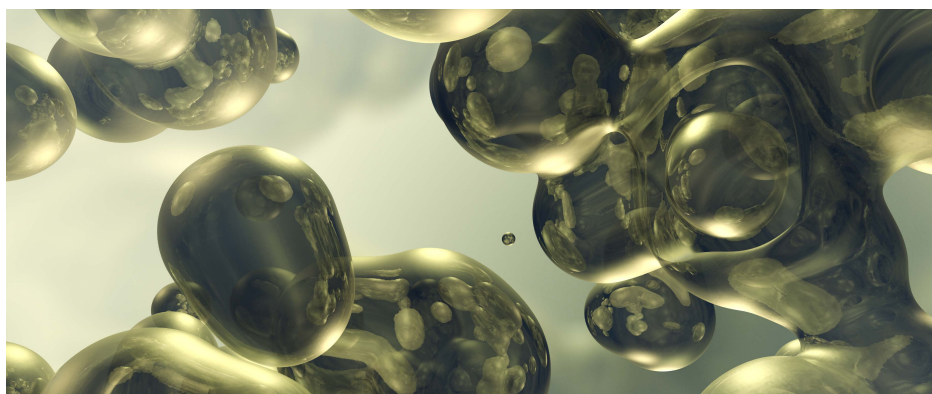


# 使用单颗粒 (sp)ICP-MS 表征烃类 基质中的铁纳米颗粒

使用与溶剂兼容的纳米颗粒标准物质评估  
Agilent 7900 spICP-MS 方法



## 作者

Jenny Nelson  
安捷伦科技公司  
美国加利福尼亚州圣克拉拉市

Laura Poirier 和  
Francisco Lopez-Linares  
美国雪佛龙能源技术公司  
美国加利福尼亚州里士满

Aaron Saunders  
nanoComposix 公司  
美国加利福尼亚州圣地亚哥

## 前言

无机杂质（包括纳米颗粒 (NPs)）可能会使石化精炼的相关工艺出现问题(1)。包括铁颗粒在内的含铁化合物会导致精炼设备腐蚀，从而对石油产业链产生不利影响(2)。

在半导体行业中，Fe 纳米颗粒可能会带来更严重的问题，导致晶圆表面出现锥形缺陷，造成短路和器件故障(3)。因此，这些行业的分析人员必须要能通过可靠的技术来测定烃类基质中的溶解金属和纳米颗粒的含量。

单颗粒电感耦合等离子体质谱法 (spICP-MS) 越来越多地用于研究纳米颗粒。然而, 迄今为止发表的大多数研究都集中在水性基质中的纳米颗粒, 关于有机基质的报告相对较少(4)。为了帮助分析人员在分析烃类基质中的纳米颗粒时获得高质量的数据, 需要使用与溶剂兼容的纳米材料标准物质 (RMs) 来验证新方法。由于缺乏合适的 RMs, 作者与 nanoComposix Inc (San Diego, CA USA) 合作开发了在有机溶剂中稳定的新型纳米颗粒 RMs。合成了两种聚苯乙烯包裹的金 (Au) 纳米颗粒 RMs (基质为甲苯溶液) 和一种烷基硅烷修饰的二氧化硅包裹氧化铁 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 纳米颗粒 RM (基质为邻二甲苯溶液) (5,6)。spICP-MS 和透射电镜 (TEM) 对于开发和表征纳米颗粒标准物质不可或缺。

在 spICP-MS 分析中, ICP-MS 采用快速时间分辨分析 (TRA) 采集模式采集数据。这种快速采集模式使 ICP-MS 能够测量每个纳米颗粒通过等离子体时产生的信号。安捷伦 ICP-MS 仪器的高灵敏度和低背景噪音能够将单个纳米颗粒产生的信号与背景区分开来。纳米颗粒信号峰的强度与颗粒粒径和颗粒内分析物元素的浓度 (质量分数) 成正比。单个纳米颗粒信号的频率与样品中纳米颗粒的数量成正比。通过一次 ICP-MS 检测, 专用的纳米颗粒软件可以全面表征纳米颗粒。spICP-MS 提供有关颗粒数量、浓度、粒径和溶解元素浓度的信息, 而 TEM 等成像方法则可用于颗粒识别以及形状和粒径测定。与 spICP-MS 不同, TEM 数据不具有定量特性或元素特异性。

本研究使用 Agilent 7900 ICP-MS 的 spICP-MS 采集模式结合 TEM, 对来自 nanoComposix 合成的 Au 和 Fe 纳米颗粒 RMs 进行了表征。使用 Agilent ICP-MS MassHunter 软件的单纳米颗粒应用模块可以简化方法设置、采集、校准和数据报告。可以使用 spICP-MS 测定 NIST 原油标准参比物质 (SRM) 和 NIST 残留燃油 SRM 中的天然 Fe 纳米颗粒含量。

