# spICP-MS 准确定量多分散 金纳米颗粒的颗粒数量浓度

# 李秀城1,巢静波1,董丽洁1,房叶天1,2,董硕飞3

(1. 中国计量科学研究院化学所,北京 100029;2. 北京化工大学,北京 100029;3. 安捷伦科技(中国)有限公司,北京 100102)

摘要:建立了基于单颗粒电感耦合等离子体质谱(spICP-MS)法准确定量分析多分散金纳米颗粒 (AuNPs)的颗粒数量浓度。以包含 30 nm 和 60 nm AuNPs 的多分散样品为研究对象,考察载气流速和 采样深度对尺寸分辨率,以及采集时间和驻留时间对颗粒数量浓度测定结果的影响。研究表明:优化载 气流速能显著改善尺寸分辨率,而采样深度的影响相对较小,在载气流速 0.8 L/min、采样深度 9 mm 时,获得了最佳的尺寸分辨率;延长采集时间能有效降低测定结果的相对标准偏差(RSD),当采集时间增 加至180 s时,多分散样品中 30 nm 和 60 nm AuNPs 颗粒数量浓度测定值的相对标准偏差降至 5%以下 (n=3);洗取驻留时间为0.1 ms时,测定结果与配制值相符,且颗粒信号与离子信号的区分更加明显。在 优化的条件下,粒径和颗粒数量浓度检出限分别为 10 nm 和 49 NPs/g。采用本方法对不同混合比例的多 分散样品进行定量分析,其测定结果与标准值相符,证明了方法的可靠性。将该方法应用于自来水、泉水 和湖水中多分散纳米颗粒的定量测定,3种水样的加标回收率在80%~120%之间。本方法具有尺寸分辨 率高、测量精密度好、离子干扰小等优点,可为环境基体中多分散纳米颗粒的定量测定提供方法参考。 关键词:金纳米颗粒(AuNPs);多分散;颗粒数量浓度;单颗粒电感耦合等离子体质谱(spICP-MS) 中图分类号:0657.63 文献标志码:A **文章编号:**1004-2997(2022)03-0389-10 doi:10.7538/zpxb.2021.0161

# Quantification of the Particle Number Concentration of Polydisperse Gold Nanoparticles Based on spICP-MS

LI Xiu-cheng<sup>1</sup>, CHAO Jing-bo<sup>1</sup>, DONG Li-jie<sup>1</sup>, FANG Ye-tian<sup>1,2</sup>, DONG Shuo-fei<sup>3</sup>

 (1. Division of Chemical Metrology and Analytical Science,
 National Institute of Metrology, Beijing 100029, China; 2. Chemical Engineering School,
 Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
 3. Agilent Technologies Inc., Beijing 100102, China)

**Abstract**: A method based on single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (spICP-MS) was established to accurately quantify the particle number concentration of polydisperse gold nanoparticles (AuNPs) sample with two sizes of 30 nm and 60 nm. The effect of carrier gas flow rate and sampling depth on the size resolution, as well as the effect of acquisition time and dwell time on the measured particle number concentration were investigated. The results showed that the optimized carrier gas flow rate could significantly improve the size resolution, while the impact of the sampling depth was relatively negligible. The highest size resolution was obtained when the carrier gas flow rate was 0.8 L/min and the sampling depth was 9 mm, and the extended acquisition time could effectively reduce the relative standard deviation (RSD) of the result. When the acquisition time was increased to 180 s, the particle number concentration of 30 nm and 60 nm AuNPs in the polydisperse sample was lower than 5% (n=3). When the dwell time was selected as 0.1 ms, the result was consistent with the prepared value, and the particulate and ionic Au could be entirely separated. Under the optimized conditions, the detection limits of particle size and particle number concentration were 10 nm and 49 NPs/g, respectively. The established method was employed successfully to quantify the polydisperse sample with different mixing ratios, and the results were consistent with the standard values, proving the reliability of the method. Finally, this method was successfully applied to tap water, spring water and lake water, and the recovery rates of the three water samples were satisfied in the range of 80%-120%. The method has the advantages of high size resolution, better precision and low ion interference, which is an accurate method for the quantification of polydisperse nanoparticles in the environmental matrix.

