

## ICP - Mass Spectrometry

作者:

Chady Stephan, Ph.D.

Aaron Hineman

PerkinElmer, Inc.  
Woodbridge, Ontario CAN

## 采用NexION 350 ICP-MS 单颗粒模式分析NIST金 纳米颗粒参考物质

### 引言

工程纳米材料 (ENs) 是指生产和/或控制材料的过程中, 至少有一个维度的尺寸范围1到

100nm。通常, 他们与相同成分整体材料相比, 具有不同的属性, 使人们对其在广泛的工业和商业应用中拥有极大的兴趣。

最近的研究表明, 一些纳米颗粒可能会有害于人体。Journal of Nanoparticle Research杂志上2009报道了一项实验室研究表明, 低浓度的纳米氧化锌颗粒仍然可危害人体的肺细胞 (Weisheng et al. 2009)<sup>1</sup>。其他研究也表明微小的银粒子 (15nm) 可杀死实验老鼠肝和脑细胞。在纳米尺度下, 颗粒更具化学活性和生物活性, 导致它们更易渗透入组织和细胞中 (Braydich-Stolle et.al., 2005)<sup>2</sup>。

为了更好地理解纳米颗粒的影响，需要评估几个关键特征，如浓度、成分、颗粒大小、形状和其它表面特性（图1）。鉴于上述需求，几种分析仪器必须被用来表征这些材料。表1列出了重要特性和现有的分析技术。

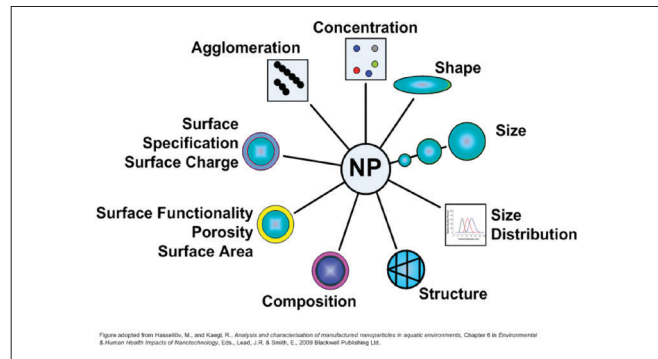


图1. 纳米颗粒特性的重要参数

表1 纳米材料特性和采用的分析技术

Analytical Technique		Nanomaterial Characteristic								
		Concentration	Particle Size	Particle Size Distribution	Surface Charge	Surface Area	Shape	Agglomeration	Structure	Composition
Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry	ICP-MS	●								●
Single Particle ICP-MS	SP-ICP-MS	●	●	●				●		●
Field Flow Fractionation + ICP-MS	FFF-ICP-MS	●	●				●	●		●
Liquid Chromatography/Mass Spectrometry	LC/MS	●								●
Optical Spectroscopy - UV/Vis	UV/Vis	●								●
Fluorescence Spectroscopy	FL	●	●					●		●
Turbidity			●	●				●		
Scanning Electron Microscopy	SEM		●	●			●	●	●	
Transmission Electron Microscopy (+EDX)	TEM		●	●		●	●	●	●	●
Atomic Force Microscopy	AFM		●	●	●	●	●	●		
Confocal Microscopy			●	●			●	●	●	
Field Flow Fractionation	FFF		●	●			●	●		
Dynamic Light Scattering	DLS		●	●			●	●		
Static Light Scattering	SLS		●				●	●		
Laser-Induced Plasma Spectroscopy	LIPS		●							
Dialysis			●	●						
Electrophoresis and Capillary Electrophoresis			●	●	●					
Ultrafiltration			●	●						
Centrifugation			●	●				●		
Filtration			●	●						
Nanoparticle Tracking Analysis	NTA		●	●				●		
Hydrodynamic Chromatography	HDC		●	●						
Laser-Induced Breakdown Detection	LIBD		●	●				●		
Size Exclusion Chromatography	SEC		●	●						
Selected Area Electron Diffraction	SAED		●	●					●	
Zeta Potential by DLS					●					
Molecular Gas Absorption (BET)					●	●				
X-ray Photoelectron Spectroscopy	XPS				●	●				●
X-ray Diffraction	XRD								●	
Thermogravimetric Analysis	TGA									●
Quartz Microbalances										●
Differential Scanning Calorimetry	DSC									●
Dynamic Mechanical Analysis	DMA									●
Fourier Transform-Infrared Spectroscopy	FT-IR									●
FT-IR Imaging									●	●
Raman Spectroscopy									●	●
TGA Coupled with Gas Chromatography/Mass Spectrometry	TGA-GC/MS									●
Electron Energy Loss Spectroscopy	EELS (+EDX)									●

