

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2019.04.014

单颗粒-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法表征纳米抗菌商品中纳米银颗粒粒径分布

杨远¹ 李晟¹ 邓凯云¹ 龚震宇² 邓飞跃³

(1 湖南农业大学 资源环境学院,长沙 410128;2 长沙环境保护职业技术学院 环境监测系,长沙 410004;3 中南大学 化学化工学院,长沙 410083)

摘要 建立了单颗粒-电感耦合等离子体质谱法(Single particle ICP-MS, SP-ICP-MS)测定纳米抗菌商品中纳米银颗粒(Silver nanoparticles, AgNPs)粒度分布的方法。首先采用微波消解-ICP-MS法测定了纳米抗菌商品中的总银含量,确定样品稀释倍数。然后在 SP-ICP-MS 模式下,测定三种 AgNPs 标准样品(30、50 和 80 nm)的粒径,所得结果与供应商提供的 TEM 值接近,说明 SP-ICP-MS 法能够准确表征水溶液中 AgNPs 的粒径分布,同时采用 SP-ICP-MS 测定了纳米抗菌商品中纳米银颗粒粒径分布。方法简单快速、灵敏度高,能够为纳米抗菌材料中 AgNPs 表征提供准确的表征方法。

关键词 纳米银;纳米抗菌商品;单颗粒-电感耦合等离子体质谱法;粒径分布

中图分类号:O657.63;TH843 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2019)04-0000-00

Detection of Silver Nanoparticle in Nano-antibacterial Consumer Products Using Single Particle-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

YANG Yuan¹, LI Sheng¹, DENG Kaiyun¹, GONG zhenyu², DENG Feiyue³

(1. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China;

2. Environmental Monitoring Department, Changsha Environmental Protection College, Changsha, Hunan 410083, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract A method based on single particle ICP-MS was developed to the characterization of size distribution of the silver nanoparticles (AgNPs) in nano-antibacterial consumer products. Firstly, the total silver content in consumer products was detected using microwave digestion to make sure the dilution ratio of consumer products for the characterization of size distribution of AgNPs. Then the SP-ICP-MS method was used to detect the size of three standard AgNPs samples (30, 50 and 80 nm), and the results were in

收稿日期:2019-04-22 **修回日期**:2019-05-26

基金项目:

作者简介:杨远,男,实验师,主要从事环境样品中新兴污染物检测研究。E-mail:yangyuan041@163.com

本文引用格式:杨远,李晟,邓凯云,龚震宇,等.单颗粒-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法表征纳米抗菌商品中纳米银颗粒粒径分布[J].中国无机分析化学,2019,9(4):-.

YANG Yuan, LI Sheng, DENG Kaiyun, GONG zhenyu. et al. Detection of Silver Nanoparticle in Nano-antibacterial Consumer Products Using Single Particle-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(4):-.

accordance with the TEM result provided by manufacturers, which indicated that the established SP-ICP-MS method could detect the size of AgNPs. So the SP-ICP-MS method was used for the characterization of size distribution of the AgNPs in nano-antibacterial consumer products. This proposed method is fast, simple and high sensitivity, which could provide an accurate AgNPs size distribution in nano-antibacterial consumer products.

Keywords silver nanoparticles; nano-antibacterial consumer products; single particle-ICP-MS; size distribution

引 言

纳米科技的迅速发展为纳米材料开拓了广阔的市场空间,巨大的市场驱动着各种新型纳米材料投入生产并使用。据有关调查数据表明,2011-2015年纳米商品的全球市场可达1 000亿美元/a,纳米技术被誉为21世纪经济发展的主要驱动力,其在生物医药、化学化工、环境、能源、信息、航空航天及日用化工方面均具有广泛的应用^[1]。据报道,目前市场中大约存在着1 800种商品级纳米材料,常见的纳米材料有纳米二氧化钛(TiO₂NPs)、纳米二氧化硅(SiO₂NPs)、纳米氧化锌(ZnONPs)及纳米金(AuNPs)、纳米银(AgNPs)等^[2]。其中,纳米银材料因其优异的抗菌性能被广泛应用于化妆品、医药、食品包装材料等领域。然而,随着AgNPs使用量的增加,其向环境的排放已被诸多研究证实,使之成为一种新兴污染物,这引发了科学界对其生态负面影响^[3]的广泛关注。

