

ICP - Mass Spectrometry

作者：

Chady Stephan

Ruth Merrifield

PerkinElmer, Inc.
Woodbridge, Canada

使用全基体进样系统和 单颗粒 ICP-MS 快速测 定海水中纳米颗粒

简介

单颗粒 ICP-MS (SP-ICP-MS) 已成为分析各种环境样品中纳米颗粒 (NPs) 的重要工具。¹⁻³ 该方法能够在单次分析中快速、准确地分析粒径、颗粒浓度和溶解离子浓度，从而成为跟踪纳米颗粒在自然系统中的行

为 (溶解和聚合) 的首选技术。然而，纳米颗粒在环境样品中的溶解和聚合取决于基体，且样品基体组成和浓度 (例如溶解有机质 (DOM) 和离子强度) 对其具有极大影响。⁴ 因此，在分析之前稀释样品可能会影响样品中纳米颗粒的状态。

在 SP-ICP-MS 中实现精确测量，需要精确地测量输运效率 (TE)、样品流速以及用于校准仪器和样品基体的标准品之间的精确基体匹配。

输运效率和样品流速极大地取决于样品的基体组成。具有高溶解有机物质的样品倾向于具有较高的输运效率，而具有高总溶解固体的样品倾向于降低输运效率并形成较低的流速。使用非基体匹配标准来测量环境基体悬浮液中的颗粒将导致电离时的信号抑制，这可能导致低估颗粒直径。在基体匹配的环境样品溶液中制备标准品并非易事，因为离子标准品可能会沉淀，纳米颗粒标准品可能会聚合，而导致难以获得准确的输运效率测量和校准曲线。

通常，在 ICP-MS 分析中，分析之前需要稀释具有较高基体的样品。然而，在处理纳米颗粒时，稀释可能触发转化，这意味着获得的结果可能无法准确反映样品中纳米颗粒的初始状态。

避免人为稀释样品的一种方法是使用 NexION® ICP-MS 的全基体进样系统（AMS）进行分析，它可以提供在线地利用气体对雾室中气溶胶进行稀释的功能。⁵ 这种稀释机制可以在不影响样品中纳米颗粒的状态的情况下降低基体效应、消除信号抑制，在无需基体匹配的情况下实现离子和纳米颗粒标液的进样。本文中，我们将探索模拟海水样品中金纳米颗粒的分析，并利用 ASM 功能避免人为稀释，并讨论仪器配置条件对单颗粒 ICP-MS 进行精确和准确颗粒分析的影响。

实验

样品和样品制备

在超高纯（UHP）水中以 1，2 和 3 ppb 浓度制备离子金（Au⁺）标准品，并且在超高纯水中按 60000 颗 /mL 制备 60 nm 的金纳米颗粒标准品（NIST 8013）。使用标准参考物质（CASS-6，加拿大国家研究委员会）制备海水样品，并掺入 60000 颗 /mL 的 60 nm NIST 金纳米颗粒。在分析之前不进行进一步的样品稀释。

仪器参数

所有分析均在 NexION 2000 ICP-MS 上进行，并使用表 1 中所示的进样附件和参数。全基体进样系统（AMS）的气流量设定为 0.4 L/ 分钟，即 10 倍稀释，可在未经任何人为稀释的情况下分析未稀释的海水，从而简化样品制备，并确保样品基体中纳米颗粒的完整性。

结果和讨论

在使用 AMS 的情况下，输运效率、离子校准标准的强

表 1. 用于海水中纳米颗粒 分析的 NexION 2000 ICP-MS 参数

参数	值
雾化器	PFA-ST
雾室	玻璃旋流雾室
中心管	石英，2 mm id
射频功率（W）	1600
雾化气流量（L/min）	0.66
AMS 气流量（L/min）	0.40
样品提取速率（mL/min）	0.11
待测物	Au 197
驻留时间（μs）	50
样品分析时间（s）	60

度和颗粒计数将受到影响。如图 1 所示，所有这些参数随着 AMS 气流量的增加而降低，这是可以预见到的，因为 AMS 在雾化后、导入等离子体之前将稀释样品气溶胶。为了获得准确的结果，必须在与样品相同的 AMS 气流量下测量输运效率和离子校准标准品。

