



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113933375 B

(45) 授权公告日 2024.03.01

(21) 申请号 202111213036.4

US 5045214 A, 1991.09.03

(22) 申请日 2021.10.19

CN 104614435 A, 2015.05.13

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101074119 A, 2007.11.21

申请公布号 CN 113933375 A

CN 104297369 A, 2015.01.21

(43) 申请公布日 2022.01.14

CN 111257457 A, 2020.06.09

(73) 专利权人 中国科学院生态环境研究中心

CN 111982789 A, 2020.11.24

地址 100085 北京市海淀区双清路18号

CN 113125365 A, 2021.07.16

CN 207193026 U, 2018.04.06

(72) 发明人 阴永光 姜皓文 谭志强 江桂斌

Ruey-Shin Juang et al. Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar-enhanced ultrafiltration. 《Journal of Membrane Science》. 第257-267页.

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 樊晓

(51) Int. Cl.

G01N 27/626 (2021.01)

G01N 1/34 (2006.01)

G01N 1/28 (2006.01)

张越等. “SP-ICP-MS技术鉴别化妆品中纳米银成分的应用”. 《香料香精化妆品》. 2020, 第36-44页.

姜皓文等. 无固定相分离-电感耦合等离子体质谱法在环境中痕量金属纳米颗粒分析中的应用. 《色谱》. 2021, 第855-869页.

(56) 对比文件

CN 106053636 A, 2016.10.26

CN 110608981 A, 2019.12.24

JP 2009133737 A, 2009.06.18

审查员 杨培

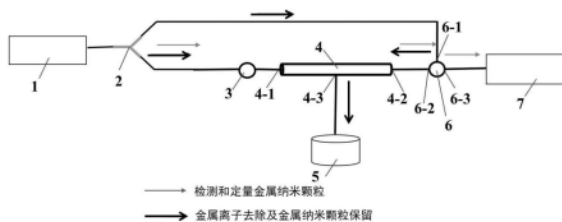
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法及其装置

(57) 摘要

本发明提供了一种去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法及其装置, 该去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法, 包括: 将待测样品通过注射阀精准注射; 将待测样品通过载液输送到中空纤维超滤单元, 进行离子清洗, 以完成待测样品中金属离子去除及金属纳米颗粒保留; 其中, 载液包括以下至少之一: 表面活性剂、络合剂。



1. 一种用于实现去除金属离子及保留金属纳米颗粒的装置,包括:液相泵、三通接头、注射阀、中空纤维超滤单元、废液单元和切换三通阀,其中,中空纤维超滤单元还包括入口端、出口端和废液流出端;

所述三通接头的三端分别与所述切换三通阀的第一通口、所述液相泵和所述注射阀相连;

所述注射阀的另一个通口与所述中空纤维超滤单元的入口端相连;

所述切换三通阀的第二通口与所述中空纤维超滤单元的出口端相连;

所述废液单元与所述中空纤维超滤单元的废液流出端连通;

所述装置还包括:

检测器,所述检测器与所述切换三通阀的第三通口相连;

其中,所述检测器包括单颗粒-电感耦合等离子体质谱;

所述注射阀用于将待测样品精准注射,以使所述待测样品通过载液输送到所述中空纤维超滤单元,其中,所述中空纤维超滤单元中的中空纤维膜包括聚丙烯腈,所述中空纤维膜的分子截留量包括30kDa,所述载液通过所述液相泵输送,经所述三通接头分为两路,将所述待测样品运输到所述中空纤维超滤单元;

所述中空纤维超滤单元用于对所述待测样品进行离子清洗,以完成所述待测样品中金属离子去除及金属纳米颗粒保留;

所述切换三通阀用于在完成所述待测样品中金属离子去除及金属纳米颗粒保留之后,通过调节所述切换三通阀转变所述载液的流动方向,以输送所述金属纳米颗粒进入所述检测器;

所述检测器用于对所述金属纳米颗粒以单颗粒模式进行粒径检测;

其中,所述载液包括:表面活性剂、络合剂,所述表面活性剂包括FL-70,所述FL-70的浓度为0.05%,所述络合剂包括硫代硫酸钠,所述硫代硫酸钠的浓度为0.5mmol/L,所述载液pH为8,所述离子清洗时间为4min,所述输送所述金属纳米颗粒进入所述检测器的时间为8min。

