

**ICP - Mass Spectrometry****作者:**

Lee Davidowski, Ph.D.

Chady Stephan, Ph.D.

PerkinElmer, Inc.

Shelton, CT

## 采用ICP-MS对营养补充剂中银纳米粒子单粒子的特性研究

年，据估计已经有超过1300中不同的消费产品中含有纳米颗粒的特性。在各种不同品种的消费产品中银纳米粒子是最常见的元素 (>23%)<sup>1</sup>。消费产品的制造商使用AgNPs 主要是由于它们已知的抗微生物性。由于它们的尺寸非常小，AgNPs具有很大的表面积，从而能提高其反应速率，增加了银的抗微生物效力。

胶体纳米银的使用直接推向了公众市场，比如以无臭衣服，防霉浴帘，食品容器及食品砧板的形式出现，甚至有以人类直接食用的膳食补充剂以提高免疫系统形式的物品被广为宣传。

### 前言

纳米颗粒指的是尺寸介于1-100纳米之间的小物体，在它的传输过程及属性中其表现为一个整体单元。由于它们尺寸小，表面积大，纳米颗粒在散料中可显示出不同的化学和物理性质。纳米颗粒已找到其进入大量消费产品的路径。截至2013

尽管银纳米颗粒已经成为微生物战役中的有利武器，人们还是担心AgNPs排放到环境中是否会对植物和水生生物造成影响。其它研究表明，AgNPs能杀死实验室老鼠的肝脏和脑细胞。在纳米尺寸下，AgNPs能很轻易地渗入到器官和细胞中<sup>2</sup>。

为了更好地了解AgNPs 在我们环境中的命运，通常需要采用多种技术来测量以下特性：颗粒浓度，组成，形状，尺寸，尺寸分布，以及溶解性和凝聚跟踪。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 是非常灵敏的元素分析技术，能用于研究环境中元素的相关浓度。近来，这种技术的功能已经扩展到单粒子分析模式 (SP-ICP-MS)<sup>3, 4</sup>，一个独特的操作模式允许规定元素组成的不同离子和颗粒形式进入等离子体源。所得到的数据可以用于非常低的颗粒浓度，大小，大小分布和溶解浓度的测定，使得SP-ICP-MS成为评估纳米颗粒在不同环境介质中命运的常规技术。

## 实验

### 仪器条件

悬浮在样品溶液中的银纳米粒子，通过标配的雾化器和雾室组合以相同的方式进入到等离子体中。但是，采集数据的参数是有严格区别的。每个小的纳米颗粒进入等离子体后会被电离成非常短的脉冲离子。为了精确地测量该脉冲离子，仪器的四级杆和电子测量器件必须能够在两位数微秒的范围内获得数据。

图1展示了单一纳米粒子云产生的实时信号。在这项研究中，读数期间没有设置时间，仪器采用50微秒的停留时间连续采集数据；避免失踪颗粒或部分集成粒子信号的丢失，提高了粒子技术和尺寸信息的获取几率。珀金埃尔默NexION® 350D ICP-MS 单粒子模式在每个分析时间通常能产生高达600万个数据点 (在10 微秒停留时间下操作)。

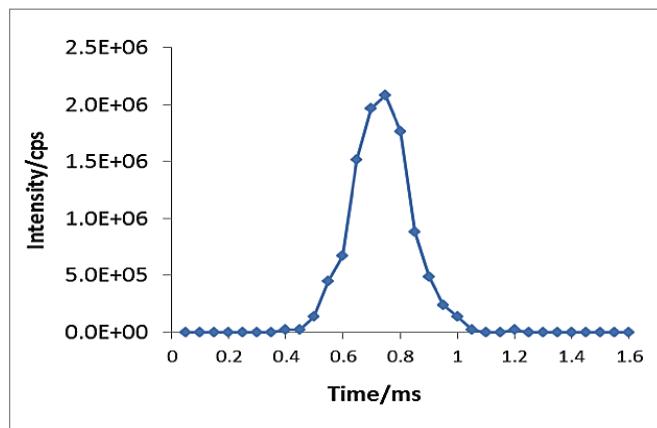


图 1. SP-ICP-MS捕获的单个纳米银粒子的信号. 数据在50微秒的停留时间和零四级杆稳定时间下获得.

