

葛小鹏, 汤鸿霄, 王东升, 等. 原子力显微镜在环境样品研究与表征中的应用与展望[J]. 环境科学学报, 2005, 25(1): 5-17

GE Xiaopeng, TANG Hongxiao, WANG Dongsheng *et al.* Atomic force microscopy and its application in the characterization of environmental samples[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(1): 5-17

# 原子力显微镜在环境样品研究与表征中的应用与展望

葛小鹏, 汤鸿霄, 王东升, 吕春华, 黄 鹂

中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

**摘要:** 简要阐述了原子力显微镜仪器操作原理及最新成像技术发展情况; 结合作者近期的研究工作, 从环境微生物界面观察与表征、腐殖酸在微界面上的聚集行为观测、无机高分子絮凝剂的界面形貌及行为观察以及膜材料表面结构观测与表征等 4 个方面对原子力显微镜在环境领域内的应用情况作了概括介绍。最后, 对原子力显微镜在环境微界面研究与表征中的应用前景进行了展望。

**关键词:** 原子力显微镜; 环境应用; 腐殖酸; 环境微生物; 聚合氯化铝; 膜表面形貌; 微界面

文章编号: 0253-2468(2005)01-0005-12 中图分类号: X-1 文献标识码: A

## Atomic force microscopy and its application in the characterization of environmental samples

GE Xiaopeng, TANG Hongxiao, WANG Dongsheng, LÜ Chunhua, HUANG Li

State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

**Abstract:** Since the invention of atomic force microscope (AFM) in 1986 a series of novel scanning probe microscopes termed as scanning force microscopy (SFM) have been developed such as the atomic force microscope (AFM), lateral force microscope (LFM), magnetic force microscope (MFM), electrical force microscope (EFM) and others. The basic principles mainly are focused on the various interaction origins between tip and sample. In this review, operation modes and some new imaging techniques of SFM are briefly introduced. Their applications are discussed, with the emphasis on the study and characterization of environmental samples in the micro-interfacial process, such as the surface morphology imaging of environmental microbes, behavior observation of aggregation from humic substances at water-solid interface, the interaction mechanism and the morphology study of inorganic polymer flocculants ( $Al_{13}$  cluster etc.), the characterization of surface topography and pore structures of the membrane materials etc. With the more use of AFM in the environmental sciences, the authors believe that it will play a significant role in the study on various environmental processes, especially in the observation and identification of the morphology and performance for the environmental nanoparticles (ENP) on subsurface.

**Keywords:** atomic force microscopy (AFM); humic substances;  $Al_{13}$  cluster; polyaluminum chloride (PACl); membrane surface morphology; environmental microbes; micro-interface

1982 年国际商业机器公司 (IBM) 瑞士苏黎世实验室的科学家葛·宾尼 (Gerd Binnig) 与海·罗雷尔 (Heinrich Rohrer) 共同研制发明了世界上第一台新型表面分析仪器——扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, STM)<sup>[1]</sup>, 使人类首次能够在实空间内观察单个原子在物质表面的排列状态以及与表面电子态密度函数有关的物理、化学性质<sup>[2]</sup>。它可在原子级分辨率水平上测量材料的表面形貌, 使得对材料表面的定域表征成为可能。此后, 相继衍生出包括扫描隧道电位仪 (STP)、扫描离子电导显微镜 (SICM)、光子扫描隧道显微镜 (PSTM)、扫描近场光

学显微镜 (SNOM)、原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM)、层力/摩擦力显微镜 (LFM)、静电力显微镜 (EFM)、磁力显微镜 (MFM)、电化学显微镜等在内的其主要结构及工作方式相似或相近的显微分析仪器系列, 逐步发展成为一个庞大的“扫描探针显微镜 (Scanning Probe Microscope, SPM)”家族。目前这个显微镜家族成员还在不断壮大, 成为人类认识与探索微观世界的一种强有力的工具。

作为一种新型仪器技术手段, 原子力显微镜自 1986 年首次发明<sup>[3]</sup> 并投入商业应用以来, 因其具有独特的高分辨成像能力 (可在原子、分子水平及亚微

收稿日期: 2004-06-07; 修订日期: 2004-08-11

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (20037010); 国家自然科学基金面上基金项目 (20277042)

作者简介: 葛小鹏 (1966—), 男, 博士生, xp\_ge@126.com

观即介观水平上进行观测), 观察样品不受样品导电性限制, 可在大气、真空及液体环境条件下进行成像观察等优点, 在生物医学<sup>[4~12]</sup>、高分子材料<sup>[13, 14]</sup>、纳米材料及表面科学(如半导体材料、催化剂等)<sup>[15~19]</sup>以及原子、分子操纵和纳米加工<sup>[20~22]</sup>等领域得到了广泛应用. 原子力显微镜不仅可给出样品表面微观形貌的直观的三维结构信息, 而且还可探测样品表面或界面在纳米尺度上表现出来的物理、化学性质, 如样品的表面硬度、粘弹性(粘附力)、摩擦学性质<sup>[23, 24]</sup>、磁畴分布及表面电荷等. 同时, 原子力显微镜还可直接记录溶液体系中液-固界面上的一些生物或化学反应的动态变化过程<sup>[25]</sup>, 研究测定各种相互作用力, 如胶体颗粒间的 DLVO 作用力<sup>[26]</sup>、蛋白质膜及生物细胞的粘附力<sup>[27, 28]</sup>、蛋白质分子间及分子内作用力, 如配体-受体相互作用以及免疫抗原-抗体间相互作用等<sup>[29~31]</sup>、化学基团间的专属作用力<sup>[32]</sup>、细菌微生物表面电荷及静电力作用研究<sup>[33, 34]</sup>等. 本文结合作者的研究工作对原子力显微镜及其在环境微界面研究与表征工作中的应用进行综述.

## 1 原子力显微镜(AFM)的成像及工作模式

原子力显微镜以带有尖锐微小针尖的微悬臂探针作为传感器, 利用压电陶瓷扫描器及反馈电子线路在接近样品表面处控制探针相对于样品的扫描及定位特性. 通过探测针尖尖端原子与样品表面原子之间的作用力引起的微悬臂弯曲形变来获得样品表面形貌的三维结构信息以及其它各种相关性质. 探针针尖与样品表面原子之间存在着原子间斥力、范德华引力、摩擦力、形变力、磁力、静电力及化学作用力等各种相互作用, 其中主要是范德华引力和原子间排斥力. 根据作用力随针尖-样品间距的变化情况可以将其概括为短程排斥力和长程吸引力. 作用力与针尖-样品间距的关系如图 1 所示<sup>[35]</sup>.

根据扫描成像时针尖-样品间的距离以及其主要作用力性质的不同, 原子力显微镜主要有 3 种成像工作模式: 接触模式(Contact mode), 非接触模式(Noncontact mode)和接触共振模式或轻敲模式(Tapping mode).

接触模式探针针尖与样品间的作用力处在原子间排斥力区域, 扫描成像时针尖与样品基本上是紧密接触的, 并在样品表面上滑动. 针尖与样品之间的相互作用力是两者相接触原子间的排斥力, 约为  $10^{-8} \sim 10^{-11}$  N, 正是凭借这种库仑排斥力, 接触模式

可获得稳定、高分辨样品表面形貌图像. 但此模式在扫描成像过程中由于针尖在样品表面上的拖拽而产生横向剪切作用力以及受在大气环境下样品表面吸附层的存在而对针尖产生的表面张力(粘附力)影响等, 对柔软、易脆及粘附力较强的生物及高分子样品成像会造成较大破坏, 故其应用受到一定的限制. 此模式通常包括恒力(constant-force mode)和恒高(constant-height mode)2 种操作模式. 与非接触模式和轻敲模式相比, 接触模式扫描速度一般较快.

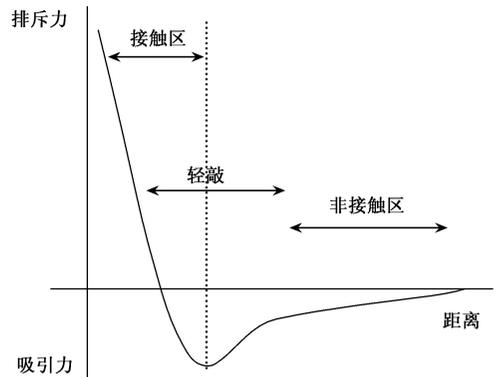


图 1 作用力与针尖-样品间距的关系

Fig. 1 Schematic of the dependence of interaction forces on the tip-sample separation

非接触模式也称吸引力模式, 该模式针尖-样品间的作用力是处在吸引力区域内较弱的长程范德华力. 为了提高信噪比, 采用在针尖上施加一微小的高频振荡信号来检测其微小的针尖-样品作用力. 通过保持微悬臂共振频率或振幅恒定来控制针尖与样品之间的距离, 使探针针尖在样品表面上方 5 ~ 20 nm 距离处扫描, 探针始终不与样品表面接触, 因而针尖不会对样品造成污染或产生破坏, 避免了接触模式中遇到的一些问题. 该模式虽增加了仪器的检测灵敏度, 但相对较长的针尖-样品间距使得其实际分辨率往往要比接触模式低. 而且, 由于探针针尖很容易被表面吸附层的表面压吸引到样品表面造成图像反馈数据不稳定和对样品的破坏. 因此, 非接触模式在实际操作上比较困难, 且不适合于在液体环境下成像, 从而使其应用受到了较大程度的限制.

