

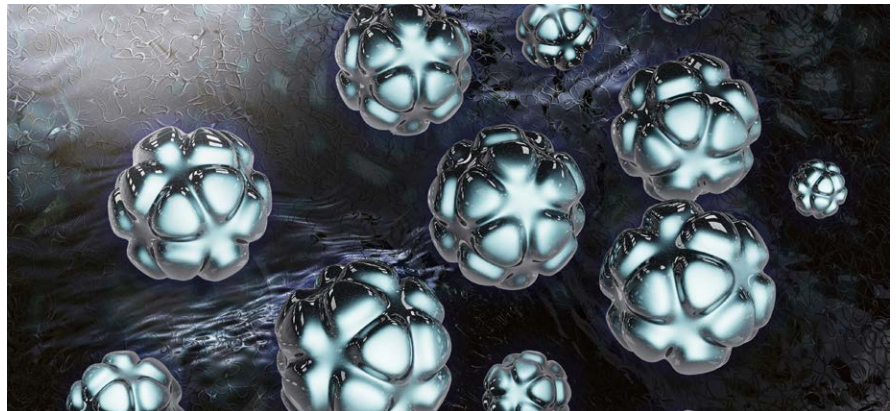
MS/MS 모드에서 Agilent 8900 ICP-QQQ를 이용한 SiO₂ 나노 입자의 고감도 분석

응용 자료
재료, 환경, 식품

저자

Michiko Yamanaka and
Takayuki Itagaki
Agilent Technologies, Japan

Steve Wilbur
Agilent Technologies, USA



서론

나노 물질은 산업 공정, 제약품, 의약품 및 화장품, 자외선 차단제, 식품과 같은 소비재 제품에 점점 많이 사용되고 있습니다. 사람들은 환경 내의 나노 입자의 운명과 체내에 흡수된 후의 독성 효과 가능성을 아직 잘 파악하지 못하고 있기 때문에, 나노 입자(NP)의 측정엔 주목을 받고 있습니다.

ICP-MS는 물질의 원소 함량을 측정하는 성숙한 기술이고, 최근에 단일 입자 수집 모드(spICP-MS)의 발전은 시료의 NP 함량을 특성 규명하는 강력한 분석법을 제공합니다. spICP-MS는 분석한 용액 내에 존재하는 개별 NP에서 생성한 표적 원소 신호를 기록하는 데에 사용하며, 존재하는 입자의 수, 농도, 크기 및 용해된 원소 농도를 동시에 측정할 수 있습니다. 많은 연구자들은[1-4] 이미 이 접근법을 개발하였으며, 현대 ICP-MS 기기는 NP 특성 규명을 지원하는 자동 수집 및 검량 접근법을 제공할 수 있습니다. 기존 ICP-MS 시스템은 짧은 머무름 시간(dwell time)을 사용하고 측정 간에 설정 시간 없이 단일 동위원소에 대해 연속적으로 데이터를 수집합니다. 측정 동안에, 총 백그라운드 카운트는 비례적으로 감소되지만 입자 plume에서 발생하는 신호는 감소되지 않기 때문에,

이를 통해 보다 작은 입자를 검출할 수 있습니다. 그러나 머무름 시간(dwell time)이 plume의 지속 시간(일반적으로 약 0.5ms)보다 짧으면, 분석물질의 신호는 측정 시간(dwell time)의 감소에 따라 감소될 수 있습니다. 이는 계수 통계의 오류를 증가시킵니다. 가능한 가장 높은 감도(신호 대 잡음비)와 적절한 머무름 시간(dwell time)을 사용하여 통계적으로 유효한 카운트율을 유지하는 것이 매우 중요합니다.

