

使用 Agilent 7900 ICP-MS 对纳米材料进行单颗粒分析

应用简报

材料、环境

作者

Sébastien Sannac

安捷伦科技公司，法国



前言

纳米颗粒 (NP) 广泛应用于从高科技电子、光学和医疗设备到食品添加剂、药物、化妆品和环境等行业的多种材料中。纳米材料天然存在，随着人造或工程制造的纳米颗粒 (ENP) 的发展，它们的用途也越来越广。由于此类新型材料对健康的影响尚不明确，加之对其安全性的关注越来越多，亟需开发出能够鉴定并表征 NP 的分析方法。这些方法应该不仅能够测定分析物的总浓度，还必须能够鉴定样品中是否存在这些颗粒并且表征它们的粒度和数量 [1]。



Agilent Technologies

ICP-MS 具有良好的灵活性，它可以作为诸如场流分离 (FFF) [2] 等分离技术的元素检测器，也可用于测定样品中的单个颗粒 [3]。后一种模式被称为单颗粒 (SP-ICP-MS) 模式。

为了成功实现 SP-ICP-MS 模式，必须以低流速引入含 NP 的样品，而且溶液中颗粒的数量必须足够低。在时间分辨分析 (TRA) 模式下运行 ICP-MS 可在单颗粒在等离子体中蒸发并离子化时采集它的强度。然后，可以将每个测得的数据点的信号强度与 NP 的粒度和质量分数关联起来。SP-ICP-MS 分析的关键特征在于 ICP-MS 能够区分所采集的各单个 NP 的数据并将 NP 的信号与基线（源于仪器背景、干扰物、溶液中的溶解元素组分）分离开。因此，在样品稀释比例（溶液中的颗粒数）和积分时间的选择上需小心操作谨慎对待 [3-5]。在选择样品稀释（和积分时间）时，需确保在所测得的数据点中只有不到十分之一含有一个纳米颗粒。其余测得的数据用于给出精确的背景值，这个背景值对于将颗粒信号从溶解元素或电背景中区分出来至关重要。

对于一个已知纳米颗粒浓度的样品，经过充分稀释后，ICP-MS 的积分时间应满足：

- 时间足够长，以收集一个 NP 的完整信号，避免局部测量（一个颗粒的信号被分成了两个 ICP-MS 数据点）导致纳米颗粒尺寸的低估和颗粒数量的高估。足够长的积分时间对于确保 NP 信号与背景信号的准确分辨也很重要 [4]。
- 时间足够短，以避免在一个测量周期内测量两个纳米颗粒，这将导致纳米颗粒尺寸的高估，颗粒数量的低估 [3, 5]。

为了满足这些要求，先前的研究里通常推荐的积分（或驻留）时间为 1~10 ms/点。

有了诸如 Agilent 7900 的最新一代 ICP-MS，就可以采用更短的驻留时间（低于 1 ms），而且还可省却两次测定之间的稳定时间。这样一来可以采用另一种测定方法，该方法中，ICP-MS 的采集速率相当快，在颗粒离子云的信号脉冲到达检测器的过程中，ICP-MS 可完成数次测量。这样就可以对单个颗粒的信号进行积分（类似于测量非常短暂的色谱峰）。

在之前的纳米颗粒研究中，我们使用了 Agilent 7700x ICP-MS [6]。在本文中，我们使用 Agilent 7900 ICP-MS 测定单个 NP 峰信号并对其性能进行了评估。7900 ICP-MS 拥有全新的正交检测器系统，积分时间可快至 100 μ s，TRA 读数之间无需稳定时间，而且 TRA 模式的整体采集速度比 7700x 快 30 倍，可实现瞬时信号的快速测量。

实验部分

仪器

使用 Agilent 7900 ICP-MS 进行所有的测量，该仪器配备的标准进样系统由 MicroMist 雾化器和 Scott 型双通道雾化室组成。通过配有标准蠕动泵及泵管（内径 1.02 mm）的 ASX 520 自动进样器将样品直接引入 ICP-MS 中。

分析采用 TRA 模式，根据实验需求，积分时间为 3 ms 或 0.1 ms (100 μ s)/数据点。所有分析的总采集时间固定为 60 s。7900 ICP-MS 的常规设置见表 1。

