наночастиц из почвы и пыли с помощью воды применяют ультразвуковое излучение более высокой мощности. В работе [32] проведено сравнение степени извлечения наночастиц серебра из почвы без ультразвуковой обработки, с обработкой в ультразвуковой ванне и с использованием ультразвукового диспергатора (60 Вт). Установлено, что

использование ультразвукового диспергатора приводит к экстрагированию в 2–5 раз большего количества наночастиц по сравнению с извлечением в ультразвуковой ванне.

Метод ультразвукового диспергирования довольно широко используют для извлечения наночастиц из почвы [32, 36, 37]. Несомненным преимуществом использования ультразвукового поля при экстрагировании наночастиц в “чистую” воду является отсутствие возможных интерференций при последующем МС-ИСП-ЕЧ-анализе, связанных с добавлением солей, щелочей и кислот.

Параметры ультразвуковой обработки могут заметно влиять на результаты выделения наночастиц. В работе [38] изучено влияние мощности ультразвука, времени и температуры на экстрагирование синтетических наночастиц Ag и Au, а также Ti- и Zn-содержащих наночастиц из почвы и дорожной пыли в воду. Показано, что мощность ультразвукового излучения значительно влияет на экстрагирование наночастиц; максимальное извлечение наночастиц Ag, Au и Ti-содержащих наночастиц достигается при мощности ультразвука 285 Вт, тогда как в случае Zn-содержащих наночастиц для максимального извлечения достаточно 95 Вт. Выделение Zn-содержащих наночастиц при более низкой мощности ультразвука авторы связывают с их меньшим размером, что облегчает их отделение от матрицы [37]. Степень извлечения наночастиц Au и Ag при мощности ультразвука 285 Вт составила порядка 90%.

Время обработки ультразвуком также влияет на степень извлечения наночастиц. Например, для извлечения наночастиц Ag, Au и Ti-содержащих наночастиц достаточно 20 мин при мощности 285 Вт [38]. Для Zn-содержащих наночастиц максимальное извлечение достигалось при 15-минутной обработке, дальнейшая обработка ультразвуком приводит к снижению степени извлечения, что связано с частичным растворением Zn-содержащих наночастиц [38].

Температура дисперсионной среды также влияет на эффективность извлечения наночастиц водой при ультразвуковой обработке. Установлено, что максимальная степень извлечения наночастиц Ag, Au и Ti-содержащих наночастиц из почвы и пыли достигается при 15–25°C. Более высокие температуры, вероятно, способствуют агрегации наночастиц и снижению степени извлечения [38]. Для Zn-содержащих наночастиц наблюдали небольшое повышение степени извлечения и при температуре выше 15–25°C [38].

Авторы работы [38] также исследовали оптимальное соотношение твердой и жидкой фазы при экстрагировании водой. Очевидно, что чем выше концентрация частиц, тем выше вероятность их столкновения и агрегирования, поэтому оптимально использовать достаточно низкие соотношения

твердой и жидкой фаз. В работе [38] для наночастиц Ag, Au и Ti- и Zn-содержащих частиц найдена оптимальная концентрация суспензии для экстрагирования – 0.4 мг/мл. В работе [36] по извлечению наночастиц серебра из почвы найдена оптимальная концентрация суспензии для экстрагирования в ультразвуковом поле, которая составила 12 мг/мл.

В работе [39] использовали экстрагирование в ультразвуковом поле при изучении наночастиц платины в дорожной пыли. Авторы использовали ультразвуковое излучение мощностью 80 Вт при 40°C в течение 30 мин; для экстрагирования использовали суспензию пыли с концентрацией 50 мг/мл [39]. В работе [40] авторы использовали относительно небольшую мощность ультразвуковой обработки (в диапазоне 28–42 Вт) для экстрагирования наночастиц платины из дорожной пыли. Показано, что оптимальная для выделения мощность ультразвуковой обработки составляет 28 Вт, а более высокая мощность излучения способствует образованию большого количества кавитационных пузырьков, которые препятствуют передаче энергии и таким образом приводят к уменьшению степени извлечения наночастиц [40]. Авторы также оценили оптимальное соотношение дорожной пыли и воды при экстрагировании наночастиц платины, которое составило 40 мг/мл [40], что сопоставимо с результатами исследования [39].

Органическое вещество в почве и пыли существенно влияет на эффективность экстрагирования наночастиц водой в ультразвуковом поле. Например, в работе [38] установлено, что органическое вещество снижает степень извлечения наночастиц. Степень извлечения наночастиц золота из почвы с общим содержанием органического углерода 2.45% составила 83.3%, а из почвы с общим содержанием органического углерода 10.54% – всего 65.9%. Схожие результаты получены в работе [37]. Для образцов почвы и пыли с повышенным содержанием органического вещества (более 5%) рекомендуется использовать высокую мощность ультразвука (например, 475 Вт), увеличить время обработки (до 30 мин) и/или повысить температуру среды при обработке (до 25–35°C), что может повысить эффективность экстрагирования наночастиц [38].

На примере извлечения наночастиц серебра из почвы с низким содержанием органического вещества можно провести сравнение эффективности экстрагирования водой в ультразвуковом поле и экстрагирования водными растворами солей без ультразвуковой обработки. Степень извлечения при экстрагировании водой в ультразвуковом поле составила 44–68% [38], что выше, чем при экстрагировании раствором NaCl (44%) [24], но ниже, чем при использовании 2.5 мМ пирофос-

фата натрия (84.1% [32] и 53.4–100% [36]), который способствует диспергированию наночастиц.