## 实验部分

### 元素标准品: 测定元素响应因子

使用不含硫的金 (1000 mg/kg) 的烃油溶液 (LGC Standards, VHG Labs, Inc. Manchester, NH, USA) 制备 Au 离子标样, 使用 S-21 (1 mg/kg, Conostan, Quebec, Canada) 制备 Fe 离子标样。用邻二甲苯 (Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ, USA) 将 Au 和 Fe 标样稀释至 10 ng/g。使用这些标样测定元素响应因子。为了让单纳米颗粒应用模块软件将原始纳米颗粒信号转化为粒径, 必须通过 ICP-MS 测定元素响应因子。根据数天的运行结果, 相应标样中可溶性 Au 和 Fe 的灵敏度分别为 12500 cps/ng/g 和 5000 cps/ng/g 左右。

### 纳米颗粒标准物质: 测定雾化效率

标称直径为 40 nm 和 100 nm 的金纳米球由 nanoComposix 制备并提供。为制备与非极性溶剂兼容的 Au 纳米球, 用 50 kDa 巯基封端聚苯乙烯配体 (Polymer Source, Montreal, Canada) 对 NP 表面进行官能化处理。使用 TEM 和紫外-可见光谱对颗粒进行表征, 并用 ICP-MS 测定金的质量浓度(6)。

使用标称粒径为 100 nm 的金纳米球 RM 甲苯溶液测量 7900 ICP-MS 的雾化效率。将 Au 纳米颗粒标准品超声处理 5–10 秒, 并用邻二甲苯稀释至约 2 ng/g。雾化效率是指输送至 ICP 的样品量与通过雾化器引入的样品量之比。需要用该数值计算颗粒数浓度 (每毫升包含的颗粒数量), 并将测得的颗粒信号转换为 NP 质量及其粒径(8)。结果表明, 雾化效率 (使用 ICP-MS MassHunter 软件中的“按粒径计算”选项) 约为 0.05 (5%)。

nanoComposix 还合成了直径 60–70 nm 的氧化铁纳米颗粒簇, 它们包裹在均匀的二氧化硅壳中, 并分散在邻二甲苯中。为了使纳米颗粒分散在非极性溶剂中, 使用正十八烷基硅烷对其表面进行了修饰。

## 样品与样品前处理

使用 NIST 2717a 残留燃油中的硫和 NIST 8505 原油 SRMs 中的钒 (Gaithersburg, MD, USA) 作为样品。用邻二甲苯按 1:10 的比例稀释样品。

## 仪器

所有检测均使用 Agilent 7900 ICP-MS 进行。该仪器配备标准玻璃同心雾化器和石英雾化室、带有小内径 (1.0 mm) 中心管的石英炬管以及铂采样锥和截取锥。在载气流中加入氧气，以防止有机基质中的碳在采样锥和截取锥处积聚。通过蠕动泵和耐溶剂腐蚀的管线 (内径 0.89 mm) 将样品直接引入 ICP-MS 中。为了通过动能歧视 (KED) 消除 ArO 多原子离子对  $^{56}\text{Fe}$  的干扰，7900 的 ORS<sup>4</sup> 碰撞/反应池在氦气碰撞模式下运行(7)。如果使用 H<sub>2</sub> 池气体 (可选)，可以获得更出色的 Fe MDL，因为与 He 相比，H<sub>2</sub> 能够更好地消除 ArO 的干扰。7900 ICP-MS 的快速 TRA 模式支持以 100  $\mu\text{s}$  的采样速率 (每秒测量 10000 次) 采集单个元素。测量之间无需稳定时间。

使用 Agilent ICP-MS MassHunter 软件的单纳米颗粒应用模块进行分析。ICP-MS MassHunter 指导用户完成整个设置过程并自动提供或计算所需的方法参数，如元素响应因子和雾化效率。仪器操作参数见表 1。

表 1. 用于 NIST 原油和残留燃油 SRMs 中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒 spICP-MS 分析的 Agilent 7900 ICP-MS 优化参数

参数	值
RF 功率 (W)	1550
雾化气 (L/min)	0.45
采样深度 (mm)	8
雾化室温度 (°C)	-2
可选气体: O <sub>2</sub>	10% 或 0.1 L/min
稀释气体 (L/min)	0.1
氦池气体流量 (mL/min)	3.7
驻留时间 (ms)	0.1
Fe 的监测质量 (m/z)	56

## 结果与讨论

### 纳米颗粒标准物质分析

采用 7900 spICP-MS 方法测定了含 40 nm 粒径颗粒的 Au 纳米颗粒 RM 甲苯溶液。对 Au RM 进行超声处理，并用邻二甲苯进行稀释。测得的粒径在预期值的  $\pm 10\%$  范围内 (表 2)，证实了该方法表征烃类基质中 Au 纳米颗粒的准确度。

