

# 使用高灵敏度 Agilent 8900 ICP-MS/MS 分析 10 nm 金纳米颗粒

## 应用简报

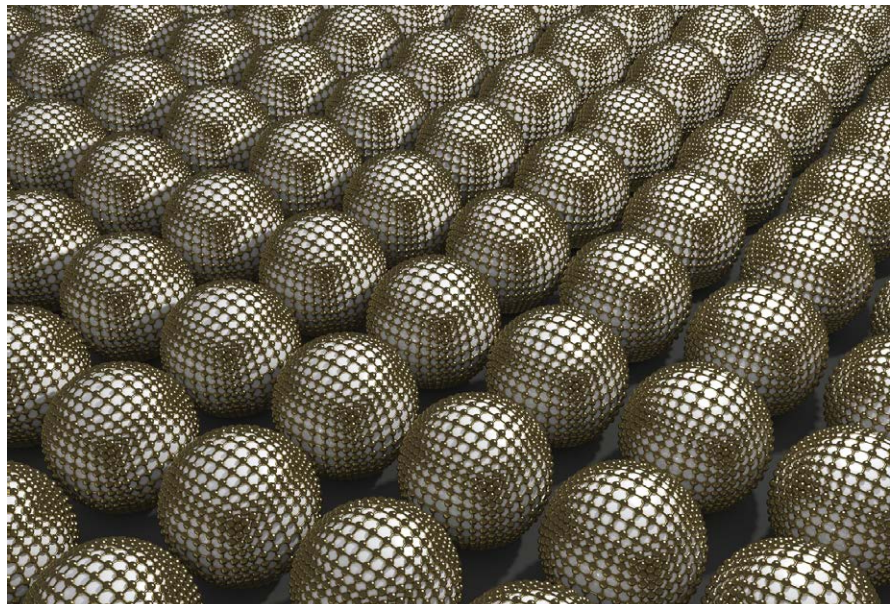
材料、环境与食品

### 作者

Susana Nunez 和  
Heidi Goenaga Infante  
LGC Limited, UK

Michiko Yamanaka 和  
Takayuki Itagaki  
安捷伦科技（日本）有限公司

Steve Wilbur  
安捷伦科技（美国）有限公司



### 前言

根据欧盟委员会 (EC) 建议 (2011/696/EU), 出于监管的目的, 纳米材料是“含有呈未结合态、聚集体或聚结物颗粒的天然材料、人为偶发材料或制造材料, 其中 50% 以上颗粒的粒径分布数量中, 三维尺寸至少有一维介于 1 nm-100 nm 之间” [1]。具有纳米级外形尺寸或内部结构的材料表现出材料宏观尺度形态中不存在的独特性质。

金纳米颗粒 (NP) 用途广泛, 它们越来越多地用于在医疗应用中输送药物, 或用作肿瘤或心脏病诊断的生物标记物。这种颗粒还可用于工业和技术应用领域, 包括从塑料、镀膜和纺织品到有机光伏、电子芯片制造、催化剂应用和燃料电池。它们甚至可用于检测食品能否安全食用的比色传感器中 [2]。

与银一样, 金是一种相对容易通过 ICP-MS 测量的元素, 因为它不受常见光谱干扰的影响。这意味着 ICP-MS 非常适合用于表征样品中的金纳米颗粒含量, 因为该技术可轻松将纳米颗粒产生的信号与背景信号区分开来 [3]。可使用 ICP-MS 在单颗粒采集模式下 (spICP-MS) 测定样品中的纳米颗粒计数浓度, ICP-MS 将测量各纳米颗粒穿过等离子体时产生的信号 [4]。专用软件可通过自动采集和校准方法, 为样品中纳米颗粒的颗粒数、浓度和粒度分布计算提供支持 [5]。