**Key words**: gold nanoparticles (AuNPs); polydispersity; particle number concentration; single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (spICP-MS)

金纳米颗粒(AuNPs)作为一种常见的金 属纳米材料,因具有化学性质稳定、制备方法成 熟、易于表面修饰等特点,被广泛应用于生物监 测<sup>[1-3]</sup>、癌症治疗<sup>[4-6]</sup>、药物递送<sup>[7-9]</sup>等领域。纳 米颗粒在生产和使用过程中很容易进入环境, 有研究表明,AuNPs 能够积累在生物体内,并 对多种器官造成损伤<sup>[10]</sup>,这引发了人们对其潜 在风险的关注。纳米颗粒毒性与颗粒数量浓度 密切相关,其作为评价纳米颗粒样品的重要参 数,直接决定纳米颗粒样品的性质。因此,对纳 米材料的定量不仅应针对粒径和质量浓度,还 应考察颗粒数量浓度。

常见的颗粒数量浓度测定方法包括理论计 算、纳米颗粒追踪分析(NTA)等。理论计算法 根据测得的颗粒质量浓度和粒径计算颗粒数量 浓度,采用透射电子显微镜(TEM)测定粒径, 但测得的粒径难以反映样本的总体情况,而且 离子的存在会使质量浓度的测定结果存在较大 偏差。NTA 法基于光散射原理,易受空气和样 品杂质干扰,且颗粒数量浓度检出限较高,难以 对环境样品中痕量的纳米颗粒进行定量。此 外,在实际的环境样品中,由于纳米颗粒易发生 团聚、溶解等变化,有可能以含有多种粒径颗粒 粒的定量研究主要针对只含有单一粒径分布的 单分散样品<sup>[11-13]</sup>,故亟需开发一种针对多分散 纳米样品的分析方法。常见的多分散测定方法 主要包括场流分级(FFF)<sup>[14]</sup>、水动力学色谱 (HDC)<sup>[15]</sup>、尺寸排阻色谱(SEC)<sup>[16]</sup>和毛细管 电泳(CE)<sup>[17]</sup>等,但大多存在尺寸分辨率差、回 收率低,且只能给出样品的质量浓度等缺点,难 以得到颗粒数量浓度信息。

单颗粒电感耦合等离子体质谱(single particle inductively coupled plasma mass spectrometry, spICP-MS)检出限低(低至 ng/L 级),基体干扰小,可快速获取纳米颗粒的粒径 分布、质量浓度和颗粒数量浓度等信息,被广泛 应用于纳米材料的定量和表征。2021年, Chao 等<sup>[18]</sup>采用 spICP-MS 测定了单分散 AuNPs 的 颗粒数量浓度,测定结果与配制值一致,证明了 该技术的测量准确性。此外,有文献证明了 spICP-MS 定量分析环境样品<sup>[19]</sup>、生物样品<sup>[20]</sup> 和消费品[13] 中纳米颗粒的可靠性。鉴于 spICP-MS 在测量纳米颗粒中的优势,有研究 尝试使用 spICP-MS 对多分散颗粒分散液进行 定量。Liu 等<sup>[21]</sup>使用 spICP-MS 对颗粒数量浓 度比为1:1的 30 nm 和 60 nm 多分散 AuNPs 进行表征,发现能够完全区分颗粒信号。Donahue 等<sup>[22]</sup>使用 spICP-MS 对颗粒数量浓度比为1:1 的 30 nm 与 55 nm AuNPs 混合样品进行分析, 发现不同粒径的颗粒信号峰区分明显,且各组 分颗粒通量与混合比例一致,但并没有测定颗 粒数量浓度,也没有对影响多分散定量的条件 进行探究。