Экстрагирование в точке помутнения. Экстрагирование в точке помутнения является достаточно простым и эффективным способом выделения и концентрирования наночастиц. Оно подразумевает добавление к водной пробе неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ), часто ТХ-114, в концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования. Полученную смесь нагревают до температуры выше точки помутнения (23°C для ТХ-114). Во время этого процесса водный образец становится мутным из-за образования мицелл (ПАВ), которые захватывают присутствующие в образце наночастицы. Мицеллы, содержащие наночастицы, плотнее воды, поэтому они осаждаются и концентрируются в небольшом объеме ПАВ, который можно отделить центрифугированием. Экстрагирование в точке помутнения используют для выделения и концентрирования синтетических наночастиц (например, Ag, Au, CuO, оксидов железа) из модельных растворов и природных вод [41–44].

Экстрагирование в точке помутнения также применяют при исследовании наночастиц твердых полидисперсных образцов, таких как почва и пыль. Важно отметить, что перед экстрагированием ПАВ всегда проводят экстрагирование водными растворами, чтобы перевести наночастицы из твердого образца в суспензию. В работе [45] изучена эффективность экстрагирования в точке помутнения наночастиц золота из почвенных вытяжек с использованием ТХ-114. Авторы показали, что метод позволяет эффективно выделять и концентрировать наночастицы золота с высоким выходом (более 90%) и сохранением исходного размерного распределения наночастиц. Также изучено выделение и концентрирование наночастиц серебра из почвенных вытяжек в присутствии ионов серебра [46]. Показано, что экстрагирование в точке помутнения не влияет на размер определяемых наночастиц серебра.

Преимуществом метода экстрагирования в точке помутнения является разделение наноразмерных и ионных форм определяемых элементов. В результате экстрагирования получают две фазы: одна фаза, обогащенная наночастицами, и вторая фаза, обогащенная водорастворимыми формами. Разделение наноразмерных и водорастворимых форм очень важно для последующего МС-ИСП-ЕЧ-анализа, поскольку водорастворимые формы могут искажать результаты определения наночастиц [46].

Необходимо отметить, что эффективность экстрагирования в точке помутнения зависит от pH среды [47], при этом максимальная эффективность экстрагирования достигается в точке нулевого заряда частиц. В работе [46] максимальная

степень экстрагирования наночастиц серебра, покрытых поливинилпирролидоном, наблюдали при рН 3.5.

Метод экстрагирования в точке помутнения применен для извлечения синтетических (Au и Pt) и техногенных наночастиц из дорожной пыли [48]. Авторы отметили увеличение размеров наночастиц Au и Pt (не более, чем на 8–9%) после экстрагирования. Степень извлечения зависит от размера и концентрации наночастиц, для наночастиц Au (30–200 нм) и Pt (30 и 50 нм) при их концентрации в пыли 200 и 160 нг/г соответственно она составила около 50%. При увеличении размера наночастиц платины до 70 нм эффективность выделения достигает 80%. Помимо извлечения синтетических наночастиц из пыли, в работе про-

вели экстрагирование и МС-ИСП-ЕЧ-анализ техногенных Cu-, Zn-, Zr-, Ce-, Pb-, Cd-, и Pt-содержащих наночастиц.

Методы выделения наночастиц из почвы и пыли обобщены в табл. 1.

Очистка выделяемых фракций наночастиц от примесей микрочастиц. При экстрагировании наночастиц описанными выше методами в выделяемые фракции, как правило, попадают и микрочастицы, которые нужно отделить перед последующим МС-ИСП-ЕЧ-анализом. Для этой цели седиментация и центрифугирование являются более привлекательными, чем мембранная фильтрация [23, 28, 31–33], поскольку вследствие адсорбции наночастиц на мембранах эффективность их выделения

Таблица 1. Методы выделения наночастиц из почвы и пыли

Экстрагент	Метод анализа	Образец	Анализируемые наночастицы	Литература
Экстрагирование водными растворами				
NaCl, H ₂ O	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ	Почва	CuO	[21]
NaCl, H ₂ O	Времяпролетная МС-ИСП-ЕЧ	Почва	CeO ₂	[22]
NaCl, H ₂ O	Времяпролетная МС-ИСП-ЕЧ	Донные отложения	Pt	[23]
H ₂ O, додецилсульфат натрия	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ	Почва	Ag	[24]
H ₂ O	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ	Вулканический пепел	Ni, Zn, Ag, Cd, Tl, As, Pb, Bi, Te, Hg-содержащие наночастицы	[26]
H ₂ O	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ	Пыль	Pt, Pd	[27]
H ₂ O, Na ₄ P ₂ O ₇	Времяпролетная МС-ИСП-ЕЧ	Почва	Природные наночастицы	[31]
H ₂ O, NaNO ₃ , KNO ₃ , Na ₄ P ₂ O ₇ , гидроксид тетраметиламмония	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ	Почва	Ag	[32]
NaOH, Na ₂ CO ₃ , Na ₂ C ₂ O ₄ , Na ₄ P ₂ O ₇	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ	Почва	Природные наночастицы	[33]
Na ₄ P ₂ O ₇	Времяпролетная МС-ИСП-ЕЧ	Почва	TiO ₂ , CeO ₂ , Fe ₂ O ₃	[34]
Na ₄ P ₂ O ₇	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ	Почва	CeO ₂	[35]
H ₂ O	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ (определение 2 элементов)	Почва	Каолинит, гетит	[69]
H ₂ O (УЗ-обработка)	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ	Пыль, почва, донные отложения	Ag, Au; Ti-, Zn-содержащие наночастицы	[38]
H ₂ O (УЗ-обработка)	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ	Пыль	Pt	[39]
H ₂ O (УЗ-обработка)	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ	Пыль	Pt	[40]
Экстрагирование в точке помутнения				
TX-114, TX-100	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ	Почва	Au	[45]
TX-114	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ	Почва	Ag	[46]
TX-114	Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ	Пыль	Au, Pt; Cu-, Zn-, Zr-, Ce-, Pb-, Cd-, Pt-содержащие наночастицы	[48]

