

# 使用配备单纳米颗粒应用模块的 Agilent 7900 ICP-MS 实现单个纳米颗粒的自动化高灵敏度分析

## 应用简报

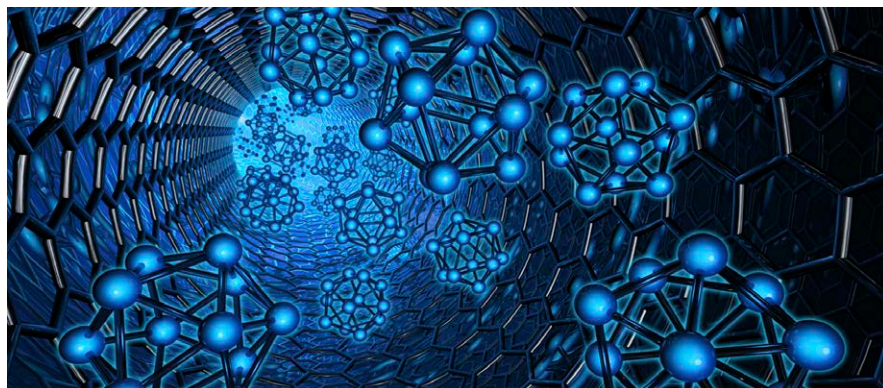
材料、环境

### 作者

Michiko Yamanaka、Kazuo Yamanaka 和 Takayuki Itagaki  
安捷伦科技公司，日本

Steven Wilbur  
安捷伦科技公司，美国

Ed McCurdy  
安捷伦科技公司，英国



## 前言

纳米技术的发展将对各个行业领域产生重要影响。由于纳米颗粒 (NP) 的理化性质较为新颖，它们的许多环境归宿和毒理学性质仍然不为人知。因此，人们对一种能够快速、准确而灵敏地完成各种类型样品中纳米颗粒表征与定量的技术的需求也日益增长。ICP-MS 技术中称作单颗粒 ICP-MS (sp-ICP-MS) 的方法可用来测定单个纳米颗粒。该方法在一次快速分析中可同时测定纳米颗粒的粒径、粒径分布、元素组成和计数浓度 [1-3]。我们对 ICP-MS 硬件和软件的最新升级进一步改善了这一技术。

安捷伦针对 ICP-MS MassHunter 软件开发出一种专用的单纳米颗粒应用模块 (G5714A)，可简化使用 Agilent 7900 ICP-MS 进行 sp-ICP-MS 分析的过程。7900 ICP-MS 系统使用短驻留时间 (1 ms 以下) 和快速时间分辨分析 (TRA) 模

式，能够在快至 100  $\mu\text{s}$  的采样速率下完成单元素采集，且无需稳定时间。该方法在单颗粒信号脉冲期间可进行多次测定，显著降低了相邻颗粒信号重叠的风险。该方法的另一优势在于可使用较低样品稀释比例和更短的样品采集时间。sp-ICP-MS 分析产生的海量数据可由单纳米颗粒应用模块管理并处理 [4]。

本文利用金 (Au) 和银 (Ag) 纳米颗粒参比标样对配备单纳米颗粒应用模块的 Agilent 7900 ICP-MS 性能进行了评估。

## 实验部分

### 标准物质和样品前处理

使用的 Au 纳米颗粒标准物质为标称粒径为 60 nm (透射电子显微镜 (TEM) 测定值为  $56.0 \pm 0.5$  nm) 的 NIST 8013 和标称粒径为 30 nm (TEM 测定值为  $27.6 \pm 2.1$  nm) 的 NIST 8012。还使用了四种购自 Sigma-Aldrich 的 Ag 纳米颗粒样品，其标称粒径分别为 20 nm、40 nm、60 nm 和 100 nm。所有标准物质和样品均使用含 10% 乙醇的去离子水溶液稀释到 10 ng/L - 100 ng/L 之间，并通过超声处理 5 min 以确保样品均匀性。使用 10% 乙醇/1% HCl 配制 1  $\mu\text{g/L}$  Au 离子标样并用于测定元素响应因子。