本研究拟采用 spICP-MS 法测定包含30 nm 和 60 nm AuNPs 的多分散样品的颗粒数量浓 度,考察载气流速、采样深度、采集时间、驻留 时间对颗粒数量浓度测定结果的影响。在优 化的条件下,对不同混合比例的多分散样品 进行定量测定,以验证该方法对不同多分散 样品的适用性。采用建立的方法测量自来 水、泉水和湖水中 AuNPs 的颗粒数量浓度,并 对 3 种水样进行加标回收实验,以验证方法的 实用性,旨为实际环境中多分散纳米颗粒的 准确定量提供技术支持。

### 1 实验部分

# 1.1 主要仪器与装置

8900型电感耦合等离子体质谱仪:美国 Agilent公司产品,配有单颗粒分析模块和内径 1.0 mm 的炬管;JEM-2100F型透射电子显微 镜:日本 JEOL公司产品;NanoSight NS300 纳 米颗粒跟踪分析仪:英国 Malvern 公司产品; XP204型电子分析天平:瑞士 Mettle-Toledo 公司产品;超纯水机:美国 Millipore 公司产品; iCAP 7400 DUO 型电感耦合等离子体发射光 谱仪:美国 Thermo Fisher 公司产品。

### 1.2 主要材料与试剂

柠檬酸钠(纯度 99%):美国 Alfa Aesar 公 司产品;AuNPs 分散液(粒径 30 nm 和 60 nm): 英国 BBI 公司产品;金溶液标准物质(GBW08650, 质量浓度 100  $\mu$ g/g):中国计量科学研究院产 品,使用时用 1 mmol/L 柠檬酸钠溶液稀释至 1  $\mu$ g/kg;AuNPs 质控样品(LGCQC5050,颗粒 数量浓度 1.47×10<sup>11</sup> NPs/g,质量浓度 45.1 mg/kg):英国政府化学家实验室产品,使用时 用 1 mmol/L 柠檬酸钠溶液稀释至 20 ng/kg; 调谐液(Li、Co、Y、Ce、Tl 质量浓度均为 1.0  $\mu$ g/L):美国 Agilent 公司产品;自来水取自实 验室,泉水取自北京市凤凰岭,湖水取自北京市 圆明园,所有水样在上机前过 0.22  $\mu$ m 滤膜。

#### 1.3 实验条件

1.3.1 仪器条件 射频功率1550W;雾化器:Micromist nebulizer;监测同位素:<sup>197</sup>Au;数据采集模式:TRA;分析模式:nogas;等离子气流速15.0L/min;载气流速0.6~1.0L/min;采样深度7.0~10.0mm;采集时间60~240s;驻留时间:0.1、0.2、0.5、1.0、3.0ms;蠕动泵转速0.1r/s;雾化室温度2℃;氧化物比率<1.5%,双电荷比率<2%。</p>

1.3.2 测定原理 在单颗粒模式下,AuNPs 依次进入等离子体中电离形成离子云,检测器 检测到离子云后产生颗粒信号,信号数量与颗 粒数量浓度成正比,信号强度与颗粒质量成正 比。Pace 等<sup>[23]</sup>提出式(1)用于计算纳米颗粒的 颗粒数量浓度。

$$N_{\rm NP} = \frac{f(I_{\rm NP})}{q_{\rm liq}t_{\rm i}\eta_{\rm n}} \tag{1}$$

其中, $N_{\text{NP}}$ 为纳米颗粒的颗粒数量浓度, $f(I_{\text{NP}})$ 为检测到的颗粒信号数量, $q_{\text{Iiq}}$ 为样品提升速率  $(g/\min), t_i$ 为采集时间 $(\min), \eta_n$ 为传输效率。

