



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108037046 A

(43)申请公布日 2018.05.15

(21)申请号 201711437596.1

(22)申请日 2017.12.26

(71)申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路800号

(72)发明人 张波 何义亮 孙池

(74)专利代理机构 上海旭诚知识产权代理有限公司 31220

代理人 郑立

(51)Int.Cl.

G01N 15/02(2006.01)

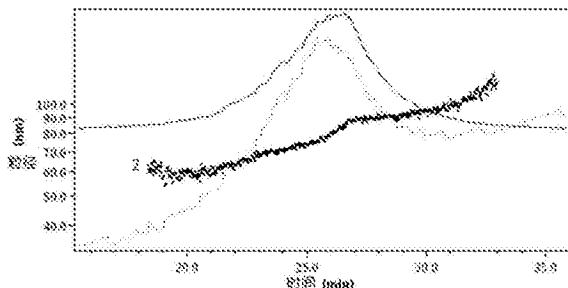
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方法

(57)摘要

本发明公开了一种分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方法，包括以下步骤：步骤1、待测污水经混合纤维素膜过滤以除去污水中的悬浮物；步骤2、污水进行超滤、浓缩后，混合纤维素膜二次过滤得待测污水样品；步骤3、将待测污水样品进行非对称场流状洗脱；步骤4、使用激光散射仪对洗脱出的流动相进行粒径检测，分析待测污水的纳米颗粒尺度分布。本发明分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方法，提高了污水中纳米颗粒的粒径及数量浓度检测准确度，清晰直观的反映待测样品中纳米颗粒的粒径与颗粒数量浓度的关系和纳米颗粒的尺度分布，使粒度分布的结果更加准确；方法操作简便，分离条件温和，分离检测重复性和稳定性良好。



1. 一种分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、待测污水经混合纤维素膜过滤以除去污水中的悬浮物,得到过滤污水;

步骤2、将步骤1中得到的过滤污水进行超滤、浓缩后,混合纤维素膜二次过滤得待测污水样品;

步骤3、将步骤2得到的待测污水样品进行非对称场流状洗脱;

步骤4、使用激光散射仪对步骤3洗脱出的流动相进行粒径检测,分析待测污水的纳米颗粒尺度分布。

2. 如权利要求1所述方法,其特征在于,

所述混合纤维素膜的孔径为 $0.1\sim0.45\mu\text{m}$;

所述步骤2中,超滤时使用的超滤膜为10KDa再生纤维素膜;

所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,水平流流速 $1.5\sim2.5\text{mL}/\text{min}$;交叉流流速 $1.5\sim2.5\text{mL}/\text{min}$;洗脱时间 $10\sim20\text{min}$;洗脱腔室长 $20\sim30\text{cm}$ 。

3. 如权利要求1所述方法,其特征在于,

所述步骤1中,混合纤维素膜的孔径为 $0.45\mu\text{m}$;

所述步骤2中,浓缩倍数为 $50\sim100$,二次过滤的混合纤维素膜孔径为 $0.1\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求2所述方法,其特征在于,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,水平流流速 $2\text{mL}/\text{min}$ 。

5. 如权利要求2所述方法,其特征在于,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,交叉流流速 $2\text{mL}/\text{min}$ 。

6. 如权利要求2所述方法,其特征在于,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,洗脱时间 $15\sim20\text{min}$ 。

7. 如权利要求2所述方法,其特征在于,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,洗脱腔室长 $25\sim30\text{cm}$ 。

8. 如权利要求2所述方法,其特征在于,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,采用 $5\sim30\text{KDa}$ 再生纤维素膜作为分离膜。

9. 如权利要求2所述方法,其特征在于,所述步骤3中,非对称场流状洗脱是在非对称场流仪中进行。

10. 如权利要求1所述方法,其特征在于,所述分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布方法采用非对称场流仪与多角度激光散射检测器联用进行。

一种分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料尺寸分布技术领域,尤其涉及一种分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方法。