通过文献调研,仅有有限的研究报道了纳米银颗粒及其释放出的银离子毒性。为评估工程纳米材料对环境的潜在生态风险,就须了解其环境污染特征与生态毒理学效应。然而,由于缺乏可靠的分析方法,AgNPs的环境监测数据现在还非常缺乏。因此,建立一种准确可信的复杂基质中AgNPs的定性和定量分析方法,以研究其毒性效应具有重要意义。

目前,纳米材料的新兴表征法主要有浊点萃取及电感耦合等离子体质谱联用(CPE-ICP-MS)法、场流分离及ICP-MS联用(FFF-ICP-MS)法、流动色谱及ICP-MS联用(HDC-ICP-MS)法以及单颗粒ICP-MS法等^[4]。其中,CPE-ICP-MS被认为是一种有效区分Ag纳米粒子和Ag⁺组分的方法,AgNPs通过浊点萃取后采用微波进行消解,然后通过ICP-MS进行测定,Ag⁺浓度由总Ag浓度与Ag纳米粒子浓度之差所得,但该方法相对复杂,所耗时间较长,不适合纳米Ag组分的分离检测^[5-6]。FFF-

ICP-MS联用技术能够对粒径为2~1 000 nm的大分子、胶体和工程纳米材料进行分离,而且许多文献报道了采用FFF-ICP-MS联用技术表征Ag纳米粒子,证明了其应用潜力。然而,尽管纳米颗粒能够通过粒度进行分离,但是对于低分子量的检测,如Ag⁺的测定,FFF技术分离效果不佳,明显限制了FFF-ICP-MS技术对于工程纳米材料的分离检测^[7]。HDC-ICP-MS是另一种分离工程纳米粒子的方法,Tiede等报道了HDC-ICP-MS法测定污水污泥中的纳米银,指出HDC-ICP-MS联用技术在测定环境中纳米Ag粒子是一种值得信赖的方法。然而,同FFF技术相比,HDC色谱在分离不同粒度的纳米粒子,分辨率较差^[8]。相比之下,SP-ICP-MS技术由于具有高选择性、高灵敏度和多元素同时测定等优势,特别适合纳米材料的表征分析,在测定金属工程纳米材料领域中被普遍认为是值得信赖的分析工具。SP-ICP-MS技术在分析溶解性Ag⁺和AgNPs时,得到了青睐,这种技术不需要任何分离装置,直接将样品导入ICP-MS中,时间分辨光谱以停留时间的方式(通常为5~10 ms)记录。能够从这种光谱中获得多种信息,峰值信号的频率与样品中存在的纳米粒子数量相关,其粒度检出限为20 nm,背景信号则包括溶解Ag(I)、仪器噪音和粒度小于20 nm的纳米粒子^[9-12]。同FFF-ICP-MS等技术相比,SP-ICPMS能够获得较好检出限,具有广阔的应用前景。

以上所提到的技术在分析AgNPs、Ag⁺及其相关组分的研究中均具有较高的潜力。本实验的研究目的是基于SP-ICP-MS技术,建立了复杂基质的纳米抗菌商品中AgNPs粒径分布的灵敏度高、选择性好分析方法。

1 实验部分

1.1 主要实验仪器

Agilent 7700x ICP-MS(美国安捷伦公司),配备Micromist雾化器(美国安捷伦公司),电子天平

(感量 0.000 1 g, 上海舜宇), 微波消解仪(上海新仪公司); 超纯水仪(成都优普, 电阻率 $> 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 实验试剂

