

纳塑料分离与定量分析系统的开发

吴欣宜, 李艳, 吴章国, 谭志强, 胡立刚, 黎刚, 任文强, 张庆华

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 微纳塑料已成为目前广泛关注的一种新污染物, 其中更小尺寸的纳塑料在尺寸、形状和表面性质等方面极其复杂和多样, 可能具有更大的环境健康风险。目前常用的颗粒物分析表征方法在纳塑料研究中存在应用局限, 尤其在复杂基质中纳塑料的识别和定量研究方面存在较大挑战。针对上述问题, 本研究自主研发了一种针对纳塑料的分离与定量分析系统, 通过将中空纤维流场流分离技术和尖端放电-微等离子体原子发射光谱定量方法相结合, 实现了不同尺寸的纳塑料的分离、纯化和定量分析。该系统具有条件温和、操作简单、低能耗、便携等优点, 为深入纳塑料环境归趋和健康效应的认识提供了重要的方法支撑。

关键词: 中空纤维流场流分离技术; 原子光谱; 纳塑料; 定量分析

Development of fractionation and quantitative analysis system for nano plastics

WU Xinyi, LI Yan, WU Zhangguo, TAN Zhiqiang, HU Ligang, LI Gang, REN Wenqiang, ZHANG Qinghua

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Micro/nano plastics have become widely concerned emerging contaminants. In particular, nano plastics with smaller size are extremely complex and diverse in size, shape and surface properties, maybe having higher environmental and health risks. The commonly used analysis and characterization methods of particles have limitations in the identification and quantitative of nano plastics. It is difficult to comprehensively detect and determine the characteristics of nano plastics in complex matrices. In order to solve the above problems, A separation and quantitative analysis system for nano plastics was developed independently. Nano plastics with different sizes can be separated, purified and quantitatively analyzed by the hollow fiber flow field fractionation combined with point-discharge miniaturized optical emission spectrometry. The system has the advantages of gentle conditions, simple operation, low energy consumption and portability. It provides an important method support for further understanding the environmental fate and health effects of nano plastics.

Keywords: hollow fiber flow field-flow fractionation; atomic spectrometry; nano plastics; quantitative analysis

1 引言

近年来，微塑料已被列为四大新污染物之一，由微塑料造成的环境问题已经引起了全球广泛关注。然而，微塑料颗粒在环境中会逐渐破碎形成粒径小于 1 μm 的纳塑料^[1]。与块状和微塑料颗粒相比，纳塑料颗粒更容易被生物摄食，吸附更多有毒污染物，对生态系统和生物体造成更严重的威胁^[2]。

受分析方法的限制，目前对环境中纳塑料颗粒形态、尺寸、老化程度以及其在生物体内的转化等的认知非常有限。光学与电子显微镜主要用于较高浓度微纳塑料的尺寸表征，而且操作费时，难以直接获得材质和浓度信息^[3]；动态光散射和纳米颗粒跟踪分析仪通常仅用于高浓度和单分散的微/纳塑料，且测定结果受基质影响较大^[4]；拉曼光谱仪和傅立叶变换红外光谱仪是识别微塑料类型最常用的光谱技术，但难以提供微塑料尺寸、浓度等信息，而且不适用于纳塑料^[5]；热裂解-气相色谱质谱联用、热萃取热脱附气相色谱-质谱等方法虽然可以获得微/纳塑料的材质和质量浓度等信息，但不能提供尺寸分布和数量浓度等信息^[6]。因此，目前的常用微塑料分析表征方法难以直接用于复杂生物基质中低浓度纳塑料的表征和定量。

本系统搭建的纳塑料分离纯化与定量平台可以克服上述缺点，中空纤维流场流分离技术（hollow fiber flow field-flow fractionation, HF5）具有分离度高、分离条件温和、尺寸分离范围广、可在线净化基质等特点，且易与高特异性、高灵敏度的检测系统联用，在环境纳塑料的分离与分析应用具有方面潜力^[7,8]。另外纳塑料是以碳为骨架的高聚物，纳塑料质量与总有机碳含量间具有良好的相关性，总有机碳测定方法有望成为纳塑料定量的普适方法^[9,10]。尖端放电-微等离子体原子发射光谱（point-discharge miniaturized optical emission spectrometry, PD-MOES）因自身具备的工作温度低、能耗小、装置结构简单等优点逐渐在痕量元素分析中得到了广泛应用^[11,12]。本系统将 HF5 与 PD-MOES 进行联用，实现复杂基质中不同尺寸纳塑料的高效分离、准确识别和高灵敏快速检测。

