



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΙΟΝΤΩΝ  
ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ**

**ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ**

**ΤΖΙΑΣΙΟΥ ΧΑΡΙΚΛΕΙΑ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ**

**M.Sc. Χημείας**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024**





**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΙΟΝΤΩΝ  
ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ**

**ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ**

**ΤΖΙΑΣΙΟΥ ΧΑΡΙΚΛΕΙΑ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ**

**M.Sc. Χημείας**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024**

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών  
Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων  
του συγγραφέα Ν. 5342/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

- **Ημερομηνία έγκρισης της αίτησης** της κ.Τζιάσιου Χαρίκλειας: Συνέλευση Τμήματος Χημείας **1013/14-02-2020**
- **Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής** από τη Συνέλευση Τμήματος Χημείας **1013/14-02-2020**

**Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:**

**Επιβλέπων:**

Γκιώκας Δημοσθένης, Αναπληρωτής Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Τμήματος Χημείας

**Μέλη:**

Βλεσσίδης Αθανάσιος, Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Τμήματος Χημείας

Εμμανουήλ Μάνος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής.

- Ημερομηνία ορισμού θέματος: Συνέλευση Τμήματος Χημείας **1017/27-05-2020**

**Θέμα:** «ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΙΟΝΤΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ»

**ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ** από τη Συνέλευση του Τμήματος Χημείας **1104/22-11-2023:**

1. Γκιώκας Δημοσθένης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Επιβλέπων.
2. Βλεσσίδης Αθανάσιος, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής.
3. Εμμανουήλ Μάνος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Μέλος Συμβουλευτικής Επιτροπής.
4. Σταλίκας Κωνσταντίνος, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Μέλος.
5. Πλακατούρας Ιωάννης, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Μέλος
6. Σακκάς Βασίλειος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων,

Τμήμα Χημείας, Μέλος.

7. Τσόγκας Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ., Μέλος.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό ..... στις .../.../2024

**Ο Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας**

**Η Γραμματέας του Τμήματος**

Πλακατούρας Ιωάννης, Καθηγητής

Ξανθή Τουτουτζόγλου

**Αφιερώνεται  
στην οικογένειά μου**





## Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διατριβής μου θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς που στάθηκαν δίπλα μου σε αυτή την προσπάθεια με την πολύτιμη συνεργασία τους και με βοήθησαν να την φέρω εις πέρας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω τον επιβλέποντά μου Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δημοσθένη Γκιώκα, για την εμπιστοσύνη και την καθοδήγηση αλλά και τις πολύτιμες συμβουλές καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών αλλά και για την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής. Όλα αυτά τα χρόνια διδάχτηκα πολλά πράγματα, όπως το πως να μελετάω τη βιβλιογραφία και στη συνέχεια να πραγματοποιώ το πείραμά μου, πως να επεξεργάζομαι τα αποτελέσματά μου και πως να λειτουργώ μέσα στο εργαστήριο.

Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον Καθηγητή Αναλυτικής Χημείας κ. Βλεσσίδη Αθανάσιο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ανόργανης Χημείας κ. Εμμανουήλ Μάνο που ήταν πάντα διαθέσιμοι για ερωτήσεις αλλά και για σημαντικές συμβουλές, εύστοχες υποδείξεις και διορθώσεις.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής μου επιτροπής: τον Καθηγητή Αναλυτικής Χημείας κ. Σταλικά Κωνσταντίνο, τον Καθηγητή Ανόργανης Χημείας κ. Πλακατούρα Ιωάννη, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Αναλυτικής Χημείας κ. Σακκά Βασίλειο και τον Επίκουρο Καθηγητή Αναλυτικής Χημείας του Α.Π.Θ κ. Τσόγκα Γεώργιο για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μεταδιδάκτορα Τατιάνα Χολέβα και

τα υπόλοιπα μέλη του ερευνητικού εργαστηρίου μου για την αμέριστη βοήθεια και άριστη συνεργασία που μου προσέφεραν, αλλά και την Αναστασία Πουρνάρα, το Δημήτρη Ευαγγέλου, τη Βάσια Καραγιάννη, την Ελένη Μακρή και τα υπόλοιπα μέλη του ερευνητικού εργαστηρίου του κυρίου Ε. Μάνου για τη βοήθεια αλλά και την άριστη συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου για την στήριξη και την συμπαράσταση όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης, τους φίλους μου που ήταν πάντα εκεί με την υπομονή τους και ιδιαίτερα τη φίλη μου Μαρία Ταραρά, υποψήφια διδάκτορα του Α.Π.Θ.

**Τζιάσιου Χαρίκλεια**

**Ιωάννινα,2024**

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες

### **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΣ ΜΕΡΟΣ**

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> . ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

1. 1 Εισαγωγή .....	19
1.2 Προέλευση νανοσωματιδίων στα φυσικά οικοσυστήματα.....	20
1.2.1 Φυσική Προέλευση .....	22
1.2.2 Ανθρωπογενής Προέλευση .....	23
1.3 Πρόβλεψη νανοσωματιδίων σε φυσικά οικοσυστήματα.....	27
1.4 Τύχη των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον .....	28
1.4.1 Χημικός μετασχηματισμός .....	29
1.4.2 Κολλοειδής σταθερότητα.....	30
1.4.3 Μεταφορά σε πορώδη μέσα.....	34
1.5 Ιδιότητες των νανοσωματιδίων και επίδραση τους στην τοξικότητα των νανοσωματιδίων.....	36
Α) Μέγεθος και επιφάνεια.....	37
Β) Επιφανειακό φορτίο .....	38
Γ) Μορφολογία σωματιδίων .....	38
Δ) Επιφανειακή Επικάλυψη .....	39
Ε) Φύση σωματιδίων και κρυσταλλική δομή.....	39
1.6 Τοξικολογικές επιπτώσεις νανοσωματιδίων στους οργανισμούς .....	40
1.6.1 Επιπτώσεις στον άνθρωπο .....	40
1.6.2 Επιπτώσεις στους μικροοργανισμούς.....	41
1.6.3 Επιπτώσεις στα φυτά .....	42
1.6.4 Τοξικότητα για τα υδρόβια φυτά και τα φύκια .....	43
1.6.5 Επιπτώσεις στα ζώα .....	43

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

2.1 Εισαγωγή .....	47
2.2 Προκατεργασία δείγματος για ανάλυση και χαρακτηρισμό νανοϋλικών σε περιβαλλοντικές μήτρες.....	51
2.2.1 Προσυγκέντρωση Νανοϋλικών από Υδατικά Δείγματα.....	53
2.2.2 Εκχύλιση νανοϋλικών από δείγματα εδαφών και ιζημάτων .....	56
2.2.3 Εκχύλιση Νανοϋλικών από Βιολογικά Δείγματα .....	58
2.3 Μέθοδοι ταυτοποίησης, χαρακτηρισμού και ποσοτικοποίησης νανοϋλικών σε περιβαλλοντικά δείγματα .....	61
2.3.1 Μέθοδοι που βασίζονται στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία .....	67
2.3.2 Φασματοσκοπικές Μέθοδοι .....	69
2.3.3 Τεχνικές Φασματομετρίας Μάζας .....	73
2.3.3.1 Μονοσωματιδιακό ICP-MS (spICP-MS) .....	74
2.3.3.2 Φασματομετρία Μάζας για Απεικόνιση Νανοϋλικών .....	78
2.3.4 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι .....	81
2.3.5 Μέθοδοι κλασμάτωσης μεγέθους .....	83

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>. ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ- MOFs

3.1 Μεταλλοργανικά πορώδη υλικά (MOFs) .....	91
3.2 Κατηγορίες των MOFs και μέθοδοι σύνθεσης .....	92
3.3 Ιδιότητες των MOFs .....	93
3.4 Πλεονεκτήματα των MOFs.....	95
3.5 Γενικές Εφαρμογές των MOFs.....	96
3.6 MOFs και προσρόφηση .....	97
3.6.1 Τα MOF ως προσροφητικά υλικά για την απορρύπανση του νερού.....	97
3.6.2 Μηχανισμός προσρόφησης για τα MOFs .....	98

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ ΜΕ ΜΕΡΚΑΠΤΟΣΟΥΚΙΝΙΚΟ ΟΞΥ

Περίληψη.....	104
1.1 Εισαγωγή .....	105
1.2 Υλικά και οργανολογία.....	109
1.2.1 Αντιδραστήρια.....	109
1.2.2 Οργανολογία .....	110
1.2.3 Σύνθεση του λειτουργικού MOF (MOF-SH) με μερκαπτοσουλκινικό οξύ.....	111
1.2.4 Παρασκευή του MOF-SH με αλγινικό ασβέστιο(CA) 2%.....	112
1.2.5 Σύνθεση των AuNPs .....	112
1.2.6 Μελέτες ρόφησης διαλείποντος έργου .....	113
1.2.7 Προετοιμασία της στήλης .....	114
1.3 Αποτελέσματα και συζήτηση .....	114
1.3.1 Σύνθεση και δομικός χαρακτηρισμός του MOF-SH .....	114
1.3.2 Κινητική ρόφησης.....	121
1.3.3 Ισόθερμες ρόφησης .....	125
1.3.4 Μελέτες ρόφησης σε στήλη.....	136
1.3.5 Ανάκτηση των AuNPs και δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του ροφητικού.....	138
1.3.6 Εκλεκτικότητα του ροφητικού υλικού MOF-SH .....	140
1.3.7 Εφαρμογή για την απομάκρυνση των AuNPs από πραγματικά δείγματα .....	143
1.4 Συμπεράσματα .....	145

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ (IV) ΜΕ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗ ΘΕΙΟΛΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Περίληψη.....	148
2.1 Εισαγωγή .....	149
2.2 Υλικά και οργανολογία.....	152
2.2.1 Αντιδραστήρια.....	152
2.2.2 Εξοπλισμός και οργανολογία .....	153
2.2.3 Σύνθεση MOF-SH ( $Zr_6O_4(OH)_4(MSA)_{5.61}FA_{0.78}$ ) .....	154
2.2.4 Σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού .....	154
2.2.5 Πειραματική πορεία.....	155
2.3 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	156
2.3.1 Χαρακτηρισμός των MOF-SH και MOF-SH/AuNP .....	156
2.3.2 Βελτιστοποίηση πειραματικών συνθηκών.....	160
2.4 Εκχύλιση AuNPs με διαφορετικό μέγεθος και επικαλύψεις.....	165
2.5 Εκλεκτικότητα και ειδοταυτοποίηση ιόντων Au και AuNPs .....	167
2.6 Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου .....	169
2.7 Ανάλυση πραγματικών δειγμάτων.....	171
2.8 Συμπεράσματα.....	176
Περίληψη.....	247
Summary .....	249

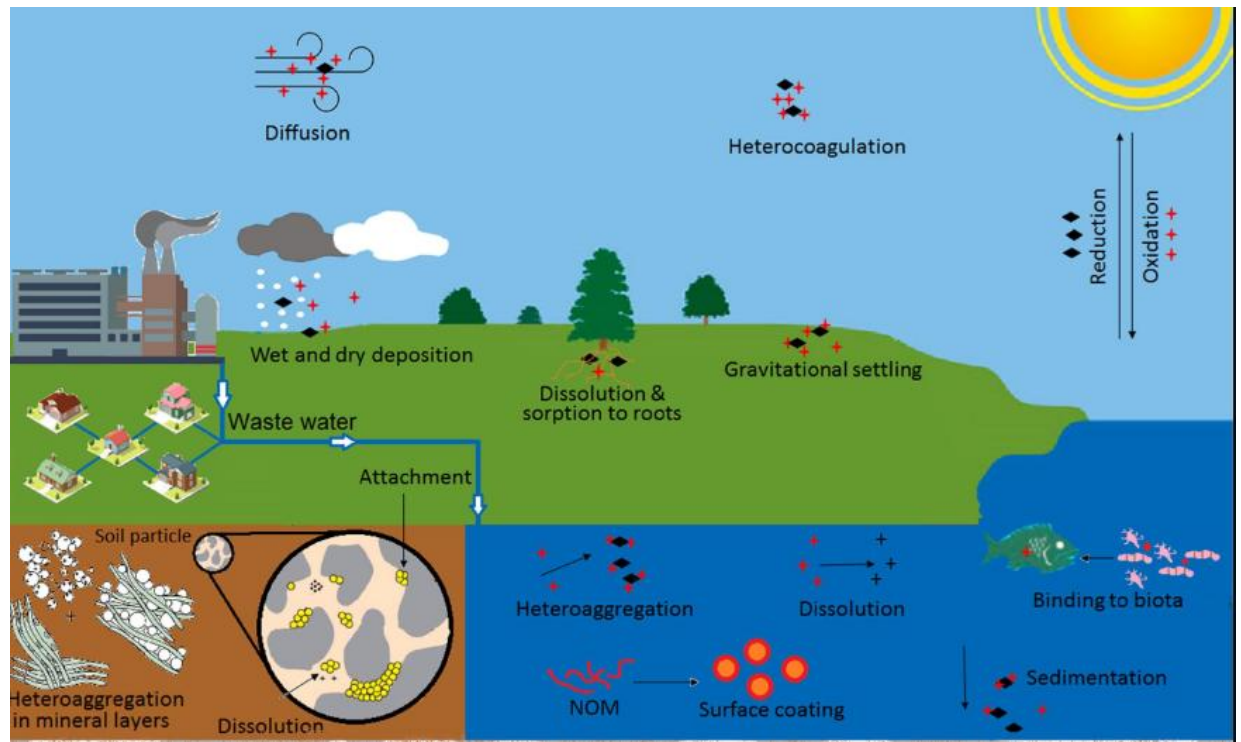
## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΣ ΜΕΡΟΣ**





# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

## ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ





## **1. 1 Εισαγωγή**

Η νανοτεχνολογία έχει σημειώσει τεράστια πρόοδο τις τελευταίες δεκαετίες, γεγονός που αναδεικνύεται και από την 25πλάσια αύξηση στον αριθμό των προϊόντων που είτε περιέχουν είτε απαιτούν νανοσωματίδια (NP) για την παραγωγή τους. Αυτή η ανάπτυξη διευκολύνεται από τις μοναδικές ιδιότητές τους (ιδίως το μέγεθος σωματιδίων, την ειδική επιφάνεια, τη δραστικότητα, το φορτίο και το σχήμα) σε σχέση με τα αντίστοιχα διαλυμένα σωματίδια. Αυτό επιτρέπει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, στην φαρμακευτική, την ιατρική, των καλλυντικών, κ.α. (Ito et al., 2005; Semenzin et al., 2015). Τα ENPs μπορεί να αποτελούνται από ανθρακούχα ή ανόργανα ENMs, με ή χωρίς λειτουργικές επιφάνειες (Nowack & Bucheli, 2007).

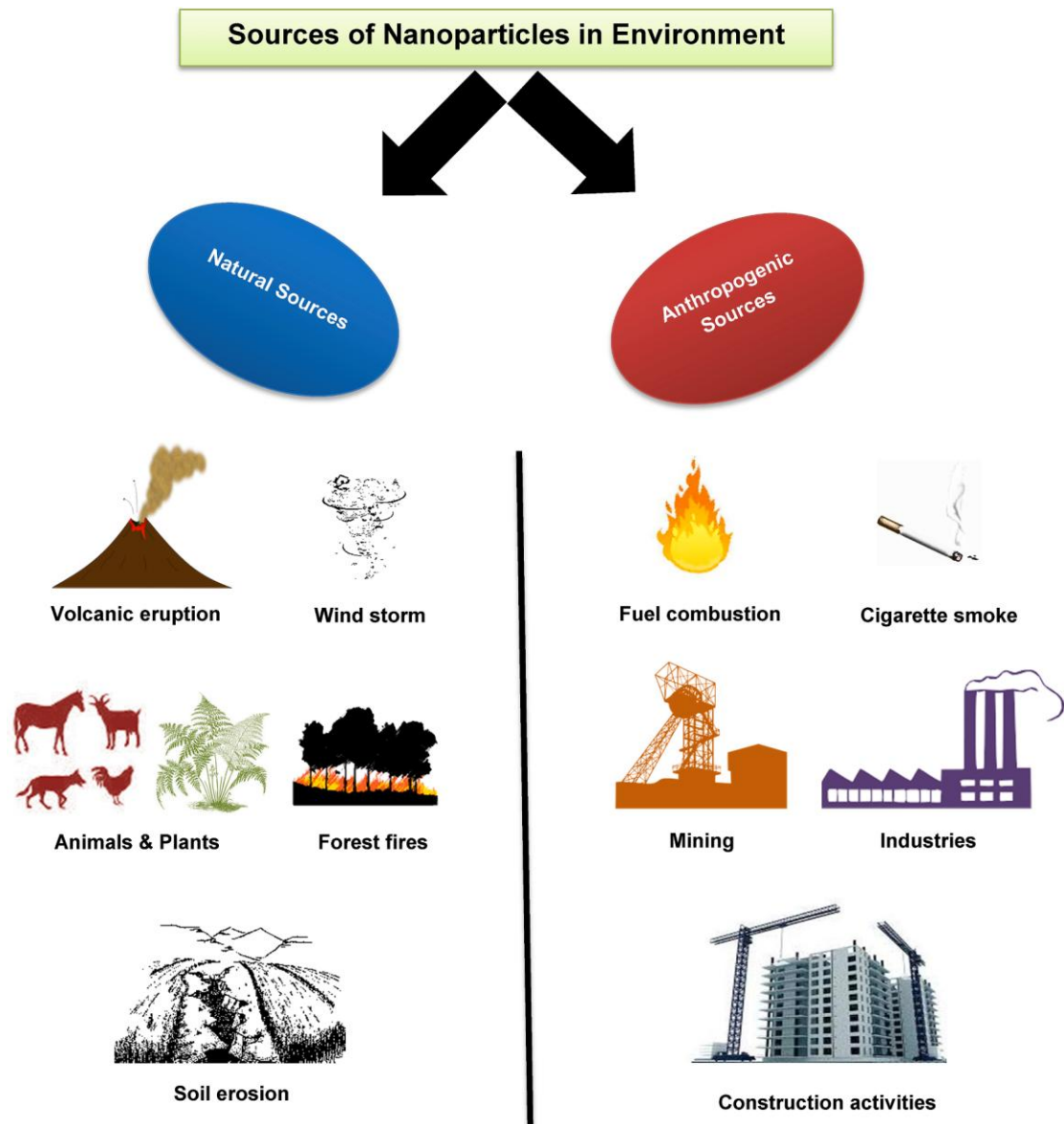
Η μεγάλη ποικιλομορφία της στοιχειακής και δομικής σύνθεσης των NPs αποτελεί μία πρόκληση για τους περιβαλλοντολόγους όσον αφορά τον χαρακτηρισμό και την τύχη των NPs σε πολύπλοκες μήτρες (von der Kammer et al., 2012) αλλά και τις μεμονωμένες και συνδυασμένες επιδράσεις των NPs σε υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα (Klaine et al., 2008). Η κρυσταλλική δομή των NPs του διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$  NP), για παράδειγμα, επηρεάζει την τοξικότητά τους για τον υδρόβιο ψύλλο *Daphnia magna* (Seitz et al., 2014). Τέτοιες παρατηρήσεις υποδηλώνουν ότι απαιτούνται κι άλλες πληροφορίες, όπως ο αριθμός των σωματιδίων, η επιφάνεια ή το φορτίο, για να αντικατοπτρίζεται επαρκώς η κατάσταση έκθεσης (Assessment, 2009). Στην πραγματικότητα, η ειδική επιφάνεια των NPs εξηγεί ένα μεγάλο μέρος της τοξικότητάς τους (Seitz et al., 2014).

Σε αυτό το κεφάλαιο, γίνεται μια σύντομη επισκόπηση των πρόσφατων εξελίξεων που ενισχύουν την κατανόηση των (i) πηγών και (ii) της τύχης των NPs, (iii) των

ιδιοτήτων και (iv) των επιπτώσεων των NPs τόσο στους οργανισμούς όσο και στο περιβάλλον αλλά και (v) του τρόπου αλληλεπίδρασης των NPs στο περιβάλλον (Freixa et al., 2018).

### **1.2 Προέλευση νανοσωματιδίων στα φυσικά οικοσυστήματα**

Τα νανοσωματίδια δεν είναι μόνο συνθετικά, αλλά υπάρχουν ακόμη και φυσικά στο περιβάλλον. Μερικές από τις φυσικές πηγές περιλαμβάνουν ηφαιστειακές εκρήξεις, φωτοχημικές αντιδράσεις, διαβρώσεις του εδάφους, δασικές πυρκαγιές, ακόμη και φυτά και ζώα που συμβάλλουν σε αυτά. Από την άλλη πλευρά, οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν τα συνθετικά νανοσωματίδια- ENPs (engineered nanoparticles) που χρησιμοποιούνται ως συστατικό σε διάφορες εφαρμογές σε βιομηχανικό και οικιακό επίπεδο (σχήμα 1).



**Σχήμα 1:** Πηγές που συμβάλλουν σε αυξημένες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων στο περιβάλλον. Πηγή: (Kumar Das et al., 2022).

Η διάβρωση του εδάφους, οι καταιγίδες σκόνης, οι δασικές πυρκαγιές και οι ηφαιστειακές δραστηριότητες είναι φυσικές δραστηριότητες που απελευθερώνουν νανοσωματίδια στο περιβάλλον. Από την άλλη πλευρά, η σκόπιμη απελευθέρωση νανοσωματιδίων σχετίζεται κυρίως με τη χρήση κατασκευασμένων νανοσωματιδίων (engineered nanoparticles- ENPs) για παραγωγή φαρμάκων, αποκατάσταση

υπόγειων υδάτων, βιοϊατρική απεικόνιση και άλλες εφαρμογές, ενώ η ακούσια σχετίζεται με δραστηριότητες όπως η καύση ορυκτών καυσίμων, τα καυσαέρια οχημάτων, εξόρυξη και κατεδάφιση (Singh, 2015; Smita et al., 2012). Μια πιο λεπτομερής περιγραφή των κύριων πηγών νανοσωματιδίων στο περιβάλλον συνοψίζεται παρακάτω (Bundschuh et al., 2018; Turan et al., 2019).

### **1.2.1 Φυσική Προέλευση**

- ❖ **Καταιγίδες σκόνης και κοσμική σκόνη:** Η αστρόσκηνη αποτελείται από ένα μίγμα καρβιδίου, οξειδίου, νιτριδίου, πυριτικού άλατος, άνθρακα (Hartmann et al., 2014) και νανοϋλικά με οργανική βάση. Επίσης, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, οι πιέσεις, η μεγάλη θερμοκρασία, οι φυσικές συγκρούσεις και τα κρουστικά κύματα οδηγούν στο σχηματισμό νέων νανοσωματιδίων στο διάστημα (Hochella et al., 2015; Jeevanandam et al., 2018).
- ❖ **Ηφαιστειακές εκρήξεις:** Έως και  $30 \times 10^6$  τόνοι NPs σε μορφή τέφρας απελευθερώνονται από μια ηφαιστειακή έκρηξη στην ατμόσφαιρα (Taylor, 2002).
- ❖ **Δασικές Πυρκαγιές :** Η τέφρα και ο καπνός που προέρχονται από δασικές πυρκαγιές περιέχουν μικροσωματίδια και νανοσωματίδια που μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις (Sarkota et al., 2005).
- ❖ **Εξάτμιση νερού ωκεανών και θάλασσας:** Η εξάτμιση του νερού ή τα σταγονίδια νερού που παράγονται από τα κύματα οδηγεί στο σχηματισμό αερολυμάτων θαλασσινών αλάτων που θεωρούνται ως ένας τύπος νανοσωματιδίων (Buseck and Pósfai, 1999).

### 1.2.2 Ανθρωπογενής Προέλευση

Τα NPs μπορούν να εισέλθουν στο περιβάλλον κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους και γενικά εξετάζονται τρία σενάρια εκπομπών:

- ❖ **απελευθέρωση κατά την παραγωγή πρώτων υλών και προϊόντων με νανο-ενεργοποιημένα προϊόντα**
- ❖ **απελευθέρωση κατά τη χρήση, και**
- ❖ **απελευθέρωση μετά την απόρριψη προϊόντων που περιέχουν NPs (Gottschalk et al., 2009, 2013; Tolaymat et al., 2017)**

Οι εκπομπές NPs μπορεί να συμβούν είτε άμεσα στο περιβάλλον είτε έμμεσα μέσω ενός τεχνικού συστήματος όπως τα υγρά αστικά απόβλητα (WWTP) ή οι χώροι υγειονομικής ταφής. Έχει επίσης επισημανθεί ότι η τύχη των NPs σε τεχνικά συστήματα, όπως τα WWTP, καθορίζει εάν απελευθερώνονται γυμνά ή επικαλυμμένα, χημικά ή φυσικά μετασχηματισμένα και μέσω ποιας οδού (ως απόβλητο ή βιο-στερεό) (Al-Kattan et al., 2015; Kaegi et al., 2010, 2011; Zuin et al., 2013).

Μέχρι στιγμής, τα επίπεδα των εκπομπών και των περιβαλλοντικών συγκεντρώσεων έχουν εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας μοντέλα ροής που ακολουθούν τον κύκλο ζωής των NPs (Sun et al., 2016). Τα μοντέλα υπολογισμού υποθέτουν ότι τα παραγόμενα NPs θα απελευθερωθούν είτε σε ρεύματα αποβλήτων είτε απευθείας σε περιβαλλοντικά διαμερίσματα και οι πιο ρεαλιστικές προσεγγίσεις εξηγούν την καθυστερημένη απελευθέρωση κατά τη χρήση, λόγω των αποθεμάτων NPs που βρίσκονται σε χρήση. Οι εκπομπές NPs ελέγχονται επίσης από (α) την

παλαίωση ή τις καιρικές συνθήκες (Bressot et al., 2017; Kaegi et al., 2011; Olabarrieta et al., 2012; Wohlleben et al., 2016), (β) την τύχη τους κατά τη χρήση (Gottschalk et al., 2011; Kaegi et al., 2011; Kinsinger et al., 2015) και (γ) το σύστημα διαχείρισης αποβλήτων (Gottschalk et al., 2011; Keller et al., 2013). Ωστόσο, οι όγκοι παραγωγής μπορεί να παρέχουν μια καλή ένδειξη της εκπομπής συγκεκριμένων NPs. Τα διαθέσιμα δεδομένα για τους όγκους παραγωγής διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με τον τρόπο συλλογής δεδομένων. Τα TiO<sub>2</sub> NPs και τα SiO<sub>2</sub> NPs είναι σίγουρα τα πιο σχετικά υλικά όσον αφορά τους όγκους παραγωγής παγκοσμίως (> 10.000 t/a το 2010), ακολουθούμενα από τα CeO<sub>2</sub> NPs, FeO<sub>x</sub> NPs, AlO<sub>x</sub> NPs και ZnO NPs, και νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) (100 –1000 t/a το 2010). Ο όγκος παραγωγής Ag NPs υπολογίστηκε με περίπου 55 τόνους ετησίως, παγκοσμίως, το 2010 (Piccinno et al., 2012).

Οι πρώτες προσπάθειες εκτίμησης των εκπομπών NPs κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής έδειξαν ότι τα περισσότερα NPs εκπέμπονται κατά τη φάση χρήσης και μετά την απόρριψη, π.χ. σε χώρους υγειονομικής ταφής (Keller et al., 2013), ενώ κατά την παραγωγή δεν απελευθερώνεται περισσότερο από το 2% του όγκου παραγωγής (Gottschalk & Nowack, 2011). Ανάλογα με τον τύπο και την εφαρμογή των NPs, απελευθερώνονται είτε απευθείας στο περιβάλλον, είτε έμμεσα μέσω τεχνικών διαμερισμάτων και ρευμάτων αποβλήτων ή εισέρχονται σε αποθέματα κατά τη χρήση προκαλώντας καθυστερημένη απελευθέρωση (Keller et al., 2013; Kim et al., 2012; Ma et al., 2014; Mitrano et al., 2017; Sun et al., 2016). Το πρότυπο απελευθέρωσης και οι μάζες εξαρτώνται από τον τύπο των NPs και την εφαρμογή του. Για παράδειγμα, ο Sun και οι συνεργάτες του (Sun et al., 2016) μελέτησαν τα



πρότυπα εκπομπών στην ΕΕ το 2014 των TiO<sub>2</sub> NPs, ZnO NPs, Ag NPs και των CNTs, λαμβάνοντας υπόψη τους χώρους υγειονομικής ταφής, τα ιζήματα και το έδαφος ως αποδέκτες των NPs. Διαπίστωσαν ότι τα TiO<sub>2</sub> NPs συσσωρεύονται στα εδάφη που έχουν υποστεί επεξεργασία με ιλύ και ακολουθούν τα ιζήματα και οι χώροι υγειονομικής ταφής (περίπου 8400 t/a και 7600 t/a και 7000 t/a). Η κυρίαρχη οδός εκπομπής των TiO<sub>2</sub> NPs γίνεται μέσω των υγρών αποβλήτων (85% των συνολικών εκπομπών TiO<sub>2</sub> NPs) (Keller et al., 2013; Mueller & Nowack, 2008). Για παράδειγμα, τα TiO<sub>2</sub> NPs συσσωρεύονται στην λυματολάσπη κατά την επεξεργασία λυμάτων, η οποία σε πολλές χώρες τελικά εναποτίθεται στο έδαφος. Υπολογίστηκε ότι περίπου το 36% των εκπομπών TiO<sub>2</sub> NPs πραγματοποιείται μέσω αυτής της οδού. Ένα μικρότερο μέρος της λυματολάσπης εναποτίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής απευθείας ή μετά την αποτέφρωση, το οποίο αντιστοιχεί περίπου στο 30% του συνολικού εκπεμπόμενου TiO<sub>2</sub> NP. Εκπομπές των TiO<sub>2</sub> NPs μέσω λυμάτων αντιπροσωπεύουν περίπου το 33% (Sun et al., 2016). Τα ZnO NPs, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως στα καλλυντικά, ηλεκτρονικές συσκευές και τα φάρμακα, συσσωρεύονται σε ιζήματα (1300 τόνους/χρόνο), σε φυσικό και αστικό έδαφος (300 τόνους/χρόνο), καθώς και σε χώρους υγειονομικής ταφής (200 τόνους/χρόνο). Η κυρίαρχη οδός εκπομπής των ZnO NPs εμφανίζεται, όπως και για τα TiO<sub>2</sub> NPs, μέσω των λυμάτων, καθώς και τα δύο χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά (Mueller & Nowack, 2008). Οι CNT και τα Ag NPs εμφανίζουν διαφορετικά πρότυπα εκπομπής. Οι CNT εκπέμπονται κυρίως μέσω της παραγωγής και της χρήσης και εναποτίθενται απευθείας σε χώρους υγειονομικής ταφής. Ως εκ τούτου, περίπου το 90% της παραγωγής των CNT συσσωρεύεται σε χώρους υγειονομικής ταφής, περίπου 10% στα εδάφη και < 1% σε ιζήματα και αέρα (Sun et al., 2016). Τα Ag NPs εκπέμπονται

από την παραγωγή και τη χρήση τόσο στους χώρους υγειονομικής ταφής όσο και στα λύματα.

Η παγκόσμια εκτίμηση των εκπομπών των NPs δείχνει ότι οι χώροι υγειονομικής ταφής (περίπου 63-91%) και τα εδάφη (περίπου 8-28%) λαμβάνουν το μεγαλύτερο μερίδιο και ακολουθούν οι εκπομπές στο υδάτινο περιβάλλον και στον αέρα (7% και 1,5%, αντίστοιχα, του όγκου παραγωγής) (Keller et al., 2013). Τέτοιες εκτιμήσεις επιτρέπουν τον εντοπισμό πηγών με δυνητικά υψηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Μια πιθανή αύξηση των εφαρμογών των NPs σε εξωτερικούς χώρους μπορεί να αυξήσει τις ροές μάζας τους απευθείας στο υδάτινο και χερσαίο περιβάλλον (Baalousha, Yang, et al., 2016) όπως για παράδειγμα, η εκπομπή φωτοκαταλυτικών NPs, π.χ. τα  $\text{TiO}_2$  NPs, από βαφές προσόψεων (Bossa et al., 2017; Kaegi et al., 2008).

Εκτός από τις εκπομπές των τεχνητών NPs, υπάρχουν και ανθρωπογενείς εκπομπές νανοσωματιδίων που δεν παράγονται σκόπιμα ως νανοϋλικά. Για παράδειγμα, οι σωματιδιακές εκπομπές παλλαδίου από τους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς των οχημάτων, εντοπίστηκαν να βρίσκονται σε επίπεδα νανοκλίμακας (Ermolin et al., 2017; Prichard & Fisher, 2012). Η απελευθέρωση NPs μπορεί επίσης να προορίζεται, λόγω της άμεσης εφαρμογής τους, σε περιβαλλοντικά τμήματα, για παράδειγμα, για την αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων όπως τα NPs με βάση το σίδηρο (Filser et al., 2013; Weil et al., 2015, 2016) ή κατά την εφαρμογή νανο-παρασιτοκτόνων απευθείας σε γεωργικά χωράφια (Kah, 2015; Wagner et al., 2014). Αν και υπάρχουν ορισμένες πληροφορίες σχετικά με τις εκπομπές NPs, είναι πολύ σημαντικό να ποσοτικοποιηθούν οι συγκεντρώσεις τους στο περιβάλλον.

### **1.3 Πρόβλεψη νανοσωματιδίων σε φυσικά οικοσυστήματα**

Η υπολογιστική μοντελοποίηση (computational modelling) προτάθηκε ως τρόπος εκτίμησης των περιβαλλοντικών συγκεντρώσεων επειδή δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα για την ύπαρξη NPs στο περιβάλλον (Boxall et al., 2007; Mueller & Nowack, 2008). Τα μοντέλα ροής υλικών βασίζονται σε πληροφορίες για τον κύκλο ζωής και τον όγκο παραγωγής, οι οποίες δεν είναι πάντα διαθέσιμες με επαρκή λεπτομέρεια, περιορίζοντας την ακρίβειά τους (Caballero-Guzman & Nowack, 2016). Πολύ πρόσφατα, πιο προηγμένα μοντέλα χρησιμοποιούν πιθανολογικές προσεγγίσεις (Sun et al., 2014) που λαμβάνουν υπόψη τους δυναμικούς ρυθμούς εισροών, τα αποθέματα σε χρήση, καθώς και τη συνεχή αύξηση του όγκου παραγωγής (Sun et al., 2016). Τα μοντέλα αυτά επιτρέπουν την πρόβλεψη συγκεκριμένου τύπου NP (π.χ.  $\text{TiO}_2$  NP) σε τεχνικά συστήματα και περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Αυτά τα μοντέλα εκτιμούν ότι οι συγκεντρώσεις NPs στα επιφανειακά ύδατα είναι στο χαμηλότερο εύρος ng/L ή μg/L ανάλογα με τον τύπο του NP. Για παράδειγμα, οι μέσες συγκεντρώσεις NP στα επιφανειακά ύδατα υπολογίστηκαν για το  $\text{TiO}_2$  σε περίπου 2,2 μg/L ( $Q_{0,15}$  0,19 μg/L έως  $Q_{0,85}$  4,4 μg/L) και για το Ag NP σε 1,5 ng/L ( $Q_{0,15}$  0,4 μg/L έως  $Q_{0,85}$  2,8 ng/L) για την ΕΕ (Sun et al., 2016). Αν και αυτά τα μοντέλα δύσκολα λαμβάνουν υπόψη τους μηχανισμούς τύχης που σχετίζονται με τα NPs (π.χ. καθίζηση (Baalousha, Cornelis, et al., 2016)), οι πρώτες μελέτες που αξιολογούν την πραγματική παρουσία των NPs στο υδάτινο περιβάλλον (Baalousha, Yang, et al., 2016; Bäuerlein et al., 2017; A. P. Gondikas et al., 2014; Mitrano et al., 2017) ταυτίζονται με τα αποτελέσματα μοντελοποίησης (Gottschalk et al., 2013). Για παράδειγμα, αναλυτικές μελέτες αποκάλυψαν συγκεντρώσεις  $\text{TiO}_2$  NPs σε επιφανειακά ύδατα μεταξύ 3 ng/L και 1,6 μg/L,

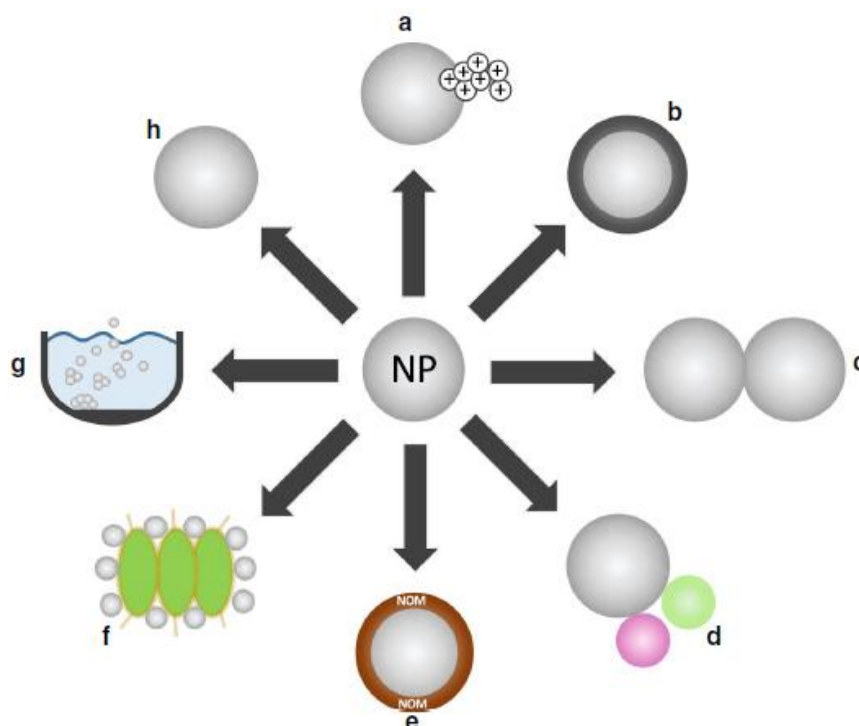
επιβεβαιώνοντας την υψηλή διακύμανση των αποτελεσμάτων μοντελοποίησης σε ένα συγκρίσιμο εύρος συγκεντρώσεων. Ωστόσο, οι αναλυτικοί περιορισμοί, δεν επέτρεψαν ακόμη την αξιολόγηση της υπόθεσης ότι η αυξανόμενη παραγωγή και ο όγκος της αγοράς NPs θα οδηγήσει τελικά σε αύξηση των περιβαλλοντικών συγκεντρώσεων.

#### **1.4 Τύχη των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον**

Τα NPs στο περιβάλλον υφίστανται διάφορες διαδικασίες, όπως ο χημικός μετασχηματισμός, η συσσωμάτωση και η αποσύνθεση. Η αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών των διαδικασιών της παλαίωσης και της μεταφοράς NPs καθορίζει την τύχη και τελικά το οικοτοξικολογικό δυναμικό των NPs (Dale et al., 2015; Navarro et al., 2008). Οι ιδιότητες των σωματιδίων και οι περιβαλλοντικές συνθήκες ελέγχουν αυτές τις διαδικασίες της παλαίωσης και μεταφοράς (Levard et al., 2012; Wagner et al., 2014).

Οι αλλαγές στη χημική ειδοταυτοποίηση, στη διαλυτοποίηση, στη διάσπαση, καθώς και η αλλαγή των επιφανειακών ιδιοτήτων με καθίζηση και προσρόφηση είναι σημαντικές διεργασίες χημικού μετασχηματισμού των NPs, οι οποίες έχουν διερευνηθεί συχνά τόσο σε υδάτινα όσο και σε εδαφικά οικοσυστήματα. Μια γενική παρατήρηση σε αυτό το πλαίσιο είναι ότι η λειτουργικότητα των επιφανειών των NPs, η οποία καθιστά τις ιδιότητες των νανοσωματιδίων πιο ωφέλιμες για βιομηχανικούς σκοπούς (Sekine et al., 2013; Sivry et al., 2014), ελέγχει και τις διαδικασίες μετασχηματισμού στο περιβάλλον (Levard et al., 2012; Y. Li et al., 2013; Stankus et al., 2011). Ένας διεξοδικός χαρακτηρισμός της χημείας της επιφάνειας

των NPs (δηλαδή ο σχηματισμός ή η απώλεια επικάλυψης (Auffan et al., 2010)) είναι σημαντικός για την κατανόηση της τύχης των NPs (Baer et al., 2013) (σχήμα 2).



**Σχήμα 2:** Αλληλεπιδράσεις και τύχη των NPs στο περιβάλλον λαμβάνοντας υπόψη (α) τη διαλυτοποίηση, (β) τη θείωση, (γ) την ομοσυσσωμάτωση, (δ) την ετεροσυσσωμάτωση, (ε) την επικάλυψη με τη οργανική ύλη, (στ) την προσρόφηση NPs σε βιολογικές επιφάνειες, (ζ) την καθίζηση/απόθεση και (η) την ανθεκτικότητα. Πηγή: (Bundschuh et al., 2018)

#### **1.4.1 Χημικός μετασχηματισμός**

Η διαλυτοποίηση των NPs (σχήμα 2α) προκαλείται λόγω της χημείας των σωματιδίων. Για την διαλυτοποίηση των Ag NPs, για παράδειγμα, απαιτούνται αερόβιες συνθήκες. Σε τέτοια περιβάλλοντα, ένα στρώμα οξειδίου ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) μπορεί να σχηματιστεί γύρω από το σωματίδιο, το οποίο απελευθερώνει  $\text{Ag}^+$  (Elzey & Grassian, 2010). Ύστερα από μελέτες, αποκαλύφθηκε ότι οι ρυθμοί διαλυτοποίησης Ag NPs

προκαλούνται από παράγοντες που είναι εγγενείς στα σωματίδια, όπως η επικάλυψη της επιφάνειας, το μέγεθος, το σχήμα και η κατάσταση συσσωμάτωσης, καθώς και περιβαλλοντικές παραμέτρους όπως το pH, ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας και η θερμοκρασία (Brunetti et al., 2015; J. Liu & Hurt, 2010; Metreveli et al., 2016; Mitrano et al., 2014).

Ο Koser και οι συνεργάτες του (Köser et al., 2017) χρησιμοποίησαν υπολογισμούς ειδοταυτοποίησης και ισορροπίας (equilibrium speciation calculations), χρησιμοποιώντας με μια ευρεία βάση δεδομένων της βιβλιογραφίας, για να προβλέψουν με επιτυχία τη διαλυτοποίηση του Ag σε πολλά τεχνητά μέσα. Μια διαδικασία αδρανοποίησης που συμβαίνει συχνά κάτω από διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες είναι η θείωση των NPs (σχήμα 2β) που περιλαμβάνει Ag NP, ZnO NP και CuO NP (Brunetti et al., 2015; Gogos et al., 2017; Lowry, Espinasse, et al., 2012). Η θείωση των Ag NPs, για παράδειγμα, μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό δομών  $Ag_0$ - $Ag_2S$  πυρήνα-κελύφους ή κοίλου  $Ag_2S$  NP (Thalmann et al., 2016). Επίσης, η θείωση οδηγεί σε σχεδόν αδρανείς επιφάνειες NPs επηρεάζοντας τη δραστηριότητα (Thalmann et al., 2016) και την τοξικότητά τους (Levard et al., 2012), (σχήμα 2), ενώ τα σουλφωμένα NPs μπορεί να είναι ακόμα πιο τοξικά για τους μικροοργανισμούς (Schlich et al., 2018).

#### **1.4.2 Κολλοειδής σταθερότητα**

Η κολλοειδής σταθερότητα των NPs είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες που ελέγχουν την τύχη και τη δράση τους (Lowry, Gregory, et al., 2012; Schaumann et al., 2015). Όταν απελευθερώνονται στο περιβάλλον, τα NPs αλληλεπιδρούν με την ποικιλία των διαλυμένων ή σωματιδιακών, ανόργανων ή οργανικών ενώσεων

επηρεάζοντας τη συσσωμάτωσή τους και επομένως την κολλοειδή σταθερότητά τους (Sani-Kast et al., 2017). Οι συνθήκες έκθεσης ελέγχονται από τη συγκέντρωση των NPs και επηρεάζουν την ομοσυσσωμάτωση (αλληλεπίδραση μεταξύ του ίδιου NP) και την ετεροσυσσωμάτωση (αλληλεπίδραση μεταξύ διαφορετικών NPs ή μεταξύ NPs και φυσικών κολλοειδών, όπως ο μοντμοριλλονίτης, ο μαγκεμίτης, ο καολινίτης αλλά και μικροοργανισμοί, όπως φύκια και πρωτεΐνες) (Cornelis et al., 2013; Wang et al., 2015).

Η ομοσυσσωμάτωση των NPs (σχήμα 2γ) σχετίζεται σημαντικά με τη συγκέντρωσή τους. Δεδομένου ότι οι προβλεπόμενες περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις είναι χαμηλές (στην περιοχή των  $\mu\text{g/L}$  έως το χαμηλό εύρος των  $\text{mg/L}$  για τα επιφανειακά ύδατα (Gottschalk et al., 2013)), η ομοσυσσωμάτωση είναι λιγότερο πιθανή λόγω της χαμηλής πιθανότητας συγκρούσεων. Ωστόσο, αυτός ο παράγοντας είναι σχετικός, αλλά σε μεγάλο βαθμό αγνοείται, για εργαστηριακές οικοτοξικολογικές έρευνες που συχνά χρησιμοποιούν υψηλές συγκεντρώσεις NPs σε σύγκριση με τις προβλεπόμενες περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις (Mitreveli et al., 2016). Υπό συνθήκες πεδίου, η ιοντική ισχύς του περιβάλλοντος μέσου φαίνεται πιο σχετική, καθώς οι ρυθμοί συσσωμάτωσης αυξάνονται με την ιοντική ισχύ (Adam et al., 2016; Mitreveli et al., 2015). Η δυναμική της συσσωμάτωσης χαρακτηρίζεται στις περισσότερες περιπτώσεις από την κλασική θεωρία των Derjaguin-Landau-Verwey Overbeek (DLVO) (Derjaguin & Landau, 1993; Marshall, 1949). Επιπλέον, τα πολυσθενή κατιόντα είναι πιο αποτελεσματικά από τα μονοσθενή κατιόντα (Baalousha et al., 2013), ενώ η απόδοση και στις δύο ομάδες κατιόντων εξαρτάται από τις ιδιότητες τους (π.χ. ενεργότητα), όπως κρίνεται από τις κρίσιμες

συγκεντρώσεις κροκίδωσης (CCCs). Για παράδειγμα, η συσσωμάτωση των επικαλυμμένων με κιτρικό Ag NPs ήταν, πιο αποτελεσματική παρουσία  $\text{Ca}^{2+}$  από ότι παρουσία  $\text{Mg}^{2+}$  (Metreveli et al., 2016), γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από την υψηλότερη ικανότητα του  $\text{Ca}^{2+}$  να σχηματίζει σύμπλοκα με τα κιτρικά ανιόντα (Field et al., 1975). Ταυτόχρονα, η επίδραση των ανιόντων εξαρτάται από τη συγκέντρωση. Ενώ οι υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων  $\text{Cl}^-$  ενισχύουν τη συσσωμάτωση των Ag NPs λόγω του σχηματισμού κρυστάλλων AgCl (X. Li et al., 2012), οι χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να σταθεροποιήσουν τα AgNPs μέσω του σχηματισμού αρνητικά φορτισμένων επιφανειακών σωματιδίων (Metreveli et al., 2016).

Εκτός από την ιοντική ισχύ, η ομοσυσσωμάτωση επηρεάζεται επίσης από μια σειρά περιβαλλοντικών παραγόντων. Το επιφανειακό φορτίο των NPs αλλάζει με το pH, το οποίο επιδρά στο ισοηλεκτρικό σημείο (IEP, δηλαδή το pH στο οποίο τα NPs δεν φέρουν καθαρό φορτίο). Το IEP ποικίλλει σημαντικά μεταξύ των εμπορικά διαθέσιμων NPs (Mohd Omar et al., 2014; Petosa et al., 2010), υποδηλώνοντας ότι ακόμη και στο ίδιο pH η τύχη και επομένως η αλληλεπίδραση των NPs με τους οργανισμούς μπορεί να ποικίλλει σημαντικά (El Badawy et al., 2011). Επιπλέον, η φυσική οργανική ύλη (NOM) μπορεί να αυξήσει ή να μειώσει την κolloειδή σταθερότητα των NPs ως συνάρτηση της ποιότητας και της ποσότητας τους, καθώς και της ιοντικής ισχύος του μέσου (Philippe & Schaumann, 2014b): σε χαμηλή ιοντική ισχύ, η NOM σταθεροποιεί αρνητικά φορτισμένα NPs μέσω ηλεκτροστατικών ή/και στερεοχημικών δυνάμεων (Klitzke et al., 2015; Metreveli et al., 2016). Λόγω του σχηματισμού γέφυρας μεταξύ των κατιόντων της NOM και των



NPs, η NOM μπορεί να ενισχύσει τη συσσωμάτωση σε υψηλή ιοντική ισχύ (Baalousha et al., 2013). Τα θετικά φορτισμένα NPs μπορεί επίσης να αυξήσουν τη συσσωμάτωση λόγω της παρουσίας της NOM (D. Zhou et al., 2013).

Σε αντίθεση με την ομοσυσσωμάτωση, η ετεροσυσσωμάτωση (σχήμα 2δ) θεωρείται ότι είναι περισσότερο πιθανή λόγω των διαφόρων τάξεων μεγέθους και της μεγαλύτερης συγκέντρωσης των φυσικών κολλοειδών (Atteia et al., 1998) σε σχέση με τα NPs (Gottschalk et al., 2013). Ο Quik και οι συνεργάτες του (Quik et al., 2012), για παράδειγμα, έδειξαν ότι η ετεροσυσσωμάτωση είναι ο κύριος μηχανισμός που απομακρύνει τα CeO<sub>2</sub> NPs από την υδατική φάση μέσω της καθίζησης. Η κινητική της συσσωμάτωσης των NPs και των φυσικών κολλοειδών ή άλλων NPs είναι ιδιαίτερα γρήγορη εάν έχουν αντίθετα φορτία (Cornelis et al., 2013; Huynh et al., 2012). Η παρουσία της NOM, όμως, μειώνει την ετεροσυσσωμάτωση λόγω της ηλεκτροστατικής και στερεοχημικής σταθεροποίησης (Quik et al., 2014). Εκτός από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις, η γεφύρωση από πολυμερή, καθώς και οι χημικοί δεσμοί με διάφορα μόρια αναφέρθηκαν ως πιθανοί μηχανισμοί που προκαλούν ετεροσυσσωματώσεις. Αυτή η διαδικασία είναι, επομένως, πολύ περίπλοκη και, μεταξύ άλλων, ενεργοποιείται από τις ιδιότητες της επιφάνειας των NPs, την κατάσταση παλαίωσής τους, τις σωματιδιακές φάσεις αλληλεπίδρασης, τη χημική σύνθεση του περιβάλλοντος και τις ιδιότητες των φυσικών ανόργανων, οργανικών και βιολογικών κολλοειδών. Ωστόσο, μόνο λίγες δημοσιεύσεις και εργασίες αξιολόγησαν τη συγκέντρωση σε πολύπλοκα μέσα (Klitzke et al., 2015; Metreveli et al., 2015; Petosa et al., 2010). Ακόμα λιγότερα είναι γνωστά για την αντιστρεπτότητα της συσσωμάτωσης των NPs σε φυσικά συστήματα (Metreveli et

al., 2015). Καθώς η αποσυσσωμάτωση πυροδοτείται κυρίως από τις μεταβαλλόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες, τα πειράματα σε απλουστευμένα τεχνητά συστήματα δεν αντικατοπτρίζουν επαρκώς τη δυναμική της συσσωμάτωσης και της αποσυσσωμάτωσης σε πραγματικά υδάτινα συστήματα. Επιπλέον, οι περιβαλλοντικά χαμηλές συγκεντρώσεις των NPs θα πρέπει να χρησιμοποιούνται σε μελλοντικές μελέτες για να αποφευχθούν πιθανές επιπτώσεις ομοσυσσωμάτωσης των NPs, η οποία, όπως περιγράφεται παραπάνω, είναι λιγότερο πιθανή σε σύγκριση με την ετεροσυσσωμάτωση.

#### **1.4.3 Μεταφορά σε πορώδη μέσα**

Τα περισσότερα από τα δημοσιευμένα δεδομένα για την κινητικότητα των NPs σε πορώδη μέσα δημιουργήθηκαν χρησιμοποιώντας τεχνητές στήλες κορεσμένες με νερό που συχνά κατασκευάζονται από χαλαζιακή άμμο (Solovitch et al., 2010), ενώ λίγα αφορούσαν φυσικό έδαφος (Cornelis et al., 2013). Παρόμοια με τα υδάτινα οικοσυστήματα, η ιοντική ισχύς παίζει καθοριστικό ρόλο στην τύχη των NPs: Η κατακράτηση και η εναπόθεση των NPs σε πορώδη μέσα (σχήμα 2) σχετίζεται θετικά με την ιοντική ισχύ των πόρων του νερού (Cornelis et al., 2014), κάτι που πιθανώς οφείλεται στη γρήγορη συσσωμάτωση των NPs (Solovitch et al., 2010). Σε υψηλά επίπεδα ιοντικής ισχύος, οι ρυθμοί κατακράτησης μπορεί να αυξηθούν περαιτέρω λόγω του «φαινομένου ωρίμανσης» («ripening effect») (δηλαδή, αυξάνοντας τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των NPs στην υγρή φάση και των NPs που έχουν ήδη αποθεθεί στο έδαφος (X. Jiang et al., 2012)). Η ετεροσυσσωμάτωση των Ag NPs με κολλοειδή του εδάφους, αντίθετα, μπορεί ακόμη και να ενισχύσει την κινητικότητα των NPs (Cornelis et al., 2013, 2014). Επιπλέον, οι ηλεκτροστατικές και στερεοχημικές απωστικές δυνάμεις που προκαλούνται από την NOM συχνά

οδηγούν σε υψηλότερη κινητικότητα (Cornelis et al., 2014; Sagee et al., 2012), ενώ το μειωμένο pH έχει το αντίθετο αποτέλεσμα (Solovitch et al., 2010).

Σε αντίθεση με τα κορεσμένα συστήματα με νερό, τα ακόρεστα πορώδη μέσα αξιολογούνται λιγότερο συχνά (Kumahor et al., 2016). Σε σχέση με τα κορεσμένα με νερό πορώδη μέσα, τα ακόρεστα συστήματα έχουν συχνά υψηλότερο δυναμικό συγκράτησης (L. Liu et al., 2013), ενώ ο Fang και οι συνεργάτες του (Fang et al., 2013) βρήκαν μόνο οριακές διαφορές σχετικά με την κατακράτηση των TiO<sub>2</sub> NPs μεταξύ κορεσμένων και ακόρεστων πορωδών μέσων. Επιπλέον, το στράγγισμα του νερού (L. Liu et al., 2013) κατά τη διάρκεια της ξήρανσης θα μπορούσε να αυξήσει την κατακράτηση των NPs (L. Liu et al., 2013) και αυτό είναι πολύ σημαντικό για τα ακόρεστα πορώδη μέσα. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος, του τύπου των κατιόντων, της NOM αλλά και του pH στη τύχη των NPs είναι συγκρίσιμη μεταξύ υδάτινων συστημάτων και πορωδών μέσων, ανεξάρτητα από το αν το τελευταίο είναι κορεσμένο ή ακόρεστο.

Λόγω του ελάχιστου αριθμού μελετών (Klitzke et al., 2015) και των εν μέρει αντιφατικών αποτελεσμάτων, ιδιαίτερα για τα ακόρεστα πορώδη μέσα, μια αξιόπιστη πρόβλεψη της τύχης των NPs στα οικοσυστήματα του εδάφους είναι δύσκολη. Επομένως, απαιτείται πιο συστηματική προσέγγιση για την αποκάλυψη του ρόλου των ιδιοτήτων του εδάφους στην τύχη των NPs. Ένα σημαντικό βήμα είναι η αξιολόγηση της τύχης των NPs σε φυσικά εδάφη, αντί για πορώδη μέσα από τεχνητό υπόστρωμα όπως η χαλαζιακή άμμος. Σε φυσικά εδάφη, για παράδειγμα, μικροοργανισμοί, ανόργανα και οργανικά σωματίδια μπορεί να σχηματίσουν πολύπλοκες βιο-γεωχημικές διεπαφάνειες που αλληλεπιδρούν με τα NPs και αυτό

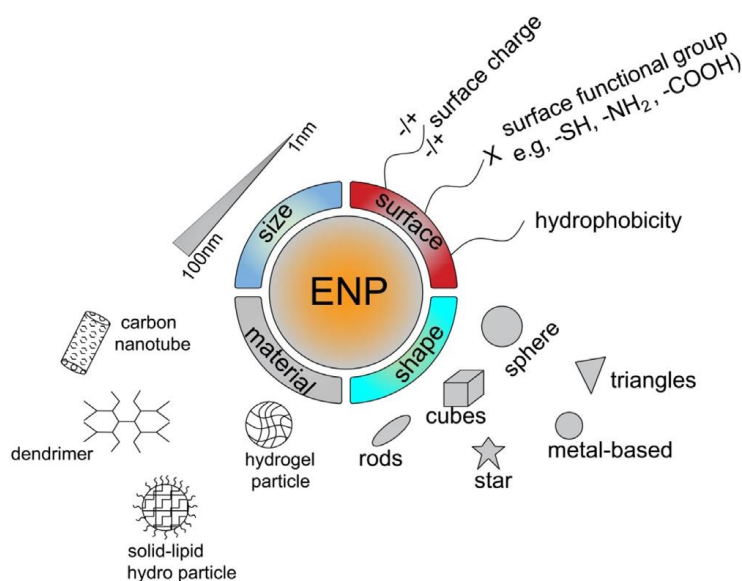
έχει σαν αποτέλεσμα να επηρεαστεί η συμπεριφορά (Horpe et al., 2014) και η τοξικότητά τους. Οι γνώσεις αυτές, μετά βίας μπορούν να εξαχθούν από πειράματα που χρησιμοποιούν τεχνικά υποστρώματα.

Συνοπτικά, οι πληροφορίες σχετικά με την τύχη των νανοσωματιδίων σε υδάτινα και πορώδη μέσα είναι κυρίως ποιοτικές και έχουν προσδιοριστεί οι βασικοί παράγοντες που ελέγχουν τις διαδικασίες της τύχης τους. Οι βασικοί περιβαλλοντικοί παράγοντες που ελέγχουν τις διεργασίες της τύχης των NPs είναι η ιοντική ισχύς, ο τύπος και το φορτίο των ιόντων, το pH, ο τύπος και η συγκέντρωση της NOM σε όλα τα περιβαλλοντικά διαμερίσματα, ενώ ο βαθμός κορεσμού του νερού είναι ένας επιπλέον παράγοντας για τα πορώδη μέσα. Τα ποσοτικά συστηματικά δεδομένα είναι σπάνια (Baalousha, Cornelis, et al., 2016; Dale et al., 2015; Wagner et al., 2014) αλλά είναι θεμελιώδη για την κατανόηση της διαδικασίας και τελικά για την ανάπτυξη αξιόπιστων και προγνωστικών μοντέλων τύχης των νανοσωματιδίων.

### **1.5 Ιδιότητες των νανοσωματιδίων και επίδραση τους στην τοξικότητα των νανοσωματιδίων**

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες διαφέρουν για κάθε τύπο νανοσωματιδίων και παίζουν βασικό ρόλο στη ρύθμιση της συμπεριφοράς τους. Αυτές οι ιδιότητες είναι επίσης σημαντικές για την κατανόηση των συμπεριφορών μετασχηματισμού καθώς και για την αξιολόγηση κινδύνου και τα σχέδια διαχείρισης (Lead et al., 2018). Το σχήμα 3 συνοψίζει τις πιο κοινές ιδιότητες των ENP όπως: το μέγεθος σωματιδίων, τα χαρακτηριστικά επιφάνειας (ειδική επιφάνεια, επιφανειακό φορτίο και επικαλύψεις), τα διαφορετικά σχήματα και τα διαφορετικά υλικά που αποτελούν τα

κατασκευασμένα νανοσωματίδια-ENP (engineered nanoparticles). Λεπτομέρειες που σχετίζονται με αυτές τις κρίσιμες και ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα ENP παρατίθενται παρακάτω (Klaine et al., 2008; Bhatt & Tripathi, 2011; Turan et al., 2019):



**Σχήμα 3:** Διάφορα σχήματα και τύποι των ENP. Πηγή:(Turan et al., 2019)

### A) Μέγεθος και επιφάνεια

Το μέγεθος των σωματιδίων και η επιφάνεια είναι δύο από τις πιο κρίσιμες ιδιότητες που επηρεάζουν την αλληλεπίδρασή τους με τα βιολογικά συστήματα. Το μέγεθος των σωματιδίων αποδείχθηκε ότι επηρεάζει την ενδοκυτταρική οδό, την κυτταρική πρόσληψη και την αποτελεσματικότητα του σωματιδίου (Aillon et al., 2009; A. Nel et al., 2006). Νανοσωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 50 nm είναι εξαιρετικά τοξικά για σχεδόν όλους τους ιστούς, ενώ τα NPs με μεγαλύτερο μέγεθος

λαμβάνονται από το δικτυοενδοθηλιακό σύστημα (RES), το οποίο μετατοπίζει την τοξικότητά τους στα όργανα, όπως τη σπλήνα και το ήπαρ και προστατεύουν άλλους ιστούς (De Jong et al., 2008). Το μέγεθος των νανοσωματιδίων έχει βρεθεί ότι επηρεάζει τη μετατόπιση και την κατανομή τους στην ανθρώπινη αναπνευστική οδό και την τοξικότητά τους. Παρατηρήθηκε ότι μεγάλα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 100 nm εναποτίθενται σε όλες τις περιοχές, ενώ σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 10 nm λαμβάνουν χώρα μόνο στην τραχειοβρογχική περιοχή (Asgharian & Price, 2007; Turan et al., 2019).

### **B) Επιφανειακό φορτίο**

Το επιφανειακό φορτίο αντιπροσωπεύεται από το ζήτη δυναμικό, το οποίο είναι το φορτίο που σχηματίζεται στο εξωτερικό τμήμα του στρώματος ενός κολλοειδούς (Sellers et al., 2008). Το επιφανειακό φορτίο ελέγχει τη σταθερότητα των νανοσωματιδίων, τη συσσωμάτωση και την τοξικότητά τους (Gatoo et al., 2014). Τα φορτισμένα νανοσωματίδια (κυρίως τα θετικά φορτισμένα) έχουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις με τα βιολογικά συστήματα, διαπερνούν τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό, ενώ εμφανίζουν επιλεκτική προσρόφηση ή/και διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης (Georgieva et al., 2011; Hoshino et al., 2004; Pietroiusti et al., 2011).

