

## ICP - Mass Spectrometry

作者:

Ariel R. Donovan<sup>1</sup>Honglan Shi<sup>1,2</sup>Chady Stephan<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 密苏里科技大学化学与环境研究系  
密苏里州罗拉市

<sup>2</sup> 单纳米颗粒、单细胞和单分子监测中心  
(CS3 M)  
密苏里州罗拉市

<sup>3</sup> PerkinElmer, Inc.  
加拿大安大略省

## 利用 SP-ICP-MS 研究纳米颗粒在水质净化的凝絮过程中的行为

### 简介

工程纳米颗粒 (ENP) 可能通过废水排放、含有 ENP 产品的错误处置, 以及室外应用浸出等方式进入天然水体, 对环境造成潜在污染, 这引发了人们的广泛担忧<sup>1-3</sup>。如果饮用水水源中混入 ENP, 则需评估在关键饮用水处理过程中 ENP 的去向。凝絮沉

淀是从饮用水中去除各类颗粒的主要处理方法之一。因此, 我们需要了解标准凝絮过程中 ENP 的行为, 以便准确预测人类通过饮用水接触 ENP 的情况<sup>4</sup>。单颗粒 ICP-MS (SP-ICP-MS) 技术是 ENP 环境监测领域的重要进展, 能够通过简单的前处理快速评估 ENP 的尺寸、数量和溶解金属浓度。新近开发的 SP-ICP-MS 方法适用于水中银、金、二氧化钛、氧化锌和二氧化铈 ENP 的表征和定量<sup>5,6</sup>。

由于消费品和商品中使用了大量的 ENP，因此本项工作主要聚焦的是五种常见 ENP：银、金、二氧化钛、氧化锌和二氧化铈。在两类地表水中，通过 SP-ICP-MS 评估这些颗粒在凝絮过程中的行为。更多详细信息请参见近期刊发在《Chemosphere》的论文<sup>7</sup>。这些实验采用的是 4 区凝絮，也即絮凝物清除。当添加凝絮剂直至溶解点时，会发生絮凝物清除，使不溶性“絮凝物”聚集在一起。水中其他颗粒将被凝入絮凝物中，并在沉降过程中被清除。由于易于使用，该技术已是废水和饮用水处理系统中最常用的凝絮方法。

## 实验

### 材料

柠檬酸盐稳定的银纳米颗粒（40、70 和 100 nm 直径）和 2 mM 柠檬酸钠中的金纳米颗粒（50、80 和 100 nm 直径）均采购于 nanoComposix, Inc.。（美国加利福尼亚州圣地亚哥）。无包覆的二氧化钛（100 nm）、二氧化铈（30-50 nm）和氧化锌（80-200 nm）纳米颗粒皆采购于 US Research Nanomaterials, Inc.。（美国德克萨斯州休斯顿）。在去离子水中制备 ENP 的原料悬浮液。在水基质中制备溶解型银、金、钛、铈和锌标准溶液，以实现基质效应的最小化，用于仪器校准目的。

为模拟凝絮过程，硫酸铝（ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ）、氯化铁（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）和硫酸铁（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）等最常用的混凝剂皆采购于 Thermo Fisher Scientific, Inc.。（美国宾夕法尼亚州匹兹堡）。河水样品取自密苏里河，而湖水样品取自密苏里州罗拉市的舒曼湖。从距离河岸大约两英尺处的水面下方采集样品。使用预先清洁的聚丙烯瓶收集样品，而后将其储存于冰箱之中直至使用。在使用之前，将冷藏样品置于室温环境中。

### 仪器和 SP-ICP-MS 方法

使用配备有 Syngistix™ 纳米应用软件模块的 PerkinElmer

NexION® ICP-MS 进行样品分析和数据处理。仪器和方法参数如表 1 和表 2 所示，更多详情参见参考文献<sup>8,9</sup>。为避免  $^{48}\text{Ca}$  对  $^{48}\text{Ti}$  产生干扰，请选择  $^{47}\text{Ti}$  进行分析。