轻敲模式是介于接触模式和非接触模式之间的一种成像工作模式. 它的特点是扫描过程中微悬臂进行高频振荡, 并具有比非接触模式更大的振幅(大于 20 nm), 针尖在振荡期间间歇地与样品表面接触. 由于针尖同样品接触, 分辨率几乎与接触模式

一样好; 同时又由于针尖与样品接触时间非常短暂, 因此由剪切力引起的对样品的破坏几乎完全消失, 克服了常规扫描模式的局限性. 由于是垂直作用力, 样品表面受横向摩擦力、压缩力及剪切力的影响较小. 与非接触模式相比, 轻敲模式的另一优点是它具有较大的线性操作范围, 使得其垂直反馈系统高度稳定, 可对样品进行重复观察测量. 另外, 在液体环境中进行轻敲模式操作还可进一步减小作用在样品上的横向摩擦力和与表面张力, 避免了接触模式中经常引起的样品损伤, 其可测量的稳定成像力可低至  $200\text{pN}$  以下, 非常适用于在接近生理条件下的生物大分子样品高分辨成像观察. 轻敲模式的主要缺点是其扫描速度一般比接触模式扫描速度要慢.

原子力显微镜除了对样品表面进行形貌观测之外, 还可进行力对针尖-样品间距离的关系曲线的测量. 原子力显微镜能够记录探针针尖在接近, 甚至压入样品表面, 然后脱离样品表面过程中, 微悬臂所受力的大小, 得到力-距离曲线. 它包含了丰富的有关针尖-样品表面之间的相互作用信息, 可用来测量探针针尖与样品表面间的长程吸引或排斥力, 揭示定域化学和机械性质, 例如粘附力<sup>[27,28]</sup>、弹力以及吸附分子层厚度或键断裂长度等. 如果对探针针尖进行特定分子或基团修饰, 利用力曲线分析技术还可给出特异结合分子间力或化学键的强度, 其中包括特定分子间的胶体力<sup>[26]</sup>以及疏水力、长程引力等. 图 2 给出了典型的力曲线 (force-separation curve) 特征. 它表示微悬臂固定端垂直接近样品, 之后又离开样品表面的过程中, 微悬臂自由端 (探针针尖) 发生形变的情况. 这一过程是通过在扫描器  $z$  轴电极上施加三角波形电压来完成的, 电压引起扫描器在垂直方向进行伸展和收缩, 从而使微悬臂和样品间

产生相对位移. 首先使扫描器  $z$  轴伸展, 让微悬臂接近样品表面, 然后通过扫描器  $z$  轴的收缩使探针离开样品表面. 与此同时, 测量微悬臂自由端在探针接近和离开样品表面过程中的形变. 对应一系列针尖不同位置和微悬臂形变量作图, 就可得到力曲线.

## 2 原子力显微镜的最新检测成像技术

### 2.1 相位成像 (Phase Imaging) 技术

相位检测成像是指在轻敲模式扫描过程中通过记录驱动微悬臂周期性振荡的信号与微悬臂响应信号的相位差值, 即相位滞后角的变化来对所观察样品表面进行成像的一种新的成像检测技术. 它是 Tapping mode AFM 应用技术的一种重大突破, 能够提供其它模式所不能揭示的有关样品表面结构在纳米尺度上的变化信息, 如表面组分、粘附性、摩擦、粘弹性的变化等. 该项技术可与轻敲模式 (TM AFM)、磁力模式 (MFM)、力调制模式 (FMM) 等多种工作模式一起使用, 同时获得有关样品表面形貌、结构及其它各种表面性质等多方位的大量信息. 例如, 在轻敲模式中, 微悬臂被压电驱动装置激发至共振振荡, 振荡振幅作为反馈信号可用于测量样品的形貌变化. 在相位成像中, 微悬臂振荡的相角与微悬臂压电驱动器信号同时被扩展电子线路 (Extender Electronics Module, EEM) 记录, 其相位差用来测量表面性质的不同. 用户可以选取高度、振幅以及相位成像等成像方式, 同时观察表面形貌和相位图像, 获得有关样品表面形貌、硬度及粘弹性等信息. 相位成像还可作为实时反差增强技术, 可以更清晰地观察表面结构并不受高度起伏的影响. 大量研究表明, 相位成像对于较强的表面摩擦和粘附性变化反应很灵敏, 它可在较宽的应用范围内给出很有价值的信息. 它弥补了力调制和 LFM 方法中有可能引起样品破坏和产生较低分辨率的不足, 可提供更高分辨率的图像细节, 在复合材料表征、表面摩擦和粘附性检测以及表面污染发生过程研究方面已得到了广泛应用, 它必将在纳米尺度上对材料性能的研究发挥更重要的作用<sup>[36,37]</sup>.

### 2.2 Interleave/Lift Mode 成像技术

Interleave/Lift Mode 技术是在检测成像较弱的长程作用力如磁力、静电力等基础上发展起来的一种成像操作技术. 其工作原理同非接触模式有些相似, 但探针针尖有所不同, 测量磁力的磁力显微镜 (MFM) 需采用磁性针尖, 测量电场力 (静电力) 的电

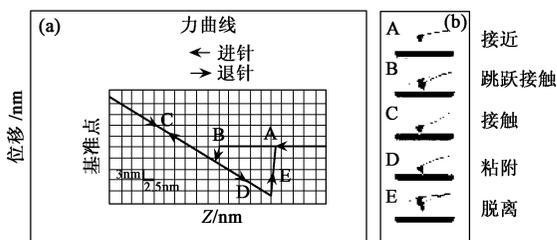


图 2 原子力显微镜力曲线图

(a) 微悬臂变形对应针尖-样品间距的关系曲线;

(b) 力曲线上几个特征点处的针尖-样品相互作用图示.

Fig. 2 Typical AFM force-displacement curve with schematic labeling corresponding tip-sample interaction

场力显微镜(EFM)要使用导电性针尖(表面有一层导电涂层,通常需在针尖或样品上施加一定电压),而且操作时,针尖与样品间距要比非接触模式间距(5~20 nm)大,一般为10~200 nm.进行成像操作时,每条扫描线上都进行2次扫描测量(每次又都包括trace和retrace).首先,第1次扫描测量的形貌数据采用一般的轻敲模式获得,使探针与样品表面接触进行扫描.这时,力检测器检测的是针尖和样品间的短程原子间斥力.在这条表面形貌扫描线被记录后,针尖在第1次扫描时的位置进行第2次扫描,此时针尖将抬起并离开样品表面一定距离,一般为100 nm左右,并在第2次扫描时保持不变.力检测器检测的是作用在针尖上的长程作用力如磁力、静电力等.因此,对应样品的扫描位置可同时获得样品表面的形貌图及其磁力或静电力图象.该技术在磁性材料等研究方面是一种很有力的实验技术,它具有高分辨率、不破坏样品及样品无需特别制备等特点.由于它能同时获得样品表面的AFM形貌图和磁力梯度图,因而可直接观察样品表面结构与磁畴结构对应关系,同其它磁畴结构表征方法相比,它具有更高的分辨率(空间分辨率可达10 nm),能观察到样品表面的微磁结构.近年来,在研究磁记录体系、磁性薄膜磁畴结构以及铁磁学基本现象等方面,MFM越来越显示出重要性和优越性.与MFM相似,Interleave/Lift Mode的另一重要应用是用于电场力梯度的成像检测,即静电力显微镜(EFM).它对于电场力梯度有较大反差、由材料或者性质上的不同导致电势不同(表面上有1V左右电压)且表面形貌相当平滑的样品,具有捕获电荷的样品以及导电区域上部具有绝缘层(不利因素)的样品比较适合<sup>[38]</sup>.

除上面介绍的成像技术外,还有力调制(Force Modulation)成像、快速扫描(Fast Scan)成像以及Q-control相位增强(Phase Control Enhancement)等成像技术,这里不再赘述.

### 3 原子力显微镜在环境样品研究中的应用

原子力显微镜在环境胶体界面领域的应用研究始于20世纪90年代初<sup>[39,40]</sup>,最初主要用于环境地质领域中包括矿物的溶蚀、风化现象等在内的矿物表面成像观察与结构研究.随着这一技术的不断完善与发展,其应用范围也逐步扩展.它不仅可用于矿物及环境颗粒物的表面结构及其微观形貌观测,表征矿物在溶解、结晶生长、吸附、异相成核作用以及

氧化还原反应等过程中的形貌结构变化<sup>[41~45]</sup>,而且,还可探测其表面双电层结构,利用原子力显微镜的胶体探针技术研究测定矿物/水界面之间的作用力<sup>[26,46]</sup>以及浮选过程中矿物颗粒与气泡表面之间的作用力<sup>[47]</sup>等,从而为在纳米尺度以及原子、分子高分辨成像等更高层次水平上深入直观地探究环境微界面过程的作用机理提供了强大的仪器技术支持.有关原子力显微镜在环境胶体界面领域内的应用情况,Maurice<sup>[48]</sup>早期曾对此做过评述.本文将结合作者最近的研究工作对原子力显微镜在环境水质学领域中微界面过程研究的应用作一总结和评述.