기존의 quadrupole ICP-MS를 통해 NP를 정확하게 측정하기에는 많은 어려움이 있습니다(특히 작은 입자에서 생성된 신호와 백그라운드 신호를 구분하는 능력). 때문에 지금까지 보고된 많은 작업은 ICP-MS로 측정하기 비교적 쉬운 은이나 금과 같은 원소에 집중되어 있다는 것은 놀라운 일이 아닙니다. 이들 원소는 매우 높은 감도를 갖추고 있고, 보통 간섭의 영향을 받지 않으며, 일반적으로 천연 시료에 존재하지 않기 때문에, 보다 쉽게 작은 입자를 측정할 수 있습니다.

그러나 실제로 많은 천연 및 가공된 NP는 ICP-MS에 의해 측정하기 훨씬 더 어려운 원소(예: 철, 황, 티타늄 및 실리콘 기반 NP)에 기반합니다. 이러한 원소에 대해, 시료 매트릭스 또는 플라즈마 백그라운드에서 잠재적인 강력한 다원자 간섭이 존재하며, 일부의 경우 낮은 이온화 또는 미량 동위원소를 측정할 필요성 때문에 감도가 낮을 수 있습니다. 이산화 실리콘(SiO_2) NP는 도료, 코팅, 접착제, 식품 첨가제, 광택 마이크로 전자 장치 등을 포함한 다양한 응용에 사용되기 때문에, 이를 모니터링해야 하는 분명한 요건이 있습니다. 그러나 Si의 주요 동위원소(^{28}Si - 존재비 92.23%)가 백그라운드 다원자 이온 CO와 N_2 의 간섭을 받기 때문에, ICP-MS를 이용한 Si 측정은 결코 쉽지 않습니다. ICP-MS 충돌/반응 셀의 반응 화학을 이용하여 간섭을 해결할 수 있으며, 제어되고 일관된 반응 프로세스에 대해서는 Agilent 8900 QQQ ICP-MS(ICP-QQQ)와 같은 탠덤 질량 분석기가 필요합니다.

8900 ICP-QQQ는 2개 4중극자 질량 필터(Q1 및 Q2)를 사용하며, 그들 사이에 8중극자 반응 셀이 있습니다. 이로써 이 시스템은 일반적으로 MS/MS라고 불리는 더블 질량 선택 기능을 제공합니다. MS/MS는 가장

까다로운 스펙트럼 중첩 상황을 해결하기 위한 정교한 접근법 및 세포 과정에 대한 명확한 통찰을 제공할 수 있습니다. ICP-QQQ는 Si와 같은 가장 문제가 되는 원소를 성공적으로 측정할 수 있습니다.

본 연구에서는 Single Nanoparticle Application Module 소프트웨어가 탑재한 Agilent 8900 ICP-QQQ의 MS/MS를 사용하여 splICP-MS 모드로 SiO_2 NP를 측정하였습니다. SiO_2 측정을 위한 기기의 기능에 대해 논의하였습니다.

실험

표준물질 및 시료 전처리

nanoComposix(미국 샌디에이고)에서 공칭 직경이 50nm, 60nm, 100nm, 200nm인 SiO_2 NP 표준물질을 구입하였습니다. 탈이온(DI)수로 모든 표준물질을 40~1000ng/L의 입자 농도로 희석하고, 시료 균질성을 확보하기 위해 5분간 초음파 처리하였습니다. CO 간섭이 ^{28}Si 신호에 미치는 잠재적 영향을 확인하기 위해, 동일한 절차를 사용하여 1% 에탄올의 탄소 매트릭스를 포함하는 SiO_2 NP 용액도 전처리하였습니다. 탈이온수로 5 $\mu\text{g/L}$ 의 Si 이온 표준물질을 전처리하고 원소 반응 인자를 측정하는데 사용하였습니다.