SP-ICP-MS的数据处理是根据每个粒子通过等离子体源能力的差别以及颗粒和溶解金属之间进行分别的能力进行计数的。当采用ICP-MS对可溶性金属进行分析时，得到的通常是稳定状态信号 (Figure 2a)。当分析稀释的纳米颗粒悬浮液时，显示出单独纳米颗粒的脉冲离子串或羽状物 (Figure 2b)。

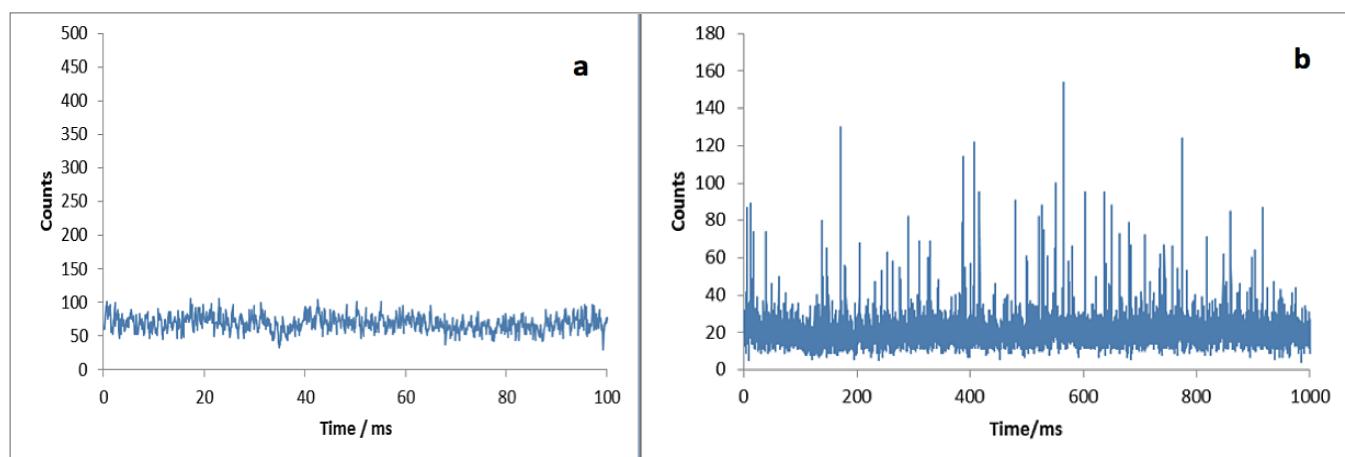


Figure 2. (a) Continous signal from dissolved ionic silver; (b) raw data of sample containing AgNPs.

Syngistix™ 纳米应用模块 (珀金埃尔默, Shelton, CT), 用于ICP-MS Syngistix 软件的延伸, 计算出金属溶出浓度 ( $\mu\text{g/L}$ ), 颗粒的浓度(particles/mL), 颗粒的尺寸和尺寸分布, 展示了实时采集的样品数据以及尺寸分布图 (Figure 3).



图 3.SP-ICP-MS Syngistix纳米应用模块的结果图, 展示了尺寸的分布图及底部可调的积分窗口.

实际上进入等离子体的分析物仅是吸入量的一部分。此比率称为传输效率, 是粒子浓度计算的一个组成部分。<sup>5</sup>. 已知大小和浓度的AgNP悬浮液可通过几个商业渠道来获得。对于尺寸和传输效率的计算, 这项工作可通过Ted Pella 公司柠檬酸盐缓冲液中的20 nm, 50 nm和80 nm的纳米银颗粒悬浮液来进行研究。对于离子型和溶解性银的测定, 可通过建立0.5-5  $\mu\text{g/L}$ 的标准曲线来进行测定, 此标准序列采用PE纯的标准储备液进行配置 (PerkinElmer, Shelton, CT)。

所有SP-ICP-MS 测定均是在NexION 350D ICP-MS (PerkinElmer, Shelton, CT )标准模式 (无气体) 和Syngistix 纳米应用模式下操作的。Syngistix纳米应用模块通过SP-ICP-MS智能工作流模式下数据采集的所有组件来引导用户。所有仪器的工作条件见表1:

表1. 仪器运行参数和条件

Parameter	Condition
Instrument	NexION 350D ICP-MS in Standard Mode
Nebulizer	ESI PFA Concentric
Spray Chamber	Baffled Cyclonic, Glass
Injector	2.0 mm id Quartz
Power	1600 W
Aux Flow	1.1 L/min
Neb Gas Flow	1.05 L/min
Sample Uptake Rate	0.4 mL/min
Silver Isotope	107 AMU
Dwell Time	50 $\mu\text{sec}$
Quad Settling Time	Zero
Sampling Time	120 sec

## 样品制备

相应的纳米银离子和三个市售营养补充剂样品置于超声浴中超过5分钟, 以确保颗粒被均匀地分布在溶液中并减少结块。样品依次用实验室一级去离子水稀释并定容到50 mL聚乙烯样品管中。

对样品和参比溶液进行稀释, 使得所述颗粒的浓度为约20万个粒子/mL。这些稀释能使测量在单个粒子的模式下进行, 尽可能降低粒子的重合。



图 4.此实验中用到的含有纳米银粒子的三个市售营养补充剂.