### 仪器

Agilent 7900 ICP-MS 的使用贯穿始终。这款仪器配备标准镍采样锥和截取锥、标准玻璃同心雾化器、石英雾化室以及石英炬管。通过标准蠕动泵及泵管 (内径 1.02 mm) 将样品直接引入 ICP-MS 中。分析采用 TRA 模式，积分时间为每个数据点 0.1 ms (100  $\mu\text{s}$ )，且测定之间无需稳定时间。

研究采用 ICP-MS MassHunter 软件新开发的单纳米颗粒应用模块进行方法设置和数据分析。方法向导指导用户完成整个过程并自动给出或计算最关键的方法参数。如图 1 所示，单颗粒的最终批处理结果以表格和图形格式自动报告。用户可在批量表中滚动浏览样品并查看相应的图形结果。如有需要，用户还可使用强大的手动优化工具。Agilent 7900 ICP-MS 的常规设置详见表 1。

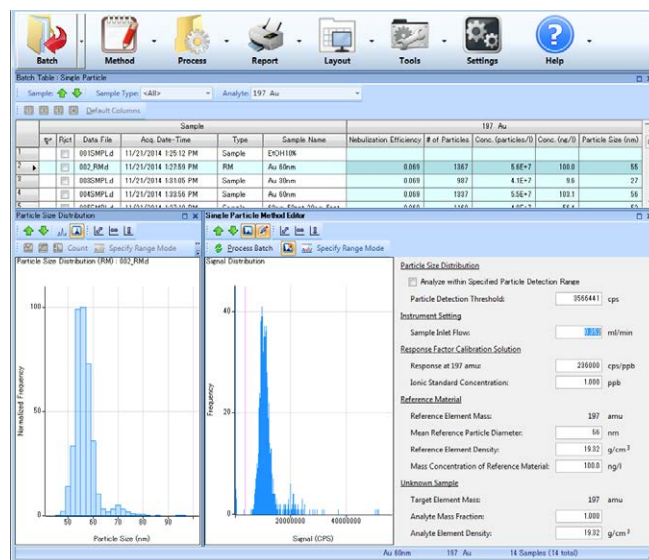


图 1. ICP-MS MassHunter 软件的单颗粒应用模块的屏幕截图

表 1. ICP-MS 运行参数

参数	值
RF 功率	1550 W
取样深度	7 mm
载气	0.76 L/min
样品提升速率	0.35 mL/min
雾化室温度	2 °C
驻留时间	0.1 ms
稳定时间	0 ms

## 结果与讨论

### 纳米颗粒的时间分辨分析

纳米颗粒的 ICP-MS 测定结果中包含较窄的时间分辨峰，其强度取决于颗粒质量。典型的峰如图 2 所示。粒径减半将导致质量减小 8 倍，因此信号也随之降低 8 倍。快速 TRA 模式能够对单个纳米颗粒离子羽流的形状和持续时间进行测定。

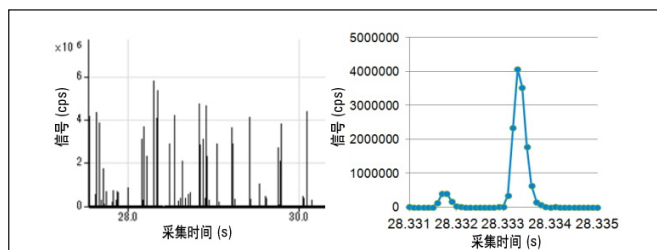


图 2. 使用快速 TRA 模式以 0.1 ms 驻留时间采集到的纳米颗粒事件。左图为较宽量程；右侧为 30 nm 和 60 nm Au 纳米颗粒结果放大图

### Au 纳米颗粒的分析

SRM 中 Au 纳米颗粒的测量浓度与标称浓度以及通过 TEM 获得的参比粒径相比呈现出良好的一致性（表 2）。图 3 以图形方式显示了 60 nm 和 30 nm 颗粒的粒径分布结果。