等离子体质谱是一种领导分析技术，用于测量和评价含金属颗粒的重要特性<sup>4</sup>。低检测限对测定溶液样品中低浓度颗粒或单颗粒特性是非常重要的。另外，仪器参数较灵活，如停留时间和电学速度能影响数据采集的质量。本工作探索NexION 350 ICP-MS对测定工业金属纳米粒子的重要特性的能力。

## 实验

所有工作将使用一台NexION 350 ICP-MS（珀金埃尔默，谢尔顿，CT，U.S.），在单颗粒模式下应用Syngistix™ 模块软件。单颗粒分析模式（SP-ICP-MS）在测定溶解分析物和纳米颗粒分析物有明显区别，可以测定纳米粒子尺寸，尺寸分布和评估团聚。与一个尺寸分离技术（如场流流动技术FFF或色谱LC）进行联用，ICP-MS具有测定颗粒大小、尺寸分布、表面电荷和表面功能。

NexION 350 ICP-MS具有短的停留时间10μm，且无需电子定位时间，数据采集速度高达100 000点/s。NexION 350 ICP-MS具有独一无二的离子传输设计（三锥接口TCI和四级杆离子偏转系统QID），在SP-ICP-MS模式对于评估纳米颗粒比例、不同基体中离子的转化和传输非常重要（如环境，生物和食品等）。

金纳米颗粒标准参考物质（NIST 8011,8012和8013-NIST, Gaithersburg, MD, U.S.）用于所有分析中。

悬浮于去离子水的金颗粒浓度为250 000颗/mL。实验不添加硝酸，为避免金纳米颗粒溶解。

表2 NexION 350 ICP-MS操作条件

Parameter	Value
Instrument	NexION 350D ICP-MS
Nebulizer	Concentric
Spray Chamber	Baffled Cyclonic
Torch and Injector	Glass Torch and Glass Injector
Power (W)	1600
Plasma Gas (L/min)	17
Aux Gas (L/min)	1
Neb Gas (L/min)	1.03
Sample Uptake Rate (mL/min)	0.3
Sample Tubing (Standard)	Orange/Green
Dwell Time (μs)	100

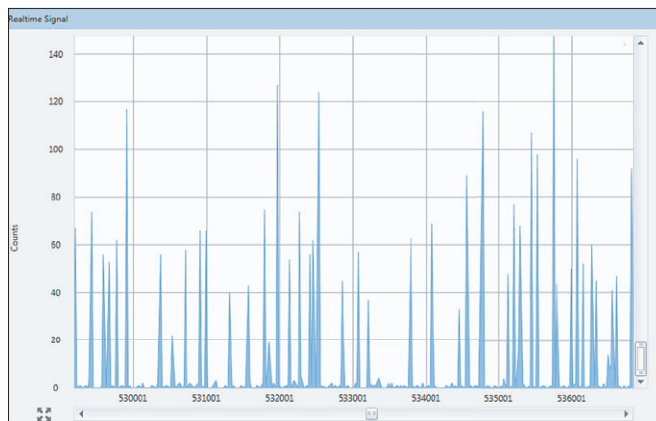


图2 单颗粒ICP-MS模式下测量纳米粒子的典型信号。每个单纳米颗粒电离产生一个峰。

所有数据采集和处理均采用Synistix 纳米应用模块。金采用m/z 197（唯一同位素），100 μm停留时间和定位时间为零。

## 结果

图2给出了60nm金纳米颗粒（NIST 8013）信号采集的一部分，每个峰代表一个单颗粒的相应信号。

采用Synistix 纳米应用模块中两种方式可以证实颗粒尺寸：颗粒标准系列和溶液标准系列进行校准，后者需要测定系统的传输效率。图3显示了三种不同尺寸金纳米粒子的强度分布：10, 30, 60nm（NIST 8011, 8012, 8013）。上述分布证实了NexION具有准确测定、计数和测量各种尺寸纳米粒子的能力。

单纳米粒子产生的脉冲强度与纳米粒子中元素数目成正比。图4给出了不同NIST SRMs (10, 30, 60nm金纳米粒子)的纳米粒子的数量与平均强度关系图。

Synistix 纳米应用模块独一无二的性能之一是具有调查纳米粒子尺寸分布和精确定量每一分布的能力，因此可提供准确颗粒计数。为评价这个功能，通过将NIST 8012和NIST 8013（30和60nm）的各种浓度纳米粒子混合于去离子水中。图5展示采用了Synistix 纳米应用模块中的尺寸分布。强度峰不同的原因是混合液中存在着不同浓度：30nm（NIST 8012）颗粒浓度是250 000个/mL，而60 nm（NIST 8013）颗粒的浓度为10 000个/mL。