表 1. 7900 ICP-MS 操作参数

参数	数值
RF 功率	1550 W
载气	1.05 L/min
补偿气	0.10 L/min
雾化室温度	2 °C
雾化器泵	0.1 rps
样品深度	8.0 mm
氧化物比例	1.5%
积分时间	3 ms 或 100 μ s（见正文）
采集时间	60 s
监测质量	¹⁰⁷ Ag 或 ¹⁹⁷ Au

数据分析

SP-ICP-MS 分析的数据处理和解析的相关细节可参考文献 [2-7]。在本实验中，使用荷兰国家食品安全研究所 (RIKILT) 开发的专用电子表格对积分时间为 3 ms 的测量数据进行转换。

简单来说，该专用的电子表格以信号强度分布图的方式使纳米颗粒信号能够从背景（源于仪器噪声和溶液中所溶解元素组分的信号）中被分辨出来。ICP-MS 针对目标元素的灵敏度 (cps/ μ g/L) 可以使用传统的（非纳米颗粒）标准溶液测量进行校准，因此来自纳米颗粒的信号峰可以转换成所测元素的质量浓度。然后将目标材料/元素的密度输入电子表格，计算出每个纳米颗粒的体积。假设纳米颗粒呈球形，其体积的立方根可以用来计算每个纳米颗粒的直径，并用于生成粒度分布图，从而得到纳米颗粒的粒度中值。为了将强度精确转换为粒度，必须实现有效的 ICP-MS 雾化以及针对目标元素的高灵敏度。因此，含纳米颗粒样品的一系列分析至少包括对以下物质的测量：

- 一个已知纳米颗粒粒度的参比物质（用于评估雾化效率）
- 由与未知纳米颗粒相同的物质制成的离子化（溶解）溶液（用于确定 ICP-MS 的灵敏度）
- 未知样品

通过 SP-ICP-MS 分析和专用的电子表格计算可以确定样品中的颗粒数量、粒度分布、纳米颗粒的粒度中值以及颗粒组成元素的质量浓度，从而完整表征给定样品中纳米颗粒含量。

样品前处理

颗粒直径参考值为 60 nm 的金纳米颗粒参比物质 (RM) NIST 8013 购自 NIST（美国马里兰州盖瑟斯堡）。粒度范围为 10~100 nm 的银 NP 样品购自 Sigma-Aldrich（美国密苏里州圣路易斯）。

用水稀释聚丙烯样品瓶中的纳米颗粒样品。样品在分析当天进行稀释，以避免样品降解。样品稀释前以及分析前，所有溶液需放置在超声波浴中超声 15 分钟，确保样品完全均质化。

将 60 nm 的标准金 NP (NIST 8013) 稀释至 5 ng/L Au 浓度，用于评价雾化效率（将原始信号转化 NP 粒度的数据转换过程中会用到雾化效率）。

将银的离子化溶液稀释至 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，用于评价 ICP-MS 系统对 Ag 的灵敏度。

根据 NP 的粒度，将银纳米颗粒样品稀释至亚 ng/L~400 ng/L。一般来说，为了实现最佳测量，需将溶液中颗粒的数量减少至合理水平（即，大约 1/10 的测量中包含一个 NP），所以纳米颗粒粒度越小，稀释倍数越大。

结果和讨论

3 ms 单颗粒分析

第一种分析采用的积分时间为 3 ms，这也是文献中使用的典型时间 [3-7]。

图 1 所示为使用 7900 ICP-MS 获得的含 40 nm Ag NP 的溶液的 TRA 采集图。通过专用表格可以消除这些原始数据中的背景信号，并将剩余的信号强度转换成粒度分布图（见图 2）。

通过这张粒度分布图计算得到的纳米颗粒粒度中值为 40 nm。测得的粒度与供应商提供的 40 ± 4 nm（这一数值经透射电子显微镜 (TEM) 分析验证过了）非常吻合。稀释样品中的颗粒数估计为 3.4×10^7 个/L，Ag 的质量浓度为 13 ng/L。

