

ICP - Mass Spectrometry

作者:

Yongbo Dan

Honglan Shi

Xinhua Liang

Missouri University of
Science & Technology

Chady Stephan

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT

单颗粒-电感耦合等离子体 质谱法测定防晒霜中 二氧化钛纳米粒子

简介

二氧化钛 (TiO_2) 纳米粒子常作为防止太阳紫外线伤害的配方之一用于防晒霜类产品。

随着化妆品中的纳米粒子使

用的增加, 人们开始关注纳米粒子对健康和环境的影响。由于防晒霜接触皮肤并最终被水洗下, 二氧化钛纳米粒子得以进入生物体系和环境系统。因此, 需要对防晒霜中纳米颗粒的粒径和粒径分布进行测量, 以评估其对人类健康和环境的影响。

长期以来，纳米粒子的粒度表征方法主要有场流分级法（FFF），动态光散射法，和显微镜等。最近，单颗粒-电感耦合等离子体质谱法（sp-icp-ms）作为一种能同时测量和表征纳米粒子的方法越来越受到重视，其优势在于更快的分析速度和更详尽的分析结果。

本研究开发了一种样品前处理过程简单，以SP-ICP-MS对防晒霜中二氧化钛纳米粒子进行表征的方法。

实验部分

样品前处理

防晒霜样品购自本地一家商店，标签信息见表1。对于每个防晒霜样品，称取15mL加入到50mL的容器中，混合3分钟形成均匀的样品。称取均匀的样品0.2克，加入1%的Triton-X溶液200mL，超声至无明显聚状物（5-10分钟）。超声处理后，用去离子水稀释至100,000–200,000颗粒每毫升。

传输效率的测定以金纳米颗粒（50, 80, 100 nm, nanoComposix, San Diego, California, U.S.A.）进行，标准溶液以去离子水逐级稀释至100,000颗粒每毫升。所有标准溶液使用前需超声处理5分钟，以确保团聚的粒子重新分散。在各种样品中加入一定量的40nm TiO₂（US Research Nanomaterials Houston, Texas, U.S.A.），以验证TiO₂粒径测量的准确性。

钛校准曲线为2, 5, 10 ppb标准溶液，由1000 mg/L钛标准溶液（PerkinElmer, Shelton, Connecticut, U.S.A.）以去离子水稀释而成。

Table 1. Label Information for Sunscreen Products.

Sunscreen	SPF	TiO ₂ Content (%)
1	60+	4.9
2	50	6
3	45	0
4	50	6
5	45+	5.1

仪器条件

所有的分析都在PerkinElmer NexION 350D ICP-MS上使用Syngistix Nano应用软件模块进行，表2和表3分别为仪器和方法参数。使用Syngistix Nano应用模块时，四极杆质量分析器稳定时间为零，从而保证没有粒子错过分析。四极杆稳定时间为零和短的驻留时间相结合，使得每个粒子都采集到许多数据点。

Table 2. NexION 350D ICP-MS Instrument Parameters.

Parameter	Value
Nebulizer	Glass concentric
Spray chamber	Glass cyclonic
Sample uptake rate	0.26-0.28 mL/min
RF power	1600W
Analysis mode	Standard
Quadrupole settling time	0 μs

Table 3. Method Parameters.

Parameter	Value
Analyte	Ti48
Dwell time	100 μs
Data acquisition time	100 sec
Density	4.23 g/cm ³
Ti mass fraction	60%

结果和讨论

为表征系统和试剂中钛的背景，对只包含试剂的空白溶液（如Triton X-100水溶液）进行了分析，所得到的信号如图1所示。虽然可见一些信号尖峰，大部分Ti的背景在2cps以下，说明系统洁净。

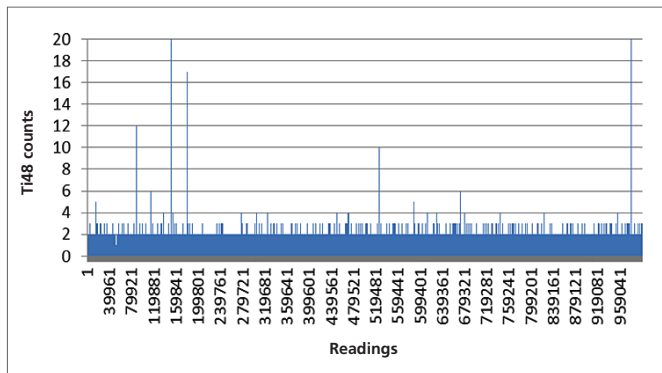


Figure 1. Ti background signal for blank.

