



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107081271 A

(43)申请公布日 2017.08.22

(21)申请号 201710426289.7

(22)申请日 2017.06.07

(71)申请人 中国科学院生态环境研究中心
地址 100085 北京市海淀区双清路18号

(72)发明人 刘景富 谭志强 阴永光 周小霞
于素娟

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 任岩

(51) Int. Cl.

B07B 15/00(2006.01)

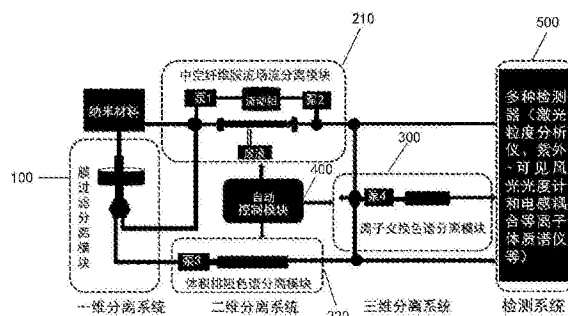
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

纳米材料多维分离纯化系统

(57)摘要

本发明提供了一种纳米材料多维分离纯化系统,包括:膜过滤分离模块,其实现大粒径纳米颗粒与小粒径纳米颗粒的一维分离纯化;中空纤维膜流场流分离模块,用于对一维分离纯化得到的大粒径纳米颗粒进一步按粒径大小进行二维分离;体积排阻色谱分离模块,用于对一维分离纯化得到的小粒径纳米材料进一步按粒径大小进行二维分离;离子交换色谱分离模块,用于对二维分离纯化后得到的粒径相同但表面包覆剂不同的纳米材料按表面电性进行三维分离纯化;以及自动控制模块,实现对以上各个模块的切换和控制。由此,实现不同粒径和不同包覆剂包覆的纳米材料的三维分离纯化,分离效率高、适用范围广且重复性好、操作简便、成本较低。



1. 一种纳米材料多维分离纯化系统,包括:
膜过滤分离模块(100),其实现大粒径纳米颗粒与小粒径纳米颗粒的一维分离纯化;
中空纤维膜流场流分离模块(210),用于对一维分离纯化得到的大粒径纳米颗粒进一步按粒径大小进行二维分离;
体积排阻色谱分离模块(220),用于对一维分离纯化得到的小粒径纳米材料进一步按粒径大小进行二维分离;
离子交换色谱分离模块(300),用于对二维分离纯化后得到的粒径相同但表面包覆剂不同的纳米材料按表面电性进行三维分离纯化;以及
自动控制模块(400),实现对所述各个模块的切换和控制。
2. 根据权利要求1所述的纳米材料多维分离纯化系统,其中,所述膜过滤分离模块(100)通过使用不同截留分子量超滤管,来实现大粒径纳米颗粒与小粒径纳米颗粒的一维分离纯化。
3. 根据权利要求1所述的纳米材料多维分离纯化系统,其中,所述中空纤维膜流场流分离模块(210)的分离通道选用如下材料中的一种或几种:再生纤维素、聚砜、聚醚砜和聚丙烯腈。
4. 根据权利要求1所述的纳米材料多维分离纯化系统,其中,所述体积排阻色谱分离模块(220)选择不同孔径固定相的反相色谱柱。
5. 根据权利要求1所述的纳米材料多维分离纯化系统,其中,所述离子交换色谱分离模块(300)采用阴离子交换树脂填充小柱。
6. 根据权利要求1所述的纳米材料多维分离纯化系统,其中,所述自动控制模块(400)采用自主开发的软件实现对所述膜过滤分离模块(100)、中空纤维膜流场流分离模块(210)、体积排阻色谱分离模块(220)以及离子交换色谱分离模块(300)的自动控制。
7. 根据权利要求1所述的纳米材料多维分离纯化系统,其中,所述中空纤维膜流场流分离模块(210)、体积排阻色谱分离模块(220)和离子交换色谱分离模块(300)采用peek管相连接。
8. 根据权利要求7所述的纳米材料多维分离纯化系统,其中,所述peek管的内径为0.25 μm 。
9. 根据权利要求1至8任一项所述的纳米材料多维分离纯化系统,所述自动控制模块(400)将所述纳米材料多维分离纯化系统与检测系统(500)联用,从空纤维膜流场流分离模块(210)、体积排阻色谱分离模块(220)以及离子交换色谱分离模块(300)这三个模块分离出来的样品直接引入所述检测系统(500)中进行分析表征。
10. 根据权利要求9所述的纳米材料多维分离纯化系统,其中,所述检测系统(500)包括:激光粒度分析仪、紫外-可见检测器和电感耦合等离子体质谱仪。