如图 2 所示，在几种不同的 AMS 气流量下精确确定 NIST 60 nm 金颗粒的粒径，证明如果使用相应的离子校准，AMS 不会影响粒径测量的准确度。

完成以上验证后，将金纳米颗粒添加到海水样品中并进行测量。图 3 显示了添加到海水和去离子水中的 60 nm 纳米颗粒的粒径分布。相应的粒径和颗粒浓度测量值分别如图 4 和图 5 所示。总之，这些结果显示出相同的粒径和粒径分布。结果表明，适当的仪器参数设置和 AMS 降低了基体效应，从而能够在复杂的环境基体（如海水）中进行准确精准的纳米颗粒测量，而无需与离子校准标液进行基体匹配。这种能力简化了流程，增加了可用性，最重要的是，由于消除了液体稀释的需要，可在分析样品中获得纳米颗粒的准确结果。

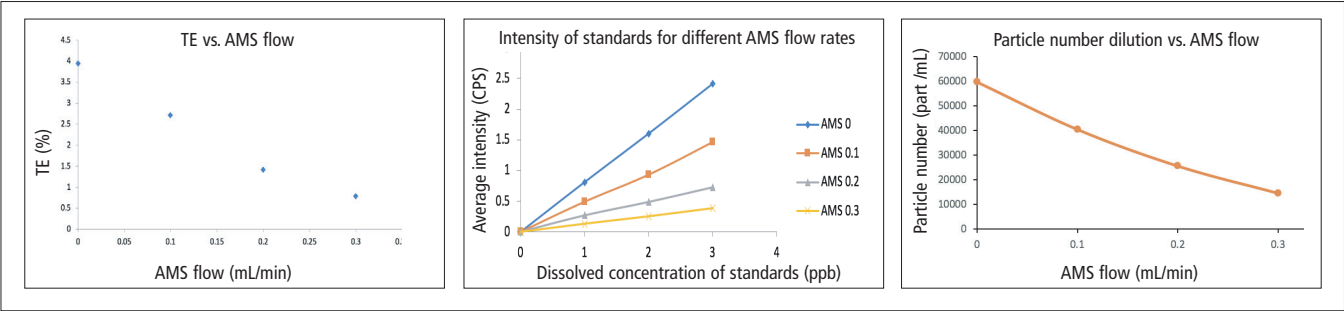


图 1. AMS 气体流量对输运效率、离子强度读数和颗粒计数的影响

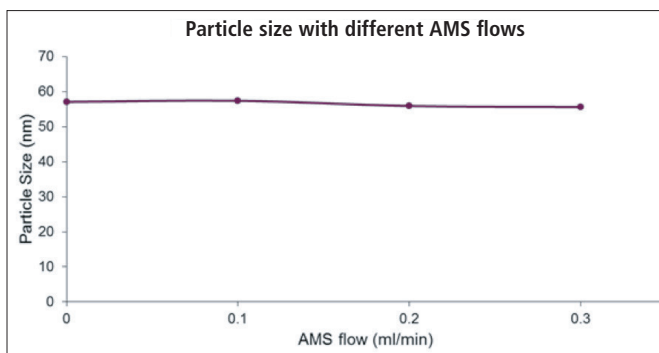


图 2. AMS 气体流量对 NIST 8013 60 nm 金纳米颗粒测量粒径的影响

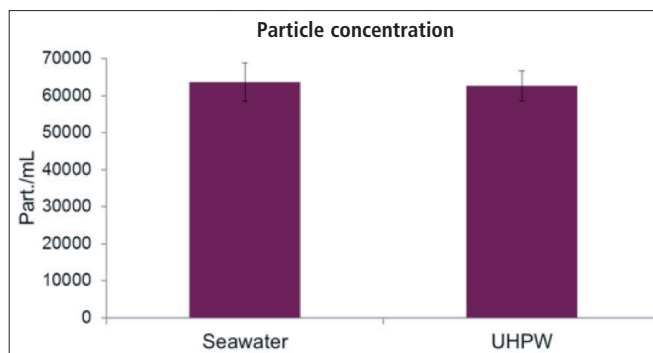


图 5. 海水和去离子水中 NIST 8013 60 nm 金纳米颗粒的颗粒浓度测量值

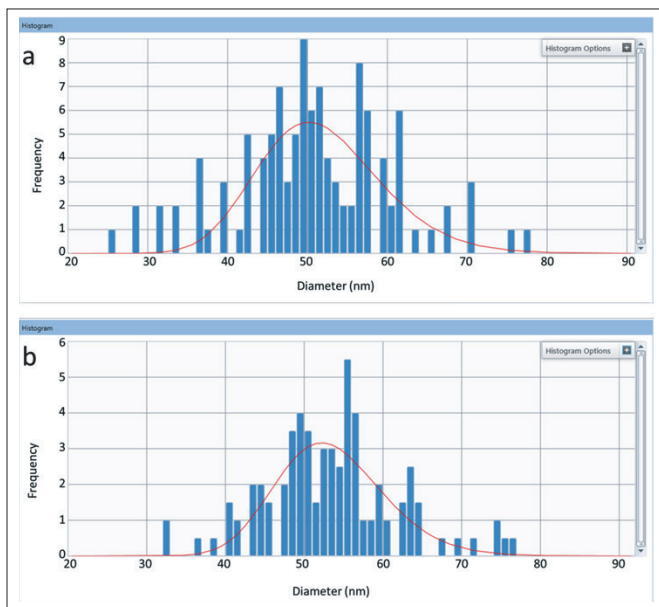


图 3. 未稀释的海水 (a) 和去离子水 (b) 中的 NIST 8013 60 nm 金纳米颗粒的粒径分布

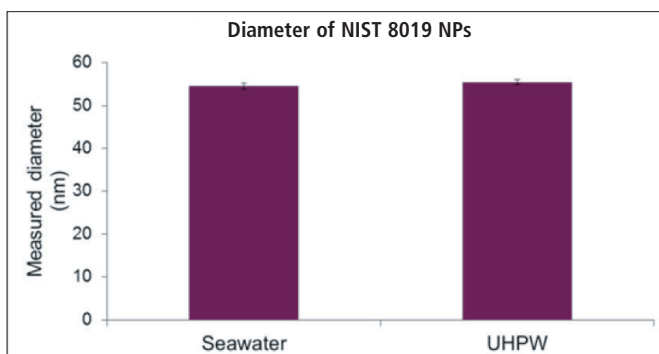


图 4. 在海水和去离子水中的 NIST 8013 60 nm 金纳米颗粒粒径测量值

结论

本文使用PerkinElmer的NexION 2000 ICP-MS，证明了SP-ICP-MS精确测量海水（典型的复杂基体）中纳米颗粒粒径大小和浓度的能力，而无需手工稀释样品。这些测量是通过使用全基体进样系统（AMS）实现的，这是一种在线气溶胶稀释技术，可以实现海水类样品的直接进样。