

## ICP – Mass Spectrometry

## 作者:

Ariel R. Donovan<sup>1,2</sup>, Honglan Shi<sup>1,2</sup>, Craig Adams<sup>2,3</sup>, Chady Stephan<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry and Environmental Resource Center, Missouri University of Science and Technology

<sup>2</sup> Center for Single Nanoparticle, Single Cell, and Single Molecule Monitoring (CS<sup>3</sup>M)

<sup>3</sup> Department of Civil and Environmental Engineering, Utah State University

<sup>4</sup> PerkinElmer, Inc.



## 利用单颗粒ICP-MS 快速测定饮用水中银、金 和二氧化钛纳米颗粒

### 简介

随着纳米颗粒 (NP<sub>s</sub>) 越来越多地应用在在工业生产过程和日用消费品中, 通过工业废物的排放和日用消费品的弃置, 他们在环境中出现的

可能性也与日俱增。虽然环境中纳米颗粒的浓度不会太高, 但其对人体健康的影响是未知的。因此, 有必要对饮用水中纳米粒子的含量予以准确测定。

由于其快速、灵敏和元素形态分析的特性, 单颗粒ICP-MS成为测定饮用水系统中纳米颗粒的理想工具。本研究将以单颗粒ICP-MS技术为依托, 研究饮用水处理系统对银、金和二氧化钛纳米颗粒的去除效率。

实验部分

试剂和材料

金和银纳米粒子购自nanoComposix公司 (San Diego, California, USA), TiO<sub>2</sub>纳米粒子来自US Research Nanomaterials公司 (Houston, Texas, USA), 纳米颗粒的粒度和特性见表1所示。用超纯水制备混悬液中间液, 以分散任何可能的纳米颗粒团聚。

Table 1. Nanoparticle Characteristics.

Material	Diameters (nm)	Characteristics
Gold (Au)	50, 80, 100	Capped with citrate
Silver (Ag)	40, 70, 100	Capped with citrate
Titanium dioxide (TiO <sub>2</sub> )	100, 160	Uncapped

研究样本水包括超纯水、水源水 (密苏里河表层水) 和以此为原料三个自来水厂生产的饮用水 (经处理后)。

仪器条件

所有分析在PerkinElmer NexION 300D/ 350D ICP-MS上进行, 数据采集和处理由带有纳米软件模块(PerkinElmer Part No. N8140309)的Syngistix软件进行。仪器参数和方法参数见表2所示。以重量法测定样品提升速度, 用金纳米颗粒测定传输效率。

所有样品均在Syngistix软件纳米模块中以外标法定量。对溶解态浓度的测定以相应元素单元标准溶液一系列稀释液测定。纳米颗粒的标准系列用适当的纳米颗粒稀释到约10<sup>5</sup> 颗粒每毫升或以下, 以尽可能避免多个纳米颗粒同时到达等离子体。

Table 2. Instrument and Method Parameters for Single Particle ICP-MS Analysis of Au, Ag, and TiO<sub>2</sub> in Single Particle Mode.

Instrument Parameter		Operation Setting		
Nebulizer		Concentric		
Spray Chamber		Cyclonic		
Cones		Platinum		
RF Power (W)		1400		
Nebulizer Gas Flow (L/min)		1.02-1.06		
RPq		0.5		
Sample Uptake Rate (mL/min)		0.26-0.29		
Dwell Time (μs)		100		
Sample Time (s)		100		
Transport Efficiency (%)		7.5-8.5		
Method Parameters		Au	Ag	Ti
Isotope (amu)		196.967	106.905	46.9518
Density (g/cm <sup>3</sup> )		19.3	10.49	4.23
Mass Fraction (%)		100	100	60
Ionization Efficiency (%)		100	100	100

