

ICP - Mass Spectrometry

作者:

Denise Mitrano

James F. Ranville

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

Chady Stephan

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT

定量评价纳米颗粒 的溶解动力学 --利用单粒子质谱 进行纳米银的研究

简介

通过准确获取应用于工程新型材料纳米颗粒的环境行为和颗粒大小、溶解率、颗粒团聚以及与样品基体的相互作用的准确数据来对这些新材料可能对环境健康造成危险的情况进行适当的描述。单粒子质谱技术的突破给自然生态系统对ppb级 (ng/L) 浓度纳米颗粒对环境影响的研究带来非常大的便利。以前的研究, 由于人们人为的高浓度纳米粒子模拟实验, 可能不能反应纳米颗粒对环境的真实影响。因此, 该方法是借助spicp-ms以期低浓度范围的环境风险评估的信息, 即在确定该金属ENP直径大小, 浓度, 并确定该纳米材料的粒径分布, 并研究其对粒子在复杂的溶液中溶解率的影响, 因为溶解速率不仅受溶液比表面积影响, 而且高度依赖于溶质的初始颗粒大小和中间粒径 (可能是稳定的)。借助SP ICP-MS技术, 通过测量一定颗粒大小的Ag粒子, $\text{Ag}^+(\text{aq})$ 溶液的演变, 与实验材料表面银和其他环境表面的损失情况, 该方法缺陷是适用于在较理想情况下来实验, 如悬浮沉积物或生物群等复杂情况就要避免。

近十年,借助单粒子质谱仪 (SP ICP-MS) 进行单粒子检测和测量的基础理论研究取得长足进展,该理论假设在足够短的停留时间和较低的粒子数浓度情况下,检测器检测到的脉冲代表单粒子。因此,在单颗粒分析模式下,使用快速、瞬时采集数据以期获得单粒子信息,然后通过ICP-MS的强度响应可以确定该粒子的质量数。如果该纳米粒子在溶液里也有溶解离子(例如Ag⁺离子和Ag纳米颗粒),那么单粒子模式下基线会上移,上移的高度正比于该物质溶解于该溶液中的浓度及设备对该物质的灵敏度。

在这项研究中,我们使用syngistix™纳米应用模块颗粒测量/检测和自动数据处理,传输效率的测定(即颗粒的检测,在溶液百分比)是关键使用校准时确定ENP规模的基础上溶解标准。为了避免重合(即两个粒子在相同的脉冲被检测到),调整粒子浓度,使得在60s的检测时间内不多于1500个粒子被采集。

实验部分

实验材料

1: 银ENPS (直径100纳米, NanoXact, NanoComposix, USA)

采用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 材料封装。

2: ENP悬浮液通过用水稀释储备溶液 (20毫克/升银ENPS) 制成,得到的最终浓度50纳克/升银ENPS。为了匹配观察到的峰强度SP-ICP-MS, 溶解银标准 (高纯度标准; QC-7-M) 用于校准和稀释都采用2% HNO₃ (光谱级), 最终浓度范围为0.1-1微克/升。为了测定雾化效率, 100 nm的金纳米粒子 (加的夫, 英国) 配制ENP悬浮颗粒溶液, 并每天准备100 ng/L ENP 的去离子水溶液。

3 分析水样包括去离子水 (DI, 18.3 M-欧姆.厘米), 自来水 (科罗拉多学院矿业校园, 高尔顿.科罗拉多) 和地表水。表面水样, 于2012年6月从清除河采集的, 采集点距离岸边1米, 采集后直接通过0.45微米的滤膜。并将样品储存在聚乙烯瓶中保存在20度环境中。而自来水水样内约1毫克/升的游离氯, 通过高尔顿.科罗拉多水处理设施后直接供给。

实验仪器设备

分析采用的仪器为珀金埃尔默公司的NexION®350Q ICP-MS。使用前, 对仪器进行了优化, 以获得107Ag⁺的最高灵敏度。数据收集时间为120秒, 保留时间为100微秒。标准曲线由水校准标准空白和四个银悬浮颗粒溶液 (0-1微克/升) 构成。SP-ICP-MS标准曲线是由2% HNO₃和测定试样完全匹配的水溶液来配制的。酸化处理后的样品用于质控和测试仪器的灵敏度, 通过绘制的标准曲线来算出颗粒尺寸。为了监视仪器随着时间推移的漂移, 用100纳克/升银标准溶液在SP-ICP-MS每分析十个ENP样品后测试一下。所有数据采集和分析用的是SP-ICP-MSsyngistix软件Nano 应用模块来完成。

