

电感耦合等离子体质谱

作者

Denise Mitrano
James F. Ranville

Department of Chemistry and Geochemistry
Colorado School of Mines
Golden, CO USA

Kenneth Neubauer
Senior Scientist – ICP-MS Technology

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT USA

流场流动分离 耦合ICP-MS用于 检测和表征 纳米银粒子

简介

纳米材料的分析，应该包括其组成和大小的表征。许多技术可以检测纳米大小的颗粒，如动态光散射（DLS），紫外/可见分光光度法，透射电子显微镜（TEM），但还不能提供有关粒子组成的信息，并且比较耗费时间和成本。但是，电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）是一个在许多分析实验室常用的标准仪器，并且是整个元素周期表中大多数元素分析的首选方法。ICP-MS具有多元素同时分析的能力，检出

限低（ppt）且动态范围宽（ 10^9 量级），这使得它非常适合用于无机工程纳米颗粒（ENPs）的测量。虽然可以使用ICP-MS直接获得纳米粒子相关的元素的浓度，而有关ENPs特征的更多信息可以通过耦合一个按粒子大小分离的步骤在进行ICP-MS分析之前优先进行分析。此应用程序中最常用的大小分离技术是场流分离（FFF）技术。虽然FFF是一个强大的按纳米粒子大小分离的技术，但是许多和FFF连接的仪器常用检测器不能提供所需的粒子检测组成信息。因此，由此产生的FFF-ICP-MS的联用技术可以提供十亿分之一（ppt）数量级水平的纳米粒子的分离，检测和成分分析的能力。这对纳米材料的环境学调查是至关重要的。而且，相似的场流条件需要ICP-MS和FFF的接口相对简单。

纳米测量

纳米技术在工业和商业部门都具有巨大的应用潜力。无论是单独使用或与其他材料合成新的一些产品（如消费品，食品，农药，制药，个人护理产品，等等），它都可以为社会生产有用的产品。纳米技术可定义为物质的大小控制在1和100nm之间，因为它们规模小很小常常表现出独特的现象，纳米技术近年来已经具有很大的创新和也做了很多的研究工作。有几类ENPs含有金属，使它们特别适用ICP-MS方法表征特性。例如，量子点（QDs）常含有镉（Cd），硒（Se），碲（Te）和锌（Zn）等等。量子点是最小的ENPs，它具有半导体性质，调查表明他们在晶体管、太阳能电池和发光二极管的制造中常被使用。尽管发展快速，早期投放到环境中的被公众接受和认可的一些纳米产品，对环境造成不良影响的潜质作用尚未清楚。就拿量子点来说，大多数的构成要素，可能是对机体有毒的。在某种程度上，这方面的知识存在一定差距，是因为对ENPs的检测，鉴定和量化存在固有的困难，特别是环境和生物样品。现在普遍呼吁改善纳米测量。在简单的实验室系统，许多技术仅仅能确定纳米粒子的大小（纳米粒子和量子点），包括动态光散射（DLS），透射电子显微镜（TEM），和盘离心分离（DCS）等等。然而这些方法很少或无法提供粒子组成的信息。这些技术也往往不够灵敏，在环保或生物工作中无法提供相关的浓度（低于 $\mu\text{g/L}$ ）。最后，这些技术还缺乏特异性，这意味着他们不能将ENPs区别于其他的基质成分，如天然颗粒，腐殖物质，细胞碎片。而将FFF耦合到和ICP-MS（或ICP-OES/AES）联用的技术，可以在研究含有金属的纳米粒子时^[2]，在痕量浓度水平获得特定元素的信息^[1]。而且，将FFF与质谱联用，其多元素同时分析的能力，格外适用测定痕量浓度金属的纳米粒子。

实验部分

材料

20 nm和40 nm的银纳米粒子，（Nanocomposix，美国，加利福尼亚州，圣地亚哥）通常在浓度为20 mg/L的银临时储备液中获得，并稳定在2 mM的柠檬酸盐溶液中，每次使用前，由操作者现配。纳米银临时溶液通过稀释储备液获得，使用时由18.2兆欧的纳米级纯水稀释到最终浓度，浓度范围从10到500 $\mu\text{g/L}$ 。银标准溶液（高纯度标准，美国，南卡罗来纳州，查尔斯顿）用于校准，用1%硝酸（优级纯）溶液将浓度稀释到1到100微克/升的范围。在第二项研究中，对红色硫醇（MUA）包覆的含CdSe / ZnS的量子点（神经网络实验室，Fayetteville，分析纯，美国）进行了研究。其流体力学直径为25 nm，金属核心为5 nm，储备液稀释约1000倍，使用去离子水将浓度稀释到 4.6×10^{13} 到 1.8×10^{16} 个粒子/L。