### **Γ) Μορφολογία σωματιδίων**

Η μορφολογία των σωματιδίων είναι σημαντική καθώς επηρεάζει τις διεργασίες ενδοκυττάρωσης ή φαγοκυττάρωσης (Gatoo et al., 2014). Έχει αναφερθεί ότι η ενδοκυττάρωση σφαιρικών νανοσωματιδίων (ομογενών και ετερογενών) είναι

ευκολότερη και ταχύτερη αλλά λιγότερο τοξική σε σύγκριση με άλλες μορφές νανοσωματιδίων (M.-K. Lee et al., 2007).

#### **Δ) Επιφανειακή Επικάλυψη**

Οι κυτταροτοξικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων επηρεάζονται από την επιφανειακή επίστρωση, καθώς μπορεί να αλλάξει σημαντικά τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και να καθορίσει την τοξικότητα των NPs ανάλογα με τη φύση της επικάλυψης (Gatoo et al., 2014). Ένα παράδειγμα πρόκλησης τοξικότητας, που οφείλεται στην επιφανειακή επίστρωση νανοσωματιδίων, είναι η χρήση πυριτίου που σχετίζεται με τη δημιουργία δραστικών ριζών οξυγόνου (ROS) στην επιφάνειά τους, προκαλώντας κυτταροτοξικές επιδράσεις. Η παραγωγή ROS λαμβάνει χώρα επίσης παρουσία ριζών οξυγόνου, μετάλλων μετάπτωσης, όζοντος και οξυγόνου στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων (Risom et al., 2005). Αντίθετα, η σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων με τη χρήση υδρόφιλης πολυαιθυλενογλυκόλης και επιφανειοδραστικών ενώσεων βρέθηκε ότι μετριάζει την τοξικότητά τους (Kirchner et al., 2005; Kuo et al., 2011). Η επίδραση της επιφανειακής επικάλυψης επηρεάζεται επίσης και από άλλες παραμέτρους, όπως η υδροφοβικότητα, η τραχύτητα της επιφάνειας, το φορτίο των νανοσωματιδίων και η δομή των πόρων της επιφάνειας (A. E. Nel et al., 2009).

#### **Ε) Φύση σωματιδίων και κρυσταλλική δομή**

Η φύση των νανοσωματιδίων παίζει βασικό ρόλο στην τοξικότητά τους. Νανοσωματίδια Ag και Cu και TiO<sub>2</sub> με τις ίδιες διαστάσεις δοκιμάστηκαν σε διάφορα μοντέλα, όπως είδη φυκιών και ψαριών όπως το zebrafish. Τα αποτελέσματα δείχνουν τοξικότητα σε όλους τους οργανισμούς για τα AgNPs και

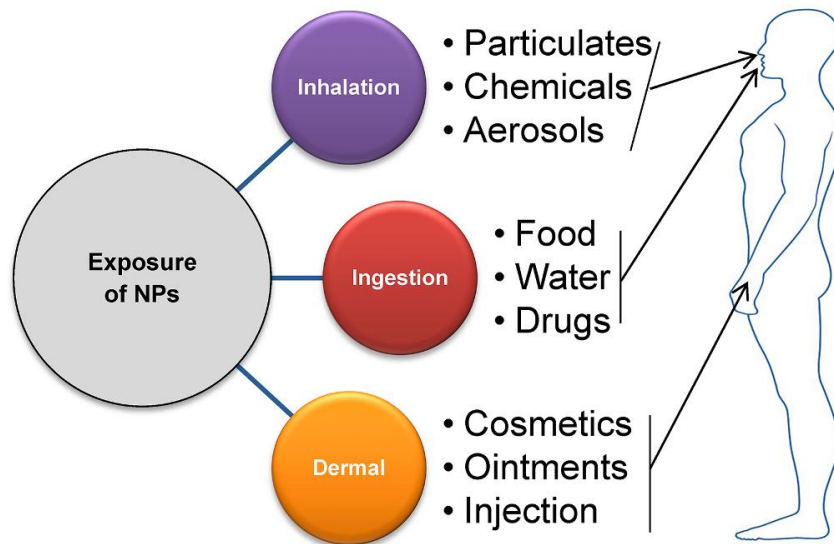
CuNPs, ενώ το TiO<sub>2</sub> δεν έδειξε καμία τοξικότητα (Griffitt et al., 2008). Επιπλέον, η κρυσταλλική δομή των νανοσωματιδίων στο ίδιο μέγεθος σωματιδίων και η χημική σύνθεση έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει την τοξικότητα των νανοσωματιδίων. Για παράδειγμα, το ρουτίλιο που είναι ορυκτό του TiO<sub>2</sub> προκαλεί τοξικότητα, ενώ τα νανοσωματίδια της ανατάσης (anatase) (άλλο είδος ορυκτού του TiO<sub>2</sub>) δεν προκαλεί τοξικές επιδράσεις (Gurr et al., 2005; Turan et al., 2019).

## **1.6 Τοξικολογικές επιπτώσεις νανοσωματιδίων στους οργανισμούς**

### **1.6.1 Επιπτώσεις στον άνθρωπο**

Τα νανοσωματίδια, όταν διασκορπίζονται στην ατμόσφαιρα ως σωματίδια, τελικά θα συσσωματωθούν ή θα αναμειχθούν με υδρατμούς για να συμπυκνωθούν, ρυπαίνοντας έτσι τη λιθόσφαιρα και την υδρόσφαιρα. Επιπλέον, το νερό χρησιμεύει ως αποτελεσματικό μέσο μεταφοράς, ρυπαίνοντας έτσι υδάτινα συστήματα, εδάφη και ιζήματα σε απομακρυσμένα μέρη και κατά συνέπεια και στη βιόσφαιρα. Ως αποτέλεσμα όλων των σωρευτικών αλληλεπιδράσεων που περιλαμβάνουν την ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα, τη λιθόσφαιρα και τη βιόσφαιρα, οι άνθρωποι έχουν αυξημένη πιθανότητα να εκτεθούν στα νανοσωματίδια μέσω διαφορετικών οδών έκθεσης (σχήμα 4). Η ανθρώπινη έκθεση σε νανοσωματίδια μπορεί να οδηγήσει σε πολλές επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία.





**Σχήμα 4:** Τρόποι έκθεσης νανοσωματιδίων για τον άνθρωπο. Πηγή: (Kumar Das et al., 2022)

Πιο συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια μπορούν εύκολα να προσληφθούν από τα μιτοχόνδρια και το DNA των κυττάρων. Έχει επίσης βρεθεί ότι προκαλούν μεταλλάξεις στο DNA και δομικές αλλαγές στα μιτοχόνδρια των κυττάρων που οδηγούν σε κυτταρικό θάνατο (Geiser et al., 2005; Nel et al., 2006). Οι βιοχημικές αλλαγές που προκαλούνται από νανοσωματίδια, όπως η οξειδωτική βλάβη και η υπεροξείδωση των λιπιδίων, μπορεί επίσης να συμβούν (Oberd et al., 2005; Sayes et al., 2005; C. S. Sharma et al., 2007). Τέλος, τα νανοσωματίδια που προέρχονται από τη διαδικασία της καύσης και της τριβής από βιομηχανικές πηγές έχουν αναφερθεί ότι είναι υπεύθυνα για την πρόωμη ανάπτυξη και εξέλιξη θανατηφόρων ασθενειών, όπως το Αλτσχάιμερ και το Πάρκινσον μεταξύ των νεαρών ενηλίκων και των παιδιών σε αστικά κέντρα (Calderón-Garcidueñas et al., 2019).

#### **1.6.2 Επιπτώσεις στους μικροοργανισμούς**

Οι υψηλές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων στο έδαφος και τα υδάτινα συστήματα ενέχουν επίσης υψηλό κίνδυνο για τους μικροοργανισμούς. Είναι πολύ σημαντικό

να μελετηθεί η επίδραση των νανοσωματιδίων στους μικροοργανισμούς, επειδή αποτελούν την βάση της τροφικής αλυσίδας. Έτσι, υπάρχει η πιθανότητα αυτά τα νανοσωματίδια να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα μέσω αυτών των μικροοργανισμών και έτσι να προκαλέσουν διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας. Τα νανοσωματίδια μπορούν να εισέλθουν στα μικροβιακά κύτταρα είτε μέσω της ρήξης της κυτταρικής μεμβράνης είτε μέσω της ενδοκυττάρωσης (Kashiwada, 2006). Μόλις εισέλθουν στα μικροβιακά κύτταρα, τα νανοσωματίδια είναι κυρίως υπεύθυνα για την πρόκληση οξειδωτικού στρες με αποτέλεσμα την καταστροφή της κυτταρικής μεμβράνης και τον κυτταρικό θάνατο (M. Chen et al., 2019). Επίσης πολλά νανοσωματίδια που παρουσιάζουν αντιβακτηριακές ιδιότητες αποτελούν απειλή για τους ωφέλιμους μικροοργανισμούς του εδάφους. Η παρουσία αυτών των νανοσωματιδίων μπορεί να εμποδίσει την ανάπτυξη μικροβίων που είναι υπεύθυνα για τη δέσμευση του αζώτου (Beddow et al., 2014), προκαλώντας προβλήματα στην ανάπτυξη των φυτών και μειωμένη παραγωγή.

### **1.6.3 Επιπτώσεις στα φυτά**

Τα νανοσωματίδια προσδίδουν τοξικές επιδράσεις και στην χλωρίδα. Έχει βρεθεί ότι τα νανοσωματίδια αναστέλλουν την ανάπτυξη και τη δραστηριότητα των βακτηρίων που είναι υπεύθυνα για την οξείδωση της αμμωνίας (Schlich et al., 2018) στη ριζόσφαιρα της ρίζας, οδηγώντας σε ανεπάρκεια αζώτου στα φυτά. Επίσης, φυτά που αναπτύσσονται κάτω από υψηλές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων έχει βρεθεί ότι παρουσιάζουν μείωση στις μορφολογικές, βιοχημικές και άλλες παραμέτρους ανάπτυξης (Monafeghi et al., 2018). Επίσης, ορισμένα νανοσωματίδια έχει βρεθεί ότι αναστέλλουν την ανάπτυξη των φυτών ήδη από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (Dolenc Koce, 2017).

#### **1.6.4 Τοξικότητα για τα υδρόβια φυτά και τα φύκια**

Διαπιστώθηκε ότι η είσοδος ή η έκθεση των ENPs στους φυτικούς ιστούς του *Spirodela polyrrhiza* προκαλεί ανεπιθύμητα αποτελέσματα που αλλάζουν ανάλογα με τον τύπο και τη φύση των νανοσωματιδίων. Τα ENPs έχει βρεθεί ότι επάγουν μια εξαρτώμενη από τη συγκέντρωση αύξηση στα ROS, μείωση στις παραμέτρους ανάπτυξης των φυτών και μείωση της φωτοσύνθεσης που συνοδεύεται από οξειδωτικό στρες κάποιων ενζύμων (H.-S. Jiang et al., 2014; Movafeghi et al., 2018; Turan et al., 2019).

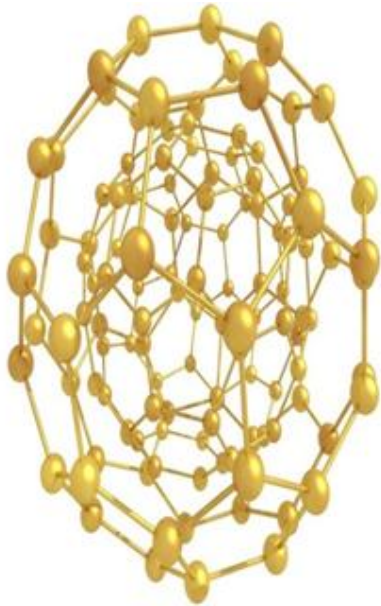
#### **1.6.5 Επιπτώσεις στα ζώα**

Η πρόσληψη νανοσωματιδίων έχει επίσης αποδειχθεί τοξική για τα ζώα. Τα νανοσωματίδια μπορεί να διακόψουν τις φυσιολογικές λειτουργίες στα ζώα καθώς μπορούν εύκολα να διεισδύσουν στα κύτταρα των ζώων απορρυθμίζοντας έτσι την λειτουργία διαφόρων οργάνων και προκαλώντας κυτταρική απόπτωση. Τα μεγαλύτερου μεγέθους νανοσωματίδια δεν μπορούν να διεισδύσουν μέσω της κυτταρικής μεμβράνης, μπορούν όμως να βλάψουν τις ζωτικές λειτουργίες της μεμβράνης. Στα ζώα τα νανοσωματίδια μπορούν εύκολα να περάσουν μέσα από τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό και να προκαλέσουν βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα του οργανισμού. Ο Chen και οι συνεργάτες του (J. Chen et al., 2020) ανέφεραν ότι η συσσώρευση νανο-μετάλλων, όπως το αλουμίνιο στους ιστούς του εγκεφάλου των εμβρύων ψαριών ζέβρας (zebrafish) οδηγεί σε εξασθένηση της νευροαναπτυξιακής συμπεριφοράς. Αρκετά μεταλλικά νανοσωματίδια οξειδίων έχει επίσης βρεθεί ότι διαταράσσουν διάφορες διεργασίες στον εγκέφαλο ποντικών και αρουραίων (Baranowska-Wójcik et al., 2020). Τα νανοσωματίδια αργύρου και διοξειδίου του τιτανίου έχει βρεθεί ότι προκαλούν γνωστικές διαταραχές του

εγκεφάλου και έτσι αυξάνουν τις πιθανότητες νευροεκφυλιστικών ασθενειών στα ζώα (Kumar Das et al., 2022; Medina-Reyes et al., 2020).

## ΔΕΥΤΕΡΟ 2<sup>ο</sup>

### ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ





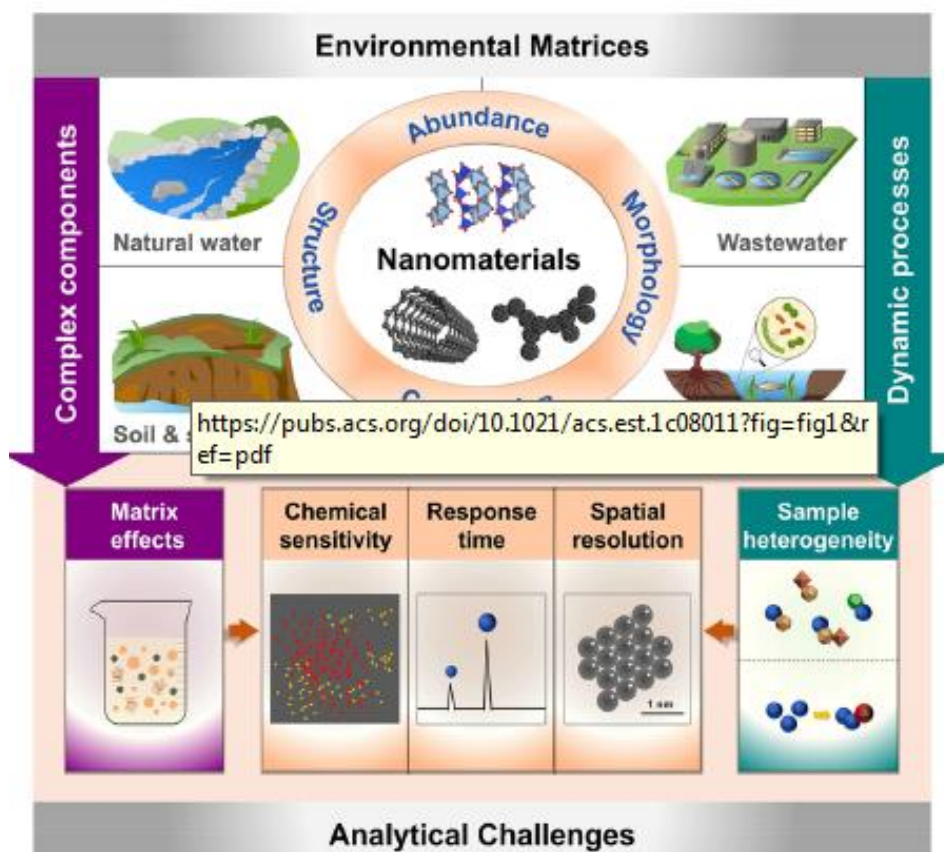
## **2.1 Εισαγωγή**

Τα νανοϋλικά που προέρχονται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές είναι πανταχού παρόντα στην επιφάνεια της Γης (Hochella et al., 2019). Νανοϋλικά που απαντώνται στη φύση με διάφορες συνθέσεις, όπως οξειδία μετάλλων, σουλφίδια και ανθρακούχα υλικά, υπάρχουν άφθονα στην ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα, τη λιθόσφαιρα και τη βιόσφαιρα για δισεκατομμύρια έτη (Hochella et al., 2008; Sigmund et al., 2018). Επιπλέον, η ταχεία ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας τις τελευταίες δεκαετίες οδήγησε στην τεράστια παραγωγή κατασκευασμένων νανοϋλικών (Engineered Nanomaterials - ENMs) σχεδόν σε όλες τις πτυχές της σύγχρονης ζωής (Janković & Plata, 2019), και αυτά τα νανοϋλικά απελευθερώνονται αναπόφευκτα σε διαφορετικά περιβαλλοντικά μέσα κατά την παραγωγή, τη χρήση και τη διάθεσή τους (Keller & Lazareva, 2014; Kuenen et al., 2020). Επομένως, εκατομμύρια τόνοι ENM εισέρχονται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα τυχαίας απελευθέρωσή τους (Hochella et al., 2019).

Λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της υψηλής επιφανειακής ενέργειας, τα νανοϋλικά μπορεί να διαδραματίσουν κρίσιμους ρόλους στους βιογεωχημικούς κύκλους (Hochella et al., 2019; L. Liu et al., 2020). Λόγω μάλιστα των ιδιοτήτων αυτών η δραστηριότητα και η βιοδιαθεσιμότητα των νανοϋλικών τείνει να αποκλίνει σε διάφορα φυσικά συστήματα (Lead et al., 2018; Tian et al., 2021). Ως εκ τούτου, ο βαθμός στον οποίο τα νανοϋλικά μπορεί να είναι ωφέλιμα ή επιβλαβή για το φυσικό περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία δεν μπορεί να προβλεφθεί με ακρίβεια βάσει της υπάρχουσας γνώσης (Franklin et al., 2007; T. Zhang et al., 2014).

Για να αντιμετωπιστεί αυτή η ανάγκη, έχει επιστρατευτεί μια σειρά μικροσκοπικών, φασματοσκοπικών και ηλεκτροχημικών τεχνικών, η φασματομετρία μάζας και τεχνικές με βάση τη σκέδαση φωτός για την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό νανοϋλικών από σχετικά απλά δείγματα (π.χ. καθαρά υλικά ή υγρά ελαιωρήματα) (Mourdikoudis et al., 2018). Ωστόσο, σε πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες, η ανάλυση νανοϋλικών παραμένει μία πρόκληση (σχήμα 1). Αυτή η πρόκληση μεγεθύνεται από τη συνύπαρξη διαφόρων νανοϋλικών διαφορετικών χημικών συνθέσεων (και διαφορετικών μορφολογιών και δομών) στο περιβάλλον (σχήμα 2). Από τη μία πλευρά, τόσο τα φυσικά νανοϋλικά (NNMs) όσο και τα κατασκευασμένα νανοϋλικά (ENMs) τείνουν να είναι εξαιρετικά πολύπλοκα σε στοιχειακή σύνθεση, κρυσταλλικές φάσεις ή λειτουργικές ομάδες (Rivera et al., 2019; Sahai et al., 2007; Semerád et al., 2020). Από την άλλη, οι συγκεντρώσεις των ENMs σε περιβαλλοντικά δείγματα είναι συχνά πολύ χαμηλές (M. Zhang et al., 2019; Zhao et al., 2021) και, ως εκ τούτου, οι αναλύσεις αυτών των νανοϋλικών εμποδίζονται από επιδράσεις μήτρας που προκαλούνται από περιβαλλοντικές ουσίες υψηλής αφθονίας (πχ ορυκτά του εδάφους, μακρομόρια, ζωντανοί οργανισμοί, διαλυμένα ιόντα και σύμπλοκα) (M. Zhang et al., 2019). Στις περισσότερες περιπτώσεις, απαιτούνται διαδικασίες προκατεργασίας δειγμάτων, όπως εκχύλιση και προσυγκέντρωση, για την ενίσχυση των αναλυτικών ορίων ανίχνευσης (Leopold et al., 2016; Majedi & Lee, 2016).

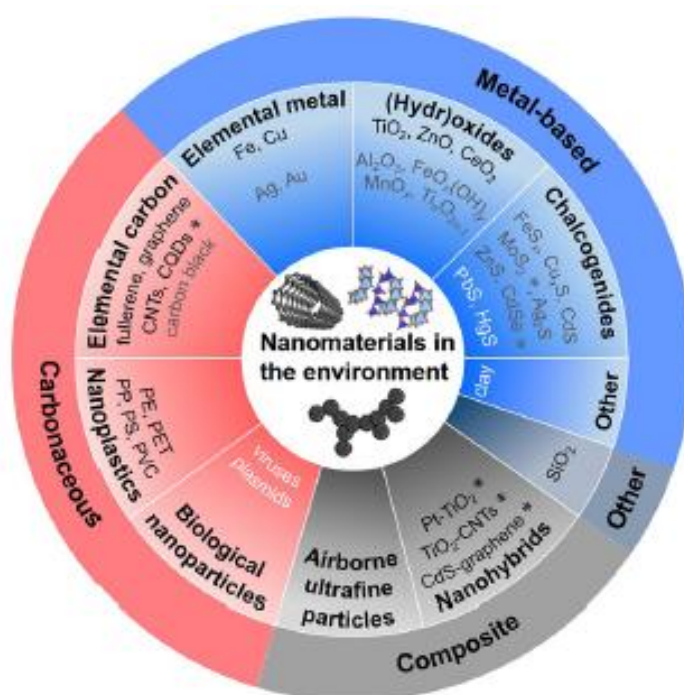




**Σχήμα 5:** Προκλήσεις για την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό νανοϋλικών σε διάφορες περιβαλλοντικές μήτρες, όπως φυσικά ύδατα, λύματα, εδάφη και ιζήματα, καθώς και βιολογικά δείγματα. Οι προκλήσεις αυτές προκύπτουν κυρίως από τις επιδράσεις της μήτρας και την ετερογένεια των δειγμάτων που προκαλούνται από τα πολύπλοκα περιβαλλοντικά συστατικά και τις δυναμικές περιβαλλοντικές διεργασίες, οι οποίες απαιτούν βελτιωμένη χημική ευαισθησία, χρόνο απόκρισης και χωρική διακριτικότητα για την απόκτηση ακριβών πληροφοριών σχετικά με την αφθονία, τη μορφολογία, τη σύνθεση και τη δομή των νανοϋλικών στο περιβάλλον. Πηγή: (C. Jiang et al., 2022)

Σε αυτό το κεφάλαιο, συνοψίζουμε τις σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης και χαρακτηρισμού νανοϋλικών σε πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών υδάτων, των λυμάτων, των εδαφών/ιζημάτων

και των βιολογικών δειγμάτων (π.χ. ζώα, φυτά και μικροοργανισμοί). Η μέτρηση και ο χαρακτηρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων νανοκλίμακας στην ατμόσφαιρα (Ault & Axson, 2017; Kangasluoma et al., 2020) εξαιρείται της παρούσας συζήτησης. Στις επόμενες ενότητες, εξετάζουμε πρώτα τις πρόσφατες εξελίξεις στις μεθοδολογίες για την εκχύλιση και την προσυγκέντρωση νανοϋλικών από περιβαλλοντικές μήτρες και στη συνέχεια συζητάμε τη δυνατότητα εφαρμογής και τους περιορισμούς των τρέχουσων και των αναδυόμενων τεχνικών για την ταυτοποίηση, τον χαρακτηρισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των νανοϋλικών.

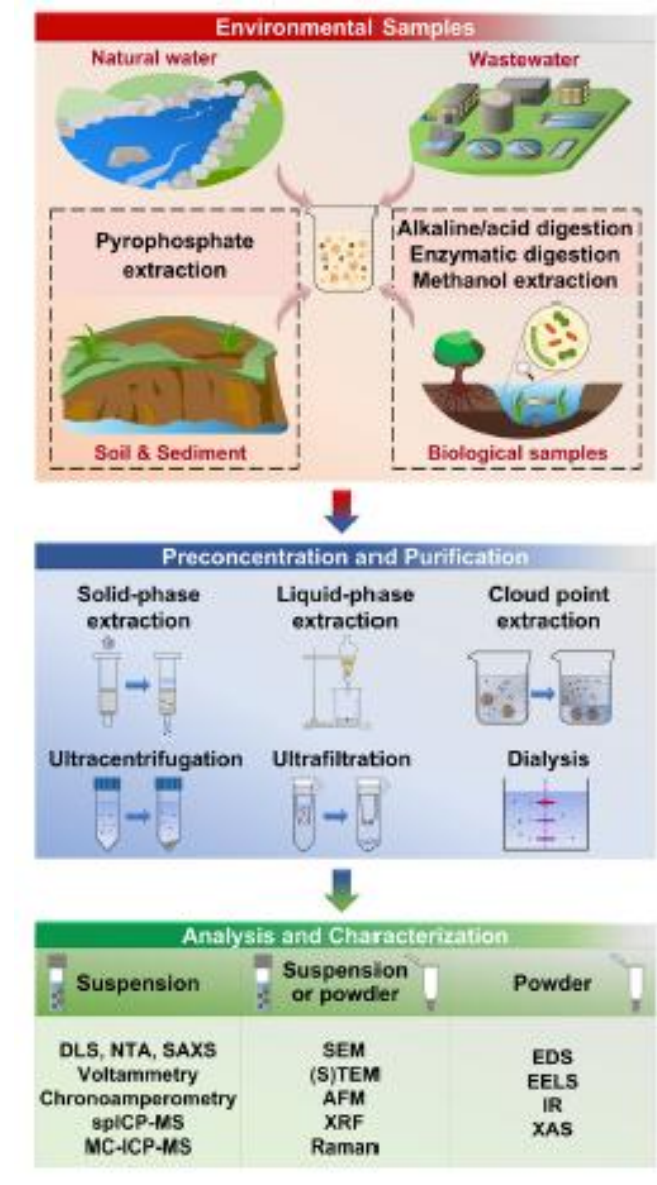


**Σχήμα 6:** Κατηγορία νανοϋλικών διαφόρων συνθέσεων (μεταλλικά, ανθρακούχα, σύνθετα και άλλα νανοϋλικά) στο περιβάλλον (Hochella et al., 2019; Keller & Lazareva, 2014; L. Liu et al., 2020; V. K. Sharma et al., 2015; M. Zhang et al., 2019). Αυτά τα νανοϋλικά έχουν διαφορετικές αφθονίες και βαθμούς σύνθεσης/δομικής πολυπλοκότητας, οι οποίες θέτουν διαφορετικές προκλήσεις για την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό τους. Συγκεκριμένα νανοϋλικά με κυρίως ανθρωπογενείς, κυρίως φυσικές ή τόσο ανθρωπογενείς όσο και

φυσικές πηγές συμβολίζονται με μαύρη, λευκή και γκριζα γραμματοσειρά, αντίστοιχα. Τα νανοϋλικά με αναμενόμενη περιβαλλοντική απελευθέρωση αλλά χωρίς τεκμηριωμένη ανίχνευση στο περιβάλλον συμβολίζονται με αστερίσκους. Συντομογραφίες: CNTs- νανοσωλήνες άνθρακα, CQDs- κβαντικές τελείες άνθρακα, PE- πολυαιθυλένιο, PET- τереφθαλικό πολυαιθυλένιο, PP- πολυπροπυλένιο, PS- πολυστυρένιο, PVC- χλωριούχο πολυβινύλιο. Πηγή:(C. Jiang et al., 2022)

## **2.2 Προκατεργασία δείγματος για ανάλυση και χαρακτηρισμό νανοϋλικών σε περιβαλλοντικές μήτρες**

Τα νανοϋλικά σε περιβαλλοντικές μήτρες (π.χ. νερά, εδάφη/ ιζήματα και οργανισμοί) πρέπει να διαχωριστούν από τη μήτρα πριν από την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό. Οι συγκεντρώσεις των ENMs σε υδάτινα περιβάλλοντα είναι συνήθως χαμηλότερες από τα όρια ανίχνευσης των περισσότερων διαθέσιμων αναλυτικών τεχνικών για νανοϋλικά. Επιπλέον, τα ιόντα και τα φυσικά κολλοειδή που υπάρχουν σε αφθονία στις περιβαλλοντικές μήτρες τείνουν να παρεμβαίνουν στην ανάλυση των ENM. Έτσι, συχνά χρειάζεται μια διαδικασία εκχύλισης των νανοϋλικών για την απομάκρυνση των συστατικών της μήτρας του υποστρώματος. Τα νανοϋλικά σε εδάφη/ιζήματα και βιολογικά δείγματα συνήθως εκχυλίζονται πρώτα σε υγρή μήτρα, η οποία μπορεί να αναλυθεί με ή χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Σε αυτήν την ενότητα, συνοψίζουμε τη δυνατότητα εφαρμογής και τους περιορισμούς των υπάρχουσων μεθόδων εκχύλισης και προσυγκέντρωσης νανοϋλικών από πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες για τη λήψη δειγμάτων σε μορφή κατάλληλη για ανάλυση και χαρακτηρισμό (Σχήμα 3).



**Σχήμα 7:** Μέθοδοι εκχύλισης και προσυγκέντρωσης νανοϋλικών από σύνθετες περιβαλλοντικές μήτρες για τη λήψη υγρών εναιωρημάτων ή στερεών δειγμάτων σκόνης πριν από την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό. Πηγή: (C. Jiang et al., 2022)

### **2.2.1 Προσυγκέντρωση Νανοϋλικών από Υδατικά Δείγματα**

Οι χαμηλές συγκεντρώσεις ENMs στο υδάτινο περιβάλλον (συνήθως κυμαίνονται από  $10^{-2}$  έως  $10$   $\mu\text{g/L}$  στα επιφανειακά ύδατα και από  $10$  έως  $10^2$   $\mu\text{g/L}$  στα αστικά λύματα) (M. Zhang et al., 2019) είναι σημαντικοί παράγοντες που εμποδίζουν την ανίχνευση και τον χαρακτηρισμό τους με τεχνικές που χρησιμοποιούνται συνήθως για τον χαρακτηρισμό εναιωρημάτων νανοσωματιδίων (NP) σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ( $>0,1$   $\text{mg/L}$ ), όπως η δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering-DLS), η ανάλυση παρακολούθησης νανοσωματιδίων (Nanoparticle Tracking Analysis-NTA) και η διαφορική φυγόκεντρη καθίζηση (DCS) (Langevin et al., 2018; Mehrabi et al., 2017). Εκτός από τις συμβατικές μεθόδους διαχωρισμού και προσυγκέντρωσης NP (π.χ. υπερφυγοκέντρωση, υπερδιήθηση και διύλιση), (Laborda et al., 2016) έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι εκχύλισης που περιλαμβάνουν εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE), εκχύλιση υγρής φάσης (LPE) και εκχύλιση σημείου νεφέλωσης (CPE), για τον διαχωρισμό και τη προσυγκέντρωση νανοϋλικών από υδατικά μέσα (Leopold et al., 2016; Majedi & Lee, 2016).

Ποικιλία στερεών υλικών και συσκευών εκχύλισης νανοϋλικών από υδατικές μήτρες έχουν χρησιμοποιηθεί συμπεριλαμβανομένης της ιοντοανταλλακτικής ρητίνης, στηλών SPE με βάση το C-18, μεμβρανών και μαγνητικών προσροφητικών υλικών. Σε πρώιμες μελέτες, η εμπορική ιοντοανταλλακτική ρητίνη (L. Li et al., 2012) ή οι στήλες C-18 (L. Li & Leopold, 2012a) χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικά. Πρόσφατα, τεχνικές μικροεκχύλισης στερεάς φάσης με βάση τριχοειδή στήλη (SPME), συμπεριλαμβανομένης της μονολιθικής τριχοειδής μικροεκχύλισης υδρόφιλου πολυμερούς (X. Liu et al., 2017, 2019; L. Zhang et al., 2015) και SPME εντός σωλήνα (González-Fuenzalida et al., 2016), έχουν χρησιμοποιηθεί για την

εκχύλιση μεταλλικών NPs (π.χ. Au και Ag) (González-Fuenzalida et al., 2016; X. Liu et al., 2017; L. Zhang et al., 2015) και NPs αδιάλυτων οξειδίων μετάλλων (π.χ. TiO<sub>2</sub>) (X. Liu et al., 2019) από υδατικές μήτρες. Υλικά μεμβράνης (π.χ. μεμβράνη μικροπόρου φθοριούχου πολυβινυλιδενίου) έχουν επίσης δοκιμαστεί για SPE νανοϋλικών και έχουν επιτύχει υψηλούς συντελεστές εμπλουτισμού (Benítez-Martínez et al., 2014; X. Zhou et al., 2017). Εναλλακτικά, η μαγνητική εκχύλιση στερεάς φάσης που χρησιμοποιεί προσροφητικά με βάση το Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Mwilu et al., 2014; Su et al., 2014a; Tolessa et al., 2017; X. Zhou et al., 2016) έχει αποδειχθεί μια εύκολη μέθοδος για την εκχύλιση νανοϋλικών από περιβαλλοντικά ύδατα και τα «φορτωμένα» με NP προσροφητικά μπορούν να συλλεχθούν με απλή εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου (Su et al., 2014a; X. Zhou et al., 2016). Οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους SPE έχουν χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση νανοϋλικών με σχετικά υψηλή χημική σταθερότητα και ελάχιστη υδατοδιαλυτότητα. Το εάν αυτές οι μέθοδοι SPE λειτουργούν για πιο ασταθή και διαλυτά νανοϋλικά, όπως τα NP με ZnO και CuO, μένει να επικυρωθεί.

Όσον αφορά τις μεθόδους LPE, τα νανοϋλικά σε υδατικά δείγματα εκχυλίζονται σε μη αναμίξιμα με το νερό ιοντικά υγρά (López-Lorente et al., 2012, 2013) ή οργανικούς διαλύτες (π.χ. εξάνιο και κυκλοεξάνιο) (L. Li et al., 2013; Majedi et al., 2013) μετά από επιφανειακή τροποποίηση των νανοϋλικών με τασιενεργές ουσίες. Η ποσοτική μεταφορά νανοϋλικών από την υδατική φάση στα ιοντικά υγρά μπορεί να διευκολυνθεί με την προσθήκη κατιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών, (López-Lorente et al., 2012, 2013) ενώ αυτή σε οργανικούς διαλύτες έχει σαν αποτέλεσμα την υδροφοβικότητα της επιφάνειας των νανοϋλικών (L. Li et al., 2013; Majedi et

al., 2013). Και στις δύο περιπτώσεις, οι επιφανειακές ιδιότητες των νανοϋλικών, και πιθανώς οι καταστάσεις συσσώρευσής τους, αλλάζουν δραστικά, γεγονός που έχει περιορίσει την εφαρμογή της LPE. Οι μέθοδοι CPE συνήθως περιλαμβάνουν τη χρήση ενός μη ιονικού τασιενεργού με χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία νεφέλωσης 23–25 °C και αλάτων (π.χ. NaCl και NaNO<sub>3</sub>). Όταν το προστιθέμενο επιφανειοδραστικό θερμαίνεται σε θερμοκρασία πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία νεφέλωσης, σχηματίζονται μικκύλια και μια ποικιλία μεταλλικών και ανθρακούχων νανοϋλικών μπορούν να εκχυλιστούν στην επιφανειοδραστική φάση, επιτυγχάνοντας συντελεστές εμπλουτισμού της τάξης των 10<sup>2</sup> (J. Liu, Chao, et al., 2009; J. Liu, Liu, et al., 2009). Η CPE έχει αποδειχθεί μια ισχυρή μέθοδος ενάντια στις παρεμποδίσεις της μήτρας (π.χ. άλατα, οργανική ύλη και ανόργανα κολλοειδή) (Hartmann et al., 2014) και έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την εκχύλιση των NP Ag (Chao et al., 2011; J. Liu, Chao, et al., 2009), ZnO (Majedi et al., 2012), CuO (Majedi et al., 2014), Ag<sub>2</sub>S (X.-X. Zhou et al., 2020) και ZnS (X.-X. Zhou et al., 2020), από περιβαλλοντικά ύδατα για μετέπειτα ποσοτικοποίηση με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS), με όριο ανίχνευσης (LOD) που κυμαίνεται από 6 έως 50 ng/L. Τα εκχυλιζόμενα νανοϋλικά στην πλούσια σε επιφανειοδραστική φάση μπορούν επίσης να αναλυθούν απευθείας με φασματομετρία ηλεκτροθερμικής ατομικής απορρόφησης, η οποία μπορεί να βελτιώσει το LOD κατά 1 τάξη μεγέθους, για παράδειγμα 0,7 ng/L για Ag NPs (Hartmann et al., 2013). Για να ελαχιστοποιηθεί η παρεμπόδιση διαλυμένων μεταλλικών ιόντων (π.χ. Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup> και Cu<sup>2+</sup>), μπορεί να προστεθεί ένας παράγοντας συμπλοκοποίησης (καλυπτικό αντιδραστήριο), όπως θειοθειικά (J. Liu, Chao, et al., 2009), EDTA (Hartmann et al., 2013; Majedi et al., 2012, 2014; X.-X. Zhou et al., 2020)

ή θειοκυανιούχα (López-García et al., 2014) για να αποτραπεί η συνεκχύλιση των διαλυμένων ειδών. Οι μέθοδοι CPE είναι επίσης ικανές να εκχυλίσουν νανοϋλικά με διαφορετικές επικαλύψεις επιφανειών (με εξαίρεση την αλβουμίνη) (Hartmann et al., 2014; Majedi et al., 2014) ή μείγμα διαφορετικών NPs (π.χ. Ag, Au και Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (Tsogas et al., 2014).

### **2.2.2 Εκχύλιση νανοϋλικών από δείγματα εδαφών και ιζημάτων**

Τα νανοϋλικά σε περιβαλλοντικές μήτρες που περιέχουν στερεά, όπως εδάφη, ιζήματα και λυματολάσπη συνήθως πρέπει να εκχυλίζονται από τις μήτρες πριν από την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό. Τα εκχυλίσματα, τα οποία περιέχουν συνεκχυλισμένα συστατικά του εδάφους, συνήθως υποβάλλονται σε περαιτέρω επεξεργασία για να προσυγκεντρωθούν /κλασματωθούν τα νανοϋλικά και να ελαχιστοποιηθούν οι παρεμποδίσεις από τα άφθονα κολλοειδή σωματίδια που εκχυλίζονται μαζί με τα νανοϋλικά-στόχους (Hadri & Hackley, 2017; Meisterjahn et al., 2014; Plathe et al., 2010). Οι μέθοδοι εκχύλισης για νανοϋλικά σε εδάφη και ιζήματα έχουν μελετηθεί εντατικά τα τελευταία χρόνια, με στόχο την επίτευξη υψηλών και σταθερών ανακτήσεων διατηρώντας παράλληλα τις ιδιότητες των νανοϋλικών. Έχουν χρησιμοποιηθεί τυπικές δοκιμές έκπλυσης για την εκχύλιση νανοϋλικών από εδάφη και ιζήματα (Hadri et al., 2018). Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι “υποφέρουν” από μέτριες ανακτήσεις και παρεμποδίσεις από χημικά είδη εκτός των νανοϋλικών, όπως τα διαλυμένα ιόντα μετάλλων, τα οποία εμποδίζουν τον ακριβή ποσοτικό προσδιορισμό και τον χαρακτηρισμό των νανοϋλικών.

Τροποποιημένες μέθοδοι εκχύλισης αναπτύχθηκαν πρόσφατα για τη βελτίωση της ανάκτησης NP και την επίτευξη της ειδοταυτοποίησης σε εδάφη ή ιζήματα.



Συγκεκριμένα, το πυροφωσφορικό νάτριο, ένα καθιερωμένο αντιδραστήριο για την εκχύλιση οργανικών και ανόργανων κολλοειδών (Regelink et al., 2013; Siripinyanond et al., 2002), συμπεριλαμβανομένων των φυσικών κολλοειδών και νανοκολλοειδών (Loosli, Yi, et al., 2019; Regelink et al., 2013), από εδάφη και ιζήματα, έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικό για την εκχύλιση διαφόρων ENM με υψηλές ανακτήσεις. Μια πρόσφατη μελέτη αξιολόγησε την αποτελεσματικότητα διαφόρων εκχυλιστικών αντιδραστηρίων, συμπεριλαμβανομένου του πυροφωσφορικού νατρίου, στην εκχύλιση νανοσωματιδίων Ag από έδαφος αγρού τροποποιημένο με βιο-στερεά που περιέχουν AgNPs και ανέφερε ότι το πυροφωσφορικό, μεταξύ των δοκιμασμένων αντιδραστηρίων, έδειξε τις υψηλότερες ανακτήσεις νανοσωματιδίων Ag ενώ αναστέλλει τη διάλυσή των AgNPs (Schwertfeger et al., 2017). Μετά τη βελτιστοποίηση, η μέθοδος που βασίζεται σε πυροφωσφορικά θα μπορούσε αποτελεσματικά να εκχυλίσει Ag NPs σε χαμηλές συγκεντρώσεις (της τάξης του 0,1 μg/g εδάφους) (L. Li et al., 2019). Σε εδάφη πλούσια σε οργανικά, η ανάκτηση νανοϋλικών μπορεί να βελτιωθεί με χώνευση με υπεριώδη ακτινοβολία (UV digestion), η οποία μπορεί να διασπάσει αποτελεσματικά την οργανική ύλη του εδάφους και να απελευθερώσει τα νανοϋλικά (Y.-P. Gao et al., 2020). Πιο πρόσφατα, αναπτύχθηκαν μέθοδοι διαδοχικής εκχύλισης με βάση τα πυροφωσφορικά για τη διάκριση μεταξύ των νανοσωματιδίων μετάλλων (π.χ. Au και Ag) και των αντίστοιχων μεταλλικών ιόντων σε εδάφη και ιζήματα (Choleva et al., 2020; Hong et al., 2021).

Αν και τα αντιδραστήρια με βάση τα πυροφωσφορικά είναι μακράν τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα εκχυλιστικά για τον διαχωρισμό νανοϋλικών από

εδάφη/ιζήματα, οι εφαρμογές τους στην εκχύλιση νανοϋλικών περιορίζονται σε νανοϋλικά χαμηλής διαλυτότητας στο νερό (π.χ. Au, Ag, TiO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub>), (Choleva et al., 2020; Y.-P. Gao et al., 2020; Hong et al., 2021; L. Li et al., 2019; Loosli et al., 2018; Schwertfeger et al., 2017; Yi et al., 2020). Για την εκχύλιση μετρίως διαλυτών νανοϋλικών, όπως CuO NPs, από εδάφη/ιζήματα, αναπτύχθηκε πρόσφατα μια μέθοδος πολλαπλών σταδίων. Αυτή η προσέγγιση χρησιμοποιεί ένα εκχυλιστικό μίγμα που περιέχει έναν παράγοντα διασποράς, έναν χηλικό παράγοντα μεταλλικών ιόντων και ένα αλκαλικό ρυθμιστικό διάλυμα (Bland & Lowry, 2020). Η εκχύλιση ακολουθήθηκε από CPE για να διαχωριστούν τα CuO NPs από τα είδη διαλυμένου χαλκού (II). Ωστόσο, η απόδοση εκχύλισης ήταν σχετικά χαμηλή (δηλαδή, 46% μετά από τρεις κύκλους), (Bland & Lowry, 2020) και αυτή η μέθοδος παραμένει προς επικύρωση για την εκχύλιση νανοϋλικών με μεγαλύτερη διαλυτότητα.

### **2.2.3 Εκχύλιση Νανοϋλικών από Βιολογικά Δείγματα**

Σε αντίθεση με τα δείγματα εδάφους και ιζημάτων, στα οποία τα νανοϋλικά συνδέονται συχνά με την επιφάνεια ορυκτών σωματιδίων, τα νανοϋλικά μπορεί να αφομοιωθούν από οργανισμούς και να ενσωματωθούν εντός των ιστών ή των κυττάρων. Ως εκ τούτου, η εκχύλιση νανοϋλικών από βιολογικά υποστρώματα, όπως ζωικοί και φυτικοί ιστοί και κύτταρα, είναι πιο δύσκολη και απαιτεί μεθόδους ικανές να χωνέψουν αποτελεσματικά τους βιολογικούς ιστούς, ενώ προκαλούν ελάχιστη αλλαγή στις ιδιότητες των νανοϋλικών. Ωστόσο, οι παραδοσιακές μέθοδοι χώνευσης για βιολογικά δείγματα (π.χ. χώνευση με οξύ) δεν είναι εφαρμόσιμες για την εκχύλιση ασταθών μεταλλικών νανοϋλικών (π.χ. Ag, ZnO και CuO NPs) λόγω πιθανής διάλυσης αυτών των νανοϋλικών κατά την χώνευση. Αντίθετα, η χώνευση βιολογικών ιστών με ένζυμα ή οργανικές βάσεις έχει χρησιμοποιηθεί για την

εκχύλιση ασταθών μεταλλικών νανοϋλικών, καθώς αυτές οι μέθοδοι προκαλούν ελάχιστη αλλοίωση στα νανοϋλικά και δίνουν ένα εκχύλισμα συμβατό για διάφορες αναλυτικές τεχνικές (Loeschner et al., 2013, 2014).

Η χώνευση με ένζυμα και η αλκαλική χώνευση χρησιμοποιούνται συνήθως για την εκχύλιση νανοϋλικών από ζωικούς ιστούς. Η ενζυμική χώνευση με τη χρήση πρωτεΐνάσης K επέτρεψε την εκχύλιση μεταλλικών NPs (Loeschner et al., 2013, 2014) και NPs αδιάλυτων οξειδίων μετάλλων (π.χ.  $\text{TiO}_2$ ) (Tassinari et al., 2014) από ιστούς θηλαστικών, αλλά η επακόλουθη ανάλυση μονοσωματιδιακού ICP-MS (spICP-MS) έδωσε χαμηλές ανακτήσεις (π.χ. 68%) (Loeschner et al., 2013), πιθανώς επειδή τα υπολείμματα των ιστών μετά την ενζυμική χώνευση παρεμπόδιζαν την ανάλυση με spICP-MS (Loeschner et al., 2014). Για τη βελτίωση της ανάκτησης της ενζυμικής χώνευσης έχουν γίνει προσπάθειες όπως για παράδειγμα, η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου η οποία βελτίωσε τις ανακτήσεις για τα NP  $\text{CeO}_2$  από ιστούς zebrafish (Abdolahpur Monikh et al., 2019). Η ενζυμική χώνευση με τη βοήθεια υπερήχων και με τη χρήση ενός μείγματος παγκρεατίνης και λιπάσης αναπτύχθηκε πρόσφατα για την εκχύλιση NPs (π.χ.  $\text{TiO}_2$ ) (Taboada-López et al., 2018) από δίθυρα μαλάκια δίνοντας υψηλές ανακτήσεις (Xu et al., 2020). Σε σύγκριση με την ενζυμική χώνευση, η αλκαλική χώνευση με τη χρήση υδροξειδίου του τετραμεθυλαμμωνίου (TMAH) απέδωσε υψηλότερες ανακτήσεις για τα NPs Au και Ag σε ιστούς θηλαστικών (Sung et al., 2018), καθώς και σε μια ποικιλία οργανισμών που χρησιμοποιούνται συνήθως για περιβαλλοντικές μελέτες (Gray et al., 2013; Sung et al., 2018; Q. Zhou et al., 2020). Ωστόσο, η αλκαλική χώνευση με σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις TMAH (π.χ.  $\geq 5\%$  v/v) για παρατεταμένη χρονική

περίοδο οδήγησε σε διάλυση των Ag NPs, (Bolea et al., 2014; Dong et al., 2019; Schwertfeger et al., 2017) και επομένως, οι διαδικασίες αλκαλικής χώνευσης θα πρέπει να δοκιμαστούν εκ νέου και να βελτιστοποιηθούν για να αποφευχθούν τέτοιου είδους προβλήματα.

Για τους φυτικούς ιστούς, παρόλο που έχει χρησιμοποιηθεί χώνευση με οξύ για την εκχύλιση ανθρακούχων νανοϋλικών (π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα) (Das et al., 2018) και NPs οξειδίων μετάλλων (π.χ.  $\text{TiO}_2$ ) (Deng et al., 2017), τα πιο ασταθή μεταλλικά νανοϋλικά συνήθως εκχυλίζονται με ενζυμική χώνευση, κυρίως με Macerozyme R-10, ένα ένζυμο διαβροχής από το *Rhizopus sp.* Αυτή η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση της πρόσληψης και της βιοσυσσώρευσης διαφόρων νανοϋλικών, συμπεριλαμβανομένων των μεταλλικών NPs (π.χ. Au, Ag και Pt), των NPs αδιάλυτων οξειδίων μετάλλου (Dan et al., 2015; Niu et al., 2020) (π.χ.  $\text{CeO}_2$  και  $\text{TiO}_2$ ), (Dan et al., 2016; Deng et al., 2017; Wagener et al., 2019) και των NPs θειούχων μετάλλων (π.χ.  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) (Y. Wu et al., 2020) στα φυτά. Πρόσφατα, αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση CuO NPs, ένα μέτρια διαλυτό νανοϋλικό οξειδίου μετάλλου, από φυτικούς ιστούς, αλλά δεν αναφέρθηκαν ανακτήσεις (Keller et al., 2018). Εναλλακτικά, αναπτύχθηκε πρόσφατα ένα πρωτόκολλο με βάση τη μεθανόλη για την εκχύλιση τόσο αδιάλυτων (π.χ. Au) όσο και μετρίως υδατοδιαλυτών (π.χ. CuO και ZnO) NPs από ιστούς φύλλων φυτών πριν από την ανάλυση sICP-MS, η οποία απέδωσε ανακτήσεις τόσο υψηλές όσο 100%, 81%–99% και 69%–95%, αντίστοιχα για τα NPs Au, CuO και ZnO (Laughton et al., 2021).

Σε αντίθεση με τους ζωικούς και φυτικούς ιστούς, τα δείγματα μονοκύτταρων μικροοργανισμών απαιτούν ελάχιστη προετοιμασία δείγματος πριν από την ανάλυση. Τα μικρά μεγέθη και οι απλές φυσιολογίες των μικροβιακών κυττάρων επιτρέπουν την άμεση ανάλυση αυτών των δειγμάτων χρησιμοποιώντας ICP-MS (Merrifield et al., 2018; Q. Wu et al., 2020) και οπτική μικροσκοπία (Mortimer et al., 2021) για την αξιολόγηση της κυτταρικής πρόσληψης τόσο μεταλλικών όσο και ανθρακούχων νανοϋλικών. Επίσης, η ανάλυση των νανοϋλικών σε μονοκύτταρους μικροοργανισμούς μπορεί επίσης να επιτευχθεί πιο εύκολα μετά τη μηχανική λύση των κυττάρων (Gomez-Gomez et al., 2020; Toncelli et al., 2016). Για παράδειγμα, μια απλή διαδικασία που περιελάμβανε υπερήχους σε απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε για τη λύση θαλάσσιων μικροβιακών κυττάρων για επακόλουθη ανάλυση spICP MS των Ag NPs (Toncelli et al., 2016). Πιο πρόσφατα, αναπτύχθηκε μια μέθοδος υπερήχων με τη βοήθεια γυάλινων μικροσφαιριδίων με σκοπό την πιο αποτελεσματική λύση κυττάρων ζυμομύκητα (García et al., 2020) και βακτηρίων (Gomez-Gomez et al., 2020) για τον προσδιορισμό μεταλλικών νανοϋλικών.

### **2.3 Μέθοδοι ταυτοποίησης, χαρακτηρισμού και ποσοτικοποίησης νανοϋλικών σε περιβαλλοντικά δείγματα**

Σε αυτή την ενότητα, περιγράφονται οι δυνατότητες και οι περιορισμοί των διαθέσιμων και αναδυόμενων τεχνικών για την μελέτη των μορφολογικών, συνθετικών και δομικών ιδιοτήτων των νανοϋλικών στο περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένων των φασματοσκοπικών και ηλεκτροχημικών τεχνικών και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και φασματομετρίας μάζας, (Πίνακας 1), μαζί με τεχνικές κλασμάτωσης μεγέθους. Πολλές από τις αναφερόμενες μεθόδους μπορούν

να χρησιμοποιηθούν για τον (ημι)ποσοτικό προσδιορισμό της αφθονίας των νανοϋλικών σε διαφορετικές περιβαλλοντικές μήτρες, με ποικίλα LOD. Μεταξύ αυτών, το spICP-MS και η χρονοαμπερομετρία ξεχωρίζουν για την υψηλή ευαισθησία τους. Οι μορφολογίες (δηλαδή, σχήματα και μεγέθη) των νανοϋλικών μπορούν να χαρακτηριστούν με διάφορες μικροσκοπικές και φασματοσκοπικές τεχνικές. Πολλές τεχνικές μπορούν επίσης να παρέχουν πληροφορίες για τη χημική, στοιχειακή, ακόμη και ισοτοπική σύνθεση των νανοϋλικών, συμπεριλαμβανομένου του τύπου των λειτουργικών ομάδων και της κατάστασης οξείδωσης των στοιχείων, ενώ λιγότερες τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής δομής των νανοϋλικών, παρέχοντας πληροφορίες όπως η κρυσταλλικότητα, κρυσταλλική φάση, τύπος χημικού δεσμού και η παρουσία ελαττωμάτων και ατελειών. Τεχνικές που βασίζονται στη σκέδαση φωτός, όπως το DLS, το NTA και η σκέδαση ακτίνων Χ μικρής γωνίας (SAXS) είναι χρήσιμα εργαλεία για τον χαρακτηρισμό των μεγεθών και των καταστάσεων συσσώρευσης νανοϋλικών σε υδατικό εναιώρημα. Ωστόσο, αυτές οι τεχνικές απαιτούν υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων (Langevin et al., 2018; T. Li et al., 2016; Mehrabi et al., 2017). Οι αρχικές και οι πρακτικές εκτιμήσεις των τεχνικών που βασίζονται στη σκέδαση φωτός έχουν συνοψιστεί ενδελεχώς και σε πρόσφατες ανασκοπήσεις (Langevin et al., 2018; T. Li et al., 2016; Mourdikoudis et al., 2018).

**Πίνακας 1:** Εφαρμογή τεχνικών για την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό της αφθονίας, της μορφολογίας, της σύνθεσης και της δομής των νανοϋλικών σε περιβαλλοντικά δείγματα. Πηγή:(Jiang et al., 2022)

Κατηγορία	Τεχνική	Αφθονία	Μορφολογία	Σύνθεση	Δομή
Μικροσκοπικές τεχνικές	SEM	Αριθμός σωματιδίων	Σχήμα και μέγεθος , ανάλυση: έως 1 nm	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
	(S)SEM (with SAED)	Αριθμός σωματιδίων	Σχήμα και μέγεθος , ανάλυση: έως 0,1 nm	Χημικά συστατικά	Κρυσταλλική φάση, κρυσταλλικότητα, ελαττώματα
	AFM	Παρουσία σωματιδίων νανοκλίμακας	Σχήμα και μέγεθος , ανάλυση: έως 0,1 nm	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
Φασματοσκοπικές	EDS	Συγκέντρωση	Σχήμα και μέγεθος ,	Στοιχεία	Δεν εφαρμόζεται

τεχνικές	ανάλυση: έως 1 nm				
EELS	Δεν εφαρμόζεται	Σχήμα και μέγεθος	Στοιχεία, καταστάσεις οξείδωσης	Χημικοί δεσμοί	
XRF (m-, nano-)	Συγκέντρωση Μάζας	Σχήμα	Στοιχεία	Δεν εφαρμόζεται	
IR	Συγκέντρωση Μάζας	Δεν εφαρμόζεται	Λειτουργικές ομάδες	Δεν εφαρμόζεται	
Raman	Συγκέντρωση Μάζας	Δεν εφαρμόζεται	Χημικά συστατικά	Χημικοί δεσμοί, ελαττώματα	
XAS	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Στοιχεία	Χημικοί δεσμοί, ελαττώματα	
Τεχνικές Φασματομετρίας Μάζας	sp-ICP-MS	Αριθμός σωματιδίων	Μέγεθος &	Στοιχεία/Ισότοπα	Δεν εφαρμόζεται



συγκέντρωση μάζας

	LA-ICP-MS	Συγκέντρωση Μάζας	Δεν εφαρμόζεται	Στοιχεία/Ισότοπα	Δεν εφαρμόζεται
	NanoSIMS	Δεν εφαρμόζεται	Σχήμα και μέγεθος , ανάλυση: έως 50 nm	Στοιχεία/Ισότοπα	Δεν εφαρμόζεται
	MC-ICP-MS	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Στοιχεία/Ισότοπα	Δεν εφαρμόζεται
<b>Τεχνικές με βάση τη σκέδαση φωτός</b>	DLS	Αριθμός σωματιδίων	Μέγεθος	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
	NTA	Αριθμός σωματιδίων	Μέγεθος	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
	SAXS	Αριθμός σωματιδίων	Μέγεθος	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
<b>Ηλεκτροχημικές τεχνικές</b>	Βολταμετρία	Αριθμός	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται

σωματιδίων &  
συγκέντρωση μάζας

Χρονοαμπερομετρία

Αριθμός

Μέγεθος

Χημικά συστατικά

Δεν εφαρμόζεται

σωματιδίων

### **2.3.1 Μέθοδοι που βασίζονται στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία**

Οι τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η (TEM) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης-διέλευσης (STEM), χρησιμοποιούνται συνήθως για τον προσδιορισμό του μεγέθους και της μορφολογίας των νανοϋλικών. Ωστόσο, η ταυτοποίηση νανοϋλικών σε περιβαλλοντικά δείγματα με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας μπορεί να παρεμποδιστεί λόγω της παρουσίας αντικειμένων νανοκλίμακας που υπάρχουν εγγενώς στη μήτρα (π.χ. κυτταρικές δομές σε βιολογικά δείγματα) ή εισάγονται κατά την προετοιμασία του δείγματος (Brandenberger et al., 2010; Edgington et al., 2014). Τέτοια προβλήματα μπορούν να αποφευχθούν με σύζευξη με στοιχειακή και δομική ανάλυση, όπως η φασματοσκοπία ακτίνων Χ με διασπορά ενέργειας (EDS) και η περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED), ενώ οι τεχνολογίες που βασίζονται στην ηλεκτρονική μικροσκοπία έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό νανοϋλικών χαμηλής συγκέντρωσης σε πολύπλοκες μήτρες, συμπεριλαμβανομένων των αερομεταφερόμενων σωματιδίων (Utsunomiya & Ewing, 2003), της ιλύος (Kim et al., 2010), των λυμάτων (Shi et al., 2016), των επιφανειακών υδάτων (Urstoeger et al., 2020) και φυτικών ιστών (Deng et al., 2017). Εκτός από την SAED, (Kim et al., 2010; Steinhoff et al., 2020; Utsunomiya & Ewing, 2003) πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλική δομή των κρυσταλλικών νανοϋλικών μπορούν να ληφθούν με ανάλυση κροσσών πλέγματος που παρατηρούνται από TEM υψηλής ανάλυσης (Utsunomiya & Ewing, 2003).

Η κατάσταση υψηλού κενού στα όργανα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας απαιτεί τα δείγματα να είναι σε αφυδατωμένη κατάσταση και μπορεί έτσι να προκύψουν προβλήματα λόγω συσσώρευσης νανοϋλικών και καθίζησης αλάτων κατά την

προετοιμασία του δείγματος, η οποία συνήθως περιλαμβάνει εναπόθεση σταγόνας (και επακόλουθη εξάτμιση διαλύτη), προσρόφηση και εναπόθεση ή συγκομιδή με υπερφυγοκέντρηση (Laborda et al., 2016). Αντίθετα, ορισμένες τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας επέτρεψαν την παρατήρηση δειγμάτων σε ένυδρες μορφές. Το περιβαλλοντικό SEM (ESEM) ή το ατμοσφαιρικό SEM, το οποίο λειτουργεί υπό σχετικά χαμηλό κενό (της τάξης των  $10^2$  έως  $10^3$  Pa), επιτρέπει τον χαρακτηρισμό των νανοϋλικών σε ενυδατωμένα δείγματα (π.χ. υγρό έδαφος), (Donald, 2003; Tuoriniemi et al., 2014) και οι τελευταίες τροποποιήσεις του ESEM, συγκεκριμένα το "Wet-SEM" ή "Wet-STEM", επιτρέπουν την παρατήρηση νανοϋλικών σε υγρό εναιώρημα (Bogner et al., 2005; Tiede, Tear, et al., 2009). Λόγω του χαμηλού κενού που απαιτεί αυτή η τεχνική, η χωρική ανάλυση του ESEM είναι σχετικά χαμηλή σε σύγκριση με τα συμβατικά SEM και STEM. Σε αντίθεση με την προσέγγιση «ανοιχτής κυψελίδας» που χρησιμοποιείται στο ESEM και τις τροποποιήσεις της, η προσέγγιση «κλειστής κυψελίδας» επέτρεψε τον in situ TEM χαρακτηρισμό υγρών δειγμάτων. Στην ανάλυση TEM υγρών κυψελίδων (ή TEM υγρής φάσης), ένα λεπτό στρώμα του υγρού δείγματος περικλείεται σε μια κυψελίδα δείγματος στεγανή με λεπτά παράθυρα που αποτελούνται από ένα διαφανές για τα ηλεκτρόνια υλικό (συνήθως νιτρίδιο του πυριτίου) (Ross, 2015). Εναλλακτικά, το κρυογονικό TEM (cryo-TEM) με ανάλυση υπονανομέτρων, το οποίο αναπτύχθηκε αρχικά για τον προσδιορισμό των δομών των βιομορίων (Frank, 2017), επιτρέπει τον in situ χαρακτηρισμό του εναιωρήματος NPs σε παγωμένη και ενυδατωμένη κατάσταση (Ilett et al., 2019). Αυτές οι εξελιγμένες τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην επιστήμη

των υλικών και στην έρευνα της βιοεπιστήμης, μπορούν να χρησιμεύσουν ως ισχυρά εργαλεία για την επί τόπου ανάλυση νανοϋλικών στο περιβάλλον.

