

使用 Agilent 7700x ICP-MS 进行单颗粒分析

应用简报

材料

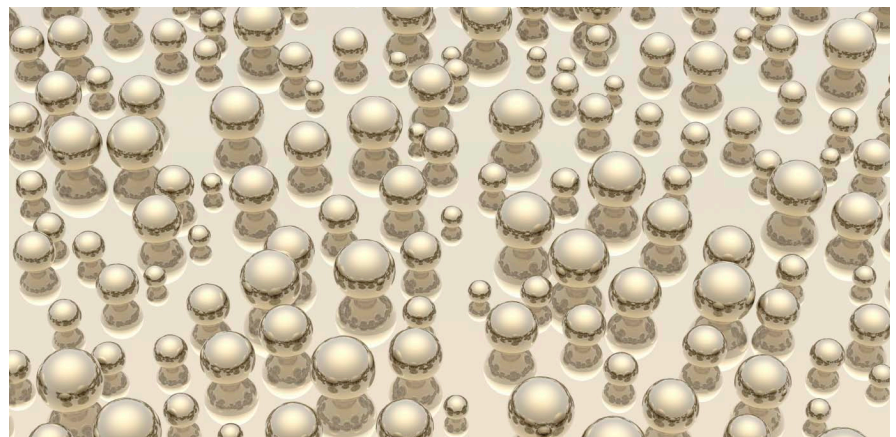
作者

Sébastien Sannac¹, Soheyl Tadjiki²,
Evelin Moldenhauer³

¹安捷伦科技公司, 法国

²Postnova Analytics Inc., 美国犹他州

³Postnova Analytics GmbH, 德国兰茨
贝格



前言

纳米颗粒 (NP) 被定义为尺寸在 1–100 nm 之间的超细颗粒 [1]。由于其体积小, 相对于自身重量的表面积非常大, 所以它们的反应性质往往不同于相同成分的大体积固体或溶解态材料。因此这种颗粒可为广泛应用带来新颖独特的性质。纳米颗粒现有和潜在的应用范围涵盖食品添加剂、化妆品和药品, 直至灭菌包装、燃料电池技术和电子行业。但随着纳米颗粒使用范围的不断增加, 人们越来越关心它们的安全性以及对健康的影响。因此, 我们亟需开发出适用于纳米颗粒特性评估的分析方法。这些方法必须适合纳米颗粒的特定性质, 应不仅能够测定纳米颗粒的质量浓度, 还应该可以评估颗粒大小 (粒度) 及其分布。

Degueldre [2] 等人基于使用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 的元素测定开发了一项适用于纳米颗粒表征的有趣方法。如果含有纳米颗粒的样品以低流速进样，且溶液中的纳米颗粒数量足够少，则使用时间分辨模式的 ICP-MS 进行分析可以在单个颗粒在等离子体中挥发并发生原子化时采集单个颗粒的信号。从而，每个测得的数据点可与单个特定的纳米颗粒的粒度和质量分数相关联。此纳米颗粒表征方法称为单颗粒 ICP-MS (SP-ICP-MS) 分析。此分析技术的关键特点在于 ICP-MS 具有区分所采集各单个纳米颗粒数据的能力。因此，样品稀释比例（溶液中的颗粒数）和积分时间选择上需谨慎对待 [3-5]。对于一个已知纳米颗粒浓度的样品，经过充分稀释后，ICP-MS 的积分时间应满足：

- 时间足够长，可以收集一个纳米颗粒的完整信号，避免局部测量导致纳米颗粒的尺寸出现偏小误差。此要求还可确保纳米颗粒信号能够从背景信号中被准确鉴别出来 [4]
- 时间足够短，以避免在一个测量周期内测量两个纳米颗粒，这将导致纳米颗粒的尺寸出现偏大误差，颗粒数量偏少 [3, 5]

本实验采用 Agilent 7700x 以 SP-ICP-MS 模式运行，对各种纳米颗粒进行了分析。首先，我们对来自 NIST 的金标准物进行了分析，用于评估纳米颗粒粒度的检测方法。随后，将该方法应用于含金和银纳米颗粒样品的表征。

实验部分

仪器

使用 Agilent 7700x ICP-MS 测量纳米颗粒。通过配有聚乙烯泵管（内径 1.02 mm）的标准蠕动泵和 ASX-520 自动进样器直接将样品引入 ICP-MS 系统中。

