

ICP - Mass Spectrometry

文

用

音

作者: Kenneth Neubauer Chady Stephan Kyoko Kobayashi PerkinElmer, Inc. Shelton, CT

单粒子-电感耦合等离子体 质谱仪使用标准模式 分析SiO₂纳米颗粒

介绍

随着纳米技术的发展以及 纳米颗粒在众多产品和工 艺应用的增加,对纳米颗 粒分析描述的需求也在逐

步增加。纳米颗粒有各种各样的成分,尤其是SiO₂纳米颗粒根据其用途可用于许多领域,包括油漆,强化材料和半导体工艺等。通过对SiO₂纳米颗粒的大小及粒径分布的表征,使纳米颗粒成功实现了与产品的结合应用。

纳米粒径的分析已经有很多技术可以分析,包括显微镜、光散射法、X射线 小角散射和场流分离等技术。尽管所有的技术都很好,但各有利弊。这些 技术都存在较低的样品处理量,对于表征大量的纳米颗粒是能力非常有限 的。此外,上面提到的技术除了显微镜之外,其他均不能提供颗粒的组成成 分及颗粒数量等信息。



于是单粒子-电感耦合等离子体质谱技术 (SP-ICP-MS) 得 到了一定的发展,并克服这些不足之处。这种技术允许快速 分析纳米颗粒,一分钟之内可以测量成千上万的粒子,同时 提供单个粒子的粒径信息,粒度分布,颗粒浓度,元素浓度 和聚集体。

利用ICP-MS测定Si的困难是来自等离子体具有和Si相同质 荷比的¹⁴N₂⁺ and ¹²C¹⁶O⁺的同位素 (²⁸Si≈ 92% 丰度)。因 此,在质荷比28时背景是非常高的,给测定低浓度Si和测定 SiO₂纳米颗粒带来了一定的困难。然而随着减少测量时间, 背景信号值也会减少,因为在一个单独的驻留时间内将积 累少数的计数单元,但从电离离子产生的离子数目不变。从 而得到一个结论就是应该使测量离子的时间分段更多。因 此,较短的驻留时间应该可以提高分析物在高背景下的粒 径检出限(如 SiO₂, Fe, Se,等).

这项技术可以让SP-ICP-MS使用低至25us的驻留时间对 SiO,纳米粒子进行了探索,测定和表征。

实验

样品前处理

标准物质是购自nanoComposix™(美国加州圣地亚哥)的已 知纳米颗粒SiO₂

样品是经过10分钟的超声波处理,使任何颗粒富集物分 开,然后用去离子水稀释至最终浓度在100000-200000粒 子/毫升。最终溶液再次超声处理等待上机测试。

标准曲线序列是由浓度为1000mg/L的Si标准储备液稀释成2,5,10,20ug/L。粒子标准曲线则有浓度为100000粒子/ 毫升的SiO,纳米颗粒标准(180, 200 nm)制备而成。

分析和仪器参数

所有分析使用PerkinElmer公司的NexION350D ICP-MS,选 用标准模式,使用ICP-MS软件Syngistix自带的纳米应用模 块(货号No.N8140309)进行分析测定。由于Si会在矩管中 残留,因此要优化仪器参数,使其背景低同时保持高的灵敏 度,如下表1.

Table 1. NexION 350D ICP-MS Instrumental Parameters.

Parameter	Value
Sample Uptake Rate	0.33 mL/min
Nebulizer	Glass Concentric
Spray Chamber	Baffled Glass Cyclonic
RF Power	1000 W
Analyte	Si⁺ at m/z 28
Mode	Standard
Analysis Time	60 seconds per sample

结果与讨论

ICP-MS分析的Si难点是由于质荷比为28 (最大灵敏度Si同 位素)的CO⁺和N₂⁺带来的高背景。但是,当使用SP-ICP-MS 时,利用较短的驻留时间,测量个数代替了每秒计数。因 此SP-ICP-MS分析的背景浓度要比传统的ICP-MS分析的更 低。图1是SP-ICP-MS在标准模式下质荷比为28测量的去离 子水的背景值.在100us的驻留时间下背景只有15cps,远低 于传统的ICP-MS测定的数据。根据之前对其他金属氧化物 的纳米颗粒分析^{3,4}。

图2显示水中SiO₂颗粒在200nm处未经处理的信号,每 个峰都是SiO₂颗粒产生的信号,这说明在200nm处利用 SP-ICP-MS的标准模式下能够很轻易的看到SiO₂颗粒。 结果表明,测得的平均粒径为208nm,与其确定值相符。 (198.5±10.5nm,由透射电子显微镜测定)







Figure 2. Unprocessed signal of 200 nm SiO₂ particles deionized water at m/z 28 with a dwell time of 100 μ s using SP-ICP-MS in Standard mode.