为确认在防晒霜基质中检测到TiO₂纳米粒子的能力, 对没有任何TiO₂纳米粒子的防晒乳液 (根据其标签) 进行了分析, 如图2A所示。除了少数一些尖峰, 背景相当于空白 (图1)。

接下来, 在这个防晒乳液中添加了浓度为6.65 μg / L的40nm TiO₂颗粒, 产生的信号如图2B所示。由于每个峰代表一个粒子, 显而易见的TiO₂粒子可以很容易地在防晒霜基质中检出。

此外, 最常见的颗粒粒径为37.7 μm, 表明了测量的准确度。

图3为稀释20,000倍的防晒霜 (防晒霜5) TiO₂粒子的粒径分布。

准确测定防晒霜中TiO₂粒子的方法建成后, 其他防晒产品依此方法检测三次, 检测结果见表4。

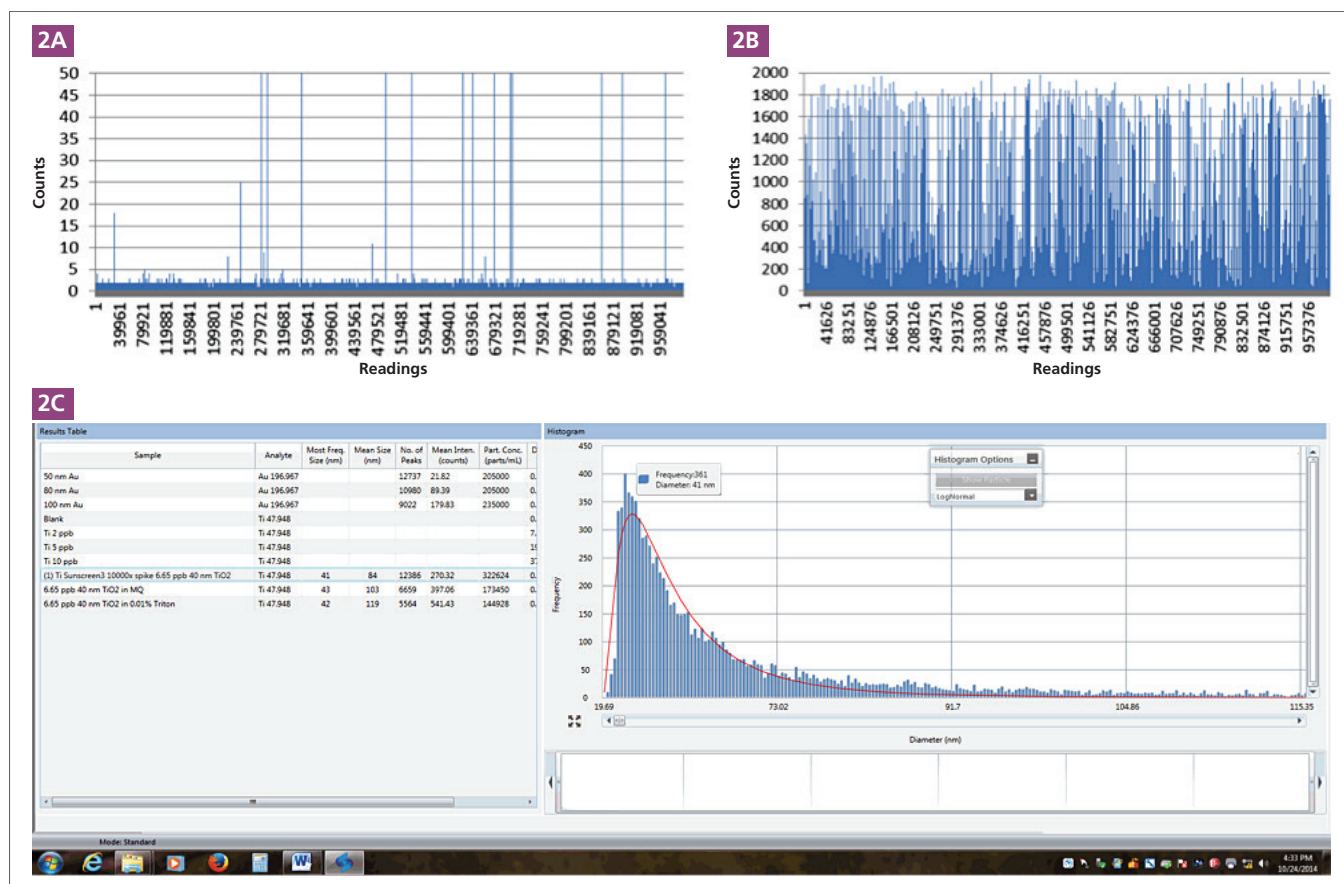


Figure 2. TiO₂ signals from a sunscreen which does not contain TiO₂ (2A), and spiked with 40 nm TiO₂ (2B) particles. The screen shot shows the processed data of spiking 40 nm TiO₂ into a sunscreen which does not contain any TiO₂ nanoparticles (2C).

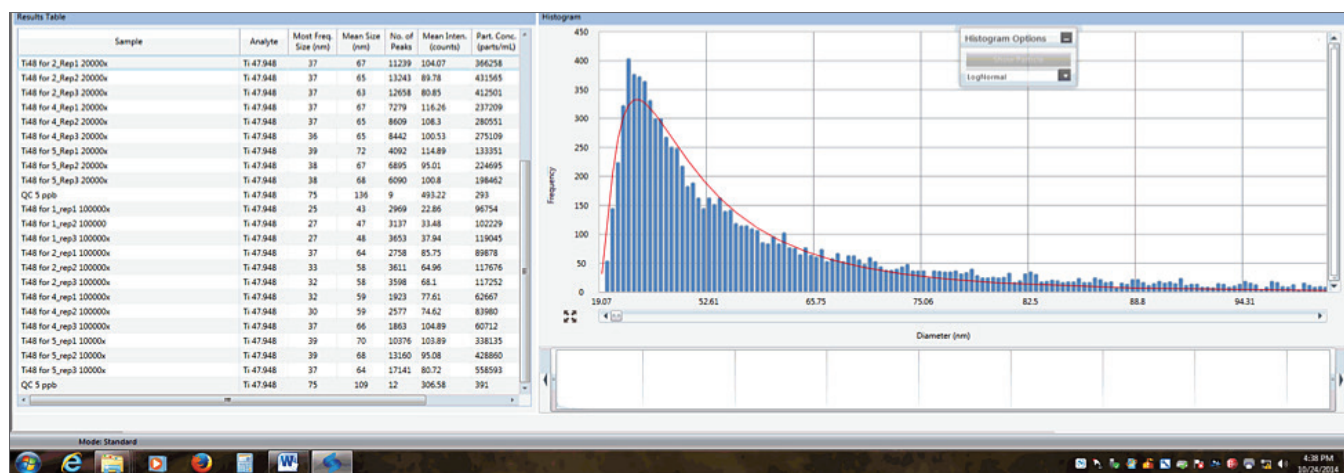


Figure 3. Processed data for 20,000 times-diluted sunscreen which contains TiO₂ nanoparticles.

Table 4. TiO₂ Nanoparticle Analysis in Commercial Sunscreens.