消除手动稀释步骤的能力对于纳米颗粒测量非常重要，因为在分析之前稀释样品基体可能会影响纳米颗粒的状态。AMS是对复杂基体进行SP-ICP-MS分析的重要工具，因为AMS可以对悬浮液中的纳米颗粒直径和数量进行准确测量，因此无需考虑用水稀释导致的纳米颗粒状态的转化对于测量结果的影响。

参考文献

1. Hadioui, M., Wilkinson, K., Stephan, C. "Assessing the Fate of Silver Nanoparticles in Surface Water using Single Particle ICP-MS", PerkinElmer, 2014.
2. Mitrano, D., Ranville, J.F., Stephan, C. "Quantitative Evaluation of Nanoparticle Dissolution Kinetics using Single Particle ICP-MS: A Case Study with Silver Nanoparticles", PerkinElmer, 2014.
3. Azodi, M., Ghoshal, S., Stepha, C. "Measurement and Analysis of Silver Nanoparticles in Wastewater with Single Particle ICP-MS", PerkinElmer, 2015.
4. Merrifield, R.C., Lead, J.R., Stephan, C. "SP-ICP-MS Analysis of Size and Number Concentration in Mixtures of Monometallic and Bimetallic (Core-shell) Nanoparticles", PerkinElmer, 2016.
5. "All Matrix Solution System for NexION ICP-MS Platforms", PerkinElmer, 2017.