纳米材料多维分离纯化系统

技术领域

[0001] 本发明属于环境分析化学领域,涉及一种纳米材料多维分离纯化系统。

背景技术

[0002] 随着对纳米材料研究的深入,纳米材料的环境效应及生物安全性问题已引起广泛关注,近年来,关于纳米材料自身毒性效应以及与共存污染物的协同毒性作用的报道呈指数增长。纳米材料的毒性与其粒径、表面电荷、表面修饰剂、环境介质等多种因素密切相关,如何对其进行分离纯化并检测,是评价纳米材料的环境行为和生物效应的关键。目前常用的纳米材料分离技术主要包括密度梯度离心、萃取、尺寸排阻色谱、毛细管电泳、场流分级等。离心和萃取大多用于小分子和纳米颗粒间的分离,但对粒径相差不大的纳米材料的分离往往无能为力;尺寸排阻色谱可以较精细地按粒径筛分纳米材料,但经常面临色谱柱损坏等问题;毛细管电泳虽然可按表面电荷精细地筛分纳米材料,运行成本低,但不适于大量样品的快速分离;流场流分级系统可实现10nm~10 μ m纳米材料的有效分离,但是对小于10nm的颗粒筛分比较困难,而且对于相同粒径但是包覆剂不同的纳米材料来说,也没有相应的分离技术。因此,针对尺寸分布广泛、包覆剂种类繁多的纳米材料,亟需解决如下技术问题:设计一种纳米材料的多维分离纯化系统,能够将各个粒径和不同包覆剂包覆的纳米材料实现高效率分离,且具有较好的重复性、操作简便、成本较低。

发明内容

[0003] (一)要解决的技术问题

[0004] 本发明提供了一种纳米材料多维分离纯化系统,以至少部分解决以上所提出的技术问题。

[0005] (二)技术方案

[0006] 根据本发明的一个方面,提供了一种纳米材料多维分离纯化系统,包括:膜过滤分离模块100,其实现大粒径纳米颗粒与小粒径纳米颗粒的一维分离纯化;中空纤维膜流场流分离模块210,用于对一维分离纯化得到的大粒径纳米颗粒进一步按粒径大小进行二维分离;体积排阻色谱分离模块220,用于对一维分离纯化得到的小粒径纳米材料进一步按粒径大小进行二维分离;离子交换色谱分离模块300,用于对二维分离纯化后得到的粒径相同但表面包覆剂不同的纳米材料按表面电性进行三维分离纯化;以及自动控制模块400,实现对以上各个模块的切换和控制。

[0007] 在本发明的一个实施例中,膜过滤分离模块100通过使用不同截留分子量超滤管,来实现大粒径纳米颗粒与小粒径纳米颗粒的一维分离纯化。

[0008] 在本发明的一个实施例中,中空纤维膜流场流分离模块210的分离通道选用如下材料中的一种或几种:再生纤维素、聚砜、聚醚砜和聚丙烯腈。

[0009] 在本发明的一个实施例中,体积排阻色谱分离模块220选择不同孔径固定相的反相色谱柱。

[0010] 在本发明的一个实施例中,离子交换色谱分离模块300采用阴离子交换树脂填充小柱。

[0011] 在本发明的一个实施例中,自动控制模块400采用自主开发的软件实现对膜过滤分离模块100、中空纤维膜流场流分离模块210、体积排阻色谱分离模块220以及离子交换色谱分离模块300的自动控制。

