

## 使用 spICP-MS 测量纳米颗粒中的多种元素

在快速多元素纳米颗粒分析模式下采集多达 16 种元素的 NP 数据



### 作者

Michiko Yamanaka,  
Takayuki Itagaki  
安捷伦科技公司, 日本

Steve Wilbur  
安捷伦科技公司, 美国

### 前言

单颗粒 ICP-MS (spICP-MS) 是一种功能强大的工具, 适用于表征分散或悬浮在液体样品中的纳米颗粒 (NP)。尽管 spICP-MS 是一项相对较新的技术, 但已越来越多地应用于制成品以及环境和生物样品中 NP 的分析。借助适当的样品前处理和稀释, spICP-MS 能够从单个颗粒通过等离子体时所产生的元素信号中检测 NP。另外, 只有该技术能够同时测定颗粒数量和粒径分布以及目标元素的颗粒和溶解态物质的浓度。

已证明 spICP-MS 对预先知道 NP 组成的测定非常有价值, 支持待测元素的选择。然而, 分析 NP 混合物组成未知或多变的天然样品也受到了一定关注。此外, 某些 NP 含多种金属, 例如核-壳颗粒, 其中一种金属组成的核被另一种金属组成的壳包围。这些多元素和双金属颗粒测量为所有传统 ICP-MS 仪器带来了新的分析挑战, 因为这类仪器使用单个检测器执行连续测量。

单个 NP 离子羽流的信号持续时间取决于粒径和组成，但通常约为 500  $\mu\text{s}$  (0.5 ms)。利用 ICP-MS 进行单颗粒测量所用的驻留（或积分）时间在数十至数百  $\mu\text{s}$  范围内。为实现采样速率和信号精度之间的最佳平衡，驻留时间约为 100  $\mu\text{s}$ 。足够长的驻留时间对于确保获得良好的信号精度以便准确定量分析信号“噪音”至关重要，对区分小颗粒与背景信号也很有必要。从信号持续时间和最佳驻留时间可以看出，如果测量之间无延迟时间，则可以在颗粒形成信号羽流的过程中进行多次连续测量（驻留时间）。这意味着可针对各个颗粒采集所选质量数的整个信号脉冲，从而准确表征各个颗粒的计数及粒径。

然而，在每个颗粒中测量一种以上质量数时，离子羽流通过仪器时必须两种质量数之间反复切换质谱仪。在每次四极杆质量跳跃之后，需要一定的稳定时间，以使新质量数下的信号达到稳定。根据质量跳跃的大小，稳定时间在数十至数百  $\mu\text{s}$  或更长时间的范围内。因此，如果在单个颗粒形成信号羽流的过程中测量两种质量数，则大量信号将被遗漏，因为在稳定时间内未测量质量数。原则上，可以测量单个颗粒中的两种元素。例如，如果使用 80  $\mu\text{s}$  的驻留时间和 100  $\mu\text{s}$  的稳定时间，则在一个颗粒形成 500  $\mu\text{s}$  信号羽流的过程中，可以采集两种不同质量数的一到两次扫描。然而，在实践中，稳定时间内遗漏了一半以上的响应，因此数据高度可变，最多能够实现定性。减少驻留时间以提高采样速率，将进一步降低数据质量，因为对于任何给定的质量跳跃，稳定时间是固定的，而信号响应随着积分时间的缩短而减少。因此，对颗粒群中多于一种元素的可靠分析要求对样品运行两次，每种目标元素质量数各一次<sup>[1]</sup>。或者，在利用 ICP-MS 对分离的组分进行多元素分析之前，可以首先利用场流分离等技术将颗粒按粒度级别分离<sup>[2]</sup>。

为实现准确的直接多元素 NP 分析而不影响数据质量，安捷伦为 ICP-MS 开发出快速多元素纳米颗粒分析功能。多元素模式包括在单纳米颗粒应用模块中，该模块是主要 ICP-MS MassHunter 套装的选件。这种多元素 NP 方法能够在单个样品分析中连续采集多达 16 种元素的数据，使用最佳条件测量每种元素。