может существенно снижаться. Для расчета времени и скорости седиментации или центрифугирования при осаждении частиц заданного размера обычно используют хорошо известный закон Стокса:

$$v = \frac{2}{9} \times \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\mu} g R^2,$$

где v – скорость седиментации частицы, м/с; ρ_p и ρ_f – плотности частицы и дисперсионной среды, кг/м³; μ – динамическая вязкость жидкости, Па · с; g – ускорение свободного падения, м/с²; R – радиус частицы.

Для оценки скорости осаждения почвенных наночастиц их среднюю плотность считают равной 2.5–2.65 г/см³ [21, 28, 31, 45]. На эффективность извлечения наночастиц влияет скорость вращения центрифуги. Исследования показывают, что при увеличении скорости вращения может снижаться степень извлечения наночастиц [40]. Авторы связывают данный эффект с соосаждением и агрегированием наночастиц с более крупными частицами [32, 40].

Альтернативой обычному центрифугированию является метод проточного фракционирования частиц во вращающейся спиральной колонке [50, 51]. Данный метод позволяет выделять фракции нано- и субмикрочастиц из почвы, пыли и вулканического пепла [25, 52, 53]. Показано, что метод проточного фракционирования частиц во вращающейся спиральной колонке обладает большей эффективностью выделения наночастиц из пыли по сравнению с обычным центрифугированием и мембранной фильтрацией [54].

ОСНОВЫ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В РЕЖИМЕ АНАЛИЗА ЕДИНИЧНЫХ ЧАСТИЦ

В основе методов МС-ИСП-ЕЧ лежат различные виды МС-ИСП: квадрупольная, времяпролетная и мультиколлекторная. Данная группа методов предусматривает анализ сильноразбавленных суспензий наночастиц, которые при вводе в ИСП ионизируются, а затем попадают в масс-анализатор для детектирования. В результате “облако” ионов от каждой наночастицы дает сигнал в виде отдельного пика.

Методы МС-ИСП-ЕЧ позволяют получить важную информацию о наночастицах. Так, например, могут быть определены массы отдельных частиц (m_p), количественная (c_N) и массовая (c_m) концентрации частиц, а также распределение частиц по размерам (d_p):

$$c_N = \frac{N_p}{\eta q} \times 10^3,$$

где c_N – количественная концентрация частиц, частиц/л; N_p – количество обнаруженных частиц, частиц/мин; η – эффективность распыления и q – скорость подачи образца, мл/мин.

$$m_p = I_p \frac{\eta q t_d c_{\text{ion}}}{I_{\text{ion}}} \frac{M_p}{M_a} \times \frac{1}{60},$$

где m_p – масса отдельной частицы, нг; I_p и I_{ion} – интенсивности сигналов частиц и ионного стандарта соответственно, имп/с; t_d – время интегрирования сигнала “dwell time”, с; c_{ion} – концентрация ионного стандарта, мг/л; M_p и M_a – молярные массы вещества наночастицы и определяемого элемента соответственно, г/моль.

$$c_m = \frac{\sum m_p}{\eta q T} \times 10^3,$$

где c_m – массовая концентрация частиц, нг/л и T – общее время сбора данных, мин.

$$d_p = \sqrt[3]{\frac{6m_p}{\pi \rho_p}} \times 10^4,$$

где d_p – сферический эквивалентный диаметр частицы, нм; ρ_p – плотность частиц, г/см³.

Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ. МС-ИСП-ЕЧ – это относительно новый режим традиционной квадрупольной МС-ИСП. Он был первоначально предложен для анализа аэрозольных частиц [55] и спустя десять лет впервые применен для анализа суспензий [56–60]. Метод МС-ИСП-ЕЧ предполагает регистрацию сигнала с высокой частотой (10⁴–10⁵ Гц или при времени интегрирования сигнала порядка 10–100 мкс). Благодаря такой системе быстрого сбора данных, можно получить подробную информацию о сигнале, создаваемом каждой наночастицей [61]. Основное предположение, лежащее в основе МС-ИСП-ЕЧ, заключается в том, что каждый зарегистрированный импульс представляет собой одну наночастицу, а устойчивый сигнал между импульсами связан с растворенными формами элементов. В свою очередь, частота импульсов напрямую связана с количественной концентрацией наночастиц. Интенсивность каждого импульса пропорциональна количеству (массе) элемента в каждой обнаруженной наночастице [62].

