

ICP - Mass Spectrometry

作者:

Wenyan Liu¹ Honglan Shi^{1,2,3} Chady Stephan⁴

¹Center of Research in Energy and Environment Missouri University of Science and Technology Rolla, MO

²Department of Chemistry Missouri University of Science and Technology Rolla, MO

³Center for Single Nanoparticle, Single Cell, and Single Molecule Monitoring (CS³M) Rolla, MO

⁴PerkinElmer, Inc., Woodbridge, ON, Canada

用单颗粒 ICP-MS 对土 壤中的二氧化铈纳米颗 粒进行分析

简介

过去的几十年中,工程纳米颗粒 (ENP)越来越多地用于许多商业产 品中。^{1,2}因此,越来越多的工程纳 米颗粒被排放到环境中,这引起了

公众对其归宿、毒性和输运的担忧。³ 二氧化铈纳米颗粒(CeO₂ NP)广泛用于 工业领域,一旦被排放到环境中,土壤很可能成为储存颗粒的主要介质。尽管 如此,由于环境中含铈矿物丰富导致天然本底较高,而CeO₂ NP 的含量非常低, 因此检测和表征环境样品中的CeO₂ 纳米颗粒仍然是一项挑战。单颗粒ICP-MS (SP-ICP-MS)已被证明是一种检测和表征工程纳米颗粒的强大技术,特别是在 极低浓度下(尤其是环境样品),因为该技术能够快速提供有关粒径、粒径分布 和颗粒计数浓度的有关信息。⁴⁶自其被研发出来后,SP-ICP-MS已成功用于研 究各种基质中的工程纳米颗粒。⁷⁻¹⁶本文介绍了一种焦磷酸钠(TSPP)提取,并 使用 SP-ICP-MS 技术检测土壤样品中CeO₂ 纳米颗粒的有效方法。



实验

材料

CeO₂纳米颗粒标准物质(30-50nm)购自 US Research Nanomaterials 公司(美国德克萨斯州休斯顿市)。采用 Simplicity 185 Millipore 水净化系统(美国马萨诸塞州 比尔里卡)制备超纯水(18.2 MΩ)。使用涂覆柠檬酸盐 的铜纳米颗粒(40 nm,来自 Nanocomposix 公司,美 国加利福尼亚州圣地亚哥市)来确定输运效率。溶解铈 标准品购自 High-Purity Standards 标液公司(美国南卡 罗来纳州查尔斯顿市)。十水焦磷酸钠(TSPP)购自赛 默飞世尔科技有限公司(Thermo Fisher Scientific)(美 国宾夕法尼亚州匹兹堡市)。

土壤样品

本文中所用的土壤是从密苏里科技大学校园内收集的 5 厘米表层土壤。使用前,将土壤在烘箱中 100℃下干燥, 随后用陶瓷研钵和研杵研磨成细粉。然后将粉末样品在 室温下储存在塑料样品袋中,以备将来使用。

纳米颗粒的加标和提取

通过将 50 μL 的 100 mg/L 的 CeO₂ 纳米颗粒分散体添加 到 0.15g 的土壤中, 然后用旋涡混合器进行混合, 以制 备添加 CeO₂ 纳米颗粒的土壤样品。分析之前, 将加标 的土壤样品在室温下放置 24 小时陈化。陈化后, 用不 同浓度的焦磷酸钠溶液 (2.5 mM, 5 mM 和 10 mM)提 取土壤控制组(即没有添加 CeO₂ 纳米颗粒的土壤)和 添加 CeO₂ 纳米颗粒的土壤, 以研究焦磷酸钠浓度对提 取效率的影响。将土壤与 15 mL 的焦磷酸钠溶液混合, 以使试剂与土壤的比率达到 100:1 (mL:g), 并使用垂直 搅拌器以 30 rpm 的转速均质化 30 分钟。然后将样品在 水浴超声波仪中超声处理 30 分钟,接着用旋转混合器 以 30 rpm 的转速进行另外 30 分钟的均质化步骤。提取 后,将样品在室温下放置过夜,以沉淀出微米大小的颗粒。 所有样品均制备三份, 并稀释至最终焦磷酸钠浓度为 0.025 mM, 用于 SP-ICP-MS 分析。

