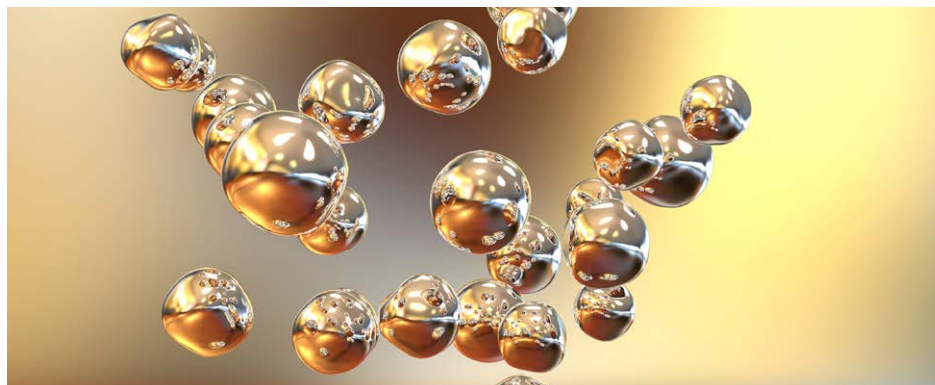


利用 ICP-MS 和短驻留时间提高单纳米颗粒的分辨率

50 μ s 驻留时间对单纳米颗粒信号峰形的改善



作者

Tetsuo Kubota
安捷伦科技有限公司

前言

单纳米颗粒 (sNPs) 定义为直径小于 100 nm 的颗粒。由于工程化纳米颗粒具有独特的物理化学性质，因此用于各类产品中，以增强产品性能或功能。但与此同时，它们也日益被视为潜在的污染物。例如，在半导体行业，制程化学品中即使仅几个纳米的 sNPs 也可能引发短路，降低产品良率。尽管 sNPs 对环境和生物系统的影响仍在研究中，但研究人员已开发出利用单颗粒 ICP-MS (spICP-MS) 测定 sNPs 的方法^[1]。安捷伦 ICP-MS 仪器凭借快速扫描多元素分析能力、超高灵敏度、低背景以及集成的数据分析软件，已被广泛应用于 sNPs 表征^[2-5]。

sNPs 在 高能 ICP 中被分解、原子化和离子化。单个颗粒产生的所有离子会以离子簇的形式进入真空腔，然后被检测为高于背景信号的瞬时信号峰。每个 sNP 事件产生的信号通常持续 400 至 1300 μs 。为了做到高分辨率检测这些瞬时信号，需要采用快速时间分辨分析 (fast-TRA) 采集技术。通常情况下，默认驻留时间为 100 μs 。然而，如果需要更高的峰分辨率，Agilent 9500 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS) 可将驻留时间降至 50 μs 。9500 ICP-MS/MS 在开发过程中对仪器硬件进行了改进，能够在更短的时间间隔下可靠地控制 TRA。这些改进使 9500 能够在 50 μs 的驻留时间下保持稳定运行，使其成为高分辨 sNP 分析的高效工具。此外，安捷伦 ICP-MS 仪器具有稳健的等离子体（表现为 CeO^+/Ce^+ 比值 $< 1\%$ ），从而降低标准品和样品间的基质效应。

在本研究中，我们采用 50 μs 的驻留时间对 sNP 分析进行了基础评估。采用 9500 ICP-MS/MS 对金 (Au)、二氧化硅 (SiO_2)、铂 (Pt) 纳米颗粒进行分析，并将结果与 100 μs 驻留时间下获得的结果进行了比较。

实验部分

仪器

Agilent 9500 ICP-MS/MS 采用标准配置（镍锥和 u 透镜），仅炬管为定制配置。实验选用了中心管内径 (id) 为 1.5 mm 的石英炬管，以尽可能减少 ICP 中离子簇的扩散，从而获得峰形更尖锐、分离度更佳的峰。