表 2 给出了含不同粒度 NP 的不同 Ag NP 样品的分析结果。7900 ICP-MS 对所有样品的分析结果均与 NP 制造商提供的数值相吻合。

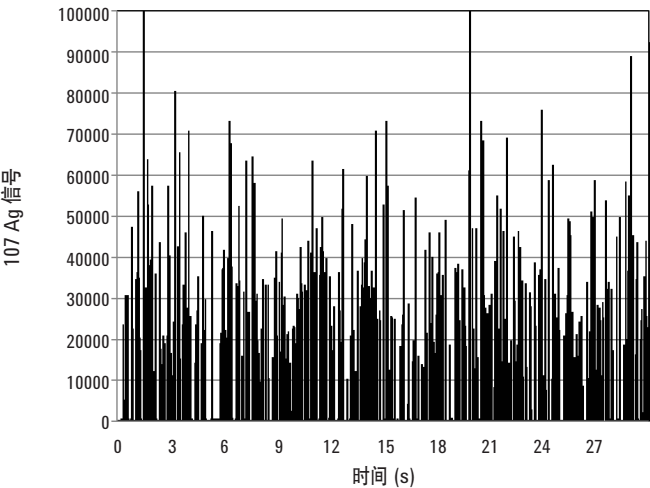


图 1. 使用 SP-ICP-MS 模式测定 40 nm Ag NP

值得注意的是，与先前使用 7700x ICP-MS 开展的工作相比 [3]，7900 ICP-MS 的灵敏度更加出色，可测定更小粒度的 NP。分析当天 7900 ICP-MS 的灵敏度为 600 计数/飞克银。

此外，全新正交检测器系统的设计可降低电背景（噪音）对 NP 分析的影响，使得在 SP-ICP-MS 模式下可测定低至几个阿克的银，对应的 NP 粒度约为 7~9 nm。

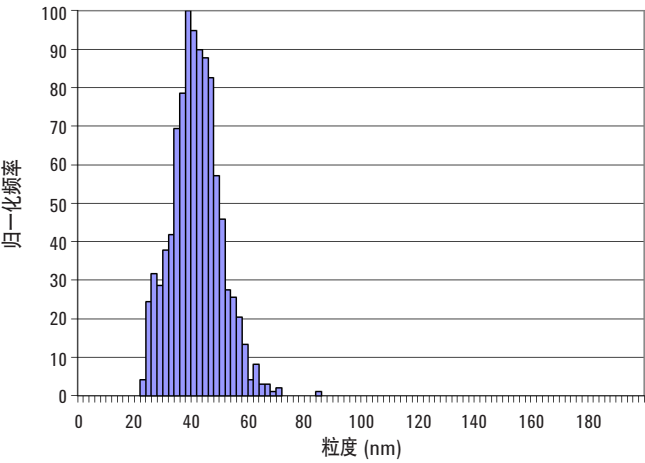


图 2. 40 nm Ag NP 样品的粒度分布

表 2. Ag NP 分析的粒度（直径）、颗粒数量和元素浓度结果

供应商提供的指标 (nm)	10 ±4	20 ±4	40 ±4	60 ±4	100 ±8
实测粒度 (nm)	9	18	40	55	103
颗粒数量 (颗粒/L)	1.8×10^7	3.9×10^6	3.4×10^7	1.5×10^7	5.2×10^7
元素浓度 (ng/L)	0.07	0.2	13	14	424

积分时间为 100 μ s 时的单颗粒分析

正如前文提到的，7900 ICP-MS 全新快速的 TRA 功能可实现积分时间为 100 μ s 的 SP-ICP-MS 分析。积分时间够短，因此在离子云（由单 NP 通过等离子体时生成）信号脉冲期间即可测定数个数据点（图 3），相对的，当积分时间为 3 ms 时，一次 TRA 测量包含了来自单个 NP 的全部信号脉冲，而且被报告为单个信号强度。

在积分时间 100 μ s 时分析了不同的 Ag NP 样品。每一组数据中都对每个 NP 峰进行了积分。专用的电子表格消除了背景信号（源于仪器噪声和溶液中所溶解元素组分的信号），使得可以鉴别出每个 NP 的信号中值。因此，可以使用 ICP-MS 研究 NP 粒度其信号之间的关系。