高纯氩气(纯度 $> 99.99\%$), HNO_3 (优级纯, 上海国药集团化学试剂有限公司), H_2O_2 (优级纯, 上海国药集团化学试剂有限公司), Ag 离子标准储备溶液(1 000 mg/L, 北京钢铁研究院), 30、50 和 80 nm AgNPs 标准悬浊液购于 nano Composix 公司(圣迭哥, CA, 美国), 其理论粒径分别为 $(32.3 \pm 3.2) \text{ nm}$ 、 $(953.4 \pm 4.40) \text{ nm}$ 和 $(79.0 \pm 8.7) \text{ nm}$, AgNPs 质量浓度为 20 mg/L; 购于 BBI 公司的 60 nm AuNPs 标准悬浊液(Cardiff, 英国, 质量浓度, 50 mg/L, 纳米颗粒浓度: $2.6 \times 10^{10} \text{ particles/mL}$) 用于测定 ICP-MS 的传输效率。生产厂家提供的 TEM 报告已证明 AgNPs 和 AuNPs 的多分散性和纳米颗粒的近似球状。1 $\mu\text{g/L}$ 的 Li、Co、Y、Tl、Ce 和 Ba 仪器调谐液购于安捷伦公司(美国, 2% v/v HNO_3 介质)。所用器皿均采用 HNO_3 (1+3) 溶液浸泡至少 24 h 以上, 使用之前采用超纯水冲洗干净, 备用。

1.3 样品采集

选取 3 种含纳米银成分的纳米银抗菌商品(纳米银抗菌厨房洗液、纳米银抗菌运动袜和纳米银抗菌鼻炎净)为研究对象, 该 3 种商品均购于互联网。

1.4 实验方法

1.4.1 ICP-MS 仪器操作条件

待 ICP-MS 点火炬稳定 30 min 后, 采用调谐液对仪器进行调谐, 使 ICP-MS 仪器获得最佳的测定状态。ICP-MS 的单颗粒模式下测定参数如表 1 所示。

表 1 单颗粒-ICP-MS 的仪器操作参数

Table 1 Instrumental parameters of single particle ICP-MS

安捷伦 7700x ICP-MS	参数设置
RF 功率/W	1 550
载气/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.05
雾化室温度/ $^{\circ}\text{C}$	2
蠕动泵流速/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.36
数据采集模式	TRA
积分时间/ms	3
采集时间/s	60
同位素监控	^{107}Ag 或 ^{197}Au

1.4.2 标准溶液的配制

1.4.2.1 单颗粒-ICP-MS 测定模式

1) Ag 离子标准溶液的配制: 对 Ag 离子标准溶液采用 HNO_3 (1%) 进行稀释, 分别配制 0、0.5、

1.0、2.0、5.0 $\mu\text{g/L}$ 5 个标准点。此过程用于测定 ICP-MS 法的 Ag 灵敏度。2) ICP-MS 传输效率的测定: 使用超纯水将 60 nm AuNPs 标准溶液(50 mg/L)稀释至 60 nm AuNPs 标准工作溶液(50 ng/L), 并在 SP-ICP-MS 模式下采集其数据。

1.4.2.2 Ag 总量测定模式

Ag 离子标准溶液的配制: 对 Ag 离子标准溶液采用 HNO_3 (1%) 进行稀释, 分别配制 0、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 5 个标准点。此过程用于测定纳米抗菌商品 Ag 总含量。

1.4.3 SP-ICP-MS 的数据处理

基于本课题组前期的工作^[12-13], 主要采用 5σ 标准区别 NPs 信号和仪器背景信号及 Ag 离子态信号。具体迭代步骤如下: 1) 选择合适的参数值 $n=5$; 2) 计算整个数据标准偏差 σ 和平均值 μ ; 3) 将整个数据中超过 $\mu+5\sigma$ 的数据点移除; 4) 将去除后的数据组重复步骤 2) 和步骤 3); 5) 直到无数据点可移除, 迭代结束。大于 5σ 的脉冲信号可认为是纳米颗粒的信号。将筛选出纳米颗粒信号值带入到 SP-ICP-MS 理论公式或 SPC-tool 文件(网络免费下载)以获得 AgNPs 粒径分布及纳米颗粒浓度。