## 结果

SP-ICP-MS 获得未知样品的不同种类的信息。在获取数据时, 所产生的ICP-MS信号可以实时查看。这提供了被分析样品的实时信息, 应有助于提示用户是否需要对样品进行进一步的稀释以避免粒子的重合。数据被采集后, 能通过多种方式进行审查。图形, 尺寸数据以尺寸分布图的形式进行展现。在可调节的积分窗口, 可通过滑动条来选择尺寸分布片段以进行统计评估。在滚动结果列表中显示了每个样品的详细信息, 如: 最常见的大小, 平均大小, 颗粒浓度, 溶解浓度以及颗粒计数的其它信息。这个列表数据是实时更新的, 以反映可调窗口中选择的相应片段以及规定类型的图 (高斯, 对数正态分布, 或最大).

图5和图6展示了1号样品和2号样品中AgNPs尺寸分布图。两者都使用了对数正态拟合方式进行计算，见图中的实线部分。样品1的数据显示颗粒的一个明显的分布约为15 nm，而样品2的数据显示颗粒的分布为约33 nm。

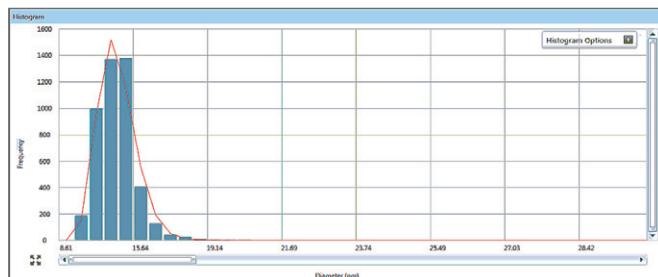


Figure 5. Sample #1 size distribution histogram from Syngistix Nano Application Module.

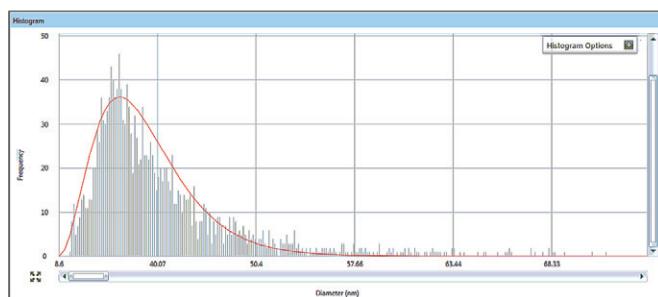


Figure 6. Sample #2 size distribution histogram from Syngistix Nano Application Module.

样品的数据见表2.此外, 储存分布结果列, Syngistix纳米应用模块给出了样品的颗粒浓度和溶解浓度。表2中显示的浓度结果通过实验室的稀释液进行校正。Ted Pella™ 50 nm AgNP标准溶液用于样品审核控制。48 nm作为最常见的尺寸与给定值50 nm非常吻合，并且所测量的颗粒浓度与制造商给出的 $2.5 \times 10^{10}$  颗粒/mL浓度值非常吻合。

Table 2. Results for the SP-ICP-MS Analysis of Silver in Dietary Supplement Samples

Sample ID	Mean Size (nm)	Most Frequent Size (nm)	Particle Concentration (particles/mL)	Dissolved Concentration (mg/L)
Sample #1	14	14	$3.0 \times 10^{10}$	9.5
Sample #2	39	33	$2.1 \times 10^9$	21.9
Sample #3	53	59	$2.7 \times 10^{10}$	48.1
Ted Pella™ Ag 50 nm	43	48	$2.8 \times 10^{10}$	-

## 结论

使用珀金埃尔默NexION 350 ICP-MS上的Syngistix纳米应用模块以及超快速数据采集电子器件，对市售的3中营养补充剂中的纳米银颗粒进行了测定。单粒子的ICP-MS能实现分析物的溶解离子和颗粒形式之间的分离和定量。在一次分析中，颗粒成分，浓度，尺寸和尺寸分布，均可直接进行测定。SP-ICP-MS技术的使用已经扩展到其它元素-以及未来的消费产品-再进入视频分析，生物流体和环境中纳米颗粒机遇的研究。

## References

1. Zhang, Hongyin, "Application of Silver Nanoparticles in Drinking Water Purification" (2013) Open Access Dissertations. Paper 29. [http://digitalcommons.uri.edu/oa\\_diss/29](http://digitalcommons.uri.edu/oa_diss/29).
2. S. Prabhu and E. Poulose, *International Nano Letters* 2012, 2:32.
3. F. Labora, J. Jimenez-Lamana, E. Bolea and J. Castillo, "Selective identification, characterization and determination of dissolved silver and silver nanoparticle detection by inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Anal. At. Spectrm.*, 2011, Volume 26, Issue 7, pp 1362-1371.
4. F. Labora, E. Bolea, and J. Jimenez-Lamana, *Analytical Chemistry* 2014, 86 (5) pp 2270-2278.
5. H. Pace, N. Rogers, C. Jarolimek, V. Coleman, C. Higgins and J. Ranville, *Analytical Chemistry* 2011, (83), pp 9361-9369.

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。