

ICP - Mass Spectrometry

Authors:

Jingjing Wang

James F. Ranville

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

利用 SP-ICP-MS 对 单壁碳纳米管进行分析

引言

随着纳米技术的应用日益频繁，各种纳米材料广泛应用于各类产品当中。碳纳米管（CNT）是使用最广泛的纳米材料之一，其年生产量高达上千吨¹。其生产过程通常会用到金属催化剂，因此碳纳米管表面可能残留金属纳米粒子（图 1）。虽然碳纳米管成品会得以清洗，尽可能地清除残留催化剂，但依然会有少许残留物。由于残留金属会影响碳纳米管的性能，因此测定催化剂的金属残留物水平至关重要。此外，金属杂质可用作环境源和效应研究中碳纳米管的示踪物，从而克服在复杂环境和生物介质中测量碳元素的难度。

测量碳纳米管上的金属含量是一项极大的挑战。如果金属含量较高，可以采用多种技术直接在固体内进行测量，包括 XRF 和 TEM；如果含量的水平较低，则需要在利用 ICP-OES 或 ICP-MS 进行分析之前首先对样品进行消解。XRF 最大的缺陷是它测量的是样品的金属总量，而不是单根或若干根碳纳米管上的金属。TEM 可以测量单根碳纳米管上的金属或纳米粒子，但过程十分缓慢冗长。典型的 TEM 分析流程是：找到需要测量的粒子 / 区域→进行测量→重复测量足够的次数，获得有代表性的结果。因此一天之内只能测量少数几个碳纳米管样品。

传统的 ICP-OES 和 ICP-MS 分析缺陷是它们需要完全消解碳纳米管，而鉴于其化学惰性，这将是一项巨大的挑战。消解过程涉及较长的前处理时间、危险的酸性物质、较少的样品数量和较长的消解时间，即使是使用封闭容器微波消解，也需要数小时至数天的时间。如果运用浸提程序则相对较快，但浸提时只会溶解表面的金属，而嵌入碳纳米管的金属则会残留在其内部，因此只能提供不完整的分析数据。

另一个测定碳纳米管上残留金属含量的方法是单颗粒 ICP-MS (SP-ICP-MS)。这项技术的原理是：纳米粒子以固体形式完全电离（包括碳纳米管），然后测量由此产生的单根碳纳米管或碳纳米管束上的金属信号²。这种方法无需样品消解，通过监测瞬态金属信号即可实现金属量的半定量测量。与 EDX 或 TEM 相比，SP-ICP-MS 可以测量更低的浓度水平。SP-ICP-MS 还可以在一分钟之内分别对上千根碳纳米管进行快速测量，从而预估粒子的个数和含量。

本文介绍了单壁碳纳米管 (SWCNT) 中钇 (Y)——一种常用催化剂——的 SP-ICP-MS 测定方法。

实验部分

待测样品和标准样品

单壁碳纳米管是从溶液 (Riverside, CA) 中获取的，为粉末状。将数量已知的单壁碳纳米管分散在含 1% (w/w) 脱氧胆酸钠、容量已知的去离子水 (18.2 MΩ·cm) 中来制备储备溶液。将碳纳米管加入溶液后，超声过夜以使分散更彻底，然后进一步稀释至 100-1000 倍。分析之前，再超声 15-20 分钟。

由于无法获得 Y 纳米颗粒标准物质，所以需要金纳米颗粒标准溶液来评估系统的输送效率。用去离子水稀释 60 nm 金纳米颗粒 (SRM 8013, NIST, Gaithersburg, MD) 至 1 μg/L 的最终浓度，测定系统的输送效率。再通过测定金标准溶液的输送效率来换算金纳米颗粒的效率³。用 1000 mg/L 储备溶液制备 1、2 和 5 μg/L 钇 (Y) 校准溶液，介质为水。

用 0.02 μm、0.2 μm 和 2 μm 的滤膜 (Whatman, Pittsburgh, PA; Millex, Billerica, MA) 过滤碳纳米管悬浮液，以测定 Y 纳米颗粒 (20 nm) 是否与单壁碳纳米管结合在一起。实验分析了与单壁碳纳米管溶液浓度相同的，以硝酸消解的单壁碳纳米管溶液，来评估单壁碳纳米管是否完全电离。