2. 根据权利要求1所述的装置,还包括:

在将待测样品通过注射阀精准注射之前,进行所述中空纤维超滤单元中的中空纤维膜的更换与活化。

## 去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法及其装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及环境分析化学领域,尤其涉及一种去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法及其装置。

### 背景技术

[0002] 金属纳米颗粒包括人工金属纳米颗粒和天然金属纳米颗粒,其广泛地分布于各种环境介质中。环境中的金属纳米颗粒不可避免地对细菌群落、动物、植物和人类健康构成威胁。目前有研究证实,进入到环境中的金属纳米颗粒会释放离子,而通常情况下离子态金属的毒性会强于颗粒态。在进行毒性分析时,需要对颗粒态金属和离子态金属的危害进行区分。金属纳米颗粒的粒径大小会影响其环境行为(如溶解)、与细胞的相互作用及其在体内的分布和毒性。实现金属纳米颗粒的粒径表征尤为重要。因此,迫切需要开发一种不仅可以区分颗粒态金属和离子态金属,还可以对环境相关浓度下的金属纳米颗粒进行粒径表征的技术。

[0003] 单颗粒-电感耦合等离子体质谱(SP-ICP-MS)是一种金属纳米颗粒检测的新兴技术。相比较于其它颗粒分析技术,SP-ICP-MS更适用于低浓度金属纳米颗粒的分析,而且可以区分金属的颗粒态和离子态,并提供金属纳米颗粒的粒径分布和颗粒数浓度等信息。低颗粒数检测限的优势使其可以实现低至ng/L浓度水平金属纳米颗粒的分析。但当金属颗粒样品中同时存在相同金属离子时,SP-ICP-MS在进行时间扫描分析时会给出叠加在连续信号上的尖峰信号,而连续信号来自于金属离子,尖峰信号来自于金属颗粒。因此,SP-ICP-MS的主要难题之一是区分离子态金属和颗粒态金属的信号强度,特别是对于高浓度离子态金属和小粒径金属纳米颗粒。以上问题的存在,致使SP-ICP-MS很难实现与相同金属离子共存条件下金属纳米颗粒准确的粒径表征,尤其是对于小粒径金属纳米颗粒的粒径表征。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明主要目的在于提供一种去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法及其装置,以期至少部分地解决上述提及的技术问题之一。

[0005] 作为本发明的一方面,提供了一种去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法,包括:

[0006] 将待测样品通过注射阀精准注射;

[0007] 将待测样品通过载液输送到中空纤维超滤单元,进行离子清洗,以完成待测样品中金属离子去除及金属纳米颗粒保留;其中,载液包括以下至少之一:表面活性剂、络合剂。

[0008] 根据本发明的实施例,上述方法还包括:在将待测样品通过注射阀精准注射之前,进行中空纤维超滤单元中的中空纤维膜的更换与活化。

[0009] 根据本发明的实施例,上述方法还包括:在完成待测样品中金属离子去除及金属纳米颗粒保留之后,通过切换三通阀调节转变载液的流动方向,以输送金属纳米颗粒进入检测器。

[0010] 根据本发明的实施例,其中,表面活性剂包括十二烷基硫酸钠(SDS)、FL-70或吐温-20;表面活性剂的浓度为0-0.4% (v/v)。

[0011] 根据本发明的实施例,其中,络合剂包括乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸钠或硫代硫酸钠;络合剂的浓度为0-5mmol/L。

[0012] 根据本发明的实施例,其中,载液pH为6.0-10.0。

[0013] 根据本发明的实施例,其中,离子清洗时间为0-14min。

[0014] 作为本发明的另一个发明,还提供了一种用于实现如上述方法的装置,包括:液相泵、三通接头、注射阀、中空纤维超滤单元、废液单元和切换三通阀,其中,中空纤维超滤单元还包括入口端、出口端和废液流出端;三通接头的三端分别与切换三通阀的第一通口、液相泵和注射阀相连;注射阀的另一个通口与中空纤维超滤单元的入口端相连;切换三通阀的第二通口与中空纤维超滤单元的出口端相连;废液单元与中空纤维超滤单元的废液流出端连通。