### 凝絮处理

凝絮处理（Phipps and Bird）采用六角搅拌头和 2 L 方形烧杯。在烧杯中加入 2 L 水后，依次将 70 nm 金（5  $\mu\text{g/L}$  金）、80 nm 银（2  $\mu\text{g/L}$  银）、100 nm 二氧化钛（6  $\mu\text{g/L}$  钛）、30-50 nm 二氧化铈（5  $\mu\text{g/L}$  铈）和 80-200 nm 氧化锌（6  $\mu\text{g/L}$  锌）等纳米颗粒加入烧杯之中，并以 100 rpm 速度搅拌 1 分钟将纳米颗粒分散。将已知浓度的凝絮剂加入烧杯中，并以 300 rpm 速度搅拌 30 秒（快速混合），然后分别以 58、42 和 28 rpm 速度搅拌 10 分钟（絮凝阶段），最后静止沉淀 3 小时。分散和沉淀后立即取样，以评估纳米颗粒经处理后的粒度、浓度和溶解离子浓度的变化。

本研究重点关注一种特定类型的凝絮处理：4 区凝絮，通过添加一定量凝絮剂，从而形成不溶性沉淀物。颗粒聚集在沉淀物中，而后通过沉降清除。

表 1. NexION ICP-MS 操作条件。

参数	值
雾化器	同心雾化器
雾室	旋流雾室
采样锥	铂
截取锥	铂
射频功率 (W)	1600
雾化气流 (L/min) *	1.02-1.06
样品流速 (mL/min) *	0.26-0.29
驻留时间 ( $\mu\text{s}$ )	100
采样时间 (s)	100
运输效率 (%) *	7.5-8.5

\* 每日优化参数。

表 2. SP-ICP-MS 方法参数。

参数	Ti	Ag	Au	Zn	Ce
同位素 (amu)	47	107	197	67	140
密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	4.32	10.49	19.3	5.61	7.13
质量分数 (%)	60	100	100	80.31	81.41

## 结果

### 数据采集和说明

采用三种凝絮剂，通过 4 区凝絮方式对河水与湖水进行处理，银 ENP 的粒度分布直方图如图 1 数据所示。

“无处理”样品是指加入 ENP 的水基质，其经过搅拌与沉降，但未加入凝絮剂。在 ENP 分散于水基质之中后，立即从各烧杯处收集“处理前”样品。各次处理后皆未观察到粒径的明显变化。其中，频率的降低表明每次处理后，ENP 的含量都得到了不同程度的降低。

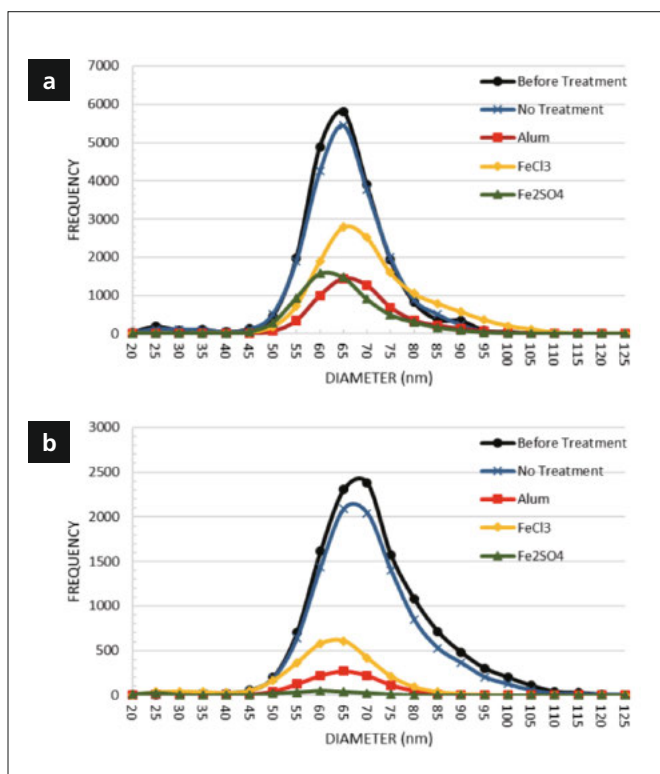


图 1. 在 (a) 河水与 (b) 湖水的各种凝絮处理期间，银 ENP 的粒度分布直方图。

### 各种凝絮处理期间的 ENP 归宿

在河水与湖水的各种凝絮处理条件下，研究 ENP 颗粒浓度的变化。针对各种凝絮处理与颗粒类型生成粒度分布直方图。在河水与湖水环境中，各类颗粒经过各种处理之后，其组合型粒度分布直方图分别如图 2 和图 3 所示。