仪器

所有的 SP-ICP-MS 分析均是在表 1 所示的条件下利用 NexION® ICP-MS (PerkinElmer, Shelton, CT) 仪器进行的。利用 Syngistix™ 操作软件纳米模块进行数据采集和数据分析。

表 1 NexION 操作条件

仪器参数	数值
雾化器	玻璃同心雾化器
雾室	有挡板的玻璃旋流雾室
雾化气流速 (L/min)	0.85-1.00
进样速率 (mL/min)	0.300
ICP 射频功率 (W)	1600

结果和讨论

利用透射电子显微镜 (TEM) 进行初步研究，确定钇与碳纳米管结合的程度。图 1 显示的是碳纳米管的透射电子显微镜图像，它形似一个灰色的长杆。根据 TEM，碳纳米管内的深色区域表示金属 (Ni, Y)。已知 Ni 和 Y 在生产过程中确实被用作催化剂，因此进一步确认了它们确实存在。

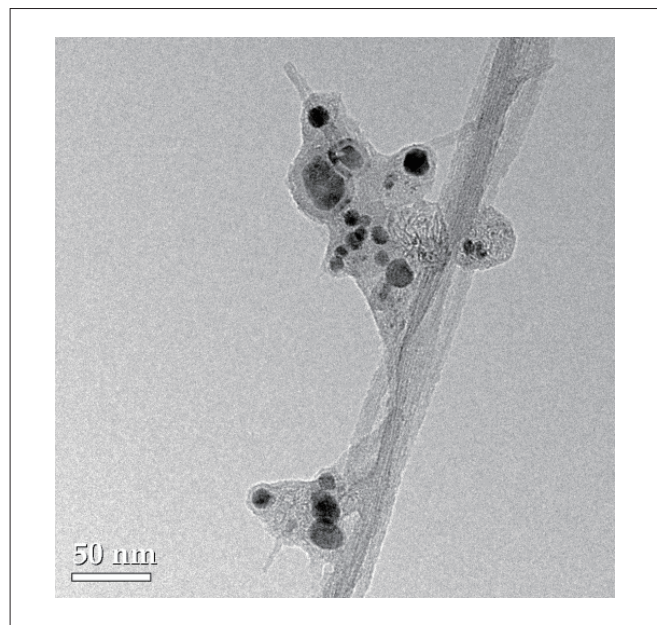


图 1 碳纳米管的透射电子显微镜 (TEM) 图像，深色区域为金属颗粒，附着在无定形石墨材料和长单壁碳纳米管上 (Wang et al., 2016)

图 2 显示了 Y 的 SP-ICP-MS 信号，其中每个信号峰代表一根单壁碳纳米管的 Y 信号。来自未过滤（图 2 A）和 2 μm 滤膜过滤样品的信号（图 2 B）看起来十分相似，说明很大一部分碳纳米管穿过了 2 μm 的小孔。该结果与已知的单壁碳纳米管外形尺寸一致：直径： $3.8 \pm 1.8 \text{ nm}$ ；长度： $1800 \pm 1000 \text{ nm}$ 。但是，孔径为 0.2 μm 时，大多数碳纳米管被滤除了，Y 脉冲的数量有所减少也证明了这一点（图 2 C）。最后，孔径等于 0.02 μm 时，未观察到 Y 信号，说明没有碳纳米管穿过滤膜（图 2 D）。这项研究表明：Y 纳米粒子与碳纳米管结合在一起：当碳纳米管出现时，可以观察到 Y 信号，当碳纳米管被滤除时，Y 信号消失。

Syngisix 操作软件纳米模块自动计算分析中的峰数，显示本底脉冲和 Y 所生成脉冲的强度均值和中值。信号积分则反映出了单壁碳纳米管中的金属总量。利用 Syngisix 操作软件纳米模块可根据待测元素的信号强度将每个脉冲换算成等量的球面直径。但每根单壁碳纳米管上吸附多个金属颗粒是非常常见的（图 1）。因此换算的直径有可能大于个别金属纳米颗粒的实际直径。利用输送效率可以计算出溶液中单壁碳纳米管的计数浓度。