기기

전체적으로 Agilent 8900 ICP-QQQ(#100, 고급 응용 구성)를 사용하였습니다. 이 기기는 표준 니켈 샘플링, 스키머 콘, glass concentric nebulizer, 석영 스프레이 챔버 및 1mm 주입기를 갖춘 석영 토치 등을 장착했습니다. 시료는 표준 연동 펌프 및 펌프 튜빙(1.02mm i.d)으로 ICP-MS에 직접 주입되었습니다. 측정 간에 설정 시간 없이 0.1ms(100 μs)의 머무름 시간(dwell time)을 사용하여 빠른 시간 분해 분석(fast TRA) 모드에서 ^{28}Si 를 측정하여 분석을 수행하였습니다. MS/MS 모드에서 on-mass로 ^{28}Si 신호를 측정하였으며, 여기서 두 4중극자(Q1 및 Q2)는 모두 m/z 28로 설정되었습니다. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 및 $^{14}\text{N}_2$ 와 같은 on-mass 다원자 간섭을 제거하기 위해 수소 셀 가스를 사용하였습니다. Agilent 8900 ICP-QQQ의 일반적인 설정에 관한 자세한 정보는 표 1에 나와 있습니다.

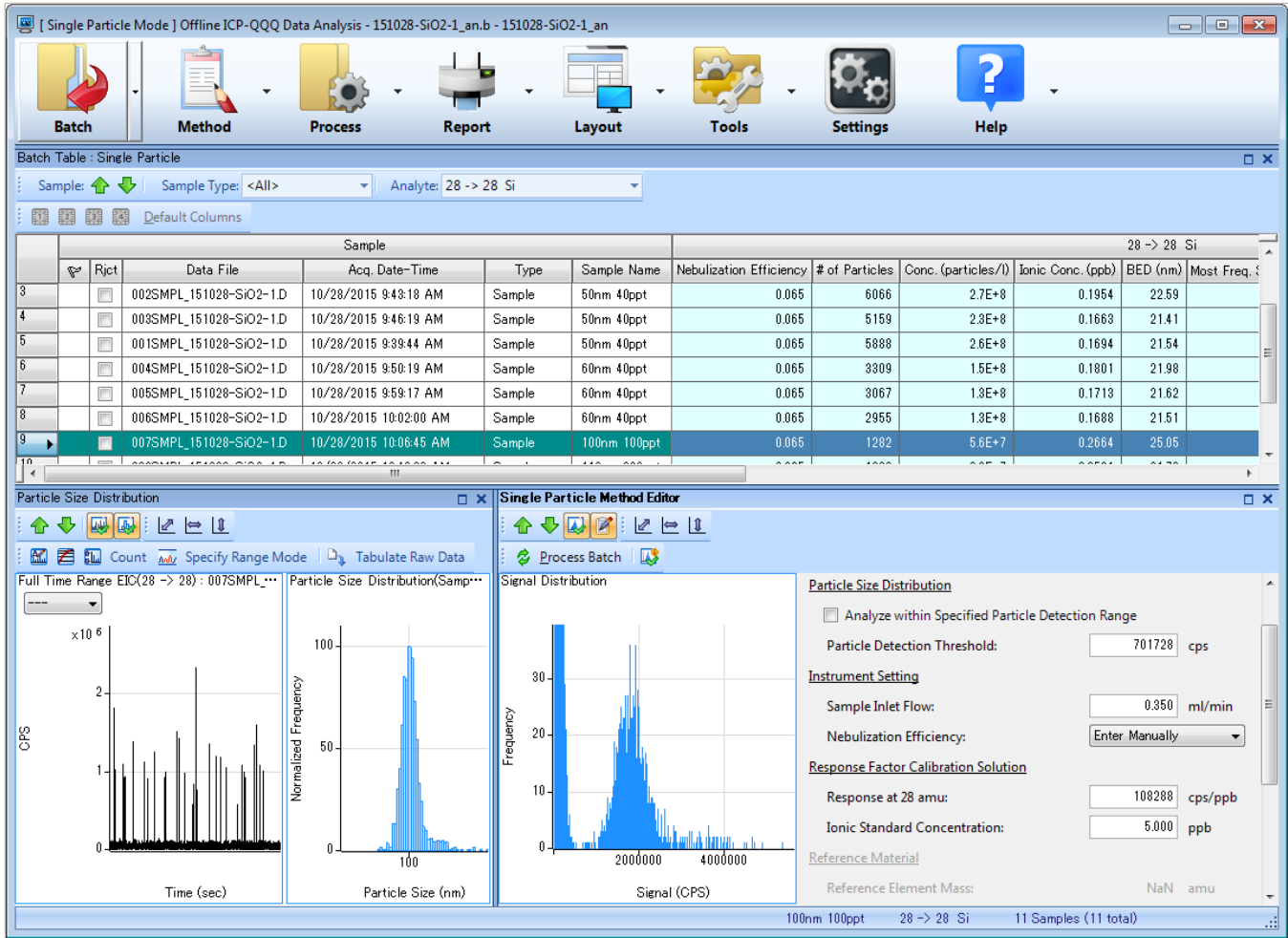


그림 1. Single Nanoparticle Application Module 소프트웨어의 데이터 뷰

표 1. ICP-QQQ 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
수집된 질량 수	Q1 및 Q2: 28개
셀 가스	수소