分析过程采用时间分辨分析 (TRA) 模式，所有测量的积分时间均为 3 ms。文献中使用的积分时间不尽相同，通常在 5 ms 左右，为避免前文提到的双颗粒测量，最大积分时间建议为 10 ms [3-6]。

使用含 1% 硝酸的清洗溶液清洗管路，确保每次分析后样品都能被冲洗干净。

7700x 系统的常规设置详细列于表 1 中。

表 1. 7700x ICP-MS 的常规设置

参数	值
RF 功率	1550 W
载气	1.05 L/min
雾化室温度	2 °C
雾化器泵	0.1 rps
样品深度	8.0 mm
积分时间	3 ms
采集时间	60 s
监测质量	¹⁰⁷ Ag 或 ¹⁹⁷ Au

数据分析

SP-ICP-MS 分析的数据处理和解析的相关细节可参考文献 [3–6]。在本实验中，采用由荷兰国家食品安全研究所 (RIKILT) 开发的专用电子表格进行数据转换。简单来说，该专用的电子表格以信号强度分布图的方式使纳米颗粒信号能够从背景（源于仪器噪声和溶液中所溶解元素组分的信号）中被分辨出来。ICP-MS 针对目标元素的灵敏度 (cps/ $\mu\text{g/L}$) 可以使用传统的（非纳米颗粒）标准溶液测量进行校准，因此来自纳米颗粒的信号峰可以转换成所测元素的质量浓度。然后将目标材料/元素的密度输入电子表格，计算出每个纳米颗粒的体积。假设纳米颗粒呈球形，其体积的立方根可以用来计算每个纳米颗粒的直径，并用于生成粒度分布图，从而得到纳米颗粒的粒度中值。为了将强度精确转换为粒度，必须实现有效的 ICP-MS 雾化以及针对目标元素的高灵敏度。因此，含纳米颗粒样品的一系列分析至少包括对以下物质的测量：

- 一个已知纳米颗粒粒度的参比物质（用于评估雾化效率）
- 由与未知纳米颗粒相同的物质制成的离子化（溶解）溶液（用于确定 ICP-MS 的灵敏度）
- 未知样品

最后，通过 SP-ICP-MS 分析和专用的电子表格计算可以确定样品中的颗粒数量、粒度分布、纳米颗粒的粒度中值以及颗粒组成元素的质量浓度。

样品制备

金纳米颗粒参比物质 (RM) NIST 8012 和 NIST 8013，粒度参考值分别为 30 nm 和 60 nm，均购自 NIST（美国马里兰州盖瑟斯堡）。粒度不同的未知金或银纳米颗粒样品由不同的纳米颗粒生产商提供。

用水稀释聚丙烯样品瓶中的纳米颗粒样品。样品在分析当天进行稀释，以避免样品降解。样品稀释前以及分析前，所有溶液需放置在超声波浴中超声 15 min，确保样品完全均质化。

60 nm 的标准金纳米颗粒 (NIST 8013) 稀释至 5 ng/L Au 浓度，用于评价雾化效率。

将金和银的离子化溶液稀释至 1 $\mu\text{g/L}$ ，用于评价系统对于每个元素的灵敏度。

每种纳米颗粒样品需进行稀释，以确保 SP-ICP-MS 法检测到的颗粒数每分钟在 200–2000 之间。这一点对于在各 TRA 积分段内正确地测量来自一个纳米颗粒的完整信号非常重要。在本应用中，7700x ICP-MS 采用典型的样品流速，依据上述每分钟所能检测的颗粒数对应的颗粒浓度约为 10^7 个/L，等于元素浓度 5–500 ng/L（根据纳米颗粒的粒度和组成而不同）。

结果和讨论

金纳米颗粒分析

为评估 ICP-MS 方法的适用性，我们对纳米颗粒参比物进行了初步分析。参考直径约 30 nm 的金纳米颗粒标准物 (NIST 8012) 用于执行此分析。图 1 所示为通过 7700x ICP-MS 获得的单纳米颗粒测定典型 TRA 采集图。通过专用表格可以消除这些原始数据中的背景信号，并将剩余的信号强度转换成粒度分布图，如图 2 所示。通过这张粒度分布图，计算得到纳米颗粒的粒度中值为 26.9 nm。测得的纳米颗粒粒度与研究报告给出的参考值 (24.9–28.4 nm，根据测量时使用的技术不同而有所变化) 相吻合。此样品三次重复分析的相对标准偏差为 0.5%，证明 7700x SP-ICP-MS 法具有良好的重复性。

