



جمهوری اسلامی ایران  
Islamic Republic of Iran  
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۲۰۸۳۸

چاپ اول

۱۳۹۸



دارای محتوی رنگی

INSO

20838

1st Edition

2020

Identical with  
ISO/TR21386:  
2019

فناوری نانو- ملاحظات اندازه گیری نانواشیاء و  
انبوهه ها و کلوخه های آن ها (NOAA) در  
ماتریس های محیطی

**Nanotechnologies-Considerations for the  
measurement of nano-objects and their  
aggregates and agglomerates (NOAA) in  
environmental matrices**

ICS: 07.120

استاندارد ملی ایران شماره ۲۰۸۳۸ (چاپ اول): سال ۱۳۹۸

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران - ایران

تلفن: ۵-۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۰۸۰ و ۸۸۸۸۷۱۰۳

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۸۱۱۴-۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: [standard@isiri.gov.ir](mailto:standard@isiri.gov.ir)

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

**Iranian National Standardization Organization (INSO)**

No.2592 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: [standard@isiri.gov.ir](mailto:standard@isiri.gov.ir)

Website: <http://www.isiri.gov.ir>

## به نام خدا

### آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین‌شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)<sup>۱</sup>، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)<sup>۲</sup> و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)<sup>۳</sup> است و به‌عنوان تنها رابط<sup>۴</sup> کمیسیون کدکس غذایی (CAC)<sup>۵</sup> در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی‌شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به‌منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. هم‌چنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization for Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«فناوری نانو - ملاحظات اندازه‌گیری نانواشیاء و انبوهه‌ها و کلوخه‌های آن‌ها (NOAA) در

ماتریس‌های محیطی»

رئیس:

کوهی، محمدکاظم  
(دکتری سم‌شناسی)

سمت و/یا محل اشتغال:

عضو هیئت علمی - دانشگاه تهران

دبیر:

گللبایی، فریده  
(دکتری مهندسی بهداشت حرفه‌ای)

عضو هیئت علمی - دانشگاه علوم پزشکی تهران

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اسلامی‌پور، الهه  
(کارشناسی ارشد زیست‌شناسی)

کارشناس - ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

احمدی، سارا  
(دکتری مهندسی مواد)

کارشناس - ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

سیفی، مهوش  
(کارشناسی ارشد مدیریت دولتی)

کارشناس استاندارد - بازنشسته سازمان ملی استاندارد ایران

سهرابی جهرمی، ابوذر  
(دکتری نانو فناوری)

مدیرعامل - شرکت راصد توسعه فناوری‌های پیشرفته

فرهنگ دهقان، سمیه  
(دکتری مهندسی بهداشت حرفه‌ای)

عضو هیئت علمی - دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

کلاتری، صبا  
(دکتری مهندسی بهداشت حرفه‌ای)

عضو مستقل

**رئیس:**

منهاج‌نیا، رابعه  
(دکتری سم‌شناسی)

نجم‌الدین، نجمه  
(دکتری مهندسی مواد)

**ویراستار:**

سیفی، مهوش  
(کارشناسی ارشد مدیریت دولتی)

**سمت و/یا محل اشتغال:**

کارشناس مسئول - کمیته فناوری نانو سازمان دامپزشکی کشور

عضو هیئت‌علمی - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

کارشناس استاندارد - بازنشسته سازمان ملی استاندارد ایران

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ح	پیش‌گفتار
ط	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاحات و تعاریف
۴	۴ نمادها و کوتاه‌نوشت‌ها
۶	۵ ملاحظات کلی
۶	۱-۵ کلیات
۶	۲-۵ ملاحظات تعیین مقادیر زمینه‌ای نانومواد ساخته شده
۷	۳-۵ توزیع نانومواد ساخته شده در محیط
۸	۴-۵ برهم‌کنش با مواد در ماتریس‌های محیطی
۱۱	۵-۵ اندازه‌گیری‌های قرائت مستقیم در برابر نمونه‌برداری یکپارچه و لحظه‌ای
۱۲	۵-۶ آماده‌سازی نمونه‌ها برای آنالیز
۱۳	۵-۷ مشخصه‌یابی و کمی‌سازی NOAA
۱۳	۶ ملاحظات نمونه‌برداری و آنالیز NOAA در هوا
۱۳	۶-۱ ملاحظات کلی
۱۴	۶-۲ استحاله و پراکنش در محیط
۱۴	۶-۳ ملاحظات نمونه‌برداری
۱۵	۶-۴ آماده‌سازی برای آنالیز
۱۵	۶-۵ آشکارسازی و کمی‌سازی
۱۶	۷ ملاحظات نمونه‌برداری و آنالیز NOAA در آب‌های سطحی
۱۶	۷-۱ کلیات
۱۶	۷-۲ استحاله و پراکنش در محیط
۱۷	۷-۳ ملاحظات نمونه‌برداری
۱۸	۷-۴ آماده‌سازی برای آنالیز
۱۹	۷-۵ آشکارسازی و کمی‌سازی
۱۹	۷-۵-۱ نانوماده ساخته‌شده فلزی
۱۹	۷-۵-۲ نانوماده ساخته‌شده اکسید فلزی
۱۹	۷-۵-۳ نانوماده ساخته‌شده با پایه کربنی

۲۰	۸	ملاحظات نمونه‌برداری و آنالیز NOAA در آب دریا
۲۰	۱-۸	استحاله و برهم‌کنش با مواد در محیط
۲۰	۲-۸	ملاحظات نمونه‌برداری
۲۱	۳-۸	آماده‌سازی برای آنالیز
۲۱	۴-۸	آشکارسازی و کمی‌سازی
۲۱	۹	ملاحظات نمونه‌برداری و آنالیز NOAA در رسوب
۲۱	۱-۹	استحاله و برهم‌کنش با مواد در محیط
۲۲	۲-۹	ملاحظات نمونه‌برداری
۲۳	۳-۹	آماده‌سازی برای آنالیز
۲۴	۴-۹	آشکارسازی و کمی‌سازی
۲۴	۱۰	ملاحظات برای نمونه‌برداری و آنالیز NOAA در خاک
۲۴	۱-۱۰	استحاله و برهم‌کنش با مواد در محیط
۲۵	۲-۱۰	ملاحظات نمونه‌برداری
۲۵	۳-۱۰	آماده‌سازی برای آنالیز
۲۶	۴-۱۰	آشکارسازی و کمی‌سازی
۲۷		پیوست الف (آگاهی‌دهنده) ابزارها / فنون مورد استفاده برای کمی‌سازی و مشخصه‌یابی NOAA
۳۸		کتابنامه

## پیش‌گفتار

استاندارد «فناوری نانو- ملاحظات اندازه‌گیری نانوآشیاء و انبوهه‌ها و کلوخه‌های آن‌ها (NOAA) در ماتریس‌های محیطی» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط بر مبنای پذیرش استانداردهای بین‌المللی / منطقه‌ای به‌عنوان استاندارد ملی ایران به روش اشاره‌شده در مورد الف، بند ۷، استاندارد ملی ایران شماره ۵ تهیه و تدوین شده، در هشتاد و چهارمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فناوری نانو مورخ ۹۸/۱۱/۱۲ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به‌عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران- ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح یا تکمیل این استانداردها ارائه شود، در هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط، مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد ملی بر مبنای پذیرش استاندارد بین‌المللی زیر به روش «معادل یکسان» تهیه و تدوین شده و شامل ترجمه تخصصی کامل متن آن به زبان فارسی می‌باشد و معادل یکسان استاندارد بین‌المللی مزبور است:

ISO/TR 21386: 2019, Nanotechnologies — Considerations for the measurement of nano-objects and their aggregates and agglomerates (NOAA) in environmental matrices



## مقدمه

اندازه‌گیری غلظت نانوآشپاء و انبوهه و کلوخه‌های آن‌ها در ماتریس‌های محیطی مورد توجه است. نانومواد ساخته‌شده (NM)<sup>۱</sup> از طریق رهائش از فرآیندهای ساخت و ضایعات مربوط به آن و همچنین از طریق استفاده از محصولات تجاری، و بازیافت مجدد و دفع آن‌ها وارد محیط می‌شوند. چنین تلاش‌هایی برای اندازه‌گیری، نیازمند درک رخداد مواد طبیعی است که می‌تواند با آنالیز یا انحراف نتایج، دانش چگونگی تعامل محیط با نانومواد ساخته‌شده و بینشی که نیازمند فنون آنالیز و جمع‌آوری اختصاصی ترکیب ذره است، تداخل داشته باشد. این استاندارد مروری بر مطالعات چاپ‌شده مرتبط با سطوح گزارش‌شده از نانوآشپاء، انبوهه و کلوخه‌های آن‌ها در محیط‌زیست و جنبه‌های مربوط به جمع‌آوری و آماده‌سازی نمونه را ارائه می‌دهد. کاربران همچنین به مطالعه بیشتر این استاندارد برای اطلاعات مربوط به رهنمود ISO در مورد نمونه‌برداری هوا، آب و رسوب و همچنین یک ماتریس از فنون اندازه‌گیری، ارجاع داده می‌شوند.

در این استاندارد همه نانومواد ساخته‌شده مورد بحث قرار نگرفته‌اند، زیرا ممکن است هنوز مطالعات محیطی آن‌ها چاپ نشده باشد. به عبارت دیگر، روش‌های جمع‌آوری و روش‌های اجرایی پیش‌آنالیز ممکن است برای بخشی یا همه NOAAها در یک ماتریس محیطی معین مشابه باشد. علاوه بر این، NOAA جداشده از محیط می‌تواند با استفاده از همان دستگاه‌ها و فنون آنالیز استفاده‌شده برای NOAA اولیه، مشخصه‌یابی شود. بنابراین، کمبود مطالعات چاپ‌شده مانع از توانایی جمع‌آوری یک نانوماده ساخته‌شده خاص از هر ماتریکس محیطی و اندازه‌گیری NOAA موجود، نمی‌شود.

اگرچه، کلیه موجودات زنده (زیاگان)<sup>۲</sup> می‌توانند با نانومواد ساخته‌شده از طریق جداسازی و/یا انتقال به آن‌ها تعامل کنند، اما برای اینکه هدف و دامنه کاربرد این بخش از این استاندارد خیلی گسترده نشود، آنالیز زیباگان عمداً در نظر گرفته نشده است. اگرچه، تأثیر زیباگان نباید مورد غفلت قرار گیرد. چنین ملاحظاتی می‌تواند بخش بعدی این استاندارد باشد.

همچنین، هنگامی که از نانومواد ساخته‌شده به منظور احیاء و اصلاح محیطی استفاده می‌شود، تمایل بر آن است که مقادیر باقیمانده نانومواد احیاء‌کننده پس از فرآوری واسطه محیطی اندازه‌گیری شوند. پیش‌بینی می‌شود که ملاحظات توصیف‌شده در این استاندارد برای چنین تحقیقاتی کاربرد داشته باشد.

انتظار می‌رود کاربران این استاندارد از میان محققین حوزه تنظیم مقررات، دانشگاهی یا جوامع صنعتی باشند که علاقه‌مند پاسخگویی به این سؤال هستند که چه مقدار نانومواد ساخته‌شده در یک ماتریس محیطی خاص وجود دارد. نتایج می‌تواند برای نظارت‌های محیطی، ارزشیابی ریسک، یا برای کالیبراسیون مدل‌های پیش‌بینی مواجهه، استفاده شود، اگرچه این کاربردها در اینجا مورد بحث قرار نگرفته است.

**یادآوری** - واژه نانومواد ساخته‌شده به ماهیت نانومواد اشاره دارد، در حالی که NOAA واژه فراگیرتری بوده و مشتمل بر نانومواد ساخته‌شده و انبوهه‌های آن است که در اینجا برای آنالیزهای توصیف‌شده مورد توجه قرار گرفته است.

1- Manufactured Nanomaterials (NM)

2 - Biota

## فناوری نانو - ملاحظات اندازه‌گیری نانو اشیاء و انبوهه‌ها و کلوخه‌های آن‌ها (NOAA) در ماتریس‌های محیطی

### ۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، ارزیابی برخی ملاحظات برای جمع‌آوری نمونه‌های محیطی برای آنالیز NOAA ساخته‌شده، ملاحظات برای تمایز NOAA ساخته‌شده از مقادیر زمینه‌ای ناشی از پیدایش طبیعی ذرات نانومقیاس با همان ترکیب و فرآیندهای آماده‌سازی، برای کمک به کمی‌سازی NM ساخته‌شده در ماتریس‌های محیطی است.

### ۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند.

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

#### 2-1 ISO/TS 80004-1, Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core terms

**یادآوری** - استاندارد ملی ایران شماره ۱-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۵ فناوری نانو- واژه‌نامه- قسمت ۱: اصطلاحات اصلی با استفاده از استاندارد ISO 80004-1:2015. تدوین شده است.

#### 2-2 ISO/TS 80004-2, Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-objects

**یادآوری** - استاندارد ملی ایران شماره ۲-۸۰۰۰۴: سال ۱۳۹۵ فناوری نانو- واژه‌نامه- قسمت ۲: نانو اشیاء، با استفاده از استاندارد ISO/TS 80004-2: 2015، تدوین شده است.

### اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد علاوه بر اصطلاحات و تعاریف تعیین شده در استانداردهای ISO/TS 80004-1 و ISO/TS 80004-2 اصطلاحات و تعاریف زیر نیز به کار می‌رود<sup>۱</sup>:

---

۱ - اصطلاحات و تعاریف به کار رفته در استانداردهای ISO و IEC در وبگاه‌های [www.iso.org/obp](http://www.iso.org/obp) و [www.electopedia.org](http://www.electopedia.org) قابل دسترس است.

۱-۳

ماتریس‌های محیطی

**environmental matrices**

هوای محیط، آب سطحی، رسوب، خاک و رسوبات آب‌های رودخانه و دریا است.

۲-۳

هوای محیط

**ambient air**

هوای بیرون که افراد، گیاهان، حیوانات یا مواد ممکن است در مواجهه با آن باشند.

یادآوری ۱- محیط کار را شامل نمی‌شود.

[منبع: زیربند 3.6، استاندارد ISO 4225:1994]

۳-۳

آب سطحی

**surface water**

آب جاری و ذخیره‌شده در خشکی‌ها، مانند رودخانه‌ها و دریاچه‌ها، به جز آب دریا است.

[منبع: زیربند 3.1.3، استاندارد ISO 14046: 2014]

۴-۳

رسوب

رسوب عمقی

**sediment**

**bottom sediment**

مواد جامدی که به صورت طبیعی به وجود آمده‌اند و از طریق ته‌نشین شدن مواد معلق در عمق آب اعم از راکد و جاری رسوب می‌شوند.

[منبع: بند 13، استاندارد ISO 6107-2:2006، تغییر یافته]

۵-۳

خاک

**soil**

لایه بالایی پوسته زمین که متشکل از ذرات معدنی، مواد آلی، آب، هوا و موجودات زنده است.

[منبع: زیربند 3.2.1، استاندارد ISO 18589-1: 2005]

۶-۳

آب رودخانه‌ای (ساحلی)

**estuarine water**

آبی که در بخش‌های پایین‌دست به رودخانه متصل شده و آزادانه با دریا در ارتباط است و تحت‌تأثیر جذرومد و دریافت جریان آب‌نمک و آب شیرین از منطقه زهکشی شده مرتفع است.

[منبع: زیربند 1.20، استاندارد ISO 772: 2011]

۷-۳

آب دریا

**seawater**

**marine water**

آب موجود در دریا یا اقیانوس است.

[منبع: زیربند 3.1.4، استاندارد ISO 14046: 2014]

۸-۳

آب بین حفره‌ای

**pore water**

آبی که در فضاهای بین ذرات ته‌نشین شده در آب شیرین (شامل خاک)، آب‌شور و آب دریا یا اقیانوس وجود دارد.

[منبع: زیربند D.2.4، استاندارد ISO 11348-1: 2007]

۹-۳

تالاب ساحلی

**coastal lagoon**

بخش کم‌عمق آب، مانند حوضچه یا دریاچه نزدیک به دریا که معمولاً با ورودی محدود از دریا است.

[منبع: زیربند 29، استاندارد ISO 6107-8:1993]

۱۰-۳

نانوشیء

**nano-object**

هر قطعه مجزا از یک ماده با یک، دو و یا سه بعد خارجی در نانومقیاس است.

یادآوری ۱- ابعاد خارجی دوم و سوم عمود بر بعد اول و همچنین عمود بر یکدیگر هستند.

[منبع: زیربند 2.5 استاندارد ISO/TS 80004-1:2015]

۱۱-۳

### نانوماده

#### nanomaterial

NM

ماده‌ای که هر بعد خارجی آن نانومقیاس است (تعریف‌شده در زیربند 2.4، استاندارد ISO 80004 یا ساختار داخلی یا ساختار سطحی آن نانومقیاس است.

یادآوری ۱- این اصطلاح عمومی شامل نانوشیء (تعریف‌شده در زیربند 2.4 استاندارد ISO/TS 80004-1) و ماده نانساختاریافته (توصیف‌شده در زیربند 2.7، استاندارد ISO/TS 80004-1) است.

یادآوری ۲- به بخش توصیفات زیربندهای 2.8 تا 2.10، استاندارد ISO/TS 80004-1 مراجعه شود.

[منبع: زیربند 2.4، استاندارد ISO/TS 80004-1]

۱۲-۳

### ناحیه فوتیک

#### euphotic zone

بخش بالایی آب که نور کافی برای پشتیبانی فتوسنتز مؤثر در آن نفوذ کرده است.

