

# ICPMS-2030 测定单纳米颗粒

杨永建<sup>1</sup> 罗瑞平<sup>2</sup> 石欲容<sup>3</sup>

<sup>1</sup> (中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

<sup>2</sup> (中国科学院高能物理研究所, 中科院纳米生物效应与安全性重点实验室, 北京 100049)

<sup>3</sup> (岛津企业管理(中国)有限公司北京 100020)

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS), 由于其高灵敏度, 宽线性范围 (可达 9 个数量级), 分析速度快等优点, 已经成为纳米材料分析的一种有效工具。本文采用岛津 ICPMS-2030 进行了单纳米颗粒的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质, 使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用的 HCl 和 HNO<sub>3</sub> 为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。40 nm 金纳米颗粒标准物质 (GBWE120127) 购自国家纳米科学中心 (NCNST)。

### 1.3 仪器参数

等离子体参数:

高频功率: 1.2 kW 辅助气流速: 1.1 L/min

矩管类型: Mini 雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm 等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min 雾化器类型: 同心

雾室温度: 5°C 高频频率: 27.12 MHz

### 1.4 实验方法

所有的 AuNP 用超纯水稀释, 样品稀释定容后超声分散 15 min。待测样现用现配, 颗粒物浓度控制在 10<sup>8</sup>L<sup>-1</sup> 左右。溶解态金标准用混酸 (1% HNO<sub>3</sub> 和 1% HCl) 配制。检测之前, 仪器经过调谐液调谐达到最佳条件, 样品测定前分别用超纯水和混酸冲洗进样系统。

## 2. 结果与讨论

实验采用 3\*10<sup>6</sup> 个/L 40nm 的 AuNPs, 0.5μg/L、1μg/L、2μg/L 溶解态 Au 进行相关实验。得到的脉冲信号与单纳米颗粒度之间的关系换算如下:

得到的脉冲信号 (F<sub>np</sub>) 与进入质谱的纳米颗粒个数 (N<sub>np</sub>) 的关系见公式 (1); 利用已知颗粒浓度的纳米标准物质分析, 可以根据公式 (1) 计算出进样效率 ε。如果使用元素的

标准溶液在相同的条件下分析，可以得到进入的元素质量（W）与质谱信号强度（ $I_p$ ）的关系（公式 2 和 3）；利用一系列已知浓度的标准溶液，可以得到 W 与  $I_p$  标准曲线的斜率 m 和截距 b；如果纳米材料是圆球型，并已知使用元素的质量分数 f 和离子化效率  $\eta_i$ ，可以根据公式（3）和（4）得到纳米颗粒的粒径 d：

$$F_{NP} = \varepsilon Q_{sam} N_{NP} t_{dwell} \quad (1)$$

$$W = C_{std} \varepsilon Q_{sam} t_{well} \quad (2)$$

$$m_p = f^{-1} \left[ \frac{I_p / \eta_i - b}{m} \right] \quad (3)$$

$$d = \sqrt[3]{\left[ \frac{6m_p}{\pi\rho} \right]} \quad (4)$$

其中  $F_{NP}$  为脉冲信号的数量； $\varepsilon$  为进样效率； $Q_{sam}$  为进样速率； $N_{NP}$  为溶液中纳米材料数量浓度； $t_{dwell}$  为驻留时间；W 为进入质谱的元素质量； $C_{std}$  为标准溶液质量浓度； $m_p$  为单个纳米颗粒的质量；f 为纳米颗粒中测量元素的质量分数（对于金纳米颗粒 f 等于 1）； $I_p$  为单个纳米颗粒的信号强度； $\eta_i$  为纳米材料在等离子质谱中的离子化效率（对于金纳米颗粒，离子化效率为 100 %）；m 和 b 为标准曲线的斜率和 y-截距；d 为纳米颗粒直径； $\rho$  为纳米颗粒的密度。