В квадрупольных масс-анализаторах невозможно одновременное определение нескольких элементов/изотопов, поскольку переключение между различными значениями m/z требует определенного времени для стабилизации квадруполь (settling time). Время интегрирования сигнала (dwell time) и время стабилизации квадруполь (settling time) являются важными инструментальными параметрами для многоэлементного/изотопного определения [63]. Как правило, продолжительность сиг-

нала от одной наночастицы составляет несколько сотен микросекунд [63], поэтому при времени интегрирования и стабилизации квадрупольного порядка 100 мкс квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ позволяет последовательно определить не более двух элементов/изотопов в одной частице [63]. Однако в период стабилизации квадрупольного происхождения происходит значительная потеря ионов, образующихся из наночастиц, что может исказить результаты анализа. Чтобы повысить точность, необходимо иметь больше точек, соответствующих сигналу каждой частицы, для более полной реконструкции событий [63]. В недавнем исследовании эта цель была достигнута за счет дополнительного использования кислорода для увеличения продолжительности сигнала частицы до 1500–2000 мкс, что позволило одновременно определить два изотопа ^{107}Ag и ^{109}Ag в наночастицах серебра с помощью квадрупольной МС-ИСП-ЕЧ [64].

Помимо МС-ИСП-ЕЧ-анализа водных суспензий стоит упомянуть новый подход к анализу единичных частиц в твердых образцах, основанный на квадрупольной МС-ИСП с лазерной абляцией [65]. Идея квадрупольной МС-ИСП-ЕЧ с лазерной абляцией состоит в том, что при неплотном нанесении частиц почвы на подложку она вместе с “нетронутыми” синтетическими наночастицами может быть количественно перенесена в МС-ИСП. Данный подход к анализу единичных частиц в твердых полидисперсных образцах не требует стадии пробоподготовки, которая, помимо временных затрат, может вносить дополнительные погрешности в результаты анализа [65].

Мультиколлекторная МС-ИСП-ЕЧ. Мультиколлекторная МС-ИСП с магнитным анализатором и несколькими коллекторами ионов позволяет одновременно обнаруживать несколько элементов/изотопов. Ионы с разными m/z движутся с разными радиусами в однородном магнитном поле под действием силы Лоренца, далее ионы перемещаются к разным коллекторам [63]. Мультиколлекторная МС-ИСП обладает большими возможностями при определении нескольких изотопов в единичной частице. Из ограничений метода мультиколлекторной МС-ИСП-ЕЧ следует отметить необходимость близости масс определяемых изотопов, отсутствие специального программного обеспечения для обработки результатов анализа, стандартных методик работы, а также огромные размеры и высокую стоимость прибора, что значительно ограничивает широкое применение метода [63].

Времяпролетная МС-ИСП-ЕЧ является современным методом многоэлементного/изотопного анализа наночастиц [63, 66]. Во времяпролетном МС-ИСП-спектрометре ионы, образующиеся после ионизации частиц в ИСП, попадают во времяпролетный масс-анализатор, где далее ускоряются импульсным ускоряющим напряжением. Скорость

дрейфа ионов во времяпролетном масс-анализаторе зависит от их массы, в результате ионы достигают детектора в порядке увеличения их массы. Как правило, во времяпролетном анализаторе время, необходимое для достижения детектора самыми тяжелыми ионами, составляет десятки микросекунд, поэтому полные масс-спектры (m/z от 6 до 270) можно регистрировать через промежутки времени менее сотни микросекунд [66]. Благодаря высокой частоте сбора данных и короткому времени отклика времяпролетная МС-ИСП-ЕЧ обладает отличными характеристиками обнаружения многоэлементных/изотопных частиц [63]. Как и мультиколлекторная МС-ИСП-ЕЧ, времяпролетная МС-ИСП-ЕЧ позволяет одновременно определять несколько элементов/изотопов в отдельной наночастице, тогда как квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ не обладает такими возможностями [63].

Особенности МС-ИСП-ЕЧ-анализа. Следует подчеркнуть, что метод МС-ИСП-ЕЧ предполагает анализ сильноразбавленных суспензий наночастиц, поэтому важным этапом может быть разбавление суспензий экстрагированных наночастиц [22, 24, 31]. Высокое содержание наночастиц может приводить к наложению сигналов единичных частиц, что искажает результаты определения размера частиц, а также их концентрации. Кроме этого, разбавление анализируемой суспензии позволяет не только снизить концентрацию определяемых наночастиц, но и снизить концентрацию растворимых форм элементов и обусловленные ими возможные интерференции. Помимо этого, при повышенных концентрациях ионных форм элементов повышается предел обнаружения наночастиц. Важно отметить, что необходимость разбавления анализируемых суспензий зависит от концентрации наночастиц в исследуемых образцах, что, в свою очередь, зависит от соотношения образца и экстрагента.

Для корректного определения размера и концентрации наночастиц необходимо правильно определять базовую линию и порог обнаружения частиц, поскольку сигнал наночастиц может приводить к их завышению и, таким образом, к занижению концентрации наночастиц [26]. Для решения данной проблемы можно использовать контрольные образцы, например фильтраты анализируемых суспензий, в которых концентрация водорастворимых фракций такая же, как в суспензиях, но при этом отсутствуют наночастицы [26, 67].