然而, 极小颗粒 (< 20 nm) 的检测对于 spICP-MS 仍然具有挑战性, 因为由此类颗粒产生的信号较低。spICP-MS 中测得的信号基于每个颗粒中存在的离子数量, 这一数量与颗粒质量成正比。但由于颗粒质量随直径的三次方而减小, 因此粒径减半 (例如, 从 60 nm 减小至 30 nm) 将导致质量与理论信号减少为原始值的 1/8。同样地, 15 nm 颗粒的信号仅为 60 nm 颗粒的 1/64。因此, 具有极高灵敏度和极低背景的仪器对于支持较小粒径的检测和分析至关重要。

Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 具有低背景 (< 0.2 cps) 和高达 Gcps/ppm 的灵敏度, 非常适合小颗粒检测。此外, 8900 系统能够以极短的 (0.1 ms) 驻留时间运行, 支持非常快速的时间分辨分析 (TRA) 采集, 从而可提高信噪比。

本研究使用配备安捷伦单纳米颗粒应用模块软件选件的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 spICP-MS 模式下对 10 nm 金纳米颗粒 (Au NP) 进行测量。文中描述了该仪器测量单个小纳米颗粒峰信号时的性能。

## 实验部分

### 标准物质和样品前处理

本研究中使用三种 Au 纳米颗粒标准物质: 标称直径为 10 nm 的 NIST 8011 (透射电子显微镜 (TEM) 测定值为  $8.9 \pm 0.1$  nm)、标称直径为 30 nm 的 NIST 8012 (TEM 测定值为  $27.6 \pm 2.1$  nm) 和标称直径为 60 nm 的 NIST 8013 (TEM 测定值为  $56.0 \pm 0.5$  nm)。

### 离子型金标样的稳定性

为了将 spICP-MS 测得的信号转化为粒径, 必须清楚目标元素的特定灵敏度 (每秒每单位浓度的响应)。为测定这一特定的元素灵敏度, 使用与目标纳米颗粒样品中相同的元素 (本研究中为金) 来配制离子标样。然而, 此用途下的离子型金不够稳定, 即使在酸化溶液中也是如此。作为一种替代方法, 可采用 L-半胱氨酸作为离子型金的有效稳定剂, 因为 L-半胱氨酸巯基能够与金表面形成化学键 [6]。在本研究中, 金离子溶液和 Au 纳米颗粒样品均用 0.01% 的 L-半胱氨酸溶液进行配制, 以确保 Au 离子标样的稳定性并为所有溶液提供一致的基质。

使用 1% 乙醇的去离子水溶液配制中间稀释溶液, 以确保溶液中纳米颗粒的稳定。使用 0.01% 的 L-半胱氨酸溶液将最终溶液稀释至 Au 浓度介于 0.2-50 ng/L (ppt) 之间。采用 0.01% 的 L-半胱氨酸溶液配制浓度为 100 ng/L 的金离子标样, 并用该标样测定 Au 的元素响应因子。用“粒径法”测定雾化效率 [7]。在该方法中, 将粒径已知的样品 (参比样品) 引入 ICP-MS 中以便计算雾化效率。本研究采用 NIST 8013 Au 纳米颗粒标准物质的粒径作为参比粒径 (TEM 测定值为 56 nm)。

## 仪器

所有测量均采用 Agilent 8900 ICP-MS/MS (#100, 高级应用配置)。该仪器配有标准玻璃同心雾化器、石英雾化室、带有内径 1.0 mm 中心管的石英炬管、标准镍采样锥和截取锥。利用标准蠕动泵和泵管 (内径 1.02 mm) 将样品直接引入 ICP-MS 中。通过在快速 TRA 模式下测量  $^{197}\text{Au}$  进行分析, 每个数据点的驻留时间为 0.1 ms (100  $\mu\text{s}$ ), 测定之间无需稳定时间。在单四极杆模式和碰撞/反应池 (CRC) 中不含池气体的条件下测量 Au 信号。Agilent 8900 ICP-MS/MS 的常规设置详见表 1。

表 1. ICP-MS/MS 运行参数

参数	值
RF 功率	1550 W
采样深度	7 mm
载气	0.78 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
采集的质谱数	197
采集时间	60 s
反应池气体	(无气体模式)