Οι μέθοδοι ESEM και cryo-TEM απαιτούν εξειδικευμένη προετοιμασία δειγμάτων, ενώ ορισμένοι τύποι δειγμάτων (π.χ. βιολογικά δείγματα που περιέχουν NPs) χρειάζονται επεξεργασία πολλαπλών σταδίων πριν από την ανάλυση (Johnson et al., 2017). Εκτός από την περίπλοκη προετοιμασία του δείγματος, ένας σημαντικός περιορισμός με την ηλεκτρονική μικροσκοπική ανάλυση των νανοϋλικών σε περιβαλλοντικά δείγματα είναι το μικρό οπτικό πεδίο σε υψηλή μεγέθυνση. Λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεών τους σε περιβαλλοντικές μήτρες, είναι μάλλον δύσκολος ο εντοπισμός των νανοϋλικών κατά την ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

### **2.3.2 Φασματοσκοπικές Μέθοδοι**

Μια πληθώρα φασματοσκοπικών μεθόδων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό των νανοϋλικών και των χημικών δομών τους. Ωστόσο, μόνο μερικές από αυτές τις τεχνικές με επαρκώς υψηλή χωρική ανάλυση και χαμηλά όρια ανίχνευσης είναι κατάλληλες για την ανάλυση χαμηλών επιπέδων νανοϋλικών σε πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες.

Η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων NPs μετά από μικροσκοπική εξέταση απαιτεί χωρική ανάλυση μέχρι το εύρος των νανομέτρων. Ως εκ τούτου, το κανονικό EDS που συνδέεται στο SEM με χωρική ανάλυση στην περιοχή των υπομικρομέτρων δεν είναι κατάλληλο για την ανάλυση νανοϋλικών σε περιβαλλοντικά δείγματα (Chew et al., 2021;). Αντίθετα, το EDS σε συνδυασμό με το STEM έχει χωρική ανάλυση έως μερικά νανόμετρα και μπορεί να λειτουργήσει σε λειτουργίες

σάρωσης γραμμής και χαρτογράφησης (Chew et al., 2021; Lu et al., 2020; Steinhoff et al., 2020), το οποίο έχει αποδειχθεί χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της σύνθεσης των νανοϋλικών σε πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες (Urstoeger et al., 2020; Utsunomiya & Ewing, 2003). Η φασματοσκοπία απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων (EELS) σε συνδυασμό με το STEM είναι ένα άλλο φασματοσκοπικό εργαλείο για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης νανοϋλικών σε σύνθετες μήτρες (Marris et al., 2013; Merrifield, Arkill, et al., 2017; Römer et al., 2016). Συγκεκριμένα, το EELS έχει χωρική ανάλυση σε ατομικό επίπεδο, και η στοιχειακή χαρτογράφηση με βάση το EELS (αποκαλούμενη και ως ενεργειακά φιλτραρισμένη TEM) έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της χημικής σύνθεσης των νανοϋλικών σε αιωρούμενα σωματίδια (Utsunomiya & Ewing, 2003), καθώς και της μακρομοριακής κορώνας των νανοϋλικών η οποία είναι τόσο λεπτή όσο περίπου 1 nm (Römer et al., 2016). Επιπλέον, το EELS μπορεί να προσδιορίσει την κατάσταση οξείδωσης των στοιχείων που περιλαμβάνουν τα νανοϋλικά (Marris et al., 2013; Merrifield, Arkill, et al., 2017).

Η φασματομετρία XRF είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική στοιχειακής ανάλυσης που απαιτεί ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Εφαρμόστηκε κυρίως για ανάλυση χύδην υλικών ή καθαρών νανοϋλικών, λόγω της σχετικά χαμηλής χωρικής διακριτότητας και του υψηλού ορίου ανίχνευσης. Πρόσφατα, τα μικροσκοπικά και νανοσκοπικά XRF με βάση την ακτινοβολία συγχροτρονίου (synchrotron-based) (μ-XRF και νανο-XRF, αντίστοιχα) με βελτιωμένη χωρική διακριτότητα έχουν διευκολύνει την ανάλυση NPs σε πολύπλοκα περιβαλλοντικά δείγματα. Για παράδειγμα, αναφέρθηκε χωρική διακριτότητα έως και 50 nm για το πιο πρόσφατο

νανο-XRF που βασίζεται σε συγχροτρόνιο (De Samber et al., 2020). Η στοιχειακή χαρτογράφηση με  $\mu$ -XRF έχει χρησιμοποιηθεί, μόνη της ή σε συνδυασμό με τεχνικές απεικόνισης βασισμένες στη φασματομετρία μάζας, για να χαρακτηριστεί η κατανομή των νανοϋλικών σε φυτικούς ιστούς (V. M. Neves et al., 2019; Servin et al., 2012) και ζωικούς ιστούς (Judy et al., 2011; Unrine et al., 2010; Veith et al., 2018). Σημειώστε ότι η EDS και η EELS είναι στατικές τεχνικές που παρέχουν στοιχειώδεις πληροφορίες σε δείγματα που είναι στερεωμένα σε θήκες δειγμάτων (δειγματοστάτες), ενώ η *in situ* ανάλυση XRF με υψηλή χρονική ανάλυση μπορεί να παρέχει περισσότερες πληροφορίες για τις ιδιότητες νανοϋλικών. Στην πραγματικότητα, πρόσφατα εφαρμόστηκε μικροσκοπία XRF με χωρική διακριτικότητα κάτω των 100 nm για την απόκτηση στοιχειωδών “χαρτών” σε πραγματικό χρόνο των νανοράβδων ZnO σε προσομοιωμένα λύματα (Gomez-Gonzalez et al., 2019). Δεδομένων περαιτέρω βελτιώσεων στη χωρική διακριτικότητα και τα όρια ανίχνευσης, το XRF μπορεί ενδεχομένως να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό νανοϋλικών σε περιβαλλοντικές μήτρες. Οι φασματοσκοπίες υπέρυθρων και Raman μπορούν να δώσουν εκτενείς πληροφορίες για τις χημικές δομές των υλικών και αυτές οι μέθοδοι είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για τον εντοπισμό ανθρακούχων νανοϋλικών, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) (Veith et al., 2018) και τα νανοϋλικά της “οικογένειας” γραφενίου (Goodwin et al., 2018). Ωστόσο, οι σχετικά χαμηλές χωρικές διακριτικότητές τους (1–10  $\mu$ m και  $10^2$  nm, αντίστοιχα) (Kurouski et al., 2020) είναι συχνά ανεπαρκείς για χωρική ανάλυση ή χαρακτηρισμό νανοϋλικών σε περιβαλλοντικές μήτρες. Η σύζευξη της φασματοσκοπίας IR ή Raman με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) ή με μικροσκοπία σάρωσης σήραγγας επέτρεψε τη χημική ανάλυση νανοκλίμακας με αναλύσεις κάτω των 50 nm

(KurouSKI et al., 2020). Σημειωτέον, η βελτιωμένη φασματοσκοπία Raman μπορεί να επιτύχει ανάλυση υπονανομέτρων και είναι κατάλληλη για ανάλυση υγρών δειγμάτων (Goodwin et al., 2018; KurouSKI et al., 2020), παρουσιάζοντας έτσι μεγάλες δυνατότητες ανάλυσης και χαρακτηρισμού νανοϋλικών σε περιβαλλοντικά δείγματα. Οι μέθοδοι που βασίζονται στη φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας και Raman έχουν επίσης δείξει ικανότητα για ποσοτικοποίηση μεταλλικών και ανθρακούχων νανοϋλικών στο περιβάλλον. Για παράδειγμα, η φασματοσκοπία εγγύς υπέρυθρου φθορισμού (NIRF) μπορεί να προσδιορίσει ποσοτικά τις συγκεντρώσεις των CNT μονού τοιχώματος σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα, συμπεριλαμβανομένων των λυμάτων (Schierz et al., 2012), ιστών ψαριών (Bisesi et al., 2014) και ιζημάτων (Montaño et al., 2021; Schierz et al., 2012). Επιπλέον, η φασματοσκοπία Raman ενισχυμένης επιφάνειας (SERS) διερευνήθηκε πρόσφατα για την ανάλυση νανοϋλικών (κυρίως NPs ευγενών μετάλλων, όπως Ag και Au) σε περιβαλλοντικές μήτρες, όπως φυτικούς ιστούς (Z. Zhang et al., 2020) και επιφανειακά ύδατα (Guo et al., 2019), μετά από εκχύλιση και προσυγκέντρωση. Αν και το όριο ανίχνευσης της SERS για νανοϋλικά σε υδατικές μήτρες είναι στο επίπεδο των mg/L, η προκατεργασία εκχύλισης και προσυγκέντρωσης επιτρέπει την ανίχνευση νανοϋλικών στο επίπεδο των μg/L (Guo et al., 2019; Z. Zhang et al., 2020).

Η φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X (XAS) που βασίζεται σε συγχροτρόνιο, συμπεριλαμβανομένης της φασματοσκοπίας ακτίνων διευρυμένης περιοχής ακτίνων X λεπτής δομής (EXAFS) και φασματοσκοπίας απορρόφησης ακτίνων X κοντά στη δομή (XANES), παρέχει πληροφορίες για το περιβάλλον ατομικού συντονισμού (π.χ. αριθμός συντονισμού, μήκος δεσμού) στερεών υλικών και μπορεί



να δώσει δομικές πληροφορίες για νανοϋλικά σε περιβαλλοντικές μήτρες, όπως βιολογικά δείγματα (Servin et al., 2012; Q. Yang et al., 2020) και εδάφη/λυματολόαση (Taylor et al., 2020; Wielinski et al., 2019). Ένας περιορισμός των τεχνικών της XAS για την ανάλυση νανοϋλικών σε περιβαλλοντικές μήτρες είναι η χαμηλή ευαισθησία τους. Συνήθως, για να ληφθούν αξιόπιστα φάσματα EXAFS ή XANES, η συνολική περιεκτικότητα του στοιχείου- στόχου στο δείγμα πρέπει να είναι πάνω από 1 mg/kg (Taylor et al., 2020). Αυτός ο περιορισμός μπορεί να ξεπεραστεί με τη σύζευξη της XAS που βασίζεται σε μικροανιχνευτές με άλλες τεχνικές ικανές να αναγνωρίζουν νανοϋλικά με εντοπισμένη υψηλή συγκέντρωση. Για παράδειγμα, η φασματοσκοπία μ-EXAFS χρησιμοποιήθηκε για να επιβεβαιώσει την παρουσία μεταλλικών NPs χαλκού σε φυτά υδροτόπων και, πριν από την ανάλυση μ-EXAFS, χρησιμοποιήθηκε στοιχειακή χαρτογράφηση με μ-XRF ώστε να προσδιοριστούν τα «σημεία -ενδιαφέροντος» στο δείγμα, όπου υπάρχουν σωματιδιακά είδη χαλκού έτσι ώστε η ανάλυση να γίνει στοχευμένα (Manseau et al., 2008).

### **2.3.3 Τεχνικές Φασματομετρίας Μάζας**

Μια ποικιλία τεχνικών φασματομετρίας μάζας έχουν εφαρμοστεί για την ανάλυση και χαρακτηρισμού νανοϋλικών σε σύνθετες μήτρες παρέχοντας ποικίλες πληροφορίες, όπως οι συγκεντρώσεις, τα μεγέθη και οι στοιχειακές συνθέσεις των νανοϋλικών, καθώς και οι κατανομές τους σε στερεά δείγματα (π.χ. βιολογικός ιστός) (X. Huang et al., 2021). Οι τεχνικές αυτές είναι οι: spICP-MS, η απεικόνιση νανοϋλικών με δυνατότητα φασματομετρίας μάζας και η ισοτοπική αποτύπωση δακτυλικών αποτυπωμάτων.

### **2.3.3.1 Μονοσωματιδιακό ICP-MS (spICP-MS)**

Το ICP-MS που λειτουργεί με χρονική ανάλυση είναι μια ισχυρή τεχνική για την ανάλυση ιχνοποσοτήτων (σε ng/L) μεταλλικών νανοϋλικών σε υδατικές μήτρες, συμπεριλαμβανομένων φυσικών υδάτων, λυμάτων και αιωρημάτων NPs που εκχυλίζονται από εδάφη/ιζήματα ή βιολογικούς ιστούς (Laborda et al., 2014, 2014; Montaño, Olesik, et al., 2016; Mozhayeva & Engelhard, 2020). Η ανάλυση με μονοσωματιδιακό ICP-MS (spICP-MS) μπορεί να δώσει πληροφορίες για την αριθμητική συγκέντρωση των νανοϋλικών και τη μάζα των μεμονωμένων σωματιδίων, καθώς και το μέγεθος και την κατανομή μεγέθους σωματιδίων, η οποία μπορεί να υπολογιστεί υποθέτοντας ένα συγκεκριμένο σχήμα (π.χ. σφαίρα) και σύνθεση (π.χ. κλάσμα της μάζας του συστατικού του μετάλλου) των νανοϋλικών. Πρόσφατα, το φάσμα των πληροφοριών που μπορεί να ληφθεί από το spICP-MS επεκτάθηκε και σε άλλες ιδιότητες των νανοϋλικών, όπως η παρουσία πόρων μέσα σε ένα σωματίδιο (Kéri et al., 2020). Η ευαισθησία της ανάλυσης spICP-MS είναι υψηλότερη από αυτή άλλων τεχνικών προσδιορισμού μεγέθους νανοσωματιδίων, όπως DLS, NTA και DCS που επιτυγχάνουν όρια ανίχνευσης πάνω από 0,1 mg/L (Langevin et al., 2018; Mehrabi et al., 2017; Pace et al., 2012), καθώς και από την κλασμάτωση ροής πεδίου (FFF) σε συνδυασμό με ICP-MS που επιτυγχάνει όρια ανίχνευσης της τάξης από 0,1 έως 1 μg/L (Hoque et al., 2012; Mitrano et al., 2012; Mudalige et al., 2015). Επιπλέον, αποδείχθηκε πρόσφατα ότι τα μεγέθη και οι συγκεντρώσεις αριθμού σωματιδίων των AuNPs που μετρήθηκαν με spICPMS ήταν σύμφωνα με εκείνα που μετρήθηκαν από το SEM, ενώ άλλες τεχνικές ταξινόμησης μεγέθους όπως DLS και NTA απέδωσαν μεγαλύτερα μεγέθη

σωματιδίων, ευρύτερες κατανομές μεγέθους και χαμηλότερες συγκεντρώσεις αριθμού σωματιδίων (Petersen et al., 2019).

Ένα βασικό χαρακτηριστικό της ανάλυσης spICP-MS είναι η ικανότητά της να διακρίνει τα μεταλλικά νανοσωματίδια από τα μεταλλικά ιόντα με βάση τα σήματα αιχμής που σχετίζονται με τα νανοσωματίδια έναντι της γραμμής βάσης, αν και η παρουσία διαλυμένων ειδών μετάλλου παρεμποδίζει την επίτευξη υψηλής ευαισθησίας ανάλυσης από το spICP-MS (Schwertfeger et al., 2016). Το μικρότερο μέγεθος ενός νανοσωματιδίου που μπορεί να ανιχνευθεί (δηλαδή, το όριο ανίχνευσης μεγέθους,  $D_{min}$ ) από το spICP-MS ποικίλλει για διαφορετικά μεταλλικά νανοϋλικά (S. Lee et al., 2014) και εξαρτάται κυρίως από την ευαισθησία του οργάνου για το στοιχείο, την πυκνότητα των νανοσωματιδίων και τον θόρυβο του περιβάλλοντος που προέρχεται από διαλυμένα είδη (Laborda et al., 2020; S. Lee et al., 2014; Tuoriniemi et al., 2012). Μεταξύ των νανοϋλικών που συνήθως διερευνώνται, υψηλή ευαισθησία μπορεί να επιτευχθεί εύκολα για τα NPs που βασίζονται σε Ce, Au και Ag, ενώ οι αναλύσεις των NPs που βασίζονται σε Si, Ti, Fe και Zn αποτελούν μία πρόκληση (Laborda et al., 2020; S. Lee et al., 2014), κυρίως λόγω των ισοβαρικών ή πολυατομικών παρεμποδίσεων και λόγω της παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων μεταλλικών ιόντων στο δείγμα. Για παράδειγμα, η δυσκολία ανάλυσης των NPs που περιέχουν Si προκύπτει από την υψηλή αφθονία του Si στα φυσικά νερά και την πολυατομική παρεμπόδιση του Si από ιόντα διαζώτου ( $N_2$ ) (Montañó, Majestic, et al., 2016). Η ανάλυση spICP-MS των NPs που περιέχουν Ti (π.χ. NPs  $TiO_2$ ) σε περιβαλλοντικά ύδατα αποτελεί επίσης μια πρόκληση όσον αφορά την αναλυτική ευαισθησία, (Reed et al., 2017) λόγω των

ισοβαρικών και πολυατομικών παρεμποδίσεων με μέτρηση  $^{48}\text{Ti}$  σε τυπικό τρίπολο τετράπολο ICP-MS (R. J. B. Peters et al., 2018). Αυτή η πρόκληση μπορεί να επιλυθεί στοχεύοντας σε εναλλακτικά ισότοπα (π.χ.  $^{47}\text{Ti}$  και  $^{49}\text{Ti}$ ) (R. J. B. Peters et al., 2018; Xiao et al., 2019) λιγότερο επιρρεπή σε ισοβαρικές/πολυατομικές παρεμποδίσεις ή χρησιμοποιώντας ICP-MS υψηλής ανάλυσης με ανάλυση μάζας (Tharaud et al., 2017). Στην ανάλυση των NPs που περιέχουν Fe, η παρακολούθηση του πιο άφθονου ισότοπου Fe (δηλαδή, του  $^{56}\text{Fe}$ ) είναι επίσης επιρρεπής σε πολυατομικές παρεμποδίσεις (π.χ. από  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ ), οι οποίες μπορούν να κατασταλούν χρησιμοποιώντας  $\text{H}_2$  ή  $\text{NH}_3$  ως αέριο αντίδρασης (Moens et al., 2019; Rivera et al., 2019). Η γρήγορη διάλυση και η σχετικά υψηλή υδατοδιαλυτότητα των ZnO NPs καθιστούν ιδιαίτερα δύσκολη την ανάλυση χαμηλών επιπέδων ZnO NPs διασκορπισμένων σε καθαρό νερό (Reed et al., 2012). Η ηλεκτρονική σύζευξη μιας στήλης ιοντοανταλλακτικής ρητίνης πριν από την ανάλυση spICP-MS μπορεί να μειώσει αποτελεσματικά τη συγκέντρωση διαλυμένου ψευδαργύρου και να βελτιώσει την ανιχνευσιμότητα των NPs ZnO (Hadioui et al., 2015). Αυτή η στρατηγική μπορεί επίσης να βελτιώσει την ευαισθησία για την ανάλυση των Ag NPs, τα οποία μπορούν να υποστούν γρήγορη διάλυση υπό ορισμένες συνθήκες (Hadioui et al., 2014).

Αν και οι περισσότερες μελέτες spICP-MS έχουν πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας όργανα με τετράπολο αναλυτή μάζας (Mozhayeva & Engelhard, 2020), διαπιστώθηκε πρόσφατα ότι τα όργανα με αναλυτή μάζας μαγνητικού πεδίου μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά την ευαισθησία στην ανάλυση μεμονωμένων σωματιδίων (Newman et al., 2016; R. Peters et al., 2015). Για παράδειγμα, οι τιμές  $D_{\min}$  του Ag, των NPs  $\text{TiO}_2$  και του  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  όπως μετρήθηκαν

από το ICP-MS τομέα-πεδίου (sector-field ICP-MS) ήταν τόσο χαμηλές όσο 3, 12 και 19 nm, αντίστοιχα (Hadioui et al., 2019; Rua-Ibarz et al., 2020). Πιο πρόσφατα, ICP-MS τομέα -πεδίου με το πιο σύγχρονο σύστημα εισαγωγής δειγμάτων παραγωγής μικροσταγονιδίων πέτυχε τιμές  $D_{min}$  κάτω από 10 nm για ποικιλία NPs οξειδίων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων των NPs  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  και  $CuO$  (Kocic et al., 2021).

Η ανάλυση με μονοσωματιδιακό ICP-MS (spICP-MS) που βασίζεται σε τετράπολο χρησιμοποιείται για την ανίχνευση μόνο ενός ισότοπο κάθε φορά. Ωστόσο, τα πιο πρόσφατα μοντέλα που λειτουργούν σε χρόνους παραμονής μικροδευτερολέπτων (π.χ. 20–100  $\mu s$ ) έχουν επιτρέψει την ανάλυση διπλών ισωτόπων και έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση διμεταλλικών NPs Au–Ag με δομές είτε ομοιογενούς κράματος είτε πυρήνα-κελύφους (Kéri et al., 2018; Merrifield, Stephan, et al., 2017; Montaño et al., 2014) και για τη διερεύνηση της πιθανότητας της διαφοροποίησης μεταξύ κατασκευασμένων και φυσικών νανοϋλικών (Montaño et al., 2014). Πιο πρόσφατα, ένα υπερσύγχρονο όργανο ICP-MS βασισμένο σε τετράπολο, ικανό να ανιχνεύει έως και 16 στοιχεία σε μία μόνο λειτουργία, έχει χρησιμοποιηθεί για ανάλυση πολλαπλών στοιχείων νανοϋλικών στα λύματα και τα βιοστερεά (Y. Huang et al., 2021). Εναλλακτικά, το ICP-MS με αναλυτή μάζας χρόνου πτήσης (TOF) που είναι ικανός για σχεδόν ταυτόχρονη ανάλυση πολλαπλών στοιχείων έχει εφαρμοστεί για την ανάλυση των NPs σε υδατικά δείγματα (Borovinskaya et al., 2013, 2014). Η ανάλυση δακτυλικών αποτυπωμάτων πολλαπλών στοιχείων ενός σωματιδίου που ενεργοποιήθηκε από το ICP-MS με αναλυτή μάζας TOF έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για τη διαφοροποίηση των

μηχανικών NPs  $\text{CeO}_2$  από τα φυσικά NPs που περιέχουν Ce σε κolloειδή που εκχυλίζονται από εδάφη (Praetorius et al., 2017), καθώς και για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των NPs  $\text{TiO}_2$  στα επιφανειακά νερά με υψηλά επίπεδα Ti (A. Gondikas et al., 2018; Loosli, Wang, et al., 2019). Παρά τις δυνατότητες αυτής της τεχνικής για κατανομή των πηγών των νανοϋλικών σε σύνθετες μήτρες, πρέπει να ξεπεραστούν αρκετά εμπόδια προτού γίνει ένα αναλυτικό εργαλείο ρουτίνας, συμπεριλαμβανομένης της ανεπαρκούς ευαισθησίας για ορισμένα στοιχεία (υψηλό  $D_{\min}$ ) και της σύνθετης ανάλυσης δεδομένων (Böhme et al., 2015; Gundlach-Graham et al., 2018).

### **2.3.3.2 Φασματομετρία Μάζας για Απεικόνιση Νανοϋλικών**

Εκτός από την ηλεκτρονική μικροσκοπία και τις σχετικές φασματοσκοπικές μεθόδους (π.χ. EDS και EELS) και  $\mu$ -/νανο-XRF με βάση το συγχροτρόνιο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τεχνικές φασματομετρίας μάζας για την οπτικοποίηση της κατανομής νανοϋλικών μέσα σε στερεές μήτρες (π.χ. βιολογικός ιστός), συμπεριλαμβανομένου της τεχνικής ICP-MS με λέιζερ (LA-ICP-MS) και της φασματομετρίας μάζας δευτερογενούς ιόντος (SIMS).

Η LA-ICP-MS είναι μια τεχνική για τη στοιχειακή ανάλυση στερεών δειγμάτων με χωρική διακριτικότητα σε επίπεδο μικρομέτρου (της τάξης από 1 έως 10  $\mu\text{m}$ ) (Chew et al., 2021). Στην ανάλυση LA-ICP-MS, ένα στερεό υλικό αποσπάται με λέιζερ υψηλής ισχύος και ένας συγκεκριμένος όγκος (συνήθως με πλευρική επιφάνεια από 10 έως 10<sup>5</sup>  $\mu\text{m}^2$  και βάθος από 1 έως 10  $\mu\text{m}$ ) του υλικού αφαιρείται από την επιφάνεια μετά από κάθε λήψη λέιζερ για να σχηματιστούν αερολύματα, τα οποία εισάγονται στο όργανο ICP-MS για στοιχειακή ανάλυση. Η LA-ICP-MS έχει χρησιμοποιηθεί για

τη διερεύνηση των προσλήψεων και των χωρικών κατανομών μεταλλικών NPs και NPs μεταλλικών οξειδίων (Böhme et al., 2015; V. M. Neves et al., 2019) σε χερσαίους και υδρόβιους οργανισμούς. Ωστόσο, λόγω της χωρικής ανάλυσης σε επίπεδο μικρομέτρου, οι στοιχειακές εικόνες κατανομής που λαμβάνονται από το LA-ICP-MS (με μεγέθη εικονοστοιχείων συνήθως πάνω από 1  $\mu\text{m}$ ) δεν μπορούν να παρέχουν άμεσες ενδείξεις για την παρουσία νανοϋλικών στους βιολογικούς ιστούς. Επιπλέον, το συμβατικό LA-ICP-MS δεν μπορεί να διακρίνει μεταξύ των νανοσωματιδιακών και των διαλυμένων μορφών μετάλλων και για αυτό χρησιμοποιήθηκαν συμπληρωματικές τεχνικές, όπως το XANES, για την ειδοταυτοποίηση των μετάλλων που ανιχνεύονται στους βιολογικούς ιστούς (Judy et al., 2011; Unrine et al., 2010). Πρόσφατα, αναπτύχθηκαν νέες προσεγγίσεις για ανάλυση μεμονωμένων σωματιδίων σε βιολογικές μήτρες (Metarapi et al., 2019; Metarapi & Elteren, 2020; Yamashita et al., 2019) και εδάφη (Tuoriniemi et al., 2020) από την τεχνική LA-ICP-MS. Για παράδειγμα, με τη βελτιστοποίηση των συνθηκών της LA-ICP-MS και της sICP-MS, θα μπορούσε να ληφθεί όχι μόνο η χωρική κατανομή των Au NPs, αλλά και η συγκέντρωση του αριθμού σωματιδίων και το μέγεθος σε ένα συγκεκριμένο σημείο ενός βιολογικού δείγματος (Metarapi et al., 2019). Θα πρέπει να τονιστεί όμως ότι απαιτείται πολύπλοκη ανάλυση δεδομένων για την μετατροπή του συνόλου των ακατέργαστων δεδομένων σε δεδομένα χωρικής ανάλυσης του μεγέθους σωματιδίων και της συγκέντρωσης (Metarapi & Elteren, 2020; Yamashita et al., 2019). Εκτός από τα νανοϋλικά με βάση το μέταλλο, η τεχνική LA-ICP-MS έχει επίσης διερευνηθεί για την ποσοτικοποίηση, τον εντοπισμό και την απεικόνιση γραφενίου και δυνητικά άλλων ανθρακούχων νανοϋλικών σε φυτά, χρησιμοποιώντας υπολείμματα μετάλλων (π.χ. Ni και Mn), τα οποία υπάρχουν

σταθερά σε υλικά γραφενίου (T. Zhang et al., 2020). Δεδομένου ότι ενδέχεται να υπάρχουν πιθανές παρεμποδίσεις από άφθονα μέταλλα υποβάθρου, τα μέταλλα πρέπει να επιλέγονται προσεκτικά όταν χρησιμοποιείται αυτή η μέθοδος για την ανάλυση ανθρακούχων νανοϋλικών σε πιο πολύπλοκες μήτρες (π.χ. εδάφη).

Η SIMS είναι μια τεχνική ανάλυσης επιφάνειας υψηλής ευαισθησίας, ικανή να προσδιορίσει τη χημική σύσταση των ανώτερων στρωμάτων των ατόμων ενός στερεού δείγματος, επιτρέποντας τη δισδιάστατη στοιχειακή χαρτογράφηση καθώς και το προφίλ βάθους και την τρισδιάστατη απεικόνιση. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης SIMS, ένα δείγμα που βρίσκεται κάτω από ένα εξαιρετικά υψηλό κενό βομβαρδίζεται με μια επιταχυνόμενη δέσμη πρωτογενών ιόντων και τα δευτερεύοντα ιόντα που εκτοξεύονται από την επιφάνεια του δείγματος αναλύονται με φασματόμετρο μάζας. Η SIMS με αναλυτή μάζας TOF (TOF-SIMS), που είναι ο πιο κοινός τύπος SIMS, έχει χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό της δισδιάστατης κατανομής στο χώρο των ανόργανων NPs (π.χ.  $\text{CeO}_2$  και  $\text{TiO}_2$ ) (Benettoni et al., 2019; Veith et al., 2018) σε βιολογικά υλικά, όπως σε ιστούς πνεύμονα αρουραίου (Veith et al., 2018) και βιοφίλμ φυκιών (*Chlorella vulgaris*) (Benettoni et al., 2019). Η πλευρική διακριτική ικανότητα της συμβατικής ανάλυσης TOF-SIMS είναι συνήθως πάνω από 100 nm και πρόσφατα βελτιώθηκε κάτω από 50 nm (Gyngard & Steinhauser, 2019). Η λεγόμενη SIMS νανοκλίμακας (ή nanoSIMS) έχει μεγάλες δυνατότητες για ποσοτική στοιχειακή απεικόνιση βιοϋλικών στο υποκυτταρικό επίπεδο ή σε επίπεδο υποοργανιδίων (De Samber et al., 2020; Gyngard & Steinhauser, 2019; Z. Shao et al., 2021; L. Zhang et al., 2020). Για παράδειγμα, η TOF-SIMS με πλευρική διακριτική ικανότητα περίπου 80 nm



χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της πρόσληψης και κατανομής των συσσωρευμένων NPs Ag και CeO<sub>2</sub> στους ιστούς των ριζών των φυτών (Wagener et al., 2019). Αναμένεται ότι η πλευρική διακριτική ικανότητα της nanoSIMS μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω, επιτρέποντας την ανίχνευση μεμονωμένων, διασκορπισμένων NPs. Όπως και με την συμβατική ηλεκτρονική μικροσκοπία, τα δείγματα πρέπει να σταθεροποιηθούν χημικά ή κρυογονικά πριν από την ανάλυση με SIMS (De Samber et al., 2020), και επομένως, ενδέχεται να προκύψουν αλλαγές στις ιδιότητες των NPs.

#### **2.3.4 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι**

Ηλεκτροχημικές τεχνικές, όπως η βολταμετρία και η χρονοαμπερομετρία με βάση τη σύγκρουση σωματιδίων -ηλεκτροδίων, έχουν μεγάλες δυνατότητες για in situ ανίχνευση και χαρακτηρισμό νανοϋλικών σε υδατικά περιβάλλοντα (M. M. P. S. Neves et al., 2020). Η ηλεκτροχημική μέτρηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε φορητά όργανα, καθιστώντας τα ιδιαίτερα κατάλληλα για επιτόπια περιβαλλοντική ανάλυση.

Στις μετρήσεις βολταμετρίας, τα μεταλλικά νανοσωματίδια παράγουν ηλεκτροχημικά σήματα σε διαφορετικά δυναμικά ηλεκτροδίων από τα αντίστοιχα διαλυμένα είδη μετάλλων, τα οποία μπορούν να μεταφραστούν σε ανίχνευση και ποσοτικοποίηση νανοϋλικών. Οι βολταμετρικές τεχνικές, όπως η ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία και η καθοδική αναδιαλυτική βολταμετρία προσρόφησης, έχουν διερευνηθεί για την ανίχνευση μιας ποικιλίας νανοϋλικών, συμπεριλαμβανομένων των μεταλλικών χαλκογονιδίων (π.χ. Cu<sub>x</sub>S (Krzynarić et al., 2008), FeS (Bura-Nakić et al., 2013; Marguš et al., 2016) και HgSe) (Iglesias-Mayor et

al., 2019) και των μεταλλικών NPs (π.χ. Au (Pumera et al., 2005) και Ag) (W. Chen et al., 2019; Toh et al., 2013), τόσο σε τεχνητές και όσο φυσικές υδατικές μήτρες. Ωστόσο, το βολταμετρικό σήμα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεση της υδατικής μήτρας, συμπεριλαμβανομένου του τύπου και της σύνθεσης του ηλεκτρολύτη, καθώς και της παρουσίας ηλεκτρενεργών διαλυμένων μετάλλων, ανόργανων υποκαταστατών (π.χ. ιόντα σουλφιδίου) και φυσικής οργανικής ύλης (NOM) (Bura-Nakić et al., 2013; Marguš et al., 2016). Επιπλέον, η εκλεκτικότητα στις μετρήσεις βολταμετρίας μιας αναλυόμενης ουσίας είναι σχετικά χαμηλή. Για παράδειγμα, νανοσωματίδια διαφορετικών θειούχων μετάλλων μπορούν να παράγουν ένα ηλεκτροχημικό σήμα σε παρόμοια δυναμικά οξειδοαναγωγής, το οποίο εμποδίζει την ξεκάθαρη ταυτοποίησή τους (Bura-Nakić et al., 2007). Η βολταμετρική απόκριση των NPs εξαρτάται επίσης από τις άλλες ιδιότητές τους, για παράδειγμα, το μέγεθος (Toh et al., 2013), την επιφανειακή επικάλυψη (Toh et al., 2015) και την κατάσταση συσσώρευσης (W. Chen et al., 2019). Έτσι, παραμένει μια πρόκληση η χρήση βολταμετρίας για την ανάλυση νανοσωματιδίων σε πολύπλοκα περιβαλλοντικά δείγματα.

Οι χρονοαμπερομετρικές τεχνικές που βασίζονται σε σύγκρουση σωματιδίων-ηλεκτροδίου έχουν δείξει δυνατότητες ποσοτικής ανάλυσης νανοϋλικών σε υδατικές μήτρες σε μια βάση ενός μόνο σωματιδίου (Sokolov et al., 2016). Σε μια χρονοαμπερομετρική μέτρηση, το δυναμικό του ηλεκτροδίου διατηρείται σταθερό και καταγράφεται η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος σε συνάρτηση με το χρόνο (χρονοαμπερομετρικό προφίλ). Τυπικά, πολλαπλές κορυφές στιγμιαίου σήματος (σύντομο και παροδικό σήμα) μπορούν να παρατηρηθούν σε ένα

χρονοαμπερομετρικό προφίλ, καθεμία από τις οποίες αντιστοιχεί σε ένα συμβάν σύγκρουσης σωματιδίου- ηλεκτροδίου που ακολουθείται από ηλεκτροοξειδωση του σωματιδίου. Οι συχνότητες και τα φορτία των κορυφών στιγμιαίου σήματος μεταφράζονται περαιτέρω στις συγκεντρώσεις και τα μεγέθη των NPs. Η χρονοαμπερομετρία με βάση τη σύγκρουση σωματιδίων μέσω του μηχανισμού της ηλεκτροοξειδωσης, δηλαδή η ανοδική κουλουρομετρία σωματιδίων (που ονομάζεται επίσης χρονοαμπερομετρία πρόσκρουσης σωματιδίων ή μέθοδος "νανοπρόσκρουσης"), εξελίχθηκε πρόσφατα για την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων (X. Li et al., 2019; Sokolov et al., 2016; Stuart et al., 2012; Zampardi et al., 2018). Εκτός από τη μέτρηση των συγκεντρώσεων και των μεγεθών των σωματιδίων, αυτή η τεχνική έχει επιδείξει ικανότητες προσδιορισμού των μορφολογιών των νανοϋλικών (Plowman et al., 2016) και αξιολόγησης καταστάσεων συσσώρευσης (π.χ. μη αναστρέψιμη ή αναστρέψιμη συσσώρευση) (Ezra et al., 2020; Sokolov et al., 2015). Παρά αυτές τις δυνατότητες, η απόδοση της μεθόδου «νανοπρόσκρουση» σε πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες δεν έχει ακόμη επικυρωθεί, ιδίως λαμβάνοντας υπόψη τις πιθανές επιδράσεις των ηλεκτρενεργών συστατικών, όπως η NOM.

### **2.3.5 Μέθοδοι κλασμάτωσης μεγέθους**

Τα νανοϋλικά στο περιβάλλον είναι διασκορπισμένα σε διάφορα μεγέθη και είναι σημαντικό να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι κατανομές μεγέθους σωματιδίων των νανοϋλικών. Ορισμένες από τις μεθόδους που συζητήθηκαν παραπάνω (π.χ. spICP-MS και χρονοαμπερομετρία πρόσκρουσης σωματιδίων) έχουν δείξει ικανότητα ή δυνατότητα προσδιορισμού των κατανομών μεγέθους των NPs σε πολύπλοκες υδατικές μήτρες. Είναι επίσης επιθυμητό να διαχωριστούν τα NPs με διαφορετικά

μεγέθη πριν από την ανάλυση και τον χαρακτηρισμό τους. Η διαδοχική διήθηση και η υπερφυγοκέντρωση έχουν χρησιμοποιηθεί ως μέθοδοι κλασμάτωσης για τον διαχωρισμό κολλοειδών/NPs με διαφορετικά μεγέθη (Baalousha et al., 2020; Rand & Ranville, 2019). Επιπλέον, έχουν αναπτυχθεί μια ποικιλία τεχνικών για πιο ακριβή κλασμάτωση μεγέθους των NPs, συμπεριλαμβανομένης της υδροδυναμικής χρωματογραφίας (HDC), της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγέθους (SEC), της κλασμάτωσης Πεδίου-Ροής (FFF), της τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης (CE) και της ανάλυσης διαφορικής κινητικότητας με ηλεκτροψεκασμό (ES-DMA).

Η HDC είναι μια εύκολη τεχνική για τον διαχωρισμό σωματιδίων και μακρομορίων με βάση το μέγεθός τους. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες στήλες HDC είναι πληρωμένες στήλες με μη πορώδη μικροσφαιρίδια (σε σύγκριση με τα πορώδη μικροσφαιρίδια στις στήλες SEC), αν και στήλες σε άλλες μορφές (π.χ. ανοιχτό σωληνοειδές τριχοειδές (Fischer & Giersig, 1994) και μικροσίπ) (Blom et al., 2003) είναι επίσης διαθέσιμες. Σωματίδια διαφορετικών μεγεθών (και αντίστοιχα διαφορετικών υδροδυναμικών διαμέτρων) διαχωρίζονται καθώς ρέουν μέσα από μια πληρωμένη στήλη κλίνης, λόγω των βαθμίδων ταχύτητας που αναπτύσσονται μέσα στα τριχοειδή αγγεία μεταξύ των μικροσφαιριδίων. Τα μεγαλύτερα σωματίδια εκλούνται γρηγορότερα επειδή περνούν λιγότερο χρόνο κοντά στις άκρες των τριχοειδών αγγείων, όπου η γραμμική ταχύτητα είναι πιο αργή (Tiede, Boxall, et al., 2009). Η HDC μπορεί να συζευχθεί με μια σειρά εργαλείων ανάλυσης, όπως DLS, σκέδαση φωτός με λέιζερ πολλαπλών γωνιών και ανιχνευτές UV-vis και φθορισμού (Brewer & Striegel, 2009; Philippe & Schaumann, 2014a; Proulx et al., 2014). Ειδικότερα, η HDC που συνδέεται με ICP-MS, είτε σε συμβατική λειτουργία είτε σε

λειτουργία μεμονωμένων σωματιδίων, έχει επιδείξει μεγάλες δυνατότητες διαχωρισμού και προσδιορισμού μεγέθους NPs σε υδατικά δείγματα σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (π.χ. με τιμές LOD κάτω από 0,1 µg/L) (Pergantis et al., 2012; Proulx et al., 2014; Tiede, Boxall, et al., 2009).

Στη SEC, τα NPs με διαφορετικά μεγέθη και τα διαλυμένα μεταλλικά ιόντα/σύμπλοκα διαχωρίζονται μετά τη διέλευσή τους από μία στήλη υγρής χρωματογραφίας πληρωμένη με πορώδη σωματίδια μεγέθους μικρομέτρων. Τα μεγαλύτερα NPs εκκλούνται πρώτα, ακολουθούμενα από μικρότερα σωματίδια και τα διαλυμένα είδη εκκλούνται τελευταία (Pitkänen & Striegel, 2016; Soto-Alvaredo et al., 2013). Η μέθοδος SEC σε συνδυασμό με το ICP-MS έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για τον διαχωρισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό μεταλλικών NPs (π.χ. Ag και Au) (Y. Yang et al., 2018; X.-X. Zhou et al., 2014), NPs οξειδίων μετάλλων (π.χ. NiO και CeO<sub>2</sub>) (X.-X. Zhou et al., 2016), NPs θείουχου μετάλλου (π.χ. Ag<sub>2</sub>S) (Malejko et al., 2018) και των αντίστοιχων μεταλλικών ιόντων σε δείγματα νερού, καθώς και Au NPs και Ag NPs σε βιολογικές μήτρες, όπως φύκια και βακτήρια (Dong et al., 2019) μετά από αλκαλική χώνευση ή κυτταρική λύση. Να σημειωθεί ότι η SEC έχει χρησιμοποιηθεί μέχρι στιγμής μόνο για το διαχωρισμό NPs με γνωστά μεγέθη που έχουν εμβολιαστεί σε υδατικά δείγματα ή εκτίθενται σε οργανισμούς. Η ικανότητα αυτής της τεχνικής για την ανάλυση δειγμάτων με άγνωστα μεγέθη δεν έχει ακόμη αποδειχθεί.

Η Κλασμάτωση Πεδίου-Ροής (FFF) είναι μια οικογένεια τεχνικών που χρησιμοποιούνται ευρέως για τον διαχωρισμό και τον καθορισμό του μεγέθους βιομορίων, φυσικών κolloειδών και νανοσωματιδίων (Kammer et al., 2011). Σε

αντίθεση με τις μεθόδους χρωματογραφίας, η κλασμάτωση στην FFF λαμβάνει χώρα σε ένα λεπτό, επιμηκές κανάλι χωρίς στατική φάση υπό τη δράση ενός εξωτερικού πεδίου (π.χ. φυγόκεντρη δύναμη ή ροή) που εφαρμόζεται κάθετα σε μια στρωτή ροή, στην οποία διαχέονται οι αναλυόμενες ουσίες (Laborda et al., 2016). Μεταξύ των διαφορετικών τύπων των τεχνικών FFF, η FFF ροής (FLFFF) και ιδιαίτερα η ασύμμετρη FLFFF (AF4), είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη για τον διαχωρισμό και την ανάλυση NPs με διαφορετικά μεγέθη. Η FLFFF μπορεί να συνδυαστεί με μια σειρά τεχνικών ανάλυσης, όπως UV-vis, φθορισμό, DLS, TEM, AFM και ICP-MS και η FLFFF σε συνδυασμό με το ICP-MS έχει γίνει ένα ισχυρό και δημοφιλές εργαλείο για την ανάλυση νανοϋλικών σε επίπεδο  $\mu\text{g/L}$  σε περιβαλλοντικές μήτρες (Baalousha et al., 2011; Meermann, 2015), όπως τα λύματα (Hoque et al., 2012) και το νερό ποταμού (Mudalige et al., 2015). Αυτές οι διαδοχικές αναλυτικές μέθοδοι συνδύασαν τα πλεονεκτήματα της FLFFF, όπως η υψηλή ανάλυση μεγέθους σε ένα ευρύ φάσμα μεγεθών και η ελάχιστη αλλαγή στις ιδιότητες των NPs, αλλά και τα πλεονεκτήματα του ICP-MS, όπως η υψηλή ευαισθησία και η στοιχειακή εκλεκτικότητα. Επιπλέον, η Κλασμάτωση Πεδίου-Ροής με φυγόκεντρο ή καθίζηση (SdFFF), η οποία περιλαμβάνει καθίζηση σωματιδίων λόγω φυγόκεντρης δύναμης, είναι ο άλλος τύπος FFF που μπορεί να συζευχθεί με το ICP-MS και αυτή η τεχνική είναι πιο κατάλληλη για διαχωρισμό και ανάλυση NPs με μεγαλύτερες πυκνότητες και μεγέθη. Πρόσφατα, η σύζευξη της FLFFF και της SdFFF με το sICP-MS επέτρεψε τον χαρακτηρισμό νανοσύνθετων σωματιδίων, όπως τα NPs πυρήνα-κελύφους  $\text{Ag@SiO}_2$  (Huynh et al., 2016) και  $\text{Au@Ag}$  (Merrifield, Stephan, et al., 2017), καθώς και τα Au NPs που περιέχονται σε κολλοειδή νανοπλαστικά (Barber et al., 2020). Οι μέθοδοι της FFF μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κλασμάτωση NPs

σε ένα ευρύ φάσμα μεγεθών (από ένα νανόμετρο έως μερικά μικρόμετρα). Ωστόσο η απώλεια NPs κατά τη διαδικασία κλασμάτωσης είναι ένα πρόβλημα που μένει να αντιμετωπιστεί.

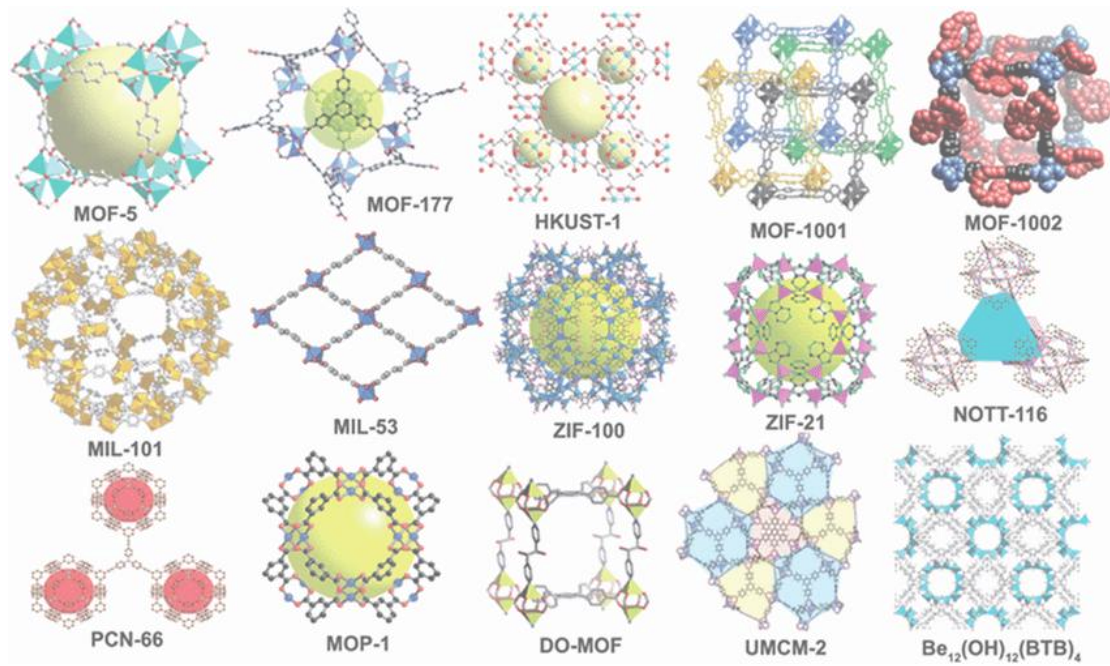
Η τριχοειδής ηλεκτροφόρηση (CE) μπορεί να διαχωρίσει NPs με διαφορετικά μεγέθη και ιδιότητες επιφανειακού φορτίου. Όταν αιωρούνται σε υδατικά μέσα, μια ποικιλία νανοσωματιδίων (π.χ. NPs οξειδίων μετάλλων, μεταλλικά και ανθρακούχα νανοϋλικά) φέρουν επιφανειακά φορτία. Τα φορτισμένα NPs μεταναστεύουν οδηγούμενα από ηλεκτροσωματική ροή υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και παρουσιάζουν ηλεκτροφορητικές κινητικότητες που είναι ανάλογες του λόγου φορτίου προς μέγεθος των σφαιρικών NPs, οι οποίες επιτρέπουν την κλασμάτωσή τους με ηλεκτροφορητικές μεθόδους, συμπεριλαμβανομένης της ηλεκτροφόρησης πηκτής και της CE (Surugau & Urban, 2009). Σε σύγκριση με την ηλεκτροφόρηση σε πηκτή, η CE τυπικά οδηγεί σε πιο αναπαραγωγίμο χρόνο μετανάστευσης και υψηλότερη ανάλυση μεγέθους (Leopold et al., 2016). Οι πρώτες μελέτες για τον ηλεκτροφορητικό διαχωρισμό νανοϋλικών χρησιμοποίησαν TEM, UV-vis και φασματοσκοπία φθορισμού για την ανάλυση των νανοϋλικών (Laborda et al., 2016). Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι ανάλυσης λειτουργούν συνήθως για νανοϋλικά σε υψηλές συγκεντρώσεις, γεγονός που καθιστά τις αντίστοιχες ηλεκτροφορητικές μεθόδους ακατάλληλες για την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων. Πρόσφατα, η CE συνδυάστηκε με ICP-MS για το διαχωρισμό και το χαρακτηρισμό του μεγέθους των NPs Ag και Au σε πολύπλοκες μήτρες, συμπεριλαμβανομένων των υδάτων των ποταμών και των υγρών αποβλήτων, με LODs στο επίπεδο των υπομικρογραμμαρίων ανά λίτρο (Franze &

Engelhard, 2014; L. Liu et al., 2014). Επιπλέον, η CE έχει συζευχθεί με το sPICP-MS για ανάλυση Ag NPs με διαφορετικά μεγέθη (Mozhayeva et al., 2017) και διαφορετικές επιφανειακές επικαλύψεις (Mozhayeva & Engelhard, 2017). Ωστόσο, η έλλειψη προτύπων NPs που να ταιριάζουν με τη μήτρα αποτελεί επί του παρόντος σημαντικό παράγοντα που περιορίζει την εφαρμογή των μεθόδων CE για την ανάλυση νανοϋλικών σε περιβαλλοντικές μήτρες.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

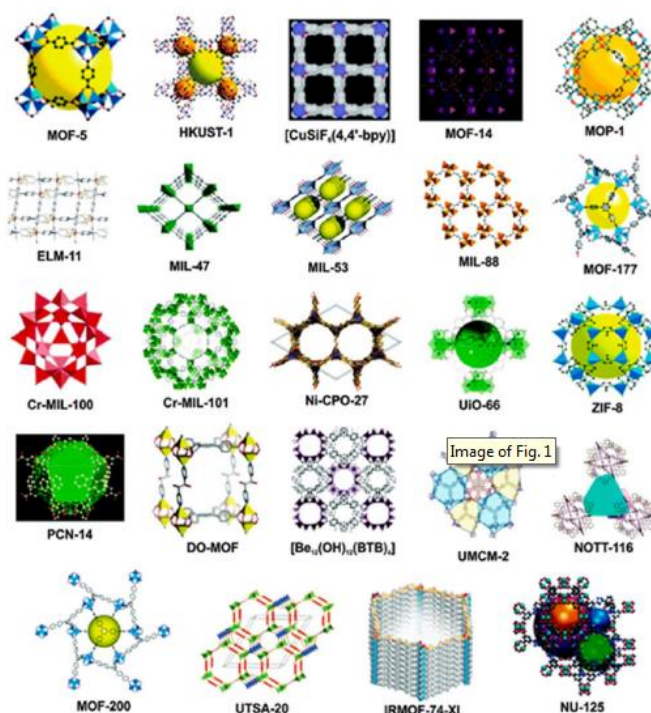
### ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ- ΜΟFs





### 3.1 Μεταλλοργανικά πορώδη υλικά (MOFs)

Τα MOFs είναι ένας νέος τύπος πορώδους υβριδικού υλικού που μπορεί να σχεδιαστεί με διαφορετικούς τρόπους με σκοπό τον έλεγχο της λειτουργικότητας των πόρων. Είναι κρυσταλλικά, τρισδιάστατα, υλικά που περιλαμβάνουν δευτερεύουσες δομικές μονάδες (SBUs), συστάδες μεταλλικών ιόντων και οργανικούς υποκαταστάτες που ενώνονται μέσω δεσμών ένταξης (Mahmood et al., 2017). Ως εκ τούτου, τα MOF θεωρούνται υποσχόμενα υλικά για εφαρμογές ανίχνευσης, ανταλλαγής ιόντων, ρόφησης αερίων, διαχωρισμούς, φωτοκατάλυση, κατάλυση, παροχή φαρμάκων, συλλογή νερού και ενέργειας (Gutiérrez et al., 2020). Το παρακάτω σχήμα δείχνει τις δομές διαφορετικών MOF που σχεδιάστηκαν από ερευνητές τα τελευταία χρόνια (Darabdhara & Ahmaruzzaman, 2022).



**Σχήμα 8:** Διαφορετικές δομές κάποιων MOFs. Πηγή: (Darabdhara & Ahmaruzzaman, 2022)

### **3.2 Κατηγορίες των MOFs και μέθοδοι σύνθεσης**

Τα MOF μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε κατιονικά, ανιονικά και ουδέτερα. Το  $\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})\text{NO}_3$  και το  $\text{Cu}(4, 4'\text{-bpy})_2(\text{PF}_6)$  είναι δύο παραδείγματα κατιονικών MOF. Τα ουδέτερα MOF έχουν ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις ξενιστή-επισκέπτη σε σύγκριση με τις αλληλεπιδράσεις σε φορτισμένα στερεά. Το MOF-5 είναι ένα παράδειγμα ουδέτερου MOF (Y. Wu et al., 2018) και το  $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{Cd}_2(\text{bpd}_3)_3]\cdot 4\text{dma}$  είναι ένα παράδειγμα ανιονικού MOF (Akhbari & Morsali, 2013).

Η συμβατική μέθοδος για τη σύνθεση MOF σε υγρή φάση περιλαμβάνει την ανάδευση ενός διαλύματος που περιέχει μείγμα οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών ιόντων σε δεδομένη αναλογία σε έναν συγκεκριμένο διαλύτη. Η θερμοκρασία πρέπει να διατηρείται σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Καθαροί κρύσταλλοι MOF λαμβάνονται με διήθηση του μίγματος αντίδρασης και περαιτέρω με εξάτμιση διαλύτη.

Η υδροθερμική και η διαλυτοθερμική σύνθεση είναι μερικές από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται επίσης για την παρασκευή MOF και περιλαμβάνουν θέρμανση του μίγματος αντίδρασης σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Συνήθως, οργανικοί διαλύτες με υψηλές διαλυτότητες ή μίγματα αυτών, όπως DMF (διμεθυλοφορμαμίδιο), διαιθυλο φορμαμίδιο,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (ακετόνη),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (ακετονιτρίλιο),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (αιθανόλη) ή  $\text{CH}_3\text{OH}$  (μεθανόλη) χρησιμοποιούνται για διαλυτοθερμικές διεργασίες. Για αντιδράσεις που εκτελούνται σε χαμηλή θερμοκρασία η σύνθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε γυάλινα φιαλίδια, ενώ για αντιδράσεις που απαιτούν θερμοκρασίες μεγαλύτερες από  $130^\circ\text{C}$ ,

χρησιμοποιούνται αυτόκλειστα μικρού όγκου επικαλυμμένα με τεφλόν (Farha & Hurr, 2010).

Η υδροθερμική σύνθεση θεωρείται ως μία από τις πράσινες μεθόδους για τη σύνθεση των MOFs καθώς χρησιμοποιεί νερό ως διαλύτη αντί για άλλους οργανικούς διαλύτες. Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει την ανάμειξη ιόντων μετάλλων, διαλυτών, οργανικών υποκαταστατών και άλλων υλικών σε καθορισμένη αναλογία σε ένα αυτόκλειστο επικαλυμμένο με τεφλόν. Η αντίδραση εκτελείται σε αντιδραστήρα υψηλής θερμοκρασίας σε καθορισμένη θερμοκρασία. Ο αντιδραστήρας στη συνέχεια αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Οι διάφορες ακαθαρσίες που υπάρχουν αφαιρούνται κατά την πλύση του προϊόντος με απιονισμένο νερό. Το καθαρό MOF μπορεί να ληφθεί με καθαρισμό του προϊόντος με αιθανόλη ή άλλα διαλύματα οργανικών διαλυτών και ξήρανση υπό κενό. Άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των MOFs είναι: η μέθοδος με τη χρήση μικροκυμάτων, η χημική μέθοδος με τη χρήση υπερήχων (sonochemical process), η μηχανοχημική μέθοδος (mechanochemical method), η ηλεκτροχημική και η μέθοδος αργής εξάτμισης (slow evaporation method) (Darabdhara & Ahmaruzzaman, 2022).

### **3.3 Ιδιότητες των MOFs**

Τα MOFs είναι ευρέως διαδεδομένα λόγω των χρήσιμων ιδιοτήτων τους, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω:

❖ **Ισορρηκτική διαστολή - Isoreticular Expansion:** Ένα από τα σημαντικά χαρακτηριστικά των MOF είναι η ισορρηκτική διαστολή που περιλαμβάνει την

κατασκευή μιας διευρυμένης δομής πλαισίου διατηρώντας παρόμοια τοπολογία. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας παρόμοιους υποκαταστάτες διευρυμένου μήκους που έχουν ως αποτέλεσμα ένα MOF με μεγάλο μέγεθος πόρων και αυξημένη επιφάνεια (Furukawa et al., 2011). Αυτή η ιδιότητα των MOF τα καθιστά πολύ ικανά για εφαρμογή στην απομάκρυνση ρύπων καθώς προσφέρουν μεταβλητά μεγέθη πόρων (μικροπορώδη, μεσοπορώδη). Αυτή η διακύμανση στο μέγεθος των πόρων κάνει τα MOF να διευρύνουν την εφαρμογή τους σε διαφορετικά πεδία, όπως σε αισθητήρες, στην προσρόφηση, στην κατάλυση, στη διαγνωστική ιατρική και στη μεταφορά φαρμάκων.

- ❖ **Σταθερότητα των MOFs στο νερό:** Η σταθερότητα των MOFs στην υδατική φάση είναι μια άκρως υποχρεωτική προϋπόθεση για την επιτυχή εφαρμογή τους στην απομάκρυνση των ρύπων από το ρυπασμένο νερό, εκτός από τις ευρείες εφαρμογές των MOF σε διάφορους κλάδους, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης επιβλαβών αερίων, των διαχωρισμών και της κατάλυσης. Ωστόσο, η δυνατότητα εφαρμογής τους στην απορρύπανση του νερού παραμένει περιορισμένη λόγω της χαμηλής σταθερότητάς τους στην υδατική φάση (Tan et al., 2014). Η σταθερότητα των MOFs στην υδατική φάση εξαρτάται κυρίως από την ισχύ των δεσμών ένταξης μετάλλου-υποκαταστάτη. Πολλές έρευνες έχουν αναφέρει έναν αριθμό ασταθών MOF κατά την έκθεση σε υγρασία και νερό, τα οποία είναι συστατικό σχεδόν κάθε βιομηχανικής τεχνικής. Η παρουσία μορίου νερού επηρεάζει σημαντικά τη σταθερότητα των MOFs καθώς ανταγωνίζεται τον οργανικό υποκαταστάτη για το συντονισμό με το μεταλλικό ιόν. Από την άλλη πλευρά, οι ισχυροί δεσμοί ένταξης εμποδίζουν την

παρεμβολή των μορίων του νερού και έχουν ως αποτέλεσμα την καλή σταθερότητα. Εκτός από τους δεσμούς ένταξης μετάλλου-υποκαταστάτη, η σταθερότητα της δομής του MOF εξαρτάται επίσης από πολλούς άλλους παράγοντες, όπως η γεωμετρία, η υδροφοβικότητα, το πορώδες και άλλες συνθήκες όπως το pH και η θερμοκρασία (Feng et al., 2018).

❖ **Τροποποιήσεις των δευτερευουσών δομικών μονάδων (SBU):** Οι δευτερεύουσες δομικές μονάδες αναφέρονται σε ένα σύμπλεγμα μεταλλικών ιόντων στο οποίο τα μεταλλοϊόντα συνδέονται μεταξύ τους με μη μεταλλικούς δεσμούς, όπως οι καρβοξυλικοί καταλήγοντας να παράγουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Η μετασυνθετική ανταλλαγή κατιόντων είναι μία από τις προσεγγίσεις που υιοθετούνται για την τροποποίηση των SBU μέσω ανταλλαγής μεταλλικών ιόντων διατηρώντας παράλληλα τη διάταξη του πλαισίου και χρησιμοποιείται κυρίως για την προσαρμογή των ιδιοτήτων των MOF, όπως η προσρόφηση και η καταλυτική απόδοση. Εκτός από την τροποποίηση της ανταλλαγής κατιόντων, υπάρχουν πολλές άλλες προσεγγίσεις για μετασυνθετικές τροποποιήσεις του ανόργανου SBU, οι οποίες περιλαμβάνουν (i) Τροποποίηση με αλλαγή του σθένους κατιόντων, (ii) Τροποποίηση των SBU μέσω σχηματισμού της ασυνέχειας του κρυσταλλικού πλέγματος και (iii) Τροποποίηση των SBU μέσω της εισαγωγής νέων ειδών (Ha et al., 2019).

### **3.4 Πλεονεκτήματα των MOFs**

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των MOF μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

A) Έχουν πολύ μεγάλο πορώδες και μεγάλη ειδική επιφάνεια

Β) Είναι πολυλειτουργικά υλικά με πολλές λειτουργίες και ιδιότητες

Γ) Επιτρέπουν την εύκολη ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων (-NH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, -OH, -COOH, ...) που προσδίδουν πληθώρα χρήσιμων ιδιοτήτων

Δ) Επειδή αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από οργανικά μόρια συνδεδεμένα με μεταλλικά ιόντα μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως αρχικές ενώσεις για ποικιλία οργανικών αντιδράσεων (μετασυνθετική τροποποίηση της δομής)

Ε) Πολλά MOFs έχουν ευκίνητες δομές (που δεν παρουσιάζουν οι ζεόλιθοι) και παρουσιάζουν ασυνήθιστες ιδιότητες προσρόφησης αερίων ή ενώσεων σε υγρή φάση. Η ευκίνησία αυτή μπορεί να βοηθήσει στο να γίνουν ακόμα και αντιδράσεις μέσα στους πόρους.