背景技术

[0002] 随着纳米科学的迅速发展,人工合成的纳米材料已经广泛应用于生活生产的各种领域,包括涂料、染料、防晒、半导体和剂光催化剂等。人类在生活和生产不可避免的会将纳米颗粒带入水体。自然水体中的纳米颗粒,很可能进入水生生物体内,并通过生物富集影响人类的健康。纳米颗粒还会经胃肠道、皮肤、呼吸道、静脉注射等方式进入生物体后,可被血液循环携带至身体各个器官,并在不同器官中沉积。随着纳米技术研究的逐步深入,人们逐渐开始认识到纳米粒子对人类的健康存在难以预见的危害。检测水体中的纳米颗粒物量以及分布,是目前亟待解决的重要问题。污水处理厂是城市水循环的必经途径,由于人类生活和工业生产带入水体的纳米颗粒势必经过城市污水处理厂。因此,分析污水厂中纳米颗粒存在特性的研究具有重要意义。

[0003] 非对称场流(Asymmetrical field flow,AFF)技术耦合多角度激光散射检测器(MALS)是一种新的有效分离和准确表征纳米颗粒粒度的方法,能分离从几纳米到几十微米的颗粒。现有技术中,201410509976.1申请公开了利用非对称场流仪分离检测C60纳米晶体颗粒尺度分布的报道,其检测为单一纳米颗粒的尺度分布。目前,由于污水中纳米颗粒种类复杂,水体环境多样,分离检测方法一般采用萃取法、电泳法、色谱法三种。萃取法根据相似相溶的原理,利用溶质在萃取剂中溶解度大于原溶剂中溶解度的性质,用液态萃取剂处理与之不互溶的双组分或多组分溶液,通过相转移实现组分分离的过程,该方法会在纳米颗粒物中混入有机溶剂,影响检测的准确性;电泳法是在电场作用下,带电颗粒向着与其电荷相反的方向迁移的现象。电泳法通常需要加入稳定剂,使颗粒物表面带有一定电荷,以增加纳米材料的分散性和稳定性,稳定剂会部分吸附在纳米颗粒物表面,从而影响颗粒物结构,进一步影响检测的准确性;色谱法采用有机溶剂作为流动相,会对纳米颗粒物结构产生一定程度的破坏,纳米颗粒巨大的表面活性也会与固定相相互作用,破坏颗粒物原有的物理化学性质,使检测分析结果偏差较大,并且上述三种方法都无法实现对不同粒径级别的纳米颗粒物的尺度分布进行检测。目前,对污水中纳米颗粒采用非对称场流进行分离检测还未见报道。

[0004] 因此,本领域的技术人员致力于开发一种利用非对称场流分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方法,解决上述现有技术对污水中纳米颗粒分离检测存在的不足。

发明内容

[0005] 有鉴于现有技术的上述缺陷,本发明所要解决的技术问题是现有技术对污水中纳米颗粒检测准确性和结果偏差大,纳米颗粒尺度分布检测表征数据存在缺陷。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供了一种分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方

法,包括以下步骤:

- [0007] 步骤1、待测污水经混合纤维素膜过滤以除去污水中的悬浮物,得到过滤污水;
- [0008] 步骤2、将步骤1中得到的过滤污水进行超滤、浓缩后,混合纤维素膜二次过滤得待测污水样品;
- [0009] 步骤3、将步骤2得到的待测污水样品进行非对称场流状洗脱;
- [0010] 步骤4、使用激光散射仪对步骤3洗脱出的流动相进行粒径检测,分析待测污水的纳米颗粒尺度分布。
- [0011] 其中,所述混合纤维素膜的孔径为0.1~0.45μm;
- [0012] 所述步骤2中,超滤时使用的超滤膜为10KDa再生纤维素膜;
- [0013] 所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,水平流流速1.5~2.5mL/min;交叉流流速1.5~2.5mL/min;洗脱时间10~20min;洗脱腔室长20~30cm。
- [0014] 进一步地,所述步骤1中,混合纤维素膜的孔径为0.45μm;
- [0015] 进一步地,所述步骤2中,二次过滤的混合纤维素膜孔径为0.1μm;
- [0016] 进一步地,所述步骤2中,浓缩倍数为50~100;
- [0017] 进一步地,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,水平流流速2mL/min;
- [0018] 进一步地,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,交叉流流速2mL/min;
- [0019] 进一步地,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,洗脱时间15~20min;
- [0020] 进一步地,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,洗脱腔室长25~30cm;
- [0021] 进一步地,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,采用5~30KDa再生纤维素膜作为分离膜。
- [0022] 在本发明的较佳实施方式中,所述步骤2中,浓缩倍数为50;
- [0023] 在本发明的另一较佳实施方式中,所述步骤2中,浓缩倍数为100;
- [0024] 在本发明的较佳实施方式中,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,洗脱时间15min;
- [0025] 在本发明的另一较佳实施方式中,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,洗脱时间20min;
- [0026] 在本发明的较佳实施方式中,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,洗脱腔室长25cm;
- [0027] 在本发明的另一较佳实施方式中,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,洗脱腔室长27.5cm;
- [0028] 在本发明的另一较佳实施方式中,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,洗脱腔室长30cm;
- [0029] 在本发明的较佳实施方式中,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,采用5KDa再生纤维素膜作为分离膜;
- [0030] 在本发明的另一较佳实施方式中,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,采用10KDa再生纤维素膜作为分离膜;
- [0031] 在本发明的另一较佳实施方式中,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,采用30KDa再生纤维素膜作为分离膜;
- [0032] 在本发明的较佳实施方式中,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,水平流流速

2mL/min,交叉流流速2mL/min,洗脱腔室长27.5cm,洗脱时间15min;

[0033] 在本发明的较佳实施方式中,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,洗脱腔室为扁平腔室,厚度为350μm;

[0034] 在本发明的较佳实施方式中,所述步骤3中,非对称场流状洗脱时,待测污水样品的进样量为100μL;

[0035] 在本发明的较佳实施方式中,所述步骤3中,非对称场流状洗脱是在的非对称场流仪中进行;

[0036] 在本发明的较佳实施方式中,所述步骤3中,非对称场流状洗脱是在型号为AF4的非对称场流仪中进行;

[0037] 在本发明的较佳实施方式中,所述分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布方法采用非对称场流仪与多角度激光散射检测器联用进行。

[0038] 在本发明的较佳实施方式中,所述分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布采用AF4-MALS联用进行。

[0039] 采用以上方案,本发明公开的分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方法,具有以下优点:

[0040] 本发明分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方法,采用非对称场流状洗脱,通过优化洗脱流速和洗脱时间,使待测样品中的纳米颗粒在洗脱腔室中充分分离,纳米颗粒基本按照从小到大的顺序流后续粒径检测器中,提高了污水中纳米颗粒的粒径及数量浓度检测准确度,清晰直观的反映待测样品中纳米颗粒的粒径与颗粒数量浓度的关系和纳米颗粒的尺度分布,使粒度分布的结果更加准确;

[0041] 本发明分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方法,污水待测样品无需预处理,可直接进样;不使用固定相,因此不存在剪切力;能使用众多的流动相条件,因此能在与悬浮物形成条件相同的溶剂背景下进行分离操作;允许使用去离子水或者离子强度高达10mM的缓冲液,不用另加其他流动相改良剂;操作简便,分离条件温和,分辨率高,安全环保,有利于实现推广应用;

[0042] 综上所述,本发明分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方法,提高了污水中纳米颗粒的粒径及数量浓度检测准确度,清晰直观的反映待测样品中纳米颗粒的粒径与颗粒数量浓度的关系和纳米颗粒的尺度分布,使粒度分布的结果更加准确;方法操作简便,分离条件温和,分离检测重复性和稳定性良好。

[0043] 以下将结合附图和实施例对本发明的构思、具体技术方案及产生的技术效果作进一步说明,以充分地了解本发明的目的、特征和效果。

附图说明

[0044] 图1是实施例1分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布方法中AF4-MALS的检测谱图;

[0045] 图2是实施例1分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布方法中纳米颗粒浓度与尺度的关系图;

[0046] 图3是实施例1分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布方法中各个粒径级别的累积的数量浓度比曲线图;