在人类社会及动植物赖以生存的自然环境(包括大气、土壤和水体)中,普遍存在着形形色色的、大小在纳米及微米量级甚至更大范围的实体微粒.各类颗粒物群体具有极为广阔的比表面积或拥有大量的活性官能团,进行着包括配合、聚合、沉淀、多核化合物及簇生成、结晶、催化降解、表面覆盖与颗粒间架桥等各种生物物理化学反应以及诸如界面动力学、界面传质、流体中颗粒物化学动态学、分形学等迁移转化过程,构成了十分广阔的环境微界面体系.环境颗粒物本身既可成为污染物,又可与微污染物进行各种界面上或溶液中的化学反应,从而作为微量污染物进行扩散、迁移以及转化的主要载体,在很大程度上影响甚至决定着污染物的生态环境效应及其最后的循环归宿,在各种环境过程中起着主导作用<sup>[49~52]</sup>.因此,利用原子力显微镜对颗粒物的表面结构、微观形貌以及其界面行为与现象进行观测与表征是近代仪器的重要发展,也是环境科学与技术研究的重要发展趋势之一.

有关大气环境中的颗粒物如大气气溶胶等的原子力显微镜观察与表征,已有一些文献报道<sup>[53~57]</sup>.对于水体中的颗粒物以及有关的微界面水质过程研究,原子力显微镜也提供了巨大的应用潜力,并陆续有一些研究报道.例如,Buffle等<sup>[58]</sup>分别用TEM及AFM对水体中不同种类胶体颗粒如无机、有机以及生物大分子等进行了成像观察与表征,并对其可能的相互作用进行了描述与探讨;Plaschke等<sup>[59]</sup>对地下水水体中的胶体颗粒物进行了原子力显微镜成像观察;Omoike等<sup>[60]</sup>对固相水合氧化铝在模拟废水处理中的表面性质进行了原子力显微镜观察,等.另外,Yalamanchili等<sup>[61]</sup>利用原子力显微镜对高离子强度下颗粒间的作用力及颗粒物等电点的测定进行了报道,其它应用还包括矿物颗粒表面溶解过程的原

位观察<sup>[62]</sup>、污染物与颗粒物微界面的相互作用机理探讨<sup>[63-65]</sup>以及原子力显微镜在微界面水动力学中的应用<sup>[66]</sup>等. 本文将从以下 4 个方面就原子力显微镜在微界面水质过程研究中的应用进行总结.

### 3.1 环境微生物界面形态的原子力显微镜观察与表征

自然界有着丰富的微生物资源, 它们是整个生物圈维持生态平衡不可缺少的、重要的组成部分. 作为与外部环境发生各种相互作用的前沿, 微生物表面通常具有固定的结构形态, 并在许多环境行为和过程中发挥着非常重要的作用. 例如, 在环境水质学研究领域内, 利用微生物对有机污染物的降解以及对重金属离子等的吸附作用进行水污染治理是环境微生物应用的一个很重要的方面. 另外, 在利用微生物进行脱氮、吸附除磷处理, 消除江河湖泊水体富营养化方面, 环境微生物也发挥着重要作用. 同时, 一些病原微生物还会污染水体, 引起人和动物的各种疾病, 对人类的生产和生活造成不利影响, 等等. 因此, 深入研究微生物的界面形态, 探索其在纳米尺度及更高层次上的微观作用机理, 进一步揭示其结构—功能关系, 不仅具有重要的理论意义, 而且具有深远的现实意义.

原子力显微镜在探测微生物细胞表面超结构以及研究其结构—功能关系方面展示出了其独特的优越性. 它能够对微生物表面进行生理条件下的实时

成像观察, 可提供有关细胞表面超结构的三维分子级高分辨图像, 而且样品制备相对简单. 另外, 除进行表面成像观察外, 还可通过作用力的测量探测微生物表面的物理性能, 如分子间相互作用、表面亲/疏水性、表面电荷<sup>[33, 34, 67]</sup>及微生物表面的力学性能(粘附性能)<sup>[28]</sup>等. 有关原子力显微镜在微生物学中的应用情况, Dufrene 等<sup>[68, 69]</sup>曾对此有过综述报道.

葛小鹏等<sup>[70]</sup>对蜡状芽孢杆菌细胞在重金属生物吸附条件下细胞表面的微观形貌及其变化情况进行了原子力显微镜成像观察与表征. 初步研究结果表明, 正常培养的蜡状芽孢杆菌细胞呈杆状, 且细胞表面比较光滑. 经  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  及 EDTA 浸泡处理后, 细胞表面变得比较粗糙, 但仍然保持其杆状的整体形貌. 表明稀  $\text{HNO}_3$  及 EDTA 浸泡处理有可能只会将细胞壁表面键合的金属离子溶出, 从而释放其占用的表面吸附位, 但细胞壁结构并未遭受破坏. 而在重金属吸附处理实验条件下, 细菌细胞的形貌变化则比较大(图 3). 细菌细胞在未吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  时呈杆状, 细胞壁表面比较光滑, 细胞之间以竹节状首尾相连排列成长杆状; 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  后, 细菌细胞体积发生膨胀, 细胞壁表面变得比较粗糙, 细胞之间较容易发生粘结, 与未吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  时的菌体细胞相比, 细胞之间呈长杆状的竹节结构排列则变得很少. 另外, 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  后, 部分细胞的细胞壁遭到破坏, 从而导致细胞结构产生塌陷.

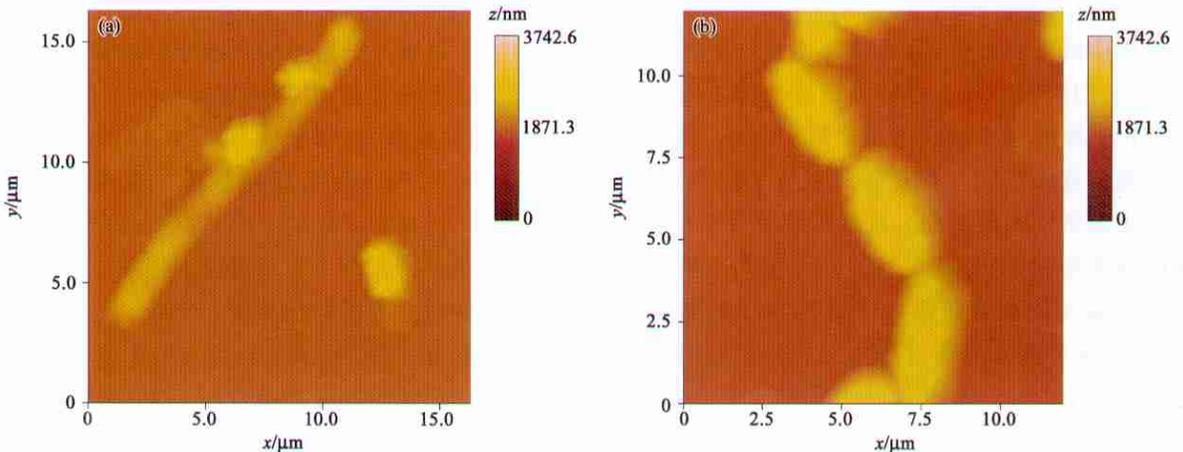


图 3 吸附  $\text{Pb}(\text{II})$  后的蜡状芽孢杆菌与实验对照空白菌体细胞微观形貌的 AFM 图像比较((a) 菌体对照空白; (b)  $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ Pb}(\text{II})$  装载下的菌体)

Fig. 3 AFM images comparison of *Bacillus Cereus* bacteria cells under exposure to  $\text{Pb}(\text{II})$  ions((a) Control blank of the *Bacillus Cereus* bacteria; (b)  $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ Pb}(\text{II})$  ion-exposed bacteria cells)

