

Single Nanoparticle Application Module을 탑재한 Agilent 7900 ICP-MS를 이용한 단일 나노입자의 고감도 자동 분석

응용 자료

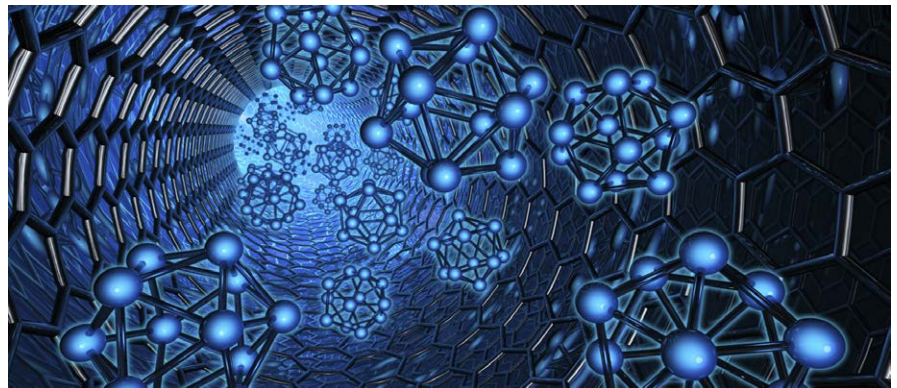
재료, 환경

저자

Michiko Yamanaka, Kazuo Yamanaka and Takayuki Itagaki
Agilent Technologies, Japan

Steven Wilbur
Agilent Technologies, USA

Ed McCurdy
Agilent Technologies, UK



서론

나노 기술의 진보는 다양한 산업 분야에 큰 영향을 끼칠 것으로 예상되고 있습니다. 나노입자(NP)의 새로운 물리적 및 화학적 특성으로 인해 이의 환경적 영향 및 독성 특성은 아직 전부 밝혀지지 않고 있습니다. 결과적으로 폭넓은 시료 유형 내의 NP에 대한 특성 규명 및 정량을 위한 빠르고 정확하며 고감도의 기술을 더욱 필요하게 되었습니다. ICP-MS는 단일 입자 ICP-MS(sp-ICP-MS)로 불리는 기술을 이용하여 개별 NP를 측정하기 위해 사용될 수 있습니다. 이 접근법은 빠른 단일 분석으로 NP 크기, 크기 분포, 원소 조성, 수 농도 등을 동시에 측정할 수 있도록 합니다 [1-3]. 최근의 ICP-MS 하드웨어 및 소프트웨어 개선 사항은 이 기술을 더욱 진보시켰습니다.

애질런트는 ICP-MS MassHunter 소프트웨어(G5714A)를 위한 전용 Single Nanoparticle Application Module을 개발해 Agilent 7900 ICP-MS를 이용하여 sp-ICP-MS 분석을 간소화하였습니다. 7900 ICP-MS는 짧은 머무름 시간(1ms 이하)과 빠른 Time Resolved Analysis(TRA) 모드를 사용하여 설정 시간 없이 최고 100 μ s의 샘플링 속도로 단일 원소 수집을 가능하게 합니다. 단일 입자로부터의 단일 펄스

동안에 여러 번 측정을 할 수 있는 성능은 인접한 입자의 신호가 중첩되는 위험성을 감소시킵니다. 이 방법의 또 다른 이점은 보다 낮은 시료 희석 및 보다 짧은 시료 수집 시간을 사용할 수 있는 것입니다. sp-ICP-MS 분석으로 생성된 대규모 데이터 세트는 Single Nanoparticle Application Module을 사용해 관리 및 처리됩니다[4].

Single Nanoparticle Application Module을 갖춘 Agilent 7900 ICP-MS의 성능은 금(Au)과 은(Ag) NP 표준물질을 사용해 평가되었습니다.

실험

표준물질 및 시료 전처리

사용된 Au NP 참조물질은 공칭 60nm 직경 (Transmission Electron Microscopy(TEM)으로 측정된 결과 $56.0 \pm 0.5\text{nm}$)의 NIST 8013 및 공칭 30nm 직경(TEM으로 측정된 결과 $27.6 \pm 2.1\text{nm}$)의 NIST 8012이었습니다. Sigma-Aldrich에서 구입한 공칭 직경 20nm, 40nm, 60nm, 100nm의 4개 Ag NP 시료를 사용하였습니다. 모든 표준물질 및 시료는 10%의 에탄올을 이용해 탈이온수 내에서 10~100ng/L로 희석되었으며, 시료 균질성을 보장하기 위해 5분간 초음파 처리하였습니다. 10% 에탄올/1% HCl을 이용해 1 $\mu\text{g/L}$ 의 Au 이온 표준물질을 전처리하였으며 원소 반응 인자를 측정하는 데 사용하였습니다.