所有 ENP 经过各种处理之后都会出现颗粒浓度降低的情况。水基质会影响粒度分布，这可能是由于溶解有机碳 (DOC) 存在差异。相较于溶解有机碳水平较低的河水，二氧化铈 ENP 在溶解有机碳水平较高的湖水具有更高的稳定性，也就是说平均粒度更为接近标准品中的初级颗粒。已知氧化铈在水中高度可溶，因此粒径将按照水化学情况而发生变化。在这种情况下，与河水相比，湖水中聚集的颗粒更多。在对照样品（“无处理”）中，样品未添加凝絮剂，大多数颗粒在处理前和处理后的粒度和浓度相似，表明在添加 ENP 和最终取样之间的时期，颗粒较为稳定。由于已知可溶于水的性质，氧化铈 ENP 在未经处理时表现出可随时间溶解的特点。

对于所有类型的凝絮剂，在加入聚合物作为助凝剂时，ENP 总清除率将得到改善。由于在凝絮物形成期间，聚合物具有交联性质，因此预计出现该结果。相较于柠檬酸盐稳定的 ENP，无包覆的二氧化钛、二氧化铈和氧化铈 ENP 在河水的所有处理方案中皆可有效清除，这可能是由于较低的平均表面电荷将引发更多的电荷中和与聚集。在湖水中观察到的结果却与之相反，即添加助凝剂之后颗粒清除率反而有所下降。该结果表明，聚合物在溶解有机碳 (DOC) 含量较高的水中表现欠佳。为此，研究论文已发布对比结果<sup>8-10</sup>。添加聚合物的硫酸铝会产生最高水平的银和金 ENP，而无包覆的 ENP 清除率与河水全部处理方案的结果是相似的。添加聚合物的硫酸铁针对银和金 ENP 的清除效果最佳，而仅添加硫酸铁的湖水最能清除无包覆的 ENP。这些结果可能因水的化学性质导致，具体取决于 pH 值、离子强度和溶解有机碳含量。

## 结论

由于 ENP 在消费品和商用品中的应用持续增加，因此在饮用水处理过程中监测 ENP 就显得十分重要。本项研究证明，SP-ICP-MS 是监测地表水中 ENP 尺寸和浓度的有效技术。本项研究还证明了凝絮处理可有效清除地表水中的 ENP，这也是风险评估所需考量的重要参数。