[0047] 图4是实施例5分离检测污水厂二沉池出水中的纳米颗粒物尺度分布方法中AF4-

MALS的检测谱图；

[0048] 图5是实施例6分离检测污水厂出水中的纳米颗粒物尺度分布方法中AF4-MALS的检测谱图。

具体实施方式

[0049] 以下介绍本发明的多个优选实施例，使其技术内容更加清楚和便于理解。本发明可以通过许多不同形式的实施例来得以体现，这些实施例为示例性描述，本发明的保护范围并非仅限于文中提到的实施例。

[0050] 如若有未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，如相关说明书或者手册进行实施。

[0051] 实施例1

[0052] 分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布，具体操作如下：

[0053] 步骤1、待测污水经 $0.45\mu\text{m}$ 混合纤维素膜过滤以除去污水中的悬浮物，得到过滤污水；

[0054] 步骤2、采用10KDa再生纤维素膜作为超滤膜，将步骤1中得到的过滤污水经8400型搅拌式超滤杯浓缩100倍；

[0055] 步骤3、将步骤2得到的浓缩液经 $0.1\mu\text{m}$ 混合纤维素膜二次过滤得待测污水样品；

[0056] 步骤4、采用10KDa再生纤维素膜作为分离膜，将步骤3得到的待测污水样品 $100\mu\text{L}$ 进样至AF4非对称场流仪，进行非对称场流状洗脱，AF4非对称场流仪洗脱扁平腔室的厚度为 $350\mu\text{m}$ ，长度 27.5cm ，洗脱分离检测时水平流流速 $2\text{mL}/\text{min}$ ，交叉流流速 $2\text{mL}/\text{min}$ ，洗脱时间 15min ；

[0057] 步骤5、使用MALS对步骤4中AF4非对称场流仪洗脱出的流动相进行粒径检测，分析待测污水的纳米颗粒尺度分布。

[0058] 如图1所示，为本实施例的AF4-MALS的检测图谱；

[0059] 图中，纵坐标表示粒径，横坐标表示时间；

[0060] 1为检测样品紫外信号响应曲线，1对应纵坐标是信号强度，强度越大，表示该时刻进入DAD检测器的溶液浓度越大；

[0061] 3为检测样品光散射信号响应曲线，3对应纵坐标是信号强度，信号强度越大，表示该时刻进入MALS检测器的溶液光散射能力越大；

[0062] 2为随时间进入MALS检测器的粒子粒径情况；

[0063] 图1表明由于非对称场流的分离作用，纳米颗粒基本按照从小到大的顺序流入MALS检测器，具有较合适的分离作用。

[0064] 将上述图1的数据进行软件分析得到纳米颗粒浓度与尺度的关系图(图2)，和各个粒径级别的累积的数量浓度比曲线图(图3)；

[0065] 如图2所示，纳米颗粒浓度与尺度的关系图中，横坐标表示纳米颗粒几何直径，纵坐标表示纳米颗粒数目浓度(单位体积的颗粒数目)，清晰直观的得到待测样品中纳米颗粒的粒径与颗粒数量浓度的关系，较好的反映纳米颗粒的尺度分布。

[0066] 如图3所示，各个粒径级别的累积的数量浓度比曲线图中，横坐标表示纳米颗粒几何直径，纵坐标表示累积数量浓度比，图3直观得到中待测样品中纳米颗粒的粒径与累积颗

粒数量浓度的关系,从累积的角度反映了纳米颗粒的尺度分布;例如,在图3的横坐标75nm处,累积浓度比为0.2,即说明检测样品中纳米颗粒粒径小于75nm的颗粒物数量约占总颗粒数的20%。

[0067] 实施例2

[0068] 分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布,具体操作如下:

[0069] 步骤1、待测污水经0.4μm混合纤维素膜过滤以除去污水中的悬浮物,得到过滤污水;

[0070] 步骤2、采用10KDa再生纤维素膜,将步骤1中得到的过滤污水经8400型搅拌式超滤杯浓缩50倍;

[0071] 步骤3、将步骤2得到的浓缩液经0.15μm混合纤维素膜二次过滤得待测污水样品;