利用 Agilent OpenLab ICP-MS 软件可选的单纳米颗粒应用模块中的快速多元素纳米颗粒分析模式，完成多元素纳米颗粒数据的采集与分析。在快速多元素纳米颗粒分析模式下，在一次样品采集中连续采集多元素数据，并将所有数据整合至同一个文件中。这种方法可节省时间，因为所有分析元素只需一次样品提升和冲洗流程。与此同时，由于单次分析相较于多次单独分析可以显著降低样品污染风险，因此数据质量也可能会得到提升。

表 1. 用于多元素纳米颗粒分析的 Agilent 9500 ICP-MS/MS 操作条件

	无气体 (No Gas) 模式
RF 功率 (W)	1550
采样深度 (mm)	10
雾化气流量 (L/min)	0.96
透镜电压	自动调谐
驻留时间 (μs)	50 或 100

阴影部分参数由系统自动设置，通过在方法向导中选择多元素纳米颗粒分析预置方法，或执行自动调谐完成。

样品前处理

采用七种纳米颗粒悬浮液，包括 30、60 和 100 nm Au NP；50、70 nm Pt NP；500、1000 nm SiO_2 NP (nanoComposix, San Diego, CA, USA) 作为 NP 标准品。为测定离子信号响应，将 Au、Pt 和 Si 水溶液标准品 (1000 ppm, Kanto Chemicals, Japan) 用超纯水进行稀释。

结果与讨论

50 μs 和 100 μs 驻留时间下的峰形对比

采用 50 μs 驻留时间对 60 nm Au 纳米颗粒溶液进行检测。如图 1 所示，与每 100 μs 采集一次数据（下图）相比，50 μs 驻留时间（上图）下的纳米颗粒信号峰更为尖锐，分辨率更高。