1.5 样品前处理

1.5.1 纳米抗菌材料中 Ag 总量

为了准确地测定纳米抗菌材料中 AgNPs , 首先要确定总银含量。纳米抗菌材料中 Ag 总量的前处理主要采用微波消解法, 其具体的前处理步骤可参考本课题组之前的工作^[14]。

1.5.2 纳米抗菌材料中 AgNPs 表征

在采用 SP-ICP-MS 分析 AgNPs 过程中, 为避免两个或多个金属纳米颗粒在同一个停留时间内同时进入到等离子体中受到激发, 并错误地被质谱检测器认为是单个 AgNPs , 通常需保证在单颗粒模式下, 纳米颗粒的信号数量小于总信号数量的 10%^[12]。

对于纳米银抗菌商品中 AgNPs 的表征, 需保证 AgNPs 自有的物理化学属性在前处理和测定过程中不发生变化, 一般不采用强酸对样品进行消解, 原因在于强酸消解会破坏 AgNPs 结构, 将 AgNPs 转变为 Ag^+ 。因此, 对于液态状纳米抗菌商品中 AgNPs 的分析, 首先测定其总 Ag 浓度, 然后再采用超纯水将样品稀释至一定的浓度(一般为几十 ng/L~几百 ng/L), 上机测定前, 将稀释样品水浴超声 10 min 以分散 AgNPs 。对于纳米抗菌袜中 AgNPs , 通过模拟洗涤过程, 将 AgNPs 和 Ag^+ 等组

分从纳米抗菌袜中释放出来。具体的实验操作步骤可参考 Soto-Alvaredo 的工作^[15]:将准确称取粉碎好的运动袜(1.000 0 g)加入 100 mL pH 值为 6.8 的 10 mmol/L 醋酸铵和 10 mmol/L SDS 的溶液中,在避光的情况下,磁力搅拌 2 h。接着收集溶液,测定其总 Ag 含量,根据释放出总 Ag 浓度,采用超纯水将样品稀释至一定的浓度(一般为几十 ng/L~几百 ng/L),在采用 SP-ICP-MS 分析模式前,将稀释样品水浴超声 10 min 分散 AgNPs。为防止 Ag 在进样系统中的残留,在样品与样品测定之间采用 HNO₃(3%)溶液清洗进样系统。

2 结果与讨论

2.1 纳米抗菌商品中总 Ag 含量的分析

采用微波消解法进行纳米抗菌商品中总 Ag 含量分析的前处理方法,其原因在于:微波消解法具有高压密闭的特性,能够在极短的时间内将待测元素从样品释放进入到溶液中,同时待测元素的回收率通常很好。另外,与传统的湿法消解相比较,微波消解法不产生大量的酸雾,减小了对环境和人体的危害。在进行总 Ag 含量的测定时,为校正测定时待测元素信号值由于基体效应、传输效应、雾化效率、电离效应或仪器漂移发生变化,通常采用在线添加一定浓度的内标元素进行校正。因此,选择合适的内标元素尤为重要。一般的选择内标原则是待测溶液中几乎不存在的元素,该内标元素与待测元素质量比较接近,其电离电位与待测元素的电离电位比较接近。因此,在本实验中,选用¹⁰³Rh 作为内标元素。在实验进行中,通常将 1 mg/L ¹⁰³Rh 内标溶液通入到三通中,由于内标管内径为进样管 1/20,所以¹⁰³Rh 内标元素在进样系统中浓度约为 50 μg/L,因此能够有效地校正 ICP-MS 分析时的偏差。由于¹⁰⁷Ag 几乎不存在多元素质谱干扰,所以无需开启碰撞反应池模式,只需在 NO Gas 模式下进行测定。

实验测定了 3 种纳米抗菌商品中总 Ag 含量,同时对前处理方法进行了加标回收实验,回收率在 93.1%~105%,说明本方法能够满足纳米抗菌商品中总 Ag 的分析,实验结果见表 2。由表 2 的结果可知,采用微波消解-ICP-MS 法能够准确地测定纳米