使用该软件模块，将采集多元素数据并将其汇总到 ICP-MS MassHunter 数据分析面板的表格中。该表格提供关于含各种实测元素的 NP 的全面信息。与传统的单元素 spICP-MS 分析相比，ICP-MS MassHunter 多元素 NP 方法可以节省时间并降低样品污染的风险，因为多元素分析只需访问一次样品瓶。数据质量得以改善，并可通过比较多元素粒径分布数据来推断元素组合。

TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 是商业产品中应用最广泛的两种 NP。据报道，TiO<sub>2</sub> 或 ZnO NP 的含量（按重量计）在防晒霜中为 10%–25%，在牙膏中为 1%–15%，在化妆品中为 0.5%–20%，在食品中最高为 1%<sup>[3]</sup>。随着生产和应用的增加，NP 暴露对生物系统和环境的潜在影响引起监管机构和公众的关注。

据 Huang 等报道，ZnO NP 对土壤根际（近根）层生态健康的影响大于 TiO<sub>2</sub> NP 的影响<sup>[4]</sup>。ZnO 溶解并将 Zn<sup>2+</sup> 释放到根际，从而破坏根瘤菌 (*Rhizobia*) 固氮细菌和寄主植物。TiO<sub>2</sub> 的溶解度小于 ZnO，主要通过物理附着影响根际。

据报道，在稳定条件下，TiO<sub>2</sub> NP 的毒性低于 Ag 或 ZnO NP。然而，一些研究表明，当含有高浓度 TiO<sub>2</sub> NP 的样品暴露于紫外线辐射时，将会提高潜在风险<sup>[5]</sup>。最近一项关于估计儿童室外游泳池中 TiO<sub>2</sub> NP 出现的研究<sup>[6]</sup> 报道，相当数量的纳米颗粒可能从防晒霜中释放到水中。

显然需要一种快速、准确和灵敏的技术，在一次分析中表征多种类型和组成的 NP。

在本研究中，使用 Agilent 7900 ICP-MS 在多元素 spICP-MS 模式下测量防晒霜 NP 成分、Al(OH)<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 ZnO。利用 ICP-MS MassHunter 的快速多元素纳米颗粒分析功能进行方法设置、采集和数据处理。还采用同一方法测量各种游泳池水样中的 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO NP。

## 实验部分

### 标准物质和样品

利用 TiO<sub>2</sub> 标准参比物质 (SRM) NIST 1898 二氧化钛 (美国国家标准技术研究院, Gaithersburg, MD, US) 确认方法的准确度。NIST 1898 含有小于 50 nm 的晶体或原生颗粒, 但由于纳米聚集, 分散在水相中的颗粒粒径范围为 71–112 nm<sup>[7]</sup>。用去离子水将 SRM 稀释至计算得到的颗粒浓度, 使每分钟颗粒数为 500–2000 个。对溶液进行超声处理以确保样品均匀性。

使用标称粒径为 60 nm 的 NIST 8013 金纳米颗粒 RM 对雾化效率进行测量。雾化效率为检出的颗粒数除以参比溶液中已知存在的颗粒数得到的比。需要用该数值计算颗粒数浓度 (每毫升包含的颗粒数量), 并将测得的颗粒信号转换为 NP 质量及其粒径<sup>[8]</sup>。

在 1% HNO<sub>3</sub> 中将含有所有目标分析物的多元素混标 (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, US) 稀释至 10 µg/L, 并用于测量 Al、Ti 和 Zn 的元素响应因子。元素响应因子是将原始 NP 信号转换为粒径的公式中所需的另一个参数。

三种防晒霜产品购自日本东京当地的商店。各种样品所标示的成分列于表 1 中。用含 1% Triton™ X-100 的去离子水将防晒霜样品稀释 50 倍, 并超声处理 30 分钟。用 0.01% Triton™ X-100 将样品进一步稀释 100000 倍并超声处理 30 分钟, 制得用于分析的最终溶液。

表 1. 三种防晒霜产品的标示成分

防晒霜	Al	Ti	Zn
A	Al(OH) <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	-
B	-	-	-
C	Al(OH) <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZnO

为了对 Al、Ti 和 Zn NP 的结果与总元素浓度进行比较, 另外制得三种防晒霜样品的消解物。在 10 mL HNO<sub>3</sub> 中, 对大约 0.2 g 的各种防晒霜样品进行微波消解。用 1% HNO<sub>3</sub> 将消解溶液进一步稀释 1000 倍用于分析。