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В РЕЖИМЕ АНАЛИЗА ЕДИНИЧНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ НАНОЧАСТИЦ ПОЧВЫ И ПЫЛИ

Как отмечено выше, синтетические наночастицы достаточно широко распространены в окружа-

ющей среде. Важной задачей является оценка степени загрязнения почв, пыли и донных отложений синтетическими наночастицами (например, TiO_2 , CeO_2 , Ag , Au , CuO). Для решения данной задачи прекрасно подходит метод квадрупольной МС-ИСП-ЕЧ, поскольку элементный состав синтетических наночастиц известен, что упрощает оценку их размерного распределения [21, 24, 28, 32, 35, 38, 45, 47]. Квадрупольная МС-ИСП-ЕЧ позволяет оценить не только концентрацию и размерное распределение наночастиц, но и содержание водорастворимых фракций элементов, что важно при изучении поведения и “старения” (в том числе растворения) наночастиц в условиях окружающей среды [35]. Метод квадрупольной МС-ИСП-ЕЧ можно успешно применять для идентификации и исследования металлсодержащих нано- и субмикронных частиц пыли. Так, например, в дорожной пыли определены концентрации содержащих тяжелые металлы (Cu , Zn , Zr , Ce , Pb , Cd , Pt) техногенных наночастиц, характерных для выбросов автотранспорта [48]. Также в дорожной пыли изучены техногенные наночастицы Pt и Pd из автомобильных катализаторов [27, 39, 40]. Следует особо отметить, что с помощью метода квадрупольной МС-ИСП-ЕЧ определены наночастицы ряда токсичных и потенциально токсичных элементов (Ni , Zn , Ag , Cd , Tl , As , Pb , Bi , Te , Hg) в образцах вулканического пепла [26], что имеет фундаментальное значение для геохимии. Вообще, говоря о геохимии, нужно также упомянуть об актуальной задаче определения нановключений в породах, которую можно решать с использованием квадрупольной МС-ИСП-ЕЧ.

Метод квадрупольной МС-ИСП-ЕЧ с лазерной абляцией имеет значительный потенциал при количественной оценке размерного распределения синтетических и природных наночастиц в почве [65]. Так, успешно разработан метод прямого определения наночастиц в почвенной матрице [65]. На примере наночастиц золота (60, 100 и 250 нм) показана линейная зависимость между количественной концентрацией наночастиц и частотой зарегистрированных сигналов. Степень извлечения наночастиц золота из почвы при лазерной абляции варьировалась от 15 до 60% и росла с размером частиц. Степень извлечения удалось увеличить до 70–85% при использовании толстой непрозрачной подложки, что свидетельствует о том, что материал подложки играет важную роль в поглощении избыточной лазерной энергии, тем самым увеличивая степень извлечения.

Использование времяпролетной МС-ИСП-ЕЧ значительно расширяет возможности МС-ИСП-ЕЧ, поскольку позволяет одновременно определять целый ряд элементов в одной наночастице [63]. Таким образом, метод дает возможность более подробно изучать элементный состав наночастиц и использовать полученные данные для

идентификации источников наночастиц в окружающей среде по принципу “отпечатков пальцев”. Например, метод времяпролетной МС-ИСП-ЕЧ позволяет отличить синтетические наночастицы CeO_2 от природных Ce -содержащих наночастиц вследствие их разного элементного состава [22]. Таких результатов невозможно добиться при помощи квадрупольной МС-ИСП-ЕЧ, поскольку данным методом можно определить одновременно лишь один–два элемента/изотопа. В работе [31] методом времяпролетной МС-ИСП-ЕЧ изучали элементный состав природных наночастиц, ассоциирование различных элементов и их соотношения для дифференцирования синтетических и природных наночастиц в объектах окружающей среды. Подобные исследования проводили и для наночастиц платины в дорожной пыли [23]. Многоэлементный анализ единичных наночастиц может быть также сильно востребован в геохимических исследованиях при изучении состава наночастиц и нановключений.

Высокая точность метода мультиколлекторной МС-ИСП-ЕЧ делает его одним из самых передовых при определении нескольких изотопов в отдельной наночастице [63]. Например, возможно одновременное определение ^{192}Pt , ^{194}Pt , ^{195}Pt , ^{196}Pt в наночастицах платины, несмотря на низкую концентрацию ^{192}Pt (0.8%) [68]. В работе [69] авторы определяли размер наночастиц серебра и соотношение в них $^{109}Ag/^{107}Ag$. Отмечено, что варибельность измеренного отношения $^{109}Ag/^{107}Ag$ зависит от размера наночастиц серебра: 12% для 40 нм, 4.9% для 60 нм, 1.9% для 80 нм, 1.2% для 100 нм и 0.26% для 200 нм [69].

В заключение следует отметить, что успех исследования природных и антропогенных наночастиц почвы и пыли зависит от грамотного выбора комплекса методов выделения наночастиц из полидисперсных образцов и их очистки от примесей микрочастиц, а также методов характеристики и элементного анализа наночастиц. При выборе методов следует принимать во внимание особенности образцов почвы и пыли – содержание наночастиц, их состав, свойства и размерное распределение.