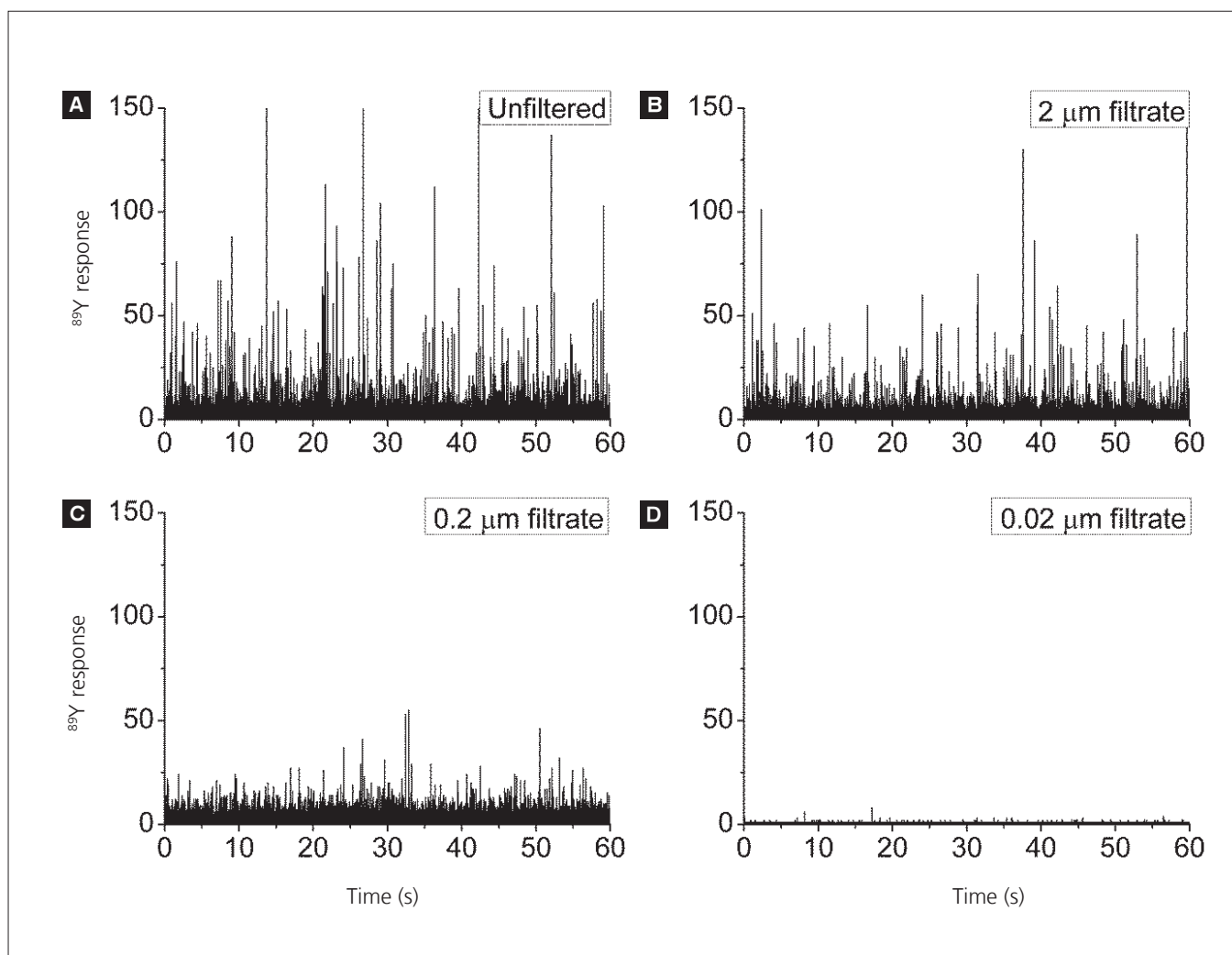


图 2 与碳纳米管相结合的 Y 的 SP-ICP-MS 信号。A) 未过滤；B) 2 μm 孔径滤膜过滤；C) 0.2 μm 孔径滤膜过滤；D) 0.02 μm 孔径滤膜过滤 (Wang, et al, 2016)