稀释样品中的颗粒数估计为 1.6×10^7 个/L，Au 颗粒的质量浓度为 3.2 ng/L。

需要指出的是，图 2 中的数据显示除 30 nm 区域中的预期信号峰组外，更高的尺寸范围里并未检出纳米颗粒。如果测定的颗粒中包含由两个颗粒组成的簇，则 38 nm 区域附近应出现信号峰，检出这种纳米颗粒簇的数量小于总检出纳米颗粒数的 2%。这说明样品制备方法成功确保了所测纳米颗粒分布均匀，在稀释的样品中没有发生颗粒聚集。没有出现大量尺寸大于 30 nm 的颗粒，还说明选择的采集参数不会在一个 TRA 积分段内测定多个纳米颗粒。因此，方法中选择的积分时间适用于系统所引入各纳米颗粒的离散分析。

为了更好地评估此方法，证明其具有区分较大尺寸纳米颗粒的能力，我们对 30 nm (NIST 8012) 和 60 nm (NIST 8013) 的金纳米颗粒混合物也进行了分析。

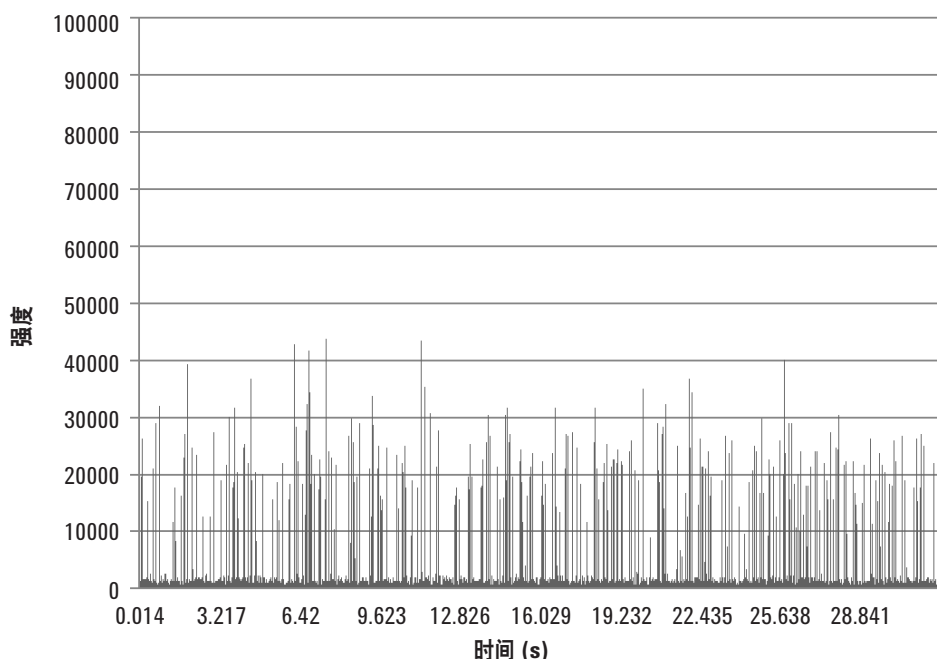


图 1. 单个纳米颗粒的典型 TRA 测定。30 nm 金纳米颗粒标准物 (NIST 8012) 的测定示例

分析结果如图 3 所示。可以看出，该方法能够清晰地识别两种不同粒度的纳米颗粒，两者之间的分布并无重叠。因此表明该方法有足够的分离度，能够检测和鉴别混合在同一个样品中不同粒度的纳米颗粒。

执行 NIST NP RM 分析后，剩下的金纳米颗粒样品作为未知样品用于测量。将标称 40 nm 和 15 nm 的金纳米颗粒作为单独的检测样本，其测量所得的粒度中值分别为 38 nm 和 16 nm。样品的表征结果参见表 2。

表 2. 未知金纳米颗粒的分析结果

理论粒度	40 nm	15 nm
测量粒度	38 nm	16 nm
颗粒数量	5.5×10^7 个/L	6.4×10^6 个/L
元素浓度	3.7 ng/L	0.3 ng/L