结果分析

数据采集与分析数据显示出100nm的PVP银ENPS解散 (50毫微克/L), 在去离子都在图1中提供的, 与原减少脉冲强度是随着时间的推移直接证据大小减少。相应的溶解银离子随着时间的增加也通过升高底计数观察到 (即在该区域低于50计数, 在此分析)。

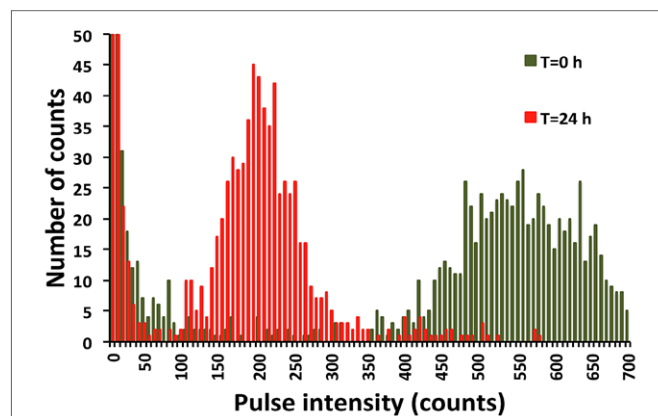


Figure 1. Raw data of 100 nm PVP capped Ag ENPs suspended in DI water, analyzed at 0 h (start of experiment) and after 24 h. Note decreased pulse intensity of main particle distribution histogram and increased background counts in the 24 h sample, indicating increased Ag⁺ in solution.

溶解于水中的各种化学成分比较

对Ag粒子分别溶解在去离子(DI)水、自来水和小溪水(自然水)溶解情况进行连续长达24小时的研究, (图2)所示为粒度在不同溶剂中的颗粒分布直方图。颗粒大小和相对分布的变化通过水中离子及Ag粒子平均大小计算出分布对比图。让溶解速度更轻松可视化(图3)。在含氯离子自来水体系下溶解速度比其他两种溶剂都要快, 这是由于氯可以作为氧化剂加快粒子溶解在这个系统。而自然水系里粒子的变化很小, 由于自然系统固有的复杂性,因此研究困难就出现在找到导致粒子稳定性的因素。然而,本研究的结果建议中溶解有机碳的自然水可能是研究粒子在自然水域溶解性最相关的预测因子之一,可以通过“扮演氧化剂在系统或物理保护粒子表面”从而使系统更加稳定。

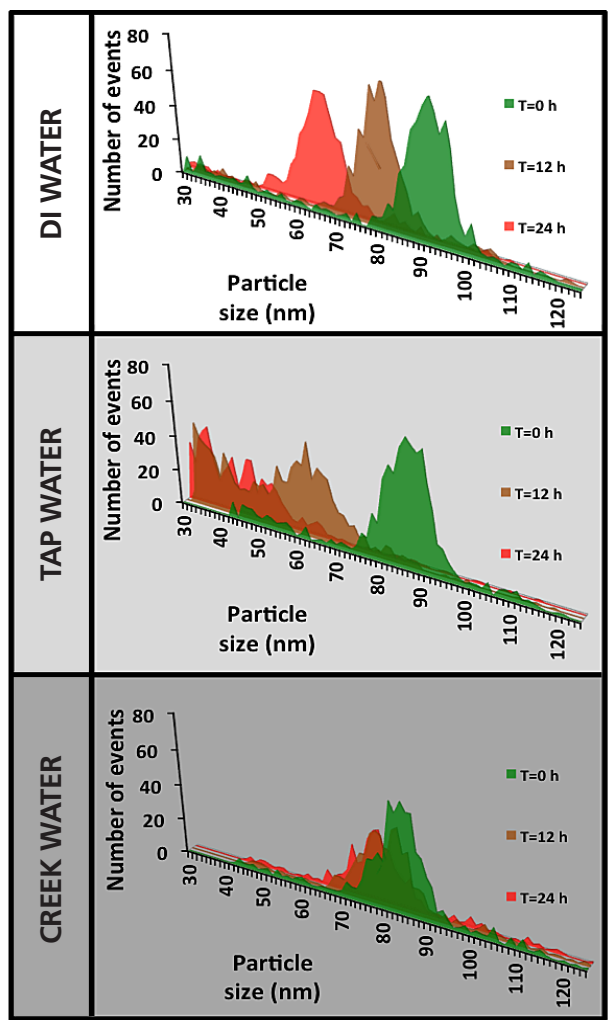


Figure 2. Particle size distribution of Ag ENP suspended in various water chemistries (DI, tap, and creek waters) over 24 h. Evidence of decreasing particle diameter with time through particle oxidation and dissolution in some samples (e.g. DI and tap waters) with less change in particle size observed in other samples, (e.g. creek water).