在本文中，制备了含 43.5 µg/L 单壁碳纳米管的溶液。其中一份溶液用酸消解，另一份溶液直接利用 SP-ICP-MS 进行分析。获得的 SP-ICP-MS 信号见图 3 A (消解) 和 3 B (未消解悬浮液)。消解溶液中没有出现单个的峰，说明所有的碳纳米管均已溶解；图 3 B 中出现了许多峰，说明检测到了许多含 Y 的纳米粒子。消解溶液的 Y 浓度为 2.18 µg/L，SP-ICP-MS 分析得出的 Y 浓度为 2.15 µg/L，说明 SP-ICP-MS 结果是正确的。上述结果也说明碳纳米管含有约 5% 的 Y。

总结

SP-ICP-MS 提供了一种单壁碳纳米管金属含量的定量方法。使用金属杂质的含量可以推测单壁碳纳米管的计数浓度，有效拓展了 ICP-MS 在纳米材料领域的应用。另外，一旦金属含量已知，即可测定未知样品中的单壁碳纳米管浓度。这项研究的意义是可以在无需消解碳纳米管（一个冗长繁琐的过程）的情况下准确量化碳纳米管中的金属杂质。

参考文献

1. De Volder, M.F.L., et al., Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science*, 2013. 339(6119): p. 5.
2. Reed, R.B., et al., Detection of single walled carbon nanotubes by monitoring embedded metals. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013. 15(1): p. 204.
3. Pace, H.E., et al., Determining Transport Efficiency for the Purpose of Counting and Sizing Nanoparticles via Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2011. 83(24): p. 9.
4. Jingjing Wang, Ronald S. Lankone, Robert B. Reed, D. Howard Fairbrother, James F. Ranville, Analysis of single-walled carbon nanotubes using spICP-MS with microsecond dwell time, *NanoImpact*, Volume 1, January 2016, Pages 65-72, ISSN 2452-0748,

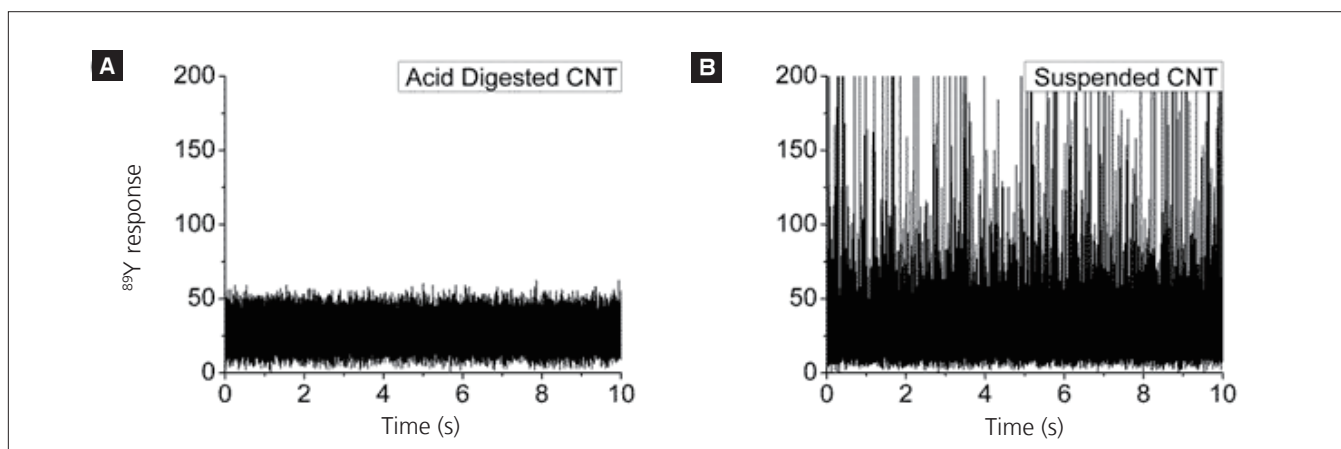


图 3 在 A) 酸消解和 B) 未消解 43.5 µg/L 碳纳米管溶液中对 Y 进行分析