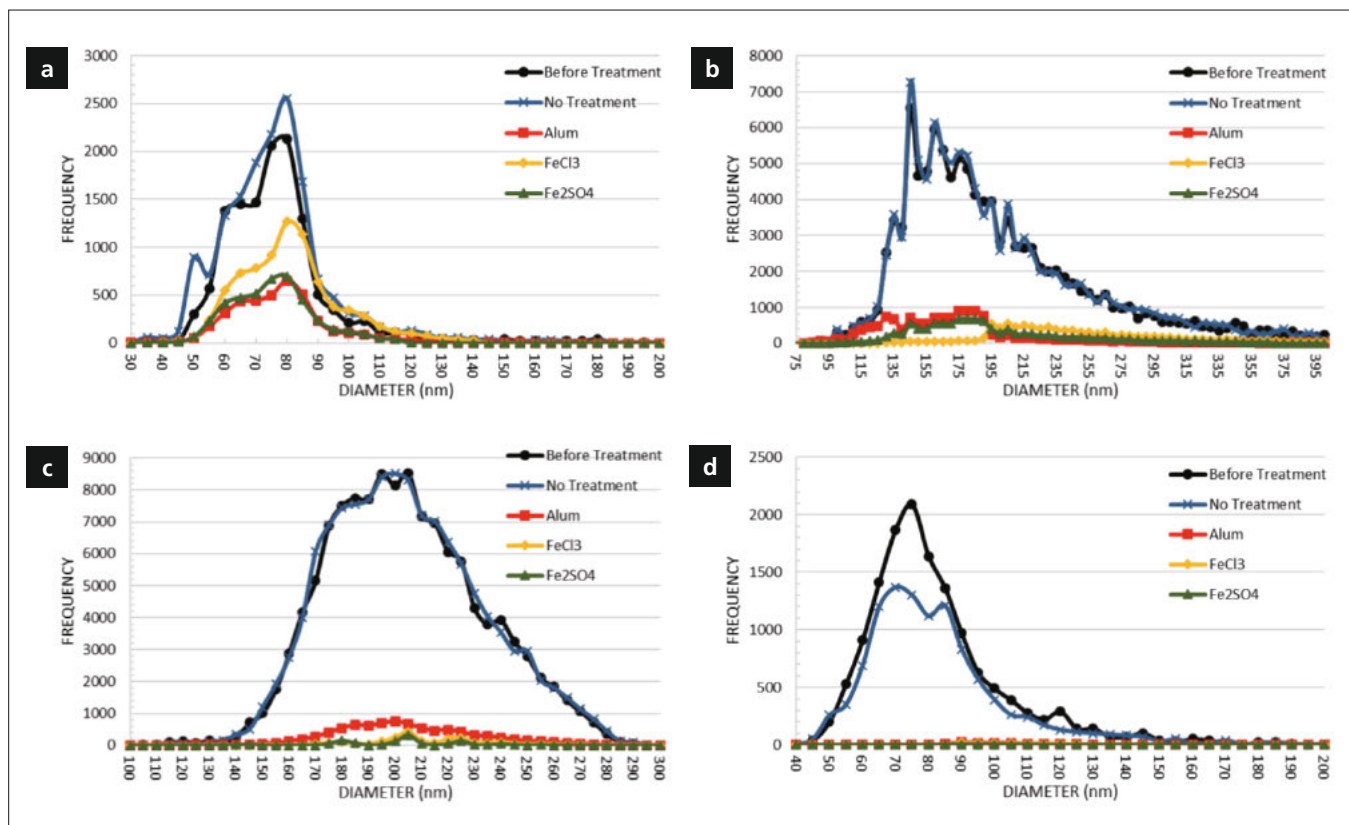


图 2. 河水中使用各种凝聚剂进行 4 区凝聚处理后, (a) 金、(b) 二氧化钛、(c) 二氧化铈和 (d) 氧化锌 ENP 的粒径分布直方图。

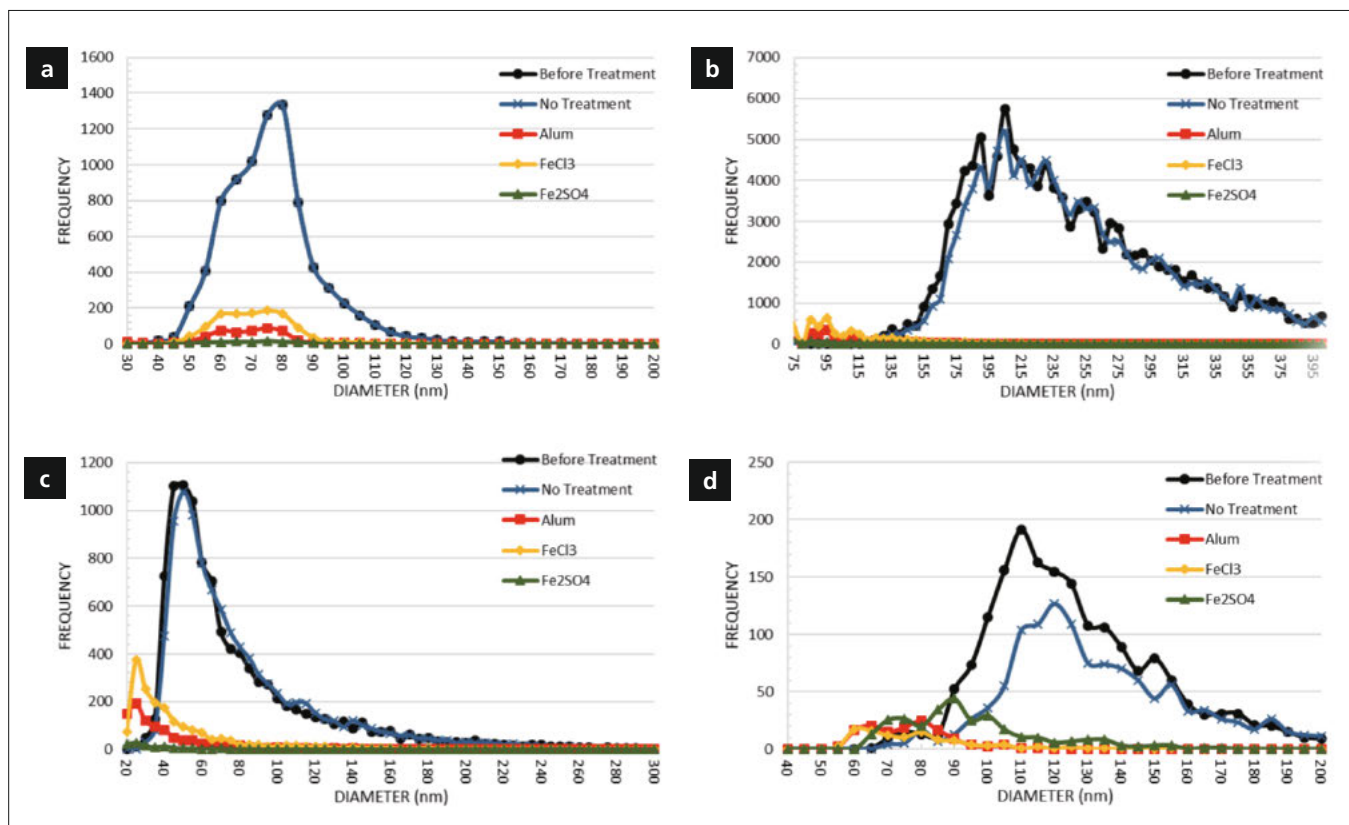


图 3. 湖水中使用各种凝聚剂进行 4 区凝聚处理后, (a) 金、(b) 二氧化钛、(c) 二氧化铈和 (d) 氧化锌 ENP 的粒度分布直方图。

## 参考文献

1. Kiser MA, Westerhoff P, Benn T, Wang Y, Perez-Rivera J, Hristovski K. Titanium Nanomaterial Removal and Release from Waste Water Treatment Plants. Environmental Science and Technology 2009; 43: 6757-6763.
2. Mueller NC, Nowack B. Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment. Environmental Science and Technology 2008; 42: 4447-4453.
3. Kaegi R, Sinnet B, Zuleeg S, Hagendorfer H, Mueller E, Vonbank R, et al. Release of silver nanoparticles from outdoor facades. Environ Pollut 2010; 158: 2900-2905.
4. Navarro E, et al. "Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi." Ecotoxicology 17.5 (2008): 372-386.
5. Donovan AR, et al. "Single particle ICP-MS characterization of titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles during drinking water treatment." Chemosphere 144 (2016): 148-153.
6. Donovan AR, et al. "Detection of zinc oxide and cerium dioxide nanoparticles during drinking water treatment by rapid single particle ICP-MS methods." Analytical and bioanalytical chemistry 408.19 (2016): 5137-5145.