[0015] 根据本发明的实施例,上述装置还包括:检测器,检测器与切换三通阀的第三通口相连。

[0016] 根据本发明的实施例,其中,检测器包括单颗粒-电感耦合等离子体质谱。

[0017] 基于上述技术方案可知,本发明的去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法及其装置与现有技术相比至少具有以下有益效果的其中之一或其中一部分:

[0018] (1) 本发明提供的去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法及其装置,不仅适用于多种金属纳米颗粒的富集,方便易操作,还适用于低浓度金属纳米颗粒分析;

[0019] (2) 本发明提供的去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法及其装置,可以减弱或避免金属纳米颗粒对金属离子的吸附,在数据分析时更容易区分子信号和颗粒信号,从而具有更低的粒径检测限;

[0020] (3) 本发明所提供的去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法,通用性强,可以实现阳离子型( $\text{Ag}^+$ )和阴离子型( $\text{AuCl}_4^-$ )金属离子的去除;

[0021] (4) 本发明所提供的去除金属离子及保留金属纳米颗粒的装置,在对离子共存体系下的金属纳米颗粒分析时,可以准确进行粒径的表征;

[0022] (5) 本发明运行成本低,一根中空纤维膜仅需0.3元并可多次使用。

## 附图说明

[0023] 图1示意性示出了根据本发明实施例的去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法流程图;

[0024] 图2示意性示出了根据本发明实施例的去除金属离子及保留金属纳米颗粒的装置结构示意图。

### [0025] 【附图标记说明】

[0026] 1-液相泵;2-三通接头;3-注射阀;4-中空纤维超滤单元;4-1-入口端;4-2-出口端;4-3-废液流出端;5-废液单元;6-切换三通阀;6-1-第一通口;6-2-第二通口;6-3-第三通口;7-检测器。

## 具体实施方式

[0027] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图,对本发明作进一步的详细说明。

[0028] 相关研究表明,发展可与单颗粒-电感耦合等离子体质谱(SP-ICP-MS)联用的离线或在线分离技术,在粒径分析前去除离子,以更好地分离离子态金属和颗粒态金属,是环境中金属纳米颗粒分析的关键。基于磁性还原氧化石墨烯吸附 $\text{Ag}^+$ ,离线磁分离使SP-ICP-MS能够实现 $<60\text{nm}$ 的小粒径纳米银在 $\text{ng/L}$ 级别的粒径表征。离子交换柱与SP-ICP-MS的在线耦合可以有效地去除金属纳米颗粒中的溶解态金属离子(例如:AgNPs纳米颗粒中的 $\text{Ag}^+$ 和ZnO纳米颗粒中的 $\text{Zn}^{2+}$ ),进而降低粒径检测限。然而,还原氧化石墨烯和离子交换柱的静电吸附作用只能去除溶解的阳离子金属,不能去除阴离子金属(例如 $\text{AuCl}_4^-$ )。此外,吸附剂还会通过非选择性相互作用吸附部分金属纳米颗粒,导致其回收率不高。因此,需要开发一种可以同时去除阳离子型和阴离子型金属离子且金属纳米颗粒回收率高的通用性技术来实现与SP-ICP-MS的联用。

[0029] 中空纤维超滤(HFUF)可以有效去除阳离子型和阴离子型金属离子,且保留金属纳米颗粒。而且,HFUF具有多种截留分子量,因此还具有去除盐分(例如 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ )和大分子(例如蛋白质和有机物)的潜力,对于复杂的环境和生物基质具有很好的适用性。

[0030] 基于此,本发明提供了一种去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法及其装置,实现了金属纳米颗粒和金属离子共存体系中金属离子的去除以及金属纳米颗粒的保留,还实现了离子共存体系下金属纳米颗粒更准确的粒径表征和更低的粒径检测限,还作为SP-ICP-MS和单细胞ICP-MS的前处理技术,在去除金属离子、高盐基质和大分子物质方面具有良好的应用前景。

[0031] 下面示意性举例说明去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法及其装置。需要说明的是,该举例说明只是本发明的具体实施例,并不能限制本发明的保护范围。

[0032] 图1示意性示出了根据本发明实施例的去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法流程图。

[0033] 如图1所示,该方法包括操作S101-S102。

[0034] 在操作S101,将待测样品通过注射阀精准注射。

[0035] 根据本发明的实施例,注射阀中有定量环,可实现待测样品的精准注射。

[0036] 根据本发明的实施例,待测样品可以包括但不限于:纳米银(AgNPs)和 $\text{Ag}^+$ 、纳米金(AuNPs)和 $\text{AuCl}_4^-$ 。