기기

전체 실험 과정에서 Agilent 7900 ICP-MS를 사용하였습니다. 이 기기는 표준 니켈 샘플링, 스키머 콘, 표준 glass concentric nebulizer, 석영 스프레이 챔버 및 석영 토치 등을 장착했습니다. 시료는 표준 연동 펌프 및 튜빙(1.02mm i.d)으로 ICP-MS에 직접 주입되었습니다. 측정 간에 설정 시간 없이 포인트당 0.1ms(100 μs)의 통합 시간을 사용하여 TRA 모드에서 분석을 수행하였습니다.

분석법 설정 및 데이터 분석에는 ICP MS MassHunter 소프트웨어의 새로 개발된 Single Nanoparticle Application 모듈을 사용하였습니다. Method Wizard는 전체 과정에서 사용자를 안내하며, 가장 중요한 분석법 파라미터를 자동으로 제공 또는 계산합니다. 그림 1에 설명된 바와 같이, 단일 입자 최종 배치(batch) 결과는 표와 그래픽 형식으로

자동 보고됩니다. 사용자들은 배치(batch) 표의 시료를 스크롤하고 개별 그래픽 결과를 검토할 수 있습니다. 필요한 경우, 강력한 수동 최적화 도구도 이용 가능합니다. Agilent 7900 ICP-MS의 일반적인 설정에 관한 자세한 정보는 표 1에 나와 있습니다.

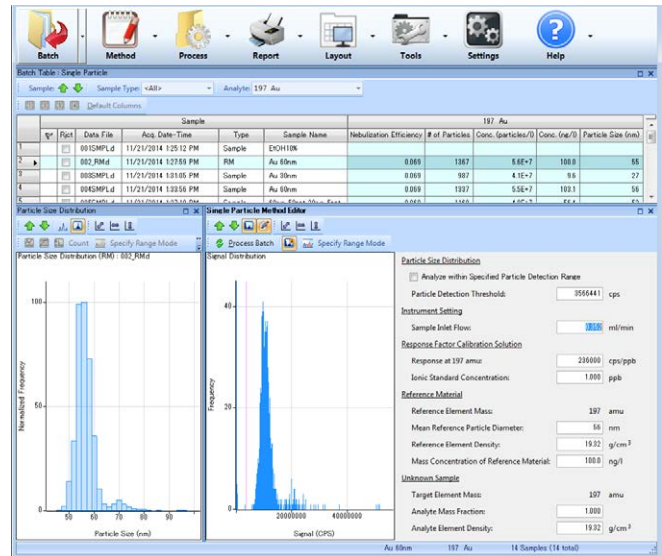


그림 1. ICP-MS MassHunter 소프트웨어의 Single Particle Application Module 스크린샷

표 1. ICP-MS 작동 파라미터

파라미터	값
RF 출력	1550W
샘플링 깊이	7mm
운반 가스	0.76L/분
시료 주입 속도	0.35mL/분
스프레이 챔버 온도	2°C
머무름 시간(Dwell time)	0.1ms
설정 시간	0ms

결과 및 토의

Np의 시간 분해 분석

NP의 ICP-MS 측정은 좁은 시간 분해 피크를 제공하고 이 피크의 강도는 입자 질량에 의존합니다. 일반적인 피크는 그림 2에 나타나 있습니다. 입자 크기를 절반 축소하면 질량은 8배 감소되고, 따라서 신호도 감소됩니다. 빠른 TRA 모드는 단일 NP로부터의 이온 plume 모양 및 지속 시간의 측정을 가능케 합니다.

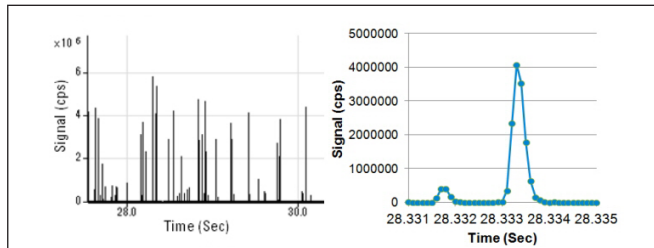


그림 2. 0.1ms 머무름 시간의 빠른 TRA 모드를 사용하여 수집한 나노 입자 이벤트. 왼쪽 - 전체 범위. 오른쪽 - 30nm 및 60nm Au NP의 확대도.