表 2. 通过 spICP-MS 分析获得的两种 nanoComposix Au 纳米颗粒 RMs 的粒径结果，n = 4

样品 (标称粒径)	TEM 结果* (nm)	粒径中值 (nm)	最常见粒径 (nm)	粒径均值 (nm)
Au (40 nm)	42	44.1 $\pm$ 0.1	45.5 $\pm$ 1.0	44.2 $\pm$ 0.2
Au (100 nm)	103	101.5 $\pm$ 1.3	104.5 $\pm$ 14.8	102.6 $\pm$ 0.7

\*数值由 nanoComposix 提供

经 TEM 和 spICP-MS 测定，合成的二氧化硅壳纳米颗粒的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 核心内径分别为 63  $\pm$  6 nm 和 61.1  $\pm$  4.5 nm (n = 36)，表明这两种方法之间具有良好的一致性(6)。图 1 显示了在分析前用邻二甲苯稀释并超声处理的二氧化硅壳 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒 RM 在 m/z 56 处的 60 s TRA 扫描结果。在 60 s TRA 扫描中，单纳米颗粒应用软件共报告了 1050 个颗粒。如时间扫描结果的部分放大图所示，Fe 纳米颗粒产生的信号与背景信号明显分离。单纳米颗粒应用模块软件自动将颗粒阈值设定为 55.5 nm，如信号分布图中的红线所示。有关方法开发和溶液稳定性的更多信息，请参见其他文献(6)。

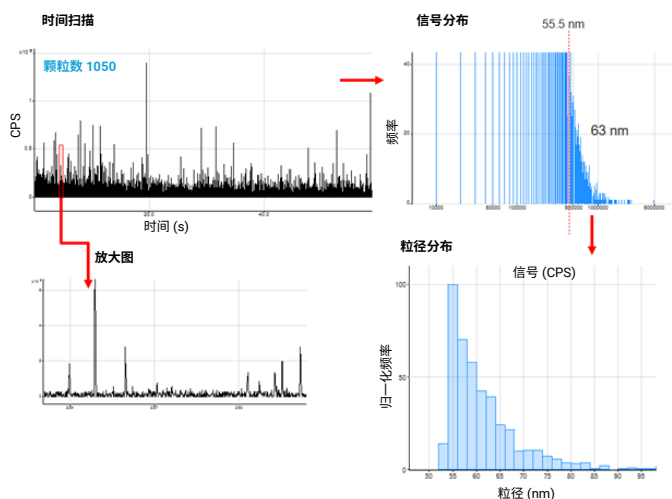


图 1. 二氧化硅壳  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的 TRA 扫描结果（左上）以及局部放大图（左下）。信号分布（右上）以及相应的粒径分布直方图（右下）

### 石化 SRMs 中 Fe 纳米颗粒的分析

为了测试 spICP-MS 方法表征比邻二甲苯更复杂的石油基质中的 Fe 纳米颗粒的性能，对 NIST 8505 原油和 NIST 2717a 残留燃油 SRMs 进行了分析。2717a SRM 中 Fe 的标准浓度为 21.73–28.16 mg/kg，具体取决于样品前处理方法和检测技术(9)。虽然没有关于 8505 SRM 中 Fe 含量的报告值，但作者通常在直接稀释后将其作为 ICP-OES 测试方法的质量控制样品进行分析。浓度低于 20 mg/kg。根据总 Fe 浓度，在进行 spICP-MS 分析之前，用邻二甲苯将 SRMs 稀释 40000–50000 倍。

图 2 显示了 spICP-MS 分析结果。原油 SRM 中粒径均值为 77 nm，在 TEM 测得的 30–92 nm 范围内。残留燃油 SRM 中粒径均值为 68 nm，在 TEM 测得的 11–263 nm 范围内。

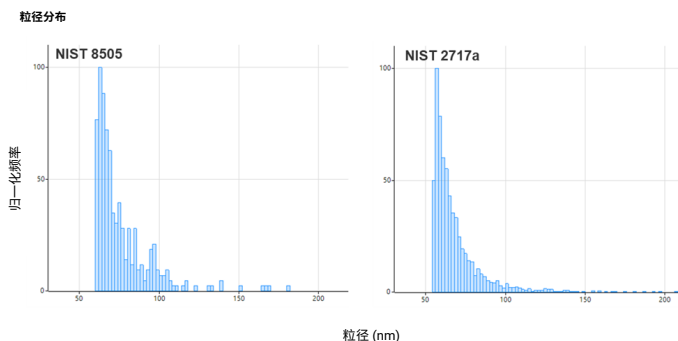


图 2. NIST 8505 原油（左图）和 NIST 2717a 残留燃油（右图）的 spICP-MS 粒径分布结果。原油 SRM 中的 Fe 颗粒数：1416；粒径中值：69 nm；最常见粒径：64 nm；粒径均值：77 nm。残留燃油 SRM 中的 Fe 颗粒数：1260；粒径中值：63 nm；最常见粒径：58 nm；粒径均值：68 nm