[0037] 需要说明的是,在将待测样品通过注射阀精准注射之前,还可以包括:进行中空纤维超滤单元中的中空纤维膜的更换与活化。

[0038] 根据本发明的实施例,中空纤维超滤单元中的中空纤维膜的更换与活化的步骤包括:

[0039] S1、选用合适材质和分子截留量的中空纤维膜。

[0040] 根据本发明的实施例,合适材质的中空纤维膜可以包括聚丙烯腈(PAN);中空纤维膜的分子截留量可以包括 $30\text{kDa}$ ,以使金属纳米颗粒可以在中空纤维膜内保留,金属离子透出中空纤维膜。

[0041] S2、将适当长度的该中空纤维膜装入玻璃套管中。

[0042] 根据本发明的实施例,中空纤维膜的尺寸可以包括 $0.8\text{mm} \times 1.4\text{mm} \times 24\text{cm}$  (I.D.  $\times$  O.D.  $\times$  length);玻璃套管可以包括尺寸为 $1.7\text{mm} \times 3.0\text{mm} \times 20\text{cm}$  (I.D.  $\times$  O.D.  $\times$  length)的石英玻璃管,用来装载中空纤维膜,进而实现与其他管路的连接。

[0043] S3、冲洗。

[0044] 根据本发明的实施例,在更换中空纤维膜后对中空纤维膜进行冲洗,在使用前,使用载液对实验装置冲洗。

[0045] 根据本发明的实施例,在更换中空纤维膜后冲洗可以为依次使用超纯水、10% (v/v) 甲醇、超纯水对中空纤维膜进行冲洗。

[0046] 根据本发明的实施例,在使用前,使用载液冲洗的流速可以为 $0.2\text{mL}/\text{min}$ ,冲洗时间可以为24h。

[0047] 在操作S102,将待测样品通过载液输送到中空纤维超滤单元,进行离子清洗,以完成待测样品中金属离子去除及金属纳米颗粒保留。

[0048] 根据本发明的实施例,载液包括以下至少之一:表面活性剂、络合剂,例如可以为表面活性剂、络合剂以及表面活性剂和络合剂的混合物。

[0049] 根据本发明的实施例,表面活性剂包括十二烷基硫酸钠(SDS)、FL-70或吐温-20;表面活性剂的浓度可以为0-0.4% (v/v),例如可以包括但不限于:0%、0.02%、0.04%、0.05%、0.08%、0.1%、0.15%、0.2%、0.25%、0.3%、0.35%、0.4%。

[0050] 根据本发明的实施例,表面活性剂可以用于保持金属纳米颗粒稳定性。

[0051] 根据本发明的实施例,表面活性剂可以优选为FL-70,表面活性剂的浓度可以优选为0.05%。

[0052] 根据本发明的实施例,络合剂包括乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸钠或硫代硫酸钠;络合剂的浓度可以为0-5mmol/L,例如可以包括但不限于:0mmol/L、0.1mmol/L、0.2mmol/L、0.4mmol/L、0.5mmol/L、0.8mmol/L、1mmol/L、1.5mmol/L、2mmol/L、2.5mmol/L、3mmol/L、3.5mmol/L、4mmol/L、4.5mmol/L、5mmol/L。

[0053] 根据本发明的实施例,络合剂可以用于减弱或避免金属纳米颗粒对金属离子的吸附。

[0054] 根据本发明的实施例,络合剂可以优选为硫代硫酸钠,络合剂的浓度可以优选为0.5mmol/L。

[0055] 根据本发明的实施例,载液pH可以为6.0-10.0,例如可以包括但不限于:6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5、10。

[0056] 根据本发明的实施例,载液pH可以优选为8。

[0057] 根据本发明的实施例,离子清洗时间可以为0-14min,例如可以包括但不限于:0min、0.5min、1min、1.5min、2min、2.5min、3min、4min、5min、6min、7min、8min、9min、10min、11min、12min、13min、14min。