[0072] 步骤4、采用5KDa再生纤维素膜作为分离膜,将步骤3得到的待测污水样品100μL进样至AF4非对称场流仪,进行非对称场流状洗脱,AF4非对称场流仪洗脱扁平腔室的厚度为350μm,长度30cm,洗脱分离检测时水平流流速1.5mL/min,交叉流流速1.5mL/min,洗脱时间20min;

[0073] 步骤5、使用MALS对步骤4中AF4非对称场流仪洗脱出的流动相进行粒径检测,分析待测污水的纳米颗粒尺度分布。

[0074] 实施例3

[0075] 分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布,具体操作如下:

[0076] 步骤1、待测污水经0.45μm混合纤维素膜过滤以除去污水中的悬浮物,得到过滤污水;

[0077] 步骤2、采用10KDa再生纤维素膜,将步骤1中得到的过滤污水经8400型搅拌式超滤杯浓缩100倍;

[0078] 步骤3、将步骤2得到的浓缩液经0.1μm混合纤维素膜二次过滤得待测污水样品;

[0079] 步骤4、采用30KDa再生纤维素膜作为分离膜,将步骤3得到的待测污水样品100μL进样至AF4非对称场流仪,进行非对称场流状洗脱,AF4非对称场流仪洗脱扁平腔室的厚度为350μm,长度25cm,洗脱分离检测时水平流流速2.5mL/min,交叉流流速2.5mL/min,洗脱时间18min;

[0080] 步骤5、使用MALS对步骤4中AF4非对称场流仪洗脱出的流动相进行粒径检测,分析待测污水的纳米颗粒尺度分布。

[0081] 实施例4

[0082] 分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布,具体操作如下:

[0083] 步骤1、待测污水经0.4μm混合纤维素膜过滤以除去污水中的悬浮物,得到过滤污水;

[0084] 步骤2、采用10KDa再生纤维素膜,将步骤1中得到的过滤污水经8400型搅拌式超滤杯浓缩80倍;

[0085] 步骤3、将步骤2得到的浓缩液经0.15μm混合纤维素膜二次过滤得待测污水样品;

[0086] 步骤4、采用20KDa再生纤维素膜作为分离膜,将步骤3得到的待测污水样品100μL进样至AF4非对称场流仪,进行非对称场流状洗脱,AF4非对称场流仪洗脱扁平腔室的厚度为350μm,长度27.5cm,洗脱分离检测时水平流流速2mL/min,交叉流流速1.5mL/min,洗脱时

间10min；

[0087] 步骤5、使用MALS对步骤4中AF4非对称场流仪洗脱出的流动相进行粒径检测，分析待测污水的纳米颗粒尺度分布。

[0088] 经检测对比，实施例2~4的分离检测方法具有与实施例1相类似的分离检测效果。

[0089] 实施例5

[0090] 分离检测污水厂二沉池出水中的纳米颗粒物尺度分布

[0091] 采用与实施例1相类似的操作方法对某污水厂二沉池出水中的纳米颗粒物进行分离检测，结果如图4所示，与实施例1的检测结果相似，污水厂二沉池出水中的纳米颗粒物粒子基本按照从小到大的顺序流入MALS检测器(图4中2所示)，可根据此数据进行后续软件分析检测样品纳米颗粒的尺度分布。

[0092] 实施例6

[0093] 分离检测污水厂出水中的纳米颗粒物尺度分布

[0094] 采用与实施例1相类似的操作方法对某污水厂出水中的纳米颗粒物进行分离检测，结果如图5所示，与实施例1的检测结果相似，污水厂出水中的纳米颗粒物粒子基本按照从小到大的顺序流入MALS检测器(图5中2所示)，可根据此数据进行后续软件分析检测样品纳米颗粒的尺度分布。

[0095] 综上所述，本发明实施例1~6分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方法，污水中的纳米颗粒基本按照从小到大的顺序流入MALS检测器，具有较合适的分离作用；可经后续纳米颗粒粒径检测以及软件分析得到污水中纳米颗粒浓度与尺度的关系图和纳米颗粒中各个粒径级别的累积的数量浓度比曲线图，清晰直观的得到待测样品中纳米颗粒的粒径与颗粒数量浓度的关系，较好的反映污水中纳米颗粒的尺度分布；技术方法分离检测重复性和稳定性良好。