从东京地区的游泳池中采集游泳池水样。

## 仪器

所有测量均采用 Agilent 7900 ICP-MS。该仪器配备标准玻璃同心雾化器和石英雾化室、带有小内径 (1.0 mm) 中心管的石英炬管以及标准镍接口锥。通过标准蠕动泵及泵管 (内径 1.02 mm) 将样品直接引入 ICP-MS 中。7900 ICP-MS 具有快速时间分辨分析 (TRA) 模式, 允许以 100 µs 的采样速率 (每秒测量 10000 次) 采集单个元素。测量之间无需稳定时间。

### 快速多元素纳米颗粒分析: spICP-MS 多元素采集程序

使用 Agilent ICP-MS MassHunter 软件的单纳米颗粒应用模块的快速多元素纳米颗粒分析模式进行分析。ICP-MS MassHunter 包括方法向导, 可指导用户完成整个设置过程并自动提供或计算所需的方法参数。

图 1 显示了传统 (每次分析一种元素) 和快速多元素单 NP 采集的示意图。



图 1A. 传统 spICP-MS 方法

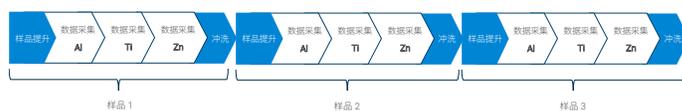


图 1B. 使用 ICP-MS MassHunter 快速多元素纳米颗粒分析的多元素 spICP-MS 方法

在传统的 spICP-MS 方法（如图 1A 所示）中，每次批处理中仅测量一种元素。因此，测量多种元素需要较长时间，因为每种额外的元素都需要重复样品提升和冲洗步骤。各种元素还需要单独访问样品瓶，大大提高了交叉污染和污染的风险。

在快速多元素纳米颗粒分析模式下，在一次样品采集中连续采集多元素数据（图 1B），将多元素数据组合成一个数据文件。这种方法可节省时间，因为所有分析物只需一次样品提升和冲洗时间。数据质量也得到改善，因为样品污染的风险显著降低。

Agilent 7900 ICP-MS 的操作条件详见表 2。方法向导自动选择质量数 47 来测定 Ti，因为在该质量数下不受 Ca 干扰。<sup>47</sup>Ti 可用于任何环境、食品和化妆品样品分析。然而，对于本研究中测量的防晒霜样品，选择丰度最高的 Ti 同位素（质量数 48），因为这些样品中不含 Ca。

表 2. ICP-MS 运行条件

参数	值
RF 功率 (W)	1550
采样深度 (mm)	8
载气流速 (L/min)	0.70
样品提升速率 (mL/min)	0.35
雾化室温度 (°C)	2
驻留时间 (μs)	100
稳定时间 (μs)	0
监测的质量数	<sup>27</sup> Al <sup>48</sup> Ti (用于防晒霜样品) <sup>47</sup> Ti (用于游泳池水样) <sup>66</sup> Zn
数据采集时间 (s/元素)	20
反应池气体模式	无气体

## 防晒霜的完全消解

为了与多元素 spICP-MS 结果进行比较，还使用 Agilent 7900 ICP-MS 测量了三种防晒霜样品消解物中 Ti 和 Zn 的总浓度。

## 结果与讨论

### 方法准确度

为评估多元素 spICP-MS 方法的准确度，使用 7900 ICP-MS 对 NIST 1898 TiO<sub>2</sub> NP 标准物质进行测量。测得的平均粒径为 79 nm，中值粒径为 74 nm，与通过激光衍射光谱 (71 ± 4 nm)、X 射线圆盘离心 (77 ± 7 nm) 和动态光散射 (112 ± 4 nm) 获得的证书值高度一致<sup>[7]</sup>。

### 防晒霜样品中 NP 的分析

使用多元素 spICP-MS 方法，对市售防晒霜中含所有实测元素的 NP 进行鉴定。Al、Ti 和 Zn 的时间分辨信号如图 2 所示。

分别以 Al、Ti 和 Zn 测得的 Al(OH)<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 ZnO NP 的定量结果如表 3 所示。在样品 A 中测得 Al(OH)<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> NP，在防晒霜 B 中仅检出痕量 Al(OH)<sub>3</sub>，而防晒霜 C 中含有 Al(OH)<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 ZnO NP。除样品 B 中的 Al(OH)<sub>3</sub> 以外，结果与制造商提供的成分信息一致（表 1）。根据产品标签，防晒霜 A 和 B 含有甲氧基肉桂酸乙基己酯，该化合物可用作紫外线吸收剂。防晒霜 C 是一种用于婴幼儿的“不含化学品”的防晒霜。该制剂包含矿物质活性成分（如 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO），而不含有机活性成分。