此外, 葛小鹏等还对大肠杆菌及其噬菌体在水处理工艺过程中的微观形貌变化情况进行了观察与

表征. 初步研究发现, 新培养的大肠杆菌噬菌体呈比较规则的多面体形状, 长短轴直径分别在 230 及

180nm 左右,并可清晰地观察到蛋白质质粒等结构细节;经膜生物反应器水处理工艺失活后,噬菌体尺

寸明显变小,形状更近似圆球形,直径约为 100~130 nm,蛋白质质粒结构变得更加模糊。

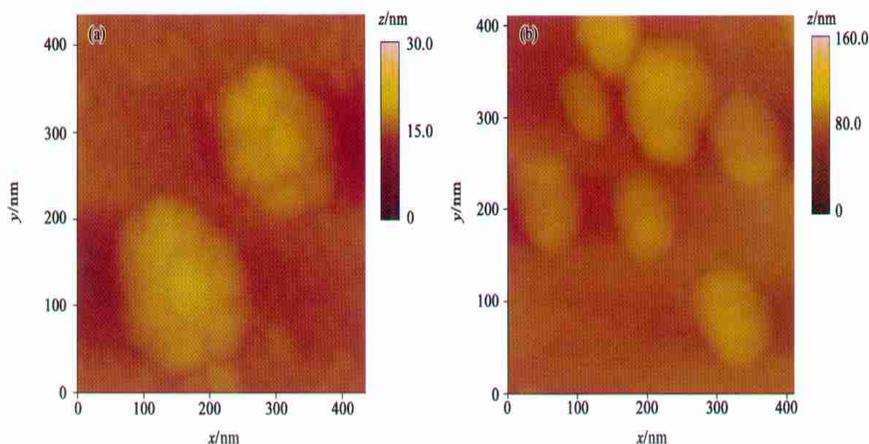


图4 大肠杆菌噬菌体在水处理工艺过程中微观形貌变化情况对照((a)新培养的大肠杆菌噬菌体的 AFM 图像,长短轴直径分别为 230 nm 和 180 nm; (b)经膜反应器水处理工艺后已失活的大肠杆菌噬菌体的 AFM 图像,噬菌体尺寸明显变小,形状变为近似圆球形,直径约为 100~130 nm)

Fig. 4 AFM images of *Escherichia coli* phages showing the morphological changes in water treatment processes ((a): Newly cultivated phages of an ellipsoidal shape with the long and short diameters of 230 nm and 180 nm respectively; (b): Deactivated or denatured phages with a nearly spherical form of 100~130 nm in diameter after the water treatment)

### 3.2 腐殖酸分子在云母表面上吸附聚集行为的原子力显微镜观察

腐殖质(Humic substances, HS, 包括富里酸、腐殖酸和腐黑物等)作为土壤及沉积物中天然有机质的重要组成部分,在一系列环境行为和过程中发挥着重要作用.同时,由富里酸和部分腐殖酸组成的溶解腐殖质(dissolved humic substances)还作为天然水体中有机质的主要成份,在水体环境化学中起着重要作用,它们或以溶解态形式分散在水体溶液中或以沉淀形式附着在土壤及沉积物颗粒表面,其在环境中所起的重要作用与其复杂的高分子化学组成、结构及来源密切相关.因此,观察腐殖酸分子及其聚集体的微观形貌,研究其在固液界面上的吸附聚集行为对于深入认识腐殖酸在环境科学中的重要作用,探索其在环境微界面过程中的作用机理具有十分重要的意义。

原子力显微镜可在空气或水溶液环境条件下对样品表面进行高分辨成像,而且对环境及生物等非导电性样品不需要进行喷金镀膜等表面修饰,减少了由仪器边界条件等不确定因素造成的假象.因此,原子力显微镜对深入研究腐殖酸分子在固液界面上的分形聚集行为具有广阔的应用前景.目前,已有部分文章<sup>[71~75]</sup>用原子力显微镜对腐殖质分子及其聚集体的微观形貌进行了研究,并观察到球状颗粒、海

绵状结构、枝链状、多孔片层状以及环状结构等形貌特征. Balnois 等<sup>[73]</sup>用 TMAFM 研究了 pH 及离子强度对腐殖酸分子在云母表面上的吸附的影响. Plaschke 等<sup>[74]</sup>还对吸附腐殖酸胶体在不同 pH 条件下的形貌进行了液体环境下 AFM 原位观察. 葛小鹏等对按国际腐殖质协会(IHSS)推荐方法提取的官厅水库水体沉积物中的腐殖酸样品以及市售天津产地的腐殖酸样品在水溶液—云母界面上的吸附聚集行为进行了原子力显微镜观察,并观察到球形颗粒聚集体、多孔片层、枝状结晶、环状结构、多孔海绵及凝胶玻璃态等多相结构的吸附态腐殖酸分子聚集体形貌(图 5). 同时,还对官厅腐殖酸样品在萘等多环芳烃疏水性有机污染物存在下腐殖酸在水溶液—云母界面上的聚集行为进行了对比研究(图 6),发现有萘存在下腐殖酸分子在云母界面上呈多孔片层及枝链状结构的特征形貌比没有萘存在时结构变得更致密,多孔状结构趋向减少,并观察到类似凝胶状玻璃态形貌特征出现。

### 3.3 聚合铝无机高分子絮凝剂微观形貌的原子力显微镜观察

高效无机高分子絮凝剂的形态、结构、形成及其混凝作用机理研究是现代水质学的一项重要研究内容,也是微界面水质过程研究领域内一项前沿性的研究课题. 深入开展无机高分子絮凝剂的形态、结

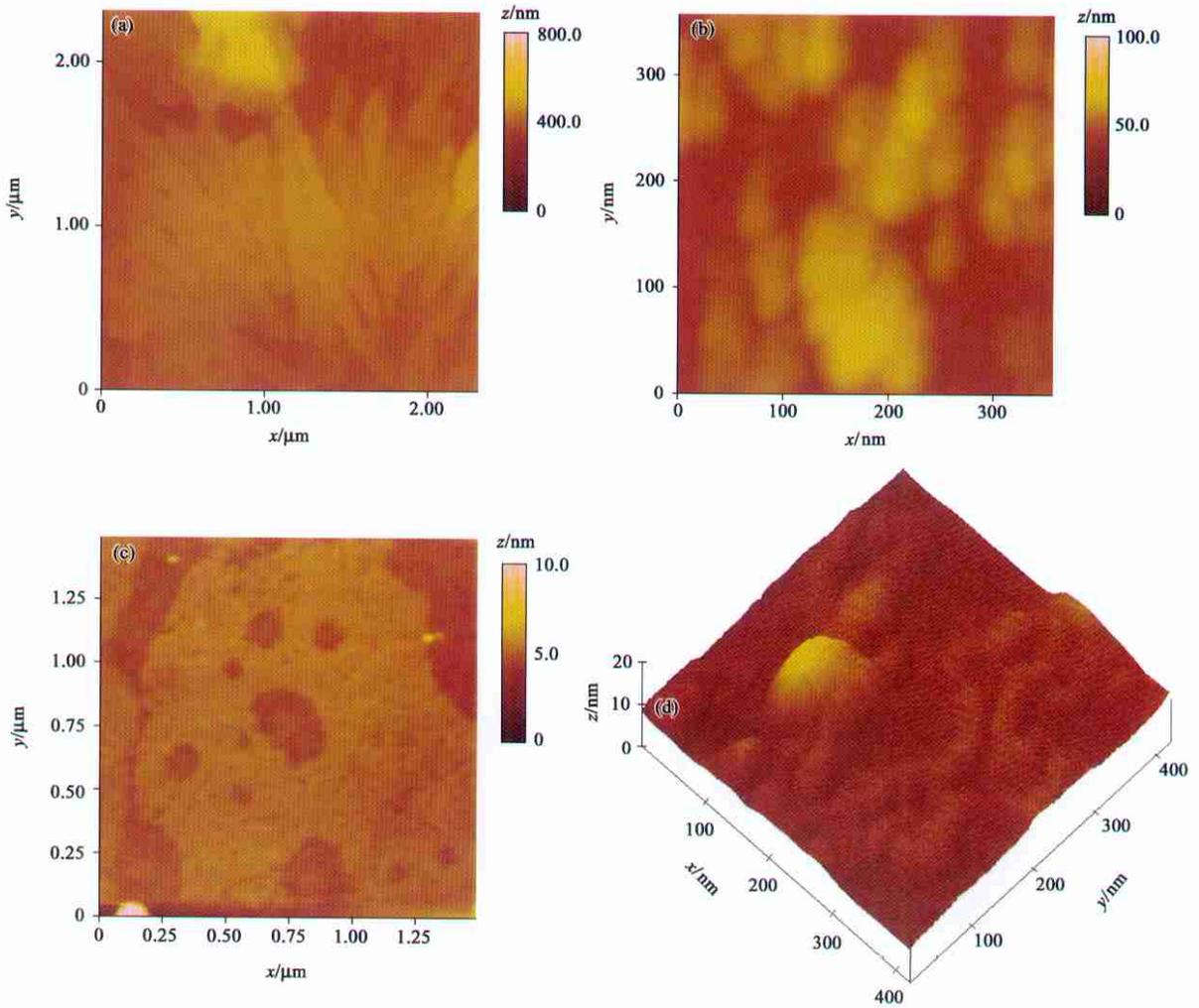


图5 从官厅水库水体沉积物中提取的溶解腐殖酸在水溶液-云母界面上吸附沉积后微观形貌的原子力显微镜观察(吸附时间 60h, pH=9, 腐殖酸浓度: (a), (b),  $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (c),  $30\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (d),  $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig. 5 AFM images of dissolved humic substances from Guanting Reservoir on water-mica surface at different concentrations (a and b,  $100\text{ mg/L}$ ; c,  $30\text{ mg/L}$ ; d,  $10\text{ mg/L}$ ) ((a) Branched chain-like structures; (b) Aggregated spheroids or ellipsoids; (c) Perforated sheet assemblies; (d) Close-up 3-D image of the irregular loop-chain assemblies)