[منبع: بند 29، استاندارد ISO 6107-3:1993]

## ۳ نمادها و کوتاه‌نوشت‌ها

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy	طیف‌سنجی جذب اتمی
CNT	Carbon Nanotube	نانولوله کربنی
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy	طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی
HDC	Hydrodynamic Chromatography	کروماتوگرافی (رنگ نگاری) هیدرودینامیک
HPLC	High-performance Liquid Chromatography	کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

HRMS	High-Resolution Mass Spectrometry	طیف‌سنجی جرمی با تفکیک بالا
NOAA	Nano-Objects, and their Aggregates and Agglomerates greater than 100 nm	نانواشیاء، کلوخه‌ها و انبوهه‌های بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر
NOM	Natural Organic Matter	ماده آلی طبیعی
PM2.5	Particulate Matter with a Diameter of 2.5 $\mu\text{m}$ and Smaller	ذرات با قطر ۲/۵ میکرومتر و کوچکتر
SWCNT	Single-Wall Carbon Nanotube	نانولوله کربنی تک‌دیواره
TEM	Transmission Electron Microscopy	میکروسکوپی الکترونی عبوری
TEM-EDX	Transmission Electron Microscopy Equipped with Energy Dispersive X-ray Detector	میکروسکوپی الکترونی عبوری مجهز به آشکارساز پرتوایکس بر اساس تفکیک انرژی
UHPLC	Ultra-High Performance Liquid Chromatography	کروماتوگرافی مایع با کارایی فوق‌العاده بالا
UV-vis	Ultraviolet-Visible Spectrometry	طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی

## ۵ ملاحظات کلی

### ۱-۵ کلیات

با گسترش استفاده از نانومواد ساخته‌شده، احتمالاً سوالاتی در خصوص غلظت‌های موجود در محیط به‌علت استفاده از آن‌ها مطرح خواهد شد. نواک و همکاران<sup>۱</sup> [1]، مولر و نواک<sup>۲</sup> [2]، لیو و کوهن<sup>۳</sup> [3] و کیلیور و همکاران<sup>۴</sup> [4] مسیرهای بالقوه ورود جریان‌های پسماند ساخت و جریان پسماند پایان استفاده از نانومواد را به محیط (مانند نانوماده ساخته‌شده موجود در کرم‌های ضد آفتاب که وارد جریان پسماند می‌شوند) و رهایش از محصولات را بیان داشتند. به‌منظور تعیین غلظت نانومواد ساخته‌شده موجود در محیط، لازم است به مسائل/پرسش‌های مختلفی اشاره شود:

- مقادیر زمینه‌ای همان مواد یا مواد با ترکیب مشابه که به‌طور طبیعی ایجاد می‌شوند چقدر است؟

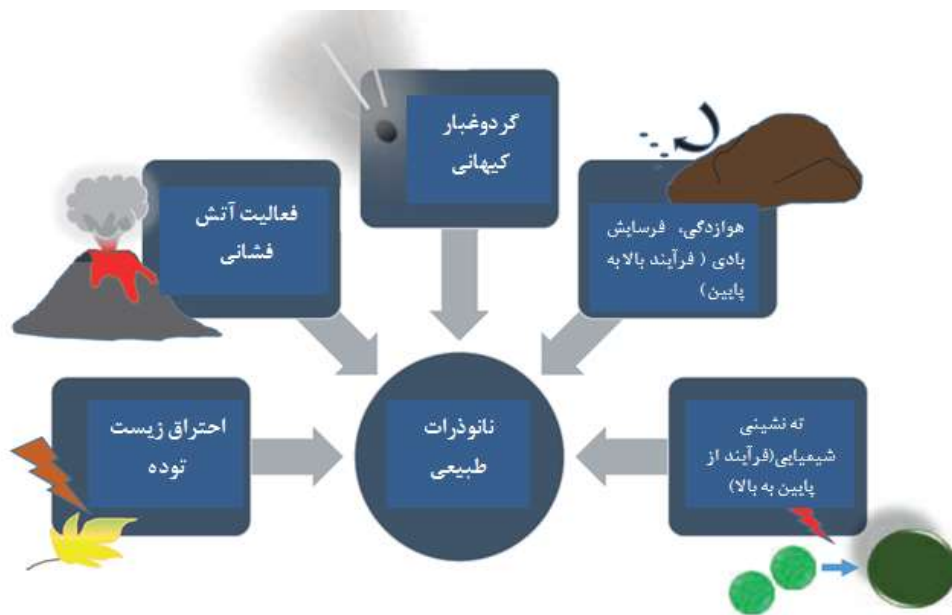
1- Nowack et al  
2- Mueller and Nowack  
3 - Liu and Cohen  
4 - Keller et al

- چگونه غلظت‌هایی که از مواد به‌طور طبیعی ایجاد شده در طول زمان و مکان‌های مختلف تغییر می‌کنند؟
- آیا NOAA ساخته‌شده را می‌توان از نانوآشیاء که به‌طور طبیعی ایجاد می‌شوند متمایز کرد؟
- چه دستگاه‌هایی برای کمی‌سازی و مشخصه‌یابی NOAA موجود در محیط استفاده می‌شود؟
- روش‌های مناسب آماده‌سازی نمونه چیست؟ آیا این روش‌ها به نوع نانوماده ساخته‌شده موردنظر یا محیط بستگی دارد؟

این پرسش‌ها در ادامه این استاندارد مورد ملاحظه قرار گرفته است.

## ۵-۲ ملاحظات برای تعیین مقادیر زمینه‌ای نانومواد ساخته شده

تعداد زیادی از نانومواد با ترکیب شیمیایی مشابه با نانومواد ساخته‌شده می‌توانند به‌طور طبیعی در محیط به‌وجود بیایند، برای مثال موادی مانند  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{TiO}_2$  و فولرن‌ها، فقط ذکر چند مثال هستند. برای نانومواد ساخته‌شده، فرآیندهایی مانند ساخت از بالا به پایین منجر به کاهش اندازه یک‌ذره بزرگ به یک‌ذره کوچکتر می‌شود، درحالی‌که ساخت از پایین به بالا ذرات بزرگتری را از ذرات کوچکتر ایجاد می‌کند. همچنین به‌وسیله فرآیندهای از بالا به پایین، NOAA طبیعی می‌توانند تولید شوند، مانند فرسایش ذرات معدنی از طریق باد یا از طریق هوازدهی (مانند تابش فرابنفش و باران). از طریق فرآیند پایین به بالا، فلزات (مانند طلا و نقره)، اکسیدهای آهن، سیلیکون، آلومینیم، منگنز و سولفیدها (مانند سولفید آهن) از یون‌های فلزی حل‌شده ایجاد می‌شوند. فرآیندهای پایین به بالا ممکن است ناشی از موجودات بی‌جان یا زنده باشد. علاوه‌براین، NOAA می‌تواند از احتراق ماده زیستی یا ته‌نشینی شیمیایی تولید شود (شکل ۱). ذرات نانومقیاس می‌توانند همچنین بخشی از گردوغبار کیهانی یا تولیدشده از فعالیت‌های آتش‌فشانی باشد [5].



شکل ۱- فرآیندهایی که باعث ایجاد نانوآشیاء در محیط می‌شوند. اقتباس از مطالعه شارمن و همکاران [5]

بنابراین، برخی از نانومواد ساخته شده می‌توانند از نانوآشپا به وجود آمده به‌طور طبیعی غیرقابل تشخیص باشند، که باعث می‌شود ارزیابی مواجهه محیطی به این NM ساخته شده غیرممکن شود.

### ۳-۵ توزیع نانومواد ساخته شده در محیط

در مواردی که در محیط، نانوآشپا طبیعی یا نانومواد ساخته شده وجود دارند، امکان جذب سطحی بر روی آن‌ها با توجه به فاکتورهای مختلفی مانند نزدیکی به سطح جاده، تغییرات جدی اقلیم و شوری آب وجود دارد. لیو و کوهن [3] پیش‌بینی کردند که غلظت اکسیدهای فلزی مختلف در محیط مبتنی بر تولید جهانی، رهایش در حین تولید و رهایش در حین دفع است. با استفاده از «مندنانو»<sup>۱</sup>، برنامه مدل‌سازی توسعه‌یافته توسط لیو و کوهن<sup>۲</sup>، غلظت‌های Ag، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، CeO<sub>2</sub>، نانولوله‌های کربنی (CNTs)، نانومواد ساخته شده بر پایه مس (فلزات و اکسیدهای فلزی)، نانومواد ساخته شده با پایه آهن (فلزات و اکسیدهای فلزی)، نانورس، SiO<sub>2</sub>، TiO<sub>2</sub> و ZnO در هوا، آب، خاک، و رسوب در منطقه لس‌آنجلس (آمریکا) برای یک دوره یک‌ساله پیش‌بینی شد. برای هر نوع ماتریس با توجه به نوع ماتریس، غلظت‌ها در گستره بیش از سه تا چهار برابر بوده که بیشترین غلظت مربوط به TiO<sub>2</sub> و کمترین آن مربوط به نقره یا مس (به‌عنوان اکسید) بوده است. برای همه مواد پیش‌بینی شد که غلظت‌ها در هوا بین ۱ نانوگرم بر مترمکعب تا ۱۰<sup>-۳</sup> نانوگرم بر مترمکعب بوده و بیشترین غلظت مربوط به TiO<sub>2</sub> (تقریباً ۱ نانوگرم بر مترمکعب) و کمترین غلظت مربوط به اکسیدمس (تقریباً ۱۰<sup>-۳</sup> نانوگرم بر مترمکعب) بوده است. بالاترین تا پایین‌ترین غلظت به ترتیب مربوط به اکسیدمس > Ag > CNT > CeO<sub>2</sub> = نانورس > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = ZnO = اکسید آهن > SiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> بود. در مورد آب، گستره غلظت‌ها از ۱۰<sup>-۲</sup> نانوگرم بر لیتر تا ۱۰<sup>۲</sup> نانوگرم بر لیتر به دست آمد که بیشترین غلظت مربوط به TiO<sub>2</sub> و کمترین غلظت مربوط به ZnO پیش‌بینی شد (باتوجه به اینکه Ag در آب غیرمحلول است غلظت آن صفر پیش‌بینی شد). رتبه‌بندی ماده براساس غلظت آن در آب تقریباً مشابه با آن در هوا، با ترتیب TiO<sub>2</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < اکسید آهن = SiO<sub>2</sub> < نانورس < CeO<sub>2</sub> < CNT < اکسیدمس < ZnO < Ag به دست آمد. در مورد خاک، غلظت‌ها در گستره بین ۱۰<sup>-۳</sup> میکروگرم بر کیلوگرم تا ۱ میکروگرم بر کیلوگرم خاک و با همان رتبه‌بندی نسبی که در مورد هوا ذکر شد، به دست آمد. غلظت‌ها در رسوب چند برابر بیش از غلظت‌ها در خاک بوده، و در گستره ۱۰<sup>-۱</sup> میکروگرم بر کیلوگرم تا ۱۰<sup>۴</sup> میکروگرم بر کیلوگرم رسوب بوده است (پیش‌بینی شد که غلظت‌های اکسیدمس در رسوب قابل تشخیص نباشد). رتبه‌بندی مواد براساس غلظت آن مشابه با آب، با ترتیب Ag > ZnO > اکسیدمس > CNT > CeO<sub>2</sub> > نانورس > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=SiO<sub>2</sub> > اکسید آهن > TiO<sub>2</sub> بود. اگرچه این پیش‌بینی‌های اولیه غلظت جرمی نانومواد ساخته شده را نشان می‌دهد، ممکن است اگر توزیع میزان‌های نسبی نانوآشپا که به‌طور طبیعی ایجاد می‌شوند در همان مقادیر یا توزیع اندازه باشد، غلظت‌ها تشخیص داده نشوند.

1- MendNano

2- <http://nanoinfo.org/mendnano>



علاوه بر این، میزان های NOAA با زمان، فصل و شرایط آب و هوایی تغییر می کند. لیو و کوهن [3] تغییرات روزانه و ماهانه در میزان های دی اکسیدتیتانیم در محیط های مختلف در لس آنجلس کالیفرنیا را پیش بینی کردند. میزان ها در هوا و آب با ضریبی از ۱۰ در طی ماه و حتی در طی یک روز در پاسخ به شرایط آب و هوایی نوسان داشت. غلظت ها در رسوب و خاک در طی یک دوره یک ساله ثابت پیش بینی شد. داهر و همکاران<sup>۱</sup> [6] نشان دادند که غلظت کلی ذرات در حومه لس آنجلس با توجه به فصل و محل نمونه برداری تغییر می کند. در برخی محل های نمونه برداری، غلظت کل ذرات در هوا دو برابر آن در زمستان در مقایسه با مقدار آن در بهار ( $2/8 \pm 1/16$  میکروگرم بر مترمکعب (میانگین و انحراف معیار) در زمستان در برابر  $0/8 \pm 7/9$  میکروگرم بر مترمکعب در بهار برای ساحل لانگ<sup>۲</sup>) است. این تغییرات نشان می دهند که نمونه ها بهتر است در یک دوره طولانی جمع آوری شوند تا نوسانات فصلی که به عنوان یک تداخل کننده در تفسیر اطلاعات عمل می کنند حذف شود.

#### ۴-۵ برهمکنش با مواد در ماتریس های محیطی

نانواشیا و انبوهه و کلوخه های آن می توانند به صورت شیمیایی با مواد طبیعی موجود در محیط استحال<sup>۳</sup> یافته و یا جذب سطحی شوند. میزانی که این پدیده اتفاق می افتد و گستردگی تاثیر آن ها بر اساس خواص شیمیایی نانومواد ساخته شده و ماتریس متفاوت است. در گزارشی که توسط هارتمن و همکاران<sup>۴</sup> [7] از دانمارک ارائه شده است فرآیندهای بالقوه استحال در چهار بخش اصلی محیطی و ارتباطات چنین استحال های در مدل سازی، به طور خلاصه بیان شده است. آن ها توصیف کردند که تخریب فوتوشیمیایی، اکسایش، کاهش، انحلال، رسوب، گونه زایی/ترکیب، رسوب سازی، جذب سطحی و انتقال زیستی می تواند بر چندین نانوماده ساخته شده مختلف (اکسیدهای فلزی، فلزات، و NOAA با پایه کربن) در محیط اثر گذاشته یا آن ها را تغییر دهند [7]. غلظتی از NOAA یا تجزیه ای از NOAA که در یک ماتریس رخ می دهد به ماهیت فیزیکی/شیمیایی نانومواد ساخته شده و ماهیت شیمیایی ماتریس محیطی بستگی دارد. این استاندارد بر تاثیر این فرآیندها بر مدل سازی چرخه زندگی و سرنوشت آن ها تمرکز نموده، اما برای اندازه گیری NOAA و شاید مهم تر از آن معیار مورد استفاده برای توصیف غلظت نیز باشد.

بر اساس گزارش هارتمن و همکاران [7]، بیشترین میزان واکنش های فوتوشیمیایی (یعنی اکسایش، کاهش، یا تغییر حالت) در هوا و در مقیاس کمتری در آب اتفاق می افتد و اصلا در خاک و رسوب رخ نمی دهد (جدول ۱). ممکن است نانومواد ساخته شده با ترکیب مولکولی خاص، بیشتر از سایر مواد در معرض تغییر و اصلاح باشد؛ بنابراین، فلزات (مانند نقره و آهن) یا اکسیدهای فلزی (مانند  $TiO_2$  و شاید  $CeO_2$ ) که با ماده آلی پیوند دارند، ممکن است از طریق اکسایش اصلاح شوند. علاوه بر این، NOAA با پایه کربن (مانند نانولوله های کربنی و کربن سیاه) می توانند در هوا اکسیده شوند. نتایج این تغییرات می تواند خواص سطحی را تغییر دهد (اگر ماهیت شیمیایی نباشد، به طور مثال برای نقره و آهن)، بنابراین منجر به تغییرات جذب

1 -Daher et al

2 - Long Beach

3- Transformed

4 -Hartmann et al

سطحی یا کلوخه‌سازی می‌شود. هارتمن و همکاران اثر واکنش فوتوشیمیایی در هوا بر روی مدل‌سازی را به‌عنوان «زیاد» برای این نانومواد ساخته‌شده ارزیابی کردند (فلزاتی مانند نقره و آهن، اکسیدهای فلزی مانند  $TiO_2$  و تا حدی  $CeO_2$  و NOAA با پایه کربن)، اما برای سایر نانومواد ساخته‌شده که مستعد چنین واکنش‌های نوری نیستند، وجود ندارد.