[0012] 在本发明的一个实施例中,中空纤维膜流场流分离模块210、体积排阻色谱分离模块220和离子交换色谱分离模块300采用peek管相连接。

[0013] 在本发明的一个实施例中,peek管的内径为0.25 μ m。

[0014] 在本发明的一个实施例中,自动控制模块400将该纳米材料多维分离纯化系统与检测系统500联用,从空纤维膜流场流分离模块210、体积排阻色谱分离模块220以及离子交换色谱分离模块300这三个模块分离出来的样品直接引入检测系统500中进行分析表征。

[0015] 在本发明的一个实施例中,检测系统500包括:激光粒度分析仪(DLS)、紫外-可见检测器(UV-vis)和电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

[0016] (三)有益效果

[0017] 从上述技术方案可以看出,本发明提供的纳米材料多维分离纯化系统,具有以下有益效果:

[0018] 依次设置了膜过滤分离模块、中空纤维膜流场流分离模块和体积排阻色谱分离模块、离子交换色谱分离模块,并通过自动控制模块实现对以上各个模块的切换和控制,实现不同粒径和不同包覆剂包覆的纳米材料的三维分离纯化,分离效率高、适用范围广且重复性好、操作简便、成本较低,并且还可以将其与检测仪器联用,实现纳米材料的分析表征,操作简便。

附图说明

[0019] 图1为根据本发明实施例纳米材料多维分离纯化系统的结构示意图。

[0020] 图2为根据本发明实施例纳米银经膜过滤分离模块后粒径分布图,其中,(a)为超滤前的银颗粒形貌分布图;(b)为超滤前对应的粒径分布曲线图;(c)为经过膜过滤分离模块超滤后,银颗粒的形貌分布图;(d)为超滤后对应的粒径分布曲线图。

[0021] 图3为根据本发明实施例体积排阻色谱模块分离测定1.6nm纳米银、4.2nm纳米硫化银和10nm纳米银的检测结果图。

[0022] 【符号说明】

[0023] 100-膜过滤分离模块;

[0024] 210-中空纤维膜流场流分离模块;

[0025] 220-体积排阻色谱分离模块;

[0026] 300-离子交换色谱分离模块;

[0027] 400-自动控制模块;

[0028] 500-检测系统。

具体实施方式

[0029] 本发明提供了一种纳米材料多维分离纯化系统,依次设置了膜过滤分离模块、中

控纤维膜流场流分离模块和体积排阻色谱分离模块、离子交换色谱分离模块,并通过自动控制模块实现对上述各个模块的切换和控制,实现不同粒径和不同包覆剂包覆的纳米材料的三维分离纯化,分离效率高、适用范围广且重复性好、操作简便、成本较低,并且还可以将其与检测仪器联用,实现纳米材料的分析表征,操作简便。

[0030] 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,对本发明作进一步详细说明。

[0031] 在本发明的一个示例性实施例中,提供了一种纳米材料多维分离纯化系统。图1为根据本发明实施例纳米材料多维分离纯化系统的结构示意图,如图1所示,纳米材料多维分离纯化系统,包括:

[0032] 膜过滤分离模块100,其实现大粒径纳米颗粒与小粒径纳米颗粒的一维分离纯化;

[0033] 中空纤维膜流场流分离模块210,用于对一维分离纯化得到的大粒径纳米颗粒进一步按粒径大小进行二维分离;

[0034] 体积排阻色谱分离模块220,用于对一维分离纯化得到的小粒径纳米材料进一步按粒径大小进行二维分离;

[0035] 离子交换色谱分离模块300,用于对二维分离纯化后得到的粒径相同但表面包覆剂不同的纳米材料按表面电性进行三维分离纯化;以及

[0036] 自动控制模块400,实现对上述各个模块的切换和控制。

[0037] 下面对本发明实施例纳米材料多维分离纯化系统的各个部分进行详细介绍。图1中各个模块采用虚线框表示。

[0038] 本实施例中,膜过滤分离模块100通过分别使用不同截留分子量超滤管,来实现大粒径纳米颗粒与小粒径纳米颗粒的一维分离纯化,其中小粒径纳米颗粒即为纳米团簇;