为进一步考察NexION 350 ICP-MS与Synistix 纳米应用模块联用系统的功能，测试了四种含有不同量的30和60 nm的金纳米粒子（NIST 8012和8013）。图6比较了两种30和60 nm颗粒在四种溶液中的实际颗粒浓度与测得浓度。实际颗粒浓度与测得浓度值完全一致证实了测量方法的准确度。

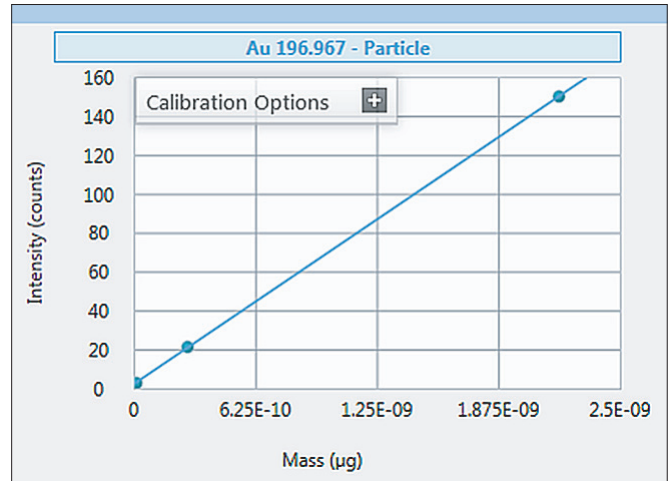


图4 金纳米粒子（10, 30, 60nm）强度和质量的关系图，采用Synistix 纳米应用模块。

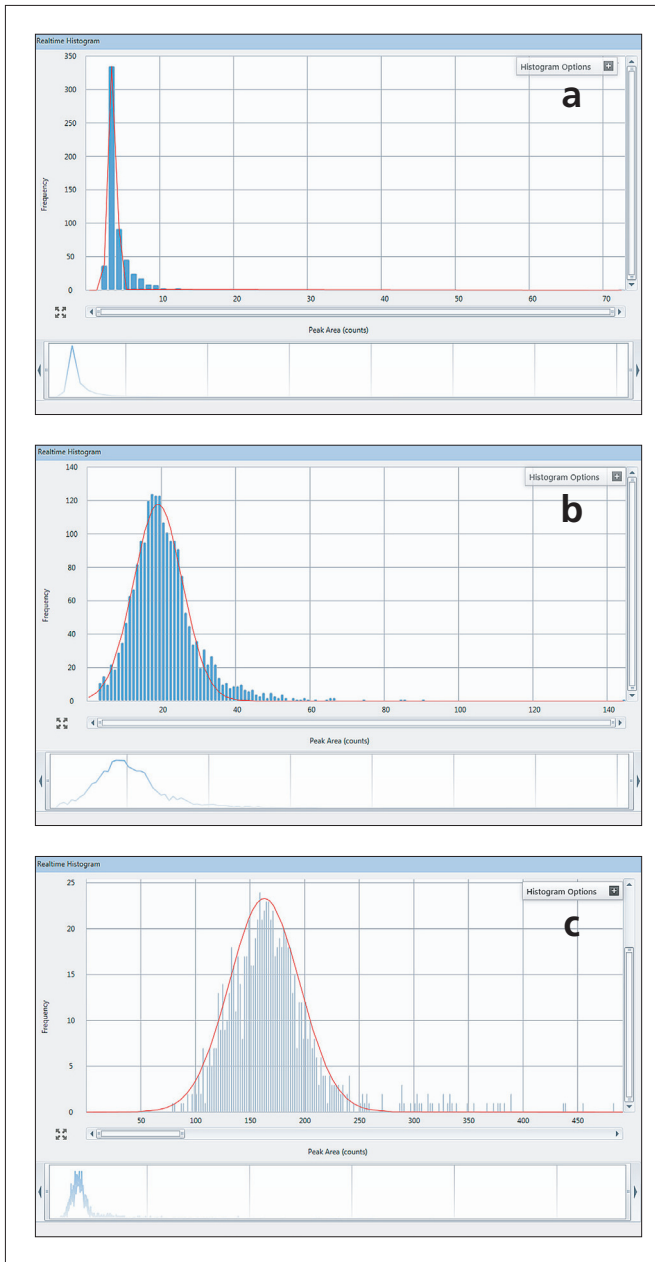


图3三种不同尺寸金纳米粒子强度分布：（a）10nm（NIST 8011）；（b）30nm（NIST 8012）；（b）60nm（NIST 8013）。

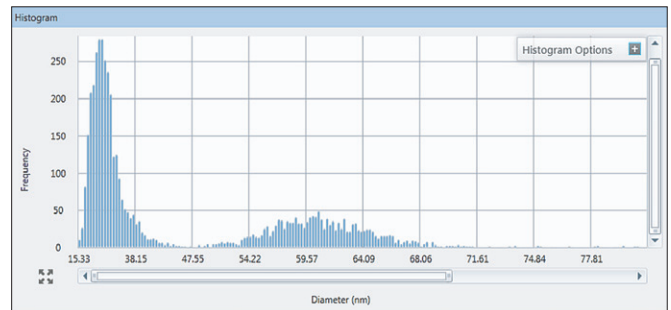


图5 一个混合了30和60nm金纳米粒子的尺寸分布图，应用Synistix 纳米应用模块。混合液中每种纳米颗粒浓度差异导致了强度的不同。

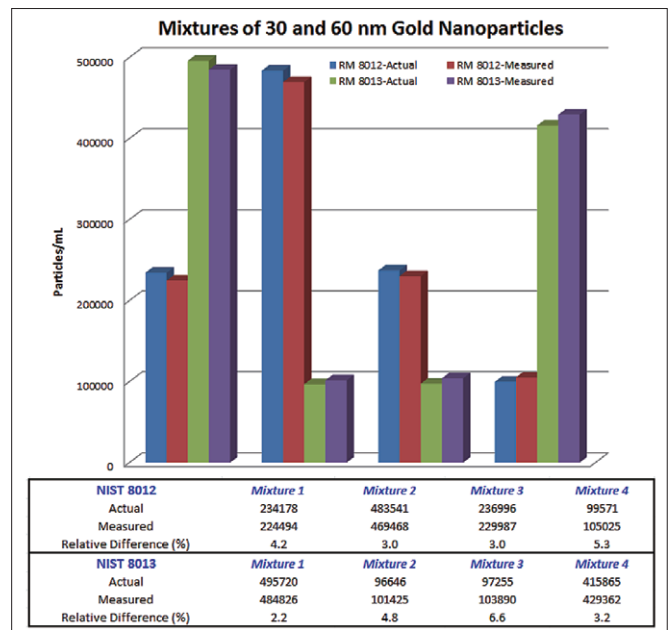


图6 四种金纳米颗粒溶液比较图，分别为30nm和60nm颗粒的实际和测得浓度。蓝色（30nm）和绿色（60nm）条形代表实际的纳米颗粒浓度。红色（30nm）和紫色（60nm）条形代表测得的纳米颗粒浓度。

## 结论

ICP-MS已经快速成为评价纳米材料制造准确性以及环境中循环的工程纳米材料。当测量溶解元素时，ICP-MS系统提供准确组成和浓度信息。拥有超快电路的现代仪器，快速数据处理能力可俘获纳米事件，能够高精度地在单位时间内采集更多数据。

拥有单颗粒模式Synistix纳米应用模块的珀金埃尔默NexION 350 ICP-MS，集成了快速、准确数据获取和功强大数据分析能力，能够容易的表征金属及含金属纳米粒子。采用上述硬件与软件联合系统可以测定纳米粒子的特性，包括辨别溶解和颗粒信号，颗粒尺寸测量和尺寸分布，以及探索是否团聚。该能力可用于测定食品和消费品种纳米粒子的性质，探索环境中纳米粒子的归宿，转移和制造品质等。

## 参考文献

1. Weisheng Lin, Yi Xu, Chuan-Chin Huang, Yinfa Ma, Katie B. Shannon, Da-Ren Chen and Yue-Wern Huang, "Toxicity of nano- and micro-sized ZnO particles in human lung epithelial cells", *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, Volume 11, Number 1, pp 25-39.
2. Laura Braydich-Stolle, Saber Hussain, John J. Schlager and Marie-Claude Hofmann, "In Vitro Cytotoxicity of Nanoparticles in Mammalian Germline Stem Cells", *Toxicological Sciences*, 2005, Volume 88, Issue 2, pp 412-419.
3. Hasselhov, M., Kaegl, R., "Analysis and Characterization of Manufactured Nanomaterials in Aquatic Environment", Chapter 6 of *Environmental and Human Health Impacts of Nanomaterials*, Eds. Lead, J. and Smith, E., Blackwell Publishing Ltd.
4. Salamon, A.W. and *et. al.*, "Nanotechnology and Engineering Nanoparticles – A Primer", PerkinElmer, 2010.
5. E.M. Heithmar and S.A. Pergantis "Characterizing Concentrations and Size Distributions of Metal-Containing Nanoparticles in Waste Water (APM 272)", U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC 20460.

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](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>

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。