پدیده‌های فیزیکی مختلف در محیط می‌تواند با نانومواد ساخته‌شده رخ دهند که شامل حل‌شدن، انبوه‌شدن، کلوخه‌شدن، ته‌نشینی و جذب سطحی است. حل‌شدن ابتدا در آب و رسوب و در مرحله بعد با توجه به وجود آب بین حفره‌ای، در خاک رخ می‌دهد. تاثیر حل‌شدن بر روی غلظت NOAA می‌تواند از کم به زیاد بسته به نانومواد ساخته‌شده تغییر کند؛ بنابراین، حل‌شدن یک فرآیند تغییر حالت کلیدی برای  $ZnO$ ،  $Ag$  و  $CuO$  است و یک نقش معنادار در پیوند با ماده آلی طبیعی (NOM) یا ذرات بزرگتر دارد. بنابراین، در مورد این فلزات و اکسیدهای فلزی، انحلال در حضور آب می‌تواند اثر زیادی بر مدل‌سازی و اندازه‌گیری داشته باشد. مطمئناً، قدرت یونی، pH و وجود مواد دیگر نیز در میزان انحلال نقش دارد. انبوه‌شدن و کلوخه‌شدن نیز ابتدا در آب رخ می‌دهد، اما همچنین بر نانومواد ساخته‌شده در هوا، خاک و رسوب تاثیر دارد. بنابراین، انبوه‌شدن و کلوخه‌شدن در آب می‌تواند بر توانایی سنجش کمی نانومواد ساخته‌شده و و نیز تاثیر متوسطی در هوا، خاک و رسوب داشته باشد. بار سطحی می‌تواند در آب با قدرت یونی و نقشی که pH بازی می‌کند تغییر کند. به‌نظر می‌رسد، ماهیت نانومواد ساخته‌شده، خواه فلز، اکسید فلزی، یا نانومواد ساخته‌شده با پایه کربن، تاثیر کمی بر مهم بودن این فرآیند فیزیکی داشته باشد، همه انواع نانومواد ساخته‌شده تابع این پدیده هستند. طبق نظر هارتمن و همکاران [7]، ته‌نشینی ابتدا در آب و سپس تا حدی در هوا رخ می‌دهد. نتیجه پایانی ته‌نشینی می‌تواند استحالته نانومواد ساخته‌شده از یک ماتریس به ماتریس دیگر باشد، مانند انتقال از هوا یا آب به رسوب یا خاک. بنابراین، تاثیر کمی‌سازی برای نانومواد ساخته‌شده در آب زیاد و در هوا متوسط است. همانند انبوه‌شدن و کلوخه‌شدن، ماهیت نانومواد ساخته‌شده اثر کمی بر روی میزان ته‌نشینی دارد، که بیشتر از همه متاثر از اندازه ذرات یا کلوخه است. جذب سطحی بر روی سایر ذرات یا NOM، مانند کلوخه، به خواص سطحی وابسته است. این خواص به‌نوبه خود متاثر از مشخصه یونی ماتریس (یعنی pH و غیره) است. جذب سطحی نه‌تنها بر غلظت نانومواد ساخته‌شده در خاک و رسوب بلکه در آب نیز تاثیر می‌گذارد. ماهیت نانومواد ساخته‌شده به‌نظر می‌رسد اثر کمی بر روی میزان جذب سطحی همانند آنچه که در مورد کلوخه‌شدن رخ می‌دهد. تجزیه‌زیستی ترکیبات که معروف به ترکیبات آلی هستند بر پایه شیمی کربن بوده و اغلب هنگامی که ماده وارد محیط می‌شود نقشی را ایفاء کرده و به کم شدن غلظت ماده منجر می‌شود، در حالی که فلزات و اکسیدهای فلزی تجزیه‌زیستی نمی‌شوند. هارتمن و همکاران [7] گزارش کردند که احتمال تاثیر جدی تجزیه‌زیستی بر نانومواد ساخته‌شده به‌استثناء نانومواد ساخته‌شده با پایه کربن، مانند نانولوله‌های با پایه کربن وجود ندارد. هرچند، اصلاح زیستی سطح نانومواد ساخته‌شده می‌تواند رخ دهد که سبب حل‌شدن، ترکیب‌شدن یا کلوخه‌شدن شود. فرآیندهای مشابه به‌وسیله شارما و همکاران [5] برای نانوآشپا طبیعی توصیف‌شده است. در نتیجه، توصیه می‌شود استحالته نانومواد ساخته‌شده در نظر گرفته شود و غلظت‌های نهایی نانومواد ساخته‌شده را با توجه به ذرات استحالته‌شده که در نتایج آورده نشده، تنظیم کرد.

جدول ۱- پیش‌بینی محیطی فرآیندهای انتقال. اقتباس از هارتمن و همکاران [7]

ماتریس				تأثیر بر روی غلظت ذره یا احتمال رخداد	فرآیند
خاک	رسوب	آب	هوا		
		sMe,sMeO	sMe,sMeO	H M L	واکنش اکسایش فوتوشیمیایی، غیره.
	Me, MeO	Me, MeO		H	حل شدن
Me, MeO				M	
				L	
		All		H	انبوه شدن
All	All		All	M	
				L	
		All		H	ته‌نشینی
All	All		All	M	
				L	
All	All			H	جذب سطحی
		All		M	
				L	
				H	اصلاح زیستی
All	All	All		M	
				L	

تأثیر: H= زیاد، M= متوسط، L= کم

s= برخی نانومواد ساخته شده در این طبقه

Me= فلزات، مانند نقره یا آهن

MeO= اکسید فلزی، مانند اکسید روی، دی‌اکسید تیتانیوم، یا دی‌اکسید سلنیوم

All= عموماً برای همه نانومواد ساخته شده به کار برده می‌شود.

یادآوری- تأثیر «زیاد» برای تعیین دقیق یا مدل‌سازی سرنوشت و رفتار و در نتیجه غلظت نانومواد ساخته شده بسیار حیاتی

است،

به نظر می‌رسد اهمیت «کم» تأثیر کمی در مدل‌سازی یا اندازه‌گیری سرنوشت آن داشته باشد و حذف فرآیند منجر به خطای بزرگی نخواهد شد.

تأثیر «زیاد» برای تعیین دقیق یا مدل‌سازی سرنوشت و رفتار و در نتیجه غلظت نانومواد ساخته شده بسیار حیاتی است، به نظر می‌رسد اهمیت «کم» تأثیر کمی در مدل‌سازی یا اندازه‌گیری سرنوشت آن داشته باشد و حذف فرآیند منجر به خطای بزرگی نخواهد شد.

### ۵-۵ اندازه‌گیری‌های قرائت مستقیم<sup>۱</sup> در برابر نمونه‌برداری یکپارچه<sup>۲</sup> و لحظه‌ای<sup>۳</sup>

جنبه‌های عمومی نمونه‌برداری و کاربرد آن‌ها برای آب و رسوب در استاندارد [8] ISO 5667-1:2006 توصیف شده است، که توصیف‌کننده اختلاف بین نمونه‌های لحظه‌ای (نمونه‌های آنی)<sup>۴</sup>، نمونه‌های تناوبی، نمونه‌های مداوم، نمونه‌های سریالی، نمونه‌های ترکیبی و نمونه‌های با حجم زیاد است. علاوه بر این مزایای هر رویکرد برای نمونه‌برداری آب توصیف شده است. برای نمونه‌برداری هوا، اندازه‌گیری‌های قرائت مستقیم به‌طور همزمان اطلاعاتی درباره غلظت‌های ذرات ارائه می‌دهد اما نمی‌تواند ماده یا حتی توزیع اندازه ذره را مشخص کند. استاندارد ISO/TR 18196، یک ماتریس از فنون اندازه‌گیری که بتوان برای کمی‌سازی یا مشخصه‌یابی NOAA استفاده کرد، ارائه می‌دهد؛ کاربران می‌توانند استاندارد را به‌صورت برخط بررسی کنند<sup>۵</sup>. برای تأمین اطلاعاتی در مورد ماهیت یا اندازه ذرات موردنظر، اندازه‌گیری قرائت مستقیم هوای محیط به‌ویژه در مورد نمونه‌های هوا می‌تواند شامل استفاده از چندین دستگاه به‌طور همزمان باشد. از سوی دیگر، یک نمونه را می‌توان از محیط به‌صورت «آنی» گرفت. در نتیجه، مقادیر اندازه‌گیری‌های «قرائت مستقیم» در صورتی که متعاقب آن اندازه‌گیری‌های تکمیلی «نمونه‌های آنی» انجام شود، محدود خواهد شد. بزرگ‌ترین عیب در اندازه‌گیری‌های «قرائت مستقیم» آن است که بسیاری از دستگاه‌ها حساسیت کافی را برای تشخیص غلظت‌های محیطی NOAA که غالباً مقادیر کمی هستند، ندارند.

نمونه‌برداری یکپارچه (یعنی جمع‌آوری یک نمونه در طی یک دوره زمانی طولانی) می‌تواند برای تعیین غلظت‌های کم نانوماده ساخته شده موردنظر استفاده شود، اما در این روش لازم است حجم‌های زیادی از مدیای محیطی (برای مثال هوا یا آب) از میان افزاره جمع‌آوری عبور داده شود. بنابراین مدت‌زمان جمع‌آوری نمونه‌برداری می‌تواند گسترش یافته و به دوره‌های طولانی بیانجامد (مانند ۲۴ ساعت برای نمونه‌برداری هوا) و غلظت تعیین‌شده بیانگر غلظت‌های متوسط وزنی-زمانی NOAA در محیط است. غلظت‌های پیک (بیشینه)

1 - Real- Time  
2 - Integrate  
3 - Spot  
5- Grab  
5 - www.isiri.gov.ir

را نمی‌توان تعیین کرد. هرچند، مزیت نمونه‌برداری یکپارچه این است که می‌توان نمونه را به نحوی آماده‌سازی کرد که حساسیت برای کمی‌سازی را افزایش دهد؛ برای مثال، تغلیظ نانوماده‌ساخته‌شده موردنظر و جداسازی موادی که می‌توانند با آنالیز مداخله کنند.

### ۵-۶ آماده‌سازی نمونه‌ها برای آنالیز

به‌طور کلی لازم است، نمونه‌های جمع‌آوری‌شده از ماتریس‌های محیطی آماده‌سازی شود که این آماده‌سازی به منظور آنالیز جهت جداسازی مواد فرعی و تغلیظ NOAA برای بهبود کمی‌سازی است. در جدول زیر روش‌های آماده‌سازی نمونه و ابزار موردنیاز، برای نانوموادساخته‌شده فلزی ارایه شده است. بسیاری از این فنون برای سایر نانوموادساخته‌شده قابل کاربرد هستند. همچنین، NOAA مانند آن‌هایی که در ذرات خاک یا NOM هستند، ممکن است لازم باشد از اجزای ماتریس استخراج شوند و روش‌های تغلیظ ممکن است بر حالت انبوهه‌شدن یا خواص سطحی NM اثر بگذارد. این روش‌های اجرایی در بخش‌های مربوط به این ماتریس‌ها توصیف شده است.

جدول ۲- روش‌های متداول برای جداسازی و تفکیک NOAA فلزی. تغییر یافته از داسیلوا و همکاران<sup>۱</sup> [9]

روش	روش اجرایی	دامنه ابعاد
فرامرکزگریزی	با شتاب بیش از $10^6 \text{ xg}$	۱۰۰ دالتون تا ۱۰ گیگا دالتون
فیلتراسیون	جزء جزء کردن اندازه	کمتر از ۱ کیلودالتون
نانوفیلتراسیون	غشای اندازه طردی	۰/۵ نانومتر تا ۱ نانومتر
کروماتوگرافی اندازه طردی	دانه‌های متخلخل پرشده به‌عنوان فاز ساکن	۰/۵ نانومتر تا ۴۰ نانومتر
کروماتوگرافی هیدرودینامیک	جداسازی فیزیکی در یک لوله باریک	۲/۰ نانومتر تا ۲۰۰ نانومتر
جزء جزء کردن با جریان میدان	جداسازی فیزیکی در یک لوله باز براساس جریان به‌کاررفته	۱ نانومتر تا ۱۰۰۰ نانومتر
تحرك الكتروفورزی	توزیع اندازه بار براساس گرادیان	۳ نانومتر تا ۱۰۰۰ نانومتر
میکرو-فیلتراسیون	غشای اندازه طردی	۱۰۰ نانومتر تا ۱۰۰۰ نانومتر
Xg شتاب گرانشی Da دالتون K Da کیلو دالتون GDa گیگا دالتون		

1 - Dasilva et al.

## ۵-۷ مشخصه یابی و کمی سازی NOAA

انتخاب مناسب ترین روش اندازه گیری جزء هدف و دامنه کاربرد این استاندارد نیست. هرچند، استاندارد ISO/TR 18196:2016 [10] فهرستی از فنون آنالیز برای کمی سازی و مشخصه یابی نانومواد ساخته شده، مزایا و معایب، ترکیب مورد اندازه گیری، محدودیت ها، و استانداردهای مرتبط با هر فن را ارائه کرده است. فهرست فشرده ای در پیوست الف ارائه شده است.

## ۶ ملاحظات نمونه برداری و آنالیز NOAA در هوا

### ۱-۶ ملاحظات کلی

استرات و همکاران<sup>۱</sup> [11] راهبردهای نمونه برداری و روش های آنالیز را برای اندازه گیری نانومواد ساخته شده هوا برد بررسی کردند. از آنجاکه دستگاه هایی که می توانند مساحت سطحی (SA)<sup>۲</sup> را اندازه گیری کنند کاملاً متفاوت از دستگاه هایی هستند که تعداد یا جرم ذرات را اندازه گیری می کنند، در میان یافته های حاصله مرتبط با راهبردهای مذکور، معیارهای دوز مناسب تعیین شد. علاوه بر این، سولومون و همکاران از آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا<sup>۳</sup>، نمونه بردارهای مختلفی را که برای جمع آوری و تعیین مقدار کمی آلاینده های هوا برد موجود در مواد ذره ای با قطر ۲/۵ میکرومتر و کوچکتر (PM 2.5)<sup>۴</sup> وجود دارند را بررسی کردند [12]. هرچند، اطلاعات، در خصوص جمع آوری ذرات PM 2.5 و تعیین مقدار کمی غلظت آنها است، اما منابعی وجود دارند که براساس آنها می توان فیلترها را بسته به ماده مورد نظر انتخاب کرد. برای مثال، اگر ترکیب نانوماده ساخته شده با پایه کربنی باشد، کاربردهای فیلترهای پلی تترافلوئورواتیلن (PTFE)<sup>۵</sup> قابل قبول نیست زیرا محتوی کربن ذرات را نمی توان از کربن موجود در فیلتر PTFE تمیز داد.

### ۲-۶ استحاله ها و پراکنش در محیط

ذرات بزرگ می توانند ذرات کوچکتر را جذب سطحی کرده و مانند مخزن ذرات کوچک عمل کنند. کاتینون و همکاران<sup>۶</sup> [13] نشان دادند که ذرات بزرگ (با قطر ۲۵ میکرومتر تا ۱۰۰۰ میکرومتر) از شن، رس، پولن، و ذرات آلی معدنی حاوی میزان های قابل اندازه گیری آرسنیک، باریم، کادمیم، کبالت، آهن، نیکل، سرب، روی و مس هستند. میزان های زمینه ای عناصر فوق می توانند در نتیجه آنالیز NOAA مورد نظر تاثیر بگذارند.

### ۳-۶ ملاحظات نمونه برداری

راهبردهای مورد استفاده برای تعیین کیفیت هوا می تواند برای اندازه گیری نانومواد ساخته شده استفاده شود [12]. سولومون و همکاران نمونه برداری از هوای محیطی برای تعیین ذرات PM 2.5 را در چند شهر توصیف

1- Ostraat et al.

2- Surface Area (SA)

3 - US Environmental Protection Agency

4 - Particulate matter diameter 2.5 micrometers or smaller (PM2.5)

5 - Polytetrafluoroethylene (PTFE)

6 - Catinon et al.

کردند. در راهبردهای به کار گرفته شده، میزان‌ها با توجه به میزان نیترات و سولفات موجود در هوای هر شهر اصلاح شدند. نمونه‌ها برای مدت بیش از ۲۰ روز در طول هر فصل و برای مدت ۲۴ ساعت جمع‌آوری شدند. نکته مهم آن است که جهت منظور نمودن تقابل میان مدیاهای فیلتر با آنالیزهای بعدی، «نمونه‌های شاهد میدانی» در نظر گرفته شود.

نمونه‌برداری‌های بلندمدت، داده‌های بیشتری را برای ایجاد استنتاج جدی آماری در خصوص پارامترهای نانومواد ساخته شده زمینه‌ای فراهم می‌کند. به علاوه، تغییرات فصلی نیز لازم است منظور شوند؛ برای مثال، داهر و همکاران [6] و مک‌گینس و همکاران<sup>۱</sup> [14] تغییرات فصلی و مکانی ذرات بسیار ریز هوابرد در منطقه وسیعی از متروپولیتن<sup>۲</sup> را توصیف کردند. احتمالاً چنین تغییراتی در سایر مناطق و مدیاهای مختلف محیطی نیز وجود دارد. مک‌گینس و همکاران بیان داشتند که چگونه با تعیین مکانی نقاط جمع‌آوری می‌توان منبع منطقه‌ای یا محلی ذرات را تعیین کرد. علاوه بر این، مک‌گینس و همکاران توصیف کردند با استفاده از شبکه ویژگی‌های شیمیایی<sup>۳</sup> می‌توان داده‌های مرتبط با روند سالیانه میزان‌های PM 2.5 در مکان‌های مشخص شهری را آرایه کرد.

برای فراهم کردن اطلاعات موقتی درباره خصوصیات نانومواد ساخته شده هوابرد، می‌توان مشخصه‌های شیمیایی و ریخت‌شناختی (برای مثال فیلتر نمونه‌برداری همراه با میکروسکوپ الکترونی) را با سایر فنون توأم کرد. این راهبردها براساس این فرض می‌باشد که مشخصه‌های فیزیکی شیمیایی NOAA به اندازه کافی از نانومواد ساخته شده زمینه‌ای متفاوت بوده به طوری که اجازه تمایز بین آن‌ها را امکان‌پذیر می‌سازد. اینکه چه نوع فیلتری بهتر است و/یا می‌تواند استفاده شود، به ذره مورد نظر بستگی دارد [12]. همان‌گونه که در بالا اشاره شد، اگر ذرات با پایه کربنی باشند نمی‌توان از فیلترهای PTFE استفاده کرد، زیرا PTFE با آنالیز مداخله می‌کند. اگر هوای جمع‌آوری شده از مجموعه‌های شهری باشد، احتمال دارد که حاوی میزان‌های بالایی از نیترات یا سولفات باشد. برای کمینه کردن مقادیر کاذب در جمع‌آوری هواسل‌های نیترات، سولومون و همکاران پیشنهاد کردند که نمونه‌ها با استفاده از دیوند<sup>۴</sup> (روکش شده با اکسید منگنز یا کربنات سدیم) که متعاقب آن یک فیلتر قرار گرفته، جمع‌آوری شوند. براساس مطالعه سولومون و همکاران، در صورتی که از فیلتر لیفی-کوارتز که برای آنالیز کربن آماده‌سازی شده برای اندازه‌گیری نیترات استفاده شود، منتج به مقادیر کاذب مثبت (بیش از مقدار واقعی) هواسل‌های نیترات می‌شود. همچنین، از فیلترهای PTFE که برای آنالیز جرمی و فلورسانس تابش پرتوایکس<sup>۵</sup> استفاده شده نباید برای آنالیز یونی به‌ویژه یون‌های نیترات و آمونیم استفاده کرد، زیرا این‌گونه‌ها در طول آنالیز XRF از بین می‌روند.

<sup>1</sup> - McGinnis et al.