2 系统搭建

2.1 系统总体设计

建立中空纤维流场流分离-尖端放电-紫外可见吸收光谱-微等离子体原子发射光谱系统（HF5-UV/Vis-PD-MOES），系统框架示意如图 1 所示。

HF5 的主要部件（作用）如下：柱塞泵（用于载流和样品的运输）、进样阀（用于准确进样）、计量阀（A）（用于控制聚焦步骤中样品在 HF5 分离通道内的平衡位置）、计量阀（B）（用于控制分离步骤中流场的大小）、三通阀（A 和 B）和四通阀（用于实现聚焦和分离步骤间的自动化切换）、中空纤维流场流分离通道（用于复杂基质的在线净化和纳米颗粒按尺寸大小的分离）。具体分离过程是：不同尺寸纳塑料进入分离通道后，先后经历聚焦和洗脱两个步骤。在聚焦步骤中，纳塑料在流场和布朗运动作用下向分离通道壁迁移，最终在距离分离通道壁一定距离处达到平衡，而共存离子、分子等被透析出分离通道实现纯化；在洗脱步骤中，颗粒尺寸越小越靠近轴向液流中心，最终小尺寸颗粒将先于大尺寸颗粒被洗脱，从

而实现不同尺寸纳塑料的分离。

紫外光消解模块主要由蠕动泵、紫外光降解系统、冷凝系统等组成，用于将纳塑料降解为 CO、CO₂ 等挥发性组分。PD-MOES 主要由气液分离器、干燥器、微等离子体系统、CCD 等组成，用于纳塑料降解产物的识别和定量。微等离子体系统由一个聚四氟放电腔室、钨电极和电源系统构成。选取碳原子的特征发射线（192.46 nm）对纳塑料作进一步的定性和定量分析。在此基础上，将 HF5 分离模块与该模块联用，构建 HF5-UV/Vis- PD-MOES 系统，实现不同尺寸纳塑料的分离、识别和快速定量分析。

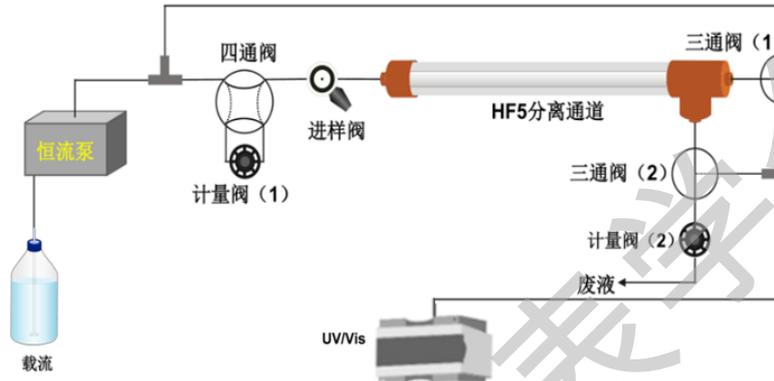


图 1 HF5-UV/Vis 框架示意图

2.2 系统搭建

根据设计图纸进行了系统的搭建工作。为减少载流液对纳塑料的稀释作用，用镶嵌在开放玻璃管内体积小、价格低廉、易于更换的圆管形中空纤维制成的分离通道，取代传统非对称流场流分离仪器中大体积的长方体平板膜分离通道。同时引入电动阀自动切换系统，实现运行过程中聚焦和洗脱两步骤间的自动化切换，进一步提高了分析结果的准确性和重复性。

HF5-UV/Vis-PD-MOES 系统实物照片如图 2 所示。该系统分为四个模块：HF5 中的中空纤维分离通道用于样品基质净化、目标纳米塑料富集和分级等；UV/Vis 检测模块用于纳米塑料粒径分布的表征和半定量分析；紫外光消解模块主要由蠕动泵、紫外光降解系统、冷凝系统等组成，用于将分离出的纳米塑料降解为 CO、CO₂ 等挥发性组分。PD-MOES 主要由气液分离器、干燥管、微等离子体系统、CCD 等组成，用于纳米塑料降解产物识别和定量。



图 2 HF5-UV/Vis-PD-MOES 装置实物照片

3 系统调试

为保证数据的准确性开展了一系列的系统参数的优化与验证工作。系统考察了载流液组成及浓度、径向流速（0.25~0.45 mL/min）、聚焦时间（8~25 min）等主要实验条件对 HF5 系统分离和纯化两种尺寸（50 和 100 nm）聚苯乙烯微球（PS NPs）的影响（图 3）。