传输效率使用纳米颗粒标准物质或质控样 品按照式(2)进行测定。

$$\eta_{\rm n} = \frac{f(I_{\rm RM})}{q_{\rm liq}t_{\rm i}N_{\rm RM}} \tag{2}$$

其中,N<sub>RM</sub>为标准物质或质控样品的颗粒数量 浓度,f(I<sub>RM</sub>)为检测到的标准物质或质控样品 的颗粒信号数量。

1.3.3 实验过程 室温下,在 50 mL 聚丙烯 离心管中加入适量的 30 nm 和 60 nm AuNPs, 按重量法用1 mmol/L 柠檬酸钠溶液稀释。为 避免在单位驻留时间内出现2个及以上的纳米 颗粒,将配制样品的颗粒通量控制在800~ 1 200 NPs/min。样品稀释完成后超声 30 s,防 止纳米颗粒团聚。分析前使用 1.0 µg/L 的 Li、Co、Y、Ce、Tl 调谐液对仪器进行调谐,使 m/z 7、89、205 的信号灵敏度最高,且氧化物、 双电荷比率分别小于 1.5% 和 2%。将进样管 插入1 mmol/L 柠檬酸钠溶液中持续吸取溶液 5 min,记录质量变化,计算提升速率。测定过 程中,以1.0 μg/kg 金离子溶液计算响应因子, 以 20 ng/kg LGCQC5050 纳米颗粒分散液计 算样品的传输效率。为避免残留在管路中的 AuNPs 对测定结果造成干扰,样品之间依次以

3%(V/V)稀王水、3%(V/V)重蒸硝酸和 Milli-Q超纯水清洗管路。测量完成后,通过软件的 选区积分功能对多分散样品中不同粒径的 AuNPs进行定量分析。

# 2 结果与讨论

## 2.1 单分散 AuNPs 颗粒数量浓度的测定

有研究表明, spICP-MS在3ms驻留时间 下能够准确测定单分散样品的粒径和颗粒数量 浓度<sup>[18,24]</sup>。基于此,本实验首先在3ms驻留时间下分别测定30nm和60nmAuNPs两种单分散样品的粒径和颗粒数量浓度,并将测定结果与TEM测得的粒径值和NTA测得的颗粒数量浓度值进行比较,结果列于表1。可见,spICP-MS测定值的重复性较好,且与TEM和NTA的测定结果一致。因此,分别以1.34×10<sup>14</sup> NPs/kg和1.98×10<sup>13</sup> NPs/kg作为30nm和60nmAuNPs的颗粒数量浓度值。

Table 1	Comparison of	of spICP-MS with	TEM and NTA	measurement results	(n=7)
Table 1	Comparison c	n spice mis with	I LIVI and IVIII	measurement results	(" ')

样品 Sample	方法 Method	粒径 Particle size/nm	颗粒数量浓度 Particle number concentration/(NPs/kg)
BBI-30 nm	TEM	30.7±2.7	_
	NTA		$(1.44\pm0.04) imes10^{14}$
	spICP-MS	30.4±0.4	$(1.34\pm0.06) imes10^{14}$
BBI-60 nm	TEM	$63.6 \pm 4.6$	_
	NTA		$(2.00\pm0.06) imes10^{13}$
	spICP-MS	60.0±0.3	$(1.98\pm0.06) imes10^{13}$