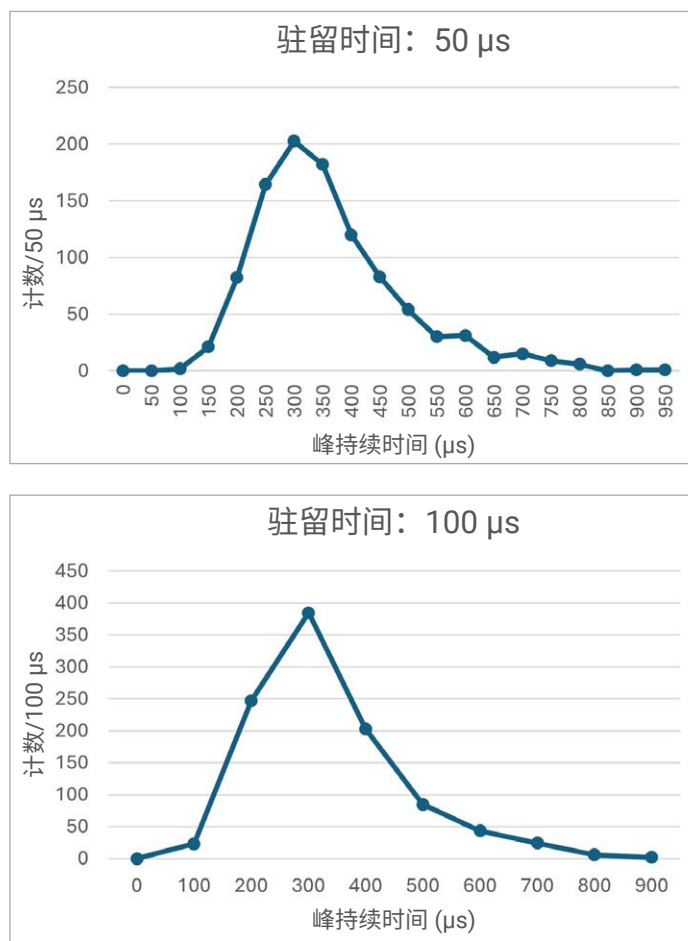


图 1. 60 nm Au 纳米颗粒峰形比较：上图为 50 μs 驻留时间，下图为 100 μs 驻留时间（数据点更少）

在 sNP-ICP-MS 分析中，可能会出现峰重叠，进而导致粒径大小结果偏高、颗粒数浓度结果偏低。虽然这种情况不常发生，但缩短驻留时间可以有效地缓解这一问题，更易实现单纳米颗粒事件的有效区分。图 2 显示，两个 60 nm 的 Au 纳米颗粒可以在一个 50 μs 的驻留时间间隔内被清晰地分离开来。但驻留时间缩短后，峰强度与背景信号的采样时长同步缩减，会造成信噪比 (S/N) 下降。根据纳米颗粒信号和离子背景信号的相对强度，原本在较长驻留时间下可观测到的小峰，其检出效率会随之降低。

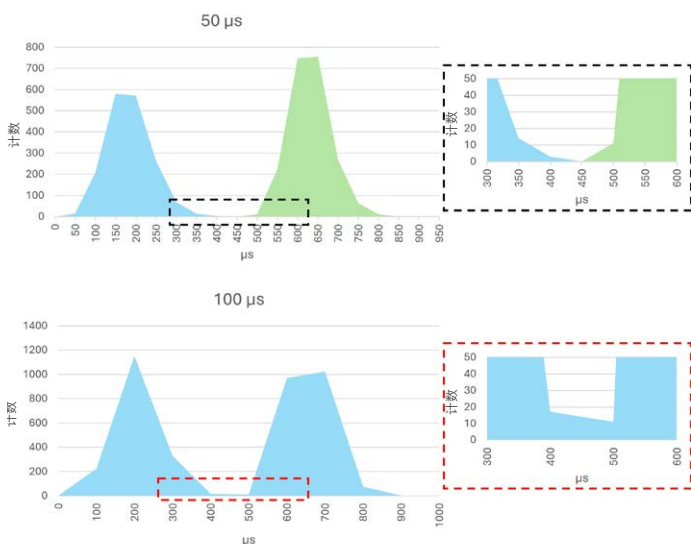


图 2. 上图：两个相邻 sNP 峰，相隔一个数据点 (50 μs)。下图：如果采用 100 μs 的驻留时间进行检测，则会将这两个 sNPs 误判为一个信号，从而影响粒径分布和颗粒数浓度结果

50 μs 和 100 μs 驻留时间下的平均粒径结果对比

采用 9500 ICP-MS/MS 对来自 nanoComposix 的 7 种 Au、Pt 和 SiO₂ 纳米颗粒悬浮液进行分析，以评估平均粒径。使用 60 nm Au 颗粒测定雾化效率，并将该雾化效率用于计算 Pt 和 SiO₂ 信号对应的粒径，并通过离子标准品进行额外的灵敏度校正。

在 50 μs 驻留时间下，所有纳米材料测得的平均粒径与制造商提供的标准值（通过 TEM 获得）一致，并且与使用 100 μs 驻留时间获得的结果一致（表 2）。

表 2. 使用 50 μs 和 100 μs 驻留时间测得的三种 Au、Pt 和 SiO₂ 纳米材料的平均粒径与标准值的比较

颗粒类型	认证粒径 (nm)	平均粒径 (nm)	
		50 μs	100 μs
¹⁹⁷ Au	30 ± 2	29	29
	57 ± 6	57	59
	98 ± 7	100	101
¹⁹⁵ Pt	46 ± 5	41	41
	71 ± 4	68	68
²⁸ SiO ₂	512 ± 21	498	503
	1013 ± 30	992	987

50 μs 和 100 μs 驻留时间下的粒径分布对比

在 50 μs 和 100 μs 驻留时间下，测定了经认证的纳米颗粒尺寸为 57 ± 6 nm 的 Au 纳米材料的信号分布。如图 3 所示，两种驻留时间下所得粒径分布均近似正态分布，峰值集中在 60 nm 左右，粒径分布范围约 40–80 nm。两组数据的粒径分布均略向 40–60 nm 小粒径区间偏移，与分析证书中的粒径特征相符。（由于版权限制，此处无法展示 nanoComposix 提供的分布图。）