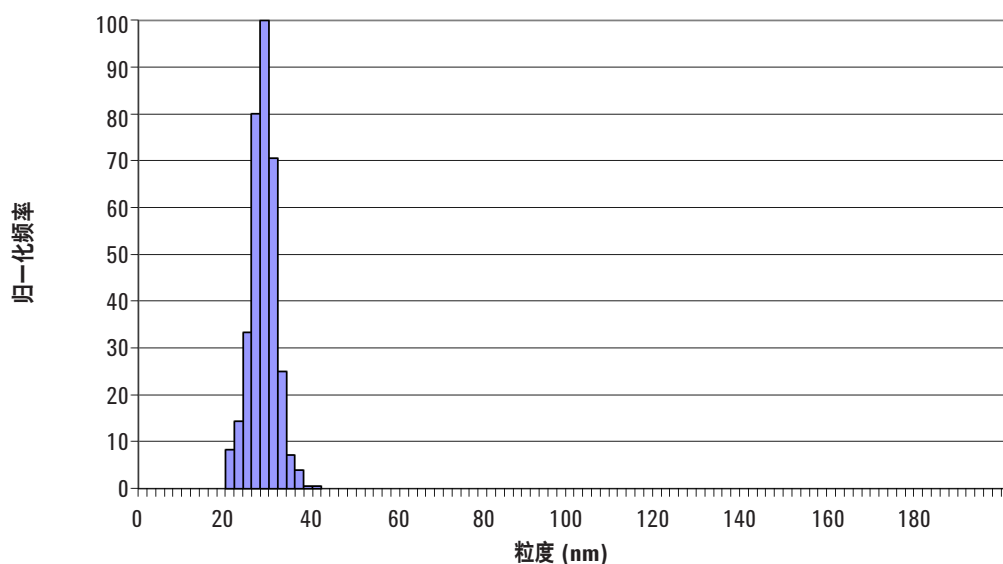


图 2. 30 nm 的金纳米颗粒标准物粒度分布图 (NIST 8012)

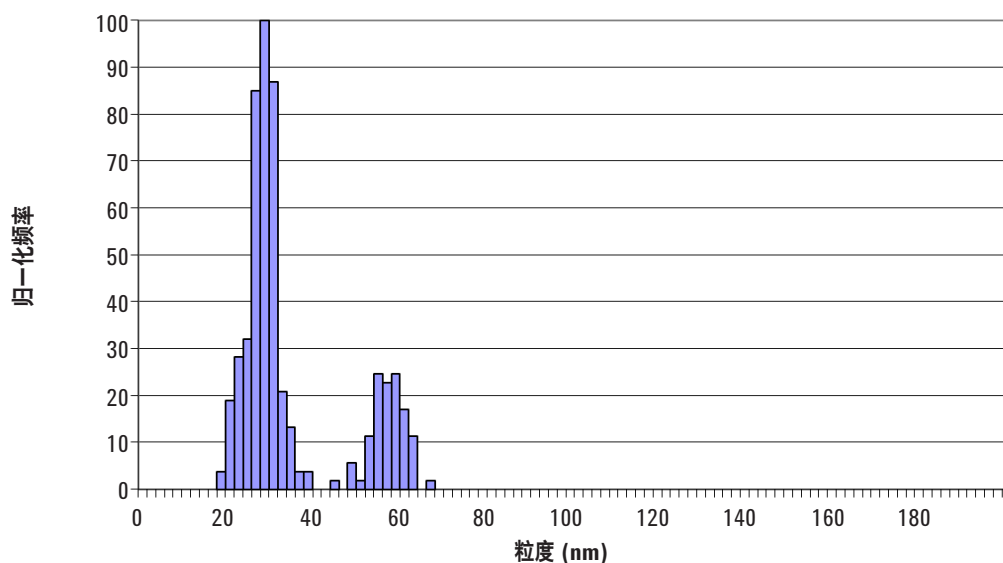


图 3. 30 nm 和 60 nm 的金纳米颗粒标准物 (NIST 8012 和 8013) 混合物的粒度分布图

银纳米颗粒分析

完成金纳米颗粒的方法开发之后，我们对银纳米颗粒采用了相同的程序进行分析。实验对标称粒度为 20 nm 的样品进行了分析。

分析得到 20 nm 纳米颗粒的粒度中值约为 18 nm，与标称值 20 nm 具有良好一致性（图 4）。颗粒数为 1.1×10^7 个/L，银浓度计算为 0.4 ng/L。但是，此纳米颗粒粒度的检测已接近该方法的检测限，因为 ICP-MS 所测定的该纳米颗粒信号分布接近于背景信号。