[0058] 根据本发明的实施例,离子清洗时间可以优选为4min。

[0059] 根据本发明的实施例,载液通过液相泵输送,经三通接头分为两路,流速分别为 $V_1$ 和 $V_2$  ( $V_1$ 和 $V_2$ 分别代表从中空纤维入口端和出口端进入中空纤维的流速),将样品运输到中空纤维超滤装置,在中空纤维超滤装置内实现目标颗粒物的保留及相应离子的去除。

[0060] 需要说明的是,在完成待测样品中金属离子去除及金属纳米颗粒保留之后,还可

以包括:通过切换三通阀调节转变载液的流动方向,以输送金属纳米颗粒进入检测器。

[0061] 根据本发明的实施例,载液以流速为 $V_1$ ,将保留的目标颗粒物输送到检测器进行检测分析。

[0062] 根据本发明的实施例,检测器可以包括单颗粒-电感耦合等离子体质谱(SP-ICP-MS)。

[0063] 根据本发明的实施例,本发明所提供的去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法,可以减弱或避免金属纳米颗粒对金属离子的吸附,通用性强,可以实现阳离子型和阴离子型金属离子的去除;而且一根中空纤维膜仅需0.3元并可多次使用,运行成本较低。

[0064] 本发明还提供了一种用于实现如上述方法的装置。

[0065] 图2示意性示出了根据本发明实施例的去除金属离子及保留金属纳米颗粒的装置结构示意图。

[0066] 如图2所示,该去除金属离子及保留金属纳米颗粒的装置包括:液相泵1、三通接头2、注射阀3、中空纤维超滤单元4、废液单元5和切换三通阀6,其中,中空纤维超滤单元4还包括入口端4-1、出口端4-2和废液流出端4-3;三通接头2的三端分别与切换三通阀6的第一通口6-1、液相泵1和注射阀3相连;注射阀3的另一个通口与中空纤维超滤单元4的入口端4-1相连;切换三通阀6的第二通口6-2与中空纤维超滤单元4的出口端4-2相连;废液单元5与中空纤维超滤单元4的废液流出端4-3连通。

[0067] 根据本发明的实施例,切换三通阀6用于控制载液流向。

[0068] 根据本发明的实施例,上述装置还包括:检测器7,检测器7与切换三通阀6的第三通口6-3相连。

[0069] 根据本发明的实施例,检测器7包括单颗粒-电感耦合等离子体质谱。

[0070] 根据本发明的实施例,本发明提供的去除金属离子及保留金属纳米颗粒的装置,在数据分析时更容易区分子信号和颗粒信号,从而具有更低的粒径检测限;在对离子共存体系下的金属纳米颗粒分析时,还可以准确进行粒径的表征。

[0071] 以下通过具体实施例对本发明的具体实施方式作进一步的说明。

[0072] 实施例1:中空纤维膜的更换与活化

[0073] 在本实施例中,中空纤维膜的更换与活化,包括以下几个步骤:

[0074] (1) 选用分子截留量为30kDa、材质为聚丙烯腈的中空纤维膜,使金属纳米颗粒可以在中空纤维膜内保留并透出金属离子。

[0075] (2) 选用尺寸为 $0.8\text{mm} \times 1.4\text{mm} \times 24\text{cm}$  (I.D.  $\times$  O.D.  $\times$  length)的中空纤维膜装入尺寸为 $1.7\text{mm} \times 3.0\text{mm} \times 20\text{cm}$  (I.D.  $\times$  O.D.  $\times$  length)的石英玻璃管中,进而实现与其他管路的连接。

[0076] (3) 更换中空纤维膜后依次使用超纯水、10% (v/v) 甲醇、超纯水对中空纤维膜进行冲洗。

[0077] (4) 使用前,采用 $0.2\text{mL}/\text{min}$ 的流速使用载液对实验装置冲洗24h。

[0078] 实施例2:表面活性剂的选择

[0079] 在本实施例中,表面活性剂的选择,包括以下几个步骤:

[0080] (1) 选用合适的表面活性剂以保持金属纳米颗粒的稳定性,例如可以包括但不限于:十二烷基硫酸钠(SDS)、FL-70和吐温20,在本发明实施例中优选FL-70。