Подбор, обобщение и анализ литературных данных по выделению наночастиц городской пыли выполнены при поддержке гранта РФФ № 23–14–00084. Работа соответствует тематике исследований ГЕОХИ РАН № FMMZ–2019–0010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hochella M.F., Mogk D.W., Ranville J., Allen I.C., Luther G.W., Marr L.C., McGrail B.P., Murayama M., Qafoku N.P., Rosso K.M., Sahai N., Schroeder P.A., Vikesland P., Westerhoff P., Yang Y. Natural, incidental,

- and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system // *Science*. 2019. V. 363. Article eaau8299.
2. Keller A.A., McFerran S., Lazareva A., Suh S. Global life cycle releases of engineered nanomaterials // *J. Nanopart. Res.* 2013. V. 15. P. 1692.
 3. 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. P. 1050.
 4. Taylor D.A. Dust in the wind // *Environ. Health Perspect.* 2002. V. 110. P. A80.
 5. Sahai N., Kaddour H., Dalai P., Wang Z., Bass G., Gao M. Mineral surface chemistry and nanoparticle-aggregation control membrane self-assembly // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 1.
 6. Xu J., Campbell J.M., Zhang N., Hickey W.J., Sahai N. Did mineral surface chemistry and toxicity contribute to evolution of microbial extracellular polymeric substances? // *Astrobiology*. 2012. V. 12. P. 785.
 7. Lindenthal A., Langmann B., Pätsch J., Lorkowski I., Hort M. The ocean response to volcanic iron fertilisation after the eruption of Kasatochi volcano: A regional-scale biogeochemical ocean model study // *Biogeochemistry*. 2013. V. 10. P. 3715.
 8. Maters E.C., Delmelle P., Bonneville S. Atmospheric processing of volcanic glass: Effects on iron solubility and redox speciation // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. P. 5033.
 9. Olgun N., Duggen S., Andronico D., Kutterolf S., Croot P.L., Giammanco S., Censi P., Randazzo L. Possible impacts of volcanic ash emissions of Mount Etna on the primary productivity in the oligotrophic Mediterranean Sea: Results from nutrient-release experiments in seawater // *Mar. Chem.* 2013. V. 152. P. 32.
 10. Bains S., Norris R.D., Corfield R.M., Faul K.L. Termination of global warmth at the Palaeocene/Eocene boundary through productivity feedback // *Nature*. 2000. V. 407. P. 171.
 11. Sigman D.M., Boyle E.A. Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide // *Nature*. 2000. V. 407. P. 859.
 12. Cather S.M., Dunbar N.W., McDowell F.W., McIntosh W.C., Scholte P.A. Climate forcing by iron fertilization from repeated ignimbrite eruptions: The icehouse-silicic large igneous province (SLIP) hypothesis // *Geosphere*. 2009. V. 5. P. 315.
 13. Houghton J. Global warming // *Rep. Prog. Phys.* 2005. V. 68. P. 1343.
 14. Buzea C., Pacheco I.I., Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity // *Biointerphases*. 2007. V. 2. P. MR17.
 15. Ernst W.G. Overview of naturally occurring Earth materials and human health concerns // *J. Asian Earth Sci.* 2012. V. 59. P. 108.
 16. Trovato M.C., Andronico D., Sciacchitano S., Ruggeri R.M., Picerno I., Di Pietro A., Visalli G. Nanostructures: Between natural environment and medical practice // *Rev. Environ. Health*. 2018. V. 33. P. 295.
 17. Geiser M., Kreyling W.G. Deposition and biokinetics of inhaled nanoparticles // *Part. Fibre Toxicol.* 2010. V. 7. P. 2.
 18. Miller M.R., Raftis J.B., Langrish J.P., McLean S.G., Samutrtai P., Connell S.P., Wilson S., Vesey A.T., Fokkens P.H.B., Boere A.J.F., Krystek P., Campbell C.J., Hadoke P.W.F., Donaldson K., Cassee F.R., Newby D.E., Duffin R., Mills N.L. Inhaled nanoparticles accumulate at sites of vascular disease // *ACS Nano*. 2017. V. 11. P. 4542.
 19. Maher B.A., Ahmed I.A.M., Karloukovski V., MacLaren D.A., Foulds P.G., Allsop D., Mann D.M.A., Torres-Jardón R., Calderon-Garciduenas L. Magnetite pollution nanoparticles in the human brain // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2016. V. 113. P. 10797.
 20. Plathe K.L., von der Kammer F., Hassellöv M., Moore J., Murayama M., Hofmann T., Hochella M.F. Using FIFFF and aTEM to determine trace metal-nanoparticle associations in riverbed sediment // *Environ. Chem.* 2010. V. 7. P. 82.
 21. Navratilova J., Praetorius A., Gondikas A., Fabienke W., von der Kammer F., Hofmann T. Detection of engineered copper nanoparticles in soil using single particle ICP-MS // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2015. V. 12. P. 15756.
 22. Praetorius A., Gundlach-Graham A., Goldberg E., Fabienke W., Navratilova J., Gondikas A., Kaegi R., Günther D., Hofmann T., von der Kammer F. Single-particle multi-element fingerprinting (spMEF) using inductively-coupled plasma time-of-flight mass spectrometry (ICP-TOFMS) to identify engineered nanoparticles against the elevated natural background in soils // *Environ. Sci. Nano*. 2017. V. 4. P. 307.
 23. Taskula S., Stetten L., von der Kammer F., Hofmann T. Platinum nanoparticle extraction, quantification, and characterization in sediments by single-particle inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. P. 3307.
 24. Mahdi K.N.M., Peters R.J.B., Klumpp E., Bohme S., van der Ploeg M., Ritsema C., Geissen V. Silver nanoparticles in soil: Aqueous extraction combined with single-particle ICP-MS for detection and characterization // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2017. V. 7. P. 24.
 25. Ермолин М.С., Федюнина Н.Н., Карандашев В.К., Федотов П.С. Изучение подвижности наночастиц оксида церия в почвах с использованием динамического экстрагирования в микроколонке и вращающейся спиральной колонке // *Журн. аналит. химии*. 2019. Т. 74. С. 624. (Ermolin M.S., Fedyunina N.N., Karandashev V.K., Fedotov P.S. Study of the mobility of cerium oxide nanoparticles in soil using dynamic extraction in a microcolumn and a rotating coiled column // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. P. 825.)
 26. Ermolin M.S., Ivaneev A.I., Fedyunina N.N., Fedotov P.S. Nanospeciation of metals and metalloids in volcanic ash using single particle inductively coupled plasma mass spectrometry // *Chemosphere*. 2021. V. 281. Article 130950.
 27. Ermolin M.S., Ivaneev A.I., Brzhezinskiy A.S., Fedyunina N.N., Karandashev V.K., Fedotov P.S. Distribution of platinum and palladium between dissolved, nanoparticulate, and microparticulate fractions of road dust // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 6107.
 28. Yi Z., Loosli F., Wang J., Berti D., Baalousha M. How to distinguish natural versus engineered nanomaterials: insights from the analysis of TiO₂ and CeO₂ in soils // *Environ. Chem. Lett.* 2020. V. 18. P. 215.