[0039] 中空纤维膜流场流分离模块210的分离通道的材质可以选择再生纤维素、聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈等,本发明实施例优选的分离通道的材质为聚丙烯腈;流动相用于输送纳米材料,一般为液相;该模块的分离过程分为聚焦和洗脱两步,在聚焦过程中,柱塞泵1和柱塞泵2内的液流分别从中空纤维出口和进口输入中空纤维内部,经过一定时间(如3分钟)后,关闭柱塞泵1,开启洗脱模式,在洗脱过程中,不同粒径的纳米材料按照尺寸大小依次进入检测系统,径向流排入废液瓶中,如图1中“废液”部分所示,其中,柱塞泵1和柱塞泵2对应图1中的“泵1”和“泵2”;

[0040] 本实施例中,总体积排阻色谱分离模块220选择不同孔径固定相的反相色谱柱,注射泵3用于将一维分离后的小粒径纳米材料送入体积排阻色谱柱,分离后的组分进入检测系统,实现不同尺寸小粒径纳米材料的二维分离,其中,注射泵3对应图1中“泵3”;

[0041] 本实施例中,离子交换色谱分离模块300采用阴离子交换树脂填充小柱,注射泵4用于将二维分离后的粒径相似但表面电荷不同的纳米材料送入离子交换色谱柱,分离后的组分进入检测系统,进一步实现三维分离,其中,注射泵4对应图1中“泵4”;

[0042] 自动控制模块400,采用自主开发的软件实现对上述膜过滤分离模块100、中空纤维膜流场流分离模块210、体积排阻色谱分离模块220以及离子交换色谱分离模块300的自动控制;

[0043] 送入本发明实施例纳米材料多维分离纯化系统的纳米材料的手动微量进样器配有定量环;

[0044] 本实施例中,中空纤维膜流场流分离模块210、体积排阻色谱分离模块220和离子交换色谱分离模块300采用内径0.25 μm 的peek管连接;

[0045] 通过自动控制模块400还可以将上述纳米材料多维分离纯化系统与检测系统500联用,该检测系统包括:激光粒度分析仪(DLS)、紫外-可见检测器(UV-vis)和电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)等检测仪器,从而将分离纯化的样品直接进行分析和表征,免去了将分离样品单独送样检测的麻烦;而且,从空纤维膜流场流分离模块210、体积排阻色谱分离模块220以及离子交换色谱分离模块300这三个模块分离出来的样品都可以直接引入检测系统中进行分析表征;

[0046] 根据上述实施例所述纳米材料多维分离纯化系统进行颗粒态银的多维分离、纯化和测定实验。

[0047] 颗粒态银样品经膜过滤分离模块进行一维分离后,取一定体积,比如20 μL 的样品经配有定量环的手动微量进样器进样,依次经过中空纤维膜流场流分离模块、体积排阻色谱分离模块和离子交换色谱分离模块,在中空纤维膜流场流分离模块中,柱塞泵1和柱塞泵2中的液流分别从中空纤维出口和进口输入中空纤维内部,其中,柱塞泵1和柱塞泵2对应图1中“泵1”和“泵2”;3分钟后,关闭柱塞泵1,开启洗脱模式,在洗脱过程中,不同粒径纳米银按尺寸大小依次进入检测系统,径向流排入废液瓶中,如图1中“废液”部分所示;在体积排阻色谱分离模块,注射泵3将一维分离后的小粒径纳米银送入体积排阻色谱柱,分离后的纳米银组分进入检测系统,这里的注射泵3在图1中对应“泵3”;在离子交换色谱分离模块,注射泵4将二维分离后的粒径相似但表面电荷不同的纳米银送入离子交换色谱柱,对应图1中的“泵4”,分离后的两种包覆剂包覆的纳米银进入检测系统,最终实现颗粒态银的多维分离纯化以及分析表征。