<sup>2</sup> - Metropolitan

<sup>3</sup> - Chemical Speciation Network

<sup>4</sup> - Denuder (هر وسیله‌ای که برای جداسازی گاز از هواسل استفاده می‌شود)

<sup>5</sup> - X-ray fluorescence (XRF)

## ۴-۶ آماده‌سازی برای آنالیز

برای اندازه‌گیری‌ها به روش قرائت مستقیم هیچ‌گونه آماده‌سازی پیش‌بینی نشده است. هرچند، در نمونه‌برداری آبی بر روی مدیای فیلتر، در اندازه‌گیری‌های گراویمتری<sup>۱</sup>، برقراری تعادل فیلتر زمان‌بر است. حداکثر زمانی که طول می‌کشد تا فیلتر به تعادل برسد به نوع مدیای فیلتر (رجوع به پیوست) بستگی دارد. به‌علاوه، در صورتی که لازم باشد ذرات جمع‌آوری شده روی فیلتر از نظر ترکیب آن آنالیز شوند، حلال مورد استفاده برای استخراج به نوع مدیای فیلتر بستگی دارد. همچنین، سولومون و همکاران [12] جدولی را شامل مثال‌هایی از روش‌های استخراج برای مدیای مختلف فیلتر ارائه دادند.

## ۵-۶ آشکارسازی و کمی‌سازی

خصوصیات کلیدی برای دستگاه‌های مناسب جهت مطالعات میدانی شامل موارد زیر است: هزینه کم؛ قدرت تفکیک محدود توزیع اندازه ذرات مجزا کمتر از ۱۰۰ نانومتر در ۲ تا ۵ محدوده<sup>۲</sup>؛ سادگی عملکرد؛ از جمله حداقل آموزش برای جمع‌آوری و تفسیر داده و همچنین حداقل نگهداری و کالیبراسیون؛ عملکرد قابل اطمینان و قوی در طیف وسیعی از شرایط، شامل غلظت‌های زیاد و کم ذرات هوابرد و حساسیت قابل ملاحظه شیمی گستره ذرات [15]. علاوه بر این، ذراتی که اندازه‌های بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر دارند به‌وسیله اکثر این دستگاه‌ها رایش می‌شوند به‌طوری‌که کلوخه‌ها را نیز می‌توان اندازه‌گیری کرد. عیب این دستگاه‌ها آن است که نمی‌توانند خصوصیات ذره یا ماهیت شیمیایی ماده را تعیین کنند. از این‌رو، اندازه‌گیری‌ها به روش قرائت مستقیم را بهتر است با آنالیز نمونه‌های آبی تکمیل کرد.

استاندارد ملی ایران شماره ۲۲۶۱۱: سال ۱۳۹۶ [۱۰]، فهرستی از فنون آنالیز را که برای تعیین مقدار کمی و خصوصیات NM، مزایا و معایب، مولفه‌های اندازه‌گیری، محدودیت‌ها و استانداردهای مرتبط با هر فن که مورد استفاده قرار می‌گیرد، ارائه می‌کند. دسته‌بندی‌ها و دستگاه‌های ابزارهای قرائت مستقیم که برای شناسایی و اندازه‌گیری ذرات هوابرد به کار می‌روند، در پیوست الف فهرست شده است.

## ۷- ملاحظات نمونه‌برداری و آنالیز NOAA در آب‌های سطحی

### ۱-۷ کلیات

همان‌طور که قبلاً نیز ذکر شد، شناسایی NOAA در آب‌های سطحی یا جریان‌های پساب به دلیل حضور ماده آلی طبیعی پیچیده است، این مواد آلی طبیعی اساساً به شکل مواد گیاه‌خاک، الکترولیت‌ها، باکتری، کلونیدهای طبیعی، مواد معلق و سایر اجزاء وجود دارند [17][16]، این مواد می‌توانند با شناسایی NOAA، جذب سطحی NOAA، یا مقادیر زمینه‌ای نامشخص از مواد که به‌طور طبیعی ایجاد می‌شوند مداخله کنند. جداسازی NOAA از دیگر اجزاء و غلظت NOAA برای بهبود شناسایی و آماده‌سازی نمونه‌ها جهت آنالیز از گام‌های مهم در فرآیند قبل از شناسایی است. شیوه‌های شرح داده شده در استانداردهای ISO 5667-1، ISO 5667-4، ISO 5667-6 و ISO/TR 18196 راهکارهایی در مورد فنون مورد استفاده به‌منظور بهبود

1 - Gravimetric

2 - Size Bin



شناسایی، ارزیابی شده است. استاندارد ISO/TR 16196 روش‌های آماده‌سازی نمونه نانومواد را برای اصلاح سامانه‌های زیستی توصیف می‌کند؛ هرچند، ممکن است دیدگاه‌هایی برای روش‌های آماده‌سازی قبل از آنالیز وجود داشته باشد. استانداردهای ISO 5667-1، ISO 5667-4 و ISO 5667-6 روش‌های اجرایی و تجهیزات، برای نمونه‌برداری از آب طبیعی (استاندارد ISO 5667-1)، دریاچه‌ها (ISO 5667-4) و رودخانه‌ها (استاندارد ISO 5667-6) را توصیف می‌کند.<sup>۱</sup>

## ۷-۲ استحاله‌ها و پراکنش در محیط

تمام مواد موجود در آب‌های سطحی بدون استثناء با NOM و نانومواد ساخته شده برهم‌کنش می‌کنند. جذب سطحی یون‌ها و مواد بر روی ماده آلی طبیعی متداول است [18]، اما ونگ و همکاران<sup>۲</sup> [19] نشان دادند که غلظت‌های بالاتر ماده آلی طبیعی، علاوه بر pH، قدرت یونی، و اکسیژن محلول، میزان انحلال Cu را از نانومس افزایش می‌دهند. به‌همین ترتیب، ژانگ و همکاران<sup>۳</sup> [20] چگونگی استحاله‌های متعدد Ag به AgCl، یا Ag<sub>2</sub>S، یا Ag<sub>2</sub>O در آب را بسته به غلظت ماده آلی، اکسیژن محلول، pH و شدت نور خورشید مورد بحث قرار داده‌اند.

به‌جز برهم‌کنش با NOM، همچنین ممکن است ترکیب‌های مختلف نانوماده در محیط‌های آبی با یکدیگر برهم‌کنش داشته باشند. تانگ و همکاران<sup>۴</sup> [21] نشان دادند که جدا شدن Zn از ZnO نانومقیاس می‌تواند باعث جذب سطحی TiO<sub>2</sub> نانومقیاس در آب دریاچه میشیگان شود. مقدار Zn محلول قابل‌سنجش به‌موازات افزایش غلظت TiO<sub>2</sub> کاهش یافته است و میزان جذب سطحی Zn-TiO<sub>2</sub> برای مدت‌زمان بیش از ۲۴ ساعت پایدار بوده است. ژانگ و همکاران [22] نشان دادند که آنیون‌های کلراید در آب سطحی و آب دریا می‌توانند نانوصفحات سه‌گوش نقره را خورده به‌طوری‌که شکل آن‌ها در طی بیش از ۵۰ روز تغییر کنند. کانوی و همکاران<sup>۵</sup> [23] نشان دادند که نانوذرات Cu و نانوآکسید مس در محیط‌های آبی می‌توانند انبوهه شوند و وسعت و پایداری انبوهه‌ها به قدرت یونی بستگی دارد. از این‌رو، نانوذرات Cu یا نانوآکسید مس موجود در آب دریا، تالاب ساحلی، ۵۰٪ آب دریا، آب زیرزمینی، آب روان حاصل از طوفان، و آب شیرین رفتار متفاوتی دارد.

## ۷-۳ ملاحظات نمونه‌برداری

روش‌های اجرایی و راهبردهای نمونه‌برداری از آب سطحی در استاندارد ملی ایران شماره ۴-۱۱۶۱۱: سال ۱۳۹۵ [۲۴] و استاندارد ملی ایران شماره ۱۲-۱۱۶۱۱: سال ۱۳۹۶ [۴۵] شرح داده شده و برای نمونه‌برداری از NOAA قابل کاربرد است. به‌طور کلی، روش‌های اجرایی ISO پیشنهاد می‌کنند که از نمونه‌برداری در نزدیکی سطح، جاهای کم‌عمق یا برکه‌های راکد اجتناب شده و به‌منظور کاهش ریسک آشفستگی در رسوب، نمونه‌برداری در ارتفاع حداقل ۳۰ سانتی‌متر بالای کف انجام شود. در جمع‌آوری آب سطحی بهتر است از

<sup>۱</sup> - این استانداردها ممکن است در وبگاه ایزو [www.iso.org](http://www.iso.org) قابل‌دسترس باشد.

2 - Wang et al.  
3 - Zhang et al.  
4 - Tong et al.  
5 - Conway et al.

همان اصولی که در مورد نمونه‌برداری هوا شرح داده شده تبعیت شود؛ یعنی، نمونه‌برداری بهتر است طولانی‌مدت انجام شود تا از مقادیر زمینه‌ای نانوشیائی که به‌طور طبیعی ایجاد شده و می‌توانند با آنالیز NOAA ساخته شده مداخله نمایند، اطمینان حاصل شود. همچنین به‌منظور در نظر گرفتن تغییرات اجزاء طبیعی مانند ماده آلی طبیعی و ذرات نانو که به‌طور طبیعی ایجاد می‌شوند بهتر است نمونه‌برداری در طی فصول مختلف انجام شود. زمانی که مقادیر زمینه‌ای مشخص شده باشد، نمونه‌های آبی می‌توانند در تعیین کیفیت آب از نمونه‌های چندسازه مفیدتر باشند.

نمونه‌برداری در نزدیکی سطح کاملاً متفاوت از نمونه‌برداری در زیر سطح است. در مورد دریاچه‌ها، ممکن است غلظت‌های NOAA یا سایر آلاینده‌ها در سطح در مقابل بخش‌های عمیق‌تر دریاچه کاملاً متفاوت باشد به‌طورمثال زیر ناحیه فوتیک. بنابراین، در نمونه‌برداری از آب سطحی بهتر است ظرف نمونه‌برداری را در آب غوطه‌ور نموده، چندین بار با آب سطحی شسته و سپس نمونه را جمع‌آوری کرد. برای آب سطحی عمیق‌تر، نمونه‌ها از اعماق مختلف ارزشمند است زیرا ریزمحیط‌ها<sup>۱</sup> (مواد انحلال یافته و غیره) ممکن است در اعماق مختلف متفاوت باشد. وسایل جمع‌آوری عمودی و افقی همراه با مزایا و معایب هر یک در استاندارد ISO 5667-6:2014 [25] بیان شده‌است. به‌نظر می‌رسد مطالعات گذشته با این توصیه‌ها همسو است. ژو و همکاران<sup>۲</sup> [26] بطری‌های شیشه‌ای را برای جمع‌آوری آب دریاچه توصیف کرده‌اند. لازم است این بطری‌ها سه مرتبه با آب شستشو شوند به‌نحوی که سطوح داخلی آن‌ها با آب پوشش داده‌شود. پروتکل نمونه‌برداری مشابهی توسط متریویلی و همکاران<sup>۳</sup> [27] برای جمع‌آوری نمونه‌های از آب رودخانه راین در حداقل دو متری از لب رودخانه توصیف شده‌است.

#### ۷-۴ آماده‌سازی برای آنالیز

بعد از جمع‌آوری نمونه‌ها، بهتر است برای جداسازی، مواد ذره‌ای بزرگتر از فیلتر عبور داده شوند. ژو و همکاران [26] برای حذف ذرات بزرگ، نمونه‌ها را از یک فیلتر ۰/۴۵ میکرومتری عبور دادند. متریویلی و همکاران [27] از فیلتر ۰/۴۵ میکرومتری پلی‌اترسولفون و سپس نیترات سلولز ۰/۱ میکرومتری و فیلترهای غشایی پلی‌اترسولفون ۵۰ کیلودالتون استفاده کردند. اینکه این عمل چه تاثیری بر روی انبوه‌ها و یا کلوخه‌ها دارد مشخص نیست، هرچند، نانوماده ساخته شده موردنظر نقره باشد. بهتر است به این موضوع توجه داشت که احتمال جذب سطحی NOAA موردنظر بر روی فیلترها وجود دارد. از رویکردهایی خاصی که برای نانومواد ساخته شده می‌توان استفاده کرد: برای مثال در مورد نانوماده ساخته شده نقره، فیلتر آلاییده شده یا عمل‌آوری شده با مس می‌تواند مکان‌های جذب را پر کرده و به این ترتیب جذب سطحی نقره را روی فیلتر کاهش دهد. هرچند، جذب سطحی NOAA بر روی سطح ظرف نمونه‌برداری یک موضوع جداگانه است که ممکن است لازم باشد، بررسی شود [28].

1- Microenvironment

2 - Zhou at al.

3 - Metreveli et al.

جداسازی و متراکم کردن NOAA ممکن است شامل مرکزگریزی یا دیگر فنون مکانیکی باشد که مشخصه‌های نانومواد ساخته شده را تغییر ندهد. فنونی مانند جزء جزء کردن با جریان میدان، کروماتوگرافی هیدرودینامیکی<sup>۱</sup>، الکتروفورز موئین، مرکزگریزی، فیلتراسیون و دیالیز استفاده شده است [28]. برای جدا کردن نقره محلول از نقره NOAA، مرکزگریزی در شتاب گرانشی  $21000 \times g$  برای یک ساعت توسط هو و همکاران<sup>۲</sup> استفاده شد [29]. بعد از جداسازی، بهتر است نمونه‌ها آن قدر متراکم شوند که به حد تشخیص دستگاهی برسد. فار و همکاران<sup>۳</sup> [28] و لیو و همکاران<sup>۴</sup> [30] روش‌های جداسازی و استخراج برای فلزات (طلا، نقره، مس)، اکسیدهای فلزی (دی‌اکسید تیتانیم، اکسید سیلیکون)، نقاط کوانتومی، و ذرات کربنی (کربن سیاه، فولرن، نانولوله‌های کربنی یا CNTs) در محیط‌های آبی و دریایی را گزارش کردند. این روش‌ها شامل کروماتوگرافی طرد اندازه‌ای<sup>۵</sup>، الکتروکوچی موئینه<sup>۶</sup>، کروماتوگرافی هیدرودینامیک، استخراج نقطه ابری<sup>۷</sup> با استفاده از حلال‌های مختلف و جزء جزء کردن با جریان میدان است. در روش استخراج نقطه ابری که به وسیله لیو و همکاران [30] بررسی شده، از مواد سطح فعال غیر یونی برای تشکیل ریشال<sup>۸</sup> استفاده شده است. این مایسل‌ها سپس از طریق دما یا pH یا دیگر شرایط خارجی تغییر یافته و لایه‌ها جدا می‌شوند. به این ترتیب، NOAA مورد نظر مانند نقره، طلا، C60، TiO<sub>2</sub> و نانولوله کربنی تک دیواره استخراج و تغلیظ شدند.

#### ۷-۵ آشکارسازی و کمی سازی

استاندارد ISO/TR 18196: 2016 [10] فهرستی از فنونی را که می‌توان برای مشخصه یابی و کمی سازی NOAA استفاده شود، ارائه داده است. این فهرست در جدول الف-۲ در پیوست الف، بند الف-۲ خلاصه شده است. در استاندارد مذکور مشخص نشده که کدامیک از فنون ممکن است برای NM خاصی مناسب باشد. روش‌های زیر مطالعات گذشته را برای مشخصه یابی و کمی سازی NOAA به ویژه در ماتریس‌های آبی توصیه می‌کند.

#### ۷-۵-۱ نانوماده ساخته شده فلزی

در چندین مطالعه شناسایی و کمی سازی فلزاتی مانند نقره، طلا، و آهن [32][31][30][9] از طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی، طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) یا طیف‌سنجی جرمی- پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) (طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی تک ذره) استفاده شده است. علاوه بر این، میکروسکوپ الکترونی (TEM، TEM-EDX) برای شناسایی و مشخصه یابی NOAA فلزی در آب استفاده شده است [31]. به علاوه، TEM-EDX، فلورسانس پرتو ایکس<sup>۹</sup>، پراش پرتوی ایکس<sup>۱</sup>، و طیف‌سنجی

1 - Hydrodynamic Chromatography (HDC)

2 - Hou et al.

3 - Farre et al.

4 - Liu et al.

5 - Size-Exclusion Chromatography

6 - Capillary Electrophoresis

7 - Cloud-Point Extraction

8 - Micelle

9 - X-ray Fluorescence

اتلاف انرژی الکترون<sup>۲</sup> برای اندازه‌گیری ترکیب‌بندی عنصری نانومواد ساخته شده استفاده شده است [30][31][32]. خصوصیات مغناطیسی نانومقیاس فلزی آهن صفر برای تعیین غلظت آن در سفره‌های زیرزمینی استفاده شده است [33].

#### ۷-۵-۲ نانوماده ساخته شده اکسید فلزی

اگرچه، مطالعات کمی درباره اندازه‌گیری اکسید فلزی NOAA در آب وجود دارد، اما گزارش‌هایی در مورد اندازه‌گیری NOAA در تأسیسات تصفیه فاضلاب [34] و در آب باران حاصل از شستشوی دیوارهای رنگ شده با  $TiO_2$  وجود دارد [35]. پس از جداسازی نمونه، آنالیز عنصری به وسیله طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی و/یا طیف‌سنجی جرمی-پلاسمای جفت شده القایی انجام شد. برای تصویرسازی ذرات از میکروسکوپ الکترونی استفاده شد.

#### ۷-۵-۳ نانوماده ساخته شده با پایه کربنی

در حال حاضر هیچ‌گونه روش‌های آنالیز خاص تعیین مقدار کمی برای همه NOAA با پایه کربنی در ماتریس‌های محیطی وجود ندارد. استفاده از روش‌های غیراختصاصی مانند میکروسکوپ الکترونی یا کروماتوگرافی مایع با کارکرد بالا گزارش شده است. علاوه بر این، شرز و همکاران<sup>۳</sup> [36] استفاده از طیف‌سنجی نزدیک به فراسرخ را برای تعیین مقدار کمی نانولوله کربنی تک دیواره توصیف کردند. مشخص نیست که آیا این رویکرد برای نانولوله کربنی چنددیواره یا گرافن کاربرد داشته باشد. جذب سطحی NOAA کربنی بر روی ماده آلی طبیعی یا آلاینده‌ها می‌تواند بلافاصله انجام شود [37]؛ ممکن است حذف مواد آلی یا معدنی جذب سطحی شده قبل از آنالیز ضروری باشد.