[0081] (2) 将FL-70溶于超纯水中,配制浓度为0-0.4% (v/v)的FL-70溶液。

[0082] (3) 样品选取5mL 200ng/L AgNPs,载液为不同浓度FL-70溶液,进样时采取 $V_1=V_2=0.5\text{mL}/\text{min}$ ,时间为11min;离子清洗时采取 $V_1=V_2=0.5\text{mL}/\text{min}$ ,时间为9min;样品检测采取 $V_1=0.5\text{mL}/\text{min}$ ,时间为8min。在以上条件下探究FL-70浓度对AgNPs回收率的影响。

[0083] (4) AgNPs回收率如表1所示

[0084] 实施例3:络合剂的选择

[0085] 在本实施案例中,络合剂的选择,包括以下几个步骤:

[0086] (1) 选用合适的络合剂可以减弱或避免金属纳米颗粒对离子的吸附,例如可以包括但不限于:乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸钠和硫代硫酸钠,在本发明实施例中优选硫代硫酸钠。

[0087] (2) 将硫代硫酸钠溶于浓度为0.05%的FL-70溶液中,配制硫代硫酸钠浓度为0-20mmol/L的混合液,使用0.5% (v/v) 硝酸溶液调节pH为8.0。

[0088] (3) 样品选取5mL  $2\mu\text{g}/\text{L}$   $\text{Ag}^+$  (a), 200ng/L AgNPs (b), 200ng/L AgNPs和 $2\mu\text{g}/\text{L}$   $\text{Ag}^+$ 的混合液 (c), 载液为0.05% FL-70和不同浓度硫代硫酸钠的溶液,进样时采取 $V_1=V_2=0.5\text{mL}/\text{min}$ ,时间为11min;离子清洗时采取 $V_1=V_2=0.5\text{mL}/\text{min}$ ,时间为9min;样品检测采取 $V_1=0.5\text{mL}/\text{min}$ ,时间为8min。在以上条件下探究硫代硫酸钠浓度对AgNPs回收率及 $\text{Ag}^+$ 去除率的影响。

[0089] (4) 不同硫代硫酸钠浓度下AgNPs回收率和 $\text{Ag}^+$ 去除率如表2所示。

[0090] 表1 FL-70浓度对AgNPs回收率的影响

FL-70浓度 (v/v)	AgNPs回收率 (mean $\pm$ sd/%)
0%	17 $\pm$ 0.8
0.02%	90 $\pm$ 1.2%
0.05%	107 $\pm$ 7%
0.1%	98 $\pm$ 2.6%
0.2%	112 $\pm$ 3.1%
0.4%	106 $\pm$ 1.1%

[0092] 表2硫代硫酸钠浓度对AgNPs回收率及 $\text{Ag}^+$ 去除率的影响

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度 (mmol/L)	$\text{Ag}^+$ 去除率 <sup>a</sup> (mean $\pm$ sd/%)	AgNPs 回收率 <sup>b</sup> (mean $\pm$ sd/%)	AgNPs 回收率 <sup>c</sup> (mean $\pm$ sd/%)
0	94.9 $\pm$ 0.22	99 $\pm$ 1.6	184 $\pm$ 14.8
0.2	98.8 $\pm$ 0.18	85 $\pm$ 4.5	94 $\pm$ 3.4
0.5	99.5 $\pm$ 0.04	106 $\pm$ 7.6	106 $\pm$ 5.5
1	99.8 $\pm$ 0.04	107 $\pm$ 3.8	102 $\pm$ 7.5
2	99.8 $\pm$ 0.02	95 $\pm$ 5.2	102 $\pm$ 4.9
5	99.8 $\pm$ 0.01	78 $\pm$ 3.6	84 $\pm$ 3.0

[0094] a:样品为5mL  $2\mu\text{g}/\text{L}$   $\text{Ag}^+$ ; b:样品为5mL 200ng/L AgNPs; c:样品为5mL 200ng/



LAgNPs和 $2\mu\text{g/L Ag}^+$ 的混合液

[0095] 实施例4:载液pH优化

[0096] (1) 配制0.05% (v/v) FL-70和0.5mmol/L硫代硫酸钠的混合液,使用0.5% (v/v)  $\text{HNO}_3$ 和100mmol/L NaOH调节pH在6.0-10.0浓度范围。