[0048] 图2为根据本发明实施例纳米银经膜过滤分离模块后粒径分布图;图3为根据本发明实施例体积排阻色谱模块分离测定1.6nm纳米银、4.2nm纳米硫化银和10nm纳米银的检测结果图。参照图2和图3所示结果,分析各模块实现的功能和效果如下:

[0049] 膜过滤分离模块:使用截留分子量为300kD的超滤管(Amicon Ultra-15, Millipore, MA, USA),可实现粒径小于10nm和大于10nm的银纳米团簇与纳米颗粒的一维分离纯化;其分离前后的结果对比图如图2所示;其中,(a)为超滤前的银颗粒形貌分布图;(b)为超滤前对应的粒径分布曲线图;(c)为经过膜过滤分离模块超滤后,银颗粒的形貌分布图;(d)为超滤后对应的粒径分布曲线图;由图2可知,未经膜过滤分离模块的分离过滤,样品颗粒态银粒径分布散乱,且包括各种尺寸的粒径,经过膜过滤分离模块的分离过滤之后,粒径小于10nm的纳米银颗粒被保留;

[0050] 中空纤维膜流场流分离模块:采用本中空纤维膜流场流分离装置,以FL-70(0.1%,m/v)和叠氮化钠(0.02%,m/v)混合溶液为流动相,实现经一维分离纯化得到的粒径大于10nm的纳米颗粒的二维分离纯化;

[0051] 体积排阻色谱分离模块:选择500 \AA 孔径固定相的色谱柱,实现经一维分离纯化得到的粒径小于10nm的纳米颗粒,本实验中为1.6nm纳米银和4.2nm纳米硫化银的二维分离纯化;分离后的检测结果如图3所示,由图3可知,经过一维分离纯化得到的粒径小于10nm的纳米颗粒对应图3中最上方的曲线,物质为1.6nm纳米银颗粒和2nm纳米硫化银颗粒,经过体积排阻色谱分离模块进行二维分离纯化后,分别得到4.2nm纳米硫化银和1.6nm纳米银,分

别对应图3中间的曲线和最下方的曲线,实现了不同粒径颗粒的二维分离;

[0052] 离子交换色谱分离模块:采用Ambelite IRN-78阴离子交换树脂填充小柱,可实现粒径相同,但表面包覆剂不同的两种纳米银的三维分离纯化,本实验中两种纳米银的粒径均为10nm,表面包覆剂分别为聚乙烯吡咯烷酮和柠檬酸,实验结果表明经过离子交换色谱分离模块可以实现上述两种纳米银的分离。

[0053] 综上所述,本发明实施例提供了一种纳米材料多维分离纯化系统,依次设置了膜过滤分离模块、中空纤维膜流场流分离模块和体积排阻色谱分离模块、离子交换色谱分离模块,并通过自动控制模块实现对上述各个模块的切换和控制,实现不同粒径和不同包覆剂包覆的纳米材料的三维分离纯化,分离效率高、适用范围广且重复性好、操作简便、成本较低,并且还可以将其与检测仪器联用,实现纳米材料的分析表征,操作简便。

[0054] 应注意,贯穿附图,相同的元素由相同或相近的附图标记来表示。在以下描述中,一些具体实施例仅用于描述目的,而不应该理解为对本发明有任何限制,而只是本发明实施例的示例。在可能导致对本发明的理解造成混淆时,将省略常规结构或构造。应注意,图中各部件的形状和尺寸不反映真实大小和比例,而仅示意本发明实施例的内容。

[0055] 当然,根据实际需要,本发明提供的纳米材料多维分离纯化系统,还包含其他的常用结构和组成,由于同发明的创新之处无关,此处不再赘述。

[0056] 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,所应理解的是,以上所述仅为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。