表 3. 利用 spICP-MS 测得的防晒霜中 Al(OH)<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 ZnO NP 的定量结果

防晒霜	Al(OH) <sub>3</sub> (重量%)	TiO <sub>2</sub> (重量%)	ZnO (重量%)
A	0.016	0.713	< DL
B	0.005	< DL	< DL
C	0.588	4.96	10.8

图 3 显示了防晒霜 C 中 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 的粒径分布。该防晒霜含有粒径小于 100 nm 的 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 颗粒。多元素 spICP-MS 方法可提供定性和定量信息，无需对防晒霜样品进行耗时的酸消解。

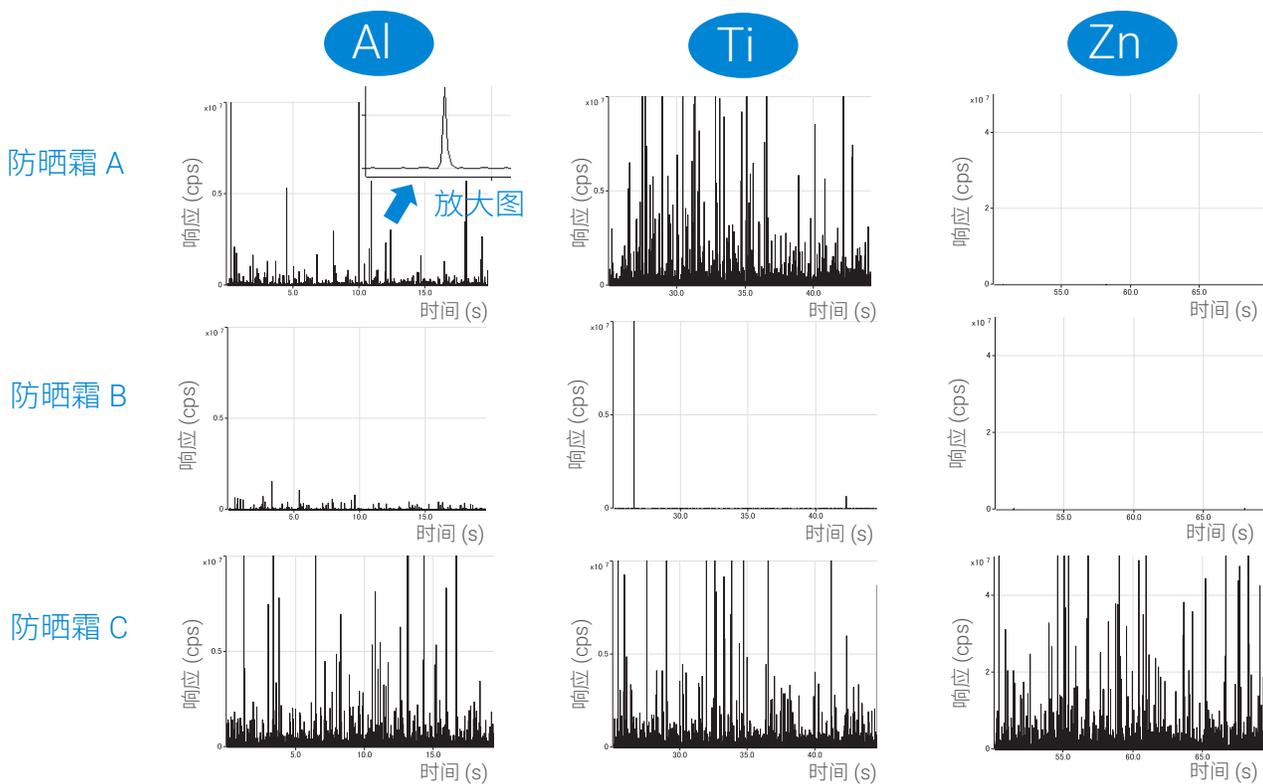


图 2. 三种市售防晒霜中含 Al、Ti 和 Zn 的 NP 的时间分辨数据

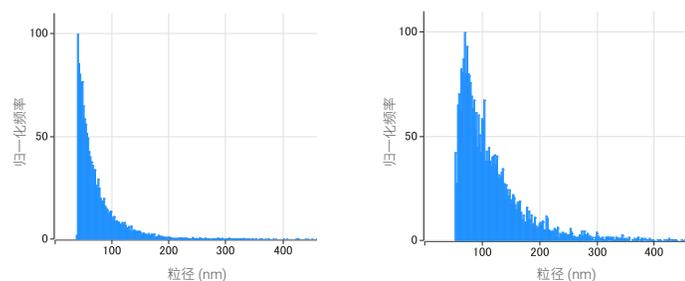


图 3. 防晒霜 C 中 TiO<sub>2</sub> NP (左图) 和 ZnO NP (右图) 的粒径分布

### 结果比较

对通过 spICP-MS 分析测得的防晒霜 C 中 Al、Ti 和 Zn NP 的浓度与通过微波消解制得的样品中的总金属浓度进行比较 (表 4)。对于所有三个元素而言, 两组浓度结果之间基本一致。