构、形成及其混凝作用机理的基础或应用基础研究,不断探索其形态、结构的新的分析方法与表征手段,从形态学观点上进一步完善无机高分子絮凝剂的基础理论,不仅具有深远的理论意义,同时也对水厂的生产实践具有现实的指导意义。

有关铝的聚合形态分布问题至今仍未能完全搞清楚,虽然近年来对聚十三铝( $\text{Al}_{13}$ )的结构及生成机理研究国内外已有不少报道,并已取得一些重要进展,但仍缺乏对其结构形态的直接实证。关于 $\text{Al}_{13}$ 形态的研究进展,冯利、汤鸿霄等<sup>[79]</sup>对此曾进行过评述。一般认为,聚十三铝( $\text{Al}_{13}$ )是聚合铝溶液中的最佳凝聚-絮凝成分,其含量高低可以反映聚合铝制品的有效性,因而高纯度 $\text{Al}_{13}$ 已成为聚合铝生产

制造工艺追求的目标。开展聚合铝化学形态结构与表征方法研究,深入探讨优势形态 $\text{Al}_{13}$ 的形成条件、物化特性及其作用机理,无疑将对絮凝剂生产工艺的发展起到巨大的推动作用。原子力显微镜的发明以及近年来在各领域内成功而广泛的应用,为此方面研究开辟了一种新的途径。吕春华<sup>[77]</sup>曾对聚合氯化铝絮凝剂进行了原子力显微镜成像观察与表征。葛小鹏等通过对不同碱化度条件下制备的聚合氯化铝溶液在熟化过程中不同时间的形态变化情况进行原子力显微镜成像观察,发现在碱化度 $B$ 值为2.0附近在熟化早期阶段可观察到尺寸大小在几十nm范围的比较规则的球状颗粒聚集体形态存在,初步判断该聚集体可能为由多个 $\text{Al}_{13}$ 聚集而成的铝十三

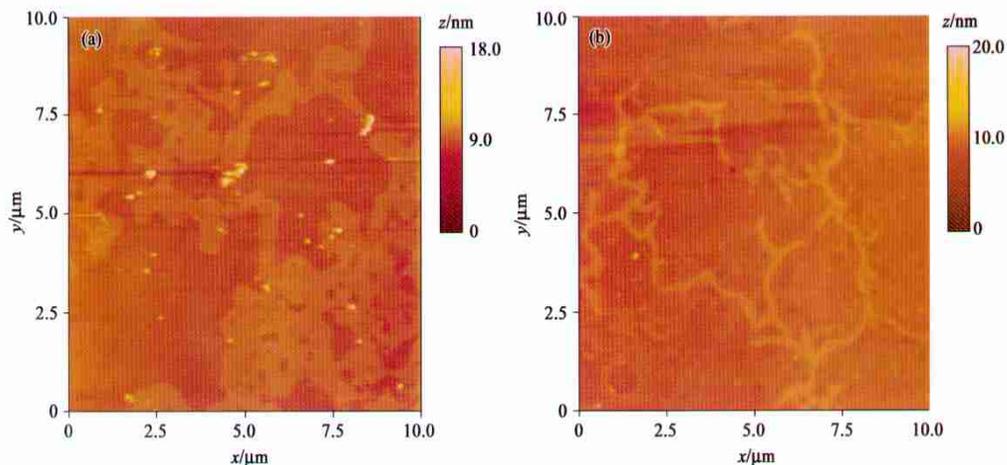


图6 在萘存在下, 官厅腐殖酸样品在水溶液-云母界面上的吸附聚集形态与未加入萘条件下的吸附聚集形态比较(腐殖酸浓度  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 萘加入量为饱和溶液, 浓度约  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ). (a) 未加入萘条件下的腐殖酸对照样品; (b) 有萘存在条件下的腐殖酸聚集体形貌

Fig. 6 Changes in the aggregation morphology of dissolved humic substances with the exposure to naphthalene ( $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , images b) comparing with the control reference samples without naphthalene (images a), showing that the aggregates of humic substances become more compact when naphthalene is introduced, with the branched chair-like assemblies narrowing down and the close-up perforated sheet-like structures becoming less porous

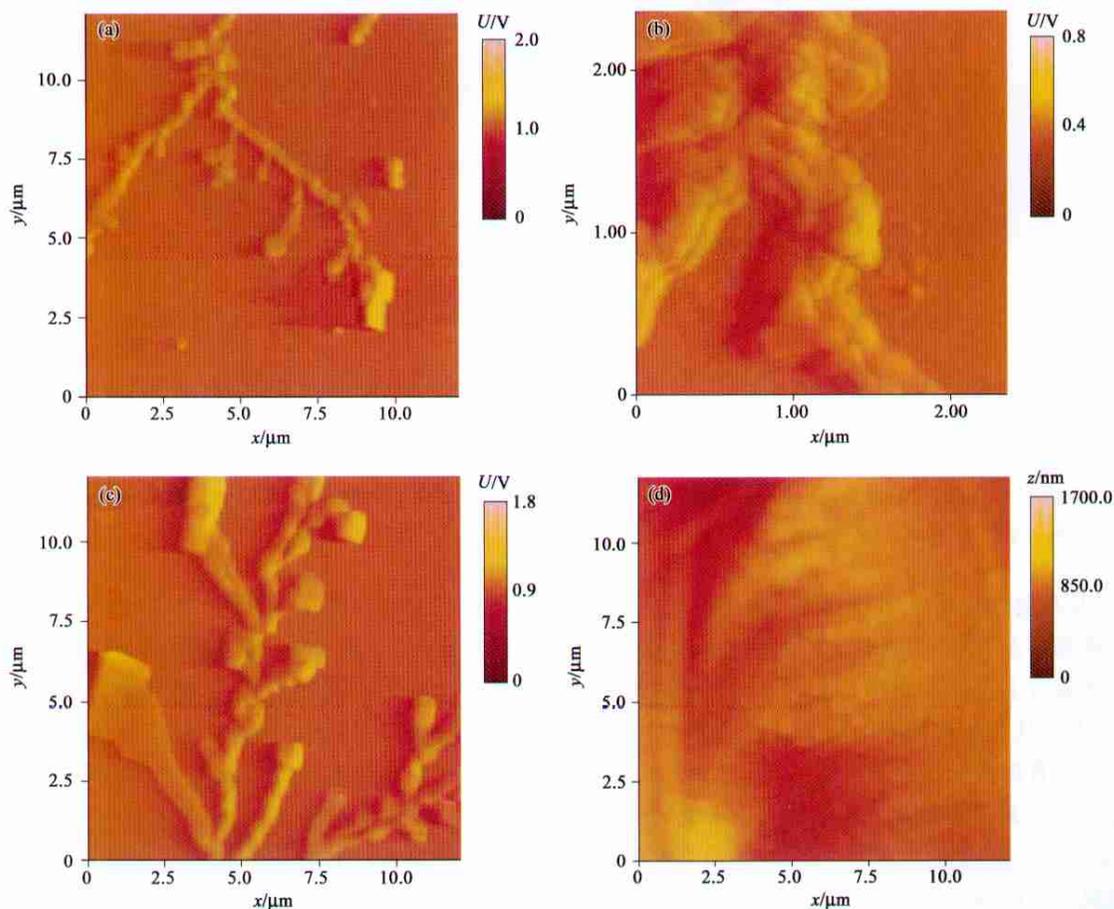


图7 聚合氯化铝结晶析出物及溶液样品中聚合铝形态的 AFM 观察((a), (b), (c) 为聚合铝制备过程中在碱液加入管管壁外结晶析出物的微观形貌, 其中(b)为(a)的局部放大图像; (d) 聚合氯化铝的微观形貌,  $B=2.0$ ,  $C_{\text{Al}_3}=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Fig. 7 AFM images of PACl and its  $\text{Al}_{13}$  aggregates prepared at different conditions((a), (b), (c) were the morphologies of the educt depositing on the exit of the charging pipe of NaOH solution during the production of PACl, where (b) was the local close-up image of (a). (d) Morphology of PACl at  $B=2.0$ ,  $C_{\text{Al}_3}=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