### 2.2 实验条件优化

2.2.1 尺寸分辨率的优化 当使用 spICP-MS分析多分散 AuNPs 时,为保证测量结果的 准确性,颗粒的尺寸分辨率需足够高。由于纳 米颗粒的信号强度与其粒径的3次方成正比, 可以通过提高信号响应改善尺寸分辨率。载气 流速和采样深度(采样锥锥孔到负载线圈之间 的距离)是决定信号响应的2个重要参数,当载 气流速过小或采样深度过大时,离子在等离子 体中的扩散时间延长,使进入采样锥的离子减 少,造成信号响应下降;当载气流速过大或采样 深度过小时,样品在等离子体中的时间过短,发 生不完全电离,使电离产生的离子减少,同样造 成信号响应的下降<sup>[25]</sup>。2017年, Kálomista 等[26]研究了采样深度对金、银纳米颗粒信号值 的影响,结果显示,采样深度能够显著影响颗粒 的信号响应和尺寸分辨率,在最佳的信号响应 条件下,尺寸分辨率最高。2019年,Kinnunen 等<sup>[25]</sup>研究了等离子体射频功率、载气流速和采 样深度对金纳米颗粒和金离子信号响应的影响, 结果表明,金纳米颗粒与金离子的信号强度呈相 似的变化趋势,且优化后的信号响应提高了 70%。本实验以 1.0 µg/kg 金离子标准溶液 (Au<sup>+</sup>)和 20 ng/kg 的 30 nm AuNPs 分散液为研

究对象,研究载气流速和采样深度对离子和颗粒 信号响应的影响,示于图 1。以颗粒数量浓度比 1:1的多分散样品(30 nm 和 60 nm AuNPs 的 颗粒数量浓度均为 5.0×10<sup>7</sup> NPs/kg)为研究对 象,研究载气流速和采样深度对颗粒尺寸分辨率 的影响,示于图 2。参考 Kálomista 等<sup>[26]</sup>提出的 分辨率公式,采用 30 nm 和 60 nm AuNPs 颗粒 信号峰峰底距离 d 作为分辨率评价标准,d 越 高,分辨率越好,示于式(3)。

 $d = S_{60 \text{ nm}} - S_{30 \text{ nm}} - RW_{30 \text{ nm}} - LW_{60 \text{ nm}}$  (3) 其中, d 为 30 nm 和 60 nm AuNPs 颗粒信号峰 峰底的距离,  $S_{60 \text{ nm}}$  和  $S_{30 \text{ nm}}$  分别为 60 nm 和 30 nm AuNPs 信号峰最高点对应的信号强度,  $RW_{30 \text{ nm}}$  为 30 nm AuNPs 信号峰的右峰宽,  $LW_{60 \text{ nm}}$  为 60 nm AuNPs 信号峰的左峰宽。

实验发现,Au<sup>+</sup> 与 AuNPs 的信号强度具有 相似的变化趋势,在采样深度不变时,载气流速 对信号响应有显著影响。选取载气流速 0.8 L/min时,Au<sup>+</sup>和 AuNPs 的信号响应最高,约为 1.0 L/min时的3倍,且该流速下的尺寸分辨率 最高。在 0.8 L/min 的载气流速下,观察采样深 度对信号响应的影响,发现相比于载气流速,采 样深度对仪器的信号响应影响相对较小,这与 Kinnunen 等<sup>[25]</sup>的结论一致,但与Kálomista



注:a. 采样深度 8 mm,采集时间 60 s,驻留时间 3 ms;b. 载气流速 0.8 L/min,采集时间 60 s,驻留时间 3 ms 图 1 载气流速(a)和采样深度(b)对仪器信号响应的影响

Fig. 1 Effect of carrier gas flow rate (a) and sampling depth (b) on instrument sensitivity



等<sup>[26]</sup>的发现不同,可能是因为 Kálomista 等在实验中采用了稀释气和较长的驻留时间(6 ms)。 当采样深度为 9 mm 时,Au<sup>+</sup>和 AuNPs 的信号 响应最大,且在该条件下,30 nm 和 60 nm 信号 的分离度最好。因此,选择载气流速0.8 L/min, 采样深度 9 mm。