## 单纳米颗粒应用模块

使用 ICP-MS MassHunter 软件的完全集成单纳米颗粒应用模块选件完成所有方法设置和数据分析工作。方法向导将引导分析人员自动创建方法, 包括设置合适的采集参数、输入标准物质数值以及定义数据分析参数。“批处理数据概览”数据列表中汇总了整个批次的样品结果, 同时显示了每个选定样品的详细图形结果, 以在必要时查看和比较结果或对方法设置进行优化 (图 1)。

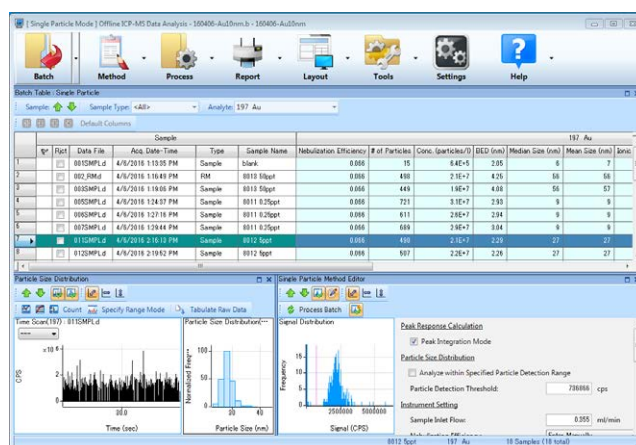


图 1. ICP-MS MassHunter 单纳米颗粒应用模块的数据视图。最终批结果以表格和图形格式进行报告

## 结果与讨论

### 10 nm Au 纳米颗粒的时间分辨信号

在快速 TRA 模式下采集等离子体中电离的每个颗粒所产生的窄信号脉冲。离子强度与原始颗粒中目标元素的质量成正比, 假定颗粒呈球形, 即可通过信号强度来测定粒径。在空白溶液 A (不含 Au 纳米颗粒的 0.01% L-半胱氨酸) 和包含 10 nm Au 纳米颗粒的溶液 B 中测得的代表性 TRA 信号如图 2 所示。由于 Agilent 8900 ICP-MS/MS 具有高灵敏度与低背景, 因此可将 10 nm 的较小 Au 纳米颗粒获得的清晰峰 (图 2B) 与空白溶液中观测到的信号轻松加以区分 (图 2A)。

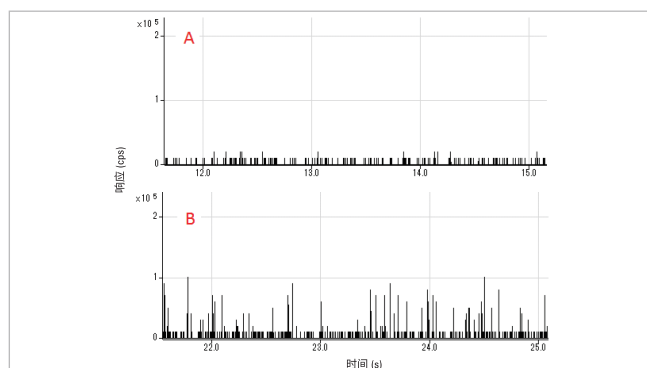


图 2. 使用快速 TRA 模式以 0.1 ms 的驻留时间采集到的 Au 单纳米颗粒事件。A: 空白 (0.01% L-半胱氨酸); B: 10 nm Au 纳米颗粒

### Au 纳米颗粒样品分析

配制含粒径 10 nm、30 nm 和 60 nm 的金纳米颗粒且浓度分别为 0.25 ng/L、5 ng/L 和 50 ng/L 的溶液。在 Agilent 8900 ICP-MS/MS 上使用快速 TRA 采集模式对溶液进行测量，信号的频率分布情况如图 3 所示。颗粒信号与背景信号得到明确区分（如图 3A 所示），即使对于 10 nm 颗粒也是如此（图 3B），证明了 8900 ICP-MS/MS 的高灵敏度。从图 3B 中可估算出颗粒直径的实际检测限约为 30000 cps（约相当于 6.5 nm）。根据 10 nm 颗粒标样的分析结果可估算出背景当量直径 (BED) 为 3 nm。