结果和讨论

检出限

表层水溶解态和纳米颗粒检出限均通过在过滤后的河水中添加纳米颗粒制成混悬液而测得, 具体结果见表3。单颗粒ICP-MS测得的溶解态元素检出限比传统ICP-MS检出限高, 原因在于其积分时间只有100微秒, 而传统ICP-MS积分时间一般在1秒以上。TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的粒度检出限比金和银纳米颗粒高, 原因在于金和银是纯金属, 而TiO<sub>2</sub>纳米颗粒只含有60%的钛。另外, 由于钙元素在m/z 48处有同位素, 而饮用水中钙含量通常都很高, 所以严重影响钛最高丰度 (73.8%) 质量数<sup>48</sup>Ti<sup>+</sup>的测定, 故而只能选择<sup>47</sup>Ti<sup>+</sup>作为待测质量数, 这也成为TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的粒度检出限比金和银纳米颗粒高的另一重要原因。

Table 3. Detection Limits.

Element	Dissolved (μg/L)	Particle (nm)
Ag	0.10	23-25
Au	0.10	28-30
TiO <sub>2</sub>	0.75	65-70

为了分析自来水厂水处理过程中对银、金和二氧化钛纳米粒子去除的效率, 选取了三个自来水厂处理前和后的水样共6份。所有水样中溶解态和纳米颗粒的金和银均未检出, 而均有TiO<sub>2</sub>检出, 具体结果见表4。结果表明, 自来水厂1和2均有效地去除了溶解态和纳米颗粒的TiO<sub>2</sub>, 经处理后的饮用水中纳米颗粒均未检出, 溶解态含量明显降低。而第三个自来水厂的检测结果与前两者有所不同, 经处理后的饮用水中纳米颗粒仍有检出, 而溶解态Ti没有检出。

Table 4. Effectiveness of Three Water Treatment Plants Removing TiO<sub>2</sub> Particles and Dissolved Ti.

Plant	Pre/Post Treatment	Most Frequent Size (nm)	Particle Concentration (particles/mL)	Dissolved Concentration (μg/L)
1	Pre	170	432,000	17.9
	Post	< MDL	< MDL	1.21
2	Pre	156	451,000	11.7
	Post	< MDL	< MDL	1.17
3	Pre	153	425,000	10.6
	Post	76	17,237	< MDL

Table S. Spike Recovery Studies in Drinking Waters.

Sample	Au			Ag			TiO <sub>2</sub>		
	Most Freq Size (nm)	Part Conc. Spike Recovery	Diss Conc. Spike Recovery	Most Freq Size (nm)	Part Conc. Spike Recovery	Diss Conc. Spike Recovery	Most Freq Size (nm)	Part Conc. Spike Recovery	Diss Conc. Spike Recovery
1	98	97%	80%	98	97%	80%	102	9%	84%
2	97	88%	84%	97	88%	84%	87	6%	88%
3	101	94%	89%	101	94%	89%	87	6%	112%

为验证方法的精确性, 对所有元素溶解态和纳米颗粒均进行了加标回收实验, 对三个水样加标 $2\mu\text{g/L}$ 溶解态元素和 $100\text{ nm}$ 的纳米颗粒约 $10^5$  颗粒每毫升, 加标回收率见表5所示。结果表明, 除 $\text{TiO}_2$ 纳米粒子回收率较低之外(10%以下), 其他加标回收率均较高。 $\text{TiO}_2$ 纳米粒子回收率低的原因在于其在标准溶液和样品水中易团聚的特点。在未添加表面活性剂的情况下, 未封端的 $\text{TiO}_2$ 纳米粒子易于团聚, 造成稀释过程中粒子的损失, 而在样品水中更有机会反应形成新的形态或者进一步聚集, 直至沉淀析出, 在超纯水和样品水中获得的最高加标回收率分别仅为24%和9%。

## 结论

本研究表明了单颗粒ICP-MS准确测定饮用水系统中银、金和二氧化钛纳米粒子含量的能力, 处理前后实际水样的分析结果表明研究中设计的自来水厂均有效地去除了含钛纳米颗粒, 金和银溶解态和纳米粒子均未检出。

配备Syngistix纳米应用模块的NexION 350单颗粒ICP-MS是快速、连续测定实际样品中纳米颗粒的理想工具, 尤其是在样品中纳米颗粒浓度较低时。

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](http://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所有者或所有者的财产。