2.2.2 采集时间的优化 以 spICP-MS 测定 低浓度颗粒分散液时,较低的颗粒通量使测定 结果的相对标准偏差(RSD)变大,为了准确定 量低浓度颗粒分散液,需要降低 RSD。根据 Laborda 等<sup>[27]</sup>提出的公式(4),颗粒数量浓度 RSD 的2次方与采集时间成反比,因此在通量 不变时,延长采集时间可降低测定结果的 RSD,提高结果的精密度。本实验依次选择 60、90、120、150、180、210、240 s 作为样品采集 时间,对颗粒数量浓度比 10:1 的 AuNPs 多分 散样品(30 nm和 60 nm 颗粒数量浓度分别为 7.0×10<sup>11</sup> NPs/kg 和 7.0×10<sup>10</sup> NPs/kg)进行 定量,示于图 3。不同采集时间下的测定结果 基本一致,且随着采集时间的延长,60 nm 颗 粒数量浓度测定值的 RSD 逐渐下降,当采集 时间增加至180 s时,RSD 降至 5%以下,能够 满足分析要求。然而,过长的采集时间会增 加分析时长,为了在准确定量的前提下缩短分 析时间,选择180 s作为多分散样品的采集时间。

$$\mathrm{RSD}_{\mathrm{NP}} = \frac{1}{\sqrt{t_i Q_{\mathrm{NP}}}} \tag{4}$$

2.2.3 驻留时间的优化 驻留时间(dwell time, t<sub>dwell</sub>)是影响 spICP-MS测定值的重要参 数之一<sup>[28]</sup>,其能够直接决定分析结果的质量。 当驻留时间过长时,容易发生多颗粒事件;而驻 留时间过短时,因单次采集的信号值过低,由随 机误差带来的影响将会相当显著。本实验采用 0.1、0.2、0.5、1.0、3.0 ms 驻留时间对颗粒数 量浓度比 10:1 的 30 nm 和 60 nm AuNPs 多 分散样品进行分析,结果示于图 4。由于1个 纳米颗粒的信号持续时间在 0.3~1.0 ms 之 间,因此在 0.1、0.2、0.5、1.0 ms 驻留时间下会 产生瞬态信号(由颗粒某一部分电离生成的信 号),需要采用"峰积分模式"(将多个瞬态信号 求和以得到单个纳米颗粒信号强度的模 式<sup>[28]</sup>);而在 3.0 ms 驻留时间下,由于驻留时 间长干信号持续时间,因此无需采用"峰积分模 式"。3.0 ms 和 0.1 ms 驻留时间的信号分布示 干图 5。结果显示, 随着驻留时间的缩短, 检测 结果出现偏差,这可能是由于在较短的驻留时









注:载气流速 0.8 L/min,采样深度 9 mm,采集时间 180 s







间下会出现"颗粒分割事件"(将1个颗粒的信 号误认为是2个颗粒的信号);当驻留时间降至 0.1 ms时,测得值与配制值相当,这是因为此 时颗粒峰的分辨率最高,能够有效避免"颗粒分 割事件"的发生,从而避免了可能出现的偏差。 此外,较高的分辨率有利于小粒径颗粒与离子 背景的区分,30 nm 颗粒信号受离子的干扰更 小,示于图 6,故选择 0.1 ms 作为驻留时间。



#### 2.3 方法性能参数

2.3.1 方法的准确性和重复性 本实验配制 了 30 nm 和 60 nm AuNPs 颗粒数量浓度比 10:1的多分散 AuNPs,在优化的条件下重复 测定 7 次颗粒数量浓度值,结果列于表 2。可 见,30 nm 和 60 nm 的颗粒数量浓度均与配制 的浓度值相符,且 RSD 小于 5%,证实了该方 法的可靠性。

2.3.2 方法的适用性 使用已知颗粒数量浓 度的 30 nm 和 60 nm AuNPs 分别配制不同颗 粒数量浓度比(10:1、5:1、2:1、1:1、1:2、 1:5、1:10)的 AuNPs 分散液,并在优化的条 件下对其颗粒数量浓度进行定量,分析完成后 将测定结果与单分散的 30 nm 和 60 nm AuNPs 的颗粒数量浓度进行比较,示于图 6。 结果表明,在不同的混合比例下,测得结果与 30 nm 和 60 nm AuNPs 的颗粒数量浓度基本 一致,说明该方法能够较好地分析不同混合比 例的多分散样品。