29. *Kretzschmar R., Sticher H.* Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: Influence of Ca^{2+} and trace metals // *Environ. Sci. Technol.* 1997. V. 31. P. 3497.
30. *Regelink I.C., Weng L., Koopmans G.F., van Riemsdijk W.H.* Asymmetric flow field-flow fractionation as a new approach to analyse iron-(hydr)oxide nanoparticles in soil extracts // *Geoderma.* 2013. V. 202–203. P. 134.
31. *Baalousha M., Wang J., Erfani M., Goharian E.* Elemental fingerprints in natural nanomaterials determined using SP-ICP-TOF-MS and clustering analysis // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 792. Article 148426.
32. *Schwertfeger D.M., Velicogna J.R., Jesmer A.H., Saatioglu S., McShane H., Scroggins R.P., Princz J.I.* Extracting metallic nanoparticles from soils for quantitative analysis: Method development using engineered silver nanoparticles and SP-ICP-MS // *Anal. Chem.* 2017. V. 89. P. 2505.
33. *Loosli F., Yi Z., Wang J., Baalousha M.* Improved extraction efficiency of natural nanomaterials in soils to facilitate their characterization using a multimethod approach // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 677. P. 34.
34. *Meili-Borovinskaya O., Meier F., Drexel R., Baalousha M., Flamigni L., Hegetschweiler A., Kraus T.* Analysis of complex particle mixtures by asymmetrical flow field-flow fractionation coupled to inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2021. V. 1641. Article 461981.
35. *Liu W., Shi H., Liu K., Liu X., Sahle-Demessie E., Stephan C.* A sensitive single particle-ICP-MS method for CeO_2 nanoparticles analysis in soil during aging process // *J. Agric. Food Chem.* 2021. V. 69. P. 1115.
36. *Li L., Wang Q., Yang Y., Luo L., Ding R., Yang Z.G., Li H.P.* Extraction method development for quantitative detection of silver nanoparticles in environmental soils and sediments by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. P. 9442.
37. *Gao Y.P., Yang Y., Li L., Wei W.J., Xu H., Wang Q., Qiu Y.Q.* Quantitative detection of gold nanoparticles in soil and sediment // *Anal. Chim. Acta.* 2020. V. 1110. P. 72.
38. *Tou F., Niu Z., Fu J., Wu J., Liu M., Yang Y.* Simple method for the extraction and determination of Ti-, Zn-, Ag-, and Au-containing nanoparticles in sediments using single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry // *Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 55. P. 10354.
39. *Folens K., van Acker T., Bolea-Fernandez E., Cornelis G., Vanhaecke F., Du Laing G., Rauch S.* Identification of platinum nanoparticles in road dust leachate by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 615. P. 849.
40. *Sánchez-Cachero A., Fariñas N.R., Jiménez-Moreno M., Martín-Doimeadios R.C.R.* Quantitative analysis and characterization of PtNPs in road dust based on ultrasonic probe assisted extraction and single particle inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2023. V. 203. Article 106665.
41. *Hartmann G., Schuster M.* Species selective preconcentration and quantification of gold nanoparticles using cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 761. P. 27.
42. *Hartmann G., Baumgartner T., Schuster M.* Influence of particle coating and matrix constituents on the cloud point extraction efficiency of silver nanoparticles (Ag-NPs) and application for monitoring the formation of Ag-NPs from Ag^+ // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P. 790.
43. *Li L., Hartmann G., Döblinger M., Schuster M.* Quantification of nanoscale silver particles removal and release from municipal wastewater treatment plants in Germany // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. P. 7317.
44. *Tsogas G.Z., Giokas D.L., Vlessidis A.G.* Ultratrace determination of silver, gold, and iron oxide nanoparticles by micelle mediated preconcentration/selective back-extraction coupled with flow injection chemiluminescence detection // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P. 3484.
45. *El Hadri H., Hackley V.A.* Investigation of cloud point extraction for the analysis of metallic nanoparticles in a soil matrix // *Environ. Sci. Nano.* 2017. V. 4. V. 105.
46. *Torrent L., Laborda F., Marguí E., Hidalgo M., Iglesias M.* Combination of cloud point extraction with single particle inductively coupled plasma mass spectrometry to characterize silver nanoparticles in soil leachates // *Anal. Bioanal. Chem.* 2019. V. 411. P. 5317.