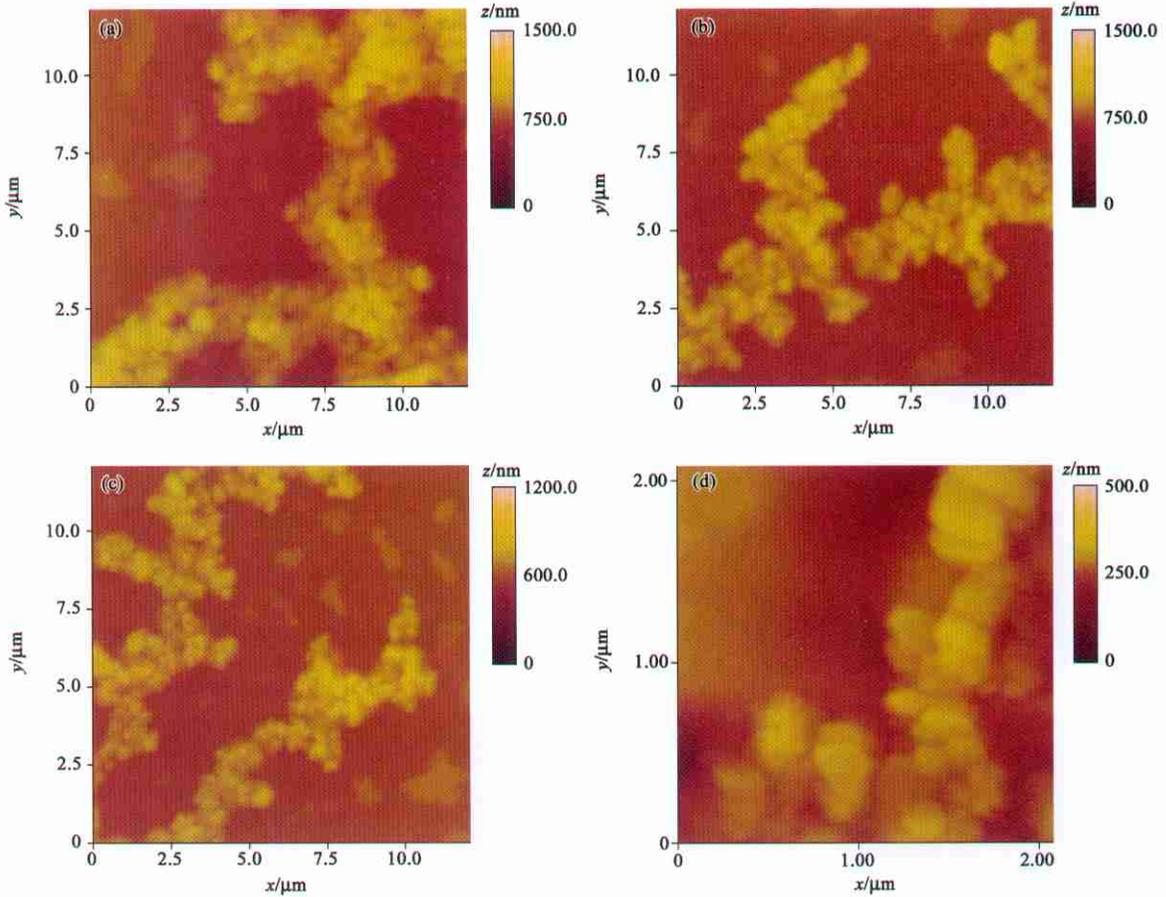


图 8 不同制备条件下( $B=2.0$ ,  $C_{Al_T}=0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )聚合氯化铝形貌的 AFM 观察((a), (b), (c)为颗粒状聚集; (d)为片层状聚集)

Fig. 8 AFM images of PACl and its  $\text{Al}_{13}$  aggregates under the different preparing condition of  $B=2.0$ ,  $C_{Al_T}=0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ((a), (b) and (c) Particulate aggregates; (d) Sheet-like aggregates)

簇合物. 这些颗粒状的  $\text{Al}_{13}$  聚集具有纳米材料所固有的独特性质, 可以自组织成棒状、带状、枝链状以及多孔片层状等结构形态. 同时, 我们还注意到在实验室慢速加碱制备聚合氯化铝的过程中, 碱液加入管管口处与氯化铝溶液接触的管壁外经常会析出有白色结晶状物质, 经对其溶解后的溶液在云母界面上进行观察, 得到呈枝链状形态的  $\text{Al}_{13}$  聚集形态图像(图 7), 从而从某种角度证明了  $\text{Al}_{13}$  更容易在酸性含铝溶液的低 pH 区与碱溶液的局部高 pH 区(微区)边界处生成机理的合理性. 另外, 还发现不同制备条件下  $B$  值 2.0 聚合氯化铝溶液较易观察到球形颗粒聚集(图 7d 及图 8a~c), 说明此种形态具有一定的稳定性. 另外, 还发现在较高的总铝浓度及较快的加碱速度条件下,  $B$  值 2.0 碱化度聚合氯化铝溶液发现存在其它形貌特征, 如层片状聚集等(图 8d), 有关聚合铝形态及其转化机理的详细研究我们将在以后工作中陆续报道.

### 3.4 膜表面结构的原子力显微镜观察与表征

膜材料作为一种重要的富集分离材料而在各个领域得到了广泛的应用. 此外, 一些具有特殊性能的功能材料也可以制成各种功能膜而加以利用. 在环境科学领域中, 过滤是水处理技术中得到广泛应用的基本单元操作之一. 而作为各种过滤技术(包括微滤、超滤、纳滤以及反渗透等)所使用的主要材料的滤膜, 其性能优劣直接关系着分离去除效果的好坏以及该滤除单元操作的成败. 膜性能的优劣则主要取决于膜表面形态及结构, 例如膜的孔径大小及分布的均匀程度等. 原子力显微镜在膜结构研究与表征方面也得到了广泛应用<sup>[78-79]</sup>, 它可以在大气和水溶液环境中观察膜的表面形态, 确定其表面粗糙度; 可以对膜的表面结构进行测定, 包括孔结构、孔尺寸及孔径分布等<sup>[80]</sup>; 还可以研究膜表面的污染情况<sup>[81]</sup>, 测定在电解质溶液中膜表面的电荷性质以及测定膜表面与污染颗粒之间的相互作用力等; 可以

进行成膜过程的机理研究<sup>[82]</sup>,等等.

此外,原子力显微镜在生物膜表征以及分子器件制作及分子有序自组集成膜技术研究中也得到了广泛应用.其中,包括应用最广的 Langmuir-Blodgett (LB)技术,它是利用分子本身的双亲特性,在外力场作用下获得致密排列的单分子膜并由液面转移到

固体基片上实现多层有序结构的组装.它具有超薄、有序、厚度可控以及可任意组装等许多优点,杨晓敏,韦钰等<sup>[83-85]</sup>对此曾作过评述和研究报道.我们对醋酸纤维素铺展膜表面形貌及孔结构分布也进行了初步的原子力显微镜成像观察与表征(图9),进一步的研究还有待在以后工作中陆续开展.

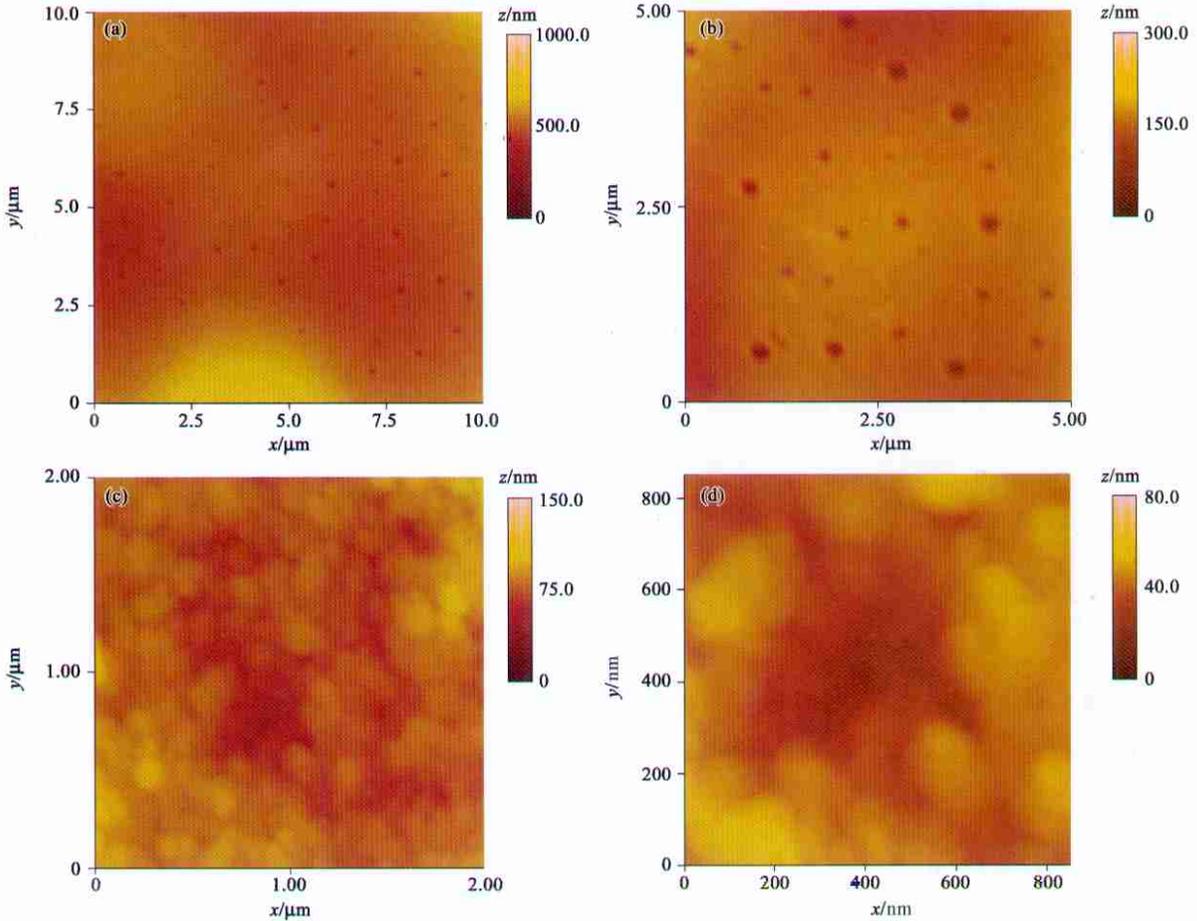


图9 醋酸纤维素铺展膜表面结构的原子力显微镜成像观察((a), (b)与玻璃基板接触面的膜表面形貌及其局部放大图像;(c), (d)膜的另一面的表面形貌及其局部放大图像)