抗菌商品中总 Ag 含量,纳米抗菌商品中总银含量在数十到数百 μg/L 之间。因此,为了准确表征纳米抗菌商品中 AgNPs 粒径分布,需要将样品稀释至数十 ng/L~数百 ng/L。

表 2 实际样品中总 Ag 含量(μg/L)及回收率测定

Table 2 Total Ag content (μg/L) in real samples

商品	and their recoveries (n=3) / (μg · L ⁻¹)			
	本底浓度	加标浓度	测定值	加标回收率 ¹⁾
运动袜	15.35	20.00	33.20	93.9
厨房洗液	310.35	200.00	498.70	99.7
鼻炎净	19.35	20.00	41.50	105

注:1)单位为%。

2.2 纳米抗菌商品中 AgNPs 的表征

采用微波消解-ICP-MS 法测定了 3 种纳米抗菌商品中总银含量,根据这 3 种商品中总 Ag 浓度,需要将运动袜和鼻炎净样品采用超纯水分别稀释 500 倍,将厨房洗液样品稀释 2 000 倍,3 种纳米抗菌商品的原始信号见图 1。由图 1(c)可知,¹⁰⁷Ag 信号分布均匀(130 counts/3 ms 附近),基本上不存在¹⁰⁷Ag 脉冲信号,¹⁰⁷Ag 信号基本由 Ag⁺(离子态的 Ag)产生,说明抗菌厨房洗液中几乎不存在 AgNPs。由图 1(a)和图 1(b)可知,通过采用 SP-ICP-MS 测定两种抗菌商品,这两种商品产生大量¹⁰⁷Ag 脉冲信号,说明两种纳米抗菌商品中含有 AgNPs,同时也存在一部分¹⁰⁷Ag 信号均匀地分布在 30 counts 附近,该部分信号应该是由 Ag⁺和仪器的背景信号产生。

在进行 SP-ICP-MS 测定纳米抗菌商品中 AgNPs 粒径分布之前,采用 SP-ICP-MS 法测定了 10 ng/L 30 nm, 50 ng/L 50 nm 和 100 ng/L 80 nm AgNPs 溶液验证本方法的准确性。实验结果见表 3。由表 3 可知,SP-ICP-MS 法测定 AgNPs 的测定结果与生产厂家提供的 TEM 值基本一致,说明 SP-ICP-MS 法能够准确表征水样中 AgNPs 粒径分布。因此,采用 SP-ICP-MS 法测定了稀释后的纳米抗菌商品(鼻炎净和运动袜样品),并应用 SP-ICP-MS 公式将 AgNPs 脉冲信号转化为 AgNPs 粒径分布如图 2 所示。由图 2 可以看出,SP-ICP-MS 法能够很好地表征纳米抗菌商品中 AgNPs 粒径分布,建立的 SP-ICP-MS 能够为准确表征纳米抗菌商品中 AgNPs 粒径分布提供可靠的分析方法。