测定  $3 \times 10^6$  个/L AuNPs 和空白测定脉冲信号时间扫描图如图 1 中 A、C，经过统计得到其数据直方图。

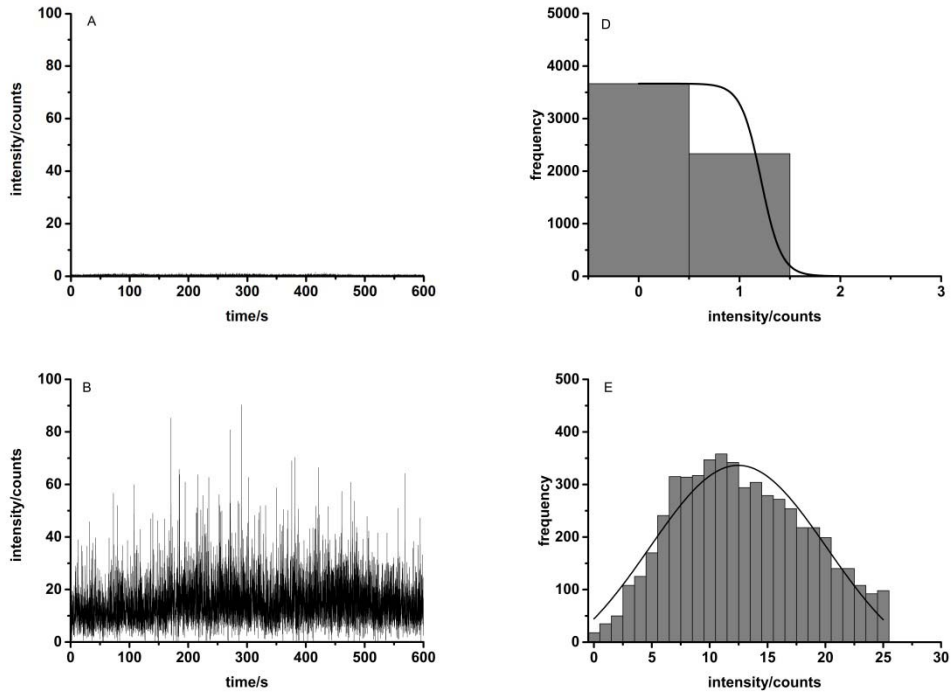


图 1 A、B 分别为水、 $3 \times 10^6$  个/mL 40nm AuNPs 时间扫描图；D、E 为对应的信号直方图

测定 0.5ppb、1ppb、2ppb 溶解态金，浓度与强度的关系式，根据公式 (1) (2)，得到质量与强度的标准曲线方程为： $y=2.1 \times 10^{10}X+0.045$ ，根据公式 (3) 得到质量与信号强度的关系曲线为： $m_p=I_p-0.45/2.1 \times 10^{10}$ ，然后根据公式 (4)，得到 40nmAuNPs 的粒径分布图，结果见图 2，从图可以看出，测定得到的粒径在 40nm 处是最大，以 40nm 为中心呈现正态分布，与购买的标准品上标示值相吻合。

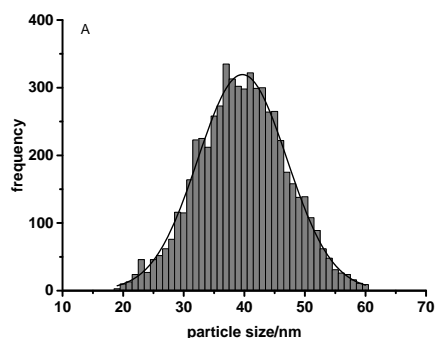


图 2  $3 \times 10^6$  个/mL 40nm AuNPs 粒径分布图

### 3. 总结

在 Shimadzu ICPMS-2030 上通过参数优化实现了单纳米颗粒的测定，通过 ICPMS 可以快速得到样品组成元素、粒径分布、颗粒物浓度等相关信息，对各领域的纳米材料研究提供一种快捷的解决方案。