### ۸ ملاحظات نمونه‌برداری و آنالیز NOAA در آب دریا

#### ۸-۱ استحاله‌ها و برهم‌کنش با مواد در محیط

برهم‌کنش میان NOAA و آب دریا می‌تواند با توجه به قدرت یونی و مقدار ماده آلی طبیعی موجود برخلاف آن چیزی باشد که میان NOAA و آب سطحی است. افزایش قدرت یونی می‌تواند به ناپایداری NOAA معلق یا جذب سطحی منجر شود که در نتیجه آن نانوآشیاء [5] رها شده یا رسوب بیشتری بر ته‌نشینی رخ دهد [38]. از سوی دیگر، جلبک و دیگر موجودات زنده در آب دریا می‌توانند به پایداری نانوآشیاء کمک کنند [39].

#### ۸-۲ ملاحظات نمونه‌برداری

روش‌های اجرایی نمونه‌برداری، تجهیزات، و راهبردها مربوط به آب دریا در استاندارد ISO 5667-9:1992 شرح داده شده است [40]. برخلاف نمونه‌برداری از آب سطحی، در مورد نمونه‌برداری از آب دریا لازم است تغییرات میکرو-محیط ناشی از قرارگیری پروب نمونه‌برداری در اعماق بیشتر و دورتر از جریان‌های ورودی

1 - X-ray Diffraction

2 - Electron Energy Loss Spectrometry

3 - Schierz et al.

به دریا مدنظر قرار گیرد. هرچند، در مورد نمونه‌برداری آلاینده‌ها از رودخانه‌هایی که به دریا جاری می‌شوند بهتر است نمونه‌برداری از آب‌های جذرومد یا نواحی ساحلی نمونه‌برداری شود، به‌جای آنکه به‌وسیله قایق و کشتی از آب‌های عمیق نمونه گرفته شود. با درنظر گرفتن این احتمال که NM ساخته‌شده از طریق رودخانه وارد دریا می‌شود، نمونه‌برداری از آب‌های عمیق ممکن است ارزشمند نباشد.

ترکیب‌بندی آب جزرومد و نواحی ساحلی متأثر از شرایط آب‌وهوای فصلی و جزرومدها است. این عوامل می‌توانند بر مدت‌زمان نمونه‌برداری و راهبردهای محسوب‌نمودن چنین تغییراتی تأثیر بگذارند. نمونه‌برداری از آب‌های جزرومد می‌تواند از اسکله‌ها یا باراندازها انجام شود، درحالی‌که نمونه‌برداری از نواحی ساحلی بهتر است به‌وسیله قایقی در حدود ۵ کیلومتری از ساحل انجام گیرد. انتخاب وسعتی که بهتر است نمونه از آن گرفته شود نوع نمونه جمع‌آوری‌شده را تعیین می‌کند که عبارت‌اند از نمونه پروفایل عمیق در عمق‌های مختلف یا نمونه پروفایل یک سطح در همان عمق اما با سطح وسیع‌تر. به‌علاوه، انواع مختلف نمونه‌بردارها مانند وسایل لوله‌بسته<sup>۱</sup> برای نمونه‌برداری از جریان‌های عمیق در مقایسه با نمونه‌بردارهای باز که برای نمونه‌برداری سطحی یا زیرسطحی استفاده می‌شود، مناسب‌تر است.

برولند و همکاران<sup>۲</sup> [41] نمونه‌برداری از آب دریا را توصیف کردند و پیشنهاد می‌کنند که نمونه‌برداری حداقل در ۲۰۰ متری کشتی یا ناو انجام شود، و همزمان تا ۱۸ نمونه از اعماق متفاوت جمع‌آوری شود. این رویکرد با توصیه‌های موجود در استاندارد ISO 5667-4 [24] و استاندارد ISO 5667-9 [40] که غلظت NOAA در لایه‌های مختلف عمودی را شامل می‌شود، هم‌راستا است. برولند و همکاران در گزارششان استفاده از بطری‌های پلی‌اتیلن با شیرهای تویی را که این شیرها یک‌بار در عمق مناسب باز می‌شوند را توصیف کردند؛ اولین نمونه در عمق ۱۰ متری گرفته‌شده است.

در مقایسه، استریکلند و پارسونز [42] جمع‌آوری نمونه از ناحیه فوتیک آب دریا برای آنالیز ذرات (نه لزوماً ذرات NOAA) را توصیف کردند. ذرات بر روی فیلترهای الیاف شیشه‌ای یا غشای میلی‌پور AA جمع‌آوری شدند. اینکه آیا این فیلترها برای NOAA مناسب هستند، اطمینانی وجود ندارد و می‌تواند وابسته به ماده مورد آنالیز باشد. سولومون به‌عنوان مرجع [12] می‌تواند توصیه‌های مناسب برای فیلترهایی که با یک NOAA خاص سازگار است را، ارائه دهد.

### ۸-۳ آماده‌سازی برای آنالیز

آماده‌سازی برای آنالیز عموماً شامل جداسازی جامدات از اجزاء محلول است. همان ملاحظات که برای آب سطحی به کار گرفته می‌شود، انتظار می‌رود برای آب دریا قابل کاربرد باشد. استریکلند و پارسونز [42] فیلتراسیون آب دریا برای حذف ذرات را مورد بحث قرار دادند. مرحله اول استفاده از الکی با مش ۱۵۰ میکرومتری برای حذف ذرات بزرگ و متعاقب آن فیلتراسیون زیگان با استفاده از فیلترهای الیاف شیشه‌ای (واتمن GF/A) یا غشایی است. قطر منافذ مورد استفاده، یک پارامتر مهم اندازه ذرات باقی‌مانده بر روی فیلتر است. فیلتراسیون تکمیلی مایع حاصل از محلول فیلتراسیون مرحله اولیه از میان فیلترهایی با قطر منافذ

1 - Closed-pipe  
2- Bruland et al.

کوچکتر به کارآیی حفظ ذرات با اندازه کوچکتر کمک می‌کند. استریکلند و پارسونز متوجه شدند که برخی ذرات کوچک می‌تواند از فیلتر الیاف شیشه‌ای عبور کنند اما بر روی فیلتر غشایی جذب سطحی می‌شوند. اضافه کردن کربنات منیزیم سبب می‌شود که جمع‌آوری ذرات به دام افتاده بر روی فیلتر غشایی امکان‌پذیر شود.

#### ۸-۴ آشکارسازی و کمی سازی

ملاحظات ذکرشده برای آب سطحی، برای آب دریا نیز قابل کاربرد است، هرچند مثال‌های محدودی از تعیین مقدار کمی NOAA در آب دریا موجود است. دمر و همکاران<sup>۱</sup> از طریق طیف‌سنجی جرمی-پلاسمای جفت‌شده القایی، طیف‌سنجی فوریه فرسرخ و میکروسکوپ الکترونی عبوری، نمونه‌های آبی NOAA آهن در آب‌های دریای مصنوعی را مشخصه‌یابی کردند [43]. با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش NOAA ادیگبویگا و همکاران<sup>۲</sup> [44] و هویو و همکاران<sup>۳</sup> [29] نقره و طلا در آب سطحی، آشکارسازی شده‌است.

#### ۹ ملاحظات نمونه‌برداری و آنالیز NOAA در رسوب

##### ۹-۱ استحاله‌ها و برهم‌کنش با مواد در محیط

به‌موازات ناپایدار شدن NOAA در آب دریا، این مواد سریعاً ته‌نشین شده و بخشی از رسوب رودخانه را تشکیل می‌دهد. به‌علاوه، نانومواد ساخته‌شده می‌توانند بر روی NOM در آب‌های سطحی جذب سطحی شده و بخشی از رسوب دریاچه‌ها و رودخانه‌ها را تشکیل دهند. همچنین استحاله ممکن است رخ دهد؛ برای مثال، یون Ag می‌تواند با سولفید محلول در رسوب واکنش داده و رسوب Ag<sub>2</sub>S را تشکیل دهد [20].

##### ۹-۲ ملاحظات نمونه‌برداری

در استاندارد ISO 5667-12: 2017 [۴۵] ملاحظات نمونه‌برداری و تجهیزات ارائه شده است. در استاندارد ISO 5667-12: 2017 استفاده از ظروف پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌کربونیت یا شیشه برای جمع‌آوری نمونه توصیف شده‌است. برای جمع‌آوری عناصری که جزء اصلی شیشه هستند، استفاده از ظروف پلی‌اتیلنی و برای ترکیبات آلی ظروف شیشه‌ای اولویت‌دارند. به‌علاوه، در استاندارد ISO 5667-12: 2017 انواع مختلف نمونه‌بردارهای «آبی» متناسب با نوع رسوب، صحت نمونه و مناسب‌ترین شرایط دریا برای آن نمونه‌بردار توصیف شده است. مرور این ملاحظات در اینجا ضروری نیست؛ خواننده برای کسب اطلاعات بیشتر به استاندارد ISO 5667-12: 2017 ارجاع داده می‌شود. لورینگ و رانتالا<sup>۴</sup> [46] روش‌های مشابهی برای جمع‌آوری نمونه‌ها از رسوب دریایی شرح دادند. این روش‌ها شامل توصیف سه نوع وسیله نمونه‌برداری: نمونه‌بردارهای آبی، مانند نمونه‌بردار آبی وان‌وین<sup>۵</sup>، نمونه‌بردار شبکه‌ای برای نمونه‌برداری زیرسطحی عمیق میله‌ای<sup>۶</sup> و نمونه‌بردار جعبه‌ای رسوب عمیق<sup>۱</sup> است.

1- Demir et al.

2- Adegboyega et al.

3- Hou et al.

4 - Loring and Rantala

5 - Van Veen

6 - Barrel Core Sub-Surface Sampler

در چندین مطالعه در متون، جمع‌آوری رسوب برای آنالیز NOAA توصیف شده است. آنتیزار-لادیزلاو و همکاران<sup>۲</sup> [47] و سیویرا و همکاران<sup>۳</sup> [48] جمع‌آوری نمونه‌های رسوب از مکان‌های مختلف به ترتیب در طول دهانه رودخانه هوگلی<sup>۴</sup> یا توباراو<sup>۵</sup> را شرح دادند. نمونه‌ها با سه بار تکرار از حدود ۱۰ سانتی‌متری از بالای رسوب با استفاده از قاشق پی‌وی‌سی شستشو شده با اسید جمع‌آوری شد و قبل از آنالیز روی هم ریخته شده و با هم یک کاسه شدند. فرآیند جمع‌آوری به نحوی انجام شد که آب سطحی را آشفته نکند. رامسکو و همکاران<sup>۶</sup> [49] نمونه‌ها را از اسیودین<sup>۷</sup>، و دانمارک جمع‌آوری کردند و بایو و همکاران<sup>۸</sup> [50] نمونه‌هایی را از عمق صفر تا ۱۱ سانتی‌متری دریاچه دونگ‌هو<sup>۹</sup> و لیوشیو<sup>۱۰</sup> در چین، با استفاده از نمونه‌بردار آبی پترسین<sup>۱۱</sup> برای تعیین میزان NOAA نقره، جمع‌آوری کردند.

نمونه‌های رسوب رودخانه از طریق منجمد کردن رسوب با استفاده از روش معروف به انجماد مغزه<sup>۱۲</sup> جمع‌آوری شد. کارلینگ و ریدر<sup>۱۳</sup> [51] انجماد رسوب توسط لوله مسی که با استفاده از نیتروژن مایع، دی‌اکسید کربن، یا مخلوط استون و آب سرد شود را توصیف کردند. لوله در رسوب جایگذاری شده و سپس به منظور چسبیدن ذرات به مس خنک می‌شود. بر طبق نظر نویسندگان، ذرات کوچک و بزرگ تا عمق ۱۰ سانتی‌متری جمع‌آوری خواهند شد. زیمرمان و همکاران<sup>۱۴</sup> فنون نمونه‌برداری از توده رسوب را با نمونه‌برداری انجماد مغزه رسوب مقایسه کردند و دریافتند که هرچند نمونه‌برداری مکرر از توده رسوب برای ذرات بزرگتر از یک میلی‌متر در مقایسه با نمونه‌برداری انجماد مغزه تغییرپذیری کمتری دارد، اما هر دو روش برای ربایش مکرر ذرات کوچکتر از یک میلی‌متر قابل مقایسه هستند. بنابراین نمونه‌برداری انجماد مغزه ممکن است برای جمع‌آوری NOAA در رسوب رضایت‌بخش‌تر باشد. هرچند، زیمرمان و همکاران اشاره کردند که ذرات کوچکتر از یک میکرومتر کسر کوچکی از مقدار مواد نمونه‌برداری شده را تشکیل می‌دهند و (عدم توانایی حفظ ذرات بر روی میله مسی) و از دست رفتن ذرات کوچکتر از دو میلی‌متر می‌تواند قابل ملاحظه باشد (تقریباً ۳۸٪).

### ۹-۳ آماده‌سازی برای آنالیز

متعاقب جمع‌آوری نمونه‌ها، بهتر است NOAA از رسوب جدا و استخراج شوند. لورینگ و رانتالا<sup>۱۵</sup> یک سری از روش‌های اجرایی برای آماده‌سازی رسوب به منظور آنالیز «ژئوشیمیایی» برای فلزات را توصیف کردند. این

- 
- 1 - Box Core Sediment Sampler
  - 2 - Antizar-Ladislao et al.
  - 3 - Civeira et al.
  - 4- Hugli River
  - 5- Tubarao
  - 6- Ramskov et al.
  - 7- Isefjorden
  - 8- Bao et al.
  - 9- Donghu
  - 10- Lushui
  - 11- Petersen Grab
  - 12- Freeze-Core
  - 13- Carling and Reader
  - 14- Zimmerman et al
  - 15- Loring and Rantala

روش‌های اجرایی شامل خشک کردن رسوب پس از جداسازی از طریق الک کردن، مرکزگریزی برای جمع‌آوری ذرات کوچک و نهایتاً خرد کردن نمونه‌ها قبل از استخراج است.

به‌منظور آنالیز نقره، آنتیزار-لادیسلاو و همکاران<sup>۱</sup> [47] خشک کردن نمونه‌های رسوب در کوره با دمای ۵۰ درجه سلسیوس (زمان نامشخص)، خرد شدن ذرات انبوهه، و عبور از الک با اندازه ۶۳ میکرومتر را قبل از هضم با اسید نیتریک غلیظ توصیف کردند. رامسکو و همکاران به‌منظور تعیین مقدار نقره، ذرات بزرگ را توسط الک با اندازه منافذ ۱۲۰ میکرومتر (الک خیس شده توسط آب مقطر) جداسازی، و سپس قبل از هضم با اسید نیتریک در دمای ۵۶ درجه سلسیوس لیوفیلیز<sup>۲</sup> نمودند. سیویرا و همکاران نمونه‌ها را با هوا خشک کرده، ذرات کوچک را با عبور از الک با مش ۸۰ (۱۷۷ میکرومتر) جدا، و از طریق سائیدن به‌صورت پودر ریز درآورده و سپس از الک مش ۱۵۰ (تقریباً ۱۰۰ میکرومتر) عبور و آنالیز مواد معدنی بر روی آن انجام دادند.

روش‌های متعددی توسط ایساکسون و همکاران<sup>۳</sup> [53] توصیف شده که می‌توانند برای جداسازی فولرن‌ها از رسوب مورد استفاده قرار گیرد. اولین قدم، استخراج از مدیای محیطی است. ایساکسون و همکاران استفاده از روش سوکسله با استفاده از تولوئن را توصیف کردند، درحالی‌که کاربونی و همکاران<sup>۴</sup> [54] رویکردی مشابه با استخراج به‌وسیله تولوئن برای مدت دو ساعت را مورد استفاده قرار دادند. این روش‌های استخراج برای فولرن‌های اصلاح‌نشده، مناسب هستند. برای فولرن‌های پایدار در آب، کلرید سدیم به تولوئن اضافه شد (غلظت نهایی ۲۰٪). سپس گونه‌های مختلف فولرن را می‌توان با استفاده از کروماتوگرافی مایع با کارایی فوق‌العاده بالا جداسازی کرد.

#### ۹-۴ آشکارسازی و کمی‌سازی

ایساکسون و همکاران [53] بررسی مطلوبی از محدودیت‌ها و فرآیندهای مورد نیاز برای کمی‌سازی فولرن‌ها از رسوب حاوی مواد کربنی یونیزان، برای طیف‌سنجی جرمی ارائه دادند. برعکس، کاربونی و همکاران [54] از کروماتوگرافی مایع با کارایی فوق‌العاده بالا و طیف‌سنجی جرمی با تفکیک بالا استفاده کردند. برای فلزات، طیف‌سنجی جرمی- پلاسمای جفت شده القایی و طیف‌سنجی جذب اتمی توصیف شده است.

#### ۱۰ ملاحظات نمونه‌برداری و آنالیز NOAA در خاک

##### ۱-۱۰ استحاله‌ها و برهم‌کنش با مواد در محیط

جذب سطحی NOAA بر روی محتمل است، اما بعضی از NOAA ترجیحاً نسبت به خاک در آب‌های بین حفره‌ای وجود دارند [55]. میزان جذب سطحی NOAA بر روی ذرات خاک به عوامل مختلفی، مانند اندازه

1- Antizar-Ladislao et al.

2 - Lyophilize

3 - Isaacson et al.

4- Carboni et al.