### 结论

在碳氢化合物环境中保持稳定的纳米颗粒标准物质对于改进用于表征有机基质中纳米颗粒的单颗粒 ICP-MS 方法至关重要。标准物质对于石油产品的方法验证和能力测试以及许多其他应用非常重要。

将在 spICP-MS 模式下运行的 Agilent 7900 ICP-MS 用作 TEM 的补充技术，对两种 Au 纳米颗粒 RMs（基质为甲苯）和一种  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒 RM（基质为邻二甲苯）进行了表征。使用 ICP-MS MassHunter 的单颗粒应用模块简化了方法开发。通过 spICP-MS 和 TEM 获得的 Au 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒 RMs 的粒径结果具有良好的一致性，证实了方法和标准物质的可靠性。spICP-MS 方法还成功测定了原油和残留燃油 SRMs 中天然存在的 Fe 纳米颗粒的粒径，结果在 TEM 数据的范围内。

研究表明，spICP-MS 方法可用于测定石油精炼、半导体和其他行业所关注的复杂烃类基质中的纳米颗粒。

## 参考文献

1. S. Rand and A. Verstuyft, eds., Significance of Tests for Petroleum Products: 9th ed. J. Nelson, Chapter 23, Analytical Methods for Determination of Inorganic Species in Petroleum Products and Lubricants: A Focus on New Technologies and Techniques in the Petroleum Industry, West Conshohocken, PA: ASTM International, (2018). [https://www.astm.org/DIGITAL\\_LIBRARY/MNL/SOURCE\\_PAGES/MNL1-9TH.htm](https://www.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/MNL/SOURCE_PAGES/MNL1-9TH.htm)
2. M.R. Mozdianfard, E. Behranvand, Fouling at post desalter and preflash drum heat exchangers of CDU preheat train. *Appl Therm Eng*, **2015**, 89:783–794
3. T. Hagiwara, K. Saito, H. Chakihara, S. Matsuo, M. Inoue, S. Muranaka, Y. Ota, M. Matsuura, Study on Cone-defects during the Pattern Fabrication Process with Silicon Nitride, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2015**, 28, 17–24
4. D. Mozhayeva, C. Engelhard, A critical review of single particle inductively coupled plasma mass spectrometry – A step towards an ideal method for nanomaterial characterization. *J Anal At Spectrom*, **2020**, 35:1740–1783
5. J. Nelson, A. Saunders, L. Poirier, F. Lopez-Linares, Analysis of gold nanoparticles in a hydrocarbon solvent by spICP-MS and TEM, *SN Applied Sciences*, **2021**, 3:161
6. J. Nelson, A. Saunders, L. Poirier, E. Rogel, C. Ovalles, T. Rea, F. Lopez-Linares, Detection of iron oxide nanoparticles in petroleum hydrocarbon media by single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry (spICP-MS), *J Nanopart Res*, **2020**, 22, 304
7. 八极杆碰撞/反应池和氦气模式，安捷伦 ICP-MS 技术简报，[5994-1172ZHCN](https://www.agilent.com/chem/7900icp-ms)

8. H. Pace, N. J. Rogers, C. Jarolimek, V. A. Coleman, C. P. Higgins, J. F. Ranville, Determining Transport Efficiency for the Purpose of Counting and Sizing Nanoparticles via Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2011**, 83, 9361–9369
9. National Institute of Standards & Technology, Certificate of Analysis, Standard Reference Material 2717a, Sulfur in Residual Fuel Oil, accessed May 2021, <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/2717a.pdf>

## 订购信息

### Agilent 7900 ICP-MS

- 仪器主机和 ICP-MS MassHunter 工作站 (G8403AA)
- 用于添加 O<sub>2</sub> 的可选气体管线 (G5720A)
- 高级采集软件 (#102 或 G5713A)

### 消耗品清单

- 具有 1.0 mm 内径中心管的石英炬管 (G3280-80081)
- 有机溶剂样品引入工具包 (G3280-60580)
- 易安装蠕动泵管，内径 0.76 mm Solvaflex (5005-0026)
- 铂采样锥 (G3280-67036)
- 用于 x 透镜的铂截取锥 (G8400-67201)

[www.agilent.com/chem/7900icp-ms](http://www.agilent.com/chem/7900icp-ms)

DE43428719

本文中的信息、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, 2022  
2022 年 10 月 3 日, 中国出版  
5994-5322ZHCN

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)