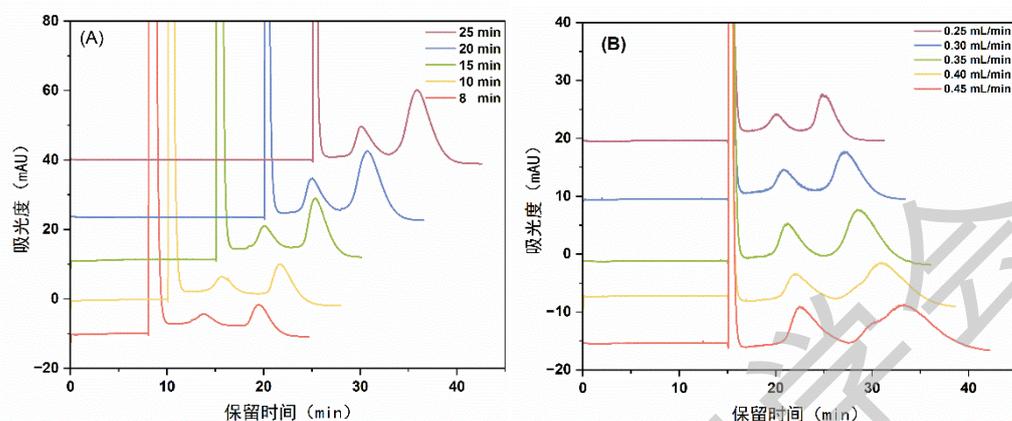


图 3 不同聚焦时间 (A) 和径向流速 (B) 对 50 和 100 nm PS NPs 分离效果的影响

载流液经考察后选择 1% PBS 缓冲液，在此基础上进行了径向流速和聚焦时间的参数优化。随着聚焦时间增加，50 和 100 nm PS NPs 的峰面积均增加，保留时间增加，峰宽先减小后增加，对比发现聚焦 15 min 时峰宽最小，分离度大于 1，因此选择 15 min 作为最佳聚焦时间。随着径向流速增加，样品峰面积、保留时间和峰展宽均增加，结合峰形等因素综合考虑选择 0.25 mL/min 为最佳条件。

经过 HF5 分离纯化后的纳塑料样品，排除了表面活性剂等对 PD-MOES 信号测定的干扰，保证测定的碳信号均来自于 PS NPs。对 UVD-PD-OES 的测定性能进行了优化，主要优化的条件包括氧化剂类型及浓度、氩气气速和放电电压。使用过硫酸钠作为氧化剂对纳塑料进行降解，然后测定不同尺寸（20 和 50 nm）的 PS NPs 进行碳原子特征发射线信号，对不同浓度 PS NPs 的碳信号峰面积进行积分，发现均有较好的线性， R^2 均大于 0.99（图 4）。