منافذ، قدرت یونی، pH خاک، حضور ماده آلی طبیعی و میزان جریان آب از میان خاک بستگی دارد [56]. به علاوه، مشخصه‌های (مانند آب‌گریزی) نانو مواد ساخته شده نقش مهمی را ایفاء می‌کنند. لیکوآنت و همکاران<sup>۱</sup> تحرک پذیری نانو مواد ساخته شده را در گوی‌های مصنوعی متخلخل با اندازه قطر ۳۰۰ تا ۴۲۵ نانومتر ارزیابی کردند. ذرات SiO<sub>2</sub> (۵۷ نانومتر تا ۱۳۵ نانومتر)، TiO<sub>2</sub> (۱۹۸ نانومتر)، فروکسان (۳۰۳ نانومتر)، آلوموکسان (۷۴ نانومتر)، فولیروول (۱/۲ نانومتر)، خوشه‌های C<sub>60</sub> (۱۶۸ نانومتر)، و نانولوله تک دیواره کربنی (۸۰ × ۱/۱-۰/۷ نانومتر تا ۲۰۰ نانومتر) از میان واسطه‌های محیطی عبور داده شده و غلظت آن‌ها در جریان‌های ورودی و خروجی مقایسه شدند. مقدار جذب سطحی در مورد ذرات فروزان، TiO<sub>2</sub>، SiO<sub>2</sub> (۱۳۵ نانومتر)، و nC<sub>60</sub> در مقایسه با ذرات آلوموکسان، سیلیکون (۵۷ نانومتر)، فولیروول، و نانولوله کربنی تک دیواره بیشتر بوده است. اشباع شدن خاک مصنوعی بدیهی بوده و در مورد مواد آب‌گریز در مقایسه با دیگر مواد سریع تر رخ می‌دهد. از این رو، در صورتی که صرفاً آنالیز NOAA در آب بین حفره‌ای انجام شود غلظت‌های کمتری نسبت به مقدار واقعی برآورد می‌شود [57]. در مورد نقره، وسعت جذب سطحی، به pH و ترکیب خاک وابسته است (برای مثال ممکن است پیوند بیشتری از نقره به خاک ماسه‌ای در مقایسه با خاک رس برقرار شود). همچنین نقاط کوانتومی قویا بر روی خاک جذب سطحی می‌شوند، اما ممکن است به وسیله میکروبی‌های موجود در خاک تجزیه شوند [58]. آواناسی و همکاران<sup>۲</sup> [59] جذب سطحی و تجزیه فولرن‌ها در خاک را با ترکیبات مختلف بررسی کردند. جذب سطحی برای خاک کشاورزی در مقایسه با خاک ماسه‌ای بیشتر بوده؛ همچنین، در گل‌ولای خاک کشاورزی در مقایسه با خاک کشاورزی ماسه‌ای تجزیه ممکن است در طول بیش از دو سال کندتر باشد.

#### ۱۰-۲ ملاحظات نمونه برداری

توصیف‌ها در مورد آشکارسازی نمونه در مطالعات انجام شده برای خاک و رسوب یکسان بوده است. تاواریس و همکاران<sup>۳</sup> [60] تا عمق ۱۰ سانتی متری خاک نمونه‌هایی را با استفاده از بیلچه پلاستیکی جمع‌آوری کردند، در حالی که آنتیسانی و همکاران<sup>۴</sup> [61] از یک سیلندر پلکسی گلس<sup>۵</sup> استفاده کردند که وارد خاک شده و تا عمق ۱۲ سانتی متری نمونه‌هایی جمع‌آوری نمودند. در استاندارد ISO 5667-12:2017 روش‌های دیگر نمونه برداری برای رسوب توصیف شده و قابل کاربرد برای خاک است، و در استاندارد ISO 18400-104 کیفیت خاک بیان شده است.

#### ۱۰-۳ آماده سازی برای آنالیز

در میان مطالعات انجام شده در خصوص کمی سازی و مشخصه یابی NOAA در خاک، روش‌های اجرایی آماده سازی نمونه برای آنالیز با یکدیگر سازگار هستند. ابتدا، آب از طریق خنک کردن در هوا [60] یا لیوفیلز کردن حذف شده [54] و هنگامی که خشک کردن انجام شد، ذرات کوچک از ذرات بزرگ

1- Lecoanet and Coworkers  
2- Avanası et al.  
3- Tavares et al.  
4- Antisani et al.  
5 - Plexiglass

به وسیله الک با اندازه منافذ دو میلی متری جدا شدند [60][58]. اینکه آیا خاک نیاز به آسیاب کردن دارد مشخص نیست؛ کاربونی و همکاران [54] خاک را قبل از الک کردن آسیاب نمودن، احتمالاً این امر باعث افزایش استخراج NOAA می شود، که گام بعدی در آماده سازی برای آنالیز است. انتخاب حلال استخراج بستگی به نانوماده ساخته شده مورد نظر دارد: در ابتدا تولوئن برای نانومواد ساخته شده آب گریز مانند نانولوله های با پایه کربن و فولرن ها استفاده شد [58][54]، در حالی که برای نانومواد ساخته شده آب دوست یا ترکیبات حل شده آن ها از آب مقطر استفاده شده است [62][57]. در مورد بعضی از NOAA درجه آب گریزی آن ها در خاک می تواند تغییر کند. برای در نظر گرفتن این احتمال، ناوارو و همکاران<sup>۱</sup> [58] با استفاده از آب مقطر و سپس متانول و نهایتاً تولوئن طی مراحل متوالی درجات مختلف آب گریزی NOAA را مشخص کردند. به این نحو، گونه های مختلفی از C60 به صورت جداگانه ربایش و کمی سازی شد. مرکز گریزی کردن در مقایسه با فیلتراسیون بر روی کارایی استخراج مؤثرتر است. هدبرگ و همکاران<sup>۲</sup> [57] مرکز گریزی با شتاب  $16500 \times g$  را با میکرو فیلتراسیون به منظور جداسازی نقره استخراج شده از خاک مقایسه کردند. این محققین دریافتند که مرکز گریزی در جداسازی نقره محلول از خاک نسبت به فیلتراسیون کارآتر بوده است؛ خلاف آن برای NOAA نقره روکش شده به دست آمده است. احتمالاً این نتیجه به توانایی NOAA نقره بدون روکش برای انحلال در مقایسه با NOAA نقره روکش شده مربوط است.

#### ۱۰-۴ آشکارسازی و کمی سازی

ایساکسون و همکاران [53] و کاربونی و همکاران [54] اثر طبیعی مواد کربنی که به طور طبیعی ایجاد می شوند روی آشکارسازی نانولوله هایی با پایه کربن و C60 ساخته شده را، توصیف کردند. احتمالاً، این اثر مشابه آن در کمی سازی NOAA با پایه کربنی در دیگر مדיاها بوده و بر اهمیت شناسایی نانوماده طبیعی از NOAA دست ساز تاکید دارد.

آنالیز مواد استخراج یافته برای کمی سازی NOAA به میزان زیادی به نانومواد ساخته شده مورد نظر بستگی دارد. طیف سنجی جرمی - پلاسمای جفت شده القایی و طیف سنجی جذب اتمی برای کمی سازی نقره استفاده شده است [63][62]، در حالی که کاربونی و همکاران برای کمی سازی فولرن ها از کروماتوگرافی مایع با کارایی فوق العاده بالا - طیف سنجی جرمی با تفکیک بالا استفاده کردند [54]، در دیگر موارد، علاوه بر تعیین مقدار کمی آنالیزهای متوالی برای مشخصه یابی و قابل تصویرسازی ذرات، به کار گرفته شده است.

1- Navarro et al.  
2- Hedberg et al.

پیوست الف  
(آگاهی دهنده)

ابزارها/ فنون مورد استفاده برای کمی سازی و مشخصه یابی NOAA

الف-۱- فنون معمول آنالیز برای اندازه گیری NOAA هواپرد (اقتباس از استاندارد ملی ایران شماره ۱-۱۹۸۱۶: سال ۱۳۹۴)

جدول الف-۱- افزاره های اندازه گیری مستقیم غلظت عددی، جرمی و مساحت سطحی

ملاحظات	وسیله	سنجه
CPC مقادیر اندازه گیری شده غلظت عددی ذرات را در محدوده قابل تشخیص قطر به طور مستقیم ارایه می دهند. این دستگاه ها بر مبنای متراکم کردن بخار بر روی ذرات نمونه برداری شده عمل کرده و تعداد قطرات تشکیل شده را شمارش می کنند. معمولا برای شناسایی ذرات ۱۰ نانومتر تا ۱۰۰۰ نانومتر کاربرد دارند.	شمارشگر ذره متراکم شده <sup>۱</sup>	غلظت عددی محاسبه شده ذره
شناسایی غلظت عددی به طور قرائت مستقیم در اندازه های انتخابی (قطر تحرک پذیری) که توزیع اندازه را براساس تعداد آن ها ارایه می کند.	دستگاه اندازه گیری اندازه ذرات براساس تحرک تفاضلی <sup>۲</sup>	
آنالیز برون خط نمونه های میکروسکوپ الکترونی می تواند اطلاعاتی را در مورد غلظت عددی هواسل در اندازه خاص ارایه دهد.	میکروسکوپ الکترونی: روبشی، عبوری	
ارزشیابی جرمی نانواشیاء را می توان با استفاده از نمونه برداری فردی که توانایی تشخیص اندازه های انتخابی ذرات را داشته و دارای قطر برش تقریبا ۱۰۰ نانومتری است به دست آورد و نمونه از طریق وزن سنجی یا شیمیایی آنالیز می شود. هر چند در حال حاضر نوع تجاری این وسایل وجود ندارد، اما برخی از انواع برخوردگرهای آبشاری (برخوردگرهای فشار پایین نوع Berner یا برخوردگرهای میکرو-اوریفیس) اندازه های انتخابی حدود ۱۰۰ نانومتر را داشته و می توانند برای این منظور استفاده شوند.	نمونه بردار استاتیک برای اندازه های انتخابی <sup>۳</sup>	غلظت جرمی محاسبه شده
پایشگرهای حساس قرائت مستقیم، مانند TEOM، را می توان برای اندازه گیری برخط غلظت جرمی نانو-هواسل به کار برد این وسیله دارای ورودی مناسب برای	میکرو ترازوی مخروطی نوسان دار <sup>۴</sup>	

انتخاب اندازه مورد نظر می‌باشد.		
اندازه‌گیری قرائت مستقیم سطحی فعال هوا سل. توجه داشته باشید که در مورد ذرات بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر مساحت سطحی به‌طور مستقیم مساحت سطحی هندسی را ارایه نمی‌دهد. تمام شارژرهای انتشاری موجود در بازار مساحت سطحی فعال ذرات کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر را ارایه نمی‌دهند. در صورتی که ورودی شارژرهای انتشاری به جداکننده اولیه مناسب مجهز باشند برای نانو اشیاء خاص مناسب خواهند بود.	شارژر انتشاری <sup>۵</sup>	
غلظت مساحت سطحی فعال برای اندازه‌های انتخابی (قطر آئرو دینامیکی) را به‌طور مستقیم قرائت می‌کند. توجه داشته باشید که مساحت سطحی فعال به‌طور مستقیم، مساحت سطحی هندسی ذرات بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر را ارائه نمی‌دهد.	برخوردگر الکتریکی با فشار پایین <sup>۶</sup>	غلظت مساحت سطحی محاسبه شده ذره
آنالیز برون خط نمونه‌های میکروسکوپ الکترونی می‌تواند اطلاعاتی در مورد مساحت سطحی ذره با توجه به اندازه آن ارائه دهد. آنالیز TEM اطلاعات مستقیمی را در مورد مساحت تصویر شده ذرات جمع‌آوری شده ارائه می‌دهد، که مساحت مذکور با مساحت هندسی برخی از اشکال ذرات مرتبط است.	میکروسکوپ الکتریکی: روبشی، عبوری	
<p>1-Condensation particle counter (CPC)                  2- Differential mobility particle sizer                  3- Size-selective static sampler                  4- Tapered element oscillating microbalance (TEOM)                  5- Diffusion Charger                  6- Electrostatic Low Pressure Impactor</p>		

الف-۲- فنون معمول آنالیز برای اندازه‌گیری غلظت و ترکیب NOAA (اقتباس از استاندارد ملی شماره ۲۲۶۱۱: سال ۱۳۹۶ [۱۰])

جدول الف-۲- فنون اندازه‌گیری ترکیب یا غلظت NOAA توده‌ای

محدودیت‌ها	مزایا	غلظت	ترکیب شیمیایی	مخفف	فن
فقط برای ذرات حمل شده در مایعات قابل استفاده است. حد	احتیاج به رقیق‌سازی نمونه ندارد؛ برای نمونه‌های غلیظ قابل استفاده است. این روش برای مشخصه یابی سامانه‌های				طیف‌سنجی

<p>پایین اندازه تقریباً ۱۰ نانومتر؛ حد بالای اندازه تقریباً ۳ میلی‌متر. حد پایین کسر حجمی تقریباً ۰/۱٪ است؛ حد بالای کسر حجمی تقریباً ۵۰٪ است.</p>	<p>انبوهه‌شده و یا ساختاریافته مناسب است. اندازه‌گیری‌ها از هم‌زدن و/یا پمپ شدن نمونه تاثیر نمی‌پذیرد. روش مطلق؛ نیاز به کالیبر نمودن اندازه ندارد. تصدیق دستگاه با اندازه‌گیری آب با خواص آکوستیکی مشخص انجام می‌شود. نمونه‌ها با پایه حلال (غیرآبی) را می‌توان آنالیز کرد.</p>	<p>بله</p>			<p>آکوستیکی</p>
<p>آنالیزهای نمونه‌های نارسا می‌تواند به دلیل اثر باردهی سطح ایجاد مشکل کند. آلودگی سطح می‌تواند آنالیز داده را پیچیده کند.</p>	<p>تفکیک‌پذیری فضایی بالا (کوچکتر از ۱ میکرومتر) و سطحی (معادل ۰/۱ نانومتر) فضای در این متن به صفحه افقی آنالیز (جهت X-Y) و سطح به عمق اشاره دارد. هنگامی که باریکه الکترونی روبشی استفاده شود، نقشه‌نگاری عنصری ممکن است. قابلیت پروفایل نگاری عمق هنگامی که با کندوپاش یونی ترکیب شوند. حساسیت آشکارسازی بالا؛ توانمندی آنالیز یک جزء از یک تک لایه سطحی را دارد.</p>	<p>بله</p>	<p>بله</p>	<p>AES</p>	<p>طیف‌سنجی الکترونی اوژه (روبشی)<sup>۱</sup></p>
<p>بسیاری از دستگاه‌های DSC نمی‌توانند در سرعت ۴۰۰ درجه سلسیوس بر دقیقه روبش کنند یا داده را در آن سرعت‌ها جمع‌آوری کنند.</p>	<p>کمترین آماده‌سازی نمونه مورد نیاز است. روبش سریع مانع از تجزیه مواد در دماهایی بالا (رویش در ۴۰۰ سلسیوس بر دقیقه و سریع‌تر) می‌شود. محدوده‌های دمایی وسیع است. اندازه‌گیری‌ها در اتمسفرهای مختلف قابل انجام است. به صورت کیفی می‌توان قدرت اتصال بین پرکننده نانویی و اپوکسی در نانوجندسازها (قوی یا ضعیف) را مشخصه‌یابی کرده و جزء بی‌شکل صلب<sup>۳</sup> (RAF) سامانه نانوجندساز را بررسی می‌کند.</p>		<p>بله</p>	<p>DSC</p>	<p>گرماسنجی روبشی تفاضلی<sup>۲</sup></p>
<p>نیاز به نمونه‌های بسیار نازک کمتر از ۳۰ نانومتر است. شدت ضعیف برای تلفات انرژی بزرگتر از</p>	<p>تفکیک‌پذیری فضایی از مرتبه اندازه باریکه الکترونی. هر ماده جامدی می‌توان آنالیز شود. آنالیز کمی امکان‌پذیر است. سیگنال‌ها حاوی اطلاعات شیمیایی</p>		<p>بله</p>	<p>EELS</p>	<p>طیف‌سنجی اتلاف انرژی</p>

<p>۳۰۰ الکترون ولت. فقط با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) می‌توان انجام داد.</p>	<p>هستند. اطلاعات مستقیم از ساختار جامدات و حالت اکسایش عناصر می‌تواند به دست آید.</p>				<p>الکترون<sup>۴</sup></p>
<p>نمونه‌ها باید به خوبی پولیش شده باشند و نماینده مادت توده (بالک) باشند. ممکن است گاهی ضروری باشد که نمونه‌های نارسا را با یک لایه نازک کربن، طلا، یا پلاتین لایه نشانی کرد. برای کمی‌سازی استانداردها مورد نیاز هستند.</p>	<p>EDS قابلیت کنترل نیمه-کمی را دارد، یا با کنترل‌ها و آماده‌سازی مناسب نمونه آنالیز کمی امکان پذیر می‌شود. EDS می‌تواند برای تولید نقشه‌های ترکیب بندی عنصری چند بعدی پیچیده استفاده شود. WDS نسبت به EDS برای عناصر با عدد اتمی پایین حساس تر است و توانایی آنالیز کمی را دارد.</p>		<p>بله</p>	<p>EDX/EDS/WDS</p>	<p>طیف سنجی پرتو ایکس بر اساس انرژی</p>
<p>حد پایینی اندازه وابسته به چگالی ذرات و روش FFF مورد استفاده است ولی به طور معمول از پنج نانومتر تا دو نانومتر است. این اندازه را به دقت می‌توان با کالیبراسیون، زمان ثبت، یا با آشکارسازی ثانویه تعیین کرد. توزیع‌های که در محدوده مقیاس نانومتر تا یک میکرومتر هستند را نمی‌توان به طور مناسب جدا کرد، با شوی ذرات بزرگتر از یک میکرومتر جدا می‌شوند. نمونه باید در محیط مایع پراکنده شود.</p>	<p>نمونه به شدت بس پراکنده می‌توانند به جمعیت‌های مجزا تفکیک شوند. آشکارسازهای مختلفی می‌توانند به کار گرفته شوند مانند شکست سنج تفاضلی، جذب فرابنفش/مرئی، فلورسانس، پراکندگی نور پویا، پراکندگی نور ایستای چند زاویه‌ای، یا طیف سنج پلاسما جفت شده القایی - جرمی.</p>	<p>بله</p>	<p>بله</p>	<p>FFF</p>	<p>جزء جزء کردن با [جریان میدان<sup>۵</sup></p>
<p>برای بعضی نمونه‌ها تداخل حاصل از تداخل</p>	<p>روش حساس، پایین تر از سطح فلوروفور منفرد. روش سریع برای اندازه گیری‌های</p>				