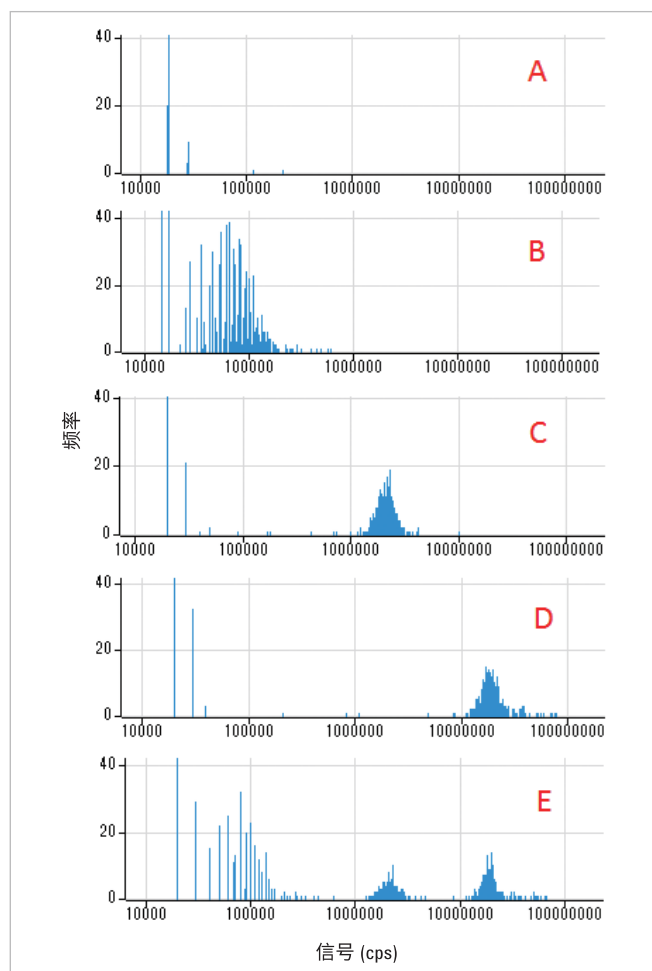


图 3. Au 纳米颗粒信号的频率分布。A: 空白 (0.01% L-半胱氨酸)；B: 10 nm；C: 30 nm；D: 60 nm；E: 10 nm、30 nm 和 60 nm 的混合物

图 4 是不同 Au 纳米颗粒溶液的粒径分析结果。该图表明所有粒径的 Au 纳米颗粒（包括 10 nm 纳米颗粒）均可得到准确测定。所有粒度分布结果均呈高斯分布，与 NIST 提供的“调查报告”中的结果一致。图 4D 示出 10 nm、30 nm 和 60 nm Au 纳米颗粒混合物的粒径分布计算值，证明该方法可准确分析混合溶液中多种粒径的颗粒，并获得良好的分辨率。所有三种标样的粒径中值、众数和均值与通过 TEM 获得的参比粒径高度一致（表 2）。