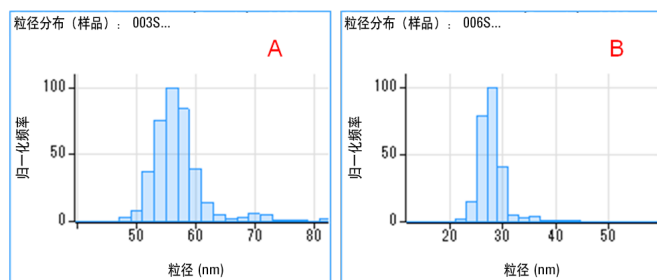


图 3. Au 纳米颗粒的粒径分布。A: NIST 8013 (标称粒径 60 nm)。B: NIST 8012 (标称粒径 30 nm)

表 2. Au 纳米颗粒的分析结果

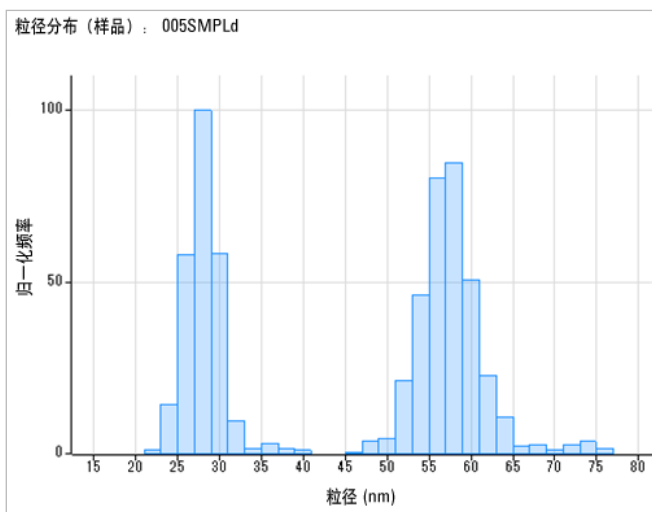
样品 (制备浓度)	实测浓度 (颗粒数/L)	实测浓度 (ng/L)	实测粒径 (nm)	通过 TEM 获得的参比粒径 (nm)
NIST 8013 标称粒径 60 nm (100 ng/L)	$5.59 \times 10^7$	103	55	$56.0 \pm 0.5$
NIST 8012 标称粒径 30 nm (10 ng/L)	$4.27 \times 10^7$	10.5	28	$27.6 \pm 2.1$

### Au 纳米颗粒混合物的分析

sp-ICP-MS 除对不同粒径具有优异的分选度以外，还能够测定不同粒径组中的颗粒数。我们制备并测定了两种不同比例的 60 nm 和 30 nm Au 纳米颗粒混合溶液。如表 3 所示，总颗粒浓度的结果优异。如图 4 和图 5 所示，每种粒径的颗粒数分布与制备颗粒数表现出良好的一致性。各组的平均粒径与通过 TEM 获得的粒径值一致。这些结果表明该项技术能够准确区分粒径组。

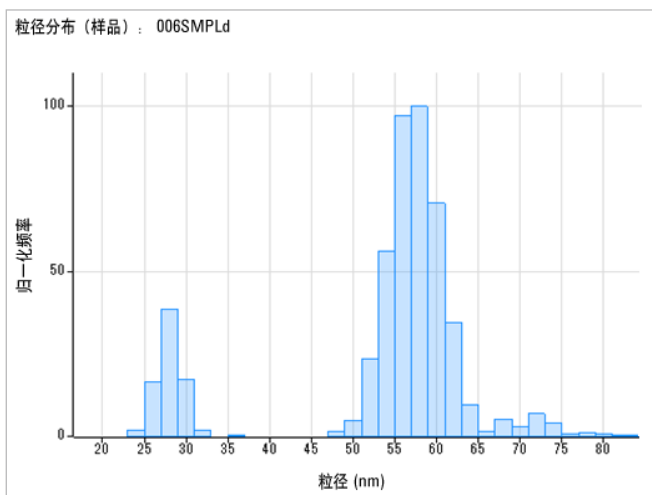
表 3. Au 纳米颗粒混合物的分析结果

样品	实测浓度 (颗粒数/L)	实测浓度 (ng/L)	制备总浓度 (ng/L)	回收率 (%)
60 nm (NIST 8013) 50 ng/L + 30 nm (NIST 8012) 5 ng/L	$4.78 \times 10^7$	57.6	55	105
60 nm (NIST 8013) 80 ng/L + 30 nm (NIST 8012) 2 ng/L	$5.13 \times 10^7$	86.1	82	105