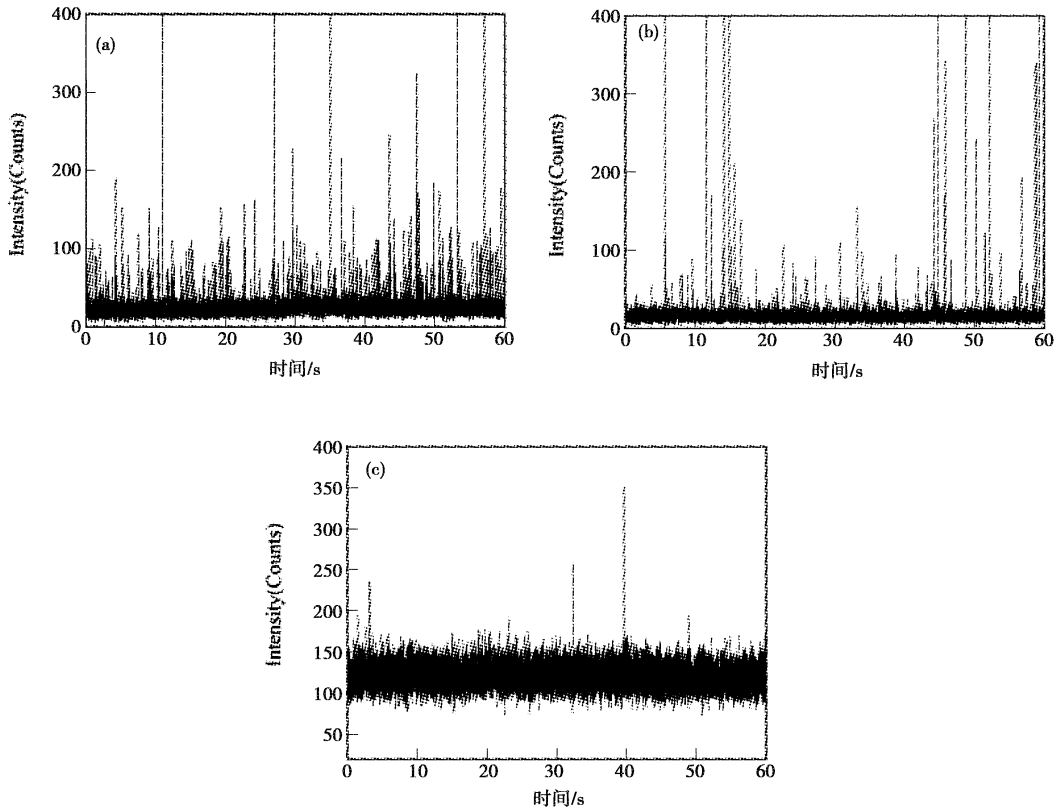


图 1 纳米抗菌商品中 AgNPs 原始信号:(a) 稀释 500 倍鼻炎净,(b) 稀释 500 倍运动袜提取液,(c) 稀释 2 000 倍抗菌厨房洗液
Figure 1 Raw signal of nano-antibacterial consumer products: (a) antibacterial nasal spray (b) sports socks (c) kitchen cleansing spray

表 3 SP-ICP-MS 法测定 AgNPs 标准溶液粒径分布

Table 3 Size distribution of standard AgNPs using SP-ICP-MS ($n=3$)

AgNPs 样品粒径/nm	TEM 值/nm	平均值/nm	中间值/nm	浓度/(ng · L ⁻¹)
30	32.3 ± 3.32	34.3 ± 0.8	33.2 ± 0.9	10.0
50	53.4 ± 4.4	52.3 ± 1.8	53.8 ± 1.9	50.0
80	79.0 ± 8.7	76.2 ± 2.7	80.3 ± 2.4	100.0

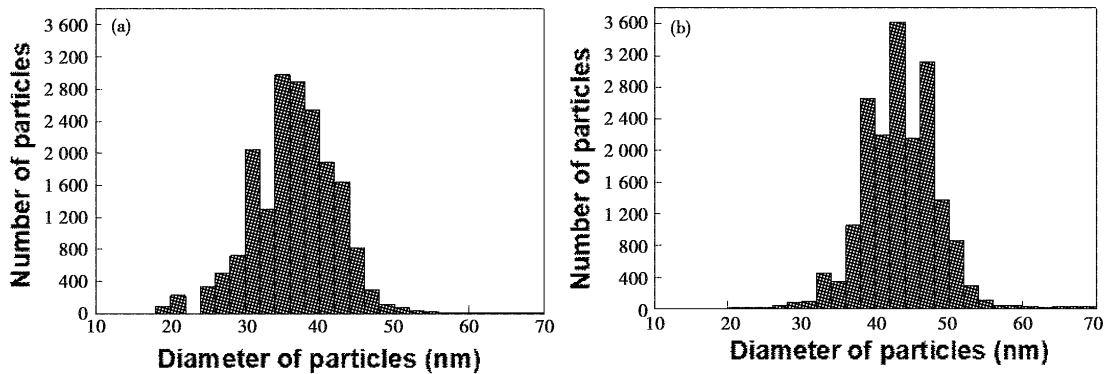


图 2 SP-ICP-MS 表征纳米抗菌商品中 AgNPs 粒径分布:(a) 运动袜 (b) 鼻炎净
Figure 2 Size distribution of AgNPs in nano-antibacterial consumer products using SP-ICP-MS
(a) Sports socks (b) Antibacterial nasal spray

