

Hydrodynamic Chromatography for Studying Interactions between Colloids and Dissolved Organic Matter in the Environment

by

Allan Philippe (MSc.)

from Creil, France

Accepted dissertation thesis for the partial fulfilment of the requirements for a

Doctor of Natural Sciences

Fachbereich 7: Natur- und Umweltwissenschaften

Universität Koblenz-Landau

Thesis examiners:

Prof. Dr. Gabriele E. Schaumann, Universität Koblenz-Landau, Germany

PD. Dr. Thomas Baumann, Technische Universität München, Germany

Prof. Dr. Torsten C. Schmidt, Universität Duisburg, Germany

Date of the oral examination: 29th April 2015

Abstract

Engineered nanoparticles are emerging pollutants. Their increasing use in commercial products suggests a similar increase of their concentrations in the environment. Studying the fate of engineered colloids in the environment is highly challenging due to the complexity of their possible interactions with the main actors present in aquatic systems. Solution chemistry is one of the most central aspects. In particular, the interactions with dissolved organic matter (DOM) and with natural colloids are still weakly understood. The aim of this work was to further develop the dedicated analytical methods required for investigating the fate of engineered colloids in environmental media as influenced by DOM.

Reviewing the literature on DOM interactions with inorganic colloids revealed that a systematic characterization of both colloids and DOM, although essential, lacks in most studies and that further investigations on the fractionation of DOM on the surface of engineered colloids is needed. Another knowledge gap concerns the effects of DOM on the dynamic structure of colloid agglomerates. For this question, analytical techniques dedicated to the characterization of agglomerates in environmental media at low concentrations are required. Such techniques should remain accurate at low concentrations, be specific, widely matrix independent and free of artefact due to sample preparation.

Unfortunately, none of the currently available techniques (microscopy, light scattering based methods, separation techniques etc.) fulfills these requirements. However, a compromise was found with hydrodynamic chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (HDC-ICP-MS). This method has the potential to size inorganic particles in complex media in concentration ranges below ppb and is element specific; however, its limitations were not systematically explored. In this work, the potential of this method has been further explored. The simple size separation mechanism ensures a high flexibility of the elution parameters and universal calibration can be accurately applied to particles of different compositions and surface chemistries. The most important limitations of the method are its low size resolution and the effect of the particle shape on the retention factor. The implementation of HDC coupled to single particle ICP-MS (HDC-SP-ICP-MS) offers new possibilities for the recognition of particle shape and hence the differentiation between primary particles and homoagglomerates. Therefore, this coupling technique is highly attractive for monitoring the effects of DOM on the stability of colloids in complex media.

The versatility of HDC-ICP-MS is demonstrated by its successful applications to diverse samples. In particular, it has been used to investigate the stability of citrate stabilized silver colloids in reconstituted natural water in the presence of different types of natural organic matter. These particles were stable for at least one hour independently of the type of DOM used and the pH, in accordance with a coauthored publication addressing the stability of silver colloids in the River Rhine. Direct monitoring of DOM adsorption on colloids was not possible using UV and fluorescence detectors. Preliminary attempts to investigate the adsorption mechanism of humic acids on silver colloids using fluorescence spectroscopy suggest that fluorescent molecules are not adsorbed on silver particles. Several solutions for overcoming the encountered difficulties in the analysis of DOM interactions are proposed and the numerous perspectives offered by further developments and applications of HDC-(SP)-ICP-MS in environmental sciences are discussed in detail.

Zusammenfassung

Synthetische Nanopartikel sind neuartige Schadstoffe. Aufgrund ihrer häufigeren Anwendung wird sich ihre Konzentration in der Umwelt in Zukunft voraussichtlich stark erhöhen. Die Untersuchung des Schicksals von synthetischen Kolloiden in der Umwelt erweist sich als schwierig, bedingt durch deren mögliche komplexe Wechselwirkungen mit den Bestandteilen aquatischer Systeme. Eine zentrale Rolle spielt hierbei die Lösungsschemie. Insbesondere die Wechselwirkungen mit gelösten organischen Stoffen (DOM) sind bisher wenig verstanden. Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, angepasste analytische Methoden zu entwickeln, um die Effekte von DOM auf das Schicksal synthetische Kolloide in der Umwelt zu untersuchen.

Eine Literaturrecherche über die Wechselwirkungen den DOM mit anorganischen Kolloiden hat ergeben, dass es einen Mangel an systematischen Charakterisierungen von Kolloiden und DOM in den meisten Studien gibt, obwohl diese wesentlich wäre. Des Weiteren wäre die Erforschung der Fraktionierung von DOM auf Kolloiden bedeutend sowie die Untersuchungen der Effekte von DOM auf die dynamische Struktur von Agglomeraten. Für die Charakterisierung von niedrigkonzentrierten Agglomeraten in Umweltmedien werden passende analytische Techniken benötigt. Solche Techniken müssen genau, spezifisch, artefaktfrei (minimale Probenvorbereitung) und matrixunabhängig bei niedrigen Konzentrationen sein.

Keine der üblichen Methoden (Mikroskopie, Lichtstreuungsmethode, Trenntechniken) erfüllt alle diese Voraussetzungen. Jedoch stellt die Hydrodynamische Chromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (HDC-ICP-MS) einen vielversprechenden Kompromiss dar. Mit dieser Methode kann die Größe von anorganischen Partikeln in komplexen Medien und in Konzentrationsbereichen unter ppb elementspezifisch gemessen werden. Allerdings wurden die Begrenzungen der Methode nicht systematisch untersucht. Während dieser Doktorarbeit wurde das Potenzial dieser Methode weiter untersucht. Der einfache Trennmechanismus ermöglicht einen großen Spielraum für die Elutionsparameter und eine universelle Kalibrierung kann für Partikel mit unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Oberflächenchemie angewendet werden. Eine schwache Auflösung der Partikelgröße sowie die Effekte der Partikelform auf den Retentionsfaktor stellen die wichtigsten Begrenzungen der Methode dar.

Die Anwendung von HDC gekoppelt mit Einzelpartikel ICP-MS (HDC-SP-ICP-MS) bietet neue Möglichkeiten für die Partikelformerkennung und die Differenzierung zwischen primären Partikeln und Homoagglomeraten. Diese Kopplungstechnik ist deswegen hochattraktiv, um Effekte von DOM auf der Stabilität von Kolloiden zu untersuchen.

Die Vielseitigkeit der HDC-ICP-MS konnte durch verschiedene erfolgreiche Anwendungen hervorgehoben werden. Insbesondere wurde sie genutzt, um die Stabilität von zitrats-stabilisierte Silberkolloiden in synthetischem Flusswasser unter Anwesenheit verschiedener Typen DOM zu untersuchen. Diese Partikel waren mehr als eine Stunde stabil unabhängig von pH und vom Typ der DOM. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen einer parallel publizierten Studie über die Stabilität von Silberkolloiden in Rheinwasser. Die direkte Untersuchung von DOM-Adsorption auf Kolloiden war mit UV- und Fluoreszenzdetektoren nicht möglich. Vorversuche wiesen darauf hin, dass die fluoreszierenden Huminsäuremoleküle auf Silberkolloiden nicht adsorbieren. Lösungen für die verbleibenden Schwierigkeiten in der Analyse der Wechselwirkungen der DOM werden vorgeschlagen und die vielfältigen Entwicklungs- und Anwendungsperspektiven von HDC-(SP)-ICP-MS in den Umweltwissenschaften werden im Detail diskutiert.