通过 TEM 获得的参比粒径 (nm)	实测粒径 (nm)	制备颗粒数比 (%)	实测颗粒数比 (%)
56.0 ± 0.5	58	55.6	57.8
27.6 ± 2.1	28	44.4	42.2

图 4. 含 50 ng/L 60 nm Au 纳米颗粒和 5 ng/L 30 nm Au 纳米颗粒样品的粒径分布



通过 TEM 获得的参比粒径 (nm)	实测粒径 (nm)	制备颗粒数比 (%)	实测颗粒数比 (%)
56.0 ± 0.5	58	83.3	84.7
27.6 ± 2.1	28	16.7	15.3

图 5. 含 80 ng/L 60 nm Au 纳米颗粒和 2 ng/L 30 nm Au 纳米颗粒样品的粒径分布

## Ag 纳米颗粒的分析

含不同粒径纳米颗粒的 Ag 纳米颗粒混合物的分析结果如图 6 所示。由于 Agilent 7900 ICP-MS 具有高灵敏度，因此可轻松测定 20 nm 的 Ag 纳米颗粒。测得的 Ag 纳米颗粒混合物的粒径分布结果显示，20 nm、40 nm、60 nm 与 100 nm 颗粒之间得到了良好的分离。

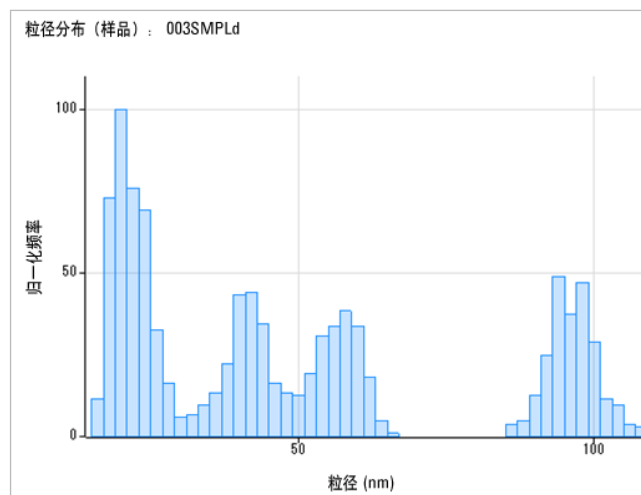


图 6. 20、40、60、100 nm Ag 纳米颗粒的粒径分布结果

## 结论

使用配备 ICP-MS MassHunter 软件专用单纳米颗粒应用模块的 Agilent 7900 ICP-MS 成功实现了纳米颗粒的测定和表征。集成的数据分析软件能够快速自动化地执行单颗粒分析所需的复杂计算，同时能够在单颗粒模式下对结果进行简单、可视化的优化与验证。sp-ICP-MS 方法可同时提供粒径分布与样品浓度信息，这是其他技术通常无法达到的。

## 参考文献

1. C. Degueldre, P. Favarger, *Colloids Surf., A.*, 2003, 217(1-3),137-142
2. H. E. Pace, N. J. Rogers, C. Jarolimek, V. A. Coleman, C. P. Higgins and J. F. Ranville, *Anal. Chem.*, 2011, 83, 9361-9369
3. J. W. Olesik and P. J. Gray, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, 27, 1143-1155
4. S. Wilbur, M. Yamanaka 和 S. Sannac. 使用 ICP-MS 表征水样中的纳米颗粒, 安捷伦出版物, 2015, 5991-5516CHCN

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

安捷伦不对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失承担任何责任。

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，2015

2015年5月19日出版

出版号：5991-5891CHCN