

ICP - Mass Spectrometry

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 $^{14}\text{N}_2^+$ and $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 的同位素 ($^{28}\text{Si} \approx 92\%$ 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 SiO_2 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 SiO_2 , 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_2 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 SiO_2

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_2 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 N_2^+ 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 SiO_2 颗粒在200nm处未经处理的信号, 每个峰都是 SiO_2 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 SiO_2 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)

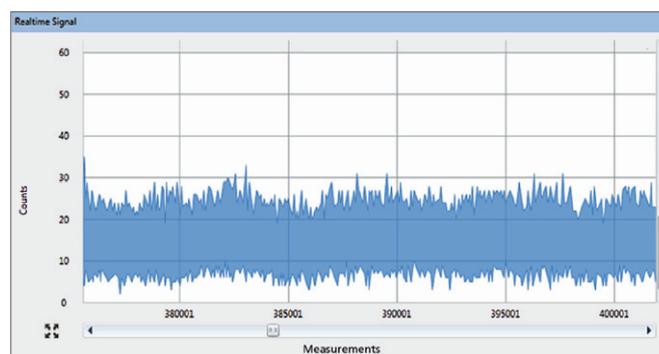


Figure 1. Unprocessed signal of deionized water at m/z 28 with a dwell time of 100 μs using SP-ICP-MS in Standard mode.

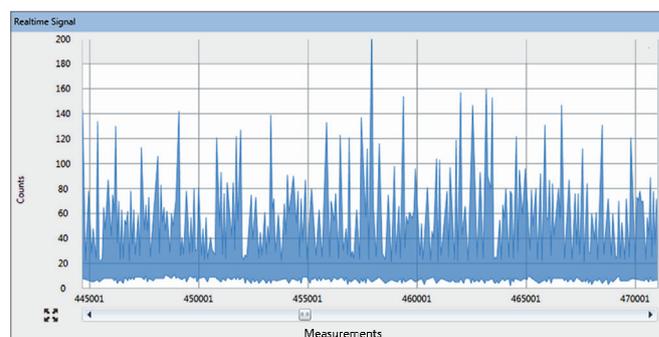


Figure 2. Unprocessed signal of 200 nm SiO_2 particles deionized water at m/z 28 with a dwell time of 100 μs using SP-ICP-MS in Standard mode.

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。