仪器

ELAN®6100的ICP-MS（珀金埃尔默，谢尔顿，CT，美国）被用于所有的分析。使用标准的操作和调整程序。只有一个银同位素需要监测（ ^{107}Ag ），延迟时间为2000毫秒，使用Bi为内标元素，延迟时间为1000毫秒。在每个数据点均收集数据，收集频率约为每三秒钟一次。选择每个样品读数的总数量，这样就收集到了整个分离图的总长度上的数据。依实验条件的不同，读数总时间从40到60分钟不等。AF2000不对称FFF仪（Postnova分析，美国犹他州，盐湖城）用于银的实验。使用10 kDa的再生纤维素膜，每运转25次更换1次。载流溶液由0.01%FL-70的表面活性剂和0.025%的叠氮化钠（抗菌剂）组成。FFF仪器是直接管子连接到ICP-MS上的。通道流动条件允许FFF废液直接连接到ICP-MS的雾化器上，而不再需要流量分配器。非对称流场流分离（AF4）运行程序是从一个10分钟的弛豫时间（聚集步骤）开始的，然后是40分钟洗脱（0.7 mL/min的横向交叉流和1.0 mL/min的检测器流），每个实验运行之前还要有10分钟的冲洗时间（场关闭）。检测器流可以转移到一些仪器上，如ICP-MS用来测定经AF4分离后的粒子。载流溶液，用来冲洗分析后的通道，通常也要被分析，以确定分析物中未被分离的部分。AF4和

ICP-MS的详细运行条件在表1和2（第3页）中列出。量子点样品大小的测试是通过一个F1000对称FFF仪（Postnova分析）完成的，同时配备1 kDa的再生纤维素膜。ICP-MS（ELAN 6100，珀金埃尔默）使用²⁰⁹Bi作为内标，来测量64Zn，¹¹⁴Cd，和⁸²Se浓度。载流溶液也是由0.01%FL-70的表面活性剂和0.025%的叠氮化钠（抗菌剂）组成。泵传递载流溶液时，泵管流速为1.0毫升/分钟，再循环率横向交叉流速为0.9毫升/分钟。使用1个20 μ L的进样环进行样品注射。从FFF流出的溶液通过荧光检测器，然后到达ICP-MS。有关FFF和ICP-MS运行的详细条件见表1和2。在线添加荧光检测器和ICP-MS检测器的一个具体例子在图1中给出。有关FFF更详细的理论，仪器设置，以及耦合到各种检测器上的更多细节，可以参见珀金埃尔默白皮书：“流场流动分离及其耦合ICP-MS的介绍”一文。

表1. 场流分离参数		
参数	Ag纳米粒子	CdSe / Zn 量子点
仪器	Postnova AF 2000 (非对称型)	Postnova F 1000 (对称型)
通道大小	355x60x40mm	20x270 mm
膜类型	再生纤维素	
膜的孔隙率	10kDalton	1kDalton
间隔宽度	500 μ m	254 μ m
进样体积	100 μ L	20 μ L
检测器流量	1mL/min	
横向交叉流	0.7mL/min	0.9mL/min
进样延迟	1min	15sec
平衡时间	10min	2min
冲洗时间	10min	N/A
载流	0.1%FL-70, 0.025%NaN3	0.01%FL-70, 1 mM NaN3

表2. ICP-MS参数		
参数	Ag纳米粒子	CdSe / Zn 量子点
仪器	PerkinElmer ELAN 6100 ICP-MS	
雾化器	十字交叉雾化器	
雾化室	Scott双通道	
辅助气流量	优化后氧化物比值< 3%	
样品流量	1 mL/min	
射频功率	1000-1300W	
停留时间	3000 ms	4000 ms
分析物	Ag107; Bi109	Zn66; Cd111; Se82; Bi209
总分析时间	60 min	30 min