### **3.5 Γενικές Εφαρμογές των MOFs**

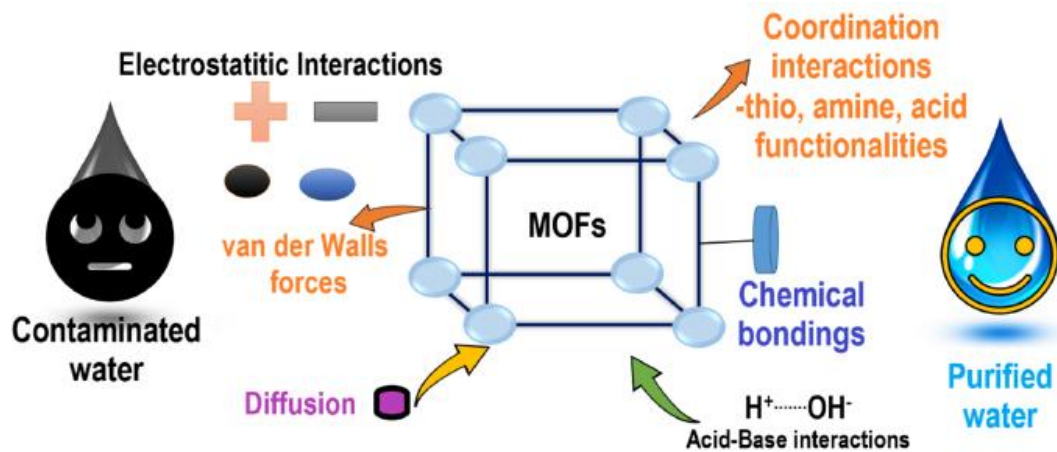
Τα MOFs πλέον είναι ευρέως γνωστά στην επιστημονική κοινότητα με πολλαπλές εφαρμογές, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω. Τα MOFs χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση και τη μεταφορά ενώσεων για ενεργειακούς ή περιβαλλοντικούς σκοπούς, αλλά και στη διαχείριση υγρών αποβλήτων (για την απομάκρυνση τοξικών συστατικών). Επίσης, χρησιμοποιούνται στην ετερογενή κατάλυση (ως καταλυτικά υλικά) και στην προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση και διαχωρισμό συστατικών μέσω προσρόφησης (πχ. SPE, SPME, μSPE κ.α.). Παράλληλα βρίσκουν εφαρμογή ως χημικοί αισθητήρες (πχ για την ανίχνευση βιομορίων, μεταλλικών ιόντων, εκρηκτικών υλικών, περιβαλλοντικών τοξινών και υγρασίας) αλλά και ως βιοφάρμακα στη στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων στον οργανισμό (Darabdhara & Ahmaruzzaman, 2022).



### **3.6 MOFs και προσρόφηση**

#### **3.6.1 Τα MOF ως προσροφητικά υλικά για την απορρύπανση του νερού**

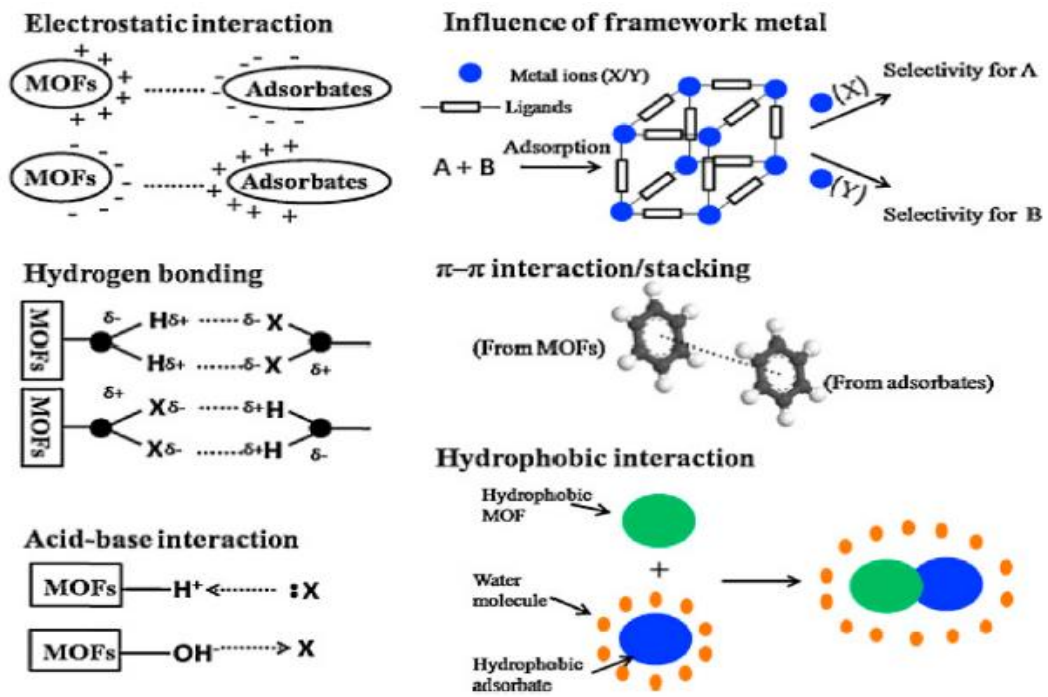
Τα MOF έχουν αναδειχθεί ως εξαιρετικά προσροφητικά υλικά για τον καθαρισμό του νερού, λόγω των αξιοσημείωτων ιδιοτήτων τους, όπως η μεγάλη επιφάνεια, η παρουσία επαρκούς αριθμού πόρων στη δομή, η μεταβλητή λειτουργικότητα, η κρυσταλλικότητα και η καλή θερμική και μηχανική σταθερότητα. Η επαρκώς υψηλή επιφάνεια και το πορώδες παρέχουν εύκολη πρόσβαση και διάχυση των στοχευόμενων ρύπων μέσω των θέσεων προσρόφησης σε όλη τη δομή του MOF. Η συμπεριφορά προσρόφησης των MOFs επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη μορφολογία και το μέγεθος των πόρων. Οι πόροι των MOF μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: το μικροπορώδες και το μεσοπορώδες μέγεθος πόρων που κυμαίνεται συνήθως από 0 έως 3 nm αλλά μπορεί να φτάσει έως και τα 9,8 nm. Έχουν την τάση να παγιδεύουν μια ποικιλία μορίων που κυμαίνονται από πολυμερή έως νανοσωματίδια και μεμονωμένα άτομα μετάλλου. Η δυνατότητα προσαρμογής τόσο της δομής όσο και των ιδιοτήτων με την κατάλληλη επιλογή του οργανικού υποκαταστάτη και του μεταλλικού ιόντος καθιστά τα MOF πιο πλεονεκτικά σε σχέση με άλλα ροφητικά υλικά. Ως εκ τούτου, λόγω των αξιοσημείωτων δομικών τους χαρακτηριστικών, έχουν αποδείξει την εφαρμογή τους ως προσροφητικά για την απομάκρυνση μεγάλης ποικιλίας ρύπων από το νερό (Darabdhara & Ahmaruzzaman, 2022).



**Σχήμα 9:** Διαφορετικές αλληλεπιδράσεις προσρόφησης MOFs με αφαίρεση τοξικών μεταλλικών ιόντων από υδατικά μέσα. Πηγή:(Mohan et al., 2022)

### **3.6.2 Μηχανισμός προσρόφησης για τα MOFs**

Η προσρόφηση ιόντων βαρέων μετάλλων σε MOF μπορεί να αποδοθεί στις φυσικές και χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των MOF και της προσροφούμενης ουσίας. Η παρουσία ενεργών θέσεων και το υψηλό πορώδες παρέχει μια δυναμική επιφάνεια για προσρόφηση. Στις δομές των MOFs, η ύπαρξη κρίσιμων λειτουργικών ομάδων, όπως  $-SH-NH_2$ ,  $-S-$ ,  $-CS-CS-$  κ.λπ., είναι υπεύθυνη για την αύξηση της ικανότητας απομάκρυνσης (Adalikwu et al., 2019). Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι διαφορετικοί μηχανισμοί προσρόφησης που μπορεί να προκύψουν κατά την προσρόφηση οργανικών και ανόργανων ενώσεων στα MOF (Hasan & Jhung, 2015).



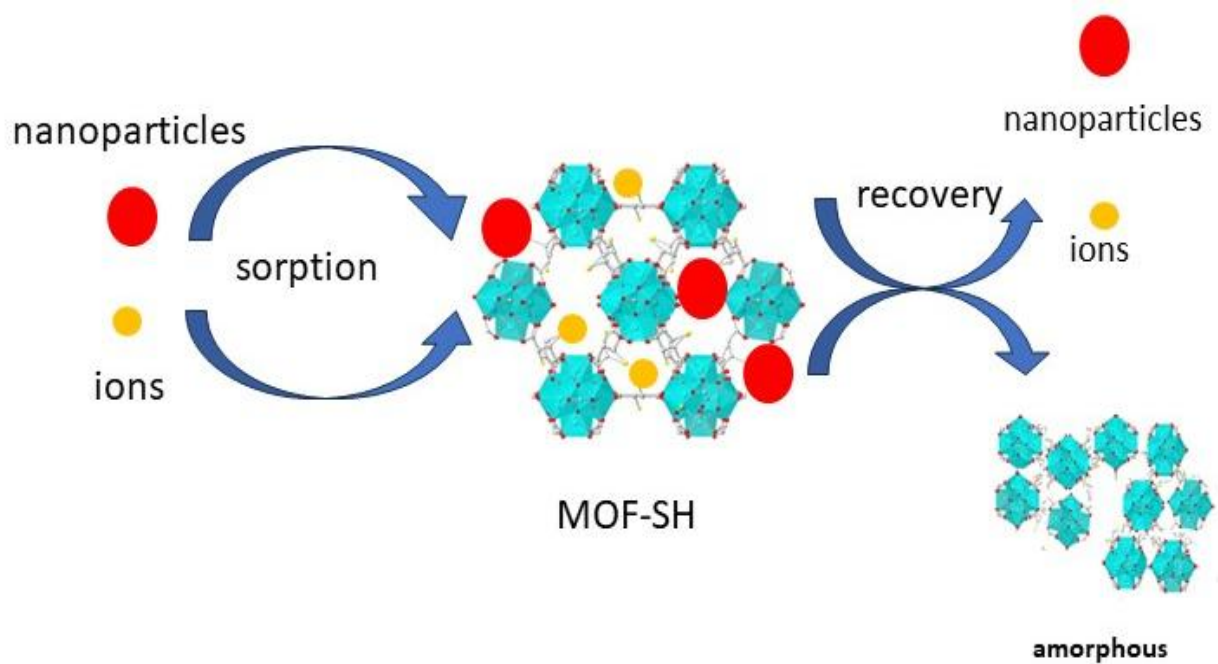
**Σχήμα 10:** Διαφορετικοί μηχανισμοί προσρόφησης των MOFs. Πηγή: (Hasan & Jung, 2015)



# **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ  
ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΕ  
ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ ΜΕ  
ΜΕΡΚΑΠΤΟΣΟΥΚΙΝΙΚΟ ΟΞΥ



## Περίληψη

Η αυξανόμενη χρήση νανοϋλικών σε εμπορικά προϊόντα έχει εγείρει ανησυχίες σχετικά με τις πιθανές επιπτώσεις τους στην ποιότητα του νερού και στους ζωντανούς οργανισμούς. Μέχρι στιγμής, τα περισσότερα προσροφητικά που έχουν αναφερθεί για την απομάκρυνση τέτοιων ρύπων από το νερό βασίζονται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ή στον εγκλωβισμό στους πόρους του προσροφητικού υλικού, περιορίζοντας τη χρήση τους σε συνάρτηση με τις ιδιότητες της επιφάνειας και το μέγεθος των νανοϋλικών. Σε αυτό το κεφάλαιο, συντέθηκε ένα μεταλλο-οργανικό πλέγμα ζirkονίου με μερκαπτοσουκινικό οξύ που φέρει ελεύθερες ομάδες θειόλης ως ροφητικό υλικό για την απομάκρυνση μεταλλικών νανοσωματιδίων και μεταλλικών ιόντων από το νερό. Διαπιστώθηκε ότι η ρόφηση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του MOF μέσω του σχηματισμού ισχυρών χημικών δεσμών μετάλλου-θειόλης που επιτρέπουν τη γρήγορη πρόσληψη νανοσωματιδίων και ιόντων ευγενών μετάλλων από το νερό (<1 h). Η μέγιστη ικανότητα ρόφησης βρέθηκε να εξαρτάται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων και κυμάνθηκε από 8-41,5 mg /g. Η επιφανειακή κάλυψη των νανοσωματιδίων δεν επηρέασε την απόδοση ρόφησης, η οποία διατηρήθηκε και σε φυσικά ύδατα μεταβλητής πολυπλοκότητας. Το υλικό ήταν επίσης αποτελεσματικό σε στήλες σταθερής κλίνης με εκτιμώμενη μέγιστη ικανότητα ρόφησης περίπου 7 mg /g, η οποία είναι σημαντικά υψηλότερη από τις περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις των νανοσωματιδίων και επαρκής για την απομάκρυνσή τους από βιομηχανικά απόβλητα. Είναι σημαντικό ότι τα προσροφημένα νανοσωματίδια μπορούσαν να ανακτηθούν ποσοτικά (>90%) (εις βάρος όμως της διάσπασης του υλικού)



επιτρέποντας την πιθανή επαναχρησιμοποίησή και ανακύκλωση τους για άλλες εφαρμογές

### **1.1 Εισαγωγή**

Την τελευταία δεκαετία, η μαζική παραγωγή και χρήση προϊόντων που περιέχουν νανοσωματίδια (NPs) έχει αυξηθεί εκθετικά, ειδικά στους τομείς της ηλεκτρονικής, της ενέργειας, των χρωμάτων και της βιοϊατρικής. Ο Οργανισμός Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (Ο.Ο.Σ.Α.) έχει προσδιορίσει διάφορα είδη νανοσωματιδίων - μεταξύ των οποίων τα νανοσωματίδια του αργύρου (AgNPs), το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το διοξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) και το διοξείδιο του δημητρίου (CeO<sub>2</sub>) - ως ιδιαίτερου ενδιαφέροντος λόγω των ευρύτατων εφαρμογών τους (T. Wang & Liu, 2022). Η αυξανόμενη χρήση προϊόντων που περιέχουν NPs όμως έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωσή τους στα περιβαλλοντικά συστήματα, προκαλώντας ανησυχίες σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις τους (Donia & Carbone, 2019- Peng et al., 2017- T. Wang & Liu, 2022). Τα υδάτινα συστήματα, ειδικότερα, είναι ευάλωτα στη ρύπανση από νανοσωματίδια, καθώς δέχονται σημαντικές ποσότητες ρύπων είτε με άμεση απόρριψη (π.χ. επιφανειακή και υπόγεια απορροή ή απόρριψη λυμάτων) είτε έμμεσα μέσω της διείσδυσης στο έδαφος (Malakar & Snow, 2020). Υπολογίζεται ότι περίπου το 7% του συνολικού όγκου παραγωγής των τεχνητών νανοσωματιδίων καταλήγει στο υδάτινο περιβάλλον (Keller et al., 2013). Αρκετές μελέτες έχουν αναφέρει ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις NPs (δηλ. επίπεδα ng/L) (Zhao et al., 2021), όπως NPs TiO<sub>2</sub> και AgNPs σε υγρά απόβλητα (Kiser et al., 2009; L. Li et al., 2013), AgNPs, και Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs σε νερό λίμνης (Tsogas et al., 2014), AgNPs, TiO<sub>2</sub> και CeO<sub>2</sub> NPs σε νερό ποταμού (Peters et al., 2018). Επιπλέον, Cu NPs έχουν ανιχνευθεί σε πόσιμο

(Venkatesan et al., 2018) και θαλασσινό νερό (Xu et al., 2020), ενώ Pd και Pt NPs έχουν εντοπιστεί σε εκπομπές από την κυκλοφορία οχημάτων, κυρίως λόγω της διάβρωσης των καταλυτών των αυτοκινήτων (Prichard & Fisher, 2012).

Η αυξανόμενη ανησυχία σχετικά με τις επιπτώσεις των NPs στο περιβάλλον έχει ωθήσει την ανάπτυξη μεθόδων και τεχνολογιών για την απομάκρυνσή τους από υδάτινα συστήματα. Δεδομένου ότι τα NPs είναι στερεά σωματίδια που διασκορπίζονται σε υδατικά μέσα, η συσσωμάτωση ή κροκίδωση ήταν οι πρώτες μέθοδοι που διερευνήθηκαν, χρησιμοποιώντας διάφορα ανόργανα, οργανικά και υβριδικά (οργανικά-ανόργανα) κροκιδωτικά (Hofman-Caris et al., 2022- Matusiak et al., 2021- Salih et al., 2019- Sun et al., 2022- You et al., 2019). Όλες αυτές οι μέθοδοι εξαρτώνται από την εξουδετέρωση του φορτίου των NPs και την επακόλουθη συσσωμάτωσή τους. Ως εκ τούτου, η αποτελεσματικότητά τους ποικίλλει ανάλογα τον τύπο των νανοσωματιδίων, τις ιδιότητές τους (π.χ. μέγεθος, επιφανειακό φορτίο, επικάλυψη κ.λπ.), τη δοσολογία και το είδος του κροκιδωτικού, τις συνθήκες ανάμιξης και τη σύνθεση της υδατινής μήτρας (π.χ. συγκέντρωση διαλυμένης οργανικής ύλης, ανόργανων αλάτων κ.λπ.) (Hofman-Caris et al., 2022- Matusiak et al., 2021- Salih et al., 2019- Sun et al., 2022- You et al., 2019). Τα συνθετικά οργανικά κροκιδωτικά έχει αποδειχθεί ότι είναι τα πιο αποτελεσματικά στην απομάκρυνση των NPs, αλλά η χρήση τους συνεπάγεται σημαντικό κόστος και περιβαλλοντικές ανησυχίες για την ασφάλειά τους (Matusiak et al., 2021; Serrão Sousa et al., 2017). Η διήθηση με άμμο και κοκκώδη ενεργό άνθρακα (με και χωρίς προηγούμενη συσσωμάτωση / κροκίδωση), εξετάστηκαν επίσης για την ικανότητά τους να επιτυγχάνουν την απομάκρυνση των NPs με ικανοποιητικά αποτελέσματα,

αλλά έδειξαν επίσης εξάρτηση από τις ιδιότητες των NPs και τις ιδιότητες του υδάτινου μέσου (Hofman-Caris et al., 2022). Επομένως, δεν υπάρχει ομοφωνία σχετικά με το κατάλληλο σύστημα συσσωμάτωσης /κροκίδωσης που μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά τα NPs.

Μία από τις πιο αποτελεσματικές εναλλακτικές μεθόδους επεξεργασίας και καθαρισμού του νερού είναι η ρόφηση, η οποία προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των βιολογικών ή χημικών μεθόδων, όπως χαμηλό κόστος, έλλειψη ευαισθησίας στις τοξικές επιδράσεις, μη ύπαρξη δευτερογενούς ρύπανσης από τη χρήση χημικών ουσιών και υψηλή απόδοση. Ένας τεράστιος αριθμός ροφητικών υλικών έχει αναπτυχθεί και δοκιμαστεί για την απομάκρυνση τόσο οργανικών όσο και ανόργανων ρύπων. Αυτά τα ροφητικά υλικά περιλαμβάνουν φυσικά ορυκτά, υλικά με βάση τον άνθρακα, οξείδια και υδροξείδια μετάλλων, μεταλλικά ή ομοιοπολικά οργανικά πλαίσια (MOFs /COFs), σύνθετα υλικά, οργανογέλες κ.λπ. (Bhatnagar, 2012; Nunez-Delgado, 2021)(Bhatnagar, 2012; Nunez-Delgado, 2021)(Bhatnagar, 2012; Nunez-Delgado, 2021). Κατά συνέπεια, διάφορα ροφητικά υλικά έχουν αξιολογηθεί για την αποτελεσματικότητά τους στην απομάκρυνση των NPs από το νερό χρησιμοποιώντας διάφορους μηχανισμούς ρόφησης, όπως ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, χημειορρόφηση σε λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του ροφητικού υλικού και εγκλωβισμός εντός των πόρων του ροφητικού υλικού (π.χ. μακροπόροι). Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, περιορίζονται σε NPs με επιφανειακό φορτίο αντίθετο από εκείνο του ροφητικού υλικού, ενώ τα συστατικά που υπάρχουν στα φυσικά ύδατα (οργανική ύλη, ανόργανοι ηλεκτρολύτες κ.λπ.), μπορούν να τροποποιήσουν το επιφανειακό φορτίο των

νανοσωματιδίων (Conde-González et al., 2016; Wagener et al., 2012) μειώνοντας την απόδοση της ρόφησης. Ο εγκλωβισμός των NPs σε μακροπορώδη υλικά, ενώ δεν περιορίζεται από το φορτίο των NPs και του ροφητικού υλικού, αντιμετωπίζει προκλήσεις που σχετίζονται με τους αργούς ρυθμούς μεταφοράς μάζας των NPs στους πόρους, λόγω της αυξημένης υδροδυναμικής δύναμης που ασκείται στα σωματίδια κοντά στη διεπιφάνεια του στερεού γεγονός που οδηγεί σε μειωμένη διαχυτικότητα (Michaelides, 2017). Επιπρόσθετα, η σύνθεση τέτοιων υλικών είναι δύσκολη, περιορίζοντας τη δυνατότητα μαζικής παραγωγής και εφαρμογής τους (Shao et al., 2022). Η χημειορρόφηση είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση των NPs, καθώς επιτρέπει τη χημική δέσμευση των NPs στο ροφητικό υλικό, ανεξάρτητα από το επιφανειακό φορτίο και το μέγεθός τους. Επιπλέον, η χημική δέσμευση μπορεί να δρα συνεργατικά με άλλους μηχανισμούς, όπως η ηλεκτροστατική έλξη και ο εγκλωβισμός (Kumar et al., 2014- Q. Li et al., 2019a- Liu et al., 2017- Qin et al., 2019a). Επιπλέον, η χημειορρόφηση επιτρέπει την αλληλεπίδραση του ροφητικού υλικού με ιοντικά είδη (ιόντα μετάλλων που προέρχονται από τη διάλυση των NPs ή άλλων πηγών), ενισχύοντας τη λειτουργικότητα και τη χρησιμότητα του ροφητικού υλικού (Pongkitdachoti & Unob, 2018).

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, μελετήσαμε τις ιδιότητες ρόφησης ενός μεταλλοοργανικού πλαισίου-πλέγματος με μερκαπτοσουκινικό οξύ (MOF-SH) ως ροφητικό υλικό νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων από υδατικά μέσα, χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια χρυσού (Au NPs), ως αντιπροσωπευτικά είδη νανοσωματιδίων σε μελέτες ρόφησης διαλείποντος έργου αλλά και συνεχούς ροής

σε στήλες σταθερής κλίνης. Για να αποκτήσουμε βαθύτερη γνώση των χαρακτηριστικών ρόφησης του MOF, πραγματοποιήσαμε για πρώτη φορά λεπτομερή δομική ανάλυση με τη χρήση της τεχνικής Rietveld (Rietveld refinement). Η παρουσία ελεύθερων ομάδων θειόλης στο πλαίσιο του MOF προσδίδει εξαιρετική ικανότητα ρόφησης και γρήγορη κινητική αντίδρασης στο ροφητικό υλικό, καθιστώντας το ευνοϊκό για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Επιπλέον, λόγω των ομάδων θειόλης, το υλικό μπορεί να λειτουργήσει ως ένα ευέλικτο ροφητικό υλικό για την παγίδευση τόσο των Au NPs όσο και των διαλυμένων ιόντων  $\text{Au}^{3+}$ , ενισχύοντας έτσι τη λειτουργικότητα και τη χρησιμότητά του στον καθαρισμό του νερού. Επιπλέον, τα μεταλλικά είδη που έχουν συλλεχθεί μπορούν να ανακτηθούν ποσοτικά, συμβάλλοντας στη βιωσιμότητά του υλικού για πρακτικές εφαρμογές.

## **1.2 Υλικά και οργανολογία**

### **1.2.1 Αντιδραστήρια**

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικού βαθμού καθαρότητας. Τριένυδρος τετραχλωριούχος χρυσός ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $\geq 99,9\%$  βάση ιχνοστοιχείων), πολυβινυλοπυρρολιδόνη ( $\text{PVP}_{10}$ , μέσο Mr 10.000), το χλωριούχο ζιρκόνιο(IV) ( $\text{ZrCl}_4$ ), το μερκαπτοσουλφονικό οξύ ( $\text{H}_2\text{MSA}$ ), το μυρμηκικό οξύ και το νιτρικό οξύ υψηλής καθαρότητας για την ανάλυση ανόργανων ιχνοστοιχείων (TraceSELECT® Ultra) ελήφθησαν από την Sigma-Aldrich (Steinheim, Γερμανία). Τα αντιδραστήρια βοροϋδρίδιο του νατρίου, ο νιτρικός άργυρος ( $\text{AgNO}_3$ , 99+%), το διένυδρο κιτρικό τρι-νάτριο ( $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 - 2\text{H}_2\text{O}$ ) και το νιτρικό νάτριο ( $\text{NaNO}_3$ ) αγοράστηκαν από την Acros Organics (Geel, Βέλγιο). Η ακετόνη προμηθεύτηκε από την Fisher Scientific (Loughborough, Ηνωμένο Βασίλειο).

### **1.2.2 Οργανολογία**

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ σε σκόνη πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ Bruker D<sub>2</sub>-Phaser (πηγή ακτινοβολίας CuK<sub>α</sub>, μήκος κύματος = 1,54184 Å). Τα δεδομένα περίθλασης υψηλής ανάλυσης, που χρησιμοποιήθηκαν για την τεχνική Rietveld, ελήφθησαν με βήμα 0,01° και ρυθμό σάρωσης 1,6 δευτερόλεπτα/0,01° από 3 έως 80 μοίρες. Τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR μετρήθηκαν με φασματόμετρο Bruker 400 MHz. Οι θερμοσταθμικές αναλύσεις (TGA) πραγματοποιήθηκαν σε STA 449C Jupiter σε ατμόσφαιρα αέρα με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min<sup>-1</sup>. Τα φάσματα IR καταγράφηκαν στο εύρος 4000-400 cm<sup>-1</sup> χρησιμοποιώντας ένα Agilent Cary 630 FT-IR. Οι αναλύσεις Φασματοσκοπίας Ενεργειακής Διασποράς (EDS) πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) JEOL JSM-6390LV, εξοπλισμένο με ανιχνευτή φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (EDS) Oxford INCA PentaFET-x3. Η απόκτηση δεδομένων πραγματοποιήθηκε με τάση επιτάχυνσης 20 kV και χρόνο συσσώρευσης 120s. Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) λήφθηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου εκπομπής πεδίου JEOL JSM 7000F που λειτουργεί με τάση επιτάχυνσης 15 kV. Πριν από την απεικόνιση, τα δείγματα επικαλύφθηκαν με σπατουλαριστή επίστρωση με μεμβράνη Au 5-10 nm για την ελαχιστοποίηση της φόρτισης. Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N<sub>2</sub> καταγράφηκαν στους 77K σε αναλυτή ρόφησης Quantachrome Nova 3200e. Πριν από την ανάλυση, όλα τα δείγματα υποβλήθηκαν σε απαέρωση στους 80 °C υπό κενό (<10<sup>-5</sup> Torr) για 12 ώρες. Οι ειδικές επιφάνειες προσδιορίστηκαν με την εφαρμογή της μεθόδου Brumauer-Emmett-Teller (BET) στο τμήμα απορρόφησης των ισόθερμων εντός του εύρους 0,04-0,23 της σχετικής πίεσης (P/P<sub>0</sub>). Οι μετρήσεις XPS πραγματοποιήθηκαν

σε φασματόμετρο SPECS με χρήση αναλυτή ηλεκτρονίων Phoibos 100 1D-DLD και ακτινοβολία Al Kα ως πηγή ενέργειας (1486,6 eV). Οι τιμές της ενέργειας σύνδεσης διορθώθηκαν για τη φόρτιση αποδίδοντας μια ενέργεια κάμψης 284,8 eV στο σήμα C 1s του τυχαίου άνθρακα. Ο προσδιορισμός του Au έγινε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα σε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Shimadzu AA-6800 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) με λυχνίες κοίλης καθόδου που λειτουργούν στα 20 mA. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα 193,7 nm με διόρθωση υποβάθρου με αυτό-αναστροφή της πηγής και επεξεργάστηκαν με βάση το ύψος της κορυφής.

### **1.2.3 Σύνθεση του λειτουργικού MOF (MOF-SH) με μερκαπτοσουκινικό οξύ**

Το MOF τροποποιημένο με θειόλη (MOF-SH) συντέθηκε ως ακολούθως (Yang et al., 2019): αρχικά, 0,75 g (5,0 mmol) H<sub>2</sub>MSA διαλύθηκαν σε 10 ml απεσταγμένου νερού σε κωνική φιάλη. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 1,165 g (5,0 mmol) ZrCl<sub>4</sub> και αναμίχθηκαν για να διαλυθεί πλήρως. Σε αυτό το μίγμα, προστέθηκαν 0,8 mL πυκνού μυρμηκικού οξέος και το μίγμα θερμάνθηκε υπό αναρροή και ανάδευση για 2 ώρες στους 80 ° C για να δώσει ένα λευκό στερεό. Μετά την ψύξη, το στερεό προϊόν απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό και πλύθηκε με νερό και ακετόνη. Το στερεό MOF-SH ξηράνθηκε για 24 ώρες σε ήπια θερμοκρασία (40°C) και διατηρήθηκε υπό αδρανή (N<sub>2</sub>) ατμόσφαιρα για να αποφευχθεί η οξείδωση της ελεύθερης θειόλης.

#### **1.2.4 Παρασκευή του MOF-SH με αλγινικό ασβέστιο(CA) 2%**

Για την παρασκευή του MOF-SH-2% CA ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Αρχικά, 10 mg αλγινικού νατρίου (SA) διαλύθηκαν σε 20 mL ζεστού νερού και αφέθηκαν να κρυώσουν. Στη συνέχεια, δημιουργήθηκε ένα λεπτό εναιώρημα MOF-SH με την ενσωμάτωση 98 mg MOF-SH σε 4 ml του διαλύματος SA. Στη συνέχεια 98 mg  $\text{CaCl}_2$  εισήχθησαν σε αυτό το εναιώρημα υπό συνεχή ανάδευση. Το προκύπτον σύνθετο MOF-SH -2% CA κατακρημνίστηκε αμέσως και διαχωρίστηκε μέσω διήθησης, ακολουθούμενο από πλύση με νερό και ακετόνη πριν από την ξήρανση υπό κενό (απόδοση: 0,096 g).

#### **1.2.5 Σύνθεση των AuNPs**

Τα νανοσωματίδια χρυσού (AuNPs) συντέθηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο που αναφέρεται σε προηγούμενη εργασία (Mandyla et al., 2017). Τα σταθεροποιημένα με κιτρικό ανιόν AuNPs (CA@AuNPs) με διάμετρο περίπου  $\sim 4$  nm συντέθηκαν με αναγωγή 0,25 mM  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  με 2,5 mM  $\text{NaBH}_4$  παρουσία 0,25 mM κιτρικού νατρίου (Jana et al., 2001). Μεγαλύτερα CA@AuNPs παρασκευάστηκαν προσαρμόζοντας τη σύνθεση των αντιδρώντων. Συγκεκριμένα, για τη σύνθεση των CA@AuNPs με διάμετρο  $\sim 10$  nm, 150 mL υδατικού διαλύματος 0,25 mM  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  θερμάνθηκαν μέχρι βρασμού υπό συνεχή ανάδευση και προστέθηκαν γρήγορα 2,8 mL κιτρικού νατρίου (0,8%). Το διάλυμα διατηρήθηκε σε ήπιο βρασμό μέχρι να εμφανιστεί οινέρυθρο χρώμα. Τα CA@AuNPs με διάμετρο  $\sim 20$  nm παρασκευάστηκαν με βρασμό 100 mL 0,25 mM  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  και στη συνέχεια με προσθήκη 1,5 mL 1% υδατικού διαλύματος κιτρικού νατρίου (Huang, 2006). Τα επικαλυμμένα με PVP<sub>10</sub> AuNPs (PVP<sub>10</sub>@AuNPs) παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις διαδικασίες που περιγράφονται σε προηγούμενη εργασία (Hartmann et al., 2014).



Αυτό περιελάμβανε την ανάμειξη 10 mL υδατικού εναιωρήματος CA@AuNPs (4-20 nm) με 1,1 mL PVP<sub>10</sub> (0,02 mM) και ανάδευση για 20 h. Η μέση κατανομή μεγέθους των συντιθέμενων AuNPs έγινε με τον προσδιορισμό του λόγου της απορρόφησης των εναιωρημάτων AuNPs στην κορυφή συντονισμού επιφανειακού πλάσμονιου προς την απορρόφηση στα 450 nm (Haiss et al., 2007). Όλα τα εναιωρήματα AuNP παλαιώθηκαν στο σκοτάδι για 24 ώρες πριν από τη χρήση. Τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν στους 4 °C για 10 ημέρες.

#### **1.2.6 Μελέτες ρόφησης διαλείποντος έργου**

Τα πειράματα ρόφησης διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με λόγο όγκου διαλύματος προς μάζα ροφητικού υλικού (V:m) 500 mL/g. Η κινητική της ρόφησης διερευνήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας 25 mL υδατικών διαλυμάτων (pH ~ 6,5) που περιείχαν 25 mg/L ιόντων Au (ως AuNPs) και 50 mg MOF-SH. Τα μείγματα αναδεύτηκαν σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης που κυμαίνονταν από 1 έως 250 λεπτά σε τροχιακό αναδευτήρα στις 150 στροφές ανά λεπτό. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, τα διαλύματα απομακρύνονταν από τον αναδευτήρα, φυγοκεντρώνταν στις 1500 rpm για 10 λεπτά για να καταβυθιστεί το στερεό MOF-SH χωρίς να καταβυθίζονται τα AuNPs (Choleva et al., 2020) και το υδατικό υπερκείμενο αναλύθηκε για την περιεκτικότητά του σε AuNPs (εκφρασμένη σε mg/l ιόντων Au) με AAS. Για τη διερεύνηση της ρόφησης AuNPs από διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων, πραγματοποιήθηκαν διαλείποντος έργου σε υδατικά διαλύματα 25 mL (pH ~ 6,5) που περιείχαν 50 mg MOF-SH και μεταβλητές συγκεντρώσεις AuNPs. Τα μείγματα ανακινήθηκαν στις 150 στροφές ανά λεπτό σε τροχιακό αναδευτήρα για 1 ώρα. Μετά την ρόφηση, το στερεό MOF-SH καταβυθίστηκε με φυγοκέντρηση (1500 στροφές ανά λεπτό για 10

λεπτά) και το υπερκείμενο αναλύθηκε για τη συγκέντρωσή του σε AuNPs (εκφρασμένη ως ιόντα Au) με AAS. Πειράματα ρόφησης διαλείποντος έργου σε μεταβλητό pH πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας τον ίδιο λόγο V: m (500 mL/g) και χρόνο επαφής 1 h. Όλα τα πειράματα εκτελέστηκαν εις τριπλούν και τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν κατά μέσο όρο. Η σχετική τυπική απόκλιση RSD των συγκεντρώσεων Au που προσδιορίστηκαν για τα διάφορα πειράματα ρόφησης ήταν <7% (n=3).

### **1.2.7 Προετοιμασία της στήλης**

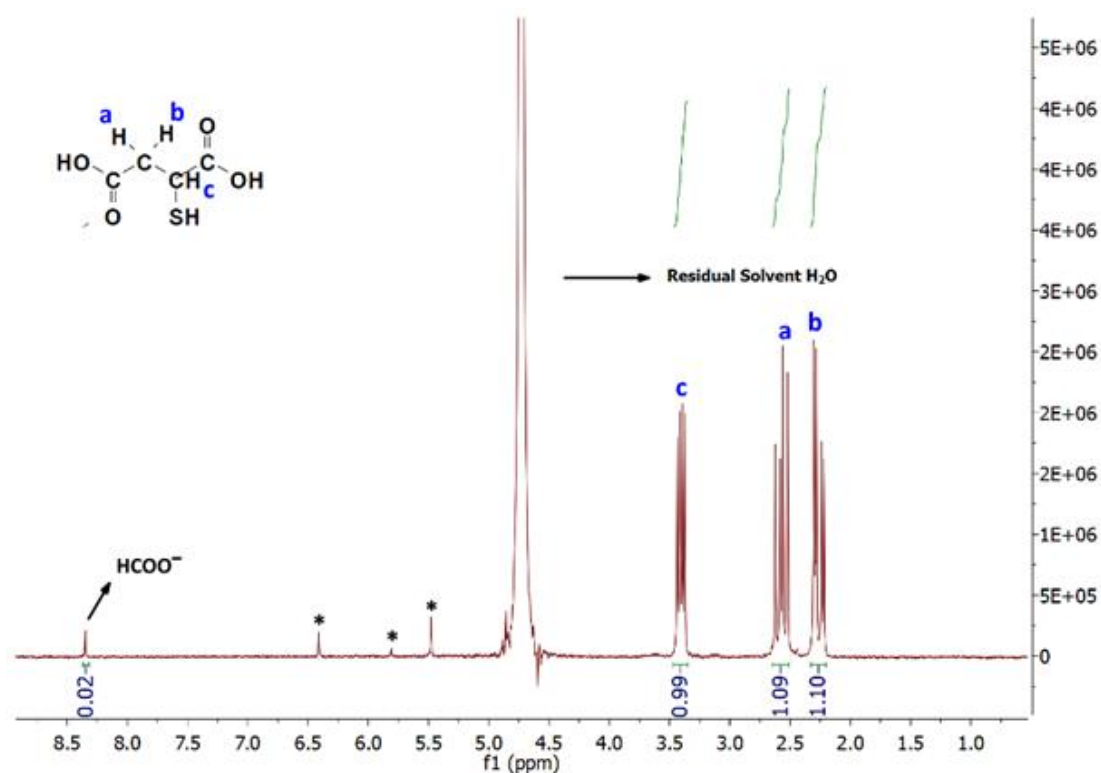
Χρησιμοποιήθηκαν 50 mg MOF-SH-2% CA και 5 g άμμου (50-70 mesh SiO<sub>2</sub>) για την πλήρωση γυάλινης στήλης εσωτερικής διαμέτρου (ID) 0,7 cm.

## **1.3 Αποτελέσματα και συζήτηση**

### **1.3.1 Σύνθεση και δομικός χαρακτηρισμός του MOF-SH**

Η αρχική σύνθεση του MOF-SH (Yang et al., 2019) περιελάμβανε την υποβολή ενός υδατικού διαλύματος ZrCl<sub>4</sub>, μερκαπτοσουκινικού (MSA) και μυρμηκικού οξέος σε θερμική επεξεργασία μέσα σε ισοθερμικό φούρνο για μερικές ώρες. Έγινε μια μικρή τροποποίηση, πραγματοποιώντας την αντίδραση σε συνθήκες θέρμανσης υπό αναρροή, ενώ διατηρήσαμε όλες τις άλλες παραμέτρους της αντίδρασης σύμφωνες με την αρχική παρασκευή. Ο χαρακτηρισμός του MOF-SH πραγματοποιήθηκε μέσω <sup>1</sup>H NMR σε ένα χωνευμένο δείγμα, το οποίο είχε προηγουμένως θερμανθεί στους 110 °C υπό κενό για την απομάκρυνση τυχόν ασθενώς δεσμευμένου μυρμηκικού οξέος. Το φάσμα <sup>1</sup>H NMR αποκάλυψε τις κορυφές που αντιστοιχούν στα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη του MSA και σε αμελητέα ποσότητα μυρμηκικού

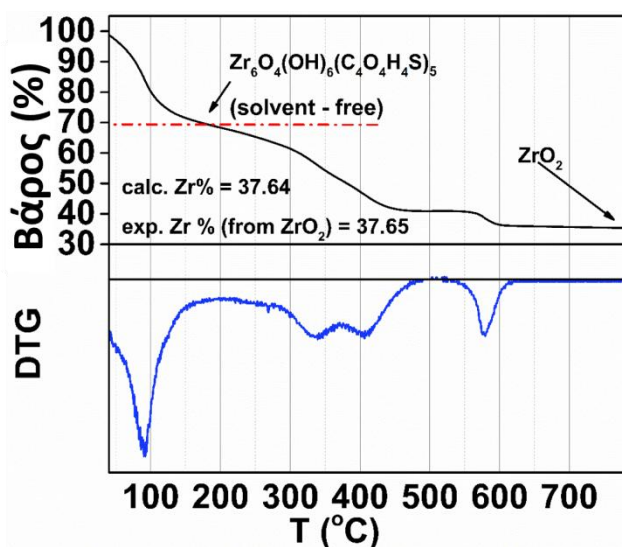
οξέος (Σχήμα 11). Το τελευταίο υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει σύνδεση μυρμηκικού οξέος με τα μεταλλικά ιόντα  $Zr^{4+}$ .



**Σχήμα 11:** Το φάσμα  $^1H$  NMR του MOF-SH μετά την χώνευση σε διάλυμα  $D_2O/NaOH$  (πριν από την χώνευση, το MOF-SH υποβλήθηκε σε θερμική επεξεργασία στους  $110^\circ C$  υπό κενό για την απομάκρυνση τυχόν ασθενώς δεσμευμένου μυρμηκικού οξέος). Οι κορυφές NMR, οι οποίες επισημαίνονται με αστερίσκο, είναι προσμίξεις.

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του αριθμού των υποκαταστατών MSA (Σχήμα 12). Με βάση τα δεδομένα TGA, ο χημικός τύπος του MOF είναι  $Zr_6O_4(OH)_6(H_2O)_2(C_4O_4H_4S)_5$ . Η σύνθεση αυτή παρέχει ένα πλέγμα MOF με έλλειψη υποκαταστατών MSA, οι οποίοι αντικαθίστανται από

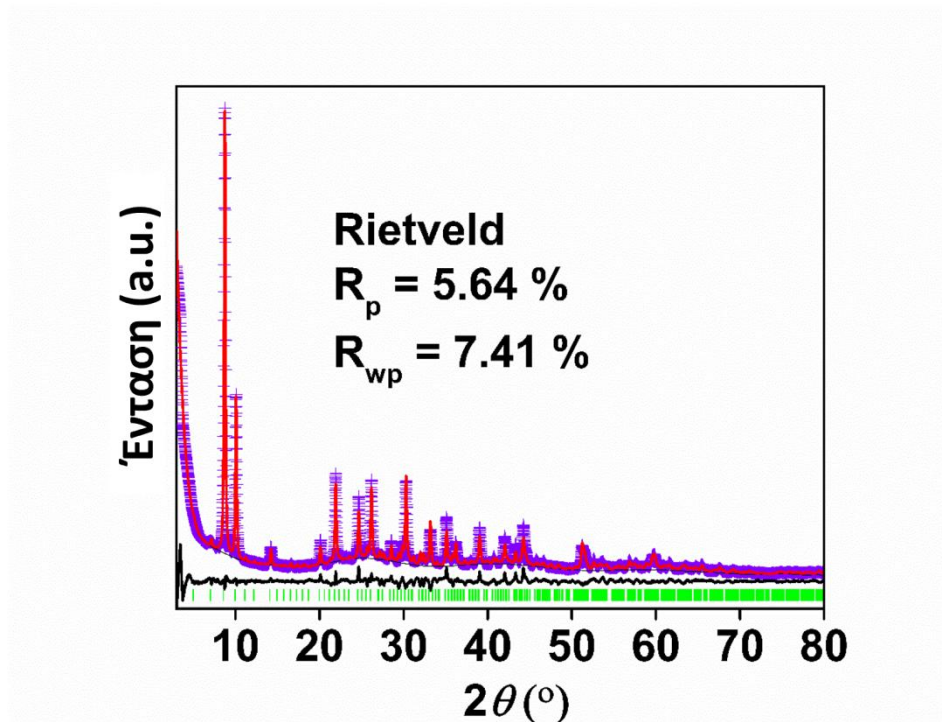
τερματικούς υποκαταστάτες OH και H<sub>2</sub>O. Δυστυχώς, το MOF-SH μπορεί να απομονωθεί μόνο ως λεπτή σκόνη και έτσι δεν ήταν δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός της δομής του μέσω μονοκρυσταλλικής κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ. Έτσι, εφαρμόσαμε PXRD για να αποκτήσουμε εικόνα των δομικών χαρακτηριστικών αυτού του υλικού. Και αυτό διότι παρόλο που το MOF-SH αναφέρθηκε πριν από ~ 5 χρόνια (Yang et al., 2019), η δομή του δεν έχει διερευνηθεί λεπτομερώς. Το σχήμα από το PXRD του MOF-SH (Σχήμα 13) αναπροσαρμόστηκε στο κυβικό κρυσταλλικό σύστημα και τη χωρική ομάδα Pn-3 χρησιμοποιώντας το TOPAS (Coelho, 2018).



**Σχήμα 12:** Τα δεδομένα TGA και DTG (πρώτη παράγωγος) για το MOF-SH που μετρήθηκαν στον αέρα. Το αρχικό στάδιο της απώλειας βάρους, που λαμβάνει χώρα από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους ~ 180 °C, αποδίδεται στην απελευθέρωση μορίων διαλυτή νερού

(τόσο των φιλοξενούμενων όσο και των τερματικών υποκαταστατών). Οι επακόλουθες απώλειες βάρους (έως τους 790 °C) αποδίδονται στην απομάκρυνση των υποκαταστατών και τυχόν υπολειπόμενων ανθράκων. Το τελικό υπόλειμμα είναι  $ZrO_2$ . Η πειραματική % περιεκτικότητα σε Zr (υπολογισμένη με βάση το  $ZrO_2$ ) του υλικού χωρίς νερό είναι σύμφωνη με τον τύπο  $Zr_6O_4(OH)_6(C_4O_4H_4S)_5$  (% Zr (υπολογισμένο) = 37,64 %, % Zr (πειραματικό) = 37,65 %). Ο γενικός τύπος για ένα ελαττωματικό  $Zr^{4+}$  MOF τύπου UiO, χωρίς διαμορφωτές ως συν-υποκαταστάτες, μπορεί να εκφραστεί ως  $Zr_6O_4(OH)_{4+2x}(H_2O)_{2x}(L)_{6-x}$

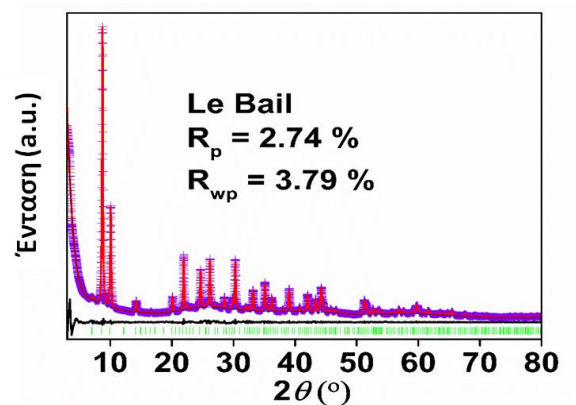
όπου κάθε ελλείπων υποκαταστάτης αντικαθίσταται από δύο  $H_2O$  και δύο τερματικούς υποκαταστάτες  $OH^-$ . Λαμβάνοντας υπόψη ότι το MOF-SH έχει 1 ελλείποντα υποκαταστάτη από το ιδανικό πλέγμα 12-c (δηλαδή ελλείποντες υποκαταστάτες=  $6 - 5 = 1$ ), ο χημικός τύπος για το MOF-SH όπως παρασκευάστηκε (συμπεριλαμβανομένων των τερματικών υποκαταστατών νερού) είναι  $Zr_6O_4(OH)_6(H_2O)_2(C_4O_4H_4S)_5$ .



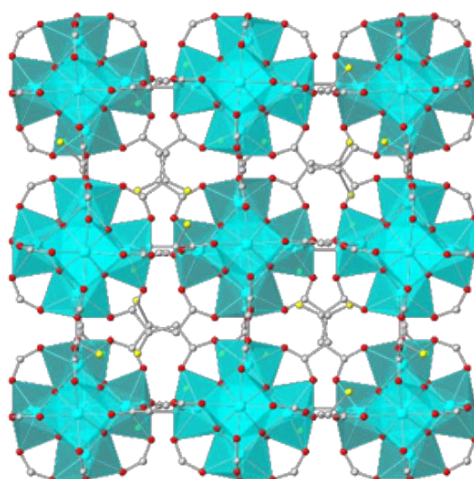
**Σχήμα 13:** Διάγραμμα Rietveld του MOF-SH. Μωβ σταυροί: πειραματικά σημεία- κόκκινη γραμμή: υπολογισμένο περίγραμμα- μαύρη γραμμή: σχήμα διαφοράς (exp. - calc.)- πράσινες μπάρες: Θέσεις Bragg.

Ακολούθως, διεξήχθη η τεχνική Le Bail (Σχήμα 14) και τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά, υποδεικνύοντας έτσι την υψηλή κρυσταλλικότητα και καθαρότητα του MOF. Το MOF-SH είναι ισοδομικό με το MOF-801 (Furukawa et al., 2014) και το MIP-202(Zr) (S. Wang et al., 2018) με τις ακόλουθες παραμέτρους: Pn-3,  $a=17,776(2)$

$\text{\AA}$ ,  $V = 5617(2) \text{\AA}^3$ . Στη συνέχεια, πραγματοποιήσαμε την τεχνική Rietveld χρησιμοποιώντας ένα αρχικό δομικό μοντέλο, παρόμοιο με αυτό του MIP-202(Zr), στην χωρική ομάδα Pn-3 με τις άτακτες ομάδες -SH σε τέσσερις θέσεις και στην πληρότητα των C, S διατηρώντας τες σταθερές σε τέτοιες τιμές ώστε να διασφαλίζεται ένα σύνολο 5 υποκαταστατών του MSA ανά μονάδα τύπου. Οι θέσεις των ατόμων οξυγόνου διατηρήθηκαν πλήρεις, καθώς τα άτομα αυτά αντιπροσωπεύουν τόσο τα καρβοξυλικά όσο και τα τερματικά άτομα νερού/υδροξυλίου. Παρά τις προσπάθειές μας (βελτίωση των ατομικών θέσεων και των θερμικών παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένων των φιλοξενούμενων μορίων νερού κ.λπ.), τα αποτελέσματα της βελτίωσης που προέκυψαν ήταν μέτριας ποιότητας, πιθανότατα λόγω της χωρικής αταξίας των θειολικών ομάδων που δεν επιτρέπει τον αξιόπιστο προσδιορισμό της θέσης τους. Για να αντιμετωπίσουμε αυτό το ζήτημα της αταξίας, κατασκευάσαμε ένα μοντέλο της δομής στην τρίκλινη ομάδα χώρου P1. Είναι σημαντικό ότι η χαμηλή συμμετρία που επιλέξαμε μας επέτρεψε να κατασκευάσουμε ένα μοντέλο αφαιρώντας τους υποκαταστάτες από τη δομή, έτσι ώστε οι συνολικοί υποκαταστάτες MSA να είναι 5 ανά μονάδα τύπου. Ως εκ τούτου, μπορέσαμε να κατασκευάσουμε ένα πιο ρεαλιστικό ελαττωματικό πλέγμα MOF, σε σύγκριση με το δομικό μοντέλο Pn-3 που είναι ένα μη ελαττωματικό πλέγμα 12-c με μερική κατάληψη C, S (Σχήμα 15).



**Σχήμα 14:** Διάγραμμα Le Bail του MOF-SH. Μωβ σταυροί: πειραματικά σημεία- κόκκινη γραμμή: υπολογισμένο περίγραμμα - μαύρη γραμμή: σχήμα διαφοράς (exp. - calc.)- πράσινες ράβδοι: Θέσεις Bragg.

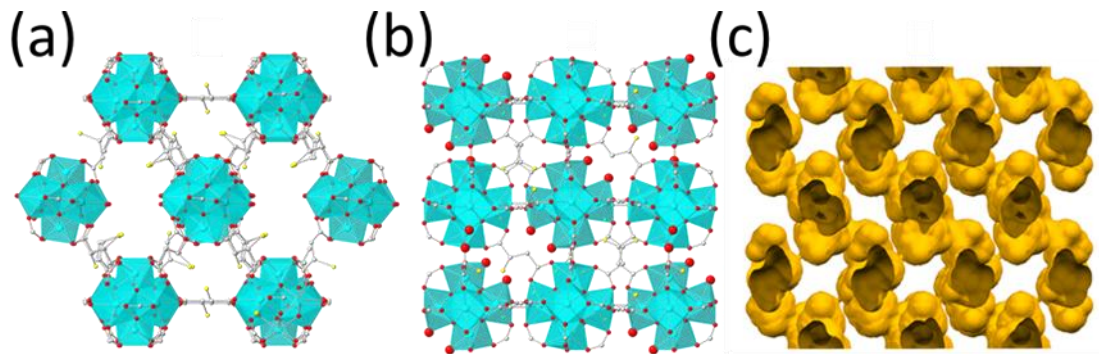


**Σχήμα 15:** Αναπαράσταση του μη ελαττωματικού πλέγματος 12-c. Χρωματικός κώδικας: γαλάζιο-Zr, κόκκινο- O, κίτρινο-S, γκρι-C. Τα άτομα υδρογόνου παραλείφθηκαν για λόγους σαφήνειας.

Η τεχνική Rietveld με ένα τέτοιο δομικό μοντέλο παρείχε ικανοποιητικά αποτελέσματα, επιβεβαιώνοντας έτσι την αξιοπιστία της προτεινόμενης δομής (Σχήμα 16a). Η δομή του MOF-SH βασίζεται σε συμπλέγματα  $Zr_6$  που συνδέονται μεταξύ τους μέσω των υποκαταστατών  $MSA^{2-}$  με αποτέλεσμα ένα ελαττωματικό

τρισδιάστατο πλέγμα με 1 ελλείποντα υποκαταστάτη MSA (ανά μονάδα τύπου), τα οποία αντικαθίστανται από τερματικούς υποκαταστάτες νερού/υδροξυλίου που συμπληρώνουν τη σφαίρα συντονισμού των μεταλλικών ιόντων  $Zr^{4+}$  (Σχήμα 16b). Οι ομάδες -SH στρέφονται προς τους πόρους, μειώνοντας έτσι το μέγεθός τους. Προκειμένου να εκτιμηθεί η επιφάνεια BET του MOF-SH, η δομή που προέκυψε κατά Rietveld αναλύθηκε με τη χρήση του βοηθητικού προγράμματος pore analyzer του λογισμικού MERCURY (Macrae et al., 2020). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η δομή αυτή δεν είναι προσβάσιμη στο  $N_2$  με οριακή διάμετρο πόρων μόλις 2,7 Å και μέγιστη διάμετρο πόρων 4,9 Å. Η αναπαράσταση των κενών με τη χρήση του Mercury δείχνει ότι υπάρχουν μονοδιάστατα κανάλια που συνδέονται μέσω στενών συνδέσεων με διάμετρο  $\sim 2,8$  Å (Σχήμα 16c). Τα αποτελέσματα συμφωνούν με την πειραματική επιφάνεια BET του MOF-SH που είναι περιορισμένη (77  $m^2/g$ ). Το γεγονός ότι τα μεγέθη των πόρων του MOF-SH κυμαίνονται από 2,7 έως 4,9 Å υποδηλώνει ότι τα Au NPs με μέγεθος αρκετών νανομέτρων δεν μπορούν να εισέλθουν στους πόρους του MOF. Το ίδιο ισχύει και για το  $Au^{3+}$ , το οποίο έχει ενυδατική ακτίνα  $> 3,0$  Å (Marcus, 1991). Επομένως, η ρόφηση τόσο των NPs όσο και των ιοντικών ειδών μπορεί να συμβαίνει αποκλειστικά στην επιφάνεια των σωματιδίων του MOF μέσω ισχυρών αλληλεπιδράσεων χρυσού-SH. Παρ' όλα αυτά, η αποτελεσματικότητα του MOF-SH στην απομάκρυνση των Au NPs και των  $Au^{3+}$  είναι αρκετά εντυπωσιακή, όπως θα φανεί παρακάτω από τα δεδομένα ρόφησης.





**Σχήμα 16:** Απεικόνιση της δομής του MOF-SH κατά μήκος (a) της διεύθυνσης και (b) του άξονα c. Χρωματικός κώδικας: γαλάζιο-Zr, κόκκινο- O, κίτρινο-S, γκρι-C. Τα άτομα υδρογόνου παραλείφθηκαν για λόγους σαφήνειας. Οι μεγάλες κόκκινες σφαίρες στην αναπαράσταση της δομής (b) υποδεικνύουν τις θέσεις των τερματικών υποκαταστατών νερού/υδροξυλίου που αντικαθιστούν τους ελλείποντες υποκαταστάτες στο ελαττωματικό πλέγμα. (c) Αναπαράσταση των κενών στη δομή του MOF-SH.

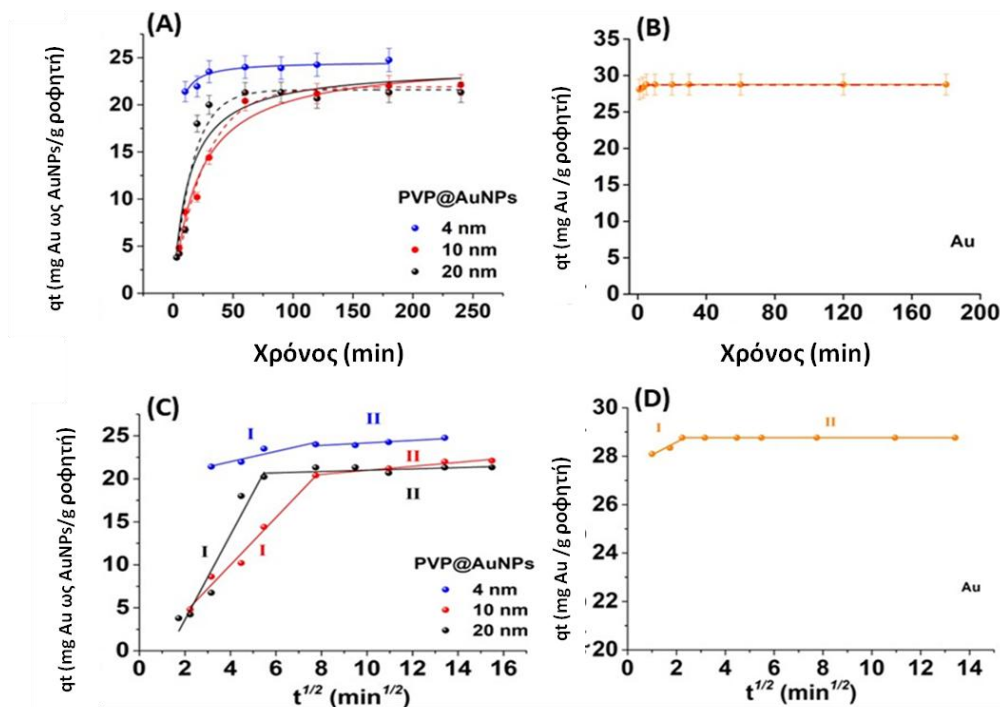
### **1.3.2 Κινητική ρόφησης**

Η κινητική της ρόφησης τόσο των AuNPs όσο και των ιόντων Au προσδιορίστηκε μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου που πραγματοποιήθηκαν σε pH ~ 6,5, το οποίο είναι κοντά στο pH των περισσότερων φυσικών υδάτων. Τα δεδομένα που συλλέχθηκαν αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας τα κινητικά μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξης (PFO) και ψευδο-δεύτερης τάξης (PSO). Για τη διερεύνηση της κινητικής της ρόφησης, δοκιμάστηκαν AuNPs στερεοχημικά σταθεροποιημένα με το πολυμερές PVP (PVP@AuNPs) σε 3 διαφορετικά μεγέθη που κυμαίνονταν από 4-20 nm για να διερευνηθεί η επίδραση του μεγέθους των νανοσωματιδίων στην κινητική της ρόφησης. Παρά τις διαφορές στο μέγεθος των NPs, η ισορροπία στην κινητική της ρόφησης επιτεύχθηκε εντός 50 λεπτών για όλα τα AuNPs. Ωστόσο, το  $q_t$  μειώθηκε

με την αύξηση του μεγέθους του NP. Ειδικότερα, ο χρόνος ισορροπίας για όλα τα μεγέθη AuNP μπορεί να αποδοθεί στη χημική ρόφηση των NPs: η ελεύθερη ομάδα θειόλης στην επιφάνεια του MOF, μπορεί να εκτοπίσει αποτελεσματικά την επικάλυψη PVP και να προσελκύσει τα NPs μέσω του σχηματισμού ισχυρών δεσμών Au-θειολών. Το χαμηλότερο  $q_t$  με την αύξηση του μεγέθους των NPs μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι τα μεγαλύτερα NPs, όταν προσροφώνται στην επιφάνεια του MOF, τείνουν να απωθούν τα ελεύθερα αιωρούμενα NPs στη μεσόφαση στερεού-υγρού λόγω της ογκώδους επιφανειακής επικάλυψης PVP (Shao et al., 2022). Οι καμπύλες προσαρμογής των ψευδο-κινητικών μοντέλων ρυθμού, όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 17 και οι παράμετροι που συλλέχθηκαν από τα δεδομένα κινητικής προσρόφησης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 αποκαλύπτουν ότι το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (PSO) παρέχει καλή προσαρμογή για όλα τα σύνολα δεδομένων, υποδεικνύοντας ότι η χημειορρόφηση είναι ένας από τους κυρίαρχους μηχανισμούς. Ωστόσο, καθώς αυξάνεται το μέγεθος των AuNPs, η προσαρμογή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης βελτιώνεται σταδιακά και τελικά υπερτερεί της προσαρμογής του μοντέλου PSO. Από αυτά τα δεδομένα μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η ρόφηση των μικρότερων NPs πραγματοποιείται κυρίως μέσω χημειορρόφησης, ενώ καθώς αυξάνεται το μέγεθος των NPs, λαμβάνει χώρα τόσο φυσική όσο και χημική ρόφηση. Επιπλέον, η ρόφηση των ιόντων Au ήταν πολύ ταχύτερη και έφτασε σε ισορροπία μέσα σε 5 λεπτά. Η κινητική της ρόφησης περιγράφηκε καλύτερα από ένα κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (Πίνακας 2), υποδεικνύοντας την επικράτηση της χημειορρόφησης (συμπλοκοποίηση των ιόντων Au μέσω του σχηματισμού Au-θειολικών δεσμών).