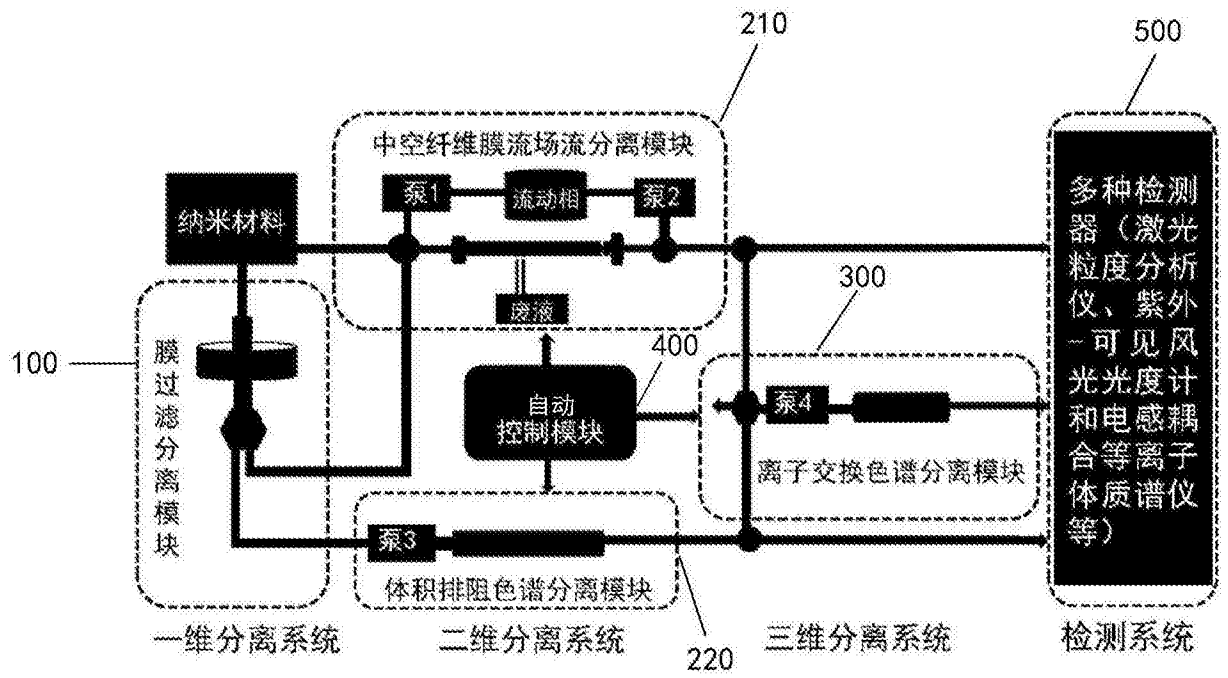


图1

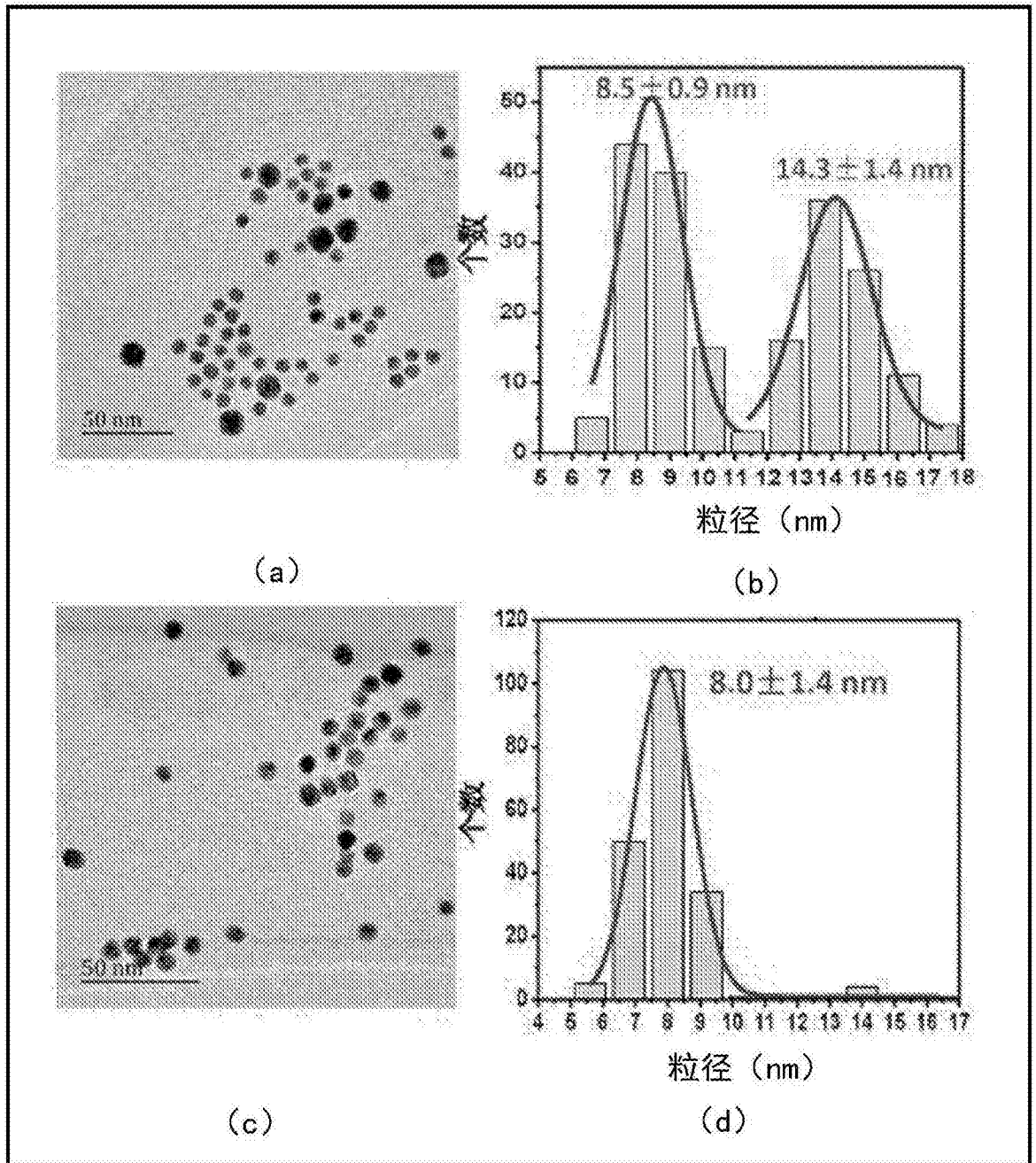