表 2 重复性测定结果(n=7) Table 2 Results of repeatability (n=7)							
30 nm AuNPs 60 nm AuNPs							
	颗粒数量浓度	颗粒数量浓度					
序号	Particle number	Particle number					
Number	concentration	concentration					
	of 30 nm AuNPs/	of 60 nm AuNPs/					
	( $\times 10^{11}$ NPs/kg)	$(\times 10^{10} \text{ NPs/kg})$					
1	7.12	6.75					
2	6.83	7.42					
3	7.22	6.67					
4	6.85	7.17					
5	7.02	7.07					
6	6.76	7.10					
7	6.66	6.94					
平均值	6.92	7.02					
$RSD/\frac{9}{0}$	2.92	3.69					

**2.3.3** 方法的检出限 根据式(5)和(6)可得 到方法的粒径检出限 LOD<sub>size</sub> 和颗粒数量浓度 检出限 LOD<sub>NP</sub><sup>[27,29]</sup>,经计算,分别为 10 nm 和 45 NPs/g。

$$\text{LOD}_{\text{size}} = \left(\frac{18\sigma\eta_i q_{\text{liq}} t_{\text{dwell}}}{Kf_a \rho \pi}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{5}$$

$$\text{LOD}_{\text{NP}} = \frac{3}{\eta_{\text{n}} q_{\text{liq}} t_{\text{i}}} \tag{6}$$

其中, $\sigma$ 为空白信号的标准偏差(cps), $\eta_i$ 为"按 尺寸计算"的传输效率, $q_{liq}$ 为样品提升速率 (g/min), $t_{dwell}$ 为驻留时间(ms),K为通过离子 标准计算的响应因子(cps/( $\mu$ g/kg)), $f_a$ 为目 标元素在纳米颗粒中的质量分数, $\rho$ 为纳米颗 粒密度(g/cm<sup>3</sup>), $\eta_a$ 为"按浓度计算"的传输效 率, $t_i$ 为采集时间(min)。

## 2.4 实际环境水样中多分散 AuNPs 的测定

采用已优化的方法分别对自来水、泉水和 湖水中的多分散 AuNPs 进行定量,3 种水样中 均未检出 AuNPs。以低、中、高 3 个加标水平 分别向自来水、泉水和湖水中加入 30 nm 和 60 nm AuNPs,并计算加标回收率,结果示于 图 7。可见,在各加标浓度下,30 nm 和 60 nm AuNPs 在自来水、泉水、湖水中的加标回收率 均处于 80%~120%之间,表明该方法适用于 实际环境水样中多分散 AuNPs 的测定。对于 30 nm AuNPs,在各加标浓度下,自来水和泉水 中的加标回收率均高于湖水;对于 60 nm AuNPs,在各加标浓度下,自来水中的加标回 收率均高于泉水和湖水。综上可知,对于加 标 30 nm 和 60 nm AuNPs,湖水基体中的加 标回收率最低,这可能是由于湖水中的钾、 钠、钙、镁含量最高,列于表 3,在一定程度上 促进了纳米颗粒的团聚<sup>[30]</sup>,从而导致回收率 测定结果偏低。



注:低、中、高水平的加标浓度分别为 1.0×107,2.0×107,5.0×107 NPs/kg

图 7 自然水体中 AuNPs 的加标回收率测定(n=3)

Fig. 7 Recovery rate of AuNPs in natural water (n=3)

Table 3 Measurement results of water sample composition $(n=3)$					
水样 Water sample	pH 值 pH value	钾 K/(mg/L)	钠 Na/(mg/L)	钙 Ca/(mg/L)	镁 Mg/(mg/L)
自来水	6.51	3.5	15.9	23.3	16.8
泉水	8.42	0.9	12.2	28.9	3. 2
湖水	7.64	20.3	107.8	37.3	29.2