**Πίνακας 2:** Κινητικές παράμετροι ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης για την προσρόφηση AuNPs διαφόρων μεγεθών με PVP με χρήση MOF@SH.

Προσροφούμενο είδος	Ψευδο-πρώτης τάξης				Ψευδο-δεύτερης τάξης			Κινητική Ενδοσωματιδιακής διάχυσης			
	$q_{e, exp}$ (mg/g)	$q_e$ (mg/g)	$K_1$ (1/min)	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K_1$ (g/ mg × h)	$R^2$	$K_1$ (mg / g × min <sup>1/2</sup> )	$R^2$	$K_2$ (mg / g × min <sup>1/2</sup> )	$R^2$
PVP@AuNPs											
4 nm	24.7	-	-	-	24.6	0.024	0.90	0.60	0.84	0.144	0.75
10 nm	21.9	21.9	0.038	0.97	24.8	0.002	0.97	2.76	0.98	0.230	0.94
20 nm	21.3	21.6	0.062	0.95	24.1	0.003	0.91	4.93	0.93	0.076	<0.5
Ιόντα Au	28.7	28.7	3.83	0.66	28.8	1.34	0.88	0.53	0.89	<0.001	1.0



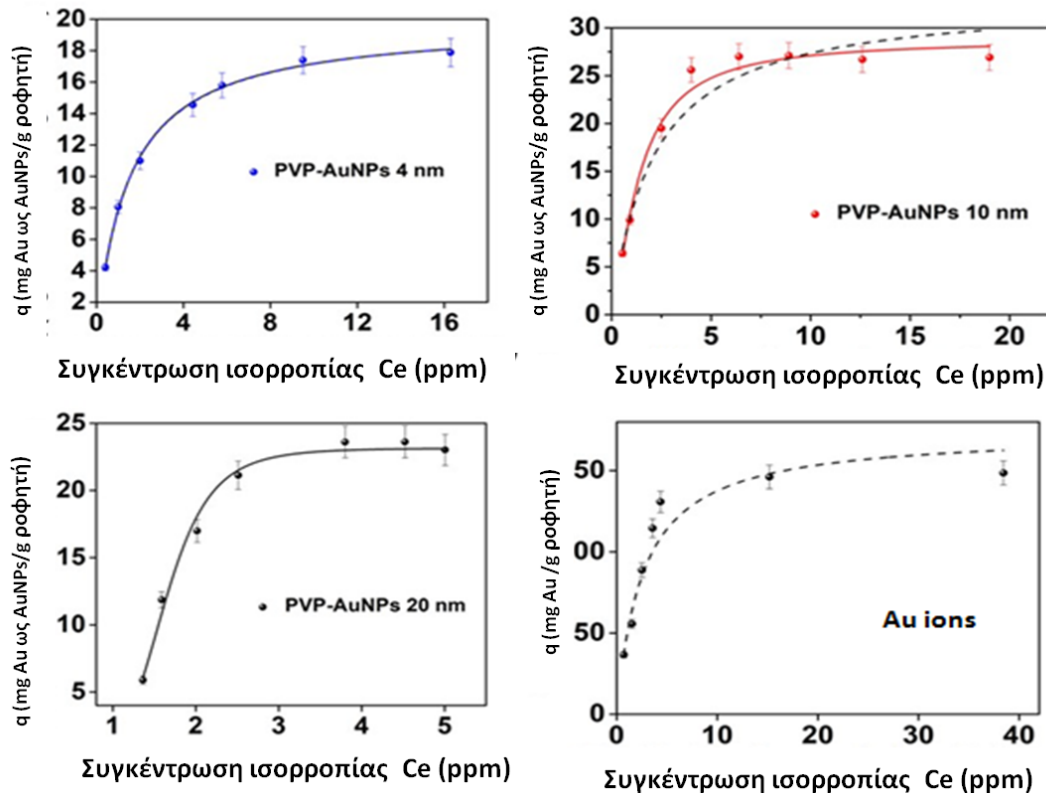
**Σχήμα 17:** Προσαρμογή των κινητικών δεδομένων με τις εξισώσεις ψευδο-πρώτης τάξης του Lagergren (διακεκομμένες γραμμές) και ψευδο-δεύτερης τάξης του Ho-Mckay (συνεχείς γραμμές) για την ρόφηση (A) PVP@AuNPs και (B) ιόντων Au από MOF-SH. Διαγράμματα Weber-Morris για την ρόφηση (C) PVP@AuNPs και (D) ιόντων Au από MOF-SH.

Για την περαιτέρω διερεύνηση των κινητικών βημάτων που σχετίζονται με τη διαδικασία ρόφησης, εφαρμόστηκε στα κινητικά δεδομένα το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης των Weber και Morris. Όπως απεικονίζεται στα διαγράμματα  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  του Σχήματος 17, η ρόφηση των AuNPs εκδηλώνεται σε δύο στάδια: διάχυση οριακού στρώματος (στάδιο I) και ενδοσωματιδιακή διάχυση (στάδιο II). Σε όλα τα διαγράμματα, ο ρυθμός ρόφησης στο πρώτο στάδιο ήταν πολύ υψηλότερος από ό,τι στο δεύτερο στάδιο ( $K_{diff,1} \gg K_{diff,2}$ ). Επομένως, το τελευταίο στάδιο ήταν το περιοριστικό στάδιο του ρυθμού που καθόριζε τον ρυθμό ρόφησης. Δεδομένου ότι τα διαγράμματα δεν περνούσαν από την αρχή των αξόνων, μπορεί

να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η διάχυση στο οριακό στρώμα της επιφάνειας του στερεού ροφητικού υλικού μπορεί να συνέβαλε σε αυτή τη διαδικασία (Q. Li et al., 2019b, Qin et al., 2019b, Shao et al., 2022).

### **1.3.3 Ισόθερμες ρόφησης**

Για να περιγραφεί η αλληλεπίδραση των AuNPs και του MOF-SH, καθώς και για να εξεταστεί η απόδοση της ρόφησης του MOF-SH, πραγματοποιήθηκαν μελέτες ρόφησης διαλείποντος έργου. Σε όλα τα πειράματα, αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις των νανοσωματιδίων, η ισορροπία προσρόφησης αυξήθηκε και σταδιακά έφτασε σε ένα πλατώ. Για την προσαρμογή των δεδομένων ρόφησης χρησιμοποιήθηκαν τα ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα ρόφησης Langmuir και Freundlich δύο παραμέτρων και το μοντέλο τριών παραμέτρων Sips, το οποίο αποτελεί συνδυασμό των μοντέλων Langmuir και Freundlich (Σχήμα 18).



**Σχήμα 18:** Ισόθερμες προσρόφησης διαφόρων μεγεθών PVP@AuNPs και ιόντων Au (συνεχείς γραμμές: ισόθερμη Sips, διακεκομμένες γραμμές: ισόθερμη Langmuir).

Σε σύγκριση με την ισόθερμη Freundlich, οι ισόθερμες Langmuir και Sips αποκάλυψαν σημαντικά υψηλότερο βαθμό προσαρμογής για τα AuNPs όλων των μεγεθών (Πίνακας 3). Η προσαρμογή του μοντέλου Langmuir ισχύει για μονοστρωματική ρόφηση σε μια λεία και ομοιογενή επιφάνεια με συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων. Ωστόσο, καθώς αυξάνεται το μέγεθος των AuNPs, το μοντέλο Sips παρουσίασε καλύτερη προσαρμογή των δεδομένων, εμφανές από τις υψηλότερες τιμές  $R^2$  και τη μικρότερη απόκλιση μεταξύ των προβλεπόμενων και των υπολογισμένων τιμών  $q_m$  με την αύξηση του μεγέθους των AuNPs. Το μοντέλο Sips είναι έγκυρο για την πρόβλεψη τόσο ετερογενών συστημάτων ρόφησης όσο και

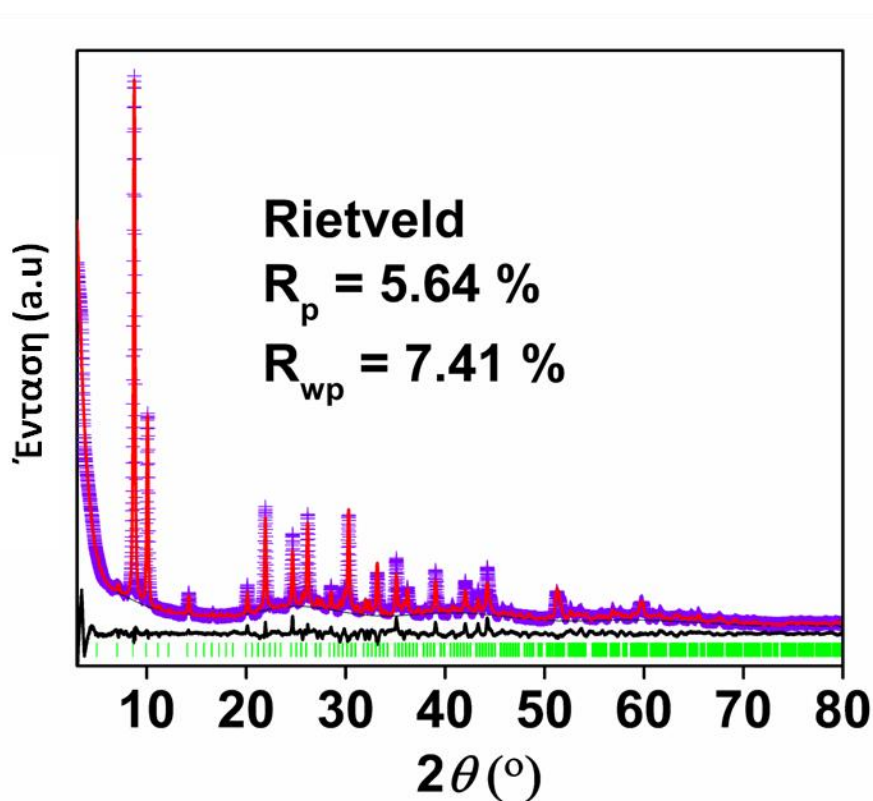
εντοπισμένης ρόφησης, όπου η επιφάνεια του ροφητικού υλικού καλύπτεται από μονοστρωματικό στρώμα προσροφούμενων ειδών χωρίς αλληλεπιδράσεις προσροφητή-προσροφητή (Saadi et al., 2015). Έτσι, μπορεί να θεωρηθεί ότι η ρόφηση πραγματοποιείται ως μονοστιβάδα στην επιφάνεια του MOF-SH μέσω του σχηματισμού δεσμών Au-S. Ωστόσο, καθώς αυξάνεται το μέγεθος των AuNPs, αυτά καταλαμβάνουν περισσότερο χώρο, οδηγώντας σε αυξημένη επιφανειακή ετερογένεια, ιδιότητα που αντικατοπτρίζεται και στις μειούμενες τιμές  $1/n$ . Παρόμοιες τάσεις παρατηρήθηκαν και στις κινητικές μελέτες. Επιπλέον, ο μηχανισμός αυτός υποστηρίζεται περαιτέρω από το γεγονός ότι η ρόφηση των ιόντων Au μπορούσε να περιγραφεί μόνο από το μοντέλο Langmuir, το οποίο είναι λογικό, καθώς η χημική συμπλοκοποίηση των ιόντων Au στα θειολικά τμήματα δεν επηρεάζει τη μορφολογία του MOF-SH. Η έλλειψη αλληλεπιδράσεων προσροφητή-προσροφητή, όπως θεωρείται στο μοντέλο Sips, δικαιολογείται επίσης από την προστατευτική επίστρωση των AuNPs με το πολυμερές (PVP), η οποία αποτρέπει στερεοχημικά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων.

**Πίνακας 3:** Παράμετροι των ισόθερμων ρόφησης για την προσρόφηση AuNPs διαφόρων μεγεθών με PVP με χρήση MOF@SH.

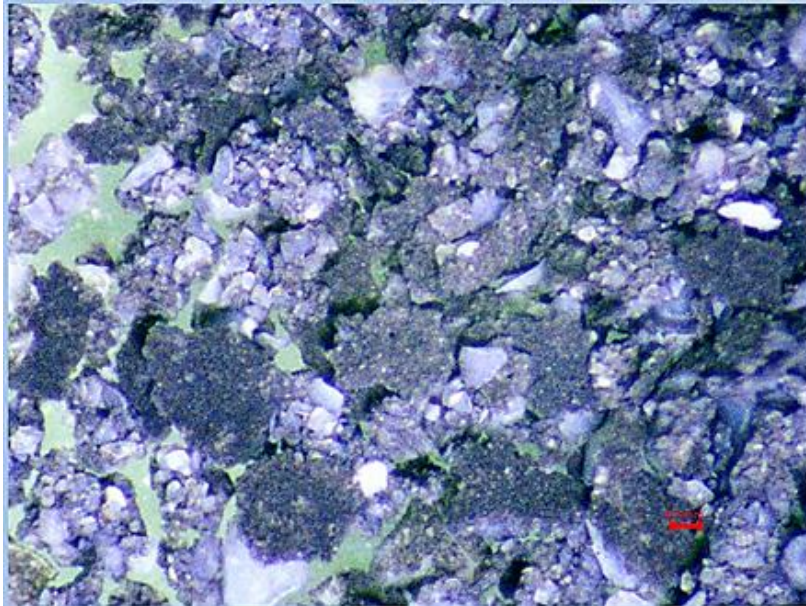
Προσροφούμενο είδος	C <sub>0</sub> (AuNPs)	Langmuir				Freundlich			Sips			
		q <sub>e, exp</sub> (mg/g)	q <sub>m</sub> (mg/g)	b (1/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	1/n	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg/g)	b (1/m)	1/n	R <sup>2</sup>
4 nm	25.7±4	17.9	19.8	0.66	0.997	7.1	2.5	0.920	19.8	0.65	1.0	0.998
10 nm	23.7±4	26.9	33.1	0.47	0.973	10.0	2.4	0.850	28.7	0.73	0.71	0.991
20 nm	22.0±4.6	23.0	-	-	<0.6	5.80	1.0	0.740	23.1	0.61	0.17	0.989
Ιόντα Au	200±2.2	153.7	165.0	0.62	0.770	-	-	<0.5	144	0.73	0.15	0.93



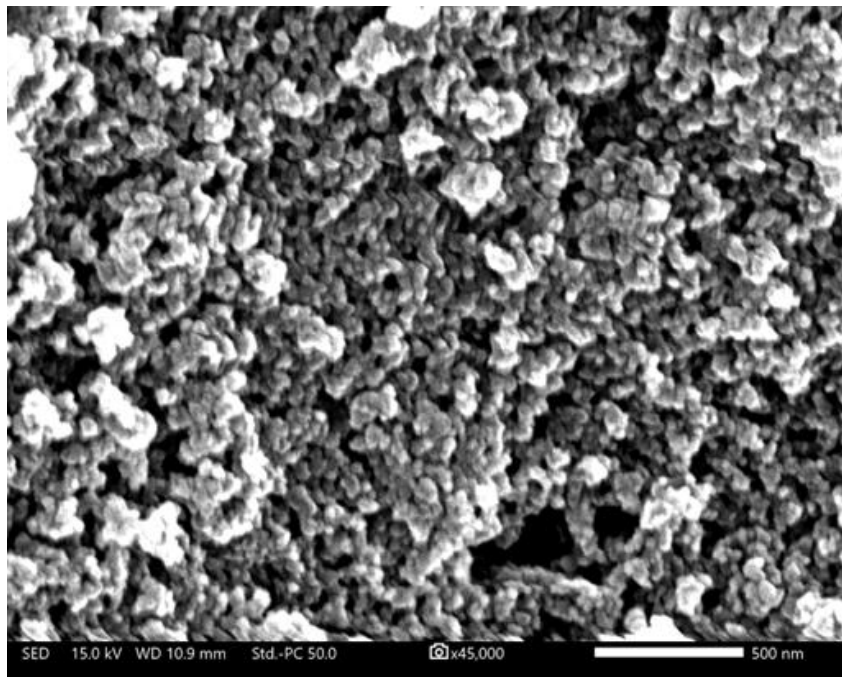
Για να διαλευκάνουμε αυτούς τους μηχανισμούς εξετάστηκαν τα φάσματα XRD, IR και RAMAN του MOF-SH μετά την ρόφηση των AuNPs (Σχήματα 19-21). Η ανάλυση Le Bail αποκάλυψε ότι η δομή του MOF διατηρείται σε μεγάλο βαθμό μετά τη διαδικασία ρόφησης (Σχήμα 19). Επιπλέον, τα φάσματα IR και Raman των υλικών πριν και μετά την προσρόφηση με AuNPs ήταν σχεδόν πανομοιότυπα, υποδεικνύοντας περαιτέρω ότι η δομή του MOF διατηρείται μετά τη φόρτωση με AuNPs (Σχήμα 22).



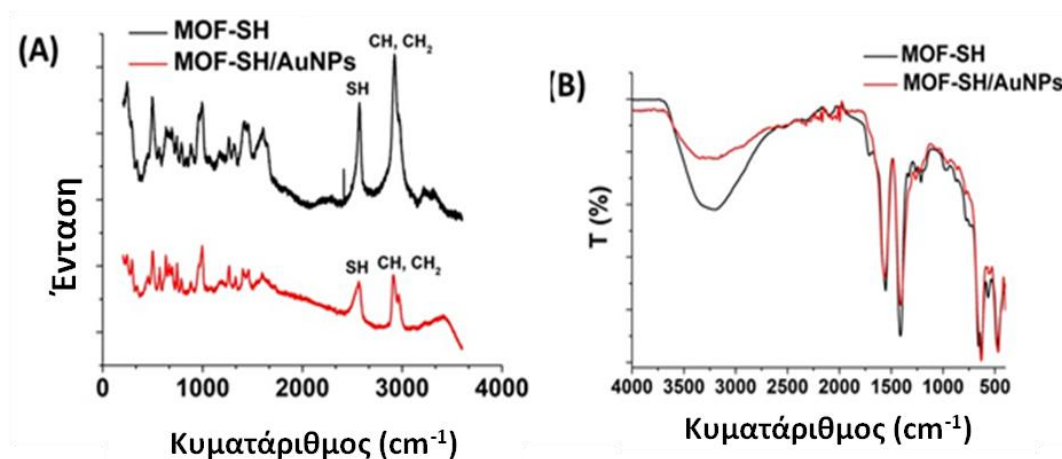
**Σχήμα 19:** Διάγραμμα Le Bail του MOF-SH/AuNPs. Μωβ σταυροί: πειραματικά σημεία- κόκκινη γραμμή: υπολογισμένο περίγραμμα- μαύρη γραμμή: σχήμα διαφοράς (exp. - calc.)- πράσινες μπάρες: Θέσεις Bragg.



**Σχήμα 20:** Οπτική απεικόνιση του MOF-SH μετά την ρόφηση των AuNPs.

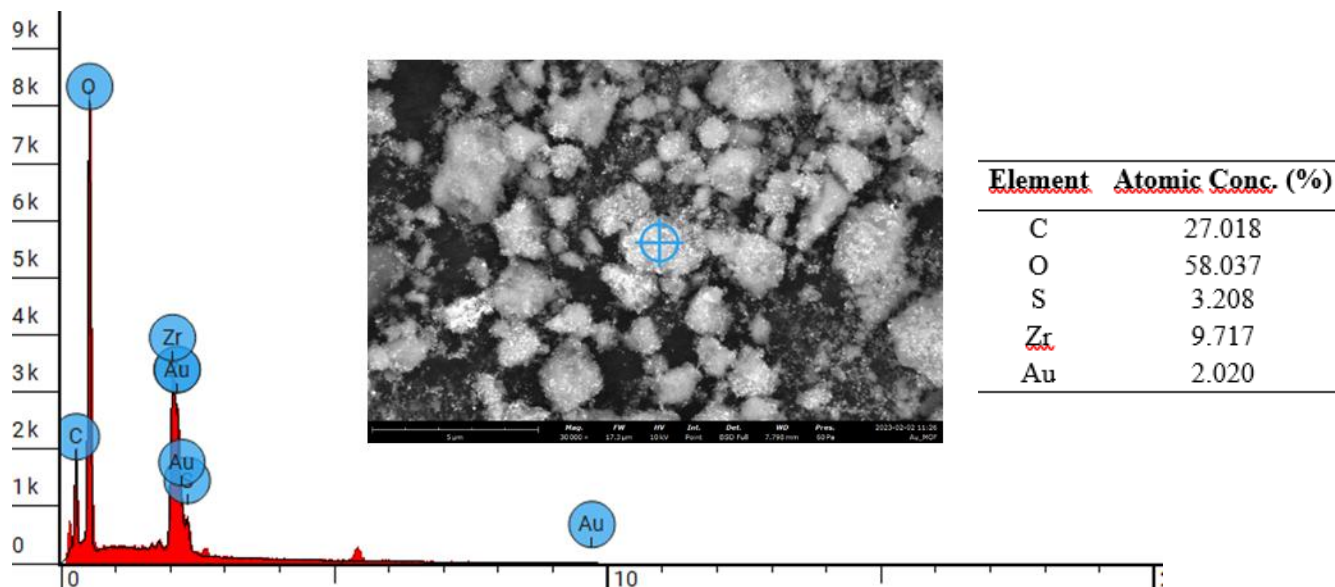


**Σχήμα 21:** (BED)-SEM εικόνα συσσωματωμάτων MOF-SH μετά από 120 λεπτά επαφής με AuNPs.

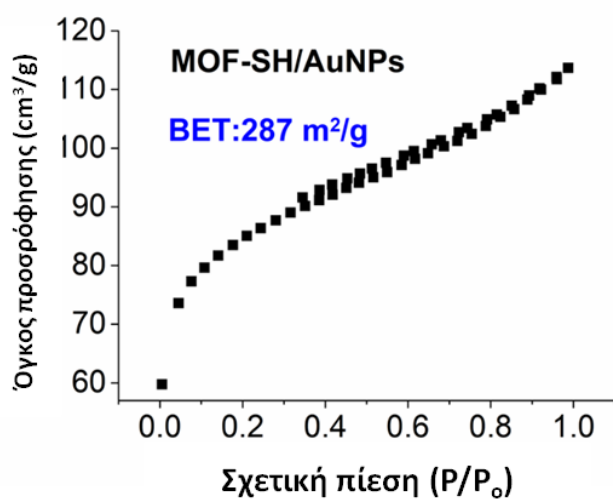


**Σχήμα 22:** Σύγκριση των φασμάτων A) Raman και B) ATR-IR των MOF-SH και MOF-SH/AuNPs.

Ωστόσο, λόγω της ρόφησης των AuNPs, το χρώμα του υλικού άλλαξε από λευκό σε βαθύ μωβ (Σχήμα 20). Η ρόφηση των AuNPs στην επιφάνεια του MOF-SH επαληθεύτηκε επίσης με εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BED)-SEM όπου εμφανίζονται ως φωτεινές κηλίδες (Σχήμα 21) και με ανάλυση EDS που δείχνει την παρουσία Au (Σχήμα 23). Οι εικόνες δευτερογενούς ανίχνευσης ηλεκτρονίων (SED) SEM, ωστόσο, αποκαλύπτουν ότι μετά την ρόφηση AuNP, τα σωματίδια MOF-SH σχηματίζουν συσσωματώματα (Σχήμα 23). Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στα AuNPs που χρησιμεύουν ως "γέφυρες" μεταξύ διαφορετικών σωματιδίων MOF-SH (δηλαδή διαφορετικά σωματίδια MOF-SH συνδέονται μέσω δεσμών Au-S στο ίδιο AuNP). Λόγω του σχηματισμού αυτών των πολύπλοκων συγκροτημάτων, η επιφάνεια των MOF-AuNPs αυξάνεται σημαντικά ( $287 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (Σχήμα 24).



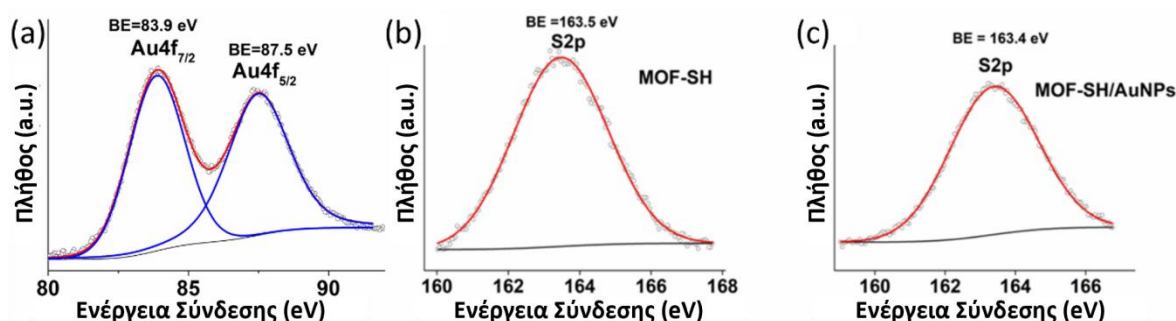
**Σχήμα 23:** Ανάλυση EDS του MOF-SH μετά την ρόφηση των AuNPs.



**Σχήμα 24:** Ισόθερμη προσρόφησης N<sub>2</sub> (77 K) για το MOF-SH/AuNPs.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μελέτες XPS για τον προσδιορισμό α) της κατάστασης οξείδωσης του Au και β) τυχόν τροποποιήσεων των θειολικών ομάδων

μετά τη διαδικασία ρόφησης (Σχήμα 25). Τα φάσματα του επιπέδου πυρήνα Au 4f των MOF-SH/AuNPs αντιστοιχούν σε ενέργειες σύνδεσης που συνάδουν με το μεταλλικό Au(0) (Σχήμα 25a) (Battocchio et al., 2014). Επιπλέον, τα σήματα του επιπέδου πυρήνα S 2p τόσο για το MOF-SH όσο και για το MOF-SH/AuNPs υποδεικνύουν ενέργειες σύνδεσης που αποδίδονται σε μια θειολική ομάδα (Σχήμα 25b & c) (Battocchio et al., 2014). Η παρουσία θειολικών ομάδων στα MOF-SH/AuNPs επιβεβαιώνεται επίσης στο επόμενο κεφάλαιο από δεδομένα Raman που υποδεικνύουν τη χαρακτηριστική ζώνη S-H στα  $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$  (Σχήμα 22 A). Η απουσία σήματος XPS που αντιστοιχεί σε θειολικές ομάδες (RS-) οφείλεται πιθανώς στη σχετικά υψηλή αφθονία των θειολικών ομάδων στην επιφάνεια του MOF. Ως αποτέλεσμα, μόνο μια μικρή ποσότητα ομάδων θειόλης αλληλεπιδρά με τα AuNPs αφήνοντας ανέπαφη τη συντριπτική πλειοψηφία των μονάδων θειόλης.



**Σχήμα 25:** (α) Φάσματα φωτοηλεκτρονίων πυρήνα Au 4f υψηλής ανάλυσης του MOF-SH/AuNPs. Φάσματα φωτοηλεκτρονίων πυρήνα S 2p υψηλής ανάλυσης των (b) MOF-SH και (c) MOF-SH/AuNPs.

Με βάση τις παραμέτρους ρόφησης που περιγράφονται λεπτομερώς στον πίνακα 3 (παραπάνω), η μέγιστη ικανότητα του ροφητικού υλικού κυμάνθηκε από 8-41,5

mg/g για τα AuNPs και 165 mg/g για το ιόν του Au. Ωστόσο, η υπολογιζόμενη μέγιστη ροφητική ικανότητα περιοριζόταν από τη μέγιστη συγκέντρωση AuNPs στο διάλυμα, καθώς δεν ήταν δυνατή η παρασκευή αιωρημάτων AuNPs με υψηλότερες συγκεντρώσεις. Κατά συνέπεια, είναι πιθανό το ροφητικό υλικό να έχει ακόμη υψηλότερη ικανότητα ρόφησης, αλλά δεν κατέστη δυνατό να προσδιοριστεί λόγω των περιορισμών στην αρχική συγκέντρωση των AuNPs. Για τον ίδιο λόγο, η άμεση σύγκριση με ροφητικά που έχουν αναφερθεί προηγουμένως δεν είναι απλή, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις δεν υπάρχουν πληροφορίες σχετικά με την πραγματική συγκέντρωση των AuNPs, τις ιδιότητες των AuNPs (μέγεθος, επιφανειακή επικάλυψη) και τις συνθήκες σύνθεσής τους. Γι' αυτό, οι μετρήσεις εκφράστηκαν ως mg/g του πρόδρομου μεταλλικού ιόντος. Ωστόσο, η σύνθεση των NP είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων και η αύξηση της συγκέντρωσης του πρόδρομου ιόντος μετάλλου δεν οδηγεί στο σχηματισμό μεγαλύτερης συγκέντρωσης AuNPs της ίδιας κατανομής μεγέθους. Πράγματι, η μέγιστη ικανότητα ρόφησης ήταν παρόμοια με εκείνη που αναφέρθηκε στις περισσότερες προηγούμενες εργασίες, αν και έχουν επίσης αναφερθεί υψηλότερες ικανότητες ρόφησης αλλά με ελλιπή δεδομένα για τις ιδιότητες των νανοσωματιδίων (Πίνακας 4). Στα τελευταία παραδείγματα, ωστόσο, απαιτήθηκαν σημαντικά μεγαλύτεροι χρόνοι ισορροπίας.

**Πίνακας 4:** Σύγκριση του MOF-SH με άλλα ροφητικά υλικά για την απομάκρυνση των AuNPs.

Ροφητικό	Ροφητική ικανότητα (mg/g)	pH	Χρόνος ρόφησης	Αναφορές
Polyethyleneimine (PEI)-functionalized paper	17-30	5	24h	(Setyono & Valiyaveettil, 2016)
Hierarchically Porous Melamine-Formaldehyde Resin Microspheres	102	6.5	60 min	(Kumar et al., 2014)
Co-polymer membrane-coated micrometer-sized carbon fiber aerogels	31.2	-	~60 min	(Liu et al., 2017)
Zr <sup>4+</sup> -mercaptosuccinate MOF	8-41.5	6.5	50 min	MOF-SH



#### 1.3.4 Μελέτες ρόφησης σε στήλη

Τα ευνοϊκά αποτελέσματα ρόφησης που παρατηρήθηκαν σε πειράματα διαλείποντος έργου με MOF-SH δείχνουν τη χρησιμότητά του σε διάφορες εφαρμογές ρόφησης ιόντων και νανοσωματιδίων Au. Ωστόσο, η αποτελεσματική απόδοση ενός υλικού σε συνθήκες ανάδευσης δεν εξασφαλίζει απαραίτητα την καταλληλότητά του για την επεξεργασία υδάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων, που συχνά γίνεται σε στήλες σταθερής κλίνης (A.A. Zagorodni, 2006). Αξίζει να σημειωθεί ότι το MOF-SH έχει τη μορφή λεπτόκοκκης σκόνης, γεγονός που το καθιστά ακατάλληλο για την ανάπτυξή του ως στατική φάση σε στήλες σταθερής κλίνης. Για να ξεπεράσουμε αυτόν τον περιορισμό, αναπτύξαμε ένα σύνθετο υλικό που αποτελείται από MOF-SH και 2% αλγινικό ασβέστιο (CA). Πραγματοποιήθηκαν μελέτες ρόφησης σε στήλη χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα με αρχική συγκέντρωση Au 4,33 ppm υπό μορφή PVP-AuNPs 4 nm και μια στατική φάση αποτελούμενη από 2,5 g πυριτικής άμμου και 25 mg MOF-SH-2%CA. Η άμμος χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με το σύνθετο υλικό MOF για να διευκολυνθεί η κατανομή μιας μικρής ποσότητας ροφητικού υλικού σε ένα σχετικά μεγάλο μήκος στήλης και να επιτευχθεί σταθερή ροή του διαλύματος μέσω της στήλης. Ο ρυθμός ροής της στήλης ήταν  $1,74 \text{ ml L}^{-1}$ .

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μετά τη διέλευση 9 όγκων κλίνης (18,3 ml) μέσω της στήλης (όγκος κλίνης = ύψος κλίνης [cm] x επιφάνεια διατομής [ $\text{cm}^2$ ]), δεν ανιχνεύονταν πλέον Au στην εκροή (Σχήμα 26α). Μια δεύτερη στήλη, που στήθηκε για να επικυρώσει αυτά τα ευρήματα, έδωσε παρόμοια αποτελέσματα (Σχήμα 26β). Οι χωρητικότητες για τις δύο στήλες (χωρητικότητα = mg ροφημένης αναλυόμενης ουσίας πριν από την ανίχνευσή της στην εκροή ανά g ροφητικού υλικού)

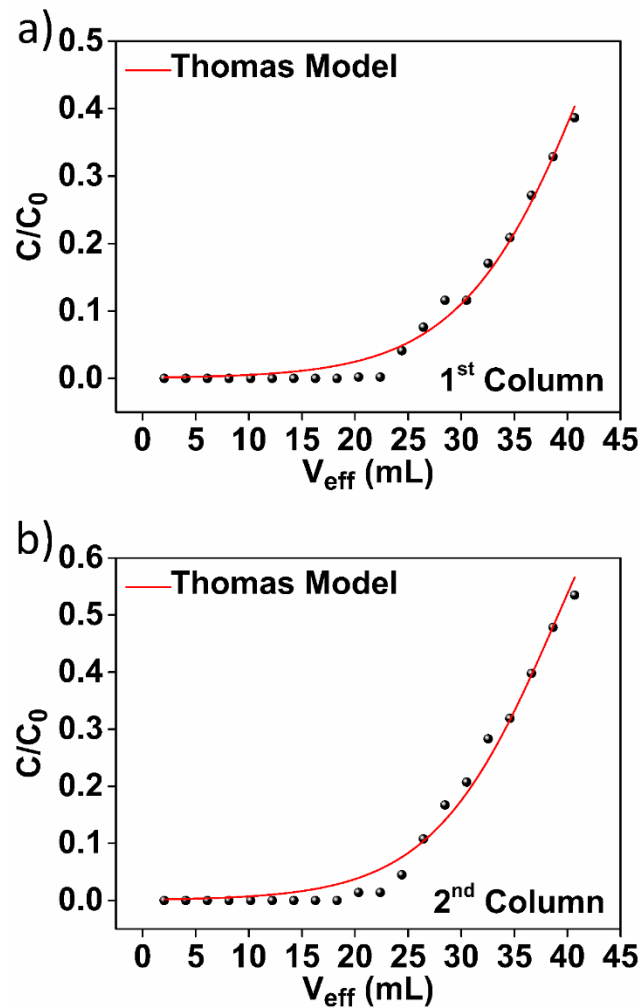


υπολογίστηκαν σε ~ 3,8 mg (1<sup>η</sup> στήλη) και ~3,2 mg (2<sup>η</sup> στήλη) ανά g MOF-SH-2%CA.

Για την εκτίμηση της συνολικής ροφητικής ικανότητας της στήλης, τα δεδομένα προσαρμόστηκαν με την εξίσωση Thomas:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{k_{Th}}{Q} (q_{max}m - C_0V_{eff}) \right]}$$

όπου C και C<sub>0</sub> είναι η συγκέντρωση (mg L<sup>-1</sup>) του Au στην εκροή και η αρχική του συγκέντρωση (mg L<sup>-1</sup>) αντίστοιχα, k<sub>Th</sub> (L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) είναι το μοντέλο Thomas ή η σταθερά του ρυθμού ρόφησης, q<sub>max</sub> (mg g<sup>-1</sup>) είναι η προβλεπόμενη μέγιστη ικανότητα ρόφησης, m (mg) είναι η μάζα του ροφητικού υλικού, Q (mL min<sup>-1</sup>) είναι η ογκομετρική ροή και V<sub>eff</sub> είναι ο όγκος της εκροής (mL) (Inglezakis, V. Pouloroulos, 2006). Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η διαδικασία ρόφησης στη στήλη θεωρείται ότι δεν επηρεάζεται από την εξωτερική αντίσταση (ρευστό-μεμβράνη) και την αντίσταση μεταφοράς μάζας εντός των σωματιδίων. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής αποκάλυψαν μέγιστες εκτιμώμενες ικανότητες ρόφησης ~7,41 και 6,72 mg g<sup>-1</sup> για την 1<sup>η</sup> και τη 2<sup>η</sup> στήλη, αντίστοιχα. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι μια στήλη γεμάτη με πυριτική άμμο και Ca-alginate (η μάζα του αλγινικού ασβεστίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με εκείνη στο σύνθετο MOF-CA) παρουσίασε αμελητέα ρόφηση για το Au.



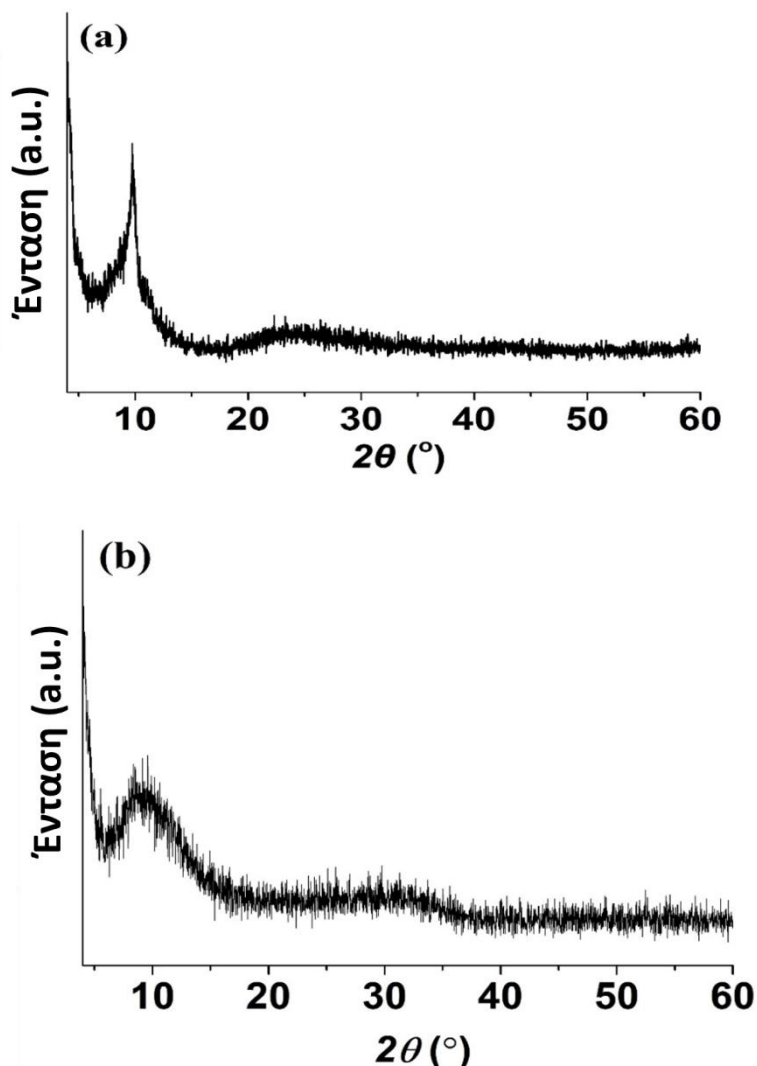
**Σχήμα 26:** Προσαρμογή των δεδομένων ρόφησης της στήλης με την εξίσωση Thomas.

### **1.3.5 Ανάκτηση των AuNPs και δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του ροφητικού υλικού**

Παρόλο που τα AuNPs είναι πολύτιμοι πόροι, η ανάκτηση των AuNPs από ροφητικά υλικά έχει λάβει περιορισμένη προσοχή σε προηγούμενες μελέτες (Q. Li et al., 2019b). Λόγω του σχηματισμού ισχυρών δεσμών Au-θειόλης, η έκπλυση των AuNPs από το MOF-SH με συμβατικούς χηλικούς υποκαταστάτες (όπως θειουρία, θειοθειικό άλας, EDTA κ.λπ.) ήταν ανεπιτυχής. Ως εκ τούτου, δοκιμάστηκε ένα έντονα όξινο μέσο αποτελούμενο από βασιλικό ύδωρ και ένα έντονα αλκαλικό διάλυμα NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Το βασιλικό ύδωρ (aqua regia) χρησιμοποιήθηκε επειδή έχει

αποδειχθεί ότι διαλύει τα AuNPs σε ιόντα Au (Z.-P. Li et al., 2005), ενώ τα αλκαλικά διαλύματα χωνεύουν τα MOFs (Chu et al., 2020) επομένως, τα AuNPs θα μπορούσαν να απελευθερωθούν στο διάλυμα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το aqua regia (αραιωμένο κατά 1:3 ή λιγότερο) σε αναλογία μάζας ροφητικού προς όγκο έκλουσης  $\geq 12,5$  (δηλαδή 1 mL για 12,5 mg ροφητικού), μπορεί να πετύχει την ποσοτική ανάκτηση των AuNPs ( $\sim 90\% \pm 7,1\%$ ) εντός 2 ωρών. Όσον αφορά το NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, η ανάκτηση των AuNPs ήταν ταχύτερη (λιγότερο από 1 ώρα) σε ισομοριακό μείγμα 0,1M και σε αναλογία μάζας ροφητικού προς όγκο έκλουσης  $\geq 25$ , αποδίδοντας ανάκτηση  $92 \pm 11,5\%$ .

Παρά την αποτελεσματική ανάκτηση των AuNPs και με τους δύο διαλύτες έκλουσης, το υλικό αποσυντέθηκε και δεν μπορούσε να επαναχρησιμοποιηθεί. Συγκεκριμένα, η επεξεργασία με aqua regia είχε ως αποτέλεσμα την απώλεια της κρυσταλλικότητας (Σχήμα 27a), ενώ το NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> μπορούσε να «χωνέψει» το MOF (Σχήμα 27b). Ωστόσο, η υψηλή εμπορική αξία των ευγενών μετάλλων και το χαμηλό κόστος που συνδέεται με τη σύνθεση του MOF-SH μπορούν να αντισταθμίσουν αυτό το μειονέκτημα.

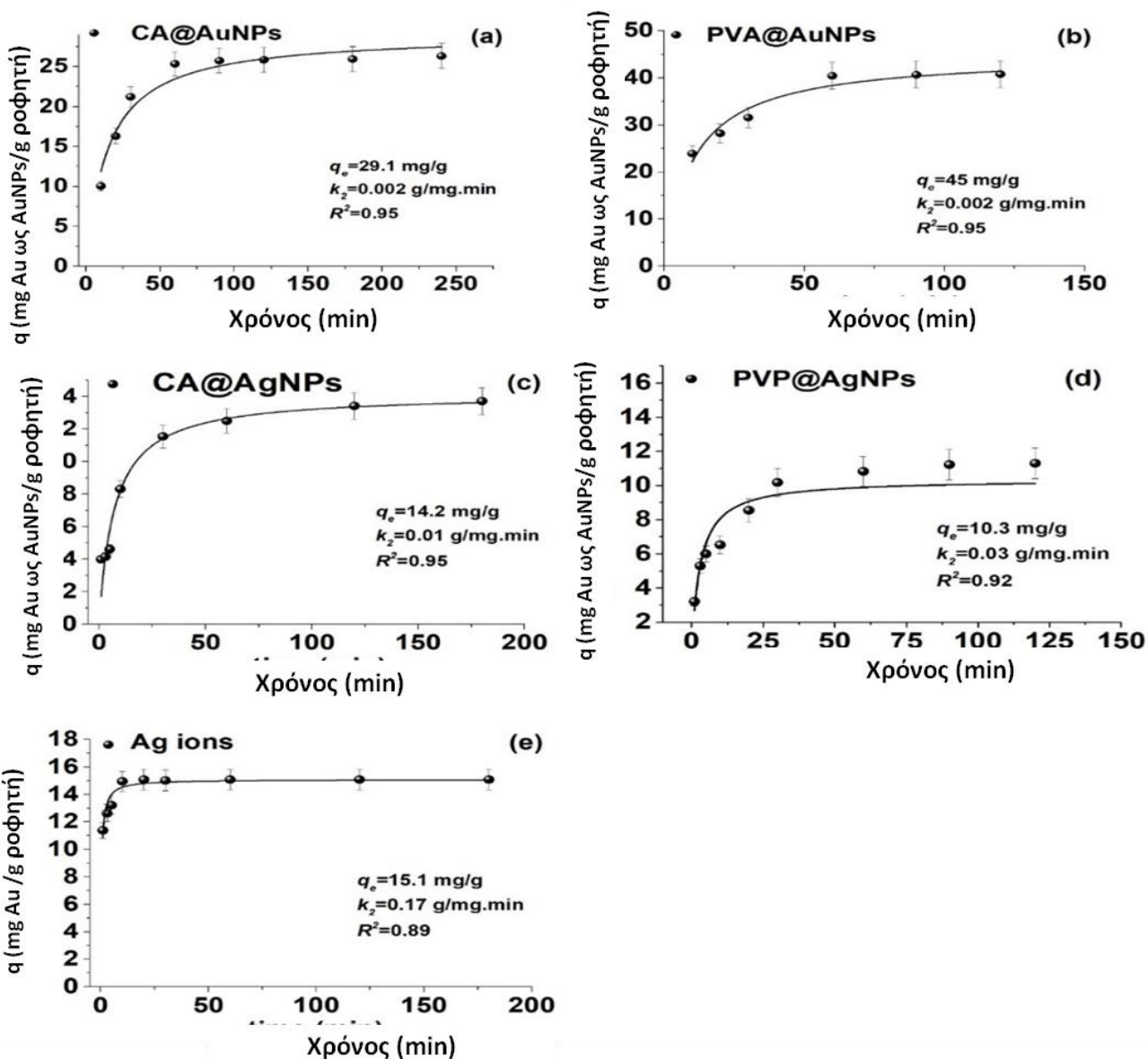


**Σχήμα 27:** Φάσματα ρXRD του MOF-SH μετά την έκλουση των AuNPs με α) βασιλικό ύδωρ (1:4) για 2 ώρες και β) 0,1M NaOH-0,1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για 1 ώρα.

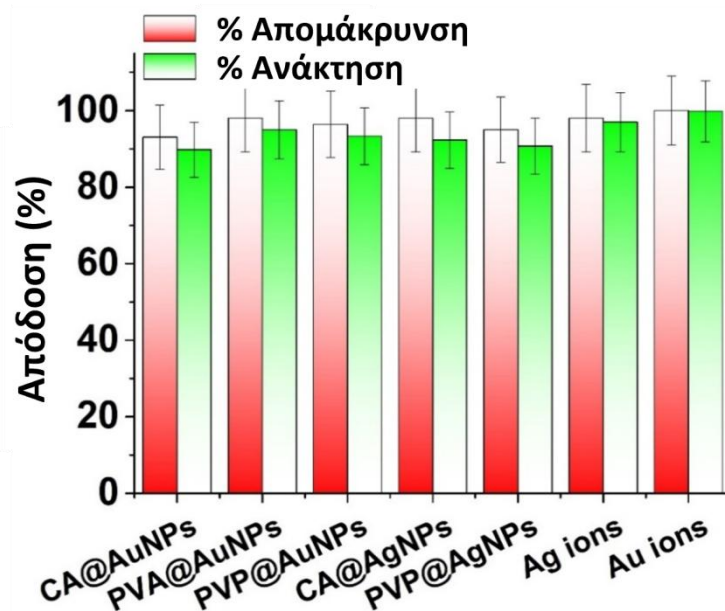
### **1.3.6 Εκλεκτικότητα του ροφητικού υλικού MOF-SH**

Λόγω της παρουσίας της θειόλης στην επιφάνειά του, το MOF-SH δεν είναι εκλεκτικό και τα ιόντα ή τα είδη νανοσωματιδίων που είναι πιθανό να συμπλοκοποιηθούν από την θειόλη θα μπορούσαν επίσης να ροφηθούν. Ως εκ τούτου, η εκλεκτικότητα του MOF-SH αξιολογήθηκε με την εκχύλιση ιόντων Ag καθώς και AuNPs και AgNPs με διάφορες επιφανειακές επικαλύψεις. Ο χρόνος ισορροπίας για κάθε είδος προσδιορίστηκε με βάση τα κινητικά δεδομένα ρόφησης

που παρουσιάζονται στο Σχήμα 17 (για τα PVP@AuNPs και τα ιόντα Au) και στο Σχήμα 28 (για τα υπόλοιπα είδη). Οι κινητικές καμπύλες ρόφησης για όλα τα είδη συμφωνούν με τα ανωτέρω ευρήματά και δείχνουν ότι η ισορροπία επιτυγχάνεται εντός 50-60 λεπτών και προσαρμόζονται στο κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης Ho-McKay, υποδεικνύοντας ότι η χημειορρόφηση είναι ο κύριος μηχανισμός ρόφησης. Η απόδοση απομάκρυνσης για κάθε είδος και η ανάκτηση μετά από επεξεργασία με βασιλικό ύδωρ (Σχήμα 29) δείχνουν ότι το MOF-SH είναι ένα αποτελεσματικό ροφητικό υλικό για την απομάκρυνση διαφόρων ιόντων ευγενών μετάλλων και ειδών νανοσωματιδίων.



**Σχήμα 28:** Προσαρμογή των κινητικών δεδομένων με τις εξισώσεις ψευδο-δεύτερης τάξης του Ho-Mckay για την ρόφηση (α) CA@AuNPs, (β) PVA@AuNPs, (γ) CA@AgNPs, (δ) PVP@AgNPs και (ε) ιόντων Ag. Κινητικές παράμετροι ενσωματωμένες σε κάθε γράφημα.

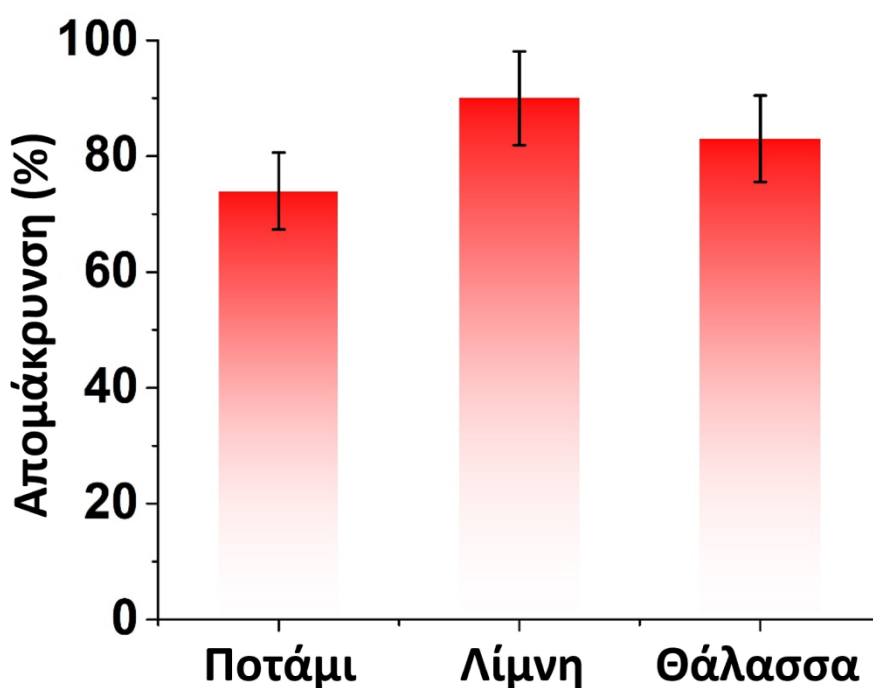


**Σχήμα 29:** Απόδοση απομάκρυνσης και ανάκτηση διαφόρων ιόντων και μεταλλικών νανοσωματιδίων (4 nm) ευγενών μετάλλων μετά από 60 λεπτά επώασης με 25 mg του ροφητικού υλικού (150 grm). Οι ανακτήσεις (μετά από εκχύλιση με βασιλικό ύδωρ) υπολογίστηκαν σε σύγκριση με την προσδιοριζόμενη απόδοση απομάκρυνσης.

### **1.3.7 Εφαρμογή για την απομάκρυνση των AuNPs από πραγματικά δείγματα**

Η απομάκρυνση των AuNPs από πραγματικά δείγματα νερού προσδιορίστηκε για να εκτιμηθεί η πιθανή επίδραση των συστατικών της μήτρας των υδάτων στην αποτελεσματικότητα της ρόφησης του MOF-SH σε πειράματα διαλείποντος έργου (25 mg MF-SH, 50 mL δείγματος, 1 ώρα ανάμιξης στις 150 grm). Τα ραβδογράμματα

του Σχήματος 30 δείχνουν ότι η απομάκρυνση των AuNPs κυμάνθηκε από 74-90% σε νερό ποταμού, λίμνης και θάλασσας, υποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα του υλικού σε ρεαλιστικές εφαρμογές.



**Σχήμα 30:** Αποδόσεις απομάκρυνσης (%) των PVP@AuNPs (4 nm) με στατική ρόφηση σε MOF-SH σε περιβαλλοντικά δείγματα.

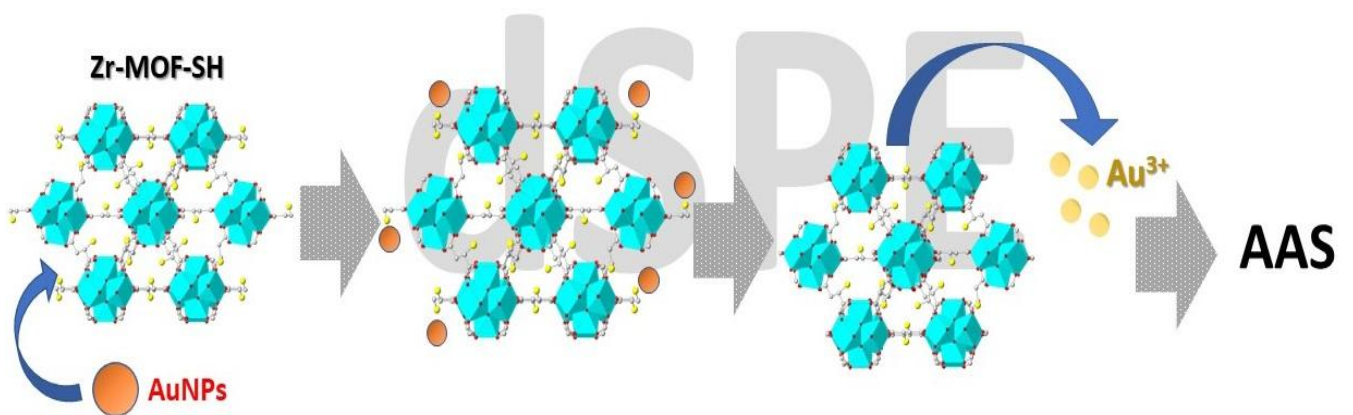


#### **1.4 Συμπεράσματα**

Στο κεφάλαιο αυτό, περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ενός σταθερού στο νερό, μεταλλο-οργανικού πλέγματος ζirkονίου με μερκαπτοσουκινικό οξύ ως ροφητικό υλικό για την ρόφηση νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων. Λόγω της παρουσίας ομάδων θειόλης στην επιφάνεια του υλικού, η ρόφηση πραγματοποιήθηκε με χημική συμπλοκοποίηση μέσω του σχηματισμού δεσμών μετάλλου-θειόλης. Με αυτόν τον τρόπο, νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων με διαφορετική επιφανειακή επικάλυψη και διαφορετικού μεγέθους προσροφήθηκαν αποτελεσματικά με παρόμοια κινητική εκχύλισης, σε αντίθεση με προηγούμενα υλικά όπου η ρόφηση εξαρτιόταν από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και εγκλωβισμό στους πόρους του ροφητικού υλικού και ως εκ τούτου ήταν ευαίσθητη στις ιδιότητες και το μέγεθος των νανοϋλικών. Το τμήμα της θειόλης μπορούσε επίσης να προσροφήσει αποτελεσματικά ιόντα ευγενών μετάλλων με υψηλή απόδοση ρόφησης. Είναι σημαντικό ότι το MOF-SH μπορούσε να αποσυντεθεί με επεξεργασία τόσο με όξινα όσο και με αλκαλικά διαλύματα για την ποσοτική απελευθέρωση των ειδών νανοσωματιδίων που έχουν προσροφηθεί, επιτρέποντας την ανάκτηση αλλά και τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησή τους. Εξίσου σημαντικό είναι το γεγονός ότι το υλικό αποδίδει αποτελεσματικά και σε στήλες σταθερής κλίνης χωρίς να επηρεάζεται από τα συστατικά της μήτρας του νερού.



ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕ ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΖΙΡΚΟΝΙΟΥ (IV) ΜΕ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗ ΘΕΙΟΛΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ



## Περίληψη

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται για πρώτη φορά η χρησιμότητα ενός μεταλλο-οργανικού πλαισίου Zr με θειόλη (MOF-SH) για την εκχύλιση νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων από υδατικά περιβαλλοντικά δείγματα. Λόγω της παρουσίας μιας ελεύθερης τερματικής ομάδας θειόλης, η εκχύλιση μεταλλικών νανοσωματιδίων πραγματοποιείται στη επιφάνεια του MOF, αντί των πόρων του, μειώνοντας έτσι σημαντικά τον χρόνο εκχύλισης. Τόσο τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων όσο και τα ευγενή μέταλλα, μπορούν να εκχυλιστούν ποσοτικά από υδατικά δείγματα χρησιμοποιώντας εκχύλιση διασποράς στερεάς φάσης και να προσδιοριστούν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Το MOF-SH μπορεί να προσροφήσει αποτελεσματικά AuNPs διαφόρων μεγεθών και επικαλύψεων, επιτρέποντας έτσι τον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης των AuNP στο δείγμα. Λόγω της ισχυρής συγγένειας των ειδών χρυσού με την ομάδα της θειόλης, ο διαχωρισμός των AuNPs από τα ιόντα χρυσού επιτυγχάνεται με υπερφυγοκέντρηση πριν από την εκχύλιση, ακολουθούμενη από ανεξάρτητη εκχύλιση για τον προσδιορισμό του κάθε είδους. Υπό τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες, η μέθοδος εφαρμόστηκε στην εκχύλιση και ειδοταυτοποίηση νανοσωματιδίων χρυσού και ιόντων χρυσού σε υδατικά δείγματα με όρια ανίχνευσης (για AuNPs) 650 femto-mol/L (με εκχύλιση 25 mL δείγματος νερού), ανακτήσεις μεταξύ 73-132 % και ακρίβεια  $\leq 12\%$ . Τα αναλυτικά αυτά χαρακτηριστικά είναι συγκρίσιμα με άλλες μεθόδους.

## **2.1 Εισαγωγή**

Τα τελευταία 15 χρόνια, έχει σημειωθεί τεράστια πρόοδος στη νανοτεχνολογία, η οποία διαφαίνεται στην δεκαπλάσια αύξηση της ετήσιας αγοράς, φτάνοντας τα 55 δισεκατομμύρια δολάρια το 2022 (Malakar et al., 2021). Επί του παρόντος, μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων που βασίζονται στη νανοτεχνολογία ή απαιτούν νανοϋλικά για την παραγωγή τους χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρονική, την ενέργεια, την ιατρική (κυρίως στην απεικόνιση και την ιατρική διαγνωστική) και τα καλλυντικά (Inshakova & Inshakov, 2017; Vance et al., 2015). Ως αποτέλεσμα αυτής της ταχείας ανάπτυξης, έχουν εγερθεί ανησυχίες σχετικά με την απελευθέρωση νανοϋλικών στο περιβάλλον και τις πιθανές επιπτώσεις τους στα φυσικά οικοσυστήματα και τους ζωντανούς οργανισμούς (Bundschuh et al., 2018; Smita et al., 2012; Turns, 2022). Ως εκ τούτου, έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες για την αξιολόγηση της τύχης και της πιθανής επίδρασης των νανοϋλικών στο φυσικό περιβάλλον (Malakar et al., 2021; Ranjan, 2018; Ray et al., 2009; Vineeth Kumar et al., 2022).

Μία από τις πρώτες προκλήσεις που αναγνωρίστηκε ως σημαντική προϋπόθεση για την αξιολόγηση της περιβαλλοντικής τύχης των νανοϋλικών, είναι η παρακολούθησή τους σε φυσικά νερά (Howard, 2010). Αν και αυτό είναι φαινομενικά απλό για τους περισσότερους συμβατικούς ρύπους, ο προσδιορισμός των νανοσωματιδίων είναι μια απαιτητική διεργασία επειδή α) τα νανοϋλικά αναμένονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης (ng ή pg/L) (C. Jiang et al., 2022; M. Zhang et al., 2019) και β) είναι εξαιρετικά δραστικά με τα συστατικά της περιβαλλοντικής μήτρας (ιόντα, οργανική ύλη, μικρά μόρια κ.λπ.) με αποτέλεσμα να

υφίστανται φυσικοχημικούς μετασχηματισμούς που αλλάζουν το μέγεθος, τη μορφολογία, τη χημική σύσταση και τις ιδιότητές τους (Donia & Carbone, 2019; Lead et al., 2018; Vineeth Kumar et al., 2022). Ως εκ τούτου, η περιβαλλοντική ανάλυση των νανοσωματιδίων απαιτεί συνδυασμό κατάλληλων αναλυτικών μεθόδων για την εκχύλιση και προσυγκέντρωσή τους μαζί με ευαίσθητες αναλυτικές τεχνικές για την ανίχνευσή τους (συνήθως ηλεκτροθερμική ατομική φασματοσκοπία, ICP-MS, κ.λπ.) (C. Jiang et al., 2022; M. Zhang et al., 2019).