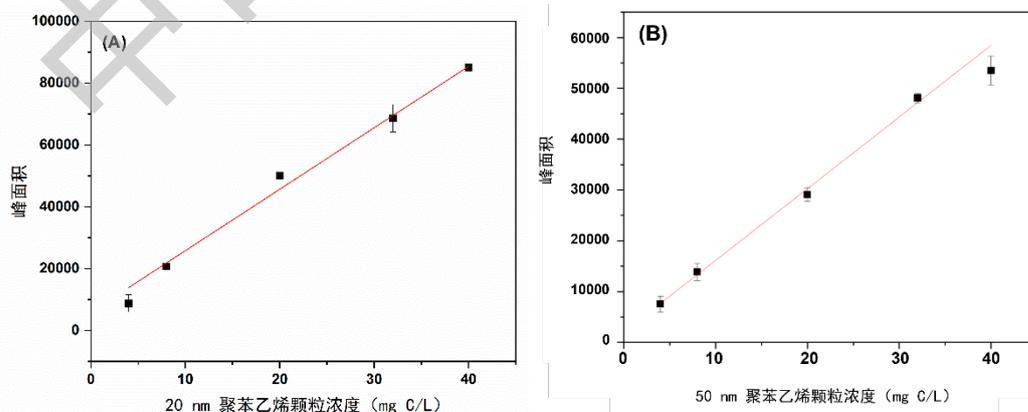


图 4 PD-MOES 对不同浓度 20 和 50 nm PS NPs 碳信号的线性拟合

4 系统应用

系统搭建成功后，使用优化后的参数能够实现 50、100 和 200 nm PS NPs 的完全分离，结果如图 5 所示。

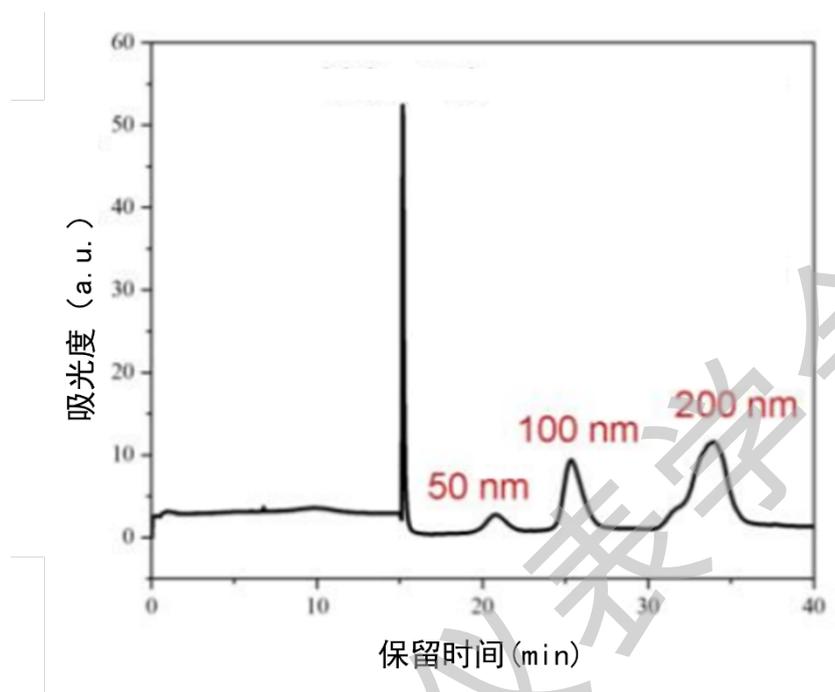


图 5 不同尺寸 PS NPs 的 UV-Vis 场流分离图

利用 PD-MOES 对 HF5 分离纯化后的样品进行分析，采集 190-650 nm 波长的光谱图，能够观察到 PS NPs 有明显的 C、CN、C₂ 的信号，进一步通过 C 原子发射线响应值变化实现对 PS NPs 的快速定量分析。

5 结语

该系统克服了商品化非对称流场流分离仪器的不足，填补了低浓度纳塑料分析表征仪器的空白。PD-MOES 具有结构简单、能耗小、操作简单、便携等特点，在现场及野外分析上具有一定的优势，将自主研发的 HF5 仪器与 PD-MOES 联用，选择高效的在线降解方法，为真实环境样品中纳米塑料研究提供了准确、可靠、高灵敏的分析表征和定量方法。

参考文献：

- [1] Rillig M C, Kim S W, Zhu Y G. The soil plastisphere[J]. Nat. Rev. Microbiol., 2024, 22(2), 64-74.
- [2] 刘安,吴昊,何贝贝.陆地环境中纳米塑料毒性效应的研究进展[J].生态环境学报,2023,32(11):2030-2040.

- [3] Ivleva N P. Chemical Analysis of Microplastics and Nanoplastics: Challenges, Advanced Methods, and Perspectives[J]. *Chem. Rev.*, 2021, 121, 19, 11886-11936
- [4] Keys B C, Grant M L, Rodemann T, *et al.* New methods for the quantification of ingested nano- and ultrafine plastics in seabirds[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2023, 57, 310–320.
- [5] 杨天宇,么强,梁超,等.微塑料检测分析技术研究进展[J].*应用化工*,2023,52(6):1800-1806+1812.
- [6] Ribeiro F, Okoffo E D, O'Brien J W, *et al.* Quantitative analysis of selected plastics in high-commercial-value australian seafood by pyrolysis gas chromatography mass spectrometry[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2020, 54, 9408–9417.
- [7] Tan Z Q, Yin Y G, Guo X R, *et al.* Tracking the transformation of nanoparticulate and ionic silver at environmentally relevant concentration levels by hollow fiber flow field-flow fractionation coupled to ICPMS[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, 51, 12369–12376.
- [8] Tan Z Q, Bai Q S, Yin Y G, *et al.* On-line determination of soluble Zn content and size of the residual fraction in PM2.5 incubated in various aqueous media[J]. *Sci. of the Total Environ.*, 2020, 724, 138309.
- [9] Tan Z Q, Wang B W, Yin Y G, *et al.* In situ tracking photodegradation of trace graphene oxide by the online coupling of photoinduced chemical vapor generation with a point discharge optical emission spectrometer[J]. *Anal. Chem.*, 2020, 92, 1549–1556.
- [10] Li P, Lai Y J, Li Q C. Total organic carbon as a quantitative index of micro- and nano-plastic pollution[J]. *Anal. Chem.*, 2022, 94, 740–747.
- [11] Zhang S, Tian Y F, Yin H L, *et al.* Continuous and inexpensive monitoring of nonpurgeable organic carbon by coupling high-efficiency photo-oxidation vapor generation with miniaturized point-discharge optical emission spectrometry[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, 51, 9109–9117.
- [12] Ren T, Li Y Y, Wang X, *et al.* Portable pyrolysis-point discharge optical spectrometer for in situ plastic polymer identification by coupling with machine learning[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2024, 58, 5, 2554-2563.