47. *Torrent L., Iglesias M., Hidalgo M., Marguí E.* Determination of silver nanoparticles in complex aqueous matrices by total reflection X-ray fluorescence spectrometry combined with cloud point extraction // *J. Anal. At. Spectrom.* 2018. V. 33. P. 383.
48. *Baur S., Reemtsma T., Stärk H.J., Wagner S.* Surfactant assisted extraction of incidental nanoparticles from road runoff sediment and their characterization by single particle-ICP-MS // *Chemosphere.* 2020. V. 246. Article 125765.
49. *Ding K., Liang S., Xie C., Wan Q., Jin C., Wang S., Tang Y.T., Zhang M., Qiu R.* Discrimination and quantification of soil nanoparticles by dual-analyte single particle ICP-QMS // *Anal. Chem.* 2022. V. 94. P. 10745.
50. *Иванеев А.И., Ермолин М.С., Федотов П.С.* Разделение, характеристика и анализ нано- и микрочастиц окружающей среды: современные методы и подходы // *Журн. аналит. химии.* 2021. Т. 76. С. 291. (*Ivaneev A.I., Ermolin M.S., Fedotov P.S.* Separation, characterization, and analysis of environmental nano- and microparticles: state-of-the-art methods and approaches // *J. Anal. Chem.* 2021. V. 76. P. 413.)
51. *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. 363.
52. *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. 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. P. 533.)
53. *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. 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. P. 520.)
54. *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. 8011.
 55. *Nomizu T., Kaneco S., Tanaka T., Yamamoto T., Kawaguchi H.* Determination of femto-gram amounts of zinc and lead in individual airborne particles by inductively coupled plasma mass spectrometry with direct air-sample introduction // *Anal. Sci.* 1993. V. 9. P. 843.
 56. *Degueldre C., Favarger P.Y.* Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectroscopy: A feasibility study // *Colloids Surf. A.* 2003. V. 217. P. 137.
 57. *Degueldre C., Favarger P.Y.* Thorium colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Talanta.* 2004. V. 62. P. 1051.
 58. *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. P. 263.
 59. *Degueldre C., Favarger P.Y., Bitea C.* Zirconia colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 518. P. 137.
 60. *Degueldre C., Favarger P.Y., Rossé R., Wold S.* Uranium colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Talanta.* 2006. V. 68. P. 623.
 61. *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.
 62. *Laborda F., Bolea E., Jiménez-Lamana J.* Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry: A powerful tool for nanoanalysis // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P. 2270.
 63. *Tian X., Jiang H., Hu L., Wang M., Cui W., Shi J., Liu G., Yin Y., Cai Y., Jiang G.* Simultaneous multi-element and multi-isotope detection in single-particle ICP-MS analysis: Principles and applications // *Trends Anal. Chem.* 2022. V. 157. Article 116746.
 64. *Chun K.H., Lum J.T.S., Leung K.S.Y.* Dual-elemental analysis of single particles using quadrupole-based inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2022. V. 1192. Article 339389.
 65. *Tuoriniemi J., Holbrook T.R., Cornelis G., Schmitt M., Stärk H.J., Wagner, S.* Measurement of number concentrations and sizes of Au nanoparticles spiked into soil by laser ablation single particle ICPMS // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. V. 35. P. 1678.
 66. *Gundlach-Graham A.* Multiplexed and multi-metal single-particle characterization with ICP-TOFMS // *Compr. Anal. Chem.* 2021. V. 93. P. 69.
 67. *Goodman A.J., Gundlach-Graham A., Bevers S.G., Ranville J.F.* Characterization of nano-scale mineral dust aerosols in snow by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry // *Environ. Sci. Nano.* 2022. V. 9. P. 2638.
 68. *Yamashita S., Ishida M., Suzuki T., Nakazato M., Hirata T.* Isotopic analysis of platinum from single nanoparticles using a high-time resolution multiple collector inductively coupled plasma – mass spectroscopy // *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 2020. V. 169. Article 105881.
 69. *Yamashita S., Yamamoto K., Takahashi H., Hirata T.* Size and isotopic ratio measurements of individual nanoparticles by a continuous ion-monitoring method using Faraday detectors equipped on a multi-collector-ICP-mass spectrometer // *J. Anal. At. Spectrom.* 2022. V. 37. P. 178.