每日标准

对于银纳米粒子的研究，为确保每天结果的重复性，必须制备每天的标准用于AF4-ICP-MS分析，该标准由浓度均为100微克/升的20和40 nm的银纳米粒子混合组成。此样本在每一天实验的开始和结束时都要运行，以确定是否有粒子的保留时间出现漂移，或者ICP-MS的响应值（回收率）是否发生改变。如果该标准混合物的保留时间在一天的运行过程中都没有发生漂移，那么我们就假定样本在一天的运行中都没有受到基质与膜或颗粒与膜的相互作用的影响。尽管可以使用FFF理论直接根据保留时间计算粒子的大小，但在本项研究中，我们还是根据粒子大小与保留时间做了相应的线性图。从线性图得出的线性方程，可以用于样品运行中转换洗脱时间和粒子直径。

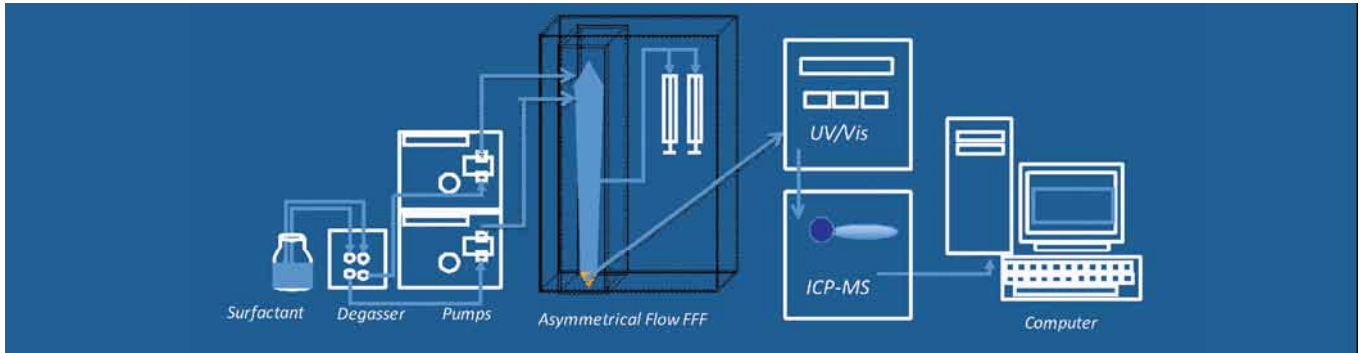


图1. AF4-ICP-MS在线添加紫外/可见分析示意图。

分析结果

分辨率和检出限

在AF4方法中有几个参数对检出限和分辨率都有重要贡献，其中最重要的是FFF的横流参数。在使用的流量条件下，我们可见20 nm和40 nm的纳米银粒子之间基线几乎完全分离（图2）。无效峰值（不溶物质）出现在分离图的最左边，增加横流的流量，将使更小的颗粒得到更好的分离，颗粒可以小至3-5纳米。然而，随着横流流量的增加，分析时间也相应增加，并且颗粒与膜之间相互作用的机会更高，这将导致回收率的降低。因此，横流的流量需要取得一个平衡，在考虑多种因素的同时，可以使颗粒的大小和回收率都达到最佳效果。在浓度分别为25ppb和100ppb银纳米颗粒的数据基础上，当前条件下的检出限估计约为5 ppb。浓度检出限的确定是通过分析到达FFF-ICP-MS的分析物的标准溶液，连续稀释分析物的标准溶液直到在基线上没有可辨别分析物的峰，此浓度为分析物的检出限。

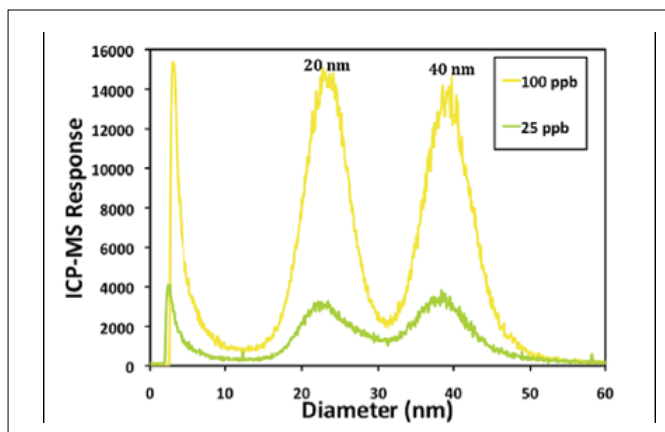


图2. 分析25到100ppb的纳米银粒子混合物。^[3]