Au NP의 분석

SRM에서 Au NP의 측정된 농도는 공칭 농도 및 TEM으로 얻은 참조 크기와 일치하는 것으로 나타났습니다 (표 2). 그림 3은 60nm와 30nm 입자 모두에 대한 입자 크기 분포를 그래픽으로 보여줍니다.

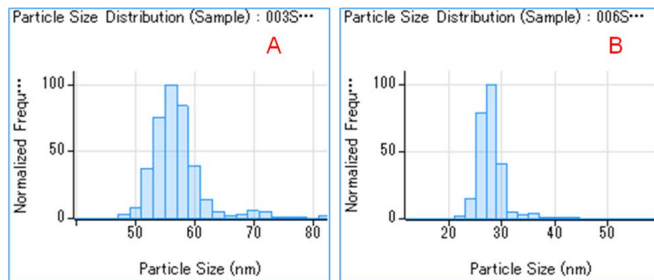


그림 3. Au NP 입자 크기 분포. A: NIST 8013(공칭 60nm). B: NIST 8012(공칭 30nm).

표 2. Au NP의 분석 결과

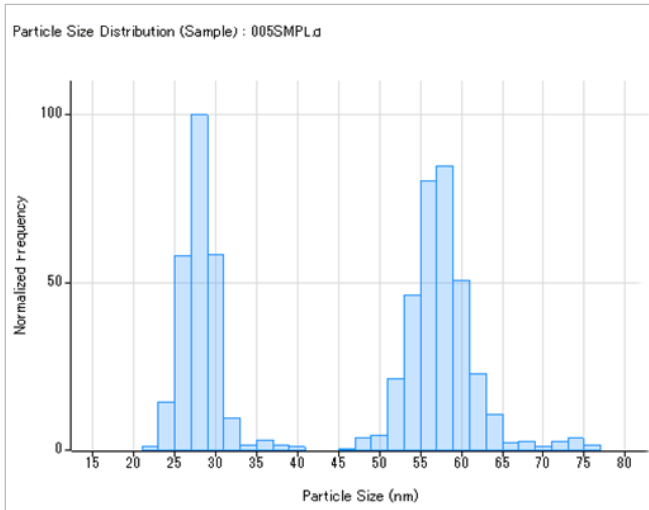
시료 (전처리 농도)	측정된 농도 (입자 수/L)	측정된 농도 (ng/L)	측정된 입자 크기 (nm)	TEM으로 얻은 참조 입자 크기 (nm)
NIST 8013 공칭 60nm (100ng/L)	5.59×10^7	103	55	56.0 ± 0.5
NIST 8012 공칭 30nm (10ng/L)	4.27×10^7	10.5	28	27.6 ± 2.1

Au NP의 혼합물 분석

sp-ICP-MS는 우수한 입자 크기 분해능 및 서로 다른 크기 그룹에서 입자의 수를 정량할 수 있는 기능을 제공합니다. 서로 다른 60nm와 30nm Au NP 비율을 가진 두 혼합 용액을 전처리 및 측정하였습니다. 표 3에 표시된대로 총 입자 농도에 대한 우수한 결과를 얻었습니다. 그림 4와 5에서 볼 수 있듯이, 각 입자 크기별 입자 수 분포는 전처리된 입자 수와 우수한 일치성을 나타냈습니다. 각 그룹의 중간 크기는 TEM에서 얻은 값과 일치했습니다. 이 결과는 본 기술이 입자 크기 그룹 구별을 정확히 수행할 수 있다는 것을 입증합니다.