结论

本实验证明了 Agilent 7700x ICP-MS 用于单纳米颗粒分析的适用性。此方法已成功用于分析尺寸范围在 15–60 nm 之间的金和银纳米颗粒。SP-ICP-MS 方法可针对给定的纳米颗粒样品提供粒度分布、粒度中值、颗粒数量和元素浓度信息。

要充分验证 SP-ICP-MS 测量和数据分析方法，可能还需进行其他工作，尤其需要验证将测量强度转换为纳米颗粒粒度时使用的计算方法。要进一步完善 SP-ICP-MS 分析获得的结果，还需使用其他检测方法，如，扫描电子显微镜 (SEM) 或联合使用 ICP-MS 与场流分离 (FFF) 设备。

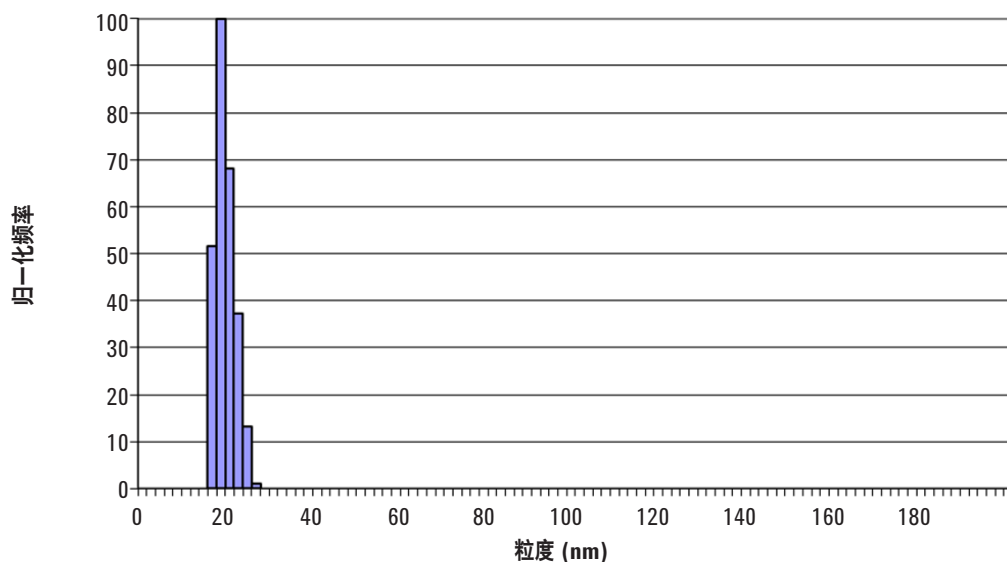


图 4. 标称粒度为 20 nm 的未知银纳米颗粒粒度分布图

SP-ICP-MS 分析的下一个挑战是将此方法应用至真实样品 (含有可能产生干扰的基质), 以及用于测量包含 (例如) 钛、铁和硅元素的纳米颗粒, 这对于 ICP-MS 而言更具挑战性, 因为它们可能存在谱图干扰。

致谢

非常感谢 RIKILT 为本实验提供了专用的 Microsoft® Excel® 电子表格, 用于将原始的 SP-ICP-MS 数据转换为纳米颗粒粒度数据。

参考文献

1. ISO TS 80004-1:2010: Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 1: Core terms
2. Degueldre S., Favarger P.-Y., Bitea C., (2004) *Analytical Chimicta Acta*, 518: 137-142
3. Laborda F., Jiménez-Lamana J., Bolea E., Castillo J.R., (2011) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26: 1362-1371.
4. Tuoriniemi J., Cornelis G., Hassellöv M., (2012) *Analytical Chemistry*, 84: 3965-3972.
5. Mitrano D., Barber A., Bednar A., Westerhoff P., Higgins C., Ranville J., (2012) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27: 1131-1142.
6. Pace H., Rogers J., Jarolimek C., Coleman V., Higgins C., Ranville J., (2011) *Analytical Chemistry*, 83: 9361-9369.

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013
2013年8月22日，中国印刷
出版号：5991-2929CHCN



Agilent Technologies