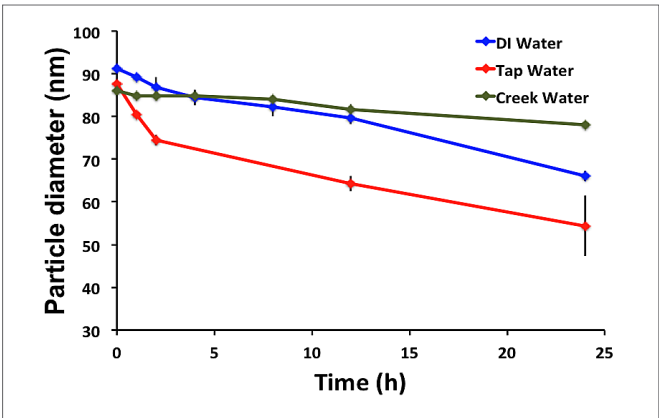


Figure 3. Comparison of Ag ENP dissolution in various waters over 24 hours. Error bars represent standard deviation from triplicate experiments.

计算溶解率动力学

使用SP-ICP-MS收集信息来计算溶解率是可能的, 因为利用瞬时质量的平均粒径,可以计算出粒子的溶解损失。模型化计算粒子的几何表面积(假设球形质量的粒子), 损失质量/表面积(摩尔/cm²)和时间可以计算得到溶解速率常数, 如图3所示,Ag ENP溶解在一定条件下遵循一阶动力学。然而,实验结果合成数据表明,溶解率常数并不能连续遵循同一个条件——通过长计算时间(>168小时)得到两个溶解率结果:一个< 24小时的溶解率和一个时间点> 24小时的溶解率。更详细的描述,看看Mitrano等的详细研究结果。

结论

溶解电势不同可能是区分粒子溶解过程和离子溶解过程的一个关键因素。这项研究在表明在各种各样交宽泛的条件下可以通过SP-ICP-MS定量计算Ag粒子的溶解率是可行的。而该方法在只有有限的方法可直接应用于水样的分析, 特别是还要考虑ENP预期的溶解情况下显得尤为重要, 因为使用SP-ICP-MS技术测量溶解率两个重要的亮点是:

- 1)通过原始粒子直径来计算溶解率比通过溶液中Ag离子增加来计算其溶解率更加直接。
- 2)即使预期系统中下沉Ag⁺存在情况下, 通过测量粒子直径的方法来直接测定粒子溶解率也是可能的(例如沉积物、生物样本、取样器等)。

引用文献:

1. Mitrano, D. M.; Ranville, J.; Bednar, A.; Kazor, K.; Hering, A. S.; Higgins, C., Tracking dissolution of silver nanoparticles at environmentally relevant concentrations in laboratory, natural and processed waters using single particle ICP-MS (spICP-MS). *Environmental Science: Nano* 2014.
2. Mitrano, D. M.; Barber, A.; Bednar, A.; Westerhoff, P.; Higgins, C.; Ranville, J., Silver nanoparticle characterization using single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) and asymmetrical flow field flow fractionation ICP-MS (AF4-ICP-MS). *J. Anal. At. Spectrom.* 2012, 27, 1131-1142.
3. Mitrano, D. M.; Leshner, E. K.; Bednar, A. J.; Monserud, J.; Higgins, C. P.; Ranville, J. F., Detection of nano-Ag using single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environ Toxicol Chem* 2012, 31, 115-121.
4. Laborda, F.; Jimenez-Lamana, J.; Bolea, E.; Castillo, J. R., Selective identification, characterization and determination of dissolved silver (I) and silver nanoparticles based on single particle detection by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 2011, 26, (7), 1362-1371.
5. Degueldre, C.; Favarger, P.; Wold, S., Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode. *Analytica Chimica Acta* 2006, 555, (2), 263-268.
6. Reed, R.; Higgins, C.; Westerhoff, P.; Tadjiki, S.; Ranville, J., Overcoming challenges in analysis of polydisperse metal-containing nanoparticles by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 2012.
7. Pace, H. E.; Rogers, N. J.; Jarolimek, C.; Coleman, V. A.; Higgins, C. P.; Ranville, J. F., Determining transport efficiency for the purpose of counting and sizing nanoparticles via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 2011, 83, (24), 9361-9369.
8. Tuoriniemi, J.; Cornelis, G.; Hassellöv, M. Size Discrimination and Detection Capabilities of Single-Particle ICPMS for Environmental Analysis of Silver Nanoparticles. *Analytical Chemistry* 2012, 84, 3965-3972.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号

邮编：201203

电话：021-60645888

传真：021-60645999

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>

版权所有 ©2014, 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。