使用流动FFF-ICP-MS分析混合金属

对称流动FFF-ICP-MS表征商业上的含CdSe / ZnS/ MUA的量子点的结果如图3所示。这里，它证实了，一些制造商错误地描述了一些量子点的特性，特别是量子点的金属含量^[4]。事实上发现MUA涂层量子点中实际镉硒比（9:1）明显高于预期的1:1（摩尔比）。有人提出：过量的镉与它在生产过程中不完全洗涤MUA涂层

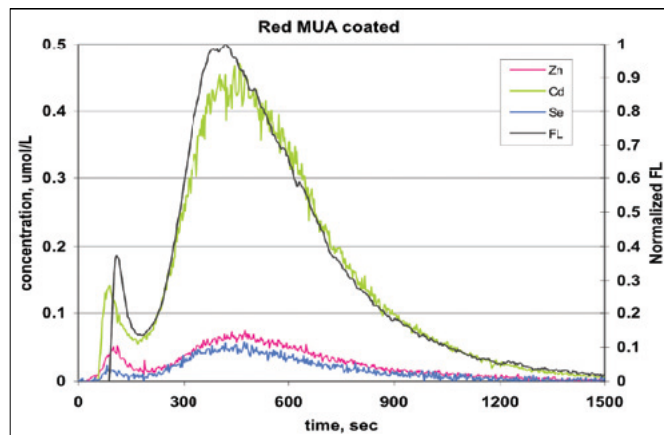


图3. 红色发光MUA涂层的CdSe / ZnS量子点 (QDs) 的对称FFF-ICP-MS分离图。第一个小峰是无效峰，是含有的普通材料。较大的分析物峰表示所有的三种金属信号都与来自QD的荧光信号 (FL) 有关。粒子大小在最大峰值计算得出的，大小为23 nm。^[4]

有关，但这一点并没有被证实。过量镉的毒性比预期的高得多。对称流动FFF-ICP-MS的特性证实，至少在最初阶段，结合到量子点中的镉，不是简单的溶液中过剩的镉（图3）。该元素的具体信息很难获得，如果有可能的话，它将通过使用化学分析方法获得。

结论

关于工程纳米颗粒，纳米测量是一个正在不断发展的领域，这在一定程度上得益于在线流动FFF-ICP-MS分析。可进行连续分离的FFF，与高灵敏度、多元素同时分析的ICP-MS的联用，在环境和生物学上，增加根据合成物的大小变化来追溯元素之间相互作用之间的关系的知识。虽然方法的发展，在时间上是一个漫长的过程，但众多的运行条件，如流速，载流成分，以及膜类型和孔隙度，又使方法更具灵活性，可在多种条件下分离各种粒子。这一普遍性无疑会很快使流动FFF-ICP-MS在这一快速发展的领域成为研究纳米产品的标准方法中不可分割的一部分。

致谢

感谢安东尼·贝德纳博士和美国陆军工程兵部队，通过他们的赠款W912HZ-09-P - 1063，使得本文部分研究成为可能。

参考文献

1. Dubascoux S., HÉcho I., Hassellv M., Kammer F., Gautier M., Lespes G. Field-flow fractionation and inductively coupled plasma mass spectrometer coupling: History, development and applications. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25:613-623.
2. Gimbert L., Andrew K., Haygarth P., Worsfold P. 2003. Environmental applications of flow field-flow fractionation (FIFFF). *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22:615-633.
3. Mitrano D.M. 2011. Unpublished Data.
4. Pace H.E., Leshner E.K., Ranville J.F. Influence of stability on the acute toxicity of CdSe/ZnS nanocrystals to *Daphnia magna*. *Environmental toxicology and Chemistry* 29:1338-1344.
5. PerkinElmer Corp., PerkinElmer Nanomaterials Reference Library, accessed 12/15/2011, www.perkinelmer.com/nano.

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编：201203

电话：800 820 5046 或 021-38769510

传真：021-50791316

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。