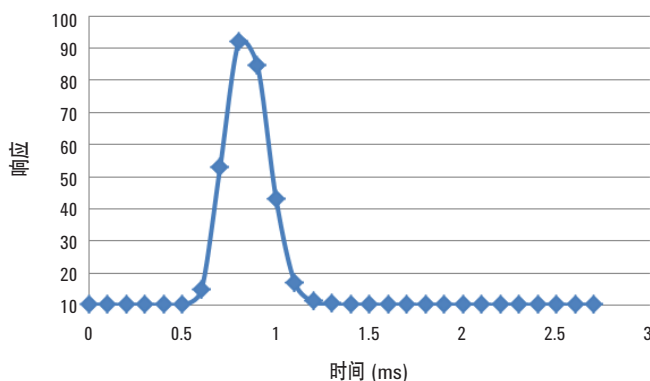


图 3. 积分时间为 100 μ s 时测定一个 100 nm Ag NP

图 4 所示为以信号中值为纵坐标，以 Ag NP 粒度为横坐标的图。使用 Microsoft Excel 计算出的趋势线表明这两个参数之间存在着指数关系。

可以看出，NP 直径与其信号的立方根（原子数量）成比例关系，这一点与假设颗粒呈球形的 SP-ICP-MS 分析理论相符 [7, 8]。NP 信号与其粒度之间存在着良好的线性，也证明了粒度为 10~100 nm 的 NP 在被引入 7900 ICP-MS 时离子化非常完全，这也符合我们的预期：ICP 可充分分解并离子化直径小于 100 nm 的固体颗粒。

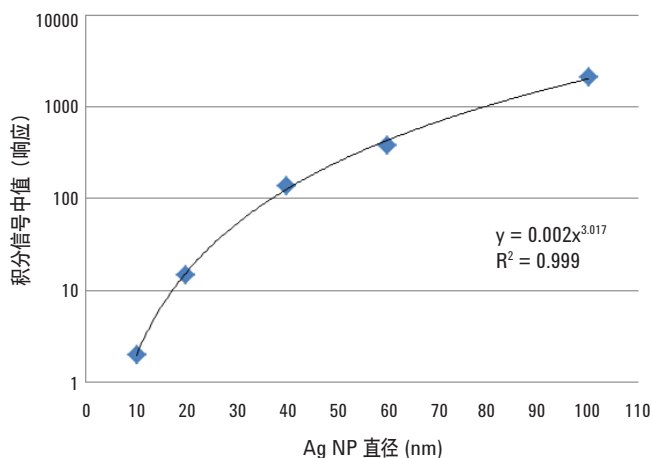


图 4. 积分信号中值对 NP 粒度的图，附有计算得到的趋势线

注：为了方便可视化，对信号中值取了 log 值

结论

新型 Agilent 7900 ICP-MS 在极具挑战性的纳米材料单颗粒分析应用中表现出了出色的分析性能，这要归功于它卓越的检测器、快速 TRA 采集模式以及比上一代 ICP-MS 更优异的灵敏度和更低的背景。结果表明 7900 ICP-MS 可用于表征粒度介于 10~100 nm 的单个 Ag NP。在研究应用中，为了增加每个单 NP 的数据点，它可以将积分时间降至 100 μ s。SP-ICP-MS 方法可针对给定的 NP 样品提供粒度分布、粒度中值、颗粒数量和元素浓度信息。

致谢

非常感谢 RIKILT 为本实验提供了专用的 Microsoft Excel 电子表格，用于将 3 ms 时的原始 SP-ICP-MS 数据转换为 NP 粒度。

参考文献

1. ISO TS 80004-1:2010: Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core terms
2. Tadjiki S., Moldenhaur E., Pfaffe T., Sannac S., (2013), Agilent ICP-MS Journal, 5991-2209EN
3. Laborda F., Jiménez-Lamana J., Bolea E., Castillo J.R., (2011) Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 26: 1362-1371
4. Tuoriniemi J., Cornelis G., Hassellöv M., (2012) Analytical Chemistry, 84: 3965-3972
5. Mitrano D., Barber A., Bednar A., Westerhoff P., Higgins C., Ranville J., (2012) Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27: 1131-1142
6. Sannac S., Tadjiki S., Moldenhaur E., (2013), Agilent Application Note, 5991-2929EN
7. Pace H., Rogers J., Jarolimek C., Coleman V., Higgins C., Ranville J., (2011) Analytical Chemistry, 83: 9361-9369
8. Olesik J., Gray P., (2012) Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27: 1143-1155

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，2014

2014 年 4 月 9 日出版

出版号：5991-4401CHCN



Agilent Technologies