SP-ICP-MS 法

所有样品分析均使用珀金埃尔默 NexION[®] ICP-MS(美国 康涅狄格州谢尔顿)单颗粒模式进行。如表 1 所示,仪 器操作条件经过优化,最大灵敏度适于检测¹⁴⁰Ce,这是 储量最丰富的铈同位素,也不会受到干扰。通过称量 3 分钟内吸入 MQ 水的量来测量样品流速,并且通过使用 40 nm 的铜纳米颗粒测定输运效率。CeO₂ 纳米颗粒的粒 径和溶解铈浓度按照由铈在 0.025 mM 焦磷酸钠溶液中 溶解制备的标准品取得的校准曲线进行计算。所有数据 均采用 Syngistix[™] ICP-MS 操作软件的纳米技术应用模块 (Nano Application Module)进行收集和处理。

表 1. NexION ICP-MS 仪器和方法详情

SP-ICP-MS 仪器条件和设置				
雾化器	MEINHARD [®] C型玻璃雾化器			
雾室	Cyclonic 玻璃雾室			
样品流速	0.28-0.35 mL/min			
雾化气流量	1.02 L/min			
射频功率	1600 W			
SP-ICP-MS 方法参数				
待测元素	¹⁴⁰ Ce			
CeO ₂ 的密度	7.13 g/cm ³			
CeO ₂ 纳米颗粒中的铈质量分数	81.39%			
驻留时间	50 µs			
样品分析时间	100 s			
进样方式	手动			

结果和讨论

为了通过 SP-ICP-MS 获得可靠的颗粒分析结果,估算 CeO₂ 纳米颗粒的颗粒计数浓度检测限非常重要。因此, 为了确定 CeO₂ 纳米颗粒的方法检出限(MDL),对由一 系列 0.5 mg/L 的 CeO₂ 纳米颗粒用 0.025 mM 焦磷酸钠 溶液稀释得到的标准品中各种颗粒的浓度(范围在 500 至 256000 NPs/mL)进行了分析。如图 1 所示,测得的 颗粒浓度表明颗粒浓度范围在 0.0078 µg/L 至 1 µg/L 之 间呈线性趋势。但当颗粒浓度进一步降低至小于 0.0078 µg/L 时,数据偏离了校准曲线。这表明目前确立的 SP-ICP-MS 方法能够精确检测最低 1700 NPs/mL 的 CeO₂ 纳米颗粒,其灵敏度极高。颗粒数浓度检测限取决 于分析时间:可以通过更长的信号采集时间和 / 或更高 的输运效率实现更低的颗粒数浓度检测限。



图 1. CeO2 纳米颗粒的 SP-ICP-MS 浓度检测限估算

为了估计 CeO₂ 纳米颗粒的粒径检测限,用 SP-ICP-MS 法分析了 0.025 mM 焦磷酸钠空白溶液,其中不含任何 CeO₂ 纳米颗粒。利用从空白溶液检测到的脉冲信号的 强度,来确定颗粒检测阈值,然后将其用于确定粒径检 测限。高于阈值的信号强度被视为颗粒,而低于或等于 阈值的信号强度被视作溶解的铈。结果显示,来自空白 试剂的最高信号强度为两个计数。因此,为了尽量减少 假阳性,选择三个计数的强度作为阈值,由此推算的粒 径检测限为约 24 nm。

为了评估提取剂焦磷酸钠是否对 CeO₂ 纳米颗粒的检测 有任何影响,使用高浓度焦磷酸钠溶液(10 mM)提取 CeO₂ 纳米颗粒溶液(水中)并通过 SP-ICP-MS 进行表征。 作为对照,在不提取的情况下立即分析另一份 CeO₂ 纳 米颗粒水溶液。图 2 显示,未观察到颗粒浓度和粒径存 在显著差异,表明焦磷酸钠适合用于从土壤中提取 CeO₂ 纳米颗粒,而不会导致 CeO₂纳米颗粒的理化性质发生 变化。