7. Donovan AR, Adams CD, Ma Y, Stephan C, Eichholz T, Shi H\*. "Fate of Nanoparticles during Alum and Ferric Coagulation Monitored Using Single Particle ICP-MS", Chemosphere, 2018, 195: 531-541, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.116.
8. Jarvis P, Jefferson B, Parsons SA. Floc structural characteristics using conventional coagulation for a high doc, low alkalinity surface water source. Water Res 2006; 40: 2727-37.
9. Matilainen A, Vepsalainen M, Sillanpaa M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. Adv Colloid Interface Sci 2010; 159: 189-97.
10. Rizzo L, Di Gennaro A, Gallo M, Belgiorno V. Coagulation/chlorination of surface water: A comparison between chitosan and metal salts. Separation and Purification Technology 2008; 62: 79-85.

## 所用耗材

耗材	部件编号
绿色 / 橙色 (0.38 mm id) PVC 进样管	N0777110
灰色 / 灰色 (1.30 mm id) 山都平排液管	N0777444
样品管	B0193233 (15 mL)
	B0193234 (50 mL)

珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司  
地址: 上海 张江高科技园区 张衡路 1670 号  
邮编: 201203  
电话: 021-60645888  
传真: 021-60645999  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)



要获取我们位于全球的各个分公司的完整列表, 请访问 [www.perkinelmer.com/ContactUs](http://www.perkinelmer.com/ContactUs)

版权 ©2018, 珀金埃尔默公司。版权所有。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其他所有商标均为其各自所有者的财产。