셀 가스 유속	2.0mL/분(물 시료인 경우) 3.0mL/분(1% 에탄올 시료인 경우)

분석법 설정 및 데이터 분석에 ICP MS MassHunter 소프트웨어의 Single Nanoparticle Application 모듈 옵션을 사용하였습니다. 전체 배치의 시료 결과는 'Batch at a Glance'에 요약되어 있으며, 이는 선택된 시료에 대한 상세한 그래픽 결과를 표시하여 필요한 경우 입자 임계값 및 분석법 설정을 시각적으로 확인 및 최적화할 수 있도록 합니다(그림 1).

결과 및 토의

분무화 효율

splICP MS로 측정된 신호를 원본 시료의 입자 함량으로 전환하기 위해서는 분무화 효율을 계산하거나 측정해야 합니다. 분무화 효율은 플라즈마로 들어가는 분석물질의 양과 nebulizer로 전달되는 분석물질의 양의 비이며, 일반적으로 입자 크기가 알려진 표준물질을 측정하여 계산합니다. 그러나 특성 규명이 잘 된 CRM은 보통 비용이 너무 많이 들 수 있기에, 일상적인 분석에 사용하기가 적합하지 않습니다. 본 연구에서 우리는 두 가지 방법으로 분무화 효율을 획득하였습니다. 먼저, nebulizer로 들어오는 시료 주입 질량(g/분)과 스프레이 챔버에서 나오는 배출 질량(g/분)을 측정합니다. 이 두 질량 사이의 차이는 토치에 전달되는 시료 에어로졸의 질량에 해당하며, 토치에 전달되는 질량을 시료 주입 질량으로 나누어 분무화 효율을 계산할 수 있습니다. 분무화 효율을 획득하는 또 다른 방법은 Au NP 표준물질의 크기로 계산하는 것입니다. 두 방법은 모두 표 1의 운용 조건을 사용하여 동일한 분무화 효율 값(0.065)을 제공하였습니다.