<p>فلورسانس پس‌زمینه برای برخی از نمونه‌ها. برای اندازه‌گیری کمی زمان‌بر بوده و نیازمند استانداردهای کالیبراسیون است. برای اندازه‌گیری‌های کمی نانوآشياء اغلب اصلاحاتی در پراکنش موردنیاز است.</p>	<p>کیفی. سازگار با اشکال مختلف نمونه‌ها. حساس به تغییرات اندازه و شکل نانوشیء.</p>	<p>بله</p>		<p>FL</p>	<p>طیف‌سنجی فلورسانس<sup>۶</sup></p>
<p>به‌دلیل حساسیت این روش به آب، برای مشخصه‌یابی فاز آبی مناسب نیست. این روش به دی‌اکسیدکربن حساس است و باید برای خروج گازهای آب و دی‌اکسید کربن تجهیزات پاکسازی شوند. به‌دلیل پیچیدگی طیفی، برای تعیین نوار<sup>۸</sup> مناسب به کاربران باتجربه و دسترسی به کتابخانه طیفی نیاز است.</p>	<p>آنالیز ترکیب‌بندی مخلوط‌های شیمیایی در فاز جامد یا گازی می‌تواند تعیین شود. بازده بالا، نسبت سیگنال به نوفه بالا و دقت بالای طول‌موجی. نمونه‌ها می‌توانند یا در دمای محیط (در هوای پاکسازی شده) باشند یا در شرایط فرامحیطی، مانند خلاء بسیار بالا، دمای بسیار پایین، فشار بالا و دمای بالا باشند. معمولاً غیرمخرب است و نمونه نیاز به آماده‌سازی زیادی ندارد. غیرحساس به نور مزاحم. عمق نفوذ بالا؛ می‌تواند برای طیف‌گیری نیم‌رساناهای با کاف نوار (گاف انرژی) پایین هم استفاده شود.</p>	<p>بله</p>	<p>بله</p>	<p>FTIR</p>	<p>طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوری<sup>۷</sup> تصویربرداری</p>
<p>تداخل طیفی زمانی رخ می‌دهد که دستگاه نمی‌تواند بین طیف حاصل از یون اندازه آنالیت و طیف مواد همراه با آنکه دارای همان نسبت اسمی جرم با بار است، تمایز قائل شود. تداخل‌های مولکول یون اغلب می‌توانند توسط سل‌های واکنش/ برخورد کاهش یابد؛ از هم‌بارهای عنصری اجتناب شود. آلودگی در نمونه‌های شاهد (اسید،</p>	<p>آنالیز با حساسیت بالا - حدود آشکارسازی برای اکثر عناصر از مرتبه نانوگرم برلیتر (نانوگرم بر کیلوگرم) یا کمتر است. امکان آنالیز چندعنصری. امکان شناسایی عناصر و تعیین کمی آن معمولاً در کمتر از یک دقیقه. محدوده دینامیک خطی گسترده با هشت مرتبه بزرگی (در حالت عادی). امکان ارایه اطلاعات ایزوتوپی. امکان کالیبراسیون رقیق‌سازی ایزوتوپ. امکان تمایز آنالیت‌های ذره‌ای و محلول.</p>	<p>بله</p>	<p>بله</p>	<p>ICP-MS</p>	<p>طیف‌سنجی جرمی - پلاسمای جفت شده القایی</p>

<p>آب، و غیره) در برخی موارد می‌توانند کمی‌سازی و شمارش را دچار محدودیت کنند. در صورتی که آنالیز مقادیر بسیار کم مورد نظر باشد، استفاده از شناساگرهای با خلوص بالا و محیط آزمایشگاهی تمیز ضروری است. در صورتی که توزیع اندازه‌های ENM برای نانوذرات تک‌ایزوتوپی فلزی زیر ۱۰ نانومتر باشد، ICP-MS در حالت تک‌ذره ممکن است روش مناسبی برای تعیین تعداد ذرات و غلظت جرمی آنها نباشد. جفت نمودن ICP-MS با تغییر جزء جزء کردن با شارش میدان جریان (FFF) یا سایر روش‌های جداسازی این محدودیت را برطرف خواهد کرد. نمونه باید در مایع پراکنده شود. ذراتی که اندازه‌شان کوچکتر از حد آشکارسازی دستگاه باشد، به‌عنوان یون شناسایی می‌شوند. درحالی که هیچ اطلاعات اولیه‌ای در مورد اندازه ذرات و میزان غلظت عددی آنها در نمونه در دسترس نباشد، آنالیزهای چندگانه ضروری است.</p>					
<p>فقط مایعات/پراکنه‌ها؛</p>	<p>به‌طور معمول در اکثر آزمایشگاه‌ها برای</p>	<p>بله</p>	<p>بله</p>	<p>LC-MS</p>	<p>کروماتوگرافی</p>



<p>هیچ جامد یا گازی قابل آنالیز نیست. بهترین جداسازی، مستلزم فرآیند بهینه‌سازی پیچیده‌ای است.</p>	<p>کاربردهای متنوعی استفاده می‌شود. بسته به نیازهای کاربردی، طیف‌سنج‌های جرمی گوناگونی به‌عنوان آشکارساز در دسترس هستند.</p>				<p>مایع- طیف‌سنجی جرمی<sup>۹</sup></p>
<p>برای پراکندگی ممکن است اصلاحاتی نیاز داشته باشد. نمونه‌های جامد نیاز به لوازم جانبی بازتابی دارند. مجموعه گسترده‌ای از لوازم جانبی وجود دارد که چندین حالت اندازه‌گیری بازتابی را میسر می‌کند. این شامل بازتاب نسبی، مطلق و پراکنده‌شده نیز می‌شود. حالت واقعی بازتابش موردنیاز توسط آنالیزهای خاصی تعیین شود.</p>	<p>آنالیز فرابنفش/ مرئی جهت ارایه پاسخ فقط به چند ثانیه نیاز دارد. آنالیز محدوده وسیعی از غلظت با تغییر طول راه نمونه. در دستگاه‌های پیشرفته امکان کمی سازی وجود دارد. آماده‌سازی کم برای نمونه موردنیاز است یا به آماده‌سازی نیاز نیست. نیاز به تعمیر و نگهداری زیادی ندارد. برای اندازه‌گیری ویژگی‌ها در حالت مایع و جامد همانند اندازه‌گیری پراکندگی وابسته به زاویه، امکانات گسترده‌ای در دسترس است. خواص جذب برای برخی از نانوشیاء منتج به اطلاعاتی درمورد اندازه ذرات خواهد شد.</p>	<p>بله</p>	<p>بله</p>	<p>UV/Vis/ NIR</p>	<p>طیف‌سنجی جذب نور مرئی<sup>۱۰</sup></p>
<p>پراکندگی رامان بسیار ضعیف است و می‌تواند گاهی توسط فلورسانس ناشی از ناخالصی‌های کم در نمونه از بین برود. پیچیدگی طیفی پراکندگی رامان اغلب نیاز به کاربر مجرب دارد که دسترسی به کتابخانه طیفی برای تعیین پیوند مناسب را داشته باشد.</p>	<p>قابلیت آنالیز شیمیایی مخلوط‌های پیچیده. غیرحساس به آب، بنابراین مناسب برای مشخصه‌یابی نانوشیاء در فاز آبی. مناسب برای اندازه‌گیری‌های درجا در حالت مایع، بخار و جامد و تحت شرایط محیطی متعارف یا غیرمتعارف مانند خلاء خیلی بالا، دمای بسیار پایین، فشار بالا، دمای بالا یا تحت سوگیری الکتریکی به یک‌طرف در یک میدان مغناطیسی قوی، مناسب است. معمولاً غیرمخرب بوده و نیاز به آماده‌سازی کم دارد. دستگاه‌های قابل حمل میدانی بر پایه الیاف نوری کوچک به‌صورت تجاری در دسترس است. در میکروسکوپ رامان هم کانون، طیف می‌تواند از حجم بسیار کوچکی،</p>		<p>بله</p>		<p>طیف‌سنجی رامان<sup>۱۱</sup> تصویربرداری</p>

	<p>برای مثال میکرومتر مکعب، جمع‌آوری شود.</p>				
<p>ممکن است نیاز باشد قبل از آزمون نمونه‌های نارسانا با یک لایه نازک کربن لایه نشانی شود. دستگاه اندازه‌گیری ممکن است نسبتاً بزرگ باشد و نیاز است تا در مکانی مستقر شود که اندازه میدان الکترومغناطیسی و تداخلات مکانیکی در آن محیط به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کم باشد و ممکن است به سیستم گردش آب‌خنک کننده نیاز باشد. برای کار با میکروسکوپ، آموزش تخصصی لازم است، همچنین فرآیندهای آماده‌سازی نمونه، و تشخیص و کمینه کردن عیوب ناخواسته مربوط به آماده‌سازی نمونه نیاز به آموزش دارد. در خلا کار می‌کند، که در آن نیاز است که نمونه‌های جامد به‌اندازه کافی کوچک باشند تا در داخل محفظه خلاء جای‌گیرند. تابش‌دهی الکترونی می‌تواند نمونه را تغییر دهد. ممکن است اندازه‌گیری‌های مربوط به ذرات ریز دارای عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری زیاد باشند.</p>	<p>محدوده گسترده بزرگنمایی. عمق میدان بزرگ با بهترین تفکیک‌پذیری برای زیر ۱ نانومتر. کانون ثابت، به این معنی که با تغییر در بزرگنمایی، فاصله کانونی تغییر نمی‌کند. تصویربرداری دو و سه‌بعدی و توپوگرافی با جزئیات زیاد. سریع، تکمیل تصویربرداری و آنالیز اغلب در طی چند دقیقه. عملکرد فرود الکترون کم انرژی یا فشار گاز پایین اطراف نمونه تصویربرداری و اندازه‌گیری نمونه‌های نارسانای الکتریکی را امکان‌پذیر می‌سازد. گاز با فشار پایین اطراف نمونه امکان حکاکی در مقیاس نانومتری و رسوب مواد را فراهم می‌سازد. با دستگاه‌های مجهز ویژه، آزمون‌های هیدراته شده، حتی نمونه‌های زنده را نیز می‌توان در فشار بیش از ۶۰۰ پاسکال مورد آزمایش قرار داد. دمای نمونه می‌تواند از ۷۰ کلوین تا بالای ۱۰۰۰ کلوین متغیر باشد و دستکاری آزمون در مقیاس نانو امکان‌پذیر است. حالت‌های تصویری مختلف، اطلاعات متفاوتی را ارائه می‌دهند، برای مثال، تصویربرداری الکترون برگشتی حساس به ترکیب‌بندی<sup>۱۲</sup> تصویربرداری الکترونی ثانویه حساس به توپوگرافی. استانداردهای کالیبراسیون تجاری برای (طلا و نقره) برای اندازه در دسترس است. هنگام استفاده از پراش بس‌پراکنده الکترونی، به‌شدت به جهت‌گیری حساس است. هنگام استفاده از پراش بس‌پراکنده الکترونی، از طریق نوع بلور، شناسایی فازی ممکن است.</p>		<p>بله</p>	<p>SEM</p>	<p>میکروسکوپ الکترونی روبشی</p>

<p>ممکن است تشخیص بین ذرات کلوخه و انبوهه دشوار باشد. هنگام استفاده از پراش پس پراکنده الکترونی فقط سطوح صیقل داده شده می توانند مورد آزمون قرار گیرند. هنگام استفاده از پراش بس پراکنده الکترونی، تعیین بلورینگی فازها با قدرت تفکیک پذیری کمتر از ۱۰ نانومتر است (سطح مقطع صیقلی نمونه حاوی نانو اشیاء مورد آزمون قرار می گیرد). برای توزیع اندازه ذره، باید تعداد نسبتاً زیادی از تصاویر غیر وابسته جمع آوری شود تا یک نماینده آماری از نمونه مرتبط به دست آید.</p>					
<p>نمونه های تحت خلاء آنالیز می شوند. آماده سازی برای برخی از نمونه ها (جاسازی در رزین ها و صیقل دادن). تعداد عناصر پایش شده هم زمان می توانند محدود شوند، اما یک آنالیزگر TOF توانایی پایش صدها و هزاران یون را بر حسب (نسبت چرم به بار) <math>m/e</math> دارد. در نظر گرفته نشدن یک روش آنالیز توده ( این روش آنالیز موضعی است). برای به دست آوردن اطلاعات نانو، شکل، ماده همگن</p>	<p>شناسایی عناصر با مقادیر بسیار کم تا ۲۰۰۰ دالتون با عبوری بزرگتر از ۱۰٪، با حساسیت بالاتر از ۱ یک قسمت در یک میلیون. (دستیابی به) توزیع عنصری سه بعدی با تفکیک پذیری عمقی ۱۰ نانومتر در مد تهیه پروفایل عمقی. (دستیابی به) اطلاعات با جزئیات در مورد نسبت ایزوتوپ شیمیایی، مورد استفاده برای کمی سازی دقیق (قابلیت تکرار پذیری نقطه به نقطه ۱) ثانیه): ۰/۴ بر مایل؛ خطای درونی میانگین (۱ ثانیه): ۰/۳ بر مایل). تصویربرداری شیمیایی از سطوح با تفکیک پذیری فضایی حدود ۵۰۰ نانومتر. تهیه پروفایل عمق (مواد) غیر آلی با تفکیک پذیری عمق حدود ۱۰ نانومتر.</p>	<p>بله</p>		<p>SIMS</p>	<p>طیفسنجی جرمی یون ثانویه<sup>۱۳</sup></p>

<p>لازم است. برای جلوگیری از آلودگی نمونه حین جابه‌جایی آن مراقبت بسیاری لازم است.</p>	<p>NanoSIMS اصطلاحی است که بر استفاده از یک باریکه یونی با ابعاد لکه خیلی کوچک (کمتر از ۵۰ نانومتر) برای ایجاد آنالیزهای با تفکیک‌پذیری فضایی بالا دلالت دارد.</p>				
<p>ممکن است خواص نوری (ضریب شکست) ذرات و محیط تعلیق‌کنندگی برای کاربردهای آنالیزهای نظری ویژه (برای مثال RGD) موردنیاز باشد. ممکن است روش SLS جوابگوی آنالیز ذرات با جذب بالا (برای مثال نانوذرات فلزی همراه با اثرات تشدید پلاسمون سطحی<sup>۱۵</sup>) نباشد. محاسبه اندازه با فرض شکل ذرات ضریب شکست مشخص باشد، می‌تواند در آنالیز RGD مشارکت داده شود یا برای تبدیل Rg به شکل یک مدل تعریف‌شده استفاده شود (برای مثال، بیضی‌گون یا استوانه‌ای). در روش SLS بازه اندازه به‌وسیله طول‌موج منبع و بازه زاویه‌ای آشکارساز محدود می‌شود. با استفاده از آنالیز RGD یا تحلیل Guinier در طول‌موج لیزر هلیوم-نئون (۶۳۳ نانومتر)، Rg کوچکتر از حدود ۶۰ نانومتر می‌تواند</p>	<p>مناسب برای هواسل‌ها (فقط روش SLS) و همچنین ذرات پراکنده در مایع. محدوده دینامیکی بسیار وسیع، از ده‌ها نانومتر تا چندین میلی‌متر. امکان اندازه‌گیری قرائت مستقیم را دارد. توانایی اندازه‌گیری وابسته به زمان است. روش‌های اجرایی مدون برای تضمین کیفیت. آنالیز وابسته به زمان امکان‌پذیر است. در روش SMLS، معمولاً نیاز به آماده‌سازی نمونه نیست (یعنی برای نمونه‌های بسیار غلیظ نیاز به رقیق‌سازی نیست). در روش SMLS، هنگامی که با فناوری روبشی جفت می‌شود، حساس به تغییرات در حالت پراکنش است (به‌عنوان مثال انبوهه، کلوخه، و تهنشست).</p>	<p>بله</p>		<p>SLS/SMLS</p>	<p>پراکندگی نور ایستا<sup>۱۴</sup></p>

<p>به دست آید. حد بالای غلظت عددی منوط به همزمانی نقطه شروع است. در روش SMLS، کسر حجمی و ضرایب شکست برای محاسبه میانگین اندازه ذره موردنیاز هستند.</p>					
<p>فقط قابلیت استفاده در نانوذرات حمل شده به وسیله هوا (هوابرد) یا مایع را دارد. حد پایین اندازه تقریباً ۶۰ نانومتر؛ حد بالای اندازه تقریباً ۱۰۰ نانومتر است. حد بالای غلظت عددی منوط به همزمانی نقطه شروع است.</p>	<p>امکان دستیابی به تفکیک پذیری بالا. فرضیات توزیع اندازه موردنیاز نیست. اندازه گیری به صورت قرائت مستقیم انجام می شود. قابلیت اندازه گیری وابسته به زمان است. روش های اجرایی مدون برای تضمین کیفیت.</p>	<p>بله</p>			<p>روش های برهم کنش نور- تک ذره ای<sup>۱۶</sup></p>
<p>نمونه هایی بیش از ۱/۵ میلی گرم موردنیاز است. نمونه هایی که مرطوب هستند لازم است پیش از آنالیز خشک شوند.</p>	<p>قابل استفاده بودن در اتمسفرهای مختلف است. روبش: از حدود دمای محیط تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس. مطالعات هم دما در دمای ثابت برای زمان هایی از چند ثانیه تا چندین ساعت امکان پذیر است.</p>		<p>بله</p>	<p>TGA</p>	<p>آنالیز گرما - وزن سنجی<sup>۱۷</sup></p>
<p>صرف زمان طولانی برای بدست آوردن آمارهای مناسب برای اندازه گیری های موردنیاز است. زمان و هزینه بالای تجهیزات و نگهداری. اساساً محدود به مواد با چگالی بالای الکترونی؛ مواد نرم فاقد کنتراست کافی هستند ( مگر اینکه رنگ شوند) تخریب یا تغییر نمونه</p>	<p>تصویربرداری با تفکیک پذیری ۷۰ میکرومتر با بهترین ابزارها وجود دارد. با استفاده از EDS و EELS می توان اطلاعات شیمیایی را به دست آورد. برای آنالیز شکل سه بعدی کامل می توان از توموگرافی (برش نگاری) استفاده کرد. تصویربرداری در مقیاس کوچکتر از نانومتر. تحلیل تصویر خودکار برای بهبود ارتباط آماری و جریان کار. دردسترس بودن استانداردهای کالیبراسیون تجاری طلا و نقره برای اندازه وجود دارد.</p>		<p>بله</p>	<p>TEM</p>	<p>میکروسکوپ الکترونی عبوری</p>