Για να καλυφθεί αυτή η ανάγκη, έχουν αναπτυχθεί διάφορες αναλυτικές μέθοδοι που βασίζονται είτε στην εκχύλιση υγρής φάσης (όπως εκχύλιση σημείου νεφέλωσης, μικροεκχύλιση υγρής φάσης, μικρογαλακτώματα, κ.λπ.) (S. Chen et al., 2016; Choleva et al., 2016a, 2019; Hartmann et al., 2013; Majedi et al., 2012, 2013; Mandyla et al., 2017a; Nazar et al., 2011) είτε σε εκχύλιση στερεάς φάσης με χρήση διαφόρων ροφητικών φάσεων (π.χ. C<sub>18</sub>, ρητίνες ανταλλαγής ιόντων, μαγνητικά νανοσωματίδια, φυλλόφορμα διυδροξείδια μετάλλων, κ.λπ.) (L. Li et al., 2012; L. Li & Leopold, 2012b; Su et al., 2014a; X. Zhou et al., 2017). Οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους έχουν σχεδιαστεί για να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με το χημικό αποτύπωμα των νανοσωματιδίων (όπως η στοιχειακή τους σύνθεση και συγκέντρωση) και να τα διαφοροποιούν από τα πρόδρομα μεταλλικά ιόντα τους. Κατά τη διερεύνηση της περιβαλλοντικής τύχης των νανοσωματιδίων, ωστόσο, είναι συχνά απαραίτητο να ληφθούν πληροφορίες και για τα δύο είδη (νανοσωματίδια και ιόντα μετάλλων) για να διερευνηθούν τα μονοπάτια μετασχηματισμού τους (διάλυση, επανασχηματισμός, κ.λπ.) και να αξιολογηθεί η τοξικότητά τους (Abbas et al., 2020; Lead et al., 2018). Μέχρι σήμερα, μόνο λίγες αναλυτικές μέθοδοι μπορούν

να επιτύχουν την εκχύλιση και την ποσοτική ειδοταυτοποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων και των πρόδρομων μεταλλικών ιόντων τους. Αυτές οι μέθοδοι βασίζονται είτε στην ταυτόχρονη εκχύλιση και των δύο ειδών και στη συνέχεια στην διαφοροποίησή τους με διαδοχική έκλυση (Su et al., 2014a) είτε με φυσικό διαχωρισμό (δηλαδή υπερφυγοκέντρηση) πριν από την εκχύλιση (Choleva & Giokas, 2020a).

Μεταξύ του μεγάλου αριθμού ροφητών που έχουν χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση οργανικών και ανόργανων ρύπων, τα μεταλλικά οργανικά πλαίσια (MOFs) είναι από τα πιο δημοφιλή υλικά. Τα MOF συνδυάζουν μερικές μοναδικές ιδιότητες όπως: μεγάλη ειδική επιφάνεια, ρυθμιζόμενο πορώδες, υψηλή χημική σταθερότητα και ελεγχόμενη επιφανειακή δραστηριότητα. Οι ιδιότητες αυτές δίνουν τη δυνατότητα στα MOF να έχουν υψηλή ικανότητα προσρόφησης και γρήγορους ρυθμούς μεταφοράς μάζας (δηλαδή κινητική προσρόφησης) καθιστώντας τα ιδανικά ως προσροφητικά υλικά (Bazargan et al., 2021). Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι τα MOF, εκτός από μικρά μόρια ή ιόντα, μπορούν επίσης να ροφήσουν νανοσωματίδια μετάλλων κυρίως με παγίδευση στους πόρους τους (Conde-González et al., 2016). Τα μακροπορώδη MOF είναι ιδιαίτερα κατάλληλα για τέτοιες εφαρμογές λόγω των μεγάλων πόρων τους (>50 nm) που επιτρέπουν τη διείσδυση και την παγίδευση νανοσωματιδίων (Y. Shao et al., 2022). Ωστόσο, η χρήση μακροπορώδων MOF έχει ορισμένους αξιοσημείωτους περιορισμούς. Η διαδικασία για την σύνθεση μακροπορώδων MOF είναι επίπονη και χρονοβόρα, ενώ η κινητική προσρόφησης των νανοσωματιδίων είναι αργή, απαιτώντας αρκετές ώρες για να επιτευχθεί ισορροπία (Y. Shao et al., 2022) , κάτι που δεν είναι

επωφελές για αναλυτικούς σκοπούς. Επιπλέον, δεν υπάρχουν δεδομένα σχετικά με την ανάκτηση νανοσωματιδίων από μακροπορώδη MOF, κάτι που αποτελεί ουσιαστική απαίτηση για τη χρήση τους για αναλυτικές εφαρμογές.

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η χρήση ενός MOF, επιφανειακά τροποποιημένου με ελεύθερες ομάδες θειόλης, ως ροφητή εκχύλισης μεταλλικών νανοσωματιδίων από νερό. Λόγω της παρουσίας της ομάδας θειόλης, τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων και τα ιόντα μετάλλων εκχυλίζονται γρήγορα στη ροφητική φάση μέσω του σχηματισμού ισχυρών δεσμών Au-S. Έτσι, δεν υπάρχει ανάγκη να ελέγχεται το μέγεθος των πόρων του MOF αφού η εκχύλιση γίνεται χημικά στην επιφάνειά τους. AuNPs διαφορετικών μεγεθών και επιφανειακής επικάλυψης χρησιμοποιήθηκαν ως μοντέλα νανοσωματιδίων για τη διερεύνηση των πειραματικών παραμέτρων που επηρεάζουν την απόδοση εκχύλισης και τα αναλυτικά πλεονεκτήματα του MOF-SH ως μέσο εκχύλισης μεταλλικών νανοσωματιδίων. Τέλος, η ποσοτική ειδοταυτοποίηση των AuNPs και ιόντων Au επιτεύχθηκε με φυσικό διαχωρισμό (υπερφυγοκέντρηση) σε επίπεδα ιχνών σε περιβαλλοντικά δείγματα νερού χρησιμοποιώντας φασματομετρία ατομικής απορρόφησης ως ανιχνευτή.

## **2.2 Υλικά και οργανολογία**

### **2.2.1 Αντιδραστήρια**

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικού βαθμού καθαρότητας. Τριένυδρος τετραχλωριούχος χρυσός ( $\geq 99,9\%$  βάση ιχνοστοιχείων), πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP<sub>10</sub>, μέσο M<sub>r</sub> 10.000), πολυβινυλική αλκοόλη (PVA,



μέσο Mr 22.000), L-κυστεΐνη, γλουταμίνη και γλυκίνη και υψηλής καθαρότητας νιτρικό οξύ (TraceSELECT<sup>®</sup> Ultra) αγοράστηκαν από τη Sigma Aldrich (Steinheim, Γερμανία). Τα αντιδραστήρια βοροϋδρίδιο του νατρίου, κιτρικό νάτριο, θειοθειικό νάτριο και το άλας τετρανάτριου EDTA αγοράστηκαν από την Acros Organics (Geel, Βέλγιο). Η μεθανόλη καθαρότητας HPLC προμηθεύτηκε από τη Fisher Scientific (Loughborough, UK). Χλωριούχο ζιρκόνιο(IV), μερκαπτοσουλφικό οξύ (H<sub>2</sub>MSA) και φορμικό οξύ (HFA) αποκτήθηκαν από τη Sigma-Aldrich.

### **2.2.2 Εξοπλισμός και οργανολογία**

Ο προσδιορισμός του μεγέθους και της συγκέντρωσης των AuNP πραγματοποιήθηκε με φασματομετρία UV-VIS (Haiss et al., 2007) χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο μονής δέσμης UV/Vis Jenway 6405 (Essex, UK) με κυψελίδα χαλαζία μήκους διαδρομής 1 cm. Ο σχηματισμός του MOF και η κρυσταλλική του δομή αξιολογήθηκαν με PXRD χρησιμοποιώντας περιθλασίμετρο ακτίνων X Bruker D<sub>2</sub> Phaser (ακτινοβολία CuK<sub>α</sub>, μήκος κύματος=1,54184 °Å). Οι λειτουργικές ομάδες του MOF διερευνήθηκαν με φασματομετρία ATR-IR (Agilent Cary 630 FTIR) και φασματόμετρο LabRAM Soleil Raman (Horiba Jobin Yvon) στα 532 nm χρησιμοποιώντας ανιχνευτή 2D CCD. Η επιφανειακή μορφολογία και η στοιχειακή σύνθεση του υλικού διερευνήθηκαν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς (EDS). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με επιτραπέζιο Phenom Pharos G2 FEG-SEM (Thermo Fisher Scientific) ενσωματωμένο με ανιχνευτή EDS σε δείγματα διασκορπισμένα με Cr (Q150T ES Plus Automatic Sputter Coater, Quorum Technologies Ltd.). Στερεοσκόπιο Leica (Model S8 APO) χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη ψηφιακών στερεοσκοπικών εικόνων του MOF-SH. Η συγκέντρωση των AuNPs και των ιόντων χρυσού

προσδιορίστηκε σε φασματοόμετρο ατομικής απορρόφησης Shimadzu AA-6800 με ηλεκτροθερμική ατομοποίηση σε πυρολυτικό γραφίτη στα 242,8 nm χρησιμοποιώντας λυχνία κοίλης καθόδου με αυτό-αναστροφής της πηγής (Heraeus, Hanau, Γερμανία) που λειτουργούσε στα 10 mA.

### **2.2.3 Σύνθεση MOF-SH (Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(MSA)<sub>5.61</sub>FA<sub>0.78</sub>)**

Το MOF τροποποιημένο με θειόλη (MOF-SH) συντέθηκε όπως περιγράφεται και αλλού με ορισμένες τροποποιήσεις (P. Yang et al., 2019). Αρχικά, 0,75 g (5,0 mmol) H<sub>2</sub>MSA διαλύθηκαν σε 10 ml απεσταγμένου νερού σε κωνική φιάλη. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 1,165 g (5,0 mmol) ZrCl<sub>4</sub> και αναμίχθηκαν για να διαλυθεί πλήρως. Σε αυτό το μίγμα, προστέθηκαν 0,8 mL πυκνού μυρμηκικού οξέος και το μίγμα θερμάνθηκε υπό αναρροή και υπό ανάδευση για 2 ώρες στους 80 ° C για να δώσει ένα λευκό στερεό. Μετά την ψύξη, το στερεό προϊόν απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό και πλύθηκε με νερό και ακετόνη. Το στερεό MOF-SH ξηράνθηκε για 24 ώρες σε ήπια θερμοκρασία (40°C) και διατηρήθηκε υπό αδρανή (N<sub>2</sub>) ατμόσφαιρα για να αποφευχθεί η αποσύνθεση (οξειδωση) της ελεύθερης θειόλης.

### **2.2.4 Σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού**

Διαλύματα παρακαταθήκης AuNPs (4-40 nm), σταθεροποιημένα με διάφορους υποκαταστάτες επικάλυψης παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις πειραματικές διαδικασίες που περιγράφονται παρακάτω.

Τα νανοσωματίδια χρυσού (AuNPs) σταθεροποιημένα με κιτρικά ανιόντα (CA@AuNPs), PVP (PVP@AuNPs), PVA (PVA@AuNPs) και κυστεΐνη (Cys@AuNPs) συντέθηκαν σύμφωνα με τις διαδικασίες που περιγράφηκαν σε προηγούμενη εργασία (Mandyla et al., 2017a). Για να παρασκευαστούν επικαλυμμένα με PVA

AuNPs (PVA@AuNPs), 30 mL υδατικού διαλύματος  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  1,0 mM θερμανθήκαν μέχρι βρασμού και προστέθηκαν 0,7 mL διαλύματος κιτρικού νατρίου 40%. Όταν το διάλυμα έγινε κόκκινο, προστέθηκε γρήγορα 1,0 mL 5% PVA και η παροχή θερμότητας τερματίστηκε. Το διάλυμα ψύχθηκε κάτω από κρύο τρεχούμενο νερό. Επικαλυμμένα με γλυκίνη AuNPs (Gly@AuNPs) παρήχθησαν με ανάμιξη 10 mL ενός εναιωρήματος AuNP (CA@Ag-NPs, 4 nm) με 1 mL διαλύματος γλυκίνης (4 mM) και αναδεύτηκαν για 24 ώρες για να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Όλα τα εναιωρήματα AuNP παλαιώσαν στο σκοτάδι για 24 ώρες πριν από τη χρήση. Τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν στους 4°C για 10 μέρες.

### **2.2.5 Πειραματική πορεία**

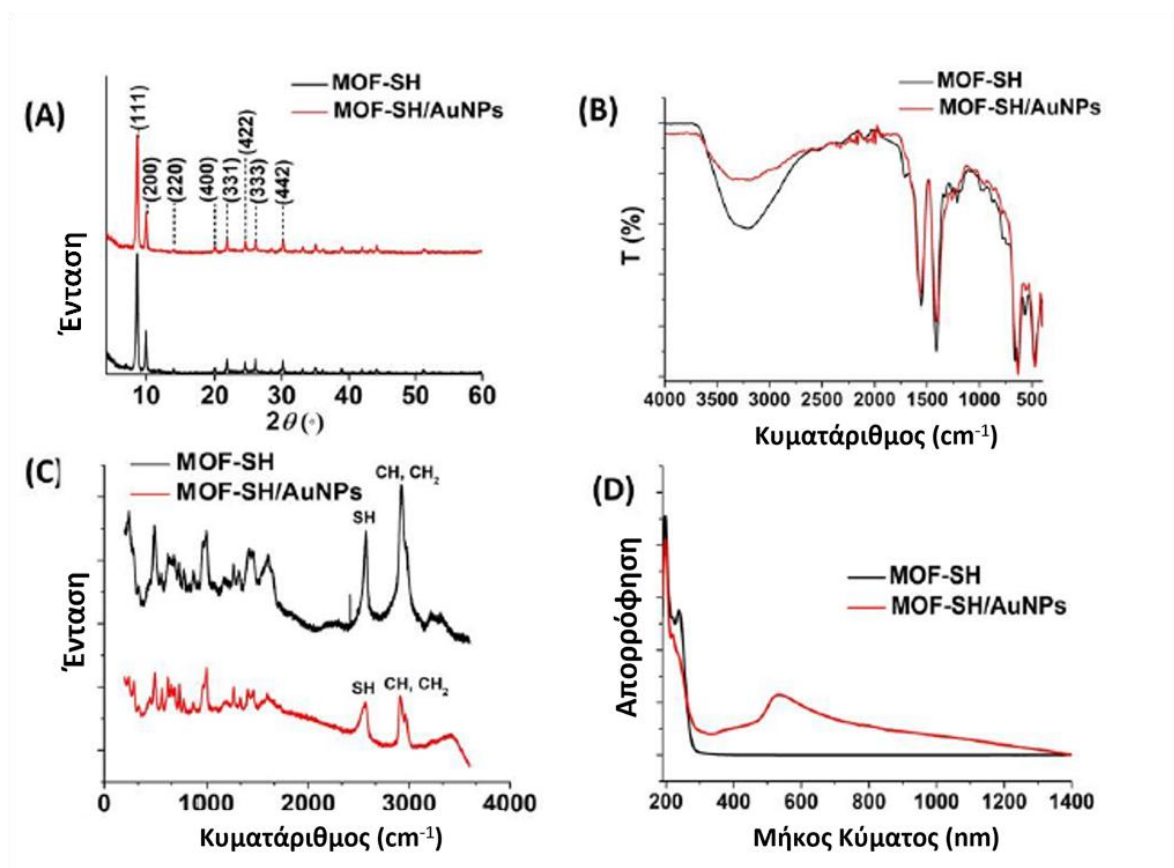
Σε 25 mL υδατικού διαλύματος (που πιθανόν περιέχει τόσο AuNPs όσο και ιόντα χρυσού), προστέθηκαν 25 mg MOF-SH και αναμίχθηκαν σε τροχιακό αναδευτήρα (orbital shaker) στις 150 rpm για 3 λεπτά. Το μίγμα φυγοκεντρήθηκε στις 1500 rpm για 10 λεπτά για να διαχωριστεί το MOF-SH και το υπερκείμενο διάλυμα απομακρύνθηκε με τη βοήθεια μιας πιπέτας για να αποφευχθεί η επαναιώρηση των σωματιδίων του ροφητικού υλικού (MOF-SH). Η περίσσεια νερού απομακρύνθηκε υπό ήπιο ρεύμα  $\text{N}_2$  και προστέθηκαν 2 mL aqua regia (αραιωμένο κατά 3,5 φορές) για την έκλυση των ιόντων Au και AuNPs. Μετά από 4 ώρες στατικής παραμονής (χωρίς ανάδευση), το εκχύλισμα aqua regia απομονώθηκε από σωματίδια MOF-SH με φυγοκέντρηση (6000 rpm, 5 λεπτά) και αναλύθηκε με ETAAS για να προσδιοριστεί η συνολική συγκέντρωση του Au στο δείγμα που αντιστοιχεί τόσο στα ιόντα Au όσο και στα AuNPs. Για να διαχωριστούν τα AuNPs από τα ιόντα Au, ένα κλάσμα του αρχικού δείγματος υπερφυγοκεντρήθηκε στις 18.000 rpm για 60 λεπτά (2×30 λεπτά) για να καθιζάνουν τα AuNPs. Το υπερκείμενο διάλυμα

αφαιρέθηκε με πιπέτα και τα ιόντα Au εκχυλίστηκαν στη συνέχεια ξεχωριστά, με την ίδια πειραματική πορεία. Η ταυτοποίηση των ιόντων Au και των AuNPs πραγματοποιήθηκε αφαιρώντας τη συγκέντρωση των ιόντων Au από τη συνολική συγκέντρωση των AuNPs και των ιόντων Au.

## **2.3 Αποτελέσματα και συζήτηση**

### **2.3.1 Χαρακτηρισμός των MOF-SH και MOF-SH/AuNP**

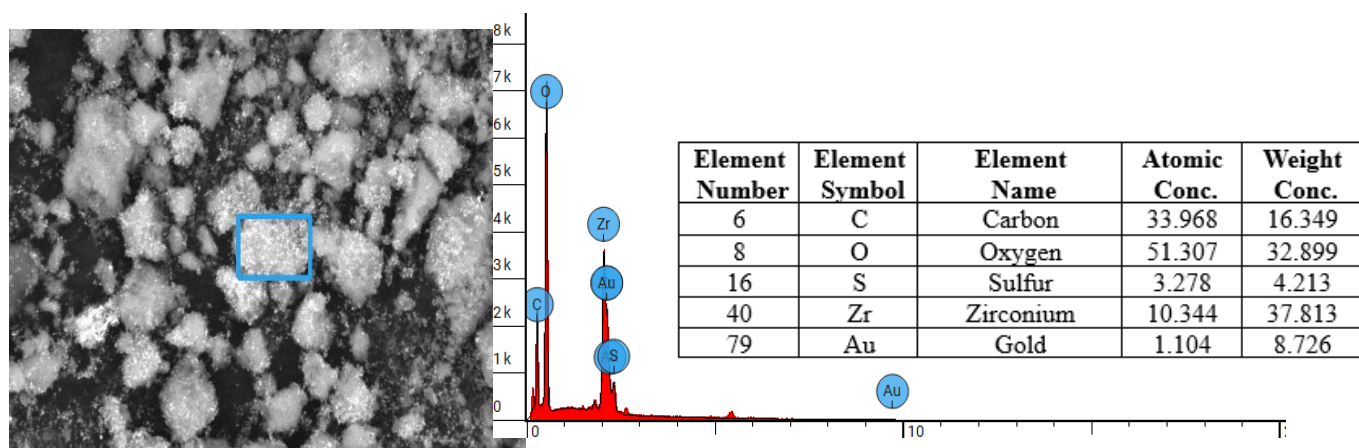
Το MOF-SH χαρακτηρίστηκε μέσω φασματοσκοπίας PXRD, ATR-IR και Raman. Το διάγραμμα PXRD του MOF-SH συμφωνεί με το υπολογιζόμενο μοτίβο, υποδεικνύοντας την υψηλή κρυσταλλικότητα και καθαρότητα του MOF (Σχήμα 31A). Τα φάσματα ATR-IR του MOF-SH εμφανίζουν δύο ισχυρές ζώνες απορρόφησης περίπου στα 1558 και 1416  $\text{cm}^{-1}$  που μπορεί να αποδοθούν στις ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις τάσης του συντονισμένου υποκαταστάτη  $-\text{COO}$ , ενώ η αδύναμη κορυφή τάσης S-H στο  $\sim 2542 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στην ομάδα S-H (Σχήμα 31B) (P. Yang et al., 2019). Λόγω της ασθενούς απορρόφησης των ομάδων θειόλης στην περιοχή IR, η παρουσία ελεύθερων ομάδων -SH στην επιφάνεια του MOF επαληθεύτηκε περαιτέρω από την ισχυρή ζώνη Raman στα  $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$  (Σχήμα 31C) (Nyquist, 2001). Τα φάσματα Raman αποκαλύπτουν επίσης ισχυρές κορυφές στα  $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$  που αποδίδονται στις ομάδες  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  των υποκαταστατών  $\text{MSA}^{2-}$ . Επιπλέον, τόσο τα φάσματα PXRD όσο και τα φάσματα ATR-IR των MOF-SH και MOF-SH/AuNP ήταν σχεδόν πανομοιότυπα, υποδεικνύοντας ότι η δομή του MOF διατηρείται μετά την ρόφηση AuNPs.



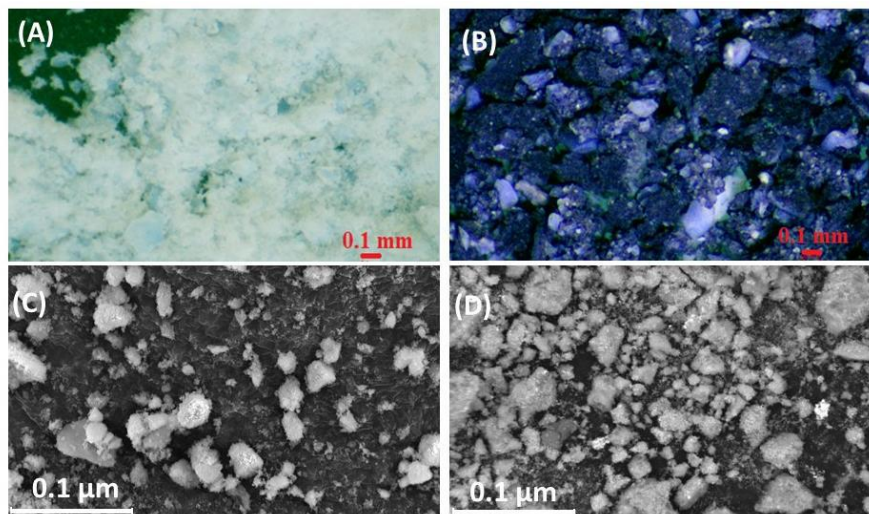
**Σχήμα 31:** A) PXRD B) ATR-IR C) Raman και D) Φάσματα απορρόφησης UV-Vis/NIR των MOF-SH και MOF-SH/AuNPs.

Μακροσκοπικά το MOF-SH εμφανίζεται με τη μορφή μιας σχετικά ομοιογενούς (καλά διασκορπισμένης) λευκής σκόνης (Σχήμα 33A). Μετά την προσρόφηση των AuNPs, το MOF εμφανίζεται με τη μορφή μεγάλων, βαθύ μωβ, συσσωματωμάτων (Σχήμα 33B) που εμφανίζουν μια ζώνη έντονης απορρόφησης στα ~535 nm (Σχήμα 31D), η οποία είναι χαρακτηριστική των AuNPs. Η παρουσία των AuNPs υποστηρίζεται περαιτέρω από τα δεδομένα EDS (Σχήμα 32) που δείχνει την παρουσία χρυσού στο υλικό MOF-SH/AuNP (επιπλέον του Zr, S στο MOF-SH). Οι εικόνες FE-SEM των υλικών MOF-SH και MOF-SH/AuNPs επαληθεύουν τις μακροσκοπικές παρατηρήσεις. Συγκεκριμένα, τα σωματίδια MOF-SH εμφανίζονται τυχαία κατανεμημένα (Σχήμα 33C), ενώ μετά την προσρόφηση των AuNPs, είναι

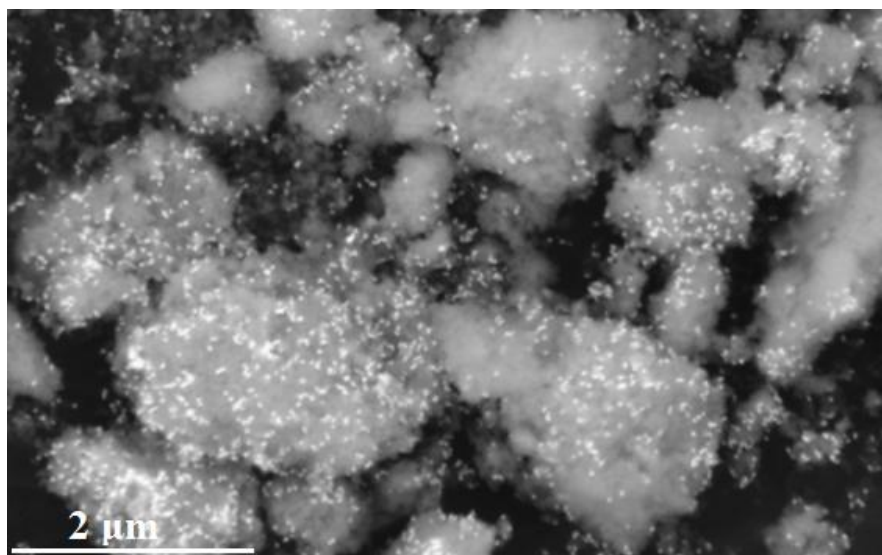
ορατά συσσωματώματα (Σχήμα 33D). Η απεικόνιση των AuNPs στην επιφάνεια του MOF-SH ως φωτεινά σημεία (Σχήμα 34) και ο μωβ χρωματισμός, υποδηλώνει ότι η προσρόφηση των AuNPs πραγματοποιείται στην επιφάνεια του MOF-SH μέσω του σχηματισμού δεσμών Au-S. Ως εκ τούτου, ο σχηματισμός συσσωματωμάτων μπορεί να αποδοθεί στα AuNPs που λειτουργούν ως «γέφυρες» μεταξύ διαφορετικών σωματιδίων MOF-SH.



**Σχήμα 32:** Φάσματα EDS και στοιχειακή σύνθεση των MOF-SH/AuNPs



**Σχήμα 33:** Στερεοσκοπικές εικόνες MOF-SH (A), MOF-SH/AuNPs (B) και SEM εικόνες MOF-SH (C) και MOF-SH/AuNP (D).



**Σχήμα 34:** Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων SEM που δείχνει τα AuNPs ως φωτεινές κηλίδες στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων MOF-SH.

### **2.3.2 Βελτιστοποίηση πειραματικών συνθηκών**

Για να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της εκχύλισης των AuNPs, βελτιστοποιήθηκαν οι συνθήκες εκχύλισης (δηλαδή το pH του δείγματος, ο χρόνος εκχύλισης και η ταχύτητα ανάμειξης) καθώς και οι παράμετροι που επηρεάζουν την έκλυση των AuNPs από το MOF-SH, δηλαδή ο χρόνος έκλυσης και η σύνθεση του μείγματος έκλυσης. Για λόγους ευκολίας, πραγματοποιήσαμε όλες τις μελέτες βελτιστοποίησης με φλόγα AAS χρησιμοποιώντας PVP@AuNP 4 nm με συγκέντρωση 3,24 nM.

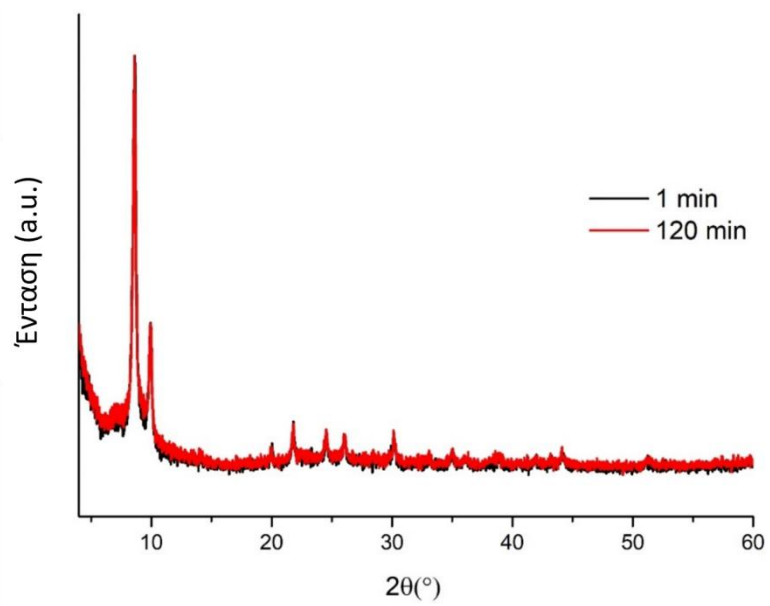
#### **2.3.2.1 Βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης**

Η επίδραση του pH στην εκχύλιση των PVP@AuNPs στο MOF-SH εξετάστηκε στην περιοχή pH 2,5-12. Τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο σχήμα 33A δείχνουν ότι η απόδοση εκχύλισης αυξήθηκε με το pH πιθανώς λόγω της σταδιακής αποπρωτονίωσης της θειόλης προς το σχηματισμό θειολικού ανιόντος και επιδεινώθηκε γρήγορα σε αλκαλικές συνθήκες (pH >7,5) λόγω της κατάρρευσης της δομής του MOF. Τα καλύτερα αποτελέσματα λήφθηκαν σε ουδέτερο pH (6-7) που είναι κοντά στο εύρος των περισσότερων φυσικών νερών και ως εκ τούτου επιλέχθηκε ως βέλτιστο.

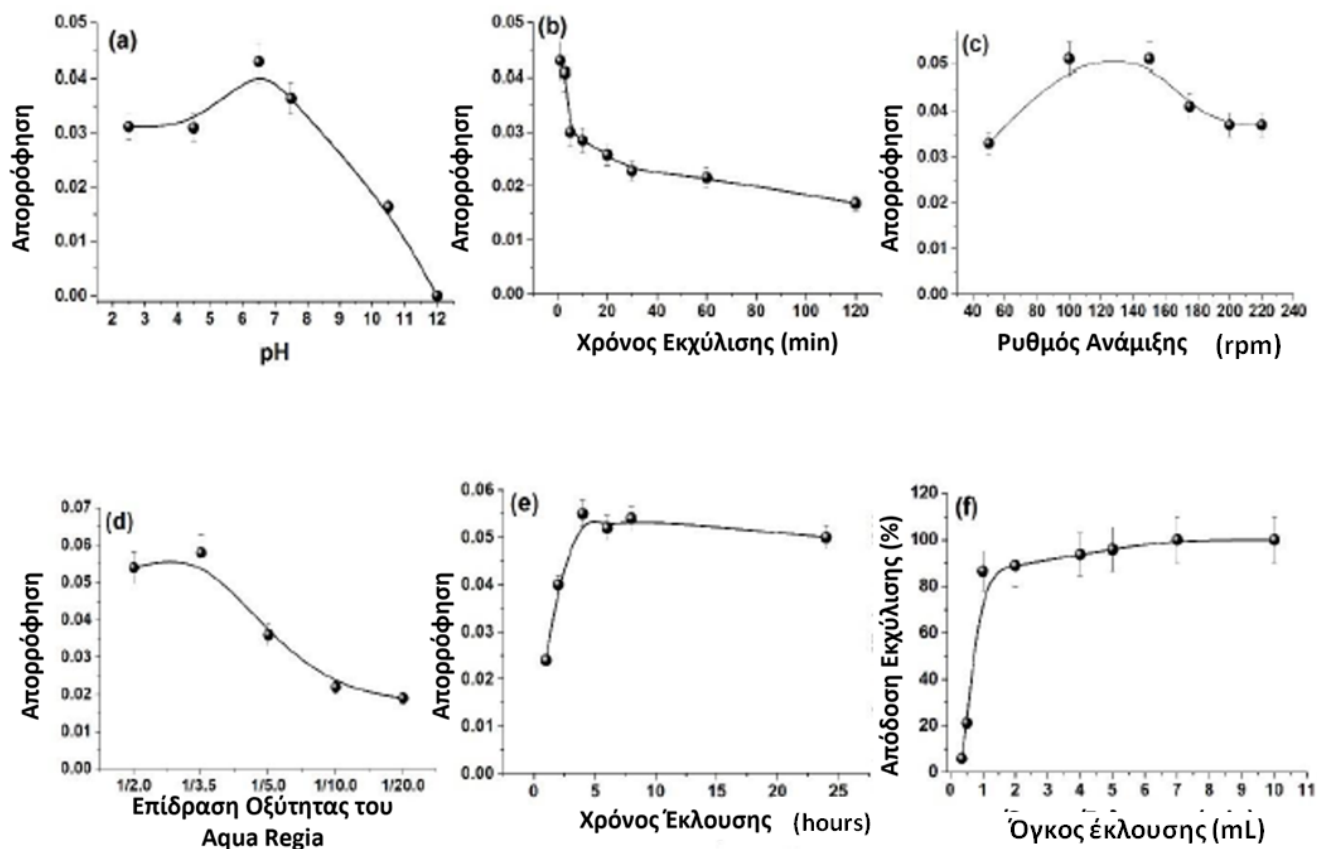
Η επίδραση του χρόνου εκχύλισης διερευνήθηκε με εκχύλιση πρότυπων διαλυμάτων PVP@AuNP σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα που κυμαίνονταν από 1 έως 120 λεπτά. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του σχήματος 36b, η εκχύλιση επιτεύχθηκε εντός 1-2 λεπτών από την ανάμειξη, ενώ οι μεγαλύτεροι χρόνοι επαφής είχαν αρνητική επίδραση στην απόδοση της εκχύλισης. Ο πολύ σύντομος χρόνος εκχύλισης μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή επιφάνεια του MOF ( $\sim 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (P.



Yang et al., 2019) σε συνδυασμό με την παρουσία ομάδων θειόλης στην επιφάνειά του που δέσμευαν γρήγορα τα AuNPs. Ωστόσο, το γεγονός ότι η απόδοση εκχύλισης των AuNPs μειωνόταν με την πάροδο του χρόνου ήταν μάλλον απροσδόκητο. Για να εξηγήσουμε αυτήν την παρατήρηση, εξετάσαμε εάν τα AuNPs εκροφόνται από το MOF-SH καθώς και τη σταθερότητα του MOF-SH με την αύξηση του χρόνου ανάμιξης. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι τα AuNPs δεν εκροφόνται από το MOF-SH κατά την εκχύλιση (δηλαδή δεν προσδιορίστηκαν AuNPs στο υπερκείμενο διάλυμα με την αύξηση του χρόνου εκχύλισης), ενώ τα XRD των MOF-S-AuNP ήταν πανομοιότυπα σε όλο το πείραμα (Σχήμα 35) αποδεικνύοντας ότι το MOF-SH διατήρησε τη σταθερότητά του. Δεδομένου ότι τα σωματίδια MOF-S-AuNP σχημάτισαν συσσωματώματα (ή σβώλους) ακόμη και σε σύντομους χρόνους εκχύλισης (Σχήμα 33), υποθέσαμε ότι η παρατεταμένη ανάμιξη μπορεί να ευνοούσε τον σχηματισμό συσσωματωμάτων. Ως αποτέλεσμα, ορισμένα από τα AuNPs ενδέχεται να είχαν παγιδευτεί στα συσσωματώματα και να μην μπορούσαν να εκχυλιστούν ποσοτικά. Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις, ο χρόνος εκχύλισης (προσρόφησης) ορίστηκε στα 2 λεπτά.



**Σχήμα 35:** Φάσματα pXRD των MOF-SH-AuNPs μετά από 1 και 120 λεπτά εκχύλισης.



**Σχήμα 36:** Βελτιστοποίηση των συνθηκών εκχύλισης (a-c) και έκλουσης (d-f). Επίδραση (α) του pH του δείγματος, (b) της εκχύλισης και (c) του χρόνου εκχύλισης (προσρόφησης) στην εκχύλιση των AuNPs. (d) Επίδραση της οξύτητας του διαλύτη έκλουσης (aqua regia), (e) του ρυθμού έκλουσης και (f) του όγκου του διαλύτη έκλουσης στην επανεκχύλιση των AuNPs από το MOF-SH.

Αν και η εκχύλιση των AuNPs στη ροφητική φάση του MOF-SH ήταν πολύ γρήγορη, διερευνήθηκε η επίδραση του ρυθμού ανάμιξης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του σχήματος 36c, η ταχύτητα ανάμιξης θα πρέπει να διατηρείται μεταξύ 100 και 150 rpm για να διασφαλιστεί η κινητική ταχείας εκχύλισης, ενώ σε χαμηλότερες και υψηλότερες ταχύτητες ανάμιξης το σήμα μειώνεται. Σε χαμηλότερες ταχύτητες ανάμιξης, η διασπορά των σωματιδίων του MOF-SH στο διάλυμα δεν ήταν επαρκής,

μειώνοντας ταυτόχρονα τον ρυθμό μεταφοράς μάζας των AuNPs από την υδατική φάση στο ροφητικό υλικό. Σε υψηλότερους ρυθμούς ο σχηματισμός συσσωματωμάτων πιθανότατα ευνοήθηκε, μειώνοντας την απόδοση εκχύλισης για τον λόγο που συζητήθηκε προηγουμένως. Η ταχύτητα ανάμιξης επομένως διατηρήθηκε στις 150 rpm.

### **2.3.2.2 Βελτιστοποίηση της διαδικασίας έκλουσης**

Η έκλουση των AuNPs από το MOF-SH εξετάστηκε με δύο διαφορετικές διαδικασίες. Η πρώτη περιελάμβανε τη χρήση ενός μίγματος NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> για την διάσπαση του MOF (οξείδωση του υποκαταστάτη και σχηματισμό του αδιάλυτου υδροξειδίου του ζirkονίου (IV)) και την απελευθέρωση των AuNPs, και η δεύτερη τη διάλυση των AuNPs σε ιόντα Au χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα aqua regia (αραιωμένο κατά 4 φορές). Σε όλα τα πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν 2 mL διαλύτη έκλουσης για να εξασφαλιστεί ότι ο όγκος έκλουσης είναι επαρκής για αναρρόφηση σε FAAS. Η χρήση του μίγματος NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (σε ισομοριακές συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,2-1 M) έδωσε ασταθείς αποδόσεις έκλουσης (RSD=18-26%), πιθανώς λόγω του σχηματισμού ιζημάτων υδροξειδίου του Zr (Ding et al., 2016) και της κακής επαναίωρησης των εκλουόμενων AuNPs. Η διάλυση των AuNPs με aqua regia είχε ως αποτέλεσμα πιο αναπαραγωγίμες ανακτήσεις (RSD ≤ 10%) και ως εκ τούτου επιλέχθηκε ως διαλύτης έκλουσης.

Η οξύτητα του aqua regia, ο χρόνος έκλουσης και ο όγκος του aqua regia που παρέχουν την υψηλότερη απόδοση εκχύλισης ήταν οι επόμενες παράμετροι που διερευνήθηκαν. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των σχημάτων 36 d, e και f, τουλάχιστον 1 mL διαλύματος aqua regia (για να εξασφαλιστεί επαρκής όγκος

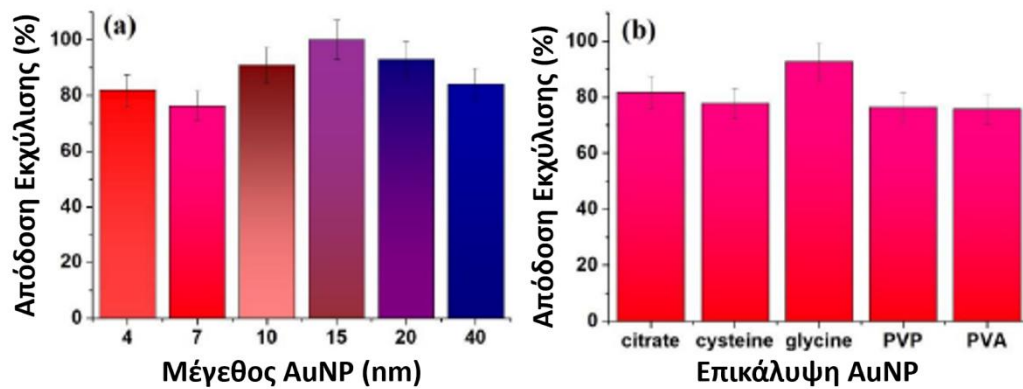
δείγματος για αναρρόφηση στον εκνεφωτή του FAAS), αραιωμένο κατά όχι περισσότερο από 3,5 φορές, είναι απαραίτητο για να επιτευχθεί η διάλυση των AuNPs από 25 mg MOF-SH εντός 4 ωρών. Σε υψηλότερους λόγους αραιώσης του aqua regia, τα AuNPs δεν μπορούσαν να διαλυθούν πλήρως, ενώ μεγαλύτεροι όγκοι aqua regia και αυξημένοι χρόνοι έκλυσης δεν παρείχαν καμία βελτίωση. Επιπλέον, η χρήση της ανάδευσης με στροβιλισμό (vortex) δεν παρείχε καμία βελτίωση ούτε στην απόδοση εκχύλισης ούτε στον χρόνο έκλυσης και επομένως, η έκλυση πραγματοποιήθηκε χωρίς ανάμειξη. Αν και ο χρόνος έκλυσης είναι αρκετά μεγάλος, η στατική έκλυση είναι πλεονεκτική επειδή το βήμα έκλυσης μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς αυστηρή χρονομέτρηση και χωρίς ανάδευση, απλοποιώντας τη συνολική αναλυτική διαδικασία.

#### **2.4 Εκχύλιση AuNPs με διαφορετικό μέγεθος και επικαλύψεις**

Δεδομένου ότι τα AuNPs χρησιμοποιούνται σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές, αναμένεται να απελευθερωθούν στο περιβάλλον με διάφορα μεγέθη, μορφολογίες και επιφανειακές επικαλύψεις. Επιπλέον, αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι τα AuNPs μπορεί να υποστούν διάφορους φυσικοχημικούς μετασχηματισμούς σε περιβαλλοντικά συστήματα αλλάζοντας τις αρχικές μορφολογικές και επιφανειακές τους ιδιότητες (Abbas et al., 2020; Donia & Carbone, 2019; Lead et al., 2018). Επομένως, για να καταστεί δυνατός ο προσδιορισμός των AuNPs σε περιβαλλοντικά δείγματα, είναι απαραίτητο να εκχυλιστεί η συνολική συγκέντρωση των AuNPs.

Η ικανότητα της μεθόδου να εκχυλίζει AuNPs διαφορετικών μεγεθών και επιφανειακής επικάλυψης αξιολογήθηκε με εκχύλιση προτύπων υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν PVP@AuNPs διαφόρων μεγεθών (4-40 nm) και AuNPs

επικαλυμμένα με διάφορα μόρια ως σταθεροποιητές, όπως κιτρικά ιόντα, πολυμερή (PVP και PVA), θειόλες (κυστεΐνη) και αμινοξέα. Αυτές οι επιφανειακές επικαλύψεις καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα παραγόντων κάλυψης AuNPs που χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση των AuNPs μέσω ομοιοπολικών, ηλεκτροστατικών και στερεοχημικών αλληλεπιδράσεων. Για να καταστεί δυνατή η άμεση σύγκριση μεταξύ AuNPs διαφορετικών μεγεθών και επικαλύψεων, οι ανακτήσεις συγκρίθηκαν με PVP@AuNP των 4 nm που χρησιμοποιήθηκαν για τη βελτιστοποίηση και τη βαθμονόμηση της μεθόδου και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 37. Σύμφωνα με αυτά τα αποτελέσματα, οι ανακτήσεις των AuNPs διαφόρων μεγεθών (4-40 nm) κυμαίνονταν από 74,8-95%, ενώ οι ανακτήσεις των AuNPs με διαφορετικές επιφανειακές επικαλύψεις από 76,5-92,7%. Αυτές οι ανακτήσεις υποδεικνύουν ότι μπορούν να εκχυλιστούν αποτελεσματικά AuNPs διαφορετικών μεγεθών και επικαλύψεων. Ως εκ τούτου, η μέθοδος είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης των AuNPs σε περιβαλλοντικά δείγματα.



**Σχήμα 37:** Αποδοτικότητα εκχύλισης AuNPs (α) διαφόρων μεγεθών και (β) διαφορετικών επικαλύψεων.

### 2.5 Εκλεκτικότητα και ειδοταυτοποίηση ιόντων Au και AuNPs

Η παρουσία ιόντων χρυσού σε φυσικά νερά (συνήθως μεταξύ 1 και 5 ng L<sup>-1</sup>) (McHugh, 1988) μπορεί να δημιουργήσει ένα φαινόμενο συνεκχύλισης «Δούρειου ίππου» όπου τα ιόντα Au<sup>3+</sup> μπορεί να ερμηνευθούν εσφαλμένα ως AuNPs και να οδηγήσουν σε ψευδώς θετική εκτίμηση της συγκέντρωσης των AuNPs. Επομένως, η διαφοροποίηση μεταξύ των διαλυμένων ειδών Au<sup>3+</sup> και AuNPs είναι απαραίτητη για να καταστεί δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός των AuNPs, των Au<sup>3+</sup> αλλά και των δύο ταυτόχρονα.

Η εκλεκτικότητα της μεθόδου έναντι των ιόντων χρυσού διερευνήθηκε με εκχύλιση 25 mL υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν PVP@AuNPs, Au<sup>3+</sup> και μίγματα 1:1 Au<sup>3+</sup>-PVP@AuNP σε ισομοριακές συγκεντρώσεις χρυσού υπό τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες. Λόγω της παρουσίας της θειόλης στο MOF, τόσο τα ιόντα χρυσού όσο και τα AuNPs εκχυλίστηκαν ποσοτικά. Η προσθήκη καλυπτικών αντιδραστηρίων, όπως το EDTA ή το S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, που χρησιμοποιούνται συνήθως για τη συμπλοκοποίηση των Au<sup>3+</sup> και την αποτροπή της συνεκχύλισής τους με τα AuNPs,

δεν ήταν αποτελεσματική ακόμη και σε υψηλές συγκεντρώσεις καλυπτικών αντιδραστηρίων, επειδή ο δεσμός  $\text{Au}^{3+}$  - θειολικού ανιόντος είναι πολύ ισχυρός σε σχέση με τους σχετικά ασθενείς δεσμούς συμπλοκοποίησης του  $\text{Au}^{3+}$  με τα καλυπτικά αντιδραστήρια. Ως εκ τούτου, χρησιμοποιήθηκε ένα πρωτόκολλο φυσικού διαχωρισμού των AuNPs που βασίζεται στην υπερφυγοκέντρωση (Choleva & Giokas, 2020a). Συγκεκριμένα, μέρος του αρχικού δείγματος υπερφυγοκεντρήθηκε στις 18.000 rpm (15.120 g) για 60 λεπτά προκειμένου να καταβυθιστούν τα AuNPs. Ένα μέρος του δείγματος ανακτήθηκε προσεκτικά και εκχυλίστηκε για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των διαλυμένων ιόντων Au. Η συγκέντρωση των ιόντων Au στη συνέχεια αφαιρέθηκε από τη συνολική συγκέντρωση των ιόντων Au και AuNPs που προσδιορίστηκαν στο αρχικό δείγμα (χωρίς υπερφυγοκέντρωση).

Για να αποδειχθεί η αποτελεσματικότητα αυτής της προσέγγισης, ένα διάλυμα που περιέχει 9,6  $\mu\text{M}$  από 7 nm PVP@AuNPs (που αντιστοιχεί σε 1,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  ιόντων Au) και 1,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  ιόντων Au εκχυλίστηκε υπό τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες, με και χωρίς υπερφυγοκέντρωση. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 δείχνουν ότι η υπερφυγοκέντρωση διαχώρισε αποτελεσματικά τα AuNPs επιτρέποντας την ειδοαυτοποίηση των ιόντων Au και AuNPs στο ίδιο δείγμα.



**Πίνακας 5:** Επίδειξη ειδοταυτοποίησης AuNPs και ιόντων Au με την αναπτυχθείσα μέθοδο, με και χωρίς υπερφυγοκέντρηση του ακατέργαστου δείγματος. Η συνολική συγκέντρωση ιόντων Au ήταν  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  σε αναλογία 1:1 AuNPs προς Au.

	χωρίς υπερφυγοκέντρηση	με υπερφυγοκέντρηση
AuNPs + ιόντα Au	$2.7 \pm 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$	
Ανάκτηση (%)	$90 \pm 9$	
Ιόντα Au	-	$1.4 \pm 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$
Ανάκτηση (%)		$93.3 \pm 6$
AuNPs <sup>a</sup>	-	$1.3 \pm 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$
Ανάκτηση (%)		$87 \pm 8$

<sup>a</sup> υπολογίζεται αφαιρώντας τη συγκέντρωση των ιόντων Au από τη συνολική συγκέντρωση των ειδών Au (δηλαδή των AuNPs και των ιόντων Au).

## **2.6 Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου**

Τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της μεθόδου (γραμμικότητα της καμπύλης βαθμονόμησης, αναπαραγωγικότητα και όρια ανίχνευσης) προσδιορίστηκαν με εκχύλιση 25 mL υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν αυξανόμενες συγκεντρώσεις PVP@AuNPs (7 nm) και αναλύθηκαν με FAAS. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η απόκριση του σήματος είναι ευθύγραμμη με αυξανόμενη συγκέντρωση AuNPs στην περιοχή από 0,3-13 nM. Τα όρια ανίχνευσης, που ορίστηκαν από το διάστημα εμπιστοσύνης της γραμμικής παλινδρόμησης (3S/N) ήταν 0,1 nM, που αντιστοιχεί σε περίπου  $15,6 \mu\text{g L}^{-1}$  ιόντων Au. Το εύρος εργασίας και το LOD που λαμβάνεται με

FAAS δεν είναι επαρκή για την παρακολούθηση των συγκεντρώσεων AuNPs στα φυσικά νερά (που αναμένονται στα επίπεδα  $\mu\text{M}$  και  $\text{fM}$ ), αλλά καθώς αυξάνεται η παραγωγή και η χρήση των AuNPs μπορεί τελικά να γίνει χρήσιμο στην ανάλυση ιζημάτων ή βιομηχανικών αποβλήτων.

Η ευαισθησία της μεθόδου μπορεί να βελτιωθεί με χρήση πιο ευαίσθητων αναλυτικών ανιχνευτών και με την αύξηση του συντελεστή προσυγκέντρωσης. Για το σκοπό αυτό εξετάστηκε και η εφαρμογή της ETAAS. Δεδομένου ότι η ETASS απαιτεί μόνο μερικά  $\mu\text{L}$  δείγματος, ο όγκος του διαλύτη έκλουσης (aqua regia 1:3,5) μειώθηκε περαιτέρω στο 1 mL, (αυξάνοντας τον χρόνο έκλουσης σε 6 ώρες για να διασφαλιστεί η επαρκής επαφή του ροφητή έκλουσης με το ροφητικό) αυξάνοντας έτσι τον συντελεστή προσυγκέντρωσης κατά 2 φορές σε σύγκριση με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε κατά την ανάλυση FAAS. Σημαντική βελτίωση στην ευαισθησία παρατηρήθηκε με την ETAAS, επιτρέποντας τον προσδιορισμό των AuNPs στα επίπεδα 0,65-13,0  $\mu\text{M}$ , με LOD 650  $\text{fM}$ , που βρίσκεται εντός του εύρους της περιβαλλοντικής συγκέντρωσης των AuNPs που προβλέπεται από αλγόριθμους πιθανοτήτων και μοντέλα κύκλου ζωής των υλικών (Sun et al., 2016). Περαιτέρω βελτίωση μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας για την ανίχνευση ICP MS και αυξάνοντας τον αρχικό όγκο του δείγματος. Λόγω μη διαθεσιμότητας της διάταξης ICP-MS, εξετάστηκε η δυνατότητα εκχύλισης μεγαλύτερων όγκων δείγματος. Συγκεκριμένα εκχυλίστηκαν πρότυπα υδατικά διαλύματα 50-200 mL υπό τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες. Για να καταστεί δυνατή η άμεση σύγκριση μεταξύ αυτών των δειγμάτων, η αρχική συγκέντρωση των AuNPs μειώθηκε αναλογικά με τον όγκο του δείγματος, έτσι ώστε η αναμενόμενη συγκέντρωση των AuNPs μετά

την εκχύλιση να είναι η ίδια σε όλα τα εκχυλίσματα. Αυτό το πείραμα έδειξε ότι η απόδοση εκχύλισης των AuNPs μειώθηκε κάτω από 50% όταν ο όγκος του δείγματος ξεπέρασε τα 50 mL πιθανώς λόγω ανεπαρκούς ρυθμού μεταφοράς μάζας. Για να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης, οι εκχυλίσσεις επαναλήφθηκαν αυξάνοντας τόσο τη μάζα του ροφητικού όσο και τον χρόνο εκχύλισης (δηλ. 50 mg MOF-SH για 15 λεπτά). Μετά από αυτές τις τροποποιήσεις, η απόδοση της εκχύλισης βελτιώθηκε σε ποσοστό >75% . Αν και δεν πραγματοποιήθηκε περαιτέρω βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών για μεγαλύτερους όγκους δείγματος, αυτά τα δεδομένα δείχνουν ότι η εκχύλιση μεγαλύτερων όγκων δείγματος είναι εφικτή με την κλιμάκωση των πειραματικών παραμέτρων (κυρίως του χρόνου εκχύλισης και της μάζας του ροφητή).

Τέλος, η αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου, υπολογιζόμενη ως η σχετική τυπική απόκλιση (RSD, %) πέντε μετρήσεων σε συγκέντρωση 1,3 nM για την FAAS και 3,2 pM για την ETAAS ήταν <4,3% και <12% αντίστοιχα, απεικονίζοντας την καλή επαναληψιμότητα της συνολικής διαδικασίας.

## **2.7 Ανάλυση πραγματικών δειγμάτων**

Η δυνατότητα εφαρμογής της μεθόδου αξιολογήθηκε με πειράματα ανάκτησης σε περιβαλλοντικά δείγματα νερού διαφορετικής πολυπλοκότητας ως προς τη μήτρα (δηλαδή νερό ποταμού, νερό λίμνης και θαλασσινό νερό). Αρχικά, η επίδραση της σύνθεσης της μήτρας στην ακρίβεια των μετρήσεων δοκιμάστηκε με την εκχύλιση δειγμάτων νερού με αυξανόμενες συγκεντρώσεις PVP@AuNPs (από 0,65 έως 6,5 nM) και συγκρίνοντας την κλίση των καμπυλών με εκείνη που λαμβάνεται σε απεσταγμένο νερό στα ίδια επίπεδα συγκεντρώσεων. Η κλίση της καμπύλης

βαθμονόμησης σε απεσταγμένο νερό ήταν 0,102 που δεν ήταν στατιστικά διαφορετική από αυτή που παρατηρήθηκε σε πραγματικά δείγματα (νερό ποταμού: 0,090, νερό λίμνης: 0,108 και θαλασσινό νερό: 0,091) σύμφωνα με το κριτήριο t (Student's test) σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05. Επομένως, ο πίνακας του δείγματος δεν εισήγαγε αναλογικά και σταθερά συστηματικά σφάλματα στην ανάλυση.

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα ανάκτησης σε περιβαλλοντικά δείγματα που συγκεντρώθηκαν στον Πίνακα 6 δείχνουν ανακτήσεις που κυμαίνονται από 73% έως 132% που ήταν εντός του εύρους τιμών που αναφέρθηκαν και από άλλες μεθόδους (Hagarová et al., 2022; Leopold et al., 2016) .

**Πίνακας 6:** Ανάκτηση AuNPs από περιβαλλοντικά δείγματα.

<b>Δείγμα</b>	<b>Εμβολιασμένα AuNPs (pM)</b>	<b>Βρέθηκαν (pM)</b>	<b>Ανάκτηση (%,v=3)</b>
Νερό Λίμνης	3.2	2.9±0.4	90.6±7.8
	9.6	9.3±1.0	96.5±7.3
	107.0	95.5±12	89.3±11,0
Νερό ποταμού	3.2	3.8±0.5	118.8±9.6
	9.6	8.8±1.2	91.6±9.8
	107.0	83.8±11	78.3±14.0
Θαλασσινό νερό	3.2	4.2±0.8	132.2±10
	9.6	8.0±0.9	83.3±7.0
	107.0	78.4±9	73.3±6.1

Εκτός από τα χαμηλά LOD και τις ικανοποιητικές ανακτήσεις, η μέθοδος που αναπτύχθηκε προσέφερε παρόμοια τεχνικά χαρακτηριστικά (π.χ. χρόνος εκχύλισης, ταχύτητα ανάλυσης δειγμάτων, μετρήσεις δείγματος, κ.λπ.) σε σύγκριση με προηγούμενες μεθόδους (Choleva et al., 2016a; Choleva & Giokas, 2020a; García-Figueroa et al., 2019a; Hartmann & Schuster, 2013a; Mandyla et al., 2017a; Su et al., 2014a; Tsogas et al., 2014), ενώ επέτρεπε την ποσοτική ειδοταυτοποίηση των ιόντων Au και AuNPs σε περιβαλλοντικά δείγματα. Μια επισκόπηση των μεθόδων που αναφέρθηκαν πρόσφατα για τον προσδιορισμό των ιόντων Au και AuNPs παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.

**Πίνακας 7:** Επισκόπηση αναλυτικών μεθόδων για τον προσδιορισμό των AuNPs σε περιβαλλοντικά δείγματα.

Μέθοδος Εκχύλισης	Τεχνική ανίχνευσης	Δείγματα νερού	LODs <sup>a</sup>	Ανάκτηση (%)	Ειδοταύτιση	Όγκος δείγματος (mL) <sup>a</sup>	Αναφορά
Cloud point extraction	Optical scattering (second order)	ποτάμι, λίμνη, απόβλητα	580 femto-mol L <sup>-1</sup>	78.8-109.8	Όχι	≥10	(Mandyla et al., 2017b)
Suspended aggregate microextraction	ETAAS	Νερό βρύσης, ποτάμι, λίμνη, απόβλητα	700 femto-mol L <sup>-1</sup>	81.0–93.3	Όχι	≥20	(Choleva et al., 2016b)
SPE using Al <sup>3+</sup> immobilized Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @iminodiacetic acid nanoparticles	ICP-MS	θαλασσινό νερό, λίμνη, ποτάμι, απόβλητα	0.16 femto-mol L <sup>-1</sup>	72.8-100.4	Ναι	≥25	(Su et al., 2014b)
Layered double hydroxides	ETAAS	ποτάμι, λίμνη, απόβλητα	16 femto-mol L <sup>-1</sup>	71–91	Ναι	50	(Choleva & Giokas, 2020b)
SPE using bare Magnetic	ETAAS	Επιφανειακά και υπόγεια ύδατα,	19.5 ng L <sup>-1</sup>	53–107	Ναι	≥5	(García-Figueroa et

nanoparticles		θαλασσινό νερό, τεχνητά απόβλητα	(as Au ions)					al., 2019b)
Cloud point extraction	ETAAS	ποτάμι, απόβλητα	5 ng L <sup>-1</sup> (as Au ions)	91.1-103.2	Όχι	40		(Hartmann & Schuster, 2013b)
SPE / thiol-ligand assisted extraction	ETAAS	Νερό βρύσης, ποταμού, λίμνης και νερό από ρυάκι, απόβλητα	≤ 0.15 μg L <sup>-1</sup> (as Au ions)	68.4–99.4	-	10-500		(L. Li & Leopold, 2012c)
dSPE using thiol-functionalized Zr-MOF	ETAAS	ποτάμι, λίμνη και θαλασσινό νερό	650 femto-mol L <sup>-1</sup>	73-132	Ναι	≥25		Παρούσα εργασία

---

SPE: Solid Phase extraction, dSPE: dispersive solid phase extraction

## **2.8 Συμπεράσματα**

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφηκε η εφαρμογή ενός MOF με θειόλη για την εκχύλιση διασποράς στερεάς φάσης ιόντων Au και AuNPs από δείγματα νερού. Η εκχύλιση τόσο των ιόντων Au<sup>3+</sup> όσο και των AuNPs εκτελείται γρήγορα στην επιφάνεια του MOF μέσω του σχηματισμού ισχυρών δεσμών θειόλης- χρυσού, ενώ η ειδοαυτοποίηση πραγματοποιείται φυσικά με υπερφυγοκέντρωση των δειγμάτων για να διαχωριστούν τα AuNPs από τα ιόντα Au<sup>3+</sup>. Με αυτόν τον τρόπο η μέθοδος επιτρέπει τον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης των AuNPs και των ιόντων Au καθώς και για την ειδοαυτοποίησή τους. Συνδυάζοντας τη μέθοδο με φασματομετρία ηλεκτροθερμικής ατομικής απορρόφησης, επιτεύχθηκαν χαμηλά όρια ανίχνευσης και καλή αναπαραγωγικότητα. Η μέθοδος εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό των AuNPs σε δείγματα περιβαλλοντικού νερού με μεταβλητή πολυπλοκότητα της μήτρας και είχε ικανοποιητικά αποτελέσματα που υποδεικνύουν την καταλληλότητά της για παρακολούθηση των AuNPs σε περιβαλλοντικά δείγματα.