表 4 还列出了定量结果的 RSD。由多元素 spICP-MS 方法获得的 RSD 较大, 可能是由于分散的防晒霜样品不均匀。通过进一步优化分散技术, 可以改善精密度。

表 4. 防晒霜 C 中含 Al、Ti 和 Zn 的 NP 的浓度 (利用 spICP-MS 测得) 与总元素浓度 (消解后) 的比较

	Al(OH) <sub>3</sub>		TiO <sub>2</sub>		ZnO	
	浓度 (重量%)	RSD (%) n = 6	浓度 (重量%)	RSD (%) n = 6	浓度 (重量%)	RSD (%) n = 6
spICP-MS	0.588	22.9	4.96	19.8	10.8	16.3
样品消解物	0.714	6.3	5.49	2.5	14.6	2.9
NP/总颗粒数之比	82%		90%		74%	

### 游泳池水中的纳米颗粒

使用多元素 spICP-MS 方法对四个游泳池水样中的 NP 含量进行测量。图 4 显示了三个泳池水样中含 Zn 的 NP 的时间分辨数据。表 5 所示的结果表明, 与室内游泳池相比, 在三个室外游泳池的水中发现了更高浓度的 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO NP。结果证实, 室外游泳池受防晒霜污染的影响更大。儿童游泳池 (室外游泳池 3) 中的 NP 浓度最高, 该游泳池比其他游泳池小得多, 且未配备水纯化系统。游泳池 3 中高浓度的 Ti 和 Zn 类 NP 也可能表明, 矿物质类防晒霜产品而非有机类产品已应用于儿童皮肤。