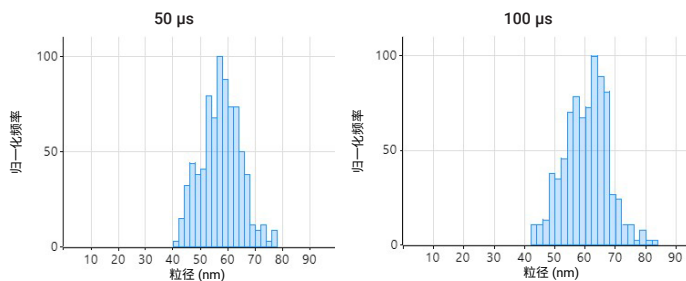


图 3. 50 μs (左) 和 100 μs (右) 驻留时间下 57 ± 6 nm Au 纳米颗粒的粒径分布比较

结论

对于高分辨率纳米颗粒分析，Agilent 9500 ICP-MS/MS 可以在单颗粒模式下采用 50 μs 的驻留时间，也可采用默认的 100 μs 。硬件和软件技术的升级，支持采用更短的驻留时间，从而实现更高分辨率的单纳米颗粒测量。

实验表明，Au、SiO₂ 和 Pt 纳米颗粒均可获得更优异的分辨率，且检测性能与标准 100 μs 驻留时间相当。在 50 μs 驻留时间下测得的纳米颗粒悬浮液平均粒径均在制造商的认证范围内。同样，在 50 μs 和 100 μs 下测得的粒径分布与制造商提供的分布数据高度吻合。

除提升峰分辨率外，缩短驻留时间还能降低单个驻留周期内同时检测到多个颗粒的概率，进一步提升检测数据准确度。

由于数据总量与驻留时间成反比，50 μs 驻留时间可在单位时间内采集更多数据点。为在处理海量数据集时缩短处理时间，安捷伦 ICP-MS 软件（包括 ICP-MS MassHunter 和 OpenLab ICP-MS）采用 CPU 多线程运算来进行 sNP 数据分析，保障数据高效处理。

尽管对于许多 sNP 分析而言，50 μs 可能并非必需，但该功能选项提供了更高的灵活性。例如，面对颗粒浓度异常偏高的待测样品时，无需额外稀释即可直接进行分析。

参考文献

1. Waegeneers, N. et al. Estimation of the Uncertainties Related to the Measurement of the Size and Quantities of Individual Silver Nanoparticles in Confectionery, *Materials*, **2019**, 12,17 2677, <https://doi.org/10.3390/ma12172677>
2. 使用 spICP-MS/MS 对半导体制程化学品进行多元素纳米颗粒分析，安捷伦出版物，[5994-0987ZH-CN](#)
3. Analysis of Nanoparticles in Organic Reagents by Agilent 8900 ICP-QQQ in spICP-MS Mode（使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 在 spICP-MS 模式下分析有机试剂中的纳米颗粒），安捷伦出版物，[5994-1306EN](#)
4. Analysis of 15 nm Iron Nanoparticles in Organic Solvents by spICP-MS（利用 spICP-MS 分析有机溶剂中的 15 nm 铁纳米颗粒），安捷伦出版物，[5994-1747EN](#)
5. 拓展 ICP-MS 的能力，检测食品中的纳米颗粒，安捷伦出版物，[5994-1748ZH-CN](#)

本应用中使用的产品

安捷伦产品

产品类型	描述	部件号
样品引入系统	1.5 mm 炬管，用于 9500 ICP-MS/MS	M5150-67012
软件	单纳米颗粒模块	G5714A

查找当地的安捷伦客户中心：

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

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com/chem/9500icpqqq

DE-013881

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，2026
2026 年 6 月 1 日，中国出版
5994-9127ZHCN