Sunscreen	Dilution Factor	Most Frequent Size (nm)	Particle Size Distribution (nm)	Particle Concentration (particles/mL)
1	100,000	32	24 – 58	102,229
2	100,000	34	24 – 64	117,252
3*	100,000	-	-	-
4	100,000	33	24 – 61	63,000
5	20,000	42	28 – 67	198,462

*This sunscreen contains no nanoparticles, as shown in Table 1.

结果表明, 实验所取防晒霜样品TiO₂纳米颗粒的粒径为24-67 nm, 样品之间粒径分布规律类似。然而, 防晒霜5与其他样品有着明显的不同: 较小的稀释因子即可获得小于200,000颗粒/mL的浓度, 表明其TiO₂纳米颗粒比其他样品少。

本研究开发出了商业防晒霜样品中TiO₂纳米粒子的测量方法, 利用NexION 350 ICP-MS和Syngistix Nano应用软件模块进行分析, 简便、快速; 还可以清楚的区分不同样品的TiO₂含量。

Consumables Used

Component	Description	Part Number
Titanium standard	1000 ppm, 125 mL	N9303806
Sample uptake tubing	0.38 mm id (green/orange), flared, 2-stop	N0777042
Drain tubing	1.30 mm id (gray/gray), Santoprene, 2-stop	N0777444

珀金埃尔默企业管理（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](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。