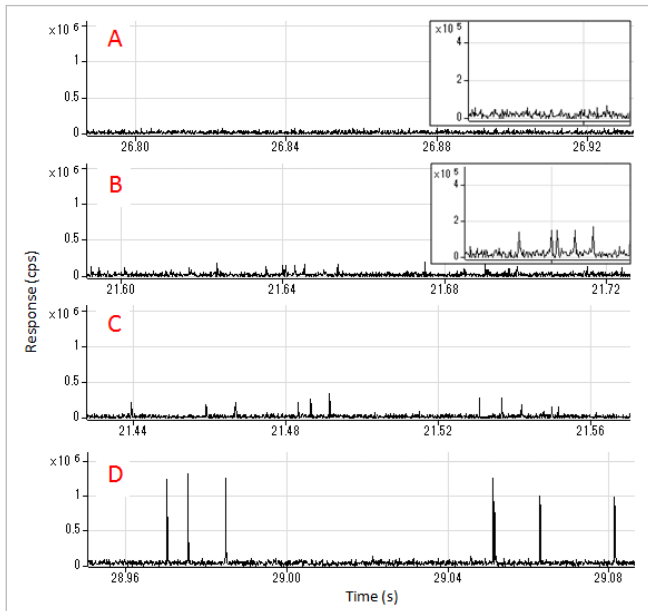


그림 2. 0.1ms의 머무름 시간(dwel time)의 빠른 TRA 모드를 사용하여 수집한 SiO₂ 단일 나노 입자 이벤트. A 탈이온수. B 50nm. C 60nm. D 100nm. 삽화: A와 B의 확대도

SiO₂ NP의 시간 분해 신호

ICP-MS를 이용한 NP의 TRA 측정은 플라즈마를 통과하는 각 입자에 대해 피크 강도와 입자 질량이 정비례 되는 좁은 신호 피크를 생성합니다. 직경이 50nm, 60nm, 100nm인 SiO₂ 입자를 포함하는 용액과 탈이온수(입자 없음)에서 측정된 대표적인 신호는 그림 2와 같습니다. 빠른 TRA 모드는 단일 입자에서 신호 피크 동안 다중 측정을 수행할 수 있으므로, 각 NP의 이온 plume 모양과 지속 시간을 확정할 수 있습니다. ICP-MS MassHunter의 Single Nanoparticle Application 모듈에는 신호 강도를 입자 직경으로 전환하는 계산이 포함되어 있습니다(구형 입자를 가정). Agilent 8900 ICP-QQQ의 높은 감도와 효율적인 간섭 제거로 인해, 작은 50nm SiO₂ 입자는 베이스라인 신호 및 탈이온수에서 관찰된 낮은 백그라운드 신호와 쉽게 구분되는 선명한 피크(그림 2B)를 제공하였습니다(그림 2A).

SiO₂ NP 분석

SiO₂ 나노 입자에서 얻은 신호의 주파수 분포 플롯은 그림 3에 나와 있습니다. 50nm, 60nm, 100nm 입자에 대해 전처리된 입자 농도는 각각 40ng/L, 40ng/L, 100ng/L이었습니다. 50nm 입자의 백그라운드와 입자 신호가 부분적으로 겹쳤지만, 입자 신호는 백그라운드(용해된 이온 성분) 신호와 분명하게 구분되었습니다(그림 3B). 이러한 결과로부터 우리는 입자 직경의 실제 검출 한계가 50nm이하이었다고 추정할 수 있습니다. 50nm 입자 분석의 경우 Background Equivalent Diameter(BED)는 22nm이었습니다.

단일 나노 입자에 의해 생성되는 펄스의 강도는 나노 입자 질량의 함수이고 따라서 그 크기의 함수이기도 합니다. SiO₂ 입자가 구형이라고 가정할 때, 직경이 d 인 입자의 입자 질량 m_p 는 다음과 같이 계산됩니다.

$$m_p = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 \rho \quad [1]$$

여기서 ρ 는 SiO₂의 밀도입니다. 이 방정식은 입자 질량, 또는 한 NP의 신호가 입자 직경의 입방과 정비례 된다는 것을 의미합니다.