<p>به وسیله باریکه الکترونی. کالیبراسیون بزرگ‌نمایی برای اندازه‌گیری‌های اندازه دقیق الزامی است. عموماً قادر به تمایز قائل شدن بین انبوهه، کلوخه و عیوب ناخواسته نیست. آماده‌سازی نمونه برای کسب نتایج خوب الزامی است. با تغییر سامانه عدسی‌ها ممکن است کالیبراسیون تغییر کند.</p>					
<p>آلودگی سطح می‌تواند آنالیز کمی و کیفی را پیچیده کند. تخریب سطح انواع خاص نمونه‌ها، ناشی از نوردهی طولانی‌مدت پرتو ایکس ممکن است. قادر به تشخیص هیدروژن و هلیوم نیست. شرایط خلاء بسیار بالا می‌تواند آنالیز انواعی از نمونه‌ها (که قابلیت آنالیز دارند) را محدود کند.</p>	<p>عمق آنالیز از نانومتر ۱۰ تا ۱۰ نانومتر (بسته به نمونه) را دارد. ناحیه آنالیز می‌تواند به کوچکی ۱۰ نانومتر باشد. اطلاعات در مورد حالت و پیوند شیمیایی را می‌دهد. آشکارسازی همزمان الکترون‌های اوژه می‌تواند در شناسایی عنصری کمک کند.</p>	<p>بله</p>	<p>بله</p>	<p>XPS</p>	<p>طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس<sup>۱۸</sup></p>
<p>1-Auger Electron Spectroscopy (scanning)                  2- Differential Scanning Calorimetry                  3- Rigid Amorphous Fraction (RAF)                  4- Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)                  5- Field Flow Fractionation (FFF)                  6- Fluorescence Spectroscopy (FL)                  7- Fourier Trans-form Infrared Spectroscopy (FTIR)                  8- Band                  9- Liquid Chromatography- Mass Spectroscopy (LC-MS)                  10- Optics I Absorbtion Spectroscopy (UV/Vis/NIR)                  11- Raman Spectroscopy                  12- Backscattered (پراکنش انرژی الکترومغناطیسی توسط ذرات ریز و برگشت آن به منبع ارسال کننده)                  13- Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)                  14- Static Light Scattering (SLS)                  15- surface plasmon resonance                  16- Single Particle Light Interaction Methods                  17- Thermo-Gravimetric Analysis                  18- X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)</p>					

### کتابنامه

- [1] Nowack B., David R.M., Fissan H., Morris H., Shatkin J.A., Stintz M., Zepp R., Brouwer D. Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites. *Environ Int.*, **59**, 2013, p. 1-11.
- [2] Mueller N.C., & Nowack B. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 2008, pp. 4447-4453.
- [3] Liu H.H., & Cohen Y. Multimedia environmental distribution of engineered nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 2014, pp. 3281-3292.
- [4] Keller A.A., McFerran S., Lazareva A., Suh S. Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J Nanopart. Res.*, **15**, 2013, pp. 1692-1708.
- [5] Sharma V.K., Filip J., Zboril R., Varma R.S. Natural inorganic nanoparticles–formation, fate, and toxicity in the environment. *Chemical Society Reviews*, **44** (23), 2015, pp.8410-8423.
- [6] Daher N., Hasheminassab S., Shafer M.M., Schauer J.J., Sioutas C. Seasonal and spatial variability in chemical composition and mass closure of ambient ultrafine particles in the egacity of Los Angeles. *Environ Sci: Processes & Impacts*, **15**, 2013, pp. 283-295.
- [7] Hartmann N.B., Skjolding L.M., Hansen S.F., Kjølholt J., Gottschalck F., Baun A. Environmental fate and behaviour of nanomaterials, The Danish Environmental Protection Agency, Environmental Project No. 1594. 2014.
- [8] ISO 5667-1: 2006, *Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling technique*
- یادآوری - استاندارد ملی شماره ۱۱۶۱۱: سال ۱۳۸۷ کیفیت آب - نمونه برداری-راهنمای طراحی برنامه های نمونه برداری با استفاده از استاندارد ISO5667-1:1980, تدوین شده است.
- [9] da Silva B. F., Pérez S., Gardinalli P., Singhal R. K., Mozeto A. A., Barceló D. Analytical chemistry of metallic nanoparticles in natural environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **30**, 2011, pp. 528-540.
- [۱۰] استاندارد ملی شماره ۲۲۶۱۱: سال ۱۳۹۶، فناوری نانو- ماتریس روش اندازه گیری برای مشخصه یابی نانواشیاء با استفاده از استاندارد ISO/TR 18196: 2016, تدوین شده است.
- [11] Ostraat M.L., Thornburg J.W., Malloy Q.G. Measurement strategies of airborne nanomaterials. *Environ Eng Sci*, **30**, 2013, pp. 126-132.
- [12] Solomon P.A., Mitchell W., Tolocka M., Norris G., Gemmill D., Wiener R. Evaluation of PM2.5 Chemical Speciation Samplers for Use in the EPA National PM2.5 Chemical Speciation Network, Office of Research and Development, National Exposure Research Laboratory, EPA- 454/R-01-005. 2001.

- [13] Catinon M., Ayrault S., Boudouma O., Bordier L., Agnello G., Reynaud S., Tissut M. Are coarse particles unexpected common reservoirs for some atmospheric anthropogenic trace elements? A case study. *Atmospheric Environment*, **74**, 2013, pp. 217-226.
- [14] McGinnis J.E., Heo J., Olson M.R., Rutter A.P., Schauer J.J. Understanding the sources and composition of the incremental excess of fine particles across multiple sampling locations in one air shed. *J Environ Sci (China)*, **26**, 2014, pp. 818-826.
- [15] Ostraat M.L. Industry-led Initiative for Occupational Health and Safety. In Hull M., & Bowman D. Eds., *Nanotechnology Environmental Health and Safety*, First Edition. Amsterdam: Elsevier, Inc., p. 181. 2009.
- [16] Baalousha M., Stolpe B., Lead J.R. Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: A critical review. *J. Chromat. A*, **1218**, 2011, pp. 4078–4103.
- [17] Li D., Lyon D.Y., Li Q., Alvarez P.J. Effect of soil sorption and aquatic natural organic matter on the antibacterial activity of a fullerene water suspension. *Environ Toxicol Chem.*, **27**, 2008, pp.1888-1894.
- [18] Grillo R., Rosa A.H., Fraceto L.F. Engineered nanoparticles and organic matter: a review of the state-of-the-art. *Chemosphere*, **119**, 2015, pp. 608-619.
- [19] Wang Y., Westerhoff P., Hristovski K.D. Fate and biological effects of silver, titanium dioxide, and C 60 (fullerene) nanomaterials during simulated wastewater treatment processes. *Journal of hazardous materials*, **201**, 2012, pp.16-22.
- [20] Zhang W., Xiao B., Fang T. Chemical transformation of silver nanoparticles in aquatic environments: mechanism, morphology and toxicity. *Chemosphere*, **191**, 2018, pp. 324-34.
- [21] Tong T., Fang K., Thomas S.A., Kelly J.J., Gray K.A., Gaillard J.F. Chemical Interactions between Nano-ZnO and Nano-TiO<sub>2</sub> in a Natural Aqueous Medium. *Environmental science & technology*, **48**, 2014, pp. 7924-7932.
- [22] Zhang L., Li X., He R., Wu L., Zhang L., Zeng J. Chloride-induced shape transformation of silver nanoparticles in a water environment. *Environmental Pollution* **204**, 2015, pp.145-151
- [23] Conway J.R., Adeleye A.S., Gardea-Torresdey J., Keller A.A. Aggregation, Dissolution, and Transformation of Copper Nanoparticles in Natural Waters. *Environmental science & technology*, **49**(5), 2015, pp. 2749-2756.
- [۲۴] استاندارد ملی شماره ۴-۱۱۶۱۱: سال ۱۳۹۵ کیفیت آب- نمونه برداری- قسمت ۴: نمونه برداری از دریاچه های طبیعی و مصنوعی - راهنما.
- [25] ISO 5667-6: 2014, *Water quality — Sampling — Part 6:Guidance on sampling of rivers and Streams*
- [26] Zhou X.X., Liu R., Liu J.F. Rapid chromatographic separation of dissoluble Ag (I) and silver-containing nanoparticles of 1-100 nanometer in antibacterial products and environmental



- waters. *Environmental science & technology*, **48**, 2014, pp. 14516-14524.
- [27] Metreveli G., Philippe A., Schaumann G.E. Disaggregation of silver nanoparticle homoaggregates in a river water matrix. *Science of The Total Environment*, **535**, 2015, pp. 35-44.
- [28] Farré M., Gajda-Schrantz K., Kantiani L., Barceló D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment. *Anal Bioanal Chem*, **393**, 2009, pp. 81-95.
- [29] Hou W.C., Stuart B., Howes R., Zepp R.G. Sunlight-driven reduction of silver ions by natural organic matter: formation and transformation of silver nanoparticles. *Environmental science & technology*, **47**(14), 2013, pp. 7713-7721.
- [30] Liu J.F., Yu S.J., Yin Y.G., Chao J.B. Methods for separation, identification, characterization and quantification of silver nanoparticles. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **33**, 2012, pp. 95-106.
- [31] Utsunomiya S., & Ewing R.C. 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. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2003, pp. 786-791
- [32] Benn T.M., & Westerhoff P. Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 2008, pp. 4133-4139.
- [33] Buchau A., Rucker W.M., de Boer C.V., Klaas N. Inductive detection and concentration measurement of nano sized zero valent iron in the subsurface. *IET Sci Meas Technol.*, **4**, 2010, pp. 289-297.
- [34] Westerhoff P.K., Kiser M.A., Hristovski K. Nanomaterial removal and transformation during biological wastewater treatment. *Environ Eng Sci*, **30**, 2013, pp. 109-117
- [35] Kaegi R., Ulrich A., Sinnet B., Vonbank R., Wichser A., Zuleeg S., Simmler H., Brunner S., Vonmont H., Burkhardt M., Boller M. Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ Pollut.*, **156**, 2008, pp. 233-239.
- [36] Schierz A., Parks A.N., Washburn K.M., Chandler G.T., Ferguson P.L. Characterization and quantitative analysis of single-walled carbon nanotubes in the aquatic environment using near-infrared fluorescence spectroscopy. *Environmental science & technology*, **46**(22), 2012, pp.12262-12271.
- [37] Zhao J., Wang Z., White J.C., Xing B. Graphene in the aquatic environment: adsorption, dispersion, toxicity and transformation. *Environmental science & technology*, **48**(17), 2014, pp. 9995-10009.
- [38] Rocha T.L., Mestre N.C., Saboia-Morais S.M.T., Bebianno M.J. Environmental behaviour and ecotoxicity of quantum dots at various trophic levels: a review. *Environment International*, **98**, 2017, pp. 1-17.
- [39] Callegaro S., Minetto D., Pojana G., Bilanicová D., Libralato G., Ghirardini A.V., Hassellöv M., Marcomini A. Effects of alginate on stability and ecotoxicity of nano-TiO<sub>2</sub> in artificial

seawater. *Ecotoxicology and environmental safety*, **117**, 2015, pp. 107-114.

- [40] ISO 5667-9: 1992, *Water quality — Sampling — Part 9: Guidance on sampling from marine waters*
- [41] Bruland K.W., Franks R.P., Knauer G.A., Martin J.H. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel at the nanogram per liter level in sea water. *Analytica Chimica Acta*, **105**, 1979, pp. 233-245.
- [42] Strickland J.D., & Parsons T.R. A practical handbook of seawater analysis. Bulletin 167 ( 2nd edition), Fisheries Research Board Of Canada, Ottawa 1972.
- [43] Demir V., Ates M., Arslan Z., Camas M., Celik F., Bogatu C., Can Ş.S. Influence of Alpha and Gamma-Iron Oxide Nanoparticles on Marine Microalgae Species. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, **95**(6), 2015, pp. 752-757.
- [44] Adegboyega N.F., Sharma V.K., Siskova K., Zbořil R., Sohn M., Schultz B.J., Banerjee S. Interactions of aqueous Ag<sup>+</sup> with fulvic acids: mechanisms of silver nanoparticle formation and investigation of stability. *Environmental science & technology*, **47**(2), 2012, pp. 757-764.
- [۴۵] استاندارد ملی شماره ۱۲-۱۶۱۱: سال ۱۳۹۷، کیفیت آب- نمونه برداری- قسمت ۱۲: نمونه برداری از رسوبات کف رودخانه ها، دریاچه ها و نواحی دهانگاهی (مصبی)-راهنما
- [46] Loring D.H., & Rantala R.T. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-science reviews*, **32**(4), 1992, pp. 235-83.
- [47] Antizar-Ladislao B., Bhattacharya B.D., Chaudhuri S.R., Sarkar S.K. Impact of silver nanoparticles on benthic prokaryotes in heavy metal-contaminated estuarine sediments in a tropical environment. *Marine pollution bulletin*, **99**(1), 2015, pp.104-111.
- [48] Civeira M.S., Ramos C.G., Oliveira M.L., Kautzmann R.M., Taffarel S.R., Teixeira E.C., Silva L.F. Nano-mineralogy of suspended sediment during the beginning of coal rejects spill. *Chemosphere*, **145**, 2016, pp. 142-147.
- [49] Ramskov T., Forbes V. E., Gilliland D., Selck H. Accumulation and effects of sediment-associated silver nanoparticles to sediment-dwelling invertebrates. *Aquatic Toxicology*, **166**, 2015, pp. 96-105.
- [50] Bao S., Wang H., Zhang W., Xie Z., Fang T. An investigation into the effects of silver nanoparticles on natural microbial communities in two freshwater sediments. *Environmental Pollution*, **219**, 2016, pp. 696-704.
- [51] Carling P.A., & Reader N.A. A freeze-sampling technique suitable for coarse river bed-material. *Sedimentary Geology*, **29**(2-3), 1981, pp. 233-239.
- [52] Zimmermann A., Coulombe-Pontbriand M., Lapointe M. Biases of submerged bulk and freeze-core samples. *Earth Surface Processes and Landforms*, **30**(11), 2005, pp. 1405-1417.
- [53] Isaacson C.W., Kleber M., Field J.A. Quantitative analysis of fullerene nanomaterials in environmental systems: a critical review. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2009, pp. 6463-6474.

- [54] Carboni A., Helmus R., Parsons J.R., Kalbitz K., de Voogt P. A method for the determination of fullerenes in soil and sediment matrices using ultra-high performance liquid chromatography coupled with heated electrospray quadrupole time of flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1433**, 2016, pp. 123-130.
- [55] Lecoanet H.F., Bottero J.Y., Wiesner M.R. Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media. *Environ. Sci. Technol.*, **38**(19), 2004, pp. 5164-5169
- [56] Solovitch N., Labille J., Rose J., Chaurand P., Borschneck D. Wiesner, M.R., and Bottero, J.Y. Concurrent Aggregation and Deposition of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in a Sandy Porous Media, *Environ. Sci. Technol.* **44**, 2010, pp.4897-4902.
- [57] Hedberg J., Oromieh A.G., Kleja D.B., Wallinder I.O. Sorption and dissolution of bare and coated silver nanoparticles in soil suspensions—Influence of soil and particle characteristics. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **50**(9), 2015, pp. 891-900.
- [58] Navarro D.A., Banerjee S., Watson D.F., Aga D.S. Differences in soil mobility and degradability between water-dispersible CdSe and CdSe/ZnS quantum dots. *Environ. Sci. Technol.*, **45**(15), 2011, pp. 6343-6349.
- [59] Avanası R., Jackson W. A., Sherwin B., Mudge J. F., Anderson T. A. C60 fullerene soil sorption, biodegradation, and plant uptake. *Environ. Sci. Technol.*, **48**(5), 2014, pp. 2792-2797.
- [60] Tavares D.S., Rodrigues S.M., Cruz N., Carvalho C., Teixeira T., Carvalho L., Duarte A.C., Trindade T., Pereira E., Römken P.F.A.M. Soil-pore water distribution of silver and gold engineered nanoparticles in undisturbed soils under unsaturated conditions. *Chemosphere*, **136**, 2015, pp. 86-94.
- [61] Antisari L. V., Carbone S., Gatti A., Vianello G., Nannipieri P. Uptake and translocation of metals and nutrients in tomato grown in soil polluted with metal oxide (CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) or metallic (Ag, Co, Ni) engineered nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**(3), 2015, pp. 1841-1853.
- [62] Carbone S., Antisari L. V., Gaggia F., Baffoni L., Di Gioia D., Vianello G., Nannipieri P. Bioavailability and biological effect of engineered silver nanoparticles in a forest soil. *Journal of hazardous materials*, **280**, 2014, pp. 89-96.
- [63] Tourinho P. S., van Gestel C. A., Jurkschat K., Soares A. M., Loureiro S. Effects of soil and dietary exposures to Ag nanoparticles and AgNO<sub>3</sub> in the terrestrial isopod *Porcellionides pruinosus*. *Environmental Pollution*, **205**, 2015, pp. 170-177.
- [64] ISO 10808: 2010, *Nanotechnologies — Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing*
- [65] ISO/DTR 18196, *Measurement technique matrix for nano-objects*
- [66] ISO/TS 19590, *Nanoparticles — Detection and characterization using single-particle ICP-MS*
- [67] ISO/DTR 20489, *Separation and size fractionation for the characterization of metal-based*

*nanoparticles in water samples*

[68] ISO/TR 16196, *Compilation and description for sample preparation and dosing methods for engineered and manufactured nanomaterials*

[69] ISO 18400-104: 2018, *Soil quality — Sampling — Part 104: Strategies*