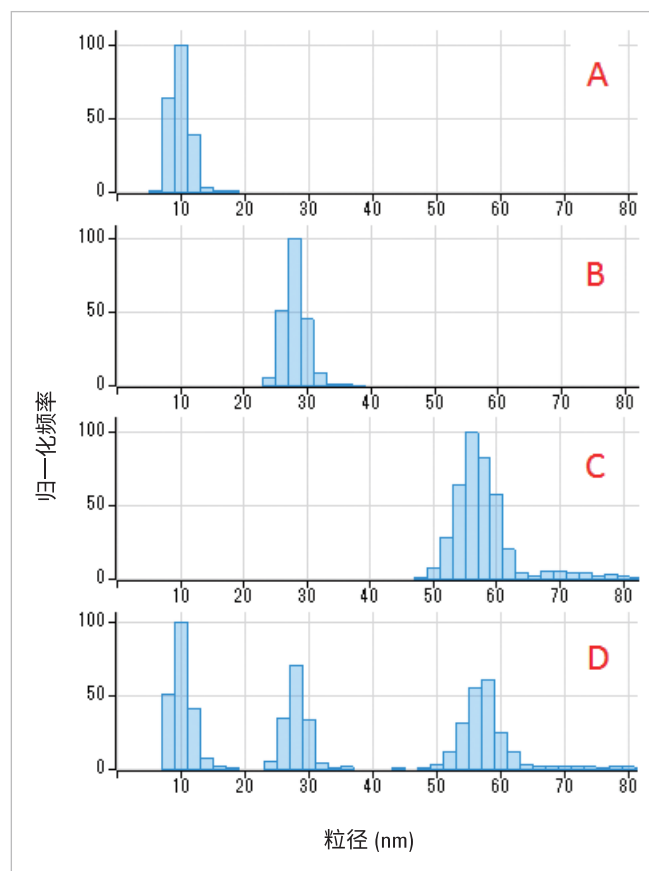


图 4. Au 纳米颗粒的粒径分布计算值。A: 10 nm；B: 30 nm；C: 60 nm；D: 10 nm、30 nm 和 60 nm 的混合物

表 2. Au 纳米颗粒的粒径和颗粒浓度测定结果

标称粒径 (nm)	实测粒径 (n=10)						* 通过 TEM 获得的参比 粒径 (nm)
	中值		众数		均值		
	粒径 (nm)	RSD (%)	粒径 (nm)	RSD (%)	粒径 (nm)	RSD (%)	
10	9.0	3.3	10	0.0	9.2	3.3	8.9±0.1
30	26.9	0.3	28	0.0	27.0	0.3	27.6±2.1
60	56.1	0.3	56	1.8	57.2	0.4	56.0±0.5

\* NIST 提供的值

## 结论

Agilent 8900 ICP-MS/MS 的低背景和高灵敏度使其适合对含极小粒径纳米颗粒的溶液进行单颗粒分析。本研究对粒径 10 nm 至最高 60 nm 金纳米颗粒溶液的粒径和组成进行了表征，获得了良好的准确度。估算得出颗粒直径的实际检测限为 6.5 nm，BED 为 3 nm。本研究还对 10 nm、30 nm 和 60 nm 的纳米颗粒混合溶液进行了准确的粒径分析，获得了良好的分辨率。

采用 ICP-MS MassHunter 软件的可选单纳米颗粒应用模块有利于整个纳米颗粒测定过程。该方法为直径低至 10 nm 的 Au 纳米颗粒提供了快速且准确的测定结果。

## 参考文献

1. EU, 2011a. Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU). Official Journal L 275, 38–40.
2. Gold Nanoparticles - Properties, Applications, Mar 27 2013, AZoNano, [www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3284](http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3284)
3. S. Sannac, 使用 Agilent 7900 ICP-MS 对纳米材料进行单颗粒分析, 安捷伦出版物, 2014, 5991-4401CHCN
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
5. M. Yamanaka, K. Yamanaka, T. Itagaki 和 S. Wilbur, 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, 安捷伦出版物, 2015, 5991-5891CHCN
6. C. G. Dodero, L. De Michieli, O. Cavalleri, R. Rolandi, L. Oliveri, A. Dacca, R. Parodi, *Colloids Surf., A*, 2000, 175, 121-128
7. H. E. Pace, N. J. Rogers, C. Jarolimek, V.A. Coleman, C.P. Higgins and J. F. Ranville, *Anal. Chem.*, 2011, 83, 9361-936

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。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2016

2016年6月1日，中国出版

出版号：5991-6944CHCN