표 2. SiO₂ 나노 입자의 입자 크기 및 입자 농도 측정

공칭 크기 (nm)	측정한 입자 크기			*TEM에서 얻은 입자 크기 (nm) 참조	전처리된 입자 농도 (ng/L)	측정된 입자 농도 (ng/L)
	중간 (nm)	모드 (nm)	평균 (nm)			
50	49	50	50	46.3 ± 3.1	40	49
60	61	62	62	57.8 ± 3.5	40	45
100	99	100	102	97.0 ± 4.8	100	92
200	200	204	200	198.5 ± 10.5	1000	956

*인증 값은 nanoCompositex가 제공

서로 다른 SiO₂ NP 용액에 대한 크기 분석 결과는 그림 4와 같습니다. 이 플롯은 50nm NP를 포함한 모든 SiO₂ 입자 크기는 정확하게 측정될 수 있음을 입증합니다. H₂ 셀 가스를 이용하는 MS/MS 모드에서 다원자 간섭을 제거하고 8900 ICP-QQQ의 높은 감도와 결합하면, 백그라운드 신호로부터 구분될 수 있습니다. 모든 크기 분포는 SiO₂ NP의 공급업체가 보여준 가우스 분포를 나타냈습니다. 중간, 모드 및 평균 입자 크기 결과는 TEM에서 얻은 표준 크기와 일치하였습니다(표 2). 50nm의 결과가 백그라운드 신호와 겹쳐졌기 때문에 약간 높았지만, 측정된 입자 농도는 전처리된 입자 농도와 잘 일치하였습니다.

그림 5는 spICP-QQQ 대 TEM으로 측정된 입자 직경의 평균 신호 강도 플롯을 보여줍니다. 로그비 플롯의 기울기는 2.84이고, 이는 앞의 방정식에 나타난 직경과 질량 사이의 이론적 입방 관계와 일치합니다[1].

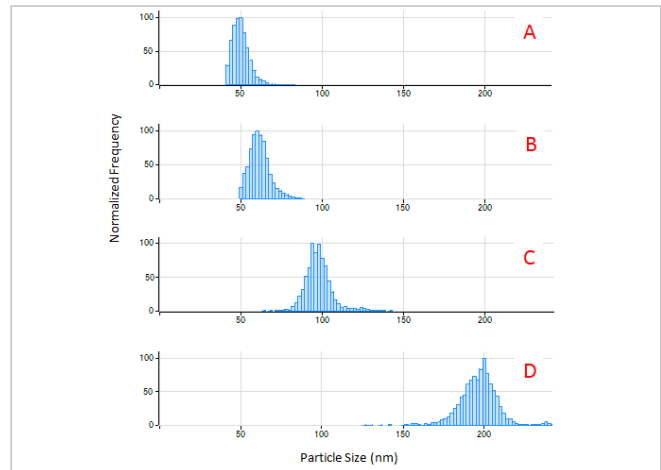


그림 4. SiO₂ 나노 입자에 대해 계산된 입자 크기 분포. A 50nm. B 60nm. C 100nm. D 200nm

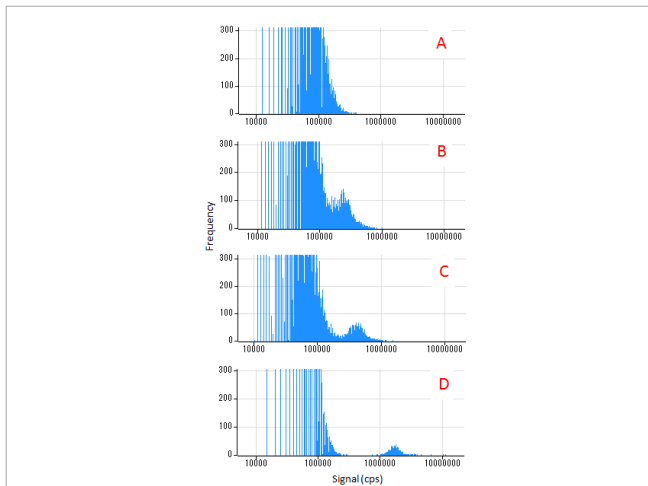


그림 3. SiO₂ 나노 입자 신호의 주파수 분포. A 톨이온수. B 50nm(40ng/L). C 60nm(40ng/L). D 100nm(100ng/L)