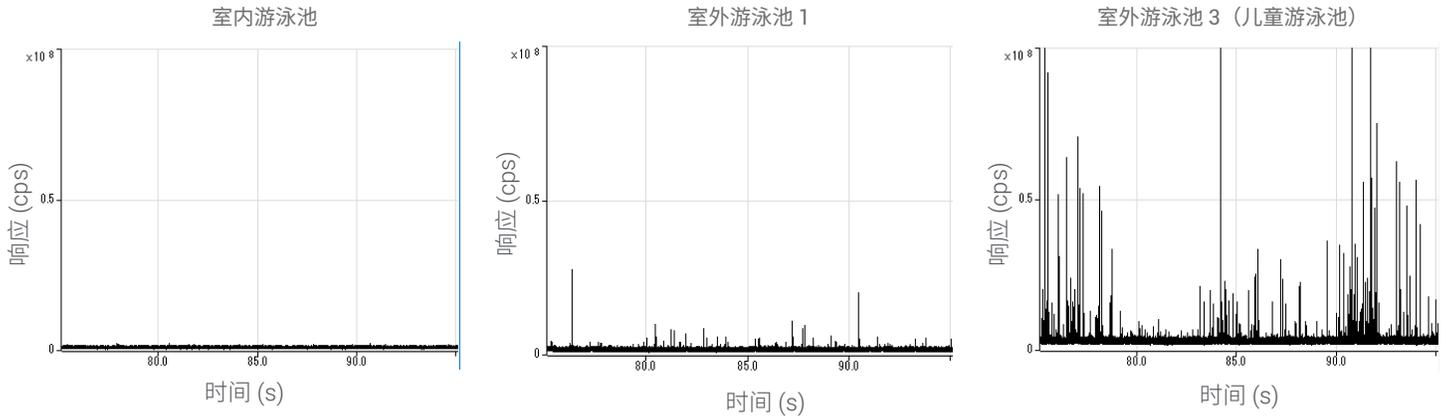


图 4. 三个游泳池水样中 ZnO NP 的时间分辨数据

表 5. 游泳池水样中 TiO<sub>2</sub> 和 ZnO NP 的浓度

	TiO <sub>2</sub> (ng/L)	ZnO (ng/L)
去离子水	未检出	未检出
室内游泳池	49	未检出
室外游泳池 1	309	146
室外游泳池 2	427	1040
室外游泳池 3 (儿童游泳池)	1100	1610

## 结论

使用多元素 spICP-MS 方法，能够快速准确地测定同一样品中含有不同和/或多种元素的纳米颗粒。ICP-MS MassHunter 的快速多元素纳米粒子分析功能允许在一次连续样品分析中分析各种组成的 NP。该方法能够在一次采集中提供多种元素的粒径、颗粒浓度和颗粒分布。

与针对每种目标元素分别采集 NP 数据相比，多元素 NP 方法简化了分析方法并显著缩短了样品运行时间。在一次访问样品瓶中测量多种元素，还可以最大程度降低污染风险，从而获得更高质量的数据。

利用该方法对防晒霜中含 Al、Ti 和 Zn 的 NP 以及游泳池水样中含 Ti 和 Zn 的 NP 进行了多元素分析。无需耗时的样品前处理，即可获得有价值的定性和定量数据。使用多元素 spICP-MS 方法测得的防晒霜样品中 Al、Ti 和 Zn NP 浓度的结果与使用微波消解制得的防晒霜样品的分析结果相当。

对于关注更多元素的应用，安捷伦快速多元素纳米粒子分析模式支持在一次样品运行中采集多达 16 种元素的 NP 数据。

## 参考文献

1. R. C. Merrifield, C. Stephan, J. Lead, Determining the Concentration Dependent Transformations of Ag Nanoparticles in Complex Media: Using SP-ICP-MS and Au@Ag Core-Shell Nanoparticles as Tracers, *Environ. Sci. Technol.* **2017**, 51, 3206-3213
2. F. von der Kammer, S. Legros, E. H. Larsen, K. Loeschner, T. Hofmann, Separation and characterization of nanoparticles in complex food and environmental samples by field-flow fractionation, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 30, No. 3, **2011**
3. S. Choi, M. Johnston, G. Wang, C. P. Huang, A seasonal observation on the distribution of engineered nanoparticles in municipal wastewater treatment systems exemplified by TiO<sub>2</sub> and ZnO, *Science of the Total Environment*, **2018**, 625, 1321-1329
4. Y. C. Huang, R. Fan, M. A. Grusak, J. D. Sherrier, C. P. Huang, Effects of nano-ZnO on the agronomically relevant *Rhizobium*-legume symbiosis, *Science of Total Environment*, **2014**, 497-498, 78-90
5. S. K. Jeon, E. J. Kim, J. Lee, S. Lee, Potential risks of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles released from sunscreens into outdoor swimming pools, *Journal of Hazardous Materials*, **2016**, 317, 312-318
6. R. D. Holbrook, D. Motabar, O. Quiñones, B. Stanford, B. Vanderford, D. Moss, Titanium distribution in swimming pool water is dominated by dissolved species, *Environmental Pollution*, **2013**, 181, 68-74
7. NIST Standard Reference Material 1898 (Titanium Dioxide Nanomaterial) Certificate of Analysis, **2012**
8. H. Pace, N. J. Rogers, C. Jarolimek, V. A. Coleman, C. P. Higgins, J. F. Ranville, Determining Transport Efficiency for the Purpose of Counting and Sizing Nanoparticles via Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2011**, 83, 9361-9369

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

**800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)**

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018  
2018年10月11日，中国出版  
5994-0310ZHCN

 **Agilent**  
Trusted Answers