[0097] (2) 样品选取5mL 200ng/L AgNPs和 $2\mu\text{g/L }^{109}\text{Ag}^+$ 的混合液,载液为0.05% FL-70和0.5mmol/L硫代硫酸钠的混合液,进样时采取 $V_1=V_2=0.5\text{mL/min}$ ,时间为11min;离子清洗时采取 $V_1=V_2=0.5\text{mL/min}$ ,时间为9min;样品检测采取 $V_1=0.5\text{mL/min}$ ,时间为8min。在以上条件下探究pH对AgNPs回收率及 $\text{Ag}^+$ 去除率的影响。

[0098] (3) AgNPs回收率和 $^{109}\text{Ag}/^{107}\text{Ag}$ 比值如表3所示。

[0099] 表3载液pH对AgNPs回收率及 $^{109}\text{Ag}/^{107}\text{Ag}$ 的影响

pH	AgNPs 回收率 (mean±sd/%)	$^{109}\text{Ag}/^{107}\text{Ag}$ (mean±sd)
6.0	41±9.0	1.06±0.026
7.0	105±21	1.02±0.008
8.0	106±5.2	1.00±0.003
9.0	50±8.3	1.07±0.015
10.0	28±4.0	1.95±0.374

[0100] 实施例5:离子清洗时间优化

[0102] (1) 配制0.05% (v/v) FL-70和0.5mmol/L硫代硫酸钠的混合液,使用0.5% (v/v)  $\text{HNO}_3$ 调节pH为8.0。

[0103] (2) 样品选取5mL 200ng/L AgNPs和 $2\mu\text{g/L }^{109}\text{Ag}^+$ 的混合液,进样时采取 $V_1=V_2=0.5\text{mL/min}$ ,时间为11min;离子清洗时采取 $V_1=V_2=0.5\text{mL/min}$ ,时间为不同时间点;样品检测采取 $V_1=0.5\text{mL/min}$ ,时间为8min。在以上条件下探究离子清洗时间对AgNPs回收率及 $\text{Ag}^+$ 去除率的影响。

[0104] (3) AgNPs回收率和 $^{109}\text{Ag}/^{107}\text{Ag}$ 比值如表4所示。

[0105] 表4离子清洗时间对AgNPs回收率及 $^{109}\text{Ag}/^{107}\text{Ag}$ 的影响

清洗时间 (min)	AgNPs 回收率 (mean±sd/%)	$^{109}\text{Ag}/^{107}\text{Ag}$ (mean±sd)
0	111±3.9	1.03±0.003
1	106±3.3	1.02±0.009
2	99±3.2	1.02±0.005
4	100±3.2	0.99±0.005
9	106±5.2	1.00±0.003
14	102±0.9	1.00±0.004

[0107] 实施例6:HFUF-SP-ICP-MS对高离子浓度下金属纳米颗粒的粒径分析

[0108] (1) 配制0.05% (v/v) FL-70和0.5mmol/L硫代硫酸钠的混合液,使用0.5% (v/v)  $\text{HNO}_3$ 调节pH为8.0。

[0109] (2) 进样时采取 $V_1=V_2=0.5\text{mL}/\text{min}$ ,时间为11min;离子清洗时采取 $V_1=V_2=0.5\text{mL}/\text{min}$ ,时间4min;样品检测采取 $V_1=0.5\text{mL}/\text{min}$ ,时间为8min。在以上条件下使用HFUF-SP-ICP-MS和SP-ICP-MS分别对50ng/L $\text{AuCl}_4^-$ 浓度下1ng/L AuNPs和200ng/L  $\text{Ag}^+$ 浓度下20ng/L AgNPs进行粒径分析。

[0110] (3) HFUF-SP-ICP-MS和SP-ICP-MS粒径表征结果如表5所示,结果证实HFUF-SP-ICP-MS在对与相同离子共存体系下金属纳米颗粒进行粒径表征时具有更准确的粒径表征(接近透射电镜表征结果)和更低的粒径检测限(AgNPs从43.8nm到26.7nm)。

[0111] 需要说明的是,本发明提供的去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法及其装置,还具有较强的离子抗干扰能力,在使用HFUF-SP-ICP-MS进行金属纳米颗粒分析时,除上述浓度下进行粒径分析所达到的结果(如表5所示)以外,还可实现20倍 $\text{Ag}^+$ 浓度下AgNPs的分析以及500倍 $\text{AuCl}_4^-$ 浓度下AuNPs的分析。