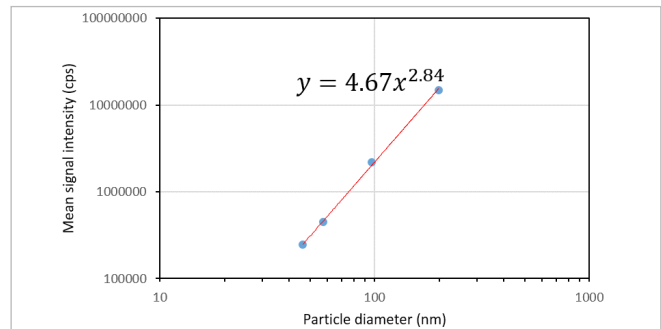


그림 5. (TEM으로 계산된)입자 직경과 (spICP-QQQ로 계산된)평균 신호 강도 사이의 관계

탄소 간섭 제거

생물학적 유체와 조직, 식품 매트릭스, 의약품 성분, 유기 용매 등과 같은 실제 시료에는 ²⁸Si에 ¹²C¹⁶O 다원자 이온 간섭을 일으키는 탄소 매트릭스가 포함되어 있습니다. 수소 셀 가스를 사용하는 MS/MS 모드의 8900 ICP-QQQ는 이러한 간섭을 효과적으로 제거할 수 있습니다. 1% 에탄올을 포함한 시료에서 측정된 100nm와 200nm SiO₂ NP의 혼합 용액에

대한 입자 크기 분포는 그림 6에 나와 있습니다. 탄소의 농도가 높음에도 불구하고, 각 그룹의 입자 크기에 대한 크기 분포는 TEM에서 얻은 결과와 일치했고, 서로 다른 입자 크기는 탁월한 분해능으로 분리되었습니다. 이 결과는 spICP-QQQ 기술이 실제 시료 매트릭스에서 SiO₂ 나노 입자의 입자 크기를 정확하게 측정하기 위해, 매트릭스 간섭을 해결할 수 있음을 의미합니다.

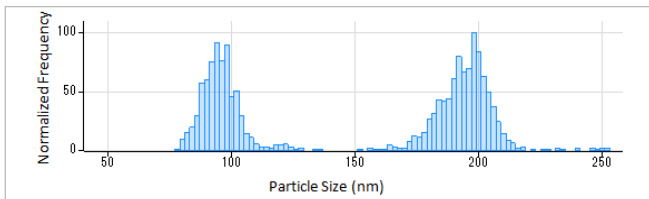


그림 6. 1% 에탄올 내의 100nm 및 200nm SiO₂ NP의 크기 분포 결과

결론

H₂ 셀 가스를 이용하는 MS/MS 모드로 작동하는 Agilent 8900 ICP-QQQ는 SiO₂ 나노 입자의 측정 및 특성 규명을 성공적으로 수행할 수 있습니다. MS/MS 작동은 m/z 28에서 Si 분석을 간섭하는 다원자 이온을 효과적으로 제거하여, 높은 수준의 탄소 매트릭스가 있더라도 낮은 백그라운드 신호와 뛰어난 감도를 제공할 수 있습니다. ICP-MS MassHunter 소프트웨어의 전용 Single Nanoparticle Application 모듈은 입자 크기를 계산하고, 개별 NP 표준물질 및 혼합 용액에 대한 정확한 결과를 자랑합니다. spICP-QQQ 분석법은 빠른 분석 시간, 입자 크기 및 농도에 대한 우수한 검출 한계 및 100nm이하의 SiO₂ 입자에 대해 정확한 결과를 제공합니다.

참고문헌

1. C. Degueldre and P. -Y. Favarger, *Colloids Surf., A*, 2003, 217, 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. F. Laborda, J. Jimenez-Lamana, E. Bolea and J. R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011. 26, 1362-1371

www.agilent.com/chem

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. 2016

2016년 6월 1일 발행

발행물 번호: 5991-6596KO

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