[0096] 本发明其他实施方式的分离检测污水中纳米级颗粒尺度分布的方法具有与上述相似的有益效果。

[0097] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解，本领域的普通技术无需创造性劳动就可以根据本发明的构思做出诸多修改和变化。因此，凡本技术领域中技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的试验可以得到的技术方案，皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。

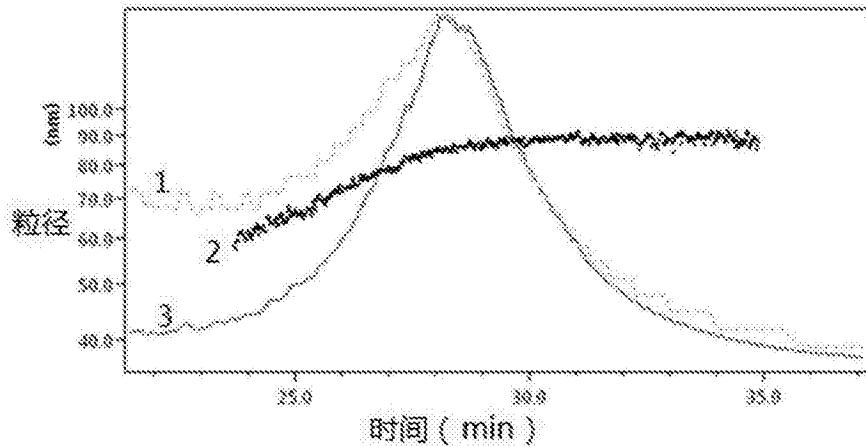


图1

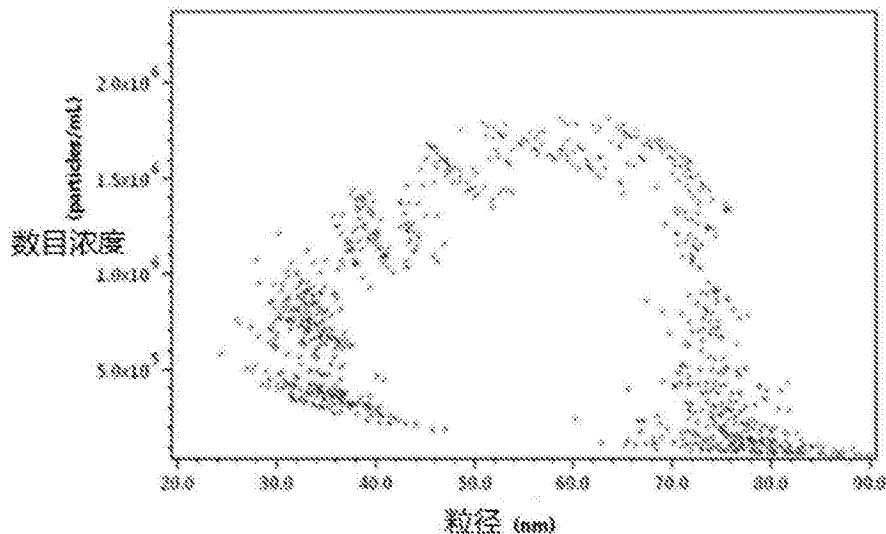


图2

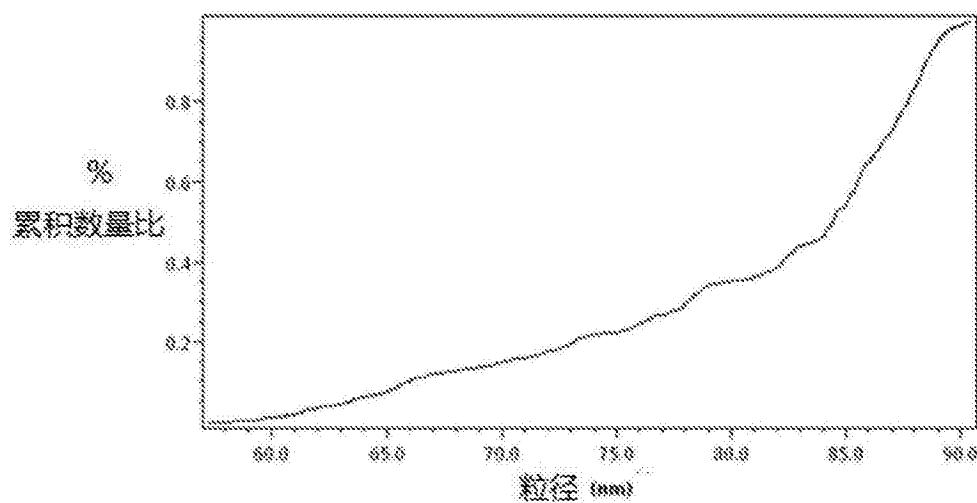


图3

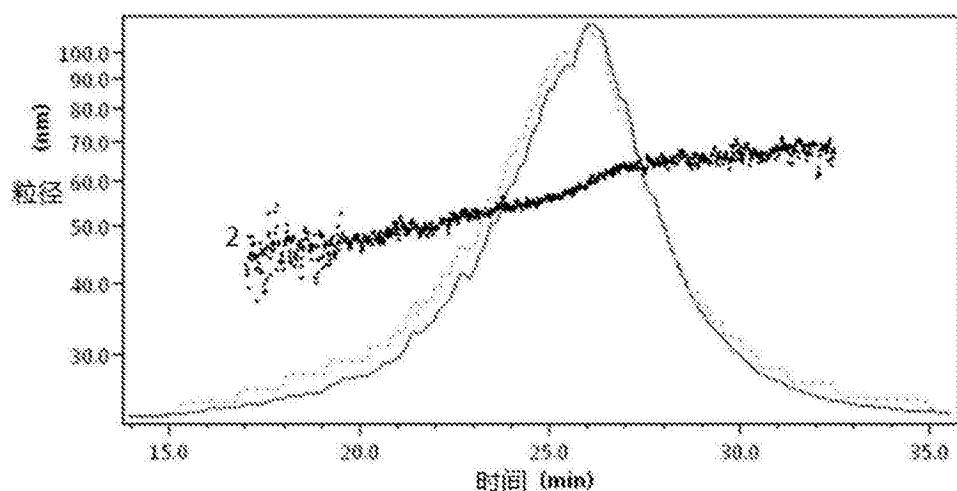


图4

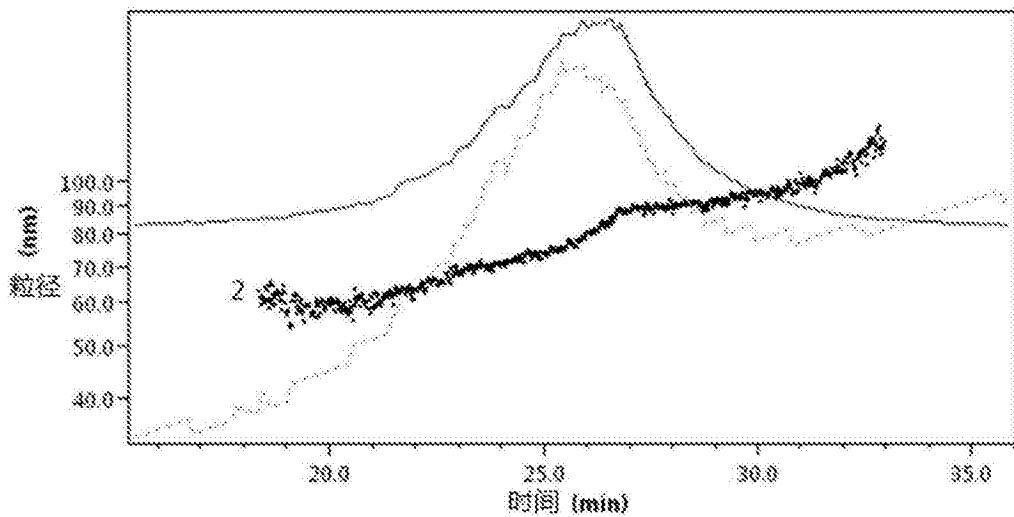


图5