3 结论

建立了 SP-ICP-MS 法测定了纳米抗菌商品中 AgNPs 粒径分布的方法。首先通过微波消解-ICP-MS 法测定纳米抗菌商品总银含量,确定测定纳米抗菌商品 AgNPs 稀释倍数,再采用 SP-ICP-MS 法测定纳米抗菌商品中 AgNPs 粒径分布。该方法分析速度快、灵敏度高、抗干扰能力强,能够准确表征纳米抗菌材料中 AgNPs 粒径分布。

参考文献

- [1] VANCE M E, KUIKEN T, VEJERANO E P, et al. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, 6(1): 1769-1780.
- [2] NEL A, XIA T, MADLER L, et al. Toxic potential of materials at the nanolevel [J]. *Science*, 2006, 311 (5761): 622-627.
- [3] WIESNER M R, LOWRY G V, ALVAREZ P, et al. Assessing the risks of manufactured nanomaterials [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(14): 4336-4345.
- [4] LABORDA F, BOLEA E, CEPRIÁ G, et al. Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: A review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2016, 904:10-32.
- [5] YANG Y, LUO L, LI HP, et al. Separation and determination of silver nanoparticle in environmental water and the UV-induced photochemical transformations study of AgNPs by cloud point extraction combined ICP-MS [J]. *Talanta*, 2016, 161:342-349.
- [6] CHAO J B, LIU J F, YU S J, et al. Speciation analysis of silver nanoparticles and silver ions in antibacterial products and environmental waters via cloud point extraction-based separation [J]. *Anal Chem*, 2011, 83 (17): 6875-6882.
- [7] HEROULT J, NISCHWITZ V, BARTCZAK D, et al. The potential of asymmetric flow field-flow fractionation hyphenated to multiple detectors for the quantification and size estimation of silica nanoparticles in a food matrix [J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2014, 406 (16): 3919-3927.
- [8] TIEDE K, BOXALL A B A, WANG X, et al. Application of hydrodynamic chromatography-ICP-MS to investigate the fate of silver nanoparticles in activated sludge [J]. *J Anal At Spectrom*, 2010, 25 (7): 1149-1154.
- [9] YANG Y, LONG C-L, YANG Z-G, et al. Characterization and Determination of Silver Nanoparticle Using Single Particle-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(11): 1553-1560.
- [10] PACE H E, ROGERS N J, JAROLIMEK C, et al. Determining transport efficiency for the purpose of counting and sizing nanoparticles via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2011, 83(24): 9361-9369.
- [11] TUORINIEMI J, CORNELIS G, HASSELLOV M. Size discrimination and detection capabilities of single-particle ICPMS for environmental analysis of silver nanoparticles [J]. *Anal Chem*, 2012, 84 (9): 3965-3972.
- [12] YANG Y, LONG C-L, LI H-P, et al. Analysis of silver and gold nanoparticles in environmental water using single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 563-564: 996-1007.
- [13] LUO L, YANG Y, LI H, et al. Size characterization of silver nanoparticles after separation from silver ions in environmental water using magnetic reduced graphene oxide [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 612:1215-1222.
- [14] 王林, 杨远, 邓飞跃, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定纳米银抗菌产品中多种微量元素 [J]. *中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry)*, 2017, 7(4): 21-27.
- [15] SOTO-ALVAREDO J, MONTES-BAYON M, BETTMER J. Speciation of silver nanoparticles and silver (I) by reversed-phase liquid chromatography coupled to ICPMS [J]. *Anal Chem*, 2013, 85 (3): 1316-1321.