图 2. 通过焦磷酸钠提取过程和未经过焦磷酸钠提取过程的 CeO₂ 纳米颗 粒水溶液的颗粒浓度和测得的粒径分布的比较。所有样品都分为三份进 行分析

为了研究是否可以从土壤中定量提取 CeO₂ 纳米颗粒, 用 2.5 mM 焦磷酸钠对加标和未加标的土壤进行提取, 然后通过 SP-ICP-MS 进行分析。图 3 显示了两个样品的 结果原始数据。可以看出,在两种情况下都出现了连续 和脉冲信号,表明在两种土壤样品中都存在溶解的和颗 粒态的铈。值得注意的是,与空白试剂的原始数据 (0.025 mM 焦磷酸钠)相比较,未加标的土壤(即对照, 图 3A)的原始 SP-ICP-MS 数据中仅出现少量低强度脉冲 信号。这表明相对而言,对照组土壤中的 Ce 颗粒含量 较少。通过比较图 3A 和 3B,可以看出在 CeO₂ 纳米颗 粒加标后的土壤中检测到的脉冲信号的频率和强度远高 于对照土壤中的脉冲信号(稀释系数相同)。这表明加标 和提取程序是可行的。



为了探究焦磷酸钠浓度对土壤中 CeO₂ 纳米颗粒提取效 率的影响,采用三种不同浓度的焦磷酸钠溶液(2.5 mM,5mM和10mM)提取添加CeO₂纳米颗粒土壤样 品,并比较提取率。表2显示2.5mM和5mM的焦磷 酸钠可以有效地从土壤中提取颗粒和溶解的铈(包括小 于粒径检测限的颗粒)。然而,10mM的焦磷酸钠会导 致回收率较高。因此,通过该 SP-ICP-MS 方法,用于分 析土壤中 CeO₂ 纳米颗粒的焦磷酸钠浓度应在2.5 至 5 mM 范围内。

表 2. 焦磷酸钠提取效率的比较

焦磷酸钠 浓度 (mM)	样品	最大概率 粒径	表观颗粒	CeO₂纳米颗粒		溶解铈
		尺寸 (nm)	尺寸 (nm)	计数浓度 (parts/mL)	质量浓度 (µg/mL)	浓度 (µg/mL)
2.5	土壤对照组	44	54	34080592	20.2	121
	CeO₂ 纳米颗粒 加标土壤	50	75	88757313	138	131
	纳米颗粒提取 回收率(%)			112		
5	土壤对照组	45	57	30224127	21.2	138
	CeO ₂ 纳米颗粒 加标土壤	49	73	77356625	111	139
	纳米颗粒提取 回收率(%)			97		
10	土壤对照组	47	58	24458120	17.6	159
	CeO₂ 纳米颗粒 加标土壤	49	73	90422555	134	191
	纳米颗粒提取 回收率(%)			135		
	CeO ₂ 纳米颗粒标准品	61	99	48739336	179	8.58

结论

本文证明了通过使用珀金埃尔默公司的 NexION ICP-MS 和 Syngistix 纳米应用软件模块, SP-ICP-MS 法可用于在 土壤样品中准确检测 CeO₂ 纳米颗粒。通过使用本文中所 示的提取和检测方法,可以在不改变颗粒的理化性质的 情况下,成功测定在天然土壤样品中添加 CeO₂ 的颗粒计 数浓度、粒径和粒径分布。

参考文献

- Christensen, F. M., Johnston, H. J., Stone, V., Aitken, R. J., Hankin, S., Peters, S. & Aschberger, K. Nano-silver feasibility and challenges for human health risk assessment based on open literature. *Nanotoxicology* 4, 284-295, doi:10.3109/17435391003690549 (2010).
- Nel, A., Xia, T., Madler, L. & Li, N. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science* 311, 622-627, doi:10.1126/science.1114397 (2006).
- Nowack, B., Ranville, J. F., Diamond, S., Gallego-Urrea, J. A., Metcalfe, C., Rose, J., Horne, N., Koelmans, A. A. & Klaine, S. J. Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environ Toxicol Chem* 31, 50-59, doi:10.1002/etc.726 (2012).
- Degueldre, C. & Favarger, P. Y. Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectroscopy: a feasibility study. *Colloid Surface* A 217, 137-142, doi:10.1016/S0927-7757(02)00568-X (2003).