## **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

A.A. Zagorodni. (2006). Ion Exchange Materials: Properties and Applications (1st ed.). Elsevier. <https://shop.elsevier.com/books/ion-exchange-materials-properties-and-applications/zagorodni/978-0-08-044552-6>

Abbas, Q., Yousaf, B., Amina, Ali, M. U., Munir, M. A. M., El-Naggar, A., Rinklebe, J., & Naushad, M. (2020). Transformation pathways and fate of engineered nanoparticles (ENPs) in distinct interactive environmental compartments: A review. *Environment International*, 138, 105646. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105646>

Abdolahpur Monikh, F., Chupani, L., Zusková, E., Peters, R., Vancová, M., Vijver, M. G., Porcal, P., & Peijnenburg, W. J. G. M. (2019). Method for Extraction and Quantification of Metal-Based Nanoparticles in Biological Media: Number-Based Biodistribution and Bioconcentration. *Environmental Science & Technology*, 53(2), 946–953. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03715>

Adalikwu, S. A., Mothika, V. S., Hazra, A., & Maji, T. K. (2019). Polar functional groups anchored to a 2D MOF template for the stabilization of Pd(0) nps for the catalytic C–C coupling reaction. *Dalton Transactions*, 48(21), 7117–7121. <https://doi.org/10.1039/C8DT04766A>

Adam, V., Loyaux-Lawniczak, S., Labille, J., Galindo, C., Del Nero, M., Gangloff, S., Weber, T., & Quaranta, G. (2016). Aggregation behaviour of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in natural river water. *Journal of Nanoparticle Research*, 18. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3319-4>

Aillon, K. L., Xie, Y., El-Gendy, N., Berkland, C. J., & Forrest, M. L. (2009). Effects of nanomaterial physicochemical properties on in vivo toxicity. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61(6), 457–466. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2009.03.010>

Akhbari, K., & Morsali, A. (2013). Modulating methane storage in anionic nano-porous MOF materials via post-synthetic cation exchange process. *Dalton Transactions*, 42(14), 4786–4789. <https://doi.org/10.1039/C3DT32846E>

Al-Kattan, A., Wichser, A., Vonbank, R., Brunner, S., Ulrich, A., Zuin, S., Arroyo, Y., Golanski, L., & Nowack, B. (2015). Characterization of materials released into water from paint containing nano-SiO<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 119, 1314–1321. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.005>

Asgharian, B., & Price, O. T. (2007). Deposition of Ultrafine (NANO) Particles in the Human Lung. *Inhalation Toxicology*, 19(13), 1045–1054. <https://doi.org/10.1080/08958370701626501>

Assessment, U. E. N. C. for E. (2009, March 15). Adapting OECD aquatic toxicity tests for use with manufactured nanomaterials: Key issues and consensus recommendations [WEB SITE]. [https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference\\_id/3009460](https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/3009460)

Atteia, O., Perret, D., Adatte, T., Kozel, R., & Rossi, P. (1998). Characterization of natural colloids from a river and spring in a karstic basin. *Environmental Geology*, 34(4), 257–269. <https://doi.org/10.1007/s002540050277>

Auffan, M., Pedeutour, M., Rose, J., Masion, A., Ziarelli, F., Borschneck, D., Chaneac, C., Botta, C., Chaurand, P., Labille, J., & Bottero, J.-Y. (2010). Structural Degradation at the Surface of a TiO<sub>2</sub>-Based Nanomaterial Used in Cosmetics. *Environmental Science & Technology*, 44(7), 2689–2694. <https://doi.org/10.1021/es903757q>

Ault, A. P., & Axson, J. L. (2017). Atmospheric Aerosol Chemistry: Spectroscopic and Microscopic Advances. *Analytical Chemistry*, 89(1), 430–452. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04670>

Baalousha, M., Cornelis, G., Kuhlbusch, T. a. J., Lynch, I., Nickel, C., Peijnenburg, W., & Brink, N. W. van den. (2016). Modeling nanomaterial fate and uptake in the environment: Current knowledge and future trends. *Environmental Science: Nano*, 3(2), 323–345. <https://doi.org/10.1039/C5EN00207A>

Baalousha, M., Nur, Y., Römer, I., Tejamaya, M., & Lead, J. R. (2013). Effect of monovalent and divalent cations, anions and fulvic acid on aggregation of citrate-coated silver nanoparticles. *The Science of the Total Environment*, 454–455, 119–131. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.093>

Baalousha, M., Stolpe, B., & Lead, J. R. (2011). Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: A critical review. *Journal of Chromatography A*, 1218(27), 4078–4103. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.04.063>

Baalousha, M., Wang, J., Nabi, Md. M., Loosli, F., Valenca, R., Mohanty, S. K., Afrooz, N., Cantando, E., & Aich, N. (2020). Stormwater green infrastructures retain high concentrations of TiO<sub>2</sub> engineered (nano)-particles. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122335. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122335>

Baalousha, M., Yang, Y., Vance, M. E., Colman, B. P., McNeal, S., Xu, J., Blaszcak, J., Steele, M., Bernhardt, E., & Hochella, M. F. (2016). Outdoor urban nanomaterials: The emergence of a new, integrated, and critical field of study. *The Science of the Total Environment*, 557–558, 740–753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.132>

Baer, D. R., Engelhard, M. H., Johnson, G. E., Laskin, J., Lai, J., Mueller, K., Munusamy, P., Thevuthasan, S., Wang, H., Washton, N., Elder, A., Baisch, B. L., Karakoti, A., Kuchibhatla, S. V. N. T., & Moon, D. (2013). Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: Important needs and challenging opportunities. *Journal of Vacuum Science & Technology. A*,

Vacuum, Surfaces, and Films: An Official Journal of the American Vacuum Society, 31(5), 50820. <https://doi.org/10.1116/1.4818423>

Baranowska-Wójcik, E., Sz wajgier, D., Oleszczuk, P., & Winiarska-Mieczan, A. (2020). Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles Exposure on Human Health—A Review. *Biological Trace Element Research*, 193(1), 118–129. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01706-6>

Barber, A., Kly, S., Moffitt, M. G., Rand, L., & Ranville, J. F. (2020). Coupling single particle ICP-MS with field-flow fractionation for characterizing metal nanoparticles contained in nanoplastic colloids. *Environmental Science: Nano*, 7(2), 514–524. <https://doi.org/10.1039/C9EN00637K>

Battocchio, C., Porcaro, F., Mukherjee, S., Magnano, E., Nappini, S., Fratoddi, I., Quintiliani, M., Russo, M. V., & Polzonetti, G. (2014). Gold Nanoparticles Stabilized with Aromatic Thiols: Interaction at the Molecule–Metal Interface and Ligand Arrangement in the Molecular Shell Investigated by SR-XPS and NEXAFS. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(15), 8159–8168. <https://doi.org/10.1021/jp4126057>

Bäuerlein, P. S., Emke, E., Tromp, P., Hofman, J. a. M. H., Carboni, A., Schooneman, F., de Voogt, P., & van Wezel, A. P. (2017). Is there evidence for man-made nanoparticles in the Dutch environment? *Science of the Total Environment*, 576. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.206>

Bazargan, M., Ghaemi, F., Amiri, A., & Mirzaei, M. (2021). Metal–organic framework-based sorbents in analytical sample preparation. *Coordination Chemistry Reviews*, 445, 214107. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214107>

Beddow, J., Stolpe, B., Cole, P., Lead, J. R., Sapp, M., Lyons, B. P., Colbeck, I., & Whitby, C. (2014). Effects of engineered silver nanoparticles on the growth and activity of ecologically

important microbes. *Environmental Microbiology Reports*, 6(5), 448–458.  
<https://doi.org/10.1111/1758-2229.12147>

Benettoni, P., Stryhanyuk, H., Wagner, S., Kollmer, F., Osorio, J. H. M., Schmidt, M., Reemtsma, T., & Richnow, H.-H. (2019). Identification of nanoparticles and their localization in algal biofilm by 3D-imaging secondary ion mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(6), 1098–1108. <https://doi.org/10.1039/C8JA00439K>

Benítez-Martínez, S., López-Lorente, Á. I., & Valcárcel, M. (2014). Graphene Quantum Dots Sensor for the Determination of Graphene Oxide in Environmental Water Samples. *Analytical Chemistry*, 86(24), 12279–12284. <https://doi.org/10.1021/ac5035083>

Bhatnagar, A. (Ed.). (2012). *Application of Adsorbents for Water Pollution Control*. BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS. <https://doi.org/10.2174/97816080526911120101>

Bhatt, I., & Tripathi, B. N. (2011). Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment. *Chemosphere*, 82(3), 308–317. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.011>

Bisesi, J. H. Jr., Merten, J., Liu, K., Parks, A. N., Afrooz, A. R. M. N., Glenn, J. B., Klaine, S. J., Kane, A. S., Saleh, N. B., Ferguson, P. L., & Sabo-Attwood, T. (2014). Tracking and Quantification of Single-Walled Carbon Nanotubes in Fish Using Near Infrared Fluorescence. *Environmental Science & Technology*, 48(3), 1973–1983. <https://doi.org/10.1021/es4046023>

Bland, G. D., & Lowry, G. V. (2020). Multistep Method to Extract Moderately Soluble Copper Oxide Nanoparticles from Soil for Quantification and Characterization. *Analytical Chemistry*, 92(14), 9620–9628. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c00824>

Blom, M. T., Chmela, E., Oosterbroek, R. E., Tijssen, R., & van den Berg, A. (2003). On-Chip Hydrodynamic Chromatography Separation and Detection of Nanoparticles and Biomolecules. *Analytical Chemistry*, 75(24), 6761–6768. <https://doi.org/10.1021/ac034663l>

Bogner, A., Thollet, G., Basset, D., Jouneau, P.-H., & Gauthier, C. (2005). Wet STEM: A new development in environmental SEM for imaging nano-objects included in a liquid phase. *Ultramicroscopy*, 104(3), 290–301. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2005.05.005>

Böhme, S., Stärk, H.-J., Kühnel, D., & Reemtsma, T. (2015). Exploring LA-ICP-MS as a quantitative imaging technique to study nanoparticle uptake in *Daphnia magna* and zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(18), 5477–5485. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8720-4>

Bolea, E., Jiménez-Lamana, J., Laborda, F., Abad-Álvaro, I., Bladé, C., Arola, L., & Castillo, J. R. (2014). Detection and characterization of silver nanoparticles and dissolved species of silver in culture medium and cells by AsFIFFF-UV-Vis-ICPMS: Application to nanotoxicity tests. *Analyst*, 139(5), 914–922. <https://doi.org/10.1039/C3AN01443F>

Borovinskaya, O., Gschwind, S., Hattendorf, B., Tanner, M., & Günther, D. (2014). Simultaneous Mass Quantification of Nanoparticles of Different Composition in a Mixture by Microdroplet Generator-ICPTOFMS. *Analytical Chemistry*, 86(16), 8142–8148. <https://doi.org/10.1021/ac501150c>

Borovinskaya, O., Hattendorf, B., Tanner, M., Gschwind, S., & Günther, D. (2013). A prototype of a new inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometer providing temporally resolved, multi-element detection of short signals generated by single particles and droplets. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(2), 226–233. <https://doi.org/10.1039/C2JA30227F>

Bossa, N., Chaurand, P., Levard, C., Borschneck, D., Miche, H., Vicente, J., Geantet, C., Aguerre-Chariol, O., Michel, F. M., & Rose, J. (2017). Environmental exposure to TiO<sub>2</sub> nanomaterials incorporated in building material. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 220(Pt B), 1160–1170. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.019>

Boxall, A. B. A., Tiede, K., & Chaudhry, Q. (2007). Engineered nanomaterials in soils and water: How do they behave and could they pose a risk to human health? *Nanomedicine (London, England)*, 2(6), 919–927. <https://doi.org/10.2217/17435889.2.6.919>

Brandenberger, C., Clift, M. J., Vanhecke, D., Mühlfeld, C., Stone, V., Gehr, P., & Rothen-Rutishauser, B. (2010). Intracellular imaging of nanoparticles: Is it an elemental mistake to believe what you see? *Particle and Fibre Toxicology*, 7(1), 15. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-7-15>

Bressot, C., Manier, N., Pagnoux, C., Aguerre-Chariol, O., & Morgeneyer, M. (2017). Environmental release of engineered nanomaterials from commercial tiles under standardized abrasion conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 322(Pt A), 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.039>

Brewer, A. K., & Striegel, A. M. (2009). Particle size characterization by quadruple-detector hydrodynamic chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393(1), 295–302. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2319-y>

Brunetti, G., Donner, E., Laera, G., Sekine, R., Scheckel, K. G., Khaksar, M., Vasilev, K., De Mastro, G., & Lombi, E. (2015). Fate of zinc and silver engineered nanoparticles in sewerage networks. *Water Research*, 77, 72–84. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.03.003>

Bundschuh, M., Filser, J., Lüderwald, S., McKee, M. S., Metreveli, G., Schaumann, G. E., Schulz, R., & Wagner, S. (2018). Nanoparticles in the environment: Where do we come from,

where do we go to? *Environmental Sciences Europe*, 30(1), 6.  
<https://doi.org/10.1186/s12302-018-0132-6>

Bura-Nakić, E., Krznarić, D., Jurašin, D., Helz, G. R., & Ciglencečki, I. (2007). Voltammetric characterization of metal sulfide particles and nanoparticles in model solutions and natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 594(1), 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.04.065>

Bura-Nakić, E., Viollier, E., & Ciglencečki, I. (2013). Electrochemical and Colorimetric Measurements Show the Dominant Role of FeS in a Permanently Anoxic Lake. *Environmental Science & Technology*, 47(2), 741–749. <https://doi.org/10.1021/es303603j>

Burtch, N. C., Jasuja, H., & Walton, K. S. (2014). Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 114(20), 10575–10612. <https://doi.org/10.1021/cr5002589>

Caballero-Guzman, A., & Nowack, B. (2016). A critical review of engineered nanomaterial release data: Are current data useful for material flow modeling? *Environmental Pollution*, 213, 502–517. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.028>

Calderón-Garcidueñas, L., Reynoso-Robles, R., & González-Maciel, A. (2019). Combustion and friction-derived nanoparticles and industrial-sourced nanoparticles: The culprit of Alzheimer and Parkinson's diseases. *Environmental Research*, 176, 108574. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108574>

Chang, Z., Yang, D.-H., Xu, J., Hu, T.-L., & Bu, X.-H. (2015). Flexible Metal–Organic Frameworks: Recent Advances and Potential Applications. *Advanced Materials*, 27(36), 5432–5441. <https://doi.org/10.1002/adma.201501523>

Chao, J., Liu, J., Yu, S., Feng, Y., Tan, Z., Liu, R., & Yin, Y. (2011). Speciation Analysis of Silver Nanoparticles and Silver Ions in Antibacterial Products and Environmental Waters via Cloud



Point Extraction-Based Separation. *Analytical Chemistry*, 83(17), 6875–6882.  
<https://doi.org/10.1021/ac201086a>

Chen, J., Fan, R., Wang, Y., Huang, T., Shang, N., He, K., Zhang, P., Zhang, L., Niu, Q., & Zhang, Q. (2020). Progressive impairment of learning and memory in adult zebrafish treated by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles when in embryos. *Chemosphere*, 254, 126608.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126608>

Chen, M., Sun, Y., Liang, J., Zeng, G., Li, Z., Tang, L., Zhu, Y., Jiang, D., & Song, B. (2019). Understanding the influence of carbon nanomaterials on microbial communities. *Environment International*, 126, 690–698. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.02.005>

Chen, S., Sun, Y., Chao, J., Cheng, L., Chen, Y., & Liu, J. (2016). Dispersive liquid–liquid microextraction of silver nanoparticles in water using ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Journal of Environmental Sciences*, 41, 211–217.  
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.04.015>

Chen, W., Wang, H., Tang, H., Yang, C., & Li, Y. (2019). Unique Voltammetry of Silver Nanoparticles: From Single Particle to Aggregates. *Analytical Chemistry*, 91(22), 14188–14191. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b03372>

Chew, D., Drost, K., Marsh, J. H., & Petrus, J. A. (2021). LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology. *Chemical Geology*, 559, 119917.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119917>

Choleva, T. G., & Giokas, D. L. (2020). Application of dissolvable Mg/Al layered double hydroxides as an adsorbent for the dispersive solid phase extraction of gold nanoparticles prior to their determination by atomic absorption spectrometry. *Analytical Methods*, 12(3), 368–375. <https://doi.org/10.1039/C9AY02321F>

Choleva, T. G., Kappi, F. A., Tsogas, G. Z., Vlessidis, A. G., & Giokas, D. L. (2016). In-situ suspended aggregate microextraction of gold nanoparticles from water samples and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 151, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.030>

Choleva, T. G., Tsogas, G. Z., & Giokas, D. L. (2019). Determination of silver nanoparticles by atomic absorption spectrometry after dispersive suspended microextraction followed by oxidative dissolution back-extraction. *Talanta*, 196, 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.12.053>

Choleva, T. G., Tsogas, G. Z., Vlessidis, A. G., & Giokas, D. L. (2020). Development of a sequential extraction and speciation procedure for assessing the mobility and fractionation of metal nanoparticles in soils. *Environmental Pollution*, 263, 114407. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114407>

Chu, J., Ke, F.-S., Wang, Y., Feng, X., Chen, W., Ai, X., Yang, H., & Cao, Y. (2020). Facile and reversible digestion and regeneration of zirconium-based metal-organic frameworks. *Communications Chemistry*, 3(1), 5. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0248-7>

Coelho, A. A. (2018). TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *Journal of Applied Crystallography*, 51(1), 210–218. <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>

Conde-González, J. E., Peña-Méndez, E. M., Rybáková, S., Pasán, J., Ruiz-Pérez, C., & Havel, J. (2016). Adsorption of silver nanoparticles from aqueous solution on copper-based metal organic frameworks (HKUST-1). *Chemosphere*, 150, 659–666. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.005>

Conde-González, J. E., Peña-Méndez, E. M., Rybáková, S., Pasán, J., Ruiz-Pérez, C., & Havel, J. (2016). Adsorption of silver nanoparticles from aqueous solution on copper-based metal

organic frameworks (HKUST-1). *Chemosphere*, 150, 659–666.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.005>

Cornelis, G., Hund-Rinke, K., Kuhlbusch, T., van den Brink, N., & Nickel, C. (2014). Fate and Bioavailability of Engineered Nanoparticles in Soils: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(24), 2720–2764.

<https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829767>

Cornelis, G., Pang, L., Doolette, C., Kirby, J. K., & McLaughlin, M. J. (2013). Transport of silver nanoparticles in saturated columns of natural soils. *The Science of the Total Environment*, 463–464, 120–130. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.089>

Dale, A. L., Casman, E. A., Lowry, G. V., Lead, J. R., Viparelli, E., & Baalousha, M. (2015). Modeling Nanomaterial Environmental Fate in Aquatic Systems. *Environmental Science & Technology*, 49(5), 2587–2593. <https://doi.org/10.1021/es505076w>

Dan, Y., Ma, X., Zhang, W., Liu, K., Stephan, C., & Shi, H. (2016). Single particle ICP-MS method development for the determination of plant uptake and accumulation of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(19), 5157–5167. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9565-1>

Dan, Y., Zhang, W., Xue, R., Ma, X., Stephan, C., & Shi, H. (2015). Characterization of Gold Nanoparticle Uptake by Tomato Plants Using Enzymatic Extraction Followed by Single-Particle Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry Analysis. *Environmental Science & Technology*, 49(5), 3007–3014. <https://doi.org/10.1021/es506179e>

Darabdhara, J., & Ahmaruzzaman, Md. (2022). Recent developments in MOF and MOF based composite as potential adsorbents for removal of aqueous environmental contaminants. *Chemosphere*, 304, 135261. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135261>

Das, K. K., Bancroft, L., Wang, X., Chow, J. C., Xing, B., & Yang, Y. (2018). Digestion Coupled with Programmed Thermal Analysis for Quantification of Multiwall Carbon Nanotubes in Plant Tissues. *Environmental Science & Technology Letters*, 5(7), 442–447. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00287>

De Jong, W. H., Hagens, W. I., Krystek, P., Burger, M. C., Sips, A. J. A. M., & Geertsma, R. E. (2008). Particle size-dependent organ distribution of gold nanoparticles after intravenous administration. *Biomaterials*, 29(12), 1912–1919. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.12.037>

De Samber, B., De Rycke, R., De Bruyne, M., Kienhuis, M., Sandblad, L., Bohic, S., Cloetens, P., Urban, C., Polerecky, L., & Vincze, L. (2020). Effect of sample preparation techniques upon single cell chemical imaging: A practical comparison between synchrotron radiation based X-ray fluorescence (SR-XRF) and Nanoscopic Secondary Ion Mass Spectrometry (nano-SIMS). *Analytica Chimica Acta*, 1106, 22–32. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.01.054>

Deng, Y., Petersen, E. J., Challis, K. E., Rabb, S. A., Holbrook, R. D., Ranville, J. F., Nelson, B. C., & Xing, B. (2017). Multiple Method Analysis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Uptake in Rice (*Oryza sativa* L.) Plants. *Environmental Science & Technology*, 51(18), 10615–10623. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01364>

Derjaguin, B., & Landau, L. (1993). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science*, 43(1), 30–59. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L)

Ding, S., Xu, D., Wang, Y., Wang, Y., Li, Y., Gong, M., & Zhang, C. (2016). Simultaneous Measurements of Eight Oxyanions Using High-Capacity Diffusive Gradients in Thin Films (Zr-Oxide DGT) with a High-Efficiency Elution Procedure. *Environmental Science & Technology*, 50(14), 7572–7580. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00206>

Dolenc Koce, J. (2017). Effects of exposure to nano and bulk sized TiO<sub>2</sub> and CuO in *Lemna minor*. *Plant Physiology and Biochemistry*, 119, 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2017.08.014>

Donald, A. M. (2003). The use of environmental scanning electron microscopy for imaging wet and insulating materials. *Nature Materials*, 2(8), Article 8. <https://doi.org/10.1038/nmat898>

Dong, L.-J., Lai, Y.-J., Yu, S.-J., & Liu, J.-F. (2019). Speciation Analysis of the Uptake and Biodistribution of Nanoparticulate and Ionic Silver in *Escherichia coli*. *Analytical Chemistry*, 91(19), 12525–12530. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b03359>

Donia, D. T., & Carbone, M. (2019). Fate of the nanoparticles in environmental cycles. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(1), 583–600. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1960-z>

Edgington, A. J., Petersen, E. J., Herzing, A. A., Podila, R., Rao, A., & Klaine, S. J. (2014). Microscopic investigation of single-wall carbon nanotube uptake by *Daphnia magna*. *Nanotoxicology*, 8(sup1), 2–10. <https://doi.org/10.3109/17435390.2013.847504>

El Badawy, A. M., Silva, R. G., Morris, B., Scheckel, K. G., Suidan, M. T., & Tolaymat, T. M. (2011). Surface Charge-Dependent Toxicity of Silver Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 45(1), 283–287. <https://doi.org/10.1021/es1034188>

Elzey, S., & Grassian, V. H. (2010). Agglomeration, isolation and dissolution of commercially manufactured silver nanoparticles in aqueous environments. *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 1945–1958. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9783-y>

Ermolin, M. S., Fedotov, P. S., Ivaneev, A. I., Karandashev, V. K., Fedyunina, N. N., & Eskina, V. V. (2017). Isolation and quantitative analysis of road dust nanoparticles. *Journal of Analytical Chemistry*, 72(5), 520–532. <https://doi.org/10.1134/S1061934817050057>

Ezra, L., O'Dell, Z. J., Hui, J., & Riley, K. R. (2020). Emerging investigator series: Quantifying silver nanoparticle aggregation kinetics in real-time using particle impact voltammetry coupled with UV-vis spectroscopy. *Environmental Science: Nano*, 7(9), 2509–2521. <https://doi.org/10.1039/D0EN00490A>

Fang, J., Xu, M., Wang, D., Wen, B., & Han, J. (2013). Modeling the transport of TiO<sub>2</sub> nanoparticle aggregates in saturated and unsaturated granular media: Effects of ionic strength and pH. *Water Research*, 47(3), 1399–1408. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.005>

Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2010). Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal–Organic Framework Materials. *Accounts of Chemical Research*, 43(8), 1166–1175. <https://doi.org/10.1021/ar1000617>

Feng, M., Zhang, P., Zhou, H.-C., & Sharma, V. K. (2018). Water-stable metal-organic frameworks for aqueous removal of heavy metals and radionuclides: A review. *Chemosphere*, 209, 783–800. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.114>

Field, T. B., Coburn, J., McCourt, J. L., & McBryde, W. A. E. (1975). Composition and stability of some metal citrate and diglycolate complexes in aqueous solution. *Analytica Chimica Acta*, 74(1), 101–106. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)82783-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)82783-5)

Filser, J., Arndt, D., Baumann, J., Geppert, M., Hackmann, S., Luther, E. M., Pade, C., Prenzel, K., Wigger, H., Arning, J., Hohnholt, M. C., Köser, J., Kück, A., Lesnikov, E., Neumann, J., Schüttrumpf, S., Warrelmann, J., Bäumer, M., Dringen, R., ... Thöming, J. (2013). Intrinsically

green iron oxide nanoparticles? From synthesis via (eco-)toxicology to scenario modelling. *Nanoscale*, 5(3), 1034–1046. <https://doi.org/10.1039/C2NR31652H>

Fischer, Ch.-H., & Giersig, M. (1994). Analysis of colloids: VII. Wide-bore hydrodynamic chromatography, a simple method for the determination of particle size in the nanometer size regime. *Journal of Chromatography A*, 688(1), 97–105. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)00962-7](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)00962-7)

Frank, J. (2017). Advances in the field of single-particle cryo-electron microscopy over the last decade. *Nature Protocols*, 12(2), Article 2. <https://doi.org/10.1038/nprot.2017.004>

Franklin, N. M., Rogers, N. J., Apte, S. C., Batley, G. E., Gadd, G. E., & Casey, P. S. (2007). Comparative Toxicity of Nanoparticulate ZnO, Bulk ZnO, and ZnCl<sub>2</sub> to a Freshwater Microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The Importance of Particle Solubility. *Environmental Science & Technology*, 41(24), 8484–8490. <https://doi.org/10.1021/es071445r>

Franze, B., & Engelhard, C. (2014). Fast Separation, Characterization, and Speciation of Gold and Silver Nanoparticles and Their Ionic Counterparts with Micellar Electrokinetic Chromatography Coupled to ICP-MS. *Analytical Chemistry*, 86(12), 5713–5720. <https://doi.org/10.1021/ac403998e>

Furukawa, H., Gándara, F., Zhang, Y.-B., Jiang, J., Queen, W. L., Hudson, M. R., & Yaghi, O. M. (2014). Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 136(11), 4369–4381. <https://doi.org/10.1021/ja500330a>

Furukawa, H., Go, Y. B., Ko, N., Park, Y. K., Uribe-Romo, F. J., Kim, J., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2011). Isorecticular Expansion of Metal–Organic Frameworks with Triangular and Square

Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals. *Inorganic Chemistry*, 50(18), 9147–9152. <https://doi.org/10.1021/ic201376t>

Gao, M.-L., Wang, W.-J., Liu, L., Han, Z.-B., Wei, N., Cao, X.-M., & Yuan, D.-Q. (2017). Microporous Hexanuclear Ln(III) Cluster-Based Metal–Organic Frameworks: Color Tunability for Barcode Application and Selective Removal of Methylene Blue. *Inorganic Chemistry*, 56(1), 511–517. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02413>

Gao, Y.-P., Yang, Y., Li, L., Wei, W.-J., Xu, H., Wang, Q., & Qiu, Y.-Q. (2020). Quantitative detection of gold nanoparticles in soil and sediment. *Analytica Chimica Acta*, 1110, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.005>

García, R. Á.-F., Corte-Rodríguez, M., Macke, M., LeBlanc, K. L., Mester, Z., Montes-Bayón, M., & Bettmer, J. (2020). Addressing the presence of biogenic selenium nanoparticles in yeast cells: Analytical strategies based on ICP-TQ-MS. *Analyst*, 145(4), 1457–1465. <https://doi.org/10.1039/C9AN01565E>

García-Figueroa, A., Pena-Pereira, F., Lavilla, I., & Bendicho, C. (2019). Speciation of gold nanoparticles and total gold in natural waters: A novel approach based on naked magnetite nanoparticles in combination with ascorbic acid. *Talanta*, 193, 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.09.092>

Gatoo, M. A., Naseem, S., Arfat, M. Y., Mahmood Dar, A., Qasim, K., & Zubair, S. (2014). Physicochemical Properties of Nanomaterials: Implication in Associated Toxic Manifestations. *BioMed Research International*, 2014, e498420. <https://doi.org/10.1155/2014/498420>

Georgieva, J. V., Kalicharan, D., Couraud, P.-O., Romero, I. A., Weksler, B., Hoekstra, D., & Zuhorn, I. S. (2011). Surface Characteristics of Nanoparticles Determine Their Intracellular



Fate in and Processing by Human Blood–Brain Barrier Endothelial Cells In Vitro. *Molecular Therapy*, 19(2), 318–325. <https://doi.org/10.1038/mt.2010.236>

Gogos, A., Thalmann, B., Voegelin, A., & Kaegi, R. (2017). Sulfidation kinetics of copper oxide nanoparticles. *Environmental Science: Nano*, 4(8), 1733–1741. <https://doi.org/10.1039/C7EN00309A>

Gomez-Gomez, B., Corte-Rodríguez, M., Perez-Corona, M. T., Bettmer, J., Montes-Bayón, M., & Madrid, Y. (2020). Combined single cell and single particle ICP-TQ-MS analysis to quantitatively evaluate the uptake and biotransformation of tellurium nanoparticles in bacteria. *Analytica Chimica Acta*, 1128, 116–128. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.06.058>

Gomez-Gonzalez, M. A., Koronfel, M. A., Goode, A. E., Al-Ejji, M., Voulvoulis, N., Parker, J. E., Quinn, P. D., Scott, T. B., Xie, F., Yallop, M. L., Porter, A. E., & Ryan, M. P. (2019). Spatially Resolved Dissolution and Speciation Changes of ZnO Nanorods during Short-Term in Situ Incubation in a Simulated Wastewater Environment. *ACS Nano*, 13(10), 11049–11061. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b02866>

Gondikas, A. P., Kammer, F. von der, Reed, R. B., Wagner, S., Ranville, J. F., & Hofmann, T. (2014). Release of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles from Sunscreens into Surface Waters: A One-Year Survey at the Old Danube Recreational Lake. *Environmental Science & Technology*, 48(10), 5415–5422. <https://doi.org/10.1021/es405596y>

Gondikas, A., Kammer, F. von der, Kaegi, R., Borovinskaya, O., Neubauer, E., Navratilova, J., Praetorius, A., Cornelis, G., & Hofmann, T. (2018). Where is the nano? Analytical approaches for the detection and quantification of TiO<sub>2</sub> engineered nanoparticles in surface waters. *Environmental Science: Nano*, 5(2), 313–326. <https://doi.org/10.1039/C7EN00952F>

González-Fuenzalida, R. A., Moliner-Martínez, Y., Molins-Legua, C., Parada-Artigues, V., Verdú-Andrés, J., & Campins-Falcó, P. (2016). New Tools for Characterizing Metallic

Nanoparticles: AgNPs, A Case Study. *Analytical Chemistry*, 88(2), 1485–1493.  
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04751>

Goodwin, D. G. Jr., Adeleye, A. S., Sung, L., Ho, K. T., Burgess, R. M., & Petersen, E. J. (2018). Detection and Quantification of Graphene-Family Nanomaterials in the Environment. *Environmental Science & Technology*, 52(8), 4491–4513.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04938>

Gottschalk, F., & Nowack, B. (2011). The release of engineered nanomaterials to the environment. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(5), 1145–1155.  
<https://doi.org/10.1039/C0EM00547A>

Gottschalk, F., Ort, C., Scholz, R. W., & Nowack, B. (2011). Engineered nanomaterials in rivers—Exposure scenarios for Switzerland at high spatial and temporal resolution. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 159(12), 3439–3445.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.08.023>

Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W., & Nowack, B. (2009). Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions. *Environmental Science & Technology*, 43(24), 9216–9222.  
<https://doi.org/10.1021/es9015553>

Gottschalk, F., Sun, T., & Nowack, B. (2013). Environmental concentrations of engineered nanomaterials: Review of modeling and analytical studies. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 181, 287–300. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.003>

Gray, E. P., Coleman, J. G., Bednar, A. J., Kennedy, A. J., Ranville, J. F., & Higgins, C. P. (2013). Extraction and Analysis of Silver and Gold Nanoparticles from Biological Tissues Using Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 47(24), 14315–14323. <https://doi.org/10.1021/es403558c>

Griffitt, R. J., Luo, J., Gao, J., Bonzongo, J.-C., & Barber, D. S. (2008). Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(9), 1972–1978. <https://doi.org/10.1897/08-002.1>

Gundlach-Graham, A., Hendriks, L., Mehrabi, K., & Günther, D. (2018). Monte Carlo Simulation of Low-Count Signals in Time-of-Flight Mass Spectrometry and Its Application to Single-Particle Detection. *Analytical Chemistry*, 90(20), 11847–11855. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b01551>

Guo, H., Hamlet, L. C., He, L., & Xing, B. (2019). A field-deployable surface-enhanced Raman scattering (SERS) method for sensitive analysis of silver nanoparticles in environmental waters. *Science of The Total Environment*, 653, 1034–1041. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.435>

Gurr, J.-R., Wang, A. S. S., Chen, C.-H., & Jan, K.-Y. (2005). Ultrafine titanium dioxide particles in the absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells. *Toxicology*, 213(1), 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2005.05.007>

Gutiérrez, M., Martín, C., Souza, B. E., Van der Auweraer, M., Hofkens, J., & Tan, J.-C. (2020). Highly luminescent silver-based MOFs: Scalable eco-friendly synthesis paving the way for photonics sensors and electroluminescent devices. *Applied Materials Today*, 21, 100817. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100817>

Gyngard, F., & Steinhauser, M. L. (2019). Biological explorations with nanoscale secondary ion mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(8), 1534–1545. <https://doi.org/10.1039/C9JA00171A>

Ha, J., Lee, J. H., & Moon, H. R. (2019). Alterations to secondary building units of metal–organic frameworks for the development of new functions. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 7(1), 12–27. <https://doi.org/10.1039/C9QI01119F>

Hadioui, M., Knapp, G., Azimzada, A., Jreije, I., Frechette-Viens, L., & Wilkinson, K. J. (2019). Lowering the Size Detection Limits of Ag and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Single Particle ICP-MS. *Analytical Chemistry*, 91(20), 13275–13284. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04007>

Hadioui, M., Merdzan, V., & Wilkinson, K. J. (2015). Detection and Characterization of ZnO Nanoparticles in Surface and Waste Waters Using Single Particle ICPMS. *Environmental Science & Technology*, 49(10), 6141–6148. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00681>

Hadioui, M., Peyrot, C., & Wilkinson, K. J. (2014). Improvements to Single Particle ICPMS by the Online Coupling of Ion Exchange Resins. *Analytical Chemistry*, 86(10), 4668–4674. <https://doi.org/10.1021/ac5004932>

Hadri, H. E., & Hackley, V. A. (2017). Investigation of cloud point extraction for the analysis of metallic nanoparticles in a soil matrix. *Environmental Science: Nano*, 4(1), 105–116. <https://doi.org/10.1039/C6EN00322B>

Hadri, H. E., Louie, S. M., & Hackley, V. A. (2018). Assessing the interactions of metal nanoparticles in soil and sediment matrices – a quantitative analytical multi-technique approach. *Environmental Science: Nano*, 5(1), 203–214. <https://doi.org/10.1039/C7EN00868F>

Hagarová, I., Nemček, L., Šebesta, M., Zvěřina, O., Kasak, P., & Urík, M. (2022). Preconcentration and Separation of Gold Nanoparticles from Environmental Waters Using Extraction Techniques Followed by Spectrometric Quantification. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(19), Article 19. <https://doi.org/10.3390/ijms231911465>

Haiss, W., Thanh, N. T. K., Aveyard, J., & Fernig, D. G. (2007). Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra. *Analytical Chemistry*, 79(11), 4215–4221. <https://doi.org/10.1021/ac0702084>

Hartmann, G., & Schuster, M. (2013). Species selective preconcentration and quantification of gold nanoparticles using cloud point extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 761, 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.11.050>

Hartmann, G., Baumgartner, T., & Schuster, M. (2014). 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<sup>+</sup>. *Analytical Chemistry*, 86(1), 790–796. <https://doi.org/10.1021/ac403289d>

Hartmann, G., Hutterer, C., & Schuster, M. (2013). Ultra-trace determination of silver nanoparticles in water samples using cloud point extraction and ETAAS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(4), 567–572. <https://doi.org/10.1039/C3JA30365A>

Hasan, Z., & Jhung, S. H. (2015). Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 329–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046>

Hochella, M. F., Lower, S. K., Maurice, P. A., Penn, R. L., Sahai, N., Sparks, D. L., & Twining, B. S. (2008). Nanominerals, Mineral Nanoparticles, and Earth Systems. *Science*, 319(5870), 1631–1635. <https://doi.org/10.1126/science.1141134>

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. (2019). Natural, incidental, and engineered nanomaterials and

their impacts on the Earth system. *Science*, 363(6434), eaau8299.  
<https://doi.org/10.1126/science.aau8299>

Hochella, M. F., Spencer, M. G., & Jones, K. L. (2015). Nanotechnology: Nature's gift or scientists' brainchild? *Environmental Science: Nano*, 2(2), 114–119.  
<https://doi.org/10.1039/C4EN00145A>

Hofman-Caris, C. H. M., Bäuerlein, P. S., Siegers, W. G., Mintenig, S. M., Messina, R., Dekker, S. C., Bertelkamp, C., Cornelissen, E. R., & van Wezel, A. P. (2022). Removal of nanoparticles (both inorganic nanoparticles and nanoplastics) in drinking water treatment – coagulation/flocculation/sedimentation, and sand/granular activated carbon filtration. *Environmental Science: Water Research & Technology*.  
<https://doi.org/10.1039/D2EW00226D>

Hong, A., Tang, Q., Khan, A. U., Miao, M., Xu, Z., Dang, F., Liu, Q., Wang, Y., Lin, D., Filser, J., & Li, L. (2021). Identification and Speciation of Nanoscale Silver in Complex Solid Matrices by Sequential Extraction Coupled with Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 93(4), 1962–1968.  
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c04741>

Hoppe, M., Mikutta, R., Utermann, J., Duijnsveld, W., & Guggenberger, G. (2014). Retention of Sterically and Electrosterically Stabilized Silver Nanoparticles in Soils. *Environmental Science & Technology*, 48(21), 12628–12635. <https://doi.org/10.1021/es5026189>

Hoque, M. E., Khosravi, K., Newman, K., & Metcalfe, C. D. (2012). Detection and characterization of silver nanoparticles in aqueous matrices using asymmetric-flow field flow fractionation with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1233, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.02.011>

Hoshino, A., Fujioka, K., Oku, T., Suga, M., Sasaki, Y. F., Ohta, T., Yasuhara, M., Suzuki, K., & Yamamoto, K. (2004). Physicochemical Properties and Cellular Toxicity of Nanocrystal Quantum Dots Depend on Their Surface Modification. *Nano Letters*, 4(11), 2163–2169. <https://doi.org/10.1021/nl048715d>

Howard, A. G. (2010). On the challenge of quantifying man-made nanoparticles in the aquatic environment. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(1), 135–142. <https://doi.org/10.1039/B913681A>

Huang, X. (2006). Gold Nanoparticles Used in Cancer Cell Diagnostics, Selective Photothermal Therapy and Catalysis of NADH Oxidation Reaction [Georgia Institute of Technology]. <http://hdl.handle.net/1853/10565>

Huang, X., Liu, H., Lu, D., Lin, Y., Liu, J., Liu, Q., Nie, Z., & Jiang, G. (2021). Mass spectrometry for multi-dimensional characterization of natural and synthetic materials at the nanoscale. *Chemical Society Reviews*, 50(8), 5243–5280. <https://doi.org/10.1039/D0CS00714E>

Huang, Y., Keller, A. A., Cervantes-Avilés, P., & Nelson, J. (2021). Fast Multielement Quantification of Nanoparticles in Wastewater and Sludge Using Single-Particle ICP-MS. *ACS ES&T Water*, 1(1), 205–213. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00083>

Huynh, K. A., McCaffery, J. M., & Chen, K. L. (2012). Heteroaggregation of multiwalled carbon nanotubes and hematite nanoparticles: Rates and mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 46(11), 5912–5920. <https://doi.org/10.1021/es2047206>

Huynh, K. A., Siska, E., Heithmar, E., Tadjiki, S., & Pergantis, S. A. (2016). 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. *Analytical Chemistry*, 88(9), 4909–4916. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00764>

Iglesias-Mayor, A., Amor-Gutiérrez, O., Bouzas-Ramos, D., Encinar, J. R., Costa-Fernández, J. M., de la Escosura-Muñiz, A., & Costa-García, A. (2019). Simple and rapid electrochemical quantification of water-stabilized HgSe nanoparticles of great concern in environmental studies. *Talanta*, 200, 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.038>

Ilett, M., Brydson, R., Brown, A., & Hondow, N. (2019). Cryo-analytical STEM of frozen, aqueous dispersions of nanoparticles. *Micron*, 120, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2019.01.013>

Inglezakis, V. Pouloupoulos, S. (2006). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52783-7.X5000-9>

Inshakova, E., & Inshakov, O. (2017). World market for nanomaterials: Structure and trends. *MATEC Web of Conferences*, 129, 02013. <https://doi.org/10.1051/matecconf/201712902013>

Ito, A., Shinkai, M., Honda, H., & Kobayashi, T. (2005). Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100(1), 1–11. <https://doi.org/10.1263/jbb.100.1>

Jana, N. R., Gearheart, L., & Murphy, C. J. (2001). Seeding Growth for Size Control of 5–40 nm Diameter Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 17(22), 6782–6786. <https://doi.org/10.1021/la0104323>

Janković, N. Z., & Plata, D. L. (2019). Engineered nanomaterials in the context of global element cycles. *Environmental Science: Nano*, 6(9), 2697–2711. <https://doi.org/10.1039/C9EN00322C>



- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., & Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9(1), 1050–1074. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>
- Jiang, C., Liu, S., Zhang, T., Liu, Q., Alvarez, P. J. J., & Chen, W. (2022). Current Methods and Prospects for Analysis and Characterization of Nanomaterials in the Environment. *Environmental Science & Technology*, 56(12), 7426–7447. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08011>
- Jiang, H.-S., Qiu, X.-N., Li, G.-B., Li, W., & Yin, L.-Y. (2014). Silver nanoparticles induced accumulation of reactive oxygen species and alteration of antioxidant systems in the aquatic plant *Spirodela polyrhiza*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(6), 1398–1405. <https://doi.org/10.1002/etc.2577>
- Jiang, X., Tong, M., & Kim, H. (2012). Influence of natural organic matter on the transport and deposition of zinc oxide nanoparticles in saturated porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 386(1), 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.002>
- Johnson, M. E., Hanna, S. K., Montoro Bustos, A. R., Sims, C. M., Elliott, L. C. C., Lingayat, A., Johnston, A. C., Nikoobakht, B., Elliott, J. T., Holbrook, R. D., Scott, K. C. K., Murphy, K. E., Petersen, E. J., Yu, L. L., & Nelson, B. C. (2017). Separation, Sizing, and Quantitation of Engineered Nanoparticles in an Organism Model Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Image Analysis. *ACS Nano*, 11(1), 526–540. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06582>
- Judy, J. D., Unrine, J. M., & Bertsch, P. M. (2011). Evidence for Biomagnification of Gold Nanoparticles within a Terrestrial Food Chain. *Environmental Science & Technology*, 45(2), 776–781. <https://doi.org/10.1021/es103031a>

Kaegi, R., Sinnet, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Mueller, E., Vonbank, R., Boller, M., & Burkhardt, M. (2010). Release of silver nanoparticles from outdoor facades. *Environmental Pollution* (Barking, Essex: 1987), 158(9), 2900–2905. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.009>

Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., Simmler, H., Brunner, S., Vonmont, H., Burkhardt, M., & Boller, M. (2008). Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environmental Pollution* (Barking, Essex: 1987), 156(2), 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.08.004>

Kaegi, R., Voegelin, A., Sinnet, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Burkhardt, M., & Siegrist, H. (2011). Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant. *Environmental Science & Technology*, 45(9), 3902–3908. <https://doi.org/10.1021/es1041892>

Kah, M. (2015). Nanopesticides and Nanofertilizers: Emerging Contaminants or Opportunities for Risk Mitigation? *Frontiers in Chemistry*, 3. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2015.00064>

Kammer, F. von der, Legros, S., Hofmann, T., Larsen, E. H., & Loeschner, K. (2011). Separation and characterization of nanoparticles in complex food and environmental samples by field-flow fractionation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(3), 425–436. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.11.012>

Kangasluoma, J., Cai, R., Jiang, J., Deng, C., Stolzenburg, D., Ahonen, L. R., Chan, T., Fu, Y., Kim, C., Laurila, T. M., Zhou, Y., Dada, L., Sulo, J., Flagan, R. C., Kulmala, M., Petäjä, T., & Lehtipalo, K. (2020). Overview of measurements and current instrumentation for 1–10 nm aerosol particle number size distributions. *Journal of Aerosol Science*, 148, 105584. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2020.105584>

- Kashiwada, S. (2006). Distribution of Nanoparticles in the See-through Medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental Health Perspectives*, 114(11), 1697–1702. <https://doi.org/10.1289/ehp.9209>
- Keller, A. A., & Lazareva, A. (2014). Predicted Releases of Engineered Nanomaterials: From Global to Regional to Local. *Environmental Science & Technology Letters*, 1(1), 65–70. <https://doi.org/10.1021/ez400106t>
- Keller, A. A., Huang, Y., & Nelson, J. (2018). Detection of nanoparticles in edible plant tissues exposed to nano-copper using single-particle ICP-MS. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(4), 101. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4192-8>
- Keller, A. A., McFerran, S., Lazareva, A., & Suh, S. (2013). Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(6), 1692. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1692-4>
- Kéri, A., Kálomista, I., Ungor, D., Bélteki, Á., Csapó, E., Dékány, I., Prohaska, T., & Galbács, G. (2018). Determination of the structure and composition of Au-Ag bimetallic spherical nanoparticles using single particle ICP-MS measurements performed with normal and high temporal resolution. *Talanta*, 179, 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.10.056>
- Kéri, A., Sápi, A., Ungor, D., Sebők, D., Csapó, E., Kónya, Z., & Galbács, G. (2020). Porosity determination of nano- and sub-micron particles by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(6), 1139–1147. <https://doi.org/10.1039/D0JA00020E>
- Kim, B., Murayama, M., Colman, B. P., & Hochella, M. F. (2012). Characterization and environmental implications of nano- and larger TiO<sub>2</sub> particles in sewage sludge, and soils amended with sewage sludge. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(4), 1128–1136. <https://doi.org/10.1039/C2EM10809G>

Kim, B., Park, C.-S., Murayama, M., & Hochella, M. F. Jr. (2010). Discovery and Characterization of Silver Sulfide Nanoparticles in Final Sewage Sludge Products. *Environmental Science & Technology*, 44(19), 7509–7514. <https://doi.org/10.1021/es101565j>

Kinsinger, N., Honda, R., Keene, V., & Walker, S. L. (2015). Titanium Dioxide Nanoparticle Removal in Primary Prefiltration Stages of Water Treatment: Role of Coating, Natural Organic Matter, Source Water, and Solution Chemistry. *Environmental Engineering Science*, 32(4), 292–300. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0288>

Kirchner, C., Liedl, T., Kudera, S., Pellegrino, T., Muñoz Javier, A., Gaub, H. E., Stölzle, S., Fertig, N., & Parak, W. J. (2005). Cytotoxicity of Colloidal CdSe and CdSe/ZnS Nanoparticles. *Nano Letters*, 5(2), 331–338. <https://doi.org/10.1021/nl047996m>

Kirchon, A., Feng, L., Drake, H. F., Joseph, E. A., & Zhou, H.-C. (2018). From fundamentals to applications: A toolbox for robust and multifunctional MOF materials. *Chemical Society Reviews*, 47(23), 8611–8638. <https://doi.org/10.1039/C8CS00688A>

Kiser, M. A., Westerhoff, P., Benn, T., Wang, Y., Pérez-Rivera, J., & Hristovski, K. (2009). Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater Treatment Plants. *Environmental Science & Technology*, 43(17), 6757–6763. <https://doi.org/10.1021/es901102n>

Klaine, S. J., Alvarez, P. J. J., Batley, G. E., Fernandes, T. F., Handy, R. D., Lyon, D. Y., Mahendra, S., McLaughlin, M. J., & Lead, J. R. (2008). Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(9), 1825–1851. <https://doi.org/10.1897/08-090.1>

Klitzke, S., Metreveli, G., Peters, A., Schaumann, G. E., & Lang, F. (2015). The fate of silver nanoparticles in soil solution—Sorption of solutes and aggregation. *Science of The Total Environment*, 535, 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.108>

Kocic, J., Günther, D., & Hattendorf, B. (2021). Improving detection capability for single particle inductively coupled plasma mass spectrometry with microdroplet sample introduction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(1), 233–242. <https://doi.org/10.1039/D0JA00421A>

Kökçam-Demir, Ü., Goldman, A., Esrafilı, L., Gharib, M., Morsali, A., Weingart, O., & Janiak, C. (2020). Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal–organic frameworks: Design and applications. *Chemical Society Reviews*, 49(9), 2751–2798. <https://doi.org/10.1039/C9CS00609E>

Köser, J., Engelke, M., Hoppe, M., Nogowski, A., Filser, J., & Thöming, J. (2017). Predictability of silver nanoparticle speciation and toxicity in ecotoxicological media. *Environmental Science: Nano*, 4(7), 1470–1483. <https://doi.org/10.1039/C7EN00026J>

Krznarić, D., Helz, G. R., Bura-Nakić, E., & Jurašin, D. (2008). Accumulation Mechanism for Metal Chalcogenide Nanoparticles at Hg<sub>0</sub> Electrodes: Copper Sulfide Example. *Analytical Chemistry*, 80(3), 742–749. <https://doi.org/10.1021/ac071180z>

Kuenen, J., Pomar-Portillo, V., Vilchez, A., Visschedijk, A., Gon, H. D. van der, Vázquez-Campos, S., Nowack, B., & Adam, V. (2020). Inventory of country-specific emissions of engineered nanomaterials throughout the life cycle. *Environmental Science: Nano*, 7(12), 3824–3839. <https://doi.org/10.1039/D0EN00422G>

Kumahor, S. K., Hron, P., Metreveli, G., Schaumann, G. E., Klitzke, S., Lang, F., & Vogel, H.-J. (2016). Transport of soil-aged silver nanoparticles in unsaturated sand. *Journal of Contaminant Hydrology*, 195, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.10.001>

Kumar Das, P., Mohanty, C., Krishna Purohit, G., Mishra, S., & Palo, S. (2022). Nanoparticle assisted environmental remediation: Applications, toxicological implications and recommendations for a sustainable environment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 18, 100679. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100679>

Kumar, J., Mallampati, R., Adin, A., & Valiyaveetil, S. (2014). Functionalized Carbon Spheres for Extraction of Nanoparticles and Catalyst Support in Water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(12), 2675–2682. <https://doi.org/10.1021/sc5004242>

Kuo, T.-R., Lee, C.-F., Lin, S.-J., Dong, C.-Y., Chen, C.-C., & Tan, H.-Y. (2011). Studies of Intracorneal Distribution and Cytotoxicity of Quantum Dots: Risk Assessment of Eye Exposure. *Chemical Research in Toxicology*, 24(2), 253–261. <https://doi.org/10.1021/tx100376n>

Kurouski, D., Dazzi, A., Zenobi, R., & Centrone, A. (2020). Infrared and Raman chemical imaging and spectroscopy at the nanoscale. *Chemical Society Reviews*, 49(11), 3315–3347. <https://doi.org/10.1039/C8CS00916C>

Laborda, F., Bolea, E., & Jiménez-Lamana, J. (2014). Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Powerful Tool for Nanoanalysis. *Analytical Chemistry*, 86(5), 2270–2278. <https://doi.org/10.1021/ac402980q>

Laborda, F., Bolea, E., Cepriá, G., Gómez, M. T., Jiménez, M. S., Pérez-Arantegui, J., & Castillo, J. R. (2016). Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: A review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples. *Analytica Chimica Acta*, 904, 10–32. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.11.008>

Laborda, F., Gimenez-Ingalaturre, A. C., Bolea, E., & Castillo, J. R. (2020). About detectability and limits of detection in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry.

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 169, 105883.

<https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105883>

Langevin, D., Lozano, O., Salvati, A., Kestens, V., Monopoli, M., Raspaud, E., Mariot, S., Salonen, A., Thomas, S., Driessen, M., Haase, A., Nelissen, I., Smisdom, N., Pompa, P. P., Maiorano, G., Puentes, V., Puchowicz, D., Stępnik, M., Suárez, G., ... Dawson, K. (2018). Inter-laboratory comparison of nanoparticle size measurements using dynamic light scattering and differential centrifugal sedimentation. *NanoImpact*, 10, 97–107.

<https://doi.org/10.1016/j.impact.2017.12.004>

Laughton, S., Laycock, A., Bland, G., von der Kammer, F., Hofmann, T., Casman, E. A., & Lowry, G. V. (2021). Methanol-based extraction protocol for insoluble and moderately water-soluble nanoparticles in plants to enable characterization by single particle ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 413(2), 299–314. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03014-8>

Lead, J. R., Batley, G. E., Alvarez, P. J. J., Croteau, M.-N., Handy, R. D., McLaughlin, M. J., Judy, J. D., & Schirmer, K. (2018). Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects—An updated review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 37(8), 2029–2063. <https://doi.org/10.1002/etc.4147>

Lee, M.-K., Lim, S.-J., & Kim, C.-K. (2007). Preparation, characterization and in vitro cytotoxicity of paclitaxel-loaded sterically stabilized solid lipid nanoparticles. *Biomaterials*, 28(12), 2137–2146. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.01.014>

Lee, S., Bi, X., Reed, R. B., Ranville, J. F., Herckes, P., & Westerhoff, P. (2014). Nanoparticle Size Detection Limits by Single Particle ICP-MS for 40 Elements. *Environmental Science & Technology*, 48(17), 10291–10300. <https://doi.org/10.1021/es502422v>

Leopold, K., Philippe, A., Wörle, K., & Schaumann, G. E. (2016). Analytical strategies to the determination of metal-containing nanoparticles in environmental waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 84, 107–120. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.03.026>

Levard, C., Hotze, E. M., Lowry, G. V., & Brown, G. E. Jr. (2012). Environmental Transformations of Silver Nanoparticles: Impact on Stability and Toxicity. *Environmental Science & Technology*, 46(13), 6900–6914. <https://doi.org/10.1021/es2037405>

Li, L., & Leopold, K. (2012a). Ligand-Assisted Extraction for Separation and Preconcentration of Gold Nanoparticles from Waters. *Analytical Chemistry*, 84(10), 4340–4349. <https://doi.org/10.1021/ac2034437>

Li, L., Hartmann, G., Döblinger, M., & Schuster, M. (2013). Quantification of Nanoscale Silver Particles Removal and Release from Municipal Wastewater Treatment Plants in Germany. *Environmental Science & Technology*, 47(13), 7317–7323. <https://doi.org/10.1021/es3041658>

Li, L., Leopold, K., & Schuster, M. (2012). Effective and selective extraction of noble metal nanoparticles from environmental water through a noncovalent reversible reaction on an ionic exchange resin. *Chemical Communications*, 48(73), 9165–9167. <https://doi.org/10.1039/C2CC34838A>

Li, L., Leopold, K., & Schuster, M. (2013). Comparative study of alkylthiols and alkylamines for the phase transfer of gold nanoparticles from an aqueous phase to n-hexane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 397, 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.01.062>

Li, L., Wang, Q., Yang, Y., Luo, L., Ding, R., Yang, Z.-G., & Li, H.-P. (2019). Extraction Method Development for Quantitative Detection of Silver Nanoparticles in Environmental Soils and Sediments by Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 91(15), 9442–9450. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b05575>



Li, Q., Liu, J., Sun, X., & Xu, L. (2019a). Hierarchically Porous Melamine-Formaldehyde Resin Microspheres for the Removal of Nanoparticles and Simultaneously As the Nanoparticle Immobilized Carrier for Catalysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(1), 867–876. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04490>

Li, T., Senesi, A. J., & Lee, B. (2016). Small Angle X-ray Scattering for Nanoparticle Research. *Chemical Reviews*, 116(18), 11128–11180. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00690>

Li, X., Batchelor-McAuley, C., & Compton, R. G. (2019). Silver Nanoparticle Detection in Real-World Environments via Particle Impact Electrochemistry. *ACS Sensors*, 4(2), 464–470. <https://doi.org/10.1021/acssensors.8b01482>

Li, X., Lenhart, J. J., & Walker, H. W. (2012). Aggregation Kinetics and Dissolution of Coated Silver Nanoparticles. *Langmuir*, 28(2), 1095–1104. <https://doi.org/10.1021/la202328n>

Li, Y., Zhang, W., Niu, J., & Chen, Y. (2013). Surface-coating-dependent dissolution, aggregation, and reactive oxygen species (ROS) generation of silver nanoparticles under different irradiation conditions. *Environmental Science & Technology*, 47(18), 10293–10301. <https://doi.org/10.1021/es400945v>

Li, Z.-P., Wang, Y.-C., Liu, C.-H., & Li, Y.-K. (2005). Development of chemiluminescence detection of gold nanoparticles in biological conjugates for immunoassay. *Analytica Chimica Acta*, 551(1–2), 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.07.014>

Liu, J., & Hurt, R. H. (2010). Ion Release Kinetics and Particle Persistence in Aqueous Nano-Silver Colloids. *Environmental Science & Technology*, 44(6), 2169–2175. <https://doi.org/10.1021/es9035557>

Liu, J., Chao, J., Liu, R., Tan, Z., Yin, Y., Wu, Y., & Jiang, G. (2009). Cloud Point Extraction as an Advantageous Preconcentration Approach for Analysis of Trace Silver Nanoparticles in

Environmental Waters. Analytical Chemistry, 81(15), 6496–6502.  
<https://doi.org/10.1021/ac900918e>

Liu, J., Liu, R., Yin, Y., & Jiang, G. (2009). Triton X-114 based cloud point extraction: A thermoreversible approach for separation/concentration and dispersion of nanomaterials in the aqueous phase. Chemical Communications, 12, 1514–1516.  
<https://doi.org/10.1039/B821124H>

Liu, L., Gao, B., Wu, L., Morales, V. L., Yang, L., Zhou, Z., & Wang, H. (2013). Deposition and transport of graphene oxide in saturated and unsaturated porous media. Chemical Engineering Journal, 229, 444–449. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.030>

Liu, L., He, B., Liu, Q., Yun, Z., Yan, X., Long, Y., & Jiang, G. (2014). Identification and Accurate Size Characterization of Nanoparticles in Complex Media. Angewandte Chemie International Edition, 53(52), 14476–14479. <https://doi.org/10.1002/anie.201408927>

Liu, L., Yin, Y., Hu, L., He, B., Shi, J., & Jiang, G. (2020). Revisiting the forms of trace elements in biogeochemical cycling: Analytical needs and challenges. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 129, 115953. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115953>

Liu, R.-L., Mao, S., Wang, Y., Wang, L., Ge, Y.-H., Xu, X.-Y., & Fu, Q. (2017). A mussel-inspired hybrid copolymer adhered to chitosan-coated micro-sized carbon fiber aerogels for highly efficient nanoparticle scavenging. Environmental Science: Nano, 4(11), 2164–2174.  
<https://doi.org/10.1039/C7EN00615B>

Liu, X., Chen, B., Cai, Y., He, M., & Hu, B. (2017). Size-Based Analysis of Au NPs by Online Monolithic Capillary Microextraction-ICPMS. Analytical Chemistry, 89(1), 560–564.  
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b03532>

Liu, X., He, M., Chen, B., & Hu, B. (2019). Monolithic capillary microextraction combined with ICP-MS for the determination of TiO<sub>2</sub> NPs in environmental water samples. *Talanta*, 197, 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.035>

Loeschner, K., Brabrand, M. S. J., Sloth, J. J., & Larsen, E. H. (2014). Use of alkaline or enzymatic sample pretreatment prior to characterization of gold nanoparticles in animal tissue by single-particle ICPMS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406(16), 3845–3851. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7431-y>

Loeschner, K., Navratilova, J., Kjøbler, C., Mølhøve, K., Wagner, S., von der Kammer, F., & Larsen, E. H. (2013). Detection and characterization of silver nanoparticles in chicken meat by asymmetric flow field flow fractionation with detection by conventional or single particle ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(25), 8185–8195. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7228-z>

Loosli, F., Wang, J., Rothenberg, S., Bizimis, M., Winkler, C., Borovinskaya, O., Flamigni, L., & Baalousha, M. (2019). Sewage spills are a major source of titanium dioxide engineered (nano)-particle release into the environment. *Environmental Science: Nano*, 6(3), 763–777. <https://doi.org/10.1039/C8EN01376D>

Loosli, F., Yi, Z., Berti, D., & Baalousha, M. (2018). Toward a better extraction of titanium dioxide engineered nanomaterials from complex environmental matrices. *NanoImpact*, 11, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2018.06.002>

Loosli, F., Yi, Z., Wang, J., & Baalousha, M. (2019). Improved extraction efficiency of natural nanomaterials in soils to facilitate their characterization using a multimethod approach. *Science of The Total Environment*, 677, 34–46. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.301>

López-García, I., Vicente-Martínez, Y., & Hernández-Córdoba, M. (2014). Speciation of silver nanoparticles and Ag(I) species using cloud point extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 101, 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.07.017>

López-Lorente, A. I., Simonet, B. M., & Valcárcel, M. (2012). Rapid analysis of gold nanoparticles in liver and river water samples. *Analyst*, 137(15), 3528–3534. <https://doi.org/10.1039/C2AN35343A>

López-Lorente, A. I., Simonet, B. M., & Valcárcel, M. (2013). Determination of carboxylic SWCNTs in river water by microextraction in ionic liquid and determination by Raman spectroscopy. *Talanta*, 105, 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.052>

Lowry, G. V., Espinasse, B. P., Badireddy, A. R., Richardson, C. J., Reinsch, B. C., Bryant, L. D., Bone, A. J., Deonarine, A., Chae, S., Therezien, M., Colman, B. P., Hsu-Kim, H., Bernhardt, E. S., Matson, C. W., & Wiesner, M. R. (2012). Long-term transformation and fate of manufactured ag nanoparticles in a simulated large scale freshwater emergent wetland. *Environmental Science & Technology*, 46(13), 7027–7036. <https://doi.org/10.1021/es204608d>

Lowry, G. V., Gregory, K. B., Apte, S. C., & Lead, J. R. (2012). Transformations of Nanomaterials in the Environment. *Environmental Science & Technology*, 46(13), 6893–6899. <https://doi.org/10.1021/es300839e>

Lu, Y., Hu, S., Liang, Z., Zhu, M., Wang, Z., Wang, X., Liang, Y., Dang, Z., & Shi, Z. (2020). Incorporation of Pb(II) into hematite during ferrihydrite transformation. *Environmental Science: Nano*, 7(3), 829–841. <https://doi.org/10.1039/C9EN01355E>

Ma, R., Levard, C., Judy, J. D., Unrine, J. M., Durenkamp, M., Martin, B., Jefferson, B., & Lowry, G. V. (2014). Fate of Zinc Oxide and Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater

Treatment Plant and in Processed Biosolids. *Environmental Science & Technology*, 48(1), 104–112. <https://doi.org/10.1021/es403646x>

Macrae, C. F., Sovago, I., Cottrell, S. J., Galek, P. T. A., McCabe, P., Pidcock, E., Platings, M., Shields, G. P., Stevens, J. S., Towler, M., & Wood, P. A. (2020). Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *Journal of Applied Crystallography*, 53(1), 226–235. <https://doi.org/10.1107/S1600576719014092>

Mahmood, A., Tabassum, H., & Zou, R. (2017). 9.06—Zeolitic Type Templated Porous Carbon Materials. In J. L. Atwood (Ed.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry II* (pp. 89–108). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13880-6>

Majedi, S. M., & Lee, H. K. (2016). Recent advances in the separation and quantification of metallic nanoparticles and ions in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 75, 183–196. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.08.009>

Majedi, S. M., Kelly, B. C., & Lee, H. K. (2013). Efficient hydrophobization and solvent microextraction for determination of trace nano-sized silver and titanium dioxide in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 789, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.06.011>

Majedi, S. M., Kelly, B. C., & Lee, H. K. (2014). Evaluation of a cloud point extraction approach for the preconcentration and quantification of trace CuO nanoparticles in environmental waters. *Analytica Chimica Acta*, 814, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.01.022>

Majedi, S. M., Lee, H. K., & Kelly, B. C. (2012). Chemometric Analytical Approach for the Cloud Point Extraction and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Determination of Zinc Oxide Nanoparticles in Water Samples. *Analytical Chemistry*, 84(15), 6546–6552. <https://doi.org/10.1021/ac300833t>

Malakar, A., & Snow, D. D. (2020). Nanoparticles as sources of inorganic water pollutants. In *Inorganic Pollutants in Water* (pp. 337–370). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00017-2>

Malakar, A., Kanel, S. R., Ray, C., Snow, D. D., & Nadagouda, M. N. (2021). Nanomaterials in the environment, human exposure pathway, and health effects: A review. *The Science of the Total Environment*, 759, 143470. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143470>

Manceau, A., Nagy, K. L., Marcus, M. A., Lanson, M., Geoffroy, N., Jacquet, T., & Kirpichtchikova, T. (2008). Formation of Metallic Copper Nanoparticles at the Soil–Root Interface. *Environmental Science & Technology*, 42(5), 1766–1772. <https://doi.org/10.1021/es072017o>

Mandyla, S. P., Tsogas, G. Z., Vlessidis, A. G., & Giokas, D. L. (2017). Determination of gold nanoparticles in environmental water samples by second-order optical scattering using dithiotreitol-functionalized CdS quantum dots after cloud point extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.039>

Marcus, Y. (1991). Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87(18), 2995–2999. <https://doi.org/10.1039/FT9918702995>

Marguš, M., Milanović, I., & Ciglencečki, I. (2016). Voltammetric, dynamic light scattering (DLS) and electrophoretic mobility characterization of FeS nanoparticles (NPs) in different electrolyte solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(11), 2981–2989. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3354-9>

Marris, H., Deboudt, K., Flament, P., Grobéty, B., & Gieré, R. (2013). Fe and Mn Oxidation States by TEM-EELS in Fine-Particle Emissions from a Fe–Mn Alloy Making Plant.