图2

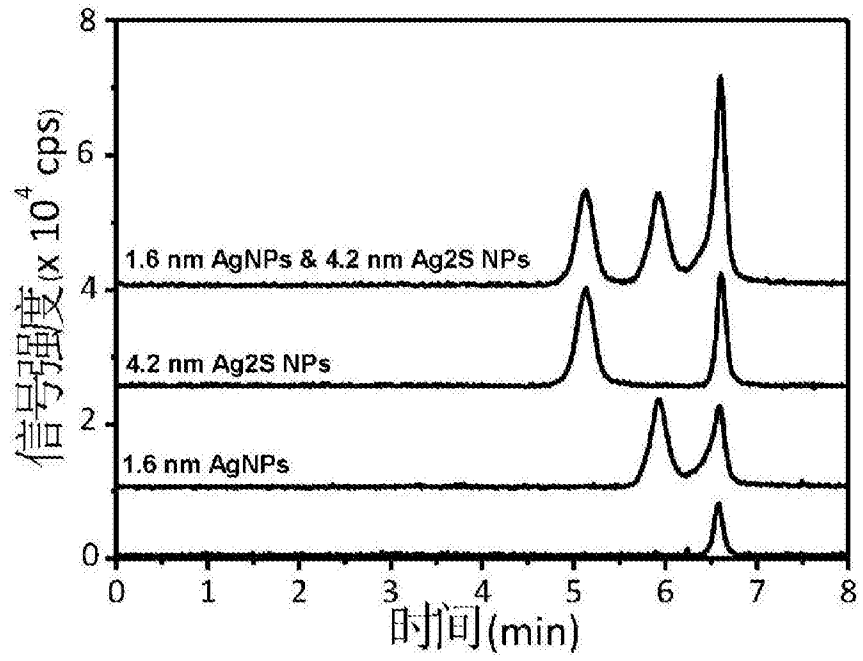


图3