由于计数要被测量, 较短的驻留时间可以导致较低的背景, 然而被测物的灵敏度也会降低。表2显示的是去离子水和10ppb的Si标准溶液在m/z为28时, 驻留时间对信背比的影响, 这些数据表明了较短驻留时间的重要性。常规的水样分析时, 驻留时间为50ms, 信背比则小于1。但是当驻留时间为100u或更短时, 信背比会变大且大于1。这表明短的驻留时间对于分析纳米颗粒粒子的重要性。当驻留时间进一步减小时, Si的灵敏度依然下降, 但是信背比未发生改变。这说明较短的驻留时间适合检测较小的SiO,颗粒。

	Table 2. Effect	of Dwell Time	e on Si Signal to	Background	(S/B) at $m/z 28$
--	-----------------	---------------	-------------------	------------	------	---------------

Dwell Time (µs)	Background (counts)	10 ppb Si (counts)	S/B
50,000	20,000	10,000	0.5
100	21	42	2.0
50	10	21	2.1
25	5	10	2.0

这一推论是基于较短驻留时间能使背景信号降低,单个 粒子的质量是恒定的,一旦在等离子体中电离形成的离 子数目也是恒定的,当使用表面积积分时,就不是驻留时 间的函数。

图3表达了这个推论,图中每个垂直线代表了一个时间片段,脉冲信号的红点代表离子。每个时间片段下方表示 落在此时间段中被检测离子的数目。圆圈中的离子群代 表单纳米颗粒所产生的离子,其他离子则为背景。在图3a 中,假设每个片段代表的驻留时间是600us,在4800us(即8个驻留时间)内有三个颗粒被检测到,而每个颗粒产 生16个离子。那么平均背景信号是6个离子,S/B是2.67.由 于颗粒在血浆中传输是一个随机时间,如果使用的驻留 时间大于颗粒传输时间,其产生的离子云并非会一直完 全落在一个单一的驻留时间之内。

在图3b中,每个片段的驻留时间是300us,导致在同样的 4800us内有16个驻留时间。因为在较短时间内,背景离子 数被减半:每个驻留时间平均有三个离子。然而单个颗粒 的离子数量是恒定的:16个。由于短驻留时间较短,而单 个颗粒产生离子数可以散步在两个驻留时间内,这样平 均每个驻留时间有13个离子。结果得到的S/B是4.3,高于 驻留时间是600us时。

图3c中, 驻留时间缩短到100us, 意味着在同样的4800us 内有48次检测, 因此平均背景信号降低到每个驻留时间 一个离子。单个颗粒依旧产生16个离子, 但是可以散布 在好几个检测区域内, 其每个驻留时间有5个离子, S/B是 5.这说明缩短驻留时间可以允许检测到更小的单颗粒。



Figure 3. Representation of the effect of dwell time on particle and background detection. Dwell times: (a) 600 μ s; (b) 300 μ s; (c) 100 μ s. Each red dot represents an ion. The circled dots represent the ions from a single nanoparticle (3 particles detected in each representation); other dots represent the background signal.



Figure 4. Particle size distribution for 100 nm $\rm SiO_2$ particles measured with a 25 μs dwell time.



Figure 5. Particle size distribution for 140 nm SiO₂ measured with a 25 µs dwell time.

Table 3. Size Measurements of 140 and 100 nm SiO₂ Nanoparticles.

SiO ₂ Standards (nm)	Most Frequent Size (nm)	Mean Size	Certificate*
100 nm	100	103	101.7 ± 4.5
140 nm	143	143	142.4 ± 8.3

* as determined by transmission electron microscopy

由此,在更短的25us驻留时间内分析了更小的SiO₂颗粒。图 4和5分别表明100nm和140nm的SiO₂颗粒的粒度分布。所 测量的大小和对照标准值显示在图3中,并表明标准模式 下,小到100nm的SiO₂颗粒也可被正确的表征。

结论

本文研究表明用SP-ICP-MS在标准模式下具有测量SiO₂纳 米颗粒的能力。NexLON 350 ICP-MS单颗粒分析仪最大优 点在于快速的分析速度和较短的驻留时间可以减少Si的背 景信号,同时在标准模式下可以测量100nm的SiO₂颗粒。

今后工作将关注于用反应模式表征更小的SiO₂颗粒以进一步降低背景。初步研究已经得以认可,更多的工作将是需要把纳米颗粒的详细信息得以充分的分析和表征。

References

- 1. "Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Understanding How and Why", PerkinElmer White Paper, 2014.
- 2. Hineman, A., Stephan, C., *J. Anal. At. Spectrom*, 2014, 29, 1252-1257.
- 3. "Measurement of Titanium Dioxide Nanoparticles in Sunscreen Using Single Particle ICP-MS", PerkinElmer Application Note, 2015.
- 4. "The Characterization of Nanoparticle Element Oxide Slurries Used in Chemical-Mechanical Planarization by Single Particle ICP-MS", PerkinElmer Application Note, 2014.

Consumables Used

Component	Part Number
Sample Uptake Tubing, 0.38 mm id (Green/Orange) Flared PVC 2-stop Peristaltic Pump Tubing	N0777042
Drain Tubing, 1.30 mm id (Gray/Gray) Santoprene 2-Stop Peristaltic Pump Tubing	N0777444
Autosampler Tubes	B0193233 (15 mL) B0193234 (50 mL)

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



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。