[0112] 根据本发明的实施例,本发明所提供的去除金属离子及保留金属纳米颗粒的方法及其装置,将HFUF与SP-ICP-MS耦合的新型在线联用技术,成功应用于纳米银(AgNPs)和纳米金(AuNPs)在各自离子共存体系下的准确粒径表征;通用性强,可以实现阳离子型( $\text{Ag}^+$ )和阴离子型( $\text{AuCl}_4^-$ )金属离子的去除;作为SP-ICP-MS和单细胞ICP-MS的前处理技术,在去除金属离子、高盐基质和大分子物质方面具有良好的应用前景。

[0113] 表5 HFUF-SP-ICP-MS和SP-ICP-MS粒径表征结果

	平均粒径 (mean±sd/nm)			粒径检测限 (nm)		
	HFUF-SP-ICP-MS	SP-ICP-MS	TEM	HFUF-SP-ICP-MS	SP-ICP-MS	
[0114]						
	20 ng/L AgNPs + 200 ng/L Ag <sup>+</sup>	42.6±11.0	50.4±4.3	42.1±7.6	26.7	43.8
	1 ng/L AuNPs + 50 ng/L AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	36.6±10.4	40.5±7.0	37.1±6.4	14.2	28.3

[0115] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

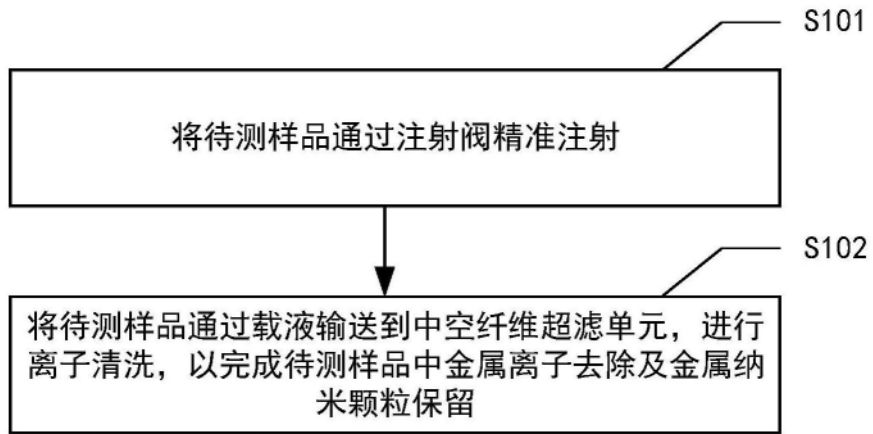


图1

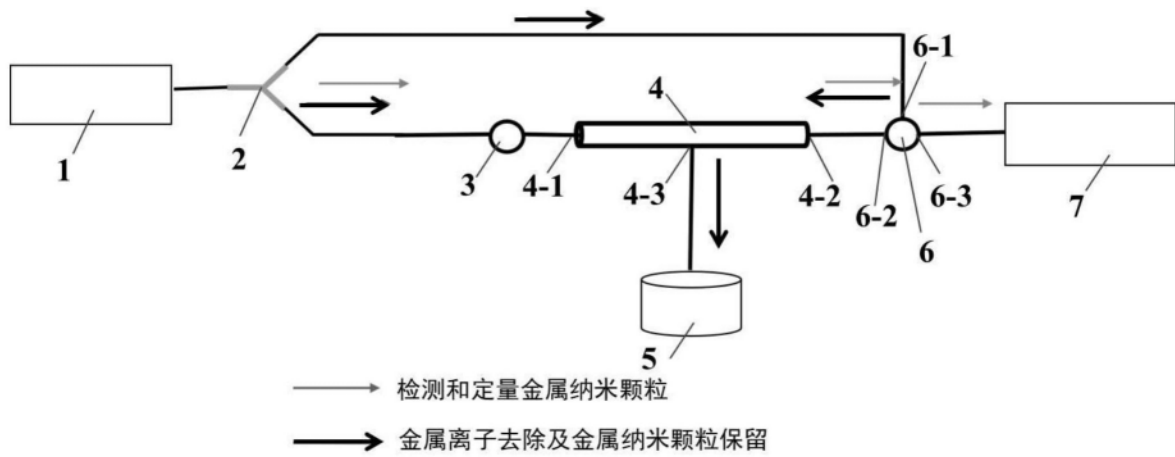


图2