Fig. 9 AFM images of the cellulose acetate membrane surfaces((a) Facade of the membrane and its local close-up image; (b) Back side of the membrane and its local close-up image)

### 4 结论

随着仪器操作技术及成像模式的不断改进和提高以及成像机理研究的日臻完善,原子力显微镜已在许多领域内得到了广泛应用,并已开始逐步渗透到环境科学研究的各个层面,为人类从纳米尺度上,甚至从原子、分子等更高分辨率水平上深入了解复杂的环境过程与行为提供了一种直观的仪器观测技术与表征手段.特别是在环境微界面研究领域用于包括大气、土壤和水体中各种环境纳米污染物与颗粒物界面相互作用以及其生态、环境效应机理研

究方面,原子力显微镜将发挥其不可替代的巨大作用,并将在环境污染科学与技术研究中占据日益重要的前沿地位,具有良好的发展与应用前景.

致谢:本文中环境微生物界面形态以及膜表面结构的原子力显微镜观察与表征部分分别引用了由环境水质学国家重点实验室环境微生物技术研究组吕文洲博士提供的部分微生物样品及水生态毒理学研究组许宜平博士提供的醋酸纤维素铺展膜样品的部分 AFM 观察结果,在此表示感谢.

参考文献:

[1] Binnig G, Rohrer H. Scanning Tunneling Microscope [J]. Helvetic

- Phys Acta 1982, 55(4): 726—729
- [ 2 ] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992
- [ 3 ] Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic Force Microscope [ J ]. Phys Rev Lett, 1986, 56(9): 930—933
- [ 4 ] Yang Jie, Shao Zhifeng. Recent advances in biological atomic force microscopy [ J ]. Micron, 1995, 26(1): 35—49
- [ 5 ] You Hongxing, Lowe C R. Progress in the application of scanning probe microscopy to biology [ J ]. Current Opinion in Biotechnology, 1996, 7: 78—84
- [ 6 ] Ikai A. STM and AFM of bio/organic molecules and structures [ J ]. Surface Science Reports 1996, 26: 261—332
- [ 7 ] Li M Q. Scanning probe microscopy (STM/AFM) and applications in biology [ J ]. Appl Phys 1999, A 68: 255—258
- [ 8 ] Yip C M. Atomic force microscopy of macromolecular interactions [ J ]. Current Opinion in Structural Biology, 2001, 11(5): 567—572
- [ 9 ] 鲍幸峰, 方积年. 原子力显微镜在生物大分子结构中的应用进展[ J ]. 分析化学, 2000, 28(10): 1300—1307
- [ 10 ] 张亦奕, 牟建勋, 励志峰. 原子力显微镜在结构生物学中的应用 [ J ]. 电子显微学报, 1996, 15(2-4): 314—328
- [ 11 ] 何 昆, 张德添, 张学敏, 等. 原子力显微镜在生物医学中的应用 [ J ]. 军事医学科学院院刊, 2002, 26(2): 139—143
- [ 12 ] 田 芳, 李建伟, 王 琛, 等. 原子力显微镜及其对 DNA 大分子的应用研究 [ J ]. 物理, 1997, 26(4): 238—243
- [ 13 ] 屈小中, 史 焱, 金熹高. 原子力显微镜在分子领域的应用 [ J ]. 功能高分子学报, 1999, 12(2): 218—224
- [ 14 ] 罗艳红, 姜 勇, 雷玉国, 等. 原子力显微镜研究高聚物结晶的最新进展[ J ]. 科学通报, 2002, 47(15): 1121—1125
- [ 15 ] Muster J, Duesberg G S, Roth S, *et al.* Application of scanning force microscopy in nanotube science [ J ]. Appl Phys 1999, A 69: 261—267
- [ 16 ] 白春礼, 林 璋. 扫描探针显微镜在材料表面纳米级结构研究中的新进展[ J ]. 物理, 1999, 28(1): 27—30
- [ 17 ] Oesterschulze Egbert. The potential of the scanning probe microscopy for thin film characterization [ J ]. Surface and Coatings Technology, 1997, 97: 694—706
- [ 18 ] Gaigneaux E M. Application of scanning probe microscopies to oxide catalysts [ J ]. Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1998, 3: 343—353
- [ 19 ] 谢敬伟, 暴宁钟, 陆小华. 扫描探针显微技术在 TiO<sub>2</sub> 表面研究中的应用 [ J ]. 化学通报, 2002, (7): 445—451
- [ 20 ] 张 益, 陈圣福, 欧阳振乾, 等. 单个 DNA 分子的拉直操纵和成像 [ J ]. 科学通报, 2000, 45(5): 490—493
- [ 21 ] 胡 钧, 张志鸿, 欧阳振乾, 等. 人工操纵病毒的原子力显微镜研究 [ J ]. 生物化学与生物物理进展, 1998, 25(2): 175—177
- [ 22 ] 张宇军, 李 鹏, 胡元中, 等. 碳纳米管的操纵和剪切 [ J ]. 科学通报, 2002, 47(14): 1066—1070
- [ 23 ] 聂时春, 张嗣伟, 王洪波, 等. 原子力显微镜在纳米摩擦学中应用的进展 [ J ]. 摩擦学学报, 1998, 18(1): 88—93
- [ 24 ] 张余平, 杨生荣. 原子力显微镜在纳米摩擦学研究中的应用 [ J ]. 现代仪器, 2000, (6): 17—19
- [ 25 ] 汪新文, 白春礼, 朱传凤, 等. 原子力显微镜针尖和变性 DNA 链间的相互作用 [ J ]. 化学通报, 1997, (3): 48—51
- [ 26 ] Ducker W A, Senden T J, Pashley R M. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope [ J ]. Nature, 1991, 353(6341): 239—241
- [ 27 ] 苏 明, 唐 菁, 王 琛, 等. 蛋白质膜间粘附力演变的原子力显微镜研究 [ J ]. 科学通报, 1998, 43(15): 1651—1654
- [ 28 ] Bowen W R, Hilal N, Lovitt R W, *et al.* Direct measurement of the force of adhesion of a single biological cell using an atomic force microscope [ J ]. Colloids and Surface A, 1998, 136: 231—234
- [ 29 ] Browning-Kelly M E, Wadu-Mesthrige K, Hari V, *et al.* Atomic force microscopic study of specific antigen/antibody binding [ J ]. Langmuir, 1997, 13(2): 343—350
- [ 30 ] Chowdhury P B, Luckham P F. Probing recognition process between an antibody and an antigen using atomic force microscopy [ J ]. Colloids and Surfaces A, 1998, 143: 53—57
- [ 31 ] 曲秋莲, 张英鸽. 用原子力显微技术测定蛋白质分子间及分子内的作用力 [ J ]. 军事医学科学院院刊, 2003, 27(1): 60—63
- [ 32 ] 魏钟晴, 王 琛, 白春礼. 利用原子力显微镜探测化学基团间的单键力 [ J ]. 现代仪器, 2000, (4): 1—5
- [ 33 ] Camesano T A, Logan B E. Probing bacterial electrostatic interaction using atomic force microscopy [ J ]. Environ Sci Technol, 2000, 34(16): 3354—3362
- [ 34 ] Ahimou F, Denis F A, Touhani A, *et al.* Probing microbial cell surface charges by atomic force microscopy [ J ]. Langmuir, 2002, 18(25): 9937—9941
- [ 35 ] 程敏熙, 熊钰庆. STM 的同胞兄弟——原子力显微镜 (AFM) [ J ]. 大学物理, 2000, 19(9): 38—42
- [ 36 ] 白春礼, 田 芳. 扫描力显微镜 [ J ]. 现代科学仪器, 1998, (1-2): 79—83
- [ 37 ] 赵清亮, 王景贺, 李 旦, 等. 扫描探针显微镜的最新技术进展和应用 [ J ]. 电子显微学报, 2000, 19(1): 69—75
- [ 38 ] 白春礼, 田 芳, 罗 克. 扫描力显微术 [ M ]. 北京: 科学出版社, 2000
- [ 39 ] Hartman H, Sposito G, Yang A, *et al.* Molecular-Scale Imaging of Clay Mineral Surfaces with the Atomic Force Microscope [ J ]. Clays and Clay Minerals, 1990, 38: 337—342
- [ 40 ] Johnson P A, Eggleston C M, Hochella M F Jr. Imaging molecular-scale structure and microtopography of hematite with the atomic force microscope [ J ]. Am Miner, 1991, 76(7-8): 1442—1445
- [ 41 ] Hillner P E, Manne S, Gratz A J, *et al.* AFM images of dissolution and growth on a calcite crystal [ J ]. Ultramicroscopy, 1992, 42-44 (Part 2): 1387—1393
- [ 42 ] Dove P M, Hochella M F Jr. Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate: In situ observations by Scanning Force Microscopy [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(3): 705—714
- [ 43 ] Junta J L, Hochella M F Jr.. Manganese (II) oxidation at mineral surfaces: A microscopic and spectroscopic study [ J ]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1994, 58(22): 4985—4999
- [ 44 ] 廖立兵, 马龆生, 施倪承. 扫描隧道显微镜和原子力显微镜在矿物学研究中的应用现状及前景 [ J ]. 现代地质, 1993, 7(4): 495—499
- [ 45 ] 吴平霄, 张惠芳, 郭九皋. 原子力显微镜在粘土矿物学研究中的应用 [ J ]. 地球科学进展, 1998, 13(4): 351—355
- [ 46 ] Ducker W A, Senden T J, Pashley R M. Measurement of forces in liquids using a force microscope [ J ]. Langmuir, 1992, 8(7): 1831—1836