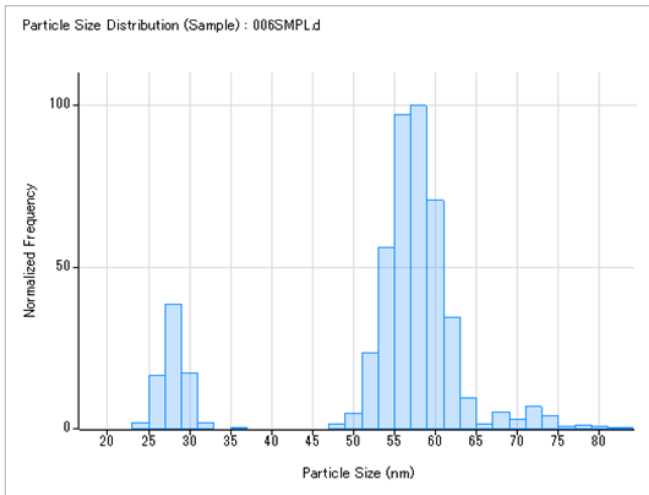
표 3. Au NP 혼합물의 분석 결과

시료	측정된 농도 (입자 수/L)	측정된 농도 (ng/L)	전처리된 총 농도 (ng/L)	회수율 (%)
60nm(NIST 8013) 50ng/L + 30nm(NIST 8012) 5ng/L	4.78×10^7	57.6	55	105
60nm(NIST 8013) 80ng/L + 30nm(NIST 8012) 2ng/L	5.13×10^7	86.1	82	105



TEM으로 얻은 참조 입자 크기 (nm)	측정된 입자 크기 (nm)	전처리된 입자 수 비율(%)	측정된 입자 수 비율(%)
56.0 ± 0.5	58	55.6	57.8
27.6 ± 2.1	28	44.4	42.2

그림 4. 50ng/L의 60nm Au NP 및 5ng/L의 30nm Au NP를 포함한 시료 입자 크기 분포



TEM으로 얻은 참조 입자 크기(nm)	측정된 입자 크기 (nm)	전처리된 입자 수 비율(%)	측정된 입자 수 비율(%)
56.0 ± 0.5	58	83.3	84.7
27.6 ± 2.1	28	16.7	15.3

그림 5. 80 ng/L의 60nm Au NP 및 2 ng/L의 30nm Au NP를 포함한 시료 입자 크기 분포

Ag NP의 분석

서로 다른 크기의 NP를 포함한 Ag NP 혼합물의 분석 결과는 그림 6에 나와 있습니다. 20nm Ag NP는 Agilent 7900 ICP-MS의 높은 감도 덕분에 쉽게 측정될 수 있습니다. Ag NP 혼합물 내에서 측정된 입자 크기 분포는 20nm, 40nm, 60nm 및 100nm 입자 간의 우수한 분해능을 표시합니다.

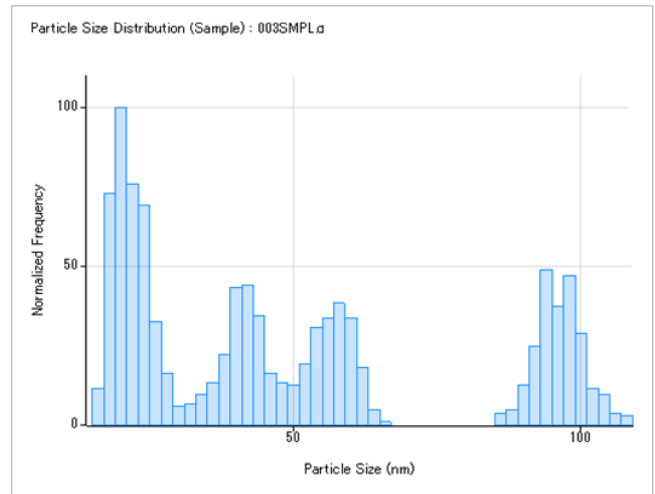


그림 6. 20nm, 40nm, 60nm, 100nm Ag NP의 크기 분포 결과

결론

ICP-MS MassHunter 소프트웨어의 전용 Single Nanoparticle Application Module을 갖춘 Agilent 7900 ICP-MS를 이용하여 성공적으로 나노 입자의 측정 및 특성 규명을 수행했습니다. 통합 데이터 분석 소프트웨어는 단일 입자 분석에 필요한 복잡한 계산을 자동으로 빠르게 수행하며, 단일 입자 모드에서 결과에 대한 간단한 시각적 최적화 및 밸리데이션도 수행할 수 있습니다. sp-ICP-MS 분석법은 다른 기술로 일반적으로 얻기 힘든 입자 크기 분포 및 시료 농도 정보의 조합을 제공합니다.

참고문헌

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 and S. Sannac, 'Characterization of nanoparticles in aqueous samples by ICP-MS', Agilent publication, 2015, 5991-5516EN

www.agilent.com

애질런트는 이 문서에 포함된 오류나 이 문서의 제공, 이행 또는 사용과 관련하여 발생한 부수적인 또는 결과적인 손해에 대해 책임을 지지 않습니다.

이 발행물의 정보, 설명 및 사양은 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2015

2015년 5월 19일 발행

발행물 번호: 5991-5891KO

서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418
한국애질런트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부
고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr



Agilent Technologies