- Pace, H. E., Rogers, N. J., Jarolimek, C., Coleman, V. A., Higgins, C. P. & Ranville, J. F. Determining transport efficiency for the purpose of counting and sizing nanoparticles via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chem* 83, 9361-9369, doi:10.1021/ac201952t (2011).
- Degueldre, C., Favarger, P. Y. & Wold, S. Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode. *Anal Chem Acta* 555, 263-268, doi:10.1016/j.aca.2005.09.021 (2006).
- Dan, Y. B., Shi, H. L., Stephan, C. & Liang, X. H. Rapid analysis of titanium dioxide nanoparticles in sunscreens using single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Microchem J* 122, 119-126, doi:10.1016/j. microc.2015.04.018 (2015).
- Dan, Y. B., Zhang, W. L., Xue, R. M., Ma, X. M., Stephan, C. & Shi, H. L. Characterization of Gold Nanoparticle Uptake by Tomato Plants Using Enzymatic Extraction Followed by Single-Particle Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Analysis. *Environ Sci Technol* 49, 3007-3014, doi:10.1021/es506179e (2015).
- Navratilova, J., Praetorius, A., Gondikas, A., Fabienke, W., von der Kammer, F. & Hofmann, T. Detection of Engineered Copper Nanoparticles in Soil Using Single Particle ICP-MS. *Int J Env Res Pub He* 12, 15756-15768, doi:10.3390/ ijerph121215020 (2015).

- Dan, Y., Ma, X., Zhang, W., Liu, K., Stephan, C. & Shi, H. Single particle ICP-MS method development for the determination of plant uptake and accumulation of CeO₂ nanoparticles. *Anal Bioanal Chem* 408, 5157-5167, doi:10.1007/s00216-016-9565-1 (2016).
- Schwertfeger, D. M., Velicogna, J. R., Jesmer, A. H., Scroggins, R. P. & Princz, J. I. Single Particle-Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy Analysis of Metallic Nanoparticles in Environmental Samples with Large Dissolved Analyte Fractions. *Anal Chem* 88, 9908-9914, doi:10.1021/acs.analchem.6b02716 (2016).
- Schwertfeger, D. M., Velicogna, J. R., Jesmer, A. H., Saatcioglu, S., McShane, H., Scroggins, R. P. & Princz, J. I. Extracting Metallic Nanoparticles from Soils for Quantitative Analysis: Method Development Using Engineered Silver Nanoparticles and SP-ICP-MS. *Anal Chem* 89, 2505-2513, doi:10.1021/acs.analchem.6b04668 (2017).
- Donovan, A. R., Adams, C. D., Ma, Y., Stephan, C., Eichholz, T. & Shi, H. Single particle ICP-MS characterization of titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles during drinking water treatment. *Chemosphere* 144, 148-153, doi:10.1016/j.chemosphere.2015.07.081 (2016).

- Donovan, A. R., Adams, C. D., Ma, Y., Stephan, C., Eichholz, T. & Shi, H. Detection of zinc oxide and cerium dioxide nanoparticles during drinking water treatment by rapid single particle ICP-MS methods. *Anal Bioanal Chem* 408, 5137-5145, doi:10.1007/s00216-016-9432-0 (2016).
- Donovan, A. R., Adams, C. D., Ma, Y., Stephan, C., Eichholz, T. & Shi, H. Fate of nanoparticles during alum and ferric coagulation monitored using single particle ICP-MS. *Chemosphere* 195, 531-541, doi:10.1016/j. chemosphere.2017.12.116 (2018).
- Londono, N., Donovan, A. R., Shi, H., Geisler, M. & Liang, Y. Impact of TiO2 and ZnO nanoparticles on an aquatic microbial community: effect at environmentally relevant concentrations. *Nanotoxicology* 11, 1140-1156, doi:10.108 0/17435390.2017.1401141 (2017).

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

PerkinElmer

要获取我们位于全球的各个办公室的完整列表,请访问 www.perkinelmer.com/ContactUs

版权 ©2018, 珀金埃尔默公司。版权所有。PerkinElmer[®] 是珀金埃尔默公司的注册商标。所有其他商标属于相应所有者的财产。