- [47] Markus P, Butt H-J. Direct measurement of forces between particles and bubbles [ J ]. *Int J Miner Process*, 1999, 56: 99—115
- [48] Maurice P A. Applications of atomic-force microscopy in environmental colloid and surface chemistry [ J ]. *Colloids and Surfaces A* 1996, 107: 57—75
- [49] 汤鸿霄, 钱 易, 文湘华. 水体颗粒物与难降解有机物的特性与控制技术(上卷) [ M ]. 北京: 环境科学出版社, 1999: 1—46
- [50] 汤鸿霄. 微界面水质过程的理论与模式应用 [ J ]. *环境科学学报*, 2000, 20(1): 2—9
- [51] 汤鸿霄. 环境水质学的进展——颗粒物与表面络合(上) [ J ]. *环境科学进展*, 1993 1(1): 25—41
- [52] 汤鸿霄. 环境纳米污染物与微界面水质过程 [ J ]. *环境科学学报*, 2003, 23(2): 146—155
- [53] Köllensperger G, Friedbacher G, Grassbauer M, *et al.* Investigation of aerosol particles by atomic force microscopy [ J ]. *Fresenius J Anal Chem*, 1997, 358: 268—273
- [54] Köllensperger G, Friedbacher G, Krammer A, *et al.* Application of atomic force microscopy to particle sizing [ J ]. *Fresenius J Anal Chem*, 1999, 363: 323—332
- [55] Köllensperger G, Friedbacher G, Kotzick R, *et al.* In-situ atomic force microscopy investigation of aerosols exposed to different humidities [ J ]. *Fresenius J Anal Chem*, 1999, 364: 296—304
- [56] Demanet C M. Atomic force microscopy determination of the topography of fly-ash particles [ J ]. *Applied Surface Science*, 1995, 89: 97—101
- [57] Mavroukatos D, Kaegi R, Schmatloch V. Fractal analysis of wood combustion aggregates by contact mode atomic force microscopy [ J ]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 5653—5660
- [58] Buffle J, Wilkinson K J, Stoll S, *et al.* A generalized description of aquatic colloidal interactions: The three colloidal component approach [ J ]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(19), 2887—2899
- [59] Plaszke M, Römer J, Kim J I. Characterization of Gorbelen Groundwater colloids by atomic force microscopy [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(21): 4483—4488
- [60] Omoike A, Chen G L, Van Loon G W, *et al.* Investigation of the surface properties of solid-phase hydrous aluminum oxide species in simulated wastewater using atomic force microscopy [ J ]. *Langmuir*, 1998, 14(17), 4731—4736
- [61] Yalamanchili M R, Veeramani S, Azevedo M A D, *et al.* Use of atomic force microscopy in particle science and technology research [ J ]. *Colloids and Surfaces A*, 1998, 133: 77—88
- [62] Heaton J S, Engstrom R C. In Situ Atomic Force Microscopy Study of the Differential Dissolution of Fayalite and Magnetite [ J ]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(9): 1747—1754
- [63] Kreller D I, Gilson G, Novak W, *et al.* Competitive adsorption of phosphate and carboxylate with natural organic matter on hydrous iron oxides as investigated by chemical force microscopy [ J ]. *Colloids & Surfaces A*, 2003, 212: 249—264
- [64] Boronina T N, Lagadic I, Sergeev G B, *et al.* Activated and Nonactivated Forms of Zinc Powder: Reactivity toward Chlorocarbons in Water and AFM Studies of Surface Morphologies [ J ]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(17): 2614—2622
- [65] Stipp S L S, Hansen M, Kristensen R, *et al.* Behaviour of Fe oxides relevant to contaminant uptake in the environment [ J ]. *Chemical Geology*, 2002, 190: 321—337
- [66] Rajagopalan R. Atomic force and optical microscopy: applications to interfacial microhydrodynamics [ J ]. *Colloids & Surfaces A*, 2000, 174: 253—267
- [67] Sokolov I, Smith D S, Henderson G S, *et al.* Cell Surface Electrochemical Heterogeneity of the Fe(III)-Reducing Bacteria *Shewanella putrefaciens* [ J ]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(2): 341—347
- [68] Dufrene Y F. Application of atomic force microscopy to microbial surface: from reconstituted cell surface layers to living cells [ J ]. *Microchim Acta*, 2001, 32: 153—165
- [69] Dufrene Y F. Atomic force microscopy, a powerful tool in microbiology [ J ]. *J Bacteriology*, 2002, 184(19): 5205—5213
- [70] 葛小鹏, 潘建华, 刘瑞霞, 汤鸿霄. 重金属生物吸附研究中蜡状芽孢杆菌菌体微观形貌的原子力显微镜观察与表征 [ J ]. *环境科学学报*, 2004, 24(5): 753—760
- [71] Nanjesnik-Dejanovic K, Maurice P A. Atomic force microscopy of soil and stream fulvic acids [ J ]. *Colloids and Surfaces A*, 1997, 120(1-3): 77—86
- [72] Maurice P A, Nanjesnik-Dejanovic K. Aggregate structures of sorbed humic substances observed in aqueous solution [ J ]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(9): 1538—1541
- [73] Balnois E, Wilkinson K J, Lead J R, *et al.* Atomic force microscopy of humic substances: Effects of pH and ionic strength [ J ]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(21): 3911—3917
- [74] Plaszke M, Römer J, Klenze R, *et al.* In situ AFM study of sorbed humic acid colloids at different pH [ J ]. *Colloids and Surfaces A*, 1999, 160(3): 269—279
- [75] Liu Aiguo, Wu R C, Eschenazi E, *et al.* AFM on humic acid adsorption on mica [ J ]. *Colloids and Surfaces A*, 2000, 174(1—2): 245—252
- [76] 冯 利, 汤鸿霄. Al<sub>13</sub>形态的研究进展 [ J ]. *环境科学进展*, 1997, 5(6): 44—51
- [77] 吕春华. 氯化铝和聚合氯化铝絮凝剂的 LIS 和 AFM 研究 [ D ]. 中国科学院生态环境研究中心, 2002
- [78] 卞晓锴, 陆晓峰, 施柳青. 原子力显微镜及在膜科学技术研究中的应用 [ J ]. *膜科学与技术*, 2002, 22(5): 36—40
- [79] 樊文玲, 陆晓峰. 原子力显微镜在聚合物膜研究中的应用 [ J ]. *核技术*, 2003, 26(3): 233—238
- [80] 张耀鹏, 邵惠丽, 沈新元, 等. 用原子力显微镜研究纤维素膜表面形貌和孔径大小及分布 [ J ]. *膜科学与技术*, 2002, 22(2): 13—16
- [81] Zhu X H, Elimelech M. Colloidal Fouling of Reverse Osmosis Membranes: Measurements and Fouling Mechanisms [ J ]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(12): 3654—3662
- [82] 屈小中, 唐亚林, 陈柳生, 等. 纳米聚苯乙烯胶乳颗粒的特殊成膜性质 [ J ]. *科学通报*, 2001, 46(3): 205—209
- [83] 杨晓敏, 韦 钰. 原子力显微镜用于 LB 有序分子膜的研究 [ J ]. *大自然探索*, 1994, 13(2): 24—31
- [84] 杨晓敏, 顾 宁, 鲁 武, 等. 聚甲基丙烯酸甲酯单层 LB 膜微结构的原子力显微镜观测 [ J ]. *科学通报*, 1994, 39(7): 653—655
- [85] 杨晓敏, 顾忠泽, 韦 钰. LB 膜的原子力显微镜观测: 从微米至分子量级 [ J ]. *应用科学学报*, 1995, 13(1): 1—6