Environmental Science & Technology, 47(19), 10832–10840.

<https://doi.org/10.1021/es400368s>

Marshall, C. E. (1949). "Theory of the stability of lyophobic colloids. The interaction of particles having an electric double layer." E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, with the collaboration of K. van Ness. Elsevier, New York-Amsterdam, 1948, 216 pp., \$4.50. *Journal of Polymer Science*, 4(3), 413–414. <https://doi.org/10.1002/pol.1949.120040321>

Matusiak, J., Grządka, E., & Bastrzyk, A. (2021). Removal of hazardous oxide nanoparticles by the biopolymer flocculation in the presence of divalent salt. *Chemical Engineering Journal*, 423, 130264. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130264>

McHugh, J. B. (1988). Concentration of gold in natural waters. *Journal of Geochemical Exploration*, 30(1), 85–94. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(88\)90051-9](https://doi.org/10.1016/0375-6742(88)90051-9)

Medina-Reyes, E. I., Rodríguez-Ibarra, C., Déciga-Alcaraz, A., Díaz-Urbina, D., Chirino, Y. I., & Pedraza-Chaverri, J. (2020). Food additives containing nanoparticles induce gastrotoxicity, hepatotoxicity and alterations in animal behavior: The unknown role of oxidative stress. *Food and Chemical Toxicology*, 146, 111814. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111814>

Meermann, B. (2015). Field-flow fractionation coupled to ICP–MS: Separation at the nanoscale, previous and recent application trends. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(10), 2665–2674. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-8416-1>

Mehrabi, K., Nowack, B., Arroyo Rojas Dasilva, Y., & Mitrano, D. M. (2017). Improvements in Nanoparticle Tracking Analysis To Measure Particle Aggregation and Mass Distribution: A Case Study on Engineered Nanomaterial Stability in Incineration Landfill Leachates. *Environmental Science & Technology*, 51(10), 5611–5621. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00597>

Meisterjahn, B., Neubauer, E., Von der Kammer, F., Hennecke, D., & Hofmann, T. (2014). Asymmetrical flow-field-flow fractionation coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis of gold nanoparticles in the presence of natural nanoparticles. *Journal of Chromatography A*, 1372, 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.10.093>

Merrifield, R. C., Arkill, K. P., Palmer, R. E., & Lead, J. R. (2017). A High Resolution Study of Dynamic Changes of Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> Nanoparticles in Complex Environmental Media. *Environmental Science & Technology*, 51(14), 8010–8016. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01130>

Merrifield, R. C., Stephan, C., & Lead, J. R. (2017). Single-particle inductively coupled plasma mass spectroscopy analysis of size and number concentration in mixtures of monometallic and bimetallic (core-shell) nanoparticles. *Talanta*, 162, 130–134. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.09.070>

Merrifield, R. C., Stephan, C., & Lead, J. R. (2018). Quantification of Au Nanoparticle Biouptake and Distribution to Freshwater Algae Using Single Cell – ICP-MS. *Environmental Science & Technology*, 52(4), 2271–2277. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04968>

Metarapi, D., & Elteren, J. T. van. (2020). Fundamentals of single particle analysis in biomatrices by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(4), 784–793. <https://doi.org/10.1039/D0JA00003E>

Metarapi, D., Šala, M., Vogel-Mikuš, K., Šelih, V. S., & van Elteren, J. T. (2019). Nanoparticle Analysis in Biomaterials Using Laser Ablation–Single Particle–Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 91(9), 6200–6205. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00853>



- Metreveli, G., Frombold, B., Seitz, F., Grün, A., Philippe, A., Rosenfeldt, R. R., Bundschuh, M., Schulz, R., Manz, W., & Schaumann, G. E. (2016). Impact of chemical composition of ecotoxicological test media on the stability and aggregation status of silver nanoparticles. *Environmental Science: Nano*, 3(2), 418–433. <https://doi.org/10.1039/C5EN00152H>
- Metreveli, G., Philippe, A., & Schaumann, G. E. (2015). Disaggregation of silver nanoparticle homoaggregates in a river water matrix. *The Science of the Total Environment*, 535, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.058>
- Michaelides, E. E. (2017). Nanoparticle diffusivity in narrow cylindrical pores. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 114, 607–612. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.06.098>
- Mitrano, D. M., Barber, A., Bednar, A., Westerhoff, P., Higgins, C. P., & Ranville, J. F. (2012). Silver nanoparticle characterization using single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) and asymmetrical flow field flow fractionation ICP-MS (AF4-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(7), 1131–1142. <https://doi.org/10.1039/C2JA30021D>
- Mitrano, D. M., Mehrabi, K., Dasilva, Y. A. R., & Nowack, B. (2017). Mobility of metallic (nano)particles in leachates from landfills containing waste incineration residues. *Environmental Science: Nano*, 4(2), 480–492. <https://doi.org/10.1039/C6EN00565A>
- Mitrano, D. M., Ranville, J. F., Bednar, A., Kazor, K., Hering, A. S., & Higgins, C. P. (2014). Tracking dissolution of silver nanoparticles at environmentally relevant concentrations in laboratory, natural, and processed waters using single particle ICP-MS (spICP-MS). *Environmental Science: Nano*, 1(3), 248–259. <https://doi.org/10.1039/C3EN00108C>
- Moens, C., Waegeneers, N., Fritzsche, A., Nobels, P., & Smolders, E. (2019). A systematic evaluation of Flow Field Flow Fractionation and single-particle ICP-MS to obtain the size

distribution of organo-mineral iron oxyhydroxide colloids. *Journal of Chromatography A*, 1599, 203–214. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.04.032>

Mohan, B., Kumar, S., Ma, S., You, H., & Ren, P. (2021). Mechanistic Insight into Charge and Energy Transfers of Luminescent Metal–Organic Frameworks Based Sensors for Toxic Chemicals. *Advanced Sustainable Systems*, 5(5), 2000293. <https://doi.org/10.1002/adsu.202000293>

Mohan, B., Kumar, S., Virender, Kumar, A., Kumar, K., Modi, K., Jiao, T., & Chen, Q. (2022). Analogize of metal-organic frameworks (MOFs) adsorbents functional sites for Hg<sup>2+</sup> ions removal. *Separation and Purification Technology*, 297, 121471. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121471>

Mohd Omar, F., Abdul Aziz, H., & Stoll, S. (2014). Aggregation and disaggregation of ZnO nanoparticles: Influence of pH and adsorption of Suwannee River humic acid. *The Science of the Total Environment*, 468–469, 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.044>

Montaño, M. D., Badiei, H. R., Bazargan, S., & Ranville, J. F. (2014). Improvements in the detection and characterization of engineered nanoparticles using spICP-MS with microsecond dwell times. *Environmental Science: Nano*, 1(4), 338–346. <https://doi.org/10.1039/C4EN00058G>

Montaño, M. D., Liu, K., Sabo-Attwood, T., & Ferguson, P. L. (2021). Analysis of Single-Walled Carbon Nanotubes in Estuarine Sediments by Density Gradient Ultracentrifugation Coupled to Near-Infrared Fluorescence Spectroscopy Reveals Disassociation of Residual Metal Catalyst Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 55(2), 1015–1023. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06058>

Montaño, M. D., Majestic, B. J., Jämting, Å. K., Westerhoff, P., & Ranville, J. F. (2016). Methods for the Detection and Characterization of Silica Colloids by Microsecond spICP-MS. *Analytical Chemistry*, 88(9), 4733–4741. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04924>

Montaño, M. D., Olesik, J. W., Barber, A. G., Challis, K., & Ranville, J. F. (2016). Single Particle ICP-MS: Advances toward routine analysis of nanomaterials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(19), 5053–5074. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9676-8>

Mortimer, M., Kefela, T., Trinh, A., & Holden, P. A. (2021). Uptake and depuration of carbon- and boron nitride-based nanomaterials in the protozoa *Tetrahymena thermophila*. *Environmental Science: Nano*, 8(12), 3613–3628. <https://doi.org/10.1039/D1EN00750E>

Mourdikoudis, S., Pallares, R. M., & Thanh, N. T. K. (2018). Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale*, 10(27), 12871–12934. <https://doi.org/10.1039/C8NR02278J>

Movafeghi, A., Khataee, A., Abedi, M., Tarrahi, R., Dadpour, M., & Vafaei, F. (2018). Effects of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the aquatic plant *Spirodela polyrrhiza*: Evaluation of growth parameters, pigment contents and antioxidant enzyme activities. *Journal of Environmental Sciences*, 64, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.12.020>

Mozhayeva, D., & Engelhard, C. (2017). Separation of Silver Nanoparticles with Different Coatings by Capillary Electrophoresis Coupled to ICP-MS in Single Particle Mode. *Analytical Chemistry*, 89(18), 9767–9774. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01626>

Mozhayeva, D., & Engelhard, C. (2020). A critical review of single particle inductively coupled plasma mass spectrometry – A step towards an ideal method for nanomaterial characterization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(9), 1740–1783. <https://doi.org/10.1039/C9JA00206E>

Mozhayeva, D., Strenge, I., & Engelhard, C. (2017). Implementation of Online Preconcentration and Microsecond Time Resolution to Capillary Electrophoresis Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (CE-SP-ICP-MS) and Its Application in Silver Nanoparticle Analysis. *Analytical Chemistry*, 89(13), 7152–7159. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01185>

Mudalige, T. K., Qu, H., & Linder, S. W. (2015). Asymmetric Flow-Field Flow Fractionation Hyphenated ICP-MS as an Alternative to Cloud Point Extraction for Quantification of Silver Nanoparticles and Silver Speciation: Application for Nanoparticles with a Protein Corona. *Analytical Chemistry*, 87(14), 7395–7401. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b01592>

Mueller, N. C., & Nowack, B. (2008). Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environmental Science & Technology*, 42(12), 4447–4453. <https://doi.org/10.1021/es7029637>

Mwilu, S. K., Siska, E., Baig, R. B. N., Varma, R. S., Heithmar, E., & Rogers, K. R. (2014). Separation and measurement of silver nanoparticles and silver ions using magnetic particles. *Science of The Total Environment*, 472, 316–323. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.077>

Navarro, E., Piccapietra, F., Wagner, B., Marconi, F., Kaegi, R., Odzak, N., Sigg, L., & Behra, R. (2008). Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environmental Science & Technology*, 42(23), 8959–8964. <https://doi.org/10.1021/es801785m>

Nazar, M. F., Myakonkaya, O., Shah, S. S., & Eastoe, J. (2011). Separating nanoparticles from microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(2), 624–629. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.017>

Nel, A. E., Mädler, L., Velegol, D., Xia, T., Hoek, E. M. V., Somasundaran, P., Klaessig, F., Castranova, V., & Thompson, M. (2009). Understanding biophysicochemical interactions at the nano–bio interface. *Nature Materials*, 8(7), Article 7. <https://doi.org/10.1038/nmat2442>

Nel, A., Xia, T., Mädler, L., & Li, N. (2006). Toxic Potential of Materials at the Nanolevel. *Science*, 311(5761), 622–627. <https://doi.org/10.1126/science.1114397>

Neves, M. M. P. S., Nouws, H. P. A., Delerue-Matos, C., & Martín-Yerga, D. (2020). Electrochemical detection and characterization of nanoparticles: A potential tool for environmental purposes. *Current Opinion in Electrochemistry*, 22, 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.04.007>

Neves, V. M., Heidrich, G. M., Rodrigues, E. S., Enders, M. S. P., Muller, E. I., Nicoloso, F. T., Carvalho, H. W. P. de, & Dressler, V. L. (2019). La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles: Study of Uptake and Distribution in *Pfaffia glomerata* (Spreng.) Pedersen by LA-ICP-MS and  $\mu$ -XRF. *Environmental Science & Technology*, 53(18), 10827–10834. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02868>

Newman, K., Metcalfe, C., Martin, J., Hintelmann, H., Shaw, P., & Donard, A. (2016). Improved single particle ICP-MS characterization of silver nanoparticles at environmentally relevant concentrations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(10), 2069–2077. <https://doi.org/10.1039/C6JA00221H>

Niu, Z., Yang, Y., Tou, F., Guo, X., Huang, R., Xu, J., Chen, Y., Hou, L., Liu, M., & Hochella, M. F. (2020). Sulfate-reducing bacteria (SRB) can enhance the uptake of silver-containing nanoparticles by a wetland plant. *Environmental Science: Nano*, 7(3), 912–925. <https://doi.org/10.1039/C9EN01162E>

Nowack, B., & Bucheli, T. D. (2007). Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution* (Barking, Essex: 1987), 150(1), 5–22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.006>

Nunez-Delgado, A. (Ed.). (2021). *Sorbents Materials for Controlling Environmental Pollution. Current State and Trends* (1st.). Elsevier B.V.

Nyquist, R. A. (Ed.). (2001). Chapter 4—Thiols, Sulfides and Disulfides, Alkanethiols, and Alkanedithiols (S-H stretching). In *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra* (pp. 65–83). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012523475-7/50184-4>

Oberdörster G., Oberdörster E., & Oberdörster J. (2005). Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environmental Health Perspectives*, 113(7), 823–839. <https://doi.org/10.1289/ehp.7339>

Olabarrieta, J., Zorita, S., Peña, I., Rioja, N., Monzón, O., Benguria, P., & Scifo, L. (2012). Aging of photocatalytic coatings under a water flow: Long run performance and TiO<sub>2</sub> nanoparticles release. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123–124, 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.027>

Pace, H. E., Rogers, N. J., Jarolimek, C., Coleman, V. A., Gray, E. P., Higgins, C. P., & Ranville, J. F. (2012). Single Particle Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: A Performance Evaluation and Method Comparison in the Determination of Nanoparticle Size. *Environmental Science & Technology*, 46(22), 12272–12280. <https://doi.org/10.1021/es301787d>

Parnham, E. R., & Morris, R. E. (2007). Ionothermal Synthesis of Zeolites, Metal–Organic Frameworks, and Inorganic–Organic Hybrids. *Accounts of Chemical Research*, 40(10), 1005–1013. <https://doi.org/10.1021/ar700025k>

Peng, C., Zhang, W., Gao, H., Li, Y., Tong, X., Li, K., Zhu, X., Wang, Y., & Chen, Y. (2017). Behavior and Potential Impacts of Metal-Based Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments. *Nanomaterials*, 7(1), 21. <https://doi.org/10.3390/nano7010021>

Pergantis, S. A., Jones-Lepp, T. L., & Heithmar, E. M. (2012). Hydrodynamic Chromatography Online with Single Particle-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Ultratrace Detection of Metal-Containing Nanoparticles. *Analytical Chemistry*, 84(15), 6454–6462. <https://doi.org/10.1021/ac300302j>

Peters, R. J. B., van Bommel, G., Milani, N. B. L., den Hertog, G. C. T., Undas, A. K., van der Lee, M., & Bouwmeester, H. (2018). Detection of nanoparticles in Dutch surface waters. *Science of The Total Environment*, 621, 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.238>

Peters, R., Herrera-Rivera, Z., Undas, A., Lee, M. van der, Marvin, H., Bouwmeester, H., & Weigel, S. (2015). Single particle ICP-MS combined with a data evaluation tool as a routine technique for the analysis of nanoparticles in complex matrices. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(6), 1274–1285. <https://doi.org/10.1039/C4JA00357H>

Petersen, E. J., Bustos, A. R. M., Toman, B., Johnson, M. E., Ellefson, M., Caceres, G. C., Neuer, A. L., Chan, Q., Kemling, J. W., Mader, B., Murphy, K., & Roesslein, M. (2019). Determining what really counts: Modeling and measuring nanoparticle number concentrations. *Environmental Science: Nano*, 6(9), 2876–2896. <https://doi.org/10.1039/C9EN00462A>

Petosa, A. R., Jaisi, D. P., Quevedo, I. R., Elimelech, M., & Tufenkji, N. (2010). Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions. *Environmental Science & Technology*, 44(17), 6532–6549. <https://doi.org/10.1021/es100598h>

Philippe, A., & Schaumann, G. E. (2014a). Evaluation of Hydrodynamic Chromatography Coupled with UV-Visible, Fluorescence and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Detectors for Sizing and Quantifying Colloids in Environmental Media. *PLOS ONE*, 9(2), e90559. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0090559>

Philippe, A., & Schaumann, G. E. (2014b). Interactions of Dissolved Organic Matter with Natural and Engineered Inorganic Colloids: A Review. *Environmental Science & Technology*, 48(16), 8946–8962. <https://doi.org/10.1021/es502342r>

Piccinno, F., Gottschalk, F., Seeger, S., & Nowack, B. (2012). Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(9), 1109. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1109-9>

Pietroiusti, A., Massimiani, M., Fenoglio, I., Colonna, M., Valentini, F., Palleschi, G., Camaioni, A., Magrini, A., Siracusa, G., Bergamaschi, A., Sgambato, A., & Campagnolo, L. (2011). Low Doses of Pristine and Oxidized Single-Wall Carbon Nanotubes Affect Mammalian Embryonic Development. *ACS Nano*, 5(6), 4624–4633. <https://doi.org/10.1021/nn200372g>

Pitkänen, L., & Striegel, A. M. (2016). Size-exclusion chromatography of metal nanoparticles and quantum dots. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 80, 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.06.013>

Plathe, K. L., Kammer, F. von der, Hassellöv, M., Moore, J., Murayama, M., Hofmann, T., Hochella, M. F., Plathe, K. L., Kammer, F. von der, Hassellöv, M., Moore, J., Murayama, M., Hofmann, T., & Hochella, M. F. (2010). Using FIFFF and aTEM to determine trace metal–nanoparticle associations in riverbed sediment. *Environmental Chemistry*, 7(1), 82–93. <https://doi.org/10.1071/EN09111>

Plowman, B. J., Young, N. P., Batchelor-McAuley, C., & Compton, R. G. (2016). Nanorod Aspect Ratios Determined by the Nano-Impact Technique. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(24), 7002–7005. <https://doi.org/10.1002/anie.201602867>



Pongkitdachoti, U., & Unob, F. (2018). Simultaneous adsorption of silver nanoparticles and silver ions on large pore mesoporous silica. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 596–603. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.046>

Praetorius, A., Gundlach-Graham, A., Goldberg, E., Fabienke, W., Navratilova, J., Gondikas, A., Kaegi, R., Günther, D., Hofmann, T., & Kammer, F. von der. (2017). 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. *Environmental Science: Nano*, 4(2), 307–314. <https://doi.org/10.1039/C6EN00455E>

Prichard, H. M., & Fisher, P. C. (2012). Identification of platinum and palladium particles emitted from vehicles and dispersed into the surface environment. *Environmental Science & Technology*, 46(6), 3149–3154. <https://doi.org/10.1021/es203666h>

Proulx, K., Wilkinson, K. J., Proulx, K., & Wilkinson, K. J. (2014). Separation, detection and characterisation of engineered nanoparticles in natural waters using hydrodynamic chromatography and multi-method detection (light scattering, analytical ultracentrifugation and single particle ICP-MS). *Environmental Chemistry*, 11(4), 392–401. <https://doi.org/10.1071/EN13232>

Pumera, M., Aldavert, M., Mills, C., Merkoçi, A., & Alegret, S. (2005). Direct voltammetric determination of gold nanoparticles using graphite-epoxy composite electrode. *Electrochimica Acta*, 50(18), 3702–3707. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.035>

Qin, S., Ma, L., Sun, X., Mao, X., & Xu, L. (2019a). Hierarchically porous poly(ethylenimine) modified poly(styrene-co-divinylbenzene) microspheres for the adsorption of gold nanoparticles and simultaneously being transformed as the nanoparticles immobilized

catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 366, 529–537.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.033>

Quik, J. T. K., Stuart, M. C., Wouterse, M., Peijnenburg, W., Hendriks, A. J., & Meent, D. van de. (2012). Natural colloids are the dominant factor in the sedimentation of nanoparticles.

1022. <https://doi.org/10.1002/etc.1783>

Quik, J. T. K., Velzeboer, I., Wouterse, M., Koelmans, A. A., & van de Meent, D. (2014).

Heteroaggregation and sedimentation rates for nanomaterials in natural waters. *Water Research*, 48, 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.036>

Rand, L. N., & Ranville, J. F. (2019). Characteristics and Stability of Incidental Iron Oxide Nanoparticles during Remediation of a Mining-Impacted Stream. *Environmental Science & Technology*, 53(19), 11214–11222. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03036>

Ranjan, V. K., Nandita Dasgupta, Shivendu (Ed.). (2018). *Environmental Toxicity of Nanomaterials*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781351252966>

Ray, P. C., Yu, H., & Fu, P. P. (2009). Toxicity and environmental risks of nanomaterials: Challenges and future needs. *Journal of Environmental Science and Health. Part C, Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, 27(1), 1–35.

<https://doi.org/10.1080/10590500802708267>

Reed, R. B., Higgins, C. P., Westerhoff, P., Tadjiki, S., & Ranville, J. F. (2012). Overcoming challenges in analysis of polydisperse metal-containing nanoparticles by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,

27(7), 1093–1100. <https://doi.org/10.1039/C2JA30061C>

Reed, R. B., Martin, D. P., Bednar, A. J., Montañó, M. D., Westerhoff, P., & Ranville, J. F. (2017). Multi-day diurnal measurements of Ti-containing nanoparticle and organic sunscreen

chemical release during recreational use of a natural surface water. *Environmental Science: Nano*, 4(1), 69–77. <https://doi.org/10.1039/C6EN00283H>

Regelink, I. C., Weng, L., Koopmans, G. F., & van Riemsdijk, W. H. (2013). Asymmetric flow field-flow fractionation as a new approach to analyse iron-(hydr)oxide nanoparticles in soil extracts. *Geoderma*, 202–203, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.03.015>

Risom, L., Møller, P., & Loft, S. (2005). Oxidative stress-induced DNA damage by particulate air pollution. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 592(1), 119–137. <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2005.06.012>

Rivera, N. A. Jr., Bippus, P. M., & Hsu-Kim, H. (2019). Relative Reactivity and Bioavailability of Mercury Sorbed to or Coprecipitated with Aged Iron Sulfides. *Environmental Science & Technology*, 53(13), 7391–7399. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00768>

Römer, I., Wang, Z. W., Merrifield, R. C., Palmer, R. E., & Lead, J. (2016). High Resolution STEM-EELS Study of Silver Nanoparticles Exposed to Light and Humic Substances. *Environmental Science & Technology*, 50(5), 2183–2190. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04088>

Ross, F. M. (2015). Opportunities and challenges in liquid cell electron microscopy. *Science*, 350(6267), aaa9886. <https://doi.org/10.1126/science.aaa9886>

Rua-Ibarz, A., Bolea-Fernandez, E., Pozo, G., Dominguez-Benetton, X., Vanhaecke, F., & Tirez, K. (2020). Characterization of iron oxide nanoparticles by means of single-particle ICP-mass spectrometry (SP-ICP-MS) – chemical versus physical resolution to overcome spectral overlap. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(9), 2023–2032. <https://doi.org/10.1039/D0JA00183J>

- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5), 787–799. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>
- Sagee, O., Dror, I., & Berkowitz, B. (2012). Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil. *Chemosphere*, 88(5), 670–675. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.055>
- Sahai, N., Lee, Y. J., Xu, H., Ciardelli, M., & Gaillard, J.-F. (2007). Role of Fe(II) and phosphate in arsenic uptake by coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(13), 3193–3210. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.04.008>
- Salih, H. H. M., El Badawy, A. M., Tolaymat, T. M., & Patterson, C. L. (2019). Removal of Stabilized Silver Nanoparticles from Surface Water by Conventional Treatment Processes. *Advances in Nanoparticles*, 08(02), 21–35. <https://doi.org/10.4236/anp.2019.82002>
- Sani-Kast, N., Labille, J., Ollivier, P., Slomberg, D., Hungerbühler, K., & Scheringer, M. (2017). A network perspective reveals decreasing material diversity in studies on nanoparticle interactions with dissolved organic matter. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(10), E1756–E1765. <https://doi.org/10.1073/pnas.1608106114>
- Sapkota, A., Symons, J. M., Kleissl, J., Wang, L., Parlange, M. B., Ondov, J., Breyse, P. N., Diette, G. B., Eggleston, P. A., & Buckley, T. J. (2005). Impact of the 2002 Canadian Forest Fires on Particulate Matter Air Quality in Baltimore City. *Environmental Science & Technology*, 39(1), 24–32. <https://doi.org/10.1021/es035311z>
- Sayes, C. M., Gobin, A. M., Ausman, K. D., Mendez, J., West, J. L., & Colvin, V. L. (2005). Nano-C60 cytotoxicity is due to lipid peroxidation. *Biomaterials*, 26(36), 7587–7595. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.027>

- Schaumann, G., Philippe, A., Bundschuh, M., Metreveli, G., Klitzke, S., Rakcheev, D., Grün, A., Kumahor, S. K., Kühn, M., Baumann, T., Lang, F., Manze, W., Schulz, R., & Vogel, H.-J. (2015). Understanding the fate and biological effects of Ag- and TiO<sub>2</sub>-nanoparticles in the environment: The quest for advanced analytics and interdisciplinary concepts. *Science of The Total Environment*, 535, 3–19. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.035>
- Schierz, A., Parks, A. N., Washburn, K. M., Chandler, G. T., & Ferguson, P. L. (2012). Characterization and Quantitative Analysis of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Aquatic Environment Using Near-Infrared Fluorescence Spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 46(22), 12262–12271. <https://doi.org/10.1021/es301856a>
- Schlich, K., Hoppe, M., Kraas, M., Schubert, J., Chanana, M., & Hund-Rinke, K. (2018). Long-term effects of three different silver sulfide nanomaterials, silver nitrate and bulk silver sulfide on soil microorganisms and plants. *Environmental Pollution*, 242, 1850–1859. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.082>
- Schwertfeger, D. M., Velicogna, J. R., Jesmer, A. H., Saatcioglu, S., McShane, H., Scroggins, R. P., & Princz, J. I. (2017). Extracting Metallic Nanoparticles from Soils for Quantitative Analysis: Method Development Using Engineered Silver Nanoparticles and SP-ICP-MS. *Analytical Chemistry*, 89(4), 2505–2513. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04668>
- Schwertfeger, D. M., Velicogna, J. R., Jesmer, A. H., Scroggins, R. P., & Princz, J. I. (2016). Single Particle-Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy Analysis of Metallic Nanoparticles in Environmental Samples with Large Dissolved Analyte Fractions. *Analytical Chemistry*, 88(20), 9908–9914. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02716>
- Seitz, F., Rosenfeldt, R. R., Schneider, S., Schulz, R., & Bundschuh, M. (2014). Size-, surface- and crystalline structure composition-related effects of titanium dioxide nanoparticles

during their aquatic life cycle. *The Science of the Total Environment*, 493, 891–897.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.092>

Sekine, R., Khaksar, M., Brunetti, G., Donner, E., Scheckel, K. G., Lombi, E., & Vasilev, K. (2013). Surface Immobilization of Engineered Nanomaterials for in Situ Study of their Environmental Transformations and Fate. *Environmental Science & Technology*, 47(16), 9308–9316. <https://doi.org/10.1021/es400839h>

Sellers, K., Mackay, C., Bergeson, L. L., Clough, S. R., Hoyt, M., Chen, J., Henry, K., & Hamblen, J. (2008). *Nanotechnology and the Environment*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420060225>

Semenzin, E., Lanzilotto, E., Hristozov, D., Critto, A., Zabeo, A., Giubilato, E., & Marcomini, A. (2015). Species sensitivity weighted distribution for ecological risk assessment of engineered nanomaterials: The n-TiO<sub>2</sub> case study. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34(11), 2644–2659. <https://doi.org/10.1002/etc.3103>

Semerád, J., Filip, J., Ševců, A., Brumovský, M., Nguyen, N. H. A., Mikšíček, J., Lederer, T., Filipová, A., Boháčková, J., & Cajthaml, T. (2020). Environmental fate of sulfidated nZVI particles: The interplay of nanoparticle corrosion and toxicity during aging. *Environmental Science: Nano*, 7(6), 1794–1806. <https://doi.org/10.1039/D0EN00075B>

Serrão Sousa, V., Corniciuc, C., & Ribau Teixeira, M. (2017). The effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles removal on drinking water quality produced by conventional treatment C/F/S. *Water Research*, 109, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.030>

Servin, A. D., Castillo-Michel, H., Hernandez-Viezcas, J. A., Diaz, B. C., Peralta-Videa, J. R., & Gardea-Torresdey, J. L. (2012). Synchrotron Micro-XRF and Micro-XANES Confirmation of the Uptake and Translocation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Cucumber (*Cucumis sativus*) Plants.

Environmental Science & Technology, 46(14), 7637–7643.

<https://doi.org/10.1021/es300955b>

Setyono, D., & Valiyaveettil, S. (2016). Functionalized paper—A readily accessible adsorbent for removal of dissolved heavy metal salts and nanoparticles from water. *Journal of Hazardous Materials*, 302, 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.046>

Shao, Y., Tian, M., Zhen, Z., Cui, J., Xiao, M., Qi, B., Wang, T., & Hou, X. (2022). Adsorption of Ag/Au nanoparticles by ordered macro-microporous ZIF-67, and their synergistic catalysis application. *Journal of Cleaner Production*, 346, 131032. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131032>

Shao, Z., Guagliardo, P., Jiang, H., & Wang, W.-X. (2021). Intra- and Intercellular Silver Nanoparticle Translocation and Transformation in Oyster Gill Filaments: Coupling Nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry and Dual Stable Isotope Tracing Study. *Environmental Science & Technology*, 55(1), 433–446. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04621>

Sharma, C. S., Sarkar, S., Periyakaruppan, A., Barr, J., Wise, K., Thomas, R., Wilson, B. L., & Ramesh, G. T. (2007). Single-Walled Carbon Nanotubes Induces Oxidative Stress in Rat Lung Epithelial Cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7(7), 2466–2472. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.431>

Sharma, V. K., Filip, J., Zboril, R., & Varma, R. S. (2015). Natural inorganic nanoparticles – formation, fate, and toxicity in the environment. *Chemical Society Reviews*, 44(23), 8410–8423. <https://doi.org/10.1039/C5CS00236B>

Shi, X., Li, Z., Chen, W., Qiang, L., Xia, J., Chen, M., Zhu, L., & Alvarez, P. J. J. (2016). Fate of TiO<sub>2</sub> nanoparticles entering sewage treatment plants and bioaccumulation in fish in the receiving streams. *NanoImpact*, 3–4, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2016.09.002>

Sigmund, G., Jiang, C., Hofmann, T., & Chen, W. (2018). Environmental transformation of natural and engineered carbon nanoparticles and implications for the fate of organic contaminants. *Environmental Science: Nano*, 5(11), 2500–2518. <https://doi.org/10.1039/C8EN00676H>

Silva, P., Vilela, S. M. F., Tomé, J. P. C., & Paz, F. A. A. (2015). Multifunctional metal–organic frameworks: From academia to industrial applications. *Chemical Society Reviews*, 44(19), 6774–6803. <https://doi.org/10.1039/C5CS00307E>

Singh, A. K. (2015). *Engineered Nanoparticles: Structure, Properties and Mechanisms of Toxicity*. Academic Press.

Siripinyanond, A., Barnes, R. M., & Amarasiriwardena, D. (2002). Flow field-flow fractionation-inductively coupled plasma mass spectrometry for sediment bound trace metal characterization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(9), 1055–1064. <https://doi.org/10.1039/B202734H>

Sivry, Y., Gelabert, A., Cordier, L., Ferrari, R., Lazar, H., Juillot, F., Menguy, N., & Benedetti, M. F. (2014). Behavior and fate of industrial zinc oxide nanoparticles in a carbonate-rich river water. *Chemosphere*, 95, 519–526. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.110>

Smita, S., Gupta, S. K., Bartonova, A., Dusinska, M., Gutleb, A. C., & Rahman, Q. (2012). Nanoparticles in the environment: Assessment using the causal diagram approach. *Environmental Health*, 11(1), S13. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-11-S1-S13>

Sokolov, S. V., Eloul, S., Kätelhön, E., Batchelor-McAuley, C., & Compton, R. G. (2016). Electrode–particle impacts: A users guide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(1), 28–43. <https://doi.org/10.1039/C6CP07788A>



Sokolov, S. V., Tschulik, K., Batchelor-McAuley, C., Jurkschat, K., & Compton, R. G. (2015). Reversible or Not? Distinguishing Agglomeration and Aggregation at the Nanoscale. *Analytical Chemistry*, 87(19), 10033–10039. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02639>

Solovitch, N., Labille, J., Rose, J., Chaurand, P., Borschneck, D., Wiesner, M. R., & Bottero, J.-Y. (2010). Concurrent aggregation and deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in a sandy porous media. *Environmental Science & Technology*, 44(13), 4897–4902. <https://doi.org/10.1021/es1000819>

Soto-Alvaredo, J., Montes-Bayón, M., & Bettmer, J. (2013). Speciation of Silver Nanoparticles and Silver(I) by Reversed-Phase Liquid Chromatography Coupled to ICPMS. *Analytical Chemistry*, 85(3), 1316–1321. <https://doi.org/10.1021/ac302851d>

Stankus, D. P., Lohse, S. E., Hutchison, J. E., & Nason, J. A. (2011). Interactions between Natural Organic Matter and Gold Nanoparticles Stabilized with Different Organic Capping Agents. *Environmental Science & Technology*, 45(8), 3238–3244. <https://doi.org/10.1021/es102603p>

Steinhoff, B., Müller, J., Mozhayeva, D., Spelz, B. T. F., Engelhard, C., Butz, B., & Schönherr, H. (2020). Investigation of the Fate of Silver and Titanium Dioxide Nanoparticles in Model Wastewater Effluents via Selected Area Electron Diffraction. *Environmental Science & Technology*, 54(14), 8681–8689. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07840>

Stuart, E. J. E., Rees, N. V., Cullen, J. T., & Compton, R. G. (2012). Direct electrochemical detection and sizing of silver nanoparticles in seawater media. *Nanoscale*, 5(1), 174–177. <https://doi.org/10.1039/C2NR33146B>

Su, S., Chen, B., He, M., Xiao, Z., & Hu, B. (2014). A novel strategy for sequential analysis of gold nanoparticles and gold ions in water samples by combining magnetic solid phase

extraction with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(3), 444–453. <https://doi.org/10.1039/C3JA50342A>

Sun, T. Y., Bornhöft, N. A., Hungerbühler, K., & Nowack, B. (2016). Dynamic Probabilistic Modeling of Environmental Emissions of Engineered Nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 50(9), 4701–4711. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05828>

Sun, T. Y., Gottschalk, F., Hungerbühler, K., & Nowack, B. (2014). Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environmental Pollution* (Barking, Essex: 1987), 185, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.004>

Sun, Y., Sun, H., Li, D., Sun, W., & Zheng, H. (2022). Copper oxide nanoparticles removal by coagulation and optimization by matter–element analysis model. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107096. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107096>

Sung, H. K., Jo, E., Kim, E., Yoo, S., Lee, J., Kim, P., Kim, Y., & Eom, I.-C. (2018). Analysis of gold and silver nanoparticles internalized by zebrafish (*Danio rerio*) using single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Chemosphere*, 209, 815–822. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.149>

Surugau, N., & Urban, P. L. (2009). Electrophoretic methods for separation of nanoparticles. *Journal of Separation Science*, 32(11), 1889–1906. <https://doi.org/10.1002/jssc.200900071>

Taboada-López, M. V., Iglesias-López, S., Herbello-Hermelo, P., Bermejo-Barrera, P., & Moreda-Piñeiro, A. (2018). Ultrasound assisted enzymatic hydrolysis for isolating titanium dioxide nanoparticles from bivalve mollusk before sp-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 1018, 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.075>

Tan, K., Nijem, N., Gao, Y., Zuluaga, S., Li, J., Thonhauser, T., & Chabal, Y. J. (2014). Water interactions in metal organic frameworks. *CrystEngComm*, 17(2), 247–260. <https://doi.org/10.1039/C4CE01406E>

Tassinari, R., Cubadda, F., Moracci, G., Aureli, F., D'Amato, M., Valeri, M., De Berardis, B., Raggi, A., Mantovani, A., Passeri, D., Rossi, M., & Maranghi, F. (2014). Oral, short-term exposure to titanium dioxide nanoparticles in Sprague-Dawley rat: Focus on reproductive and endocrine systems and spleen. *Nanotoxicology*, 8(6), 654–662. <https://doi.org/10.3109/17435390.2013.822114>

Taylor, S. E., Pearce, C. I., Chowdhury, I., Kovarik, L., Leavy, I., Baum, S., Bary, A. I., & Flury, M. (2020). Long-term accumulation, depth distribution, and speciation of silver nanoparticles in biosolids-amended soils. *Journal of Environmental Quality*, 49(6), 1679–1689. <https://doi.org/10.1002/jeq2.20156>

Thalmann, B., Voegelin, A., Morgenroth, E., & Kaegi, R. (2016). Effect of humic acid on the kinetics of silver nanoparticle sulfidation. *Environmental Science: Nano*, 3(1), 203–212. <https://doi.org/10.1039/C5EN00209E>

Tharaud, M., Gondikas, A. P., Benedetti, M. F., Kammer, F. von der, Hofmann, T., & Cornelis, G. (2017). TiO<sub>2</sub> nanomaterial detection in calcium rich matrices by spICPMS. A matter of resolution and treatment. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(7), 1400–1411. <https://doi.org/10.1039/C7JA00060J>

Tian, L., Guan, W., Ji, Y., He, X., Chen, W., Alvarez, P. J. J., & Zhang, T. (2021). Microbial methylation potential of mercury sulfide particles dictated by surface structure. *Nature Geoscience*, 14(6), Article 6. <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00735-y>

Tiede, K., Boxall, A. B. A., Tiede, D., Tear, S. P., David, H., & Lewis, J. (2009). A robust size-characterisation methodology for studying nanoparticle behaviour in 'real' environmental

samples, using hydrodynamic chromatography coupled to ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(7), 964–972. <https://doi.org/10.1039/B822409A>

Tiede, K., Tear, S. P., David, H., & Boxall, A. B. A. (2009). Imaging of engineered nanoparticles and their aggregates under fully liquid conditions in environmental matrices. *Water Research*, 43(13), 3335–3343. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.045>

Toh, H. S., Batchelor-McAuley, C., Tschulik, K., Uhlemann, M., Crossley, A., & Compton, R. G. (2013). The anodic stripping voltammetry of nanoparticles: Electrochemical evidence for the surface agglomeration of silver nanoparticles. *Nanoscale*, 5(11), 4884–4893. <https://doi.org/10.1039/C3NR00898C>

Toh, H. S., Jurkschat, K., & Compton, R. G. (2015). The Influence of the Capping Agent on the Oxidation of Silver Nanoparticles: Nano-impacts versus Stripping Voltammetry. *Chemistry – A European Journal*, 21(7), 2998–3004. <https://doi.org/10.1002/chem.201406278>

Tolaymat, T., El Badawy, A., Genaidy, A., Abdelraheem, W., & Swqueria, R. (2017). Analysis of metallic and metal oxide nanomaterial environmental emissions. *Journal of Cleaner Production*, 143, 401–412. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.094>

Tolessa, T., Zhou, X.-X., Amde, M., & Liu, J.-F. (2017). Development of reusable magnetic chitosan microspheres adsorbent for selective extraction of trace level silver nanoparticles in environmental waters prior to ICP-MS analysis. *Talanta*, 169, 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.03.064>

Toncelli, C., Mylona, K., Tsapakis, M., & Pergantis, S. A. (2016). Flow injection with on-line dilution and single particle inductively coupled plasma – mass spectrometry for monitoring silver nanoparticles in seawater and in marine microorganisms. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(7), 1430–1439. <https://doi.org/10.1039/C6JA00011H>

Tsogas, G. Z., Giokas, D. L., & Vlessidis, A. G. (2014). Ultratrace Determination of Silver, Gold, and Iron Oxide Nanoparticles by Micelle Mediated Preconcentration/Selective Back-Extraction Coupled with Flow Injection Chemiluminescence Detection. *Analytical Chemistry*, 86(7), 3484–3492. <https://doi.org/10.1021/ac404071v>

Tuoriniemi, J., Cornelis, G., & Hassellöv, M. (2012). Size Discrimination and Detection Capabilities of Single-Particle ICPMS for Environmental Analysis of Silver Nanoparticles. *Analytical Chemistry*, 84(9), 3965–3972. <https://doi.org/10.1021/ac203005r>

Tuoriniemi, J., Gustafsson, S., Olsson, E., Hassellöv, M., Tuoriniemi, J., Gustafsson, S., Olsson, E., & Hassellöv, M. (2014). In situ characterisation of physicochemical state and concentration of nanoparticles in soil ecotoxicity studies using environmental scanning electron microscopy. *Environmental Chemistry*, 11(4), 367–376. <https://doi.org/10.1071/EN13182>

Tuoriniemi, J., Holbrook, T. R., Cornelis, G., Schmitt, M., Stärk, H.-J., & Wagner, S. (2020). Measurement of number concentrations and sizes of Au nano-particles spiked into soil by laser ablation single particle ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(8), 1678–1686. <https://doi.org/10.1039/D0JA00243G>

Turan, N. B., Erkan, H. S., Engin, G. O., & Bilgili, M. S. (2019). Nanoparticles in the aquatic environment: Usage, properties, transformation and toxicity—A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 130, 238–249. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.08.014>

Turns, A. (2022, April 25). Forget microplastics: We may have a much smaller problem. *The Guardian*. <https://www.theguardian.com/environment/2022/apr/25/nano-state-tiny-and-now-everywhere-how-big-a-problem-are-nanoparticles>

Tziassiou, C., Pournara, A. D., Manos, M. J., & Giokas, D. L. (2023). Dispersive solid phase extraction of noble metal nanoparticles from environmental samples on a thiol-

functionalized Zirconium(IV) metal organic framework and determination with atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 195, 109387. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109387>

Unrine, J. M., Hunyadi, S. E., Tsyusko, O. V., Rao, W., Shoults-Wilson, W. A., & Bertsch, P. M. (2010). Evidence for Bioavailability of Au Nanoparticles from Soil and Biodistribution within Earthworms (*Eisenia fetida*). *Environmental Science & Technology*, 44(21), 8308–8313. <https://doi.org/10.1021/es101885w>

Urstoeger, A., Wimmer, A., Kaegi, R., Reiter, S., & Schuster, M. (2020). Looking at Silver-Based Nanoparticles in Environmental Water Samples: Repetitive Cloud Point Extraction Bridges Gaps in Electron Microscopy for Naturally Occurring Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 54(19), 12063–12071. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02878>

Utsunomiya, S., & Ewing, R. C. (2003). Application of High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy, Scanning Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectrometry, and Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy to the Characterization of Nanoparticles in the Environment. *Environmental Science & Technology*, 37(4), 786–791. <https://doi.org/10.1021/es026053t>

Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., McGinnis, S. P., Hochella, M. F., Rejeski, D., & Hull, M. S. (2015). Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6, 1769–1780. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.181>

Veith, L., Dietrich, D., Vennemann, A., Breitenstein, D., Engelhard, C., Karst, U., Sperling, M., Wiemann, M., & Hagenhoff, B. (2018). Combination of micro X-ray fluorescence spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry imaging for the marker-

free detection of CeO<sub>2</sub> nanoparticles in tissue sections. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(3), 491–501. <https://doi.org/10.1039/C7JA00325K>

Venkatesan, A. K., Rodríguez, B. T., Marcotte, A. R., Bi, X., Schoepf, J., Ranville, J. F., Herckes, P., & Westerhoff, P. (2018). Using single-particle ICP-MS for monitoring metal-containing particles in tap water. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(12), 1923–1932. <https://doi.org/10.1039/C8EW00478A>

Vineeth Kumar, C. M., Karthick, V., Kumar, V. G., Inbakandan, D., Rene, E. R., Suganya, K. S. U., Embrandiri, A., Dhas, T. S., Ravi, M., & Sowmiya, P. (2022). The impact of engineered nanomaterials on the environment: Release mechanism, toxicity, transformation, and remediation. *Environmental Research*, 212, 113202. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113202>

von der Kammer, F., Ferguson, P. L., Holden, P. A., Masion, A., Rogers, K. R., Klaine, S. J., Koelmans, A. A., Horne, N., & Unrine, J. M. (2012). Analysis of engineered nanomaterials in complex matrices (environment and biota): General considerations and conceptual case studies. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(1), 32–49. <https://doi.org/10.1002/etc.723>

Wagener, P., Schwenke, A., & Barcikowski, S. (2012). How Citrate Ligands Affect Nanoparticle Adsorption to Microparticle Supports. *Langmuir*, 28(14), 6132–6140. <https://doi.org/10.1021/la204839m>

Wagener, S., Jungnickel, H., Dommershausen, N., Fischer, T., Laux, P., & Luch, A. (2019). Determination of Nanoparticle Uptake, Distribution, and Characterization in Plant Root Tissue after Realistic Long-Term Exposure to Sewage Sludge Using Information from Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 53(9), 5416–5426. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07222>

Wagner, S., Gondikas, A., Neubauer, E., Hofmann, T., & von der Kammer, F. (2014). Spot the Difference: Engineered and Natural Nanoparticles in the Environment—Release, Behavior, and Fate. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(46), 12398–12419. <https://doi.org/10.1002/anie.201405050>

Wang, H., Adeleye, A. S., Huang, Y., Li, F., & Keller, A. A. (2015). Heteroaggregation of nanoparticles with biocolloids and geocolloids. *Advances in Colloid and Interface Science*, 226(Pt A), 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.002>

Wang, S., Wahiduzzaman, M., Davis, L., Tissot, A., Shepard, W., Marrot, J., Martineau-Corcus, C., Hamdane, D., Maurin, G., Devautour-Vinot, S., & Serre, C. (2018). A robust zirconium amino acid metal-organic framework for proton conduction. *Nature Communications*, 9(1), 4937. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07414-4>

Wang, T., & Liu, W. (2022). Emerging investigator series: metal nanoparticles in freshwater: transformation, bioavailability and effects on invertebrates. *Environmental Science: Nano*, 9(7), 2237–2263. <https://doi.org/10.1039/D2EN00052K>

Weil, M., Meißner, T., Busch, W., Springer, A., Kühnel, D., Schulz, R., & Duis, K. (2015). The oxidized state of the nanocomposite Carbo-Iron® causes no adverse effects on growth, survival and differential gene expression in zebrafish. *The Science of the Total Environment*, 530–531, 198–208. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.087>

Weil, M., Meißner, T., Springer, A., Bundschuh, M., Hübler, L., Schulz, R., & Duis, K. (2016). Oxidized Carbo-Iron causes reduced reproduction and lower tolerance of juveniles in the amphipod *Hyalella azteca*. *Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands)*, 181, 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.10.028>

Wielinski, J., Gogos, A., Voegelin, A., Müller, C., Morgenroth, E., & Kaegi, R. (2019). Transformation of Nanoscale and Ionic Cu and Zn during the Incineration of Digested Sewage



Sludge (Biosolids). *Environmental Science & Technology*, 53(20), 11704–11713.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01983>

Wohlleben, W., Meyer, J., Muller, J., Müller, P., Vilsmeier, K., Stahlmecke, B., & Kuhlbusch, T.

A. J. (2016). Release from nanomaterials during their use phase: Combined mechanical and chemical stresses applied to simple and multi-filler nanocomposites mimicking wear of nano-reinforced tires. *Environmental Science: Nano*, 3(5), 1036–1051.

<https://doi.org/10.1039/C6EN00094K>

Wu, Q., Shi, J., Ji, X., Xia, T., Zeng, L., Li, G., Wang, Y., Gao, J., Yao, L., Ma, J., Liu, X., Liu, N.,

Hu, L., He, B., Liang, Y., Qu, G., & Jiang, G. (2020). Heterogenous Internalization of Nanoparticles at Ultra-Trace Concentration in Environmental Individual Unicellular Organisms Unveiled by Single-Cell Mass Cytometry. *ACS Nano*, 14(10), 12828–12839.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.0c03587>

Wu, Y., Pang, H., Yao, W., Wang, X., Yu, S., Yu, Z., & Wang, X. (2018). Synthesis of rod-like metal-organic framework (MOF-5) nanomaterial for efficient removal of U(VI): Batch experiments and spectroscopy study. *Science Bulletin*, 63(13), 831–839.

<https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.05.021>

Wu, Y., Yang, L., Gong, H., Dang, F., & Zhou, D.-M. (2020). Contrasting effects of iron plaque on the bioavailability of metallic and sulfidized silver nanoparticles to rice. *Environmental Pollution*, 260, 113969.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.113969>

Xiao, B., Zhang, Y., Wang, X., Chen, M., Sun, B., Zhang, T., & Zhu, L. (2019). Occurrence and trophic transfer of nanoparticulate Ag and Ti in the natural aquatic food web of Taihu Lake, China. *Environmental Science: Nano*, 6(11), 3431–3441.

<https://doi.org/10.1039/C9EN00797K>

Xu, L., Wang, Z., Zhao, J., Lin, M., & Xing, B. (2020). Accumulation of metal-based nanoparticles in marine bivalve mollusks from offshore aquaculture as detected by single particle ICP-MS. *Environmental Pollution*, 260, 114043. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114043>

Yamashita, S., Yoshikuni, Y., Obayashi, H., Suzuki, T., Green, D., & Hirata, T. (2019). Simultaneous Determination of Size and Position of Silver and Gold Nanoparticles in Onion Cells using Laser Ablation-ICP-MS. *Analytical Chemistry*, 91(7), 4544–4551. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b05632>

Yang, P., Shu, Y., Zhuang, Q., Li, Y., & Gu, J. (2019). A robust MOF-based trap with high-density active alkyl thiol for the super-efficient capture of mercury. *Chemical Communications*, 55(86), 12972–12975. <https://doi.org/10.1039/C9CC06255F>

Yang, Q., Xu, W., Liu, G., Song, M., Tan, Z., Mao, Y., Yin, Y., Cai, Y., Liu, J., & Jiang, G. (2020). Transformation and uptake of silver nanoparticles and silver ions in rice plant (*Oryza sativa* L.): The effect of iron plaque and dissolved iron. *Environmental Science: Nano*, 7(2), 599–609. <https://doi.org/10.1039/C9EN01297D>

Yang, Y., Luo, L., Li, H.-P., Wang, Q., Yang, Z.-G., Qu, Z.-P., & Ding, R. (2018). Analysis of metallic nanoparticles and their ionic counterparts in complex matrix by reversed-phase liquid chromatography coupled to ICP-MS. *Talanta*, 182, 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.077>

Yi, Z., Loosli, F., Wang, J., Berti, D., & Baalousha, M. (2020). How to distinguish natural versus engineered nanomaterials: Insights from the analysis of TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> in soils. *Environmental Chemistry Letters*, 18(1), 215–227. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00926-5>

You, Z., Zhuang, C., Sun, Y., Zhang, S., & Zheng, H. (2019). Efficient Removal of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Enhanced Flocculation–Coagulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(31), 14528–14537. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01504>

Zampardi, G., Thöming, J., Naatz, H., Amin, H. M. A., Pokhrel, S., Mädler, L., & Compton, R. G. (2018). Electrochemical Behavior of Single CuO Nanoparticles: Implications for the Assessment of their Environmental Fate. *Small*, 14(32), 1801765. <https://doi.org/10.1002/sml.201801765>

Zhang, L., Chen, B., He, M., Liu, X., & Hu, B. (2015). Hydrophilic Polymer Monolithic Capillary Microextraction Online Coupled to ICPMS for the Determination of Carboxyl Group-Containing Gold Nanoparticles in Environmental Waters. *Analytical Chemistry*, 87(3), 1789–1796. <https://doi.org/10.1021/ac503798c>

Zhang, L., Jiang, H., & Wang, W.-X. (2020). Subcellular Imaging of Localization and Transformation of Silver Nanoparticles in the Oyster Larvae. *Environmental Science & Technology*, 54(18), 11434–11442. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03342>

Zhang, M., Yang, J., Cai, Z., Feng, Y., Wang, Y., Zhang, D., & Pan, X. (2019). Detection of engineered nanoparticles in aquatic environments: Current status and challenges in enrichment, separation, and analysis. *Environmental Science: Nano*, 6(3), 709–735. <https://doi.org/10.1039/C8EN01086B>

Zhang, T., Kucharzyk, K. H., Kim, B., Deshusses, M. A., & Hsu-Kim, H. (2014). Net Methylation of Mercury in Estuarine Sediment Microcosms Amended with Dissolved, Nanoparticulate, and Microparticulate Mercuric Sulfides. *Environmental Science & Technology*, 48(16), 9133–9141. <https://doi.org/10.1021/es500336j>

Zhang, T., Liu, Q., Wang, W., Huang, X., Wang, D., He, Y., Liu, J., & Jiang, G. (2020). Metallic Fingerprints of Carbon: Label-Free Tracking and Imaging of Graphene in Plants. *Analytical Chemistry*, 92(2), 1948–1955. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04262>

Zhang, Z., Xia, M., Ma, C., Guo, H., Wu, W., White, J. C., Xing, B., & He, L. (2020). Rapid organic solvent extraction coupled with surface enhanced Raman spectroscopic mapping for ultrasensitive quantification of foliarly applied silver nanoparticles in plant leaves. *Environmental Science: Nano*, 7(4), 1061–1067. <https://doi.org/10.1039/C9EN01246J>

Zhao, J., Lin, M., Wang, Z., Cao, X., & Xing, B. (2021). Engineered nanomaterials in the environment: Are they safe? *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(14), 1443–1478. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1764279>

Zhou, D., Ji, Z., Jiang, X., Dunphy, D. R., Brinker, J., & Keller, A. A. (2013). Influence of Material Properties on TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Agglomeration. *PLOS ONE*, 8(11), e81239. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0081239>

Zhou, Q., Liu, L., Liu, N., He, B., Hu, L., & Wang, L. (2020). Determination and characterization of metal nanoparticles in clams and oysters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 198, 110670. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110670>

Zhou, X., Lai, Y., Liu, R., Li, S., Xu, J., & Liu, J. (2017). Polyvinylidene Fluoride Micropore Membranes as Solid-Phase Extraction Disk for Preconcentration of Nanoparticulate Silver in Environmental Waters. *Environmental Science & Technology*, 51(23), 13816–13824. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04055>

Zhou, X., Liu, J., Yuan, C., & Chen, Y. (2016). Speciation analysis of silver sulfide nanoparticles in environmental waters by magnetic solid-phase extraction coupled with ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(11), 2285–2292. <https://doi.org/10.1039/C6JA00243A>

Zhou, X.-X., Jiang, L.-W., Wang, D.-J., He, S., Li, C.-J., & Yan, B. (2020). Speciation Analysis of Ag<sub>2</sub>S and ZnS Nanoparticles at the ng/L Level in Environmental Waters by Cloud Point Extraction Coupled with LC-ICPMS. *Analytical Chemistry*, 92(7), 4765–4770. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c00262>

Zhou, X.-X., Liu, J.-F., & Geng, F.-L. (2016). Determination of metal oxide nanoparticles and their ionic counterparts in environmental waters by size exclusion chromatography coupled to ICP-MS. *NanoImpact*, 1, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2016.02.002>

Zhou, X.-X., Liu, R., & Liu, J.-F. (2014). Rapid Chromatographic Separation of Dissoluble Ag(I) and Silver-Containing Nanoparticles of 1–100 Nanometer in Antibacterial Products and Environmental Waters. *Environmental Science & Technology*, 48(24), 14516–14524. <https://doi.org/10.1021/es504088e>

Zuin, S., Gaiani, M., Ferrari, A., & Golanski, L. (2013). Leaching of nanoparticles from experimental water-borne paints under laboratory test conditions. *Journal of Nanoparticle Research*, 16, 2185. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2185-1>



## Περίληψη

Σε αυτήν τη διδακτορική διατριβή, συντέθηκε ένα μεταλλο-οργανικό πλέγμα ζirkονίου με μερκαπτοσουκινικό οξύ που φέρει ελεύθερες ομάδες θειόλης ως ροφητικό υλικό για την απομάκρυνση μεταλλικών νανοσωματιδίων και μεταλλικών ιόντων από το νερό. Διαπιστώθηκε ότι η ρόφηση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του MOF μέσω του σχηματισμού ισχυρών χημικών δεσμών μετάλλου-θειόλης που επιτρέπουν τη γρήγορη πρόσληψη νανοσωματιδίων και ιόντων ευγενών μετάλλων από το νερό (<1 h). Η μέγιστη ικανότητα ρόφησης εξαρτάται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων και κυμάνθηκε από 8-41,5 mg /g. Η λειτουργικότητα της επιφάνειας των νανοσωματιδίων δεν επηρέασε την απόδοση ρόφησης, η οποία διατηρήθηκε και σε φυσικά ύδατα μεταβλητής πολυπλοκότητας. Το υλικό ήταν επίσης αποτελεσματικό σε στήλες σταθερής κλίνης με εκτιμώμενη μέγιστη ικανότητα ρόφησης περίπου 7 mg /g, η οποία είναι σημαντικά υψηλότερη από τις περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις των νανοσωματιδίων και επαρκής για την απομάκρυνσή τους από βιομηχανικά απόβλητα. Είναι σημαντικό ότι τα προσροφημένα νανοσωματίδια μπορούσαν να ανακτηθούν ποσοτικά (>90%) (εις βάρος όμως της διάσπασης του υλικού) επιτρέποντας την πιθανή επαναχρησιμοποίησή και ανακύκλωση τους για άλλες εφαρμογές. Επίσης, το MOF-SH χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων από υδατικά περιβαλλοντικά δείγματα. Λόγω της παρουσίας μιας ελεύθερης τερματικής ομάδας θειόλης, η εκχύλιση μεταλλικών νανοσωματιδίων πραγματοποιείται στη επιφάνεια του MOF, αντί των πόρων του, μειώνοντας έτσι σημαντικά τον χρόνο εκχύλισης. Τόσο τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων όσο και τα ευγενή μέταλλα, μπορούν να εκχυλιστούν ποσοτικά από υδατικά δείγματα χρησιμοποιώντας

εκχύλιση διασποράς στερεάς φάσης και να προσδιοριστούν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Το MOF-SH μπορεί να προσροφήσει αποτελεσματικά AuNPs διαφόρων μεγεθών και επικαλύψεων, επιτρέποντας έτσι τον προσδιορισμό της συνολικής συγκέντρωσης των AuNP στο δείγμα. Λόγω της ισχυρής συγγένειας των ειδών χρυσού με την ομάδα της θειόλης, ο διαχωρισμός των AuNPs από τα ιόντα χρυσού επιτυγχάνεται με υπερφυγοκέντρωση πριν από την εκχύλιση, ακολουθούμενη από ανεξάρτητη εκχύλιση για τον προσδιορισμό του κάθε είδους. Τέλος, η μέθοδος δίνει χαμηλά όρια ανίχνευσης και καλή αναπαραγωγιμότητα και είχε ικανοποιητικά αποτελέσματα που υποδεικνύουν την καταλληλότητά της για παρακολούθηση των AuNPs σε περιβαλλοντικά δείγματα.



## Summary

In this Ph.D work, a  $Zr^{4+}$ -mercaptosuccinate metal organic framework with free thiol groups was synthesized as a sorbent for the removal of metal nanoparticles and metal ions from water. Sorption was found to occur on the surface of the MOF via the formation of strong metal-thiolate chemical bonds enabling the fast uptake of noble metal nanoparticles and noble metal ions from water (<1 h). The maximum sorption capacity was found to depend on the size of the nanoparticles and ranged from 8-41.5 mg /g. The surface functionalization of nanoparticles had no influence on sorption performance which was maintained also in natural waters of variable matrix complexity. The material was also efficient in fixed bed columns with estimated maximum sorption capacity of approximately 7 mg /g which is significantly higher than the environmental concentrations of nanoparticles and adequate for their removal from industrial wastewater. Importantly, the sorbed nanoparticles could be quantitatively recovered (>90%), at the expense of material degradation, enabling their potential reuse. Also, MOF-SH was used for the extraction of noble metal nanoparticles from environmental water samples. Due to the presence of a free thiol terminal group, extraction of metal nanoparticles is performed on the large surface area of the MOF, instead of its pores, thus significantly decreasing the extraction time. Both noble metal nanoparticles and noble metals, as model species, could be quantitatively extracted from aqueous samples using dispersive solid phase extraction and determined with atomic absorption spectrometry. The MOF-SH material could effectively retain AuNPs of variable sizes and coatings thus enabling the determination of the total concentration of AuNPs in the sample. Due to the strong affinity of gold species for the thiol group, the separation of AuNPs from gold

ions could be achieved with ultracentrifugation prior to extraction, followed by the independent extraction and determination of each species. Finally, the method gives low detection limits and good reproducibility and had satisfactory results indicating its suitability for monitoring AuNPs in environmental samples.