表 3 水样成分的测定结果(n=3)

# 3 结论

本研究建立了一种基于单颗粒电感耦合等 离子体质谱的多分散 AuNPs 颗粒数量浓度的 定量方法,以含有 30 nm 和 60 nm AuNPs 的多 分散样品为研究对象,探究载气流速、采样深 度、采集时间和驻留时间对分析结果的影响。 在载气流速 0.8 L/min,采样深度 9 mm 时,能 以最佳的分辨率区分 30 nm 和 60 nm AuNPs。 在此基础上,采用采集时间 180 s 和驻留时间 0.1 ms,实现了以不同比例混合的样品中 30 nm和 60 nm AuNPs 颗粒数量浓度的准确 定量,2种粒径 AuNPs 颗粒数量浓度的准确 定量,2种粒径 AuNPs 颗粒数量浓度的准确 定量,2种粒径 AuNPs 颗粒数量浓度测定结果 的相对标准偏差小于 5%。相比于此前的多分 散研究,本研究在准确定量多分散体系中极低 浓度颗粒组分方面具有较大优势,有望应用于 实际环境水样中痕量金属纳米颗粒的迁移转化 研究。

# 参考文献:

- BOUCHE M, HSU J C, DONG Y C, KIM J, TAING K, CORMODE D P. Recent advances in molecular imaging with gold nanoparticles [J]. Bioconjugate Chemistry, 2020, 31(2): 303-314.
- [2] CHENG Y H, TAM T S, CHAU S L, LAI S K, TANG H W, LOK C N, LAM C W, NG K M. Plasmonic gold nanoparticles as multifaceted probe for tissue imaging[J]. Chemical Communications, 2019, 55(19): 2 761-2 764.
- [3] PAJOVIC J D, DOJCILOVIC R, BOZANIC D K, KASCAKOVA S, REFREGIERS M, DIMI-TRIJEVIC-BRANKOVIC S, VODNIK V V,

MILOSAVLJEVIC A R, PISCOPIELLO E, LUYT A S, DJOKOVIC V. Tryptophan-functionalized gold nanoparticles for deep UV imaging of microbial cells[J]. Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces, 2015, 135: 742-750.

- [4] ABADEER N S, MURPHY C J. Recent progress in cancer thermal therapy using gold nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(9): 4 691-4 716.
- [5] YANG W, LIANG H, MA S, WANG D, HUANG J. Gold nanoparticle based photothermal therapy: development and application for effective cancer treatment[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2019, 22: e00109.
- [6] YANG X, YANG M, PANG B, VARA M, XIA Y N. Gold nanomaterials at work in biomedicine[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(19): 10 410-10 488.
- [7] YANG X, YANG M, PANG B, VARA M, XIA Y. Multiplexed mrna sensing and combinatorial-targeted drug delivery using DNA-gold nanoparticle dimers [J]. ACS Nano, 2018, 12 (4): 3 333-3 340.
- [8] SHARIFI M, ATTAR F, SABOURY A A, AKHTARI K, HOOSHMAND N, HASAN A, EL-SAYED M A, FALAHATI M. Plasmonic gold nanoparticles: optical manipulation, imaging, drug delivery and therapy[J]. Journal of Controlled Release, 2019, 311/312: 170-189.
- [9] VENDITTI I, FONTANA L, FRATODDI I, BATTOCCHIO C, CAMETTI C, SENNATO S, MURA F, SCIUBBA F, DELFINI M, RUS-SO M V. Direct interaction of hydrophilic gold nanoparticles with dexamethasone drug: loading and release study[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 418: 52-60.
- [10] ALKILANY A M, MURPHY C J. Toxicity and cellular uptake of gold nanoparticles: what we have learned so far? [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2010, 12(7): 2 313-2 333.
- [11]管鹏,郭鹏然,潘佳钏,荀合,梁维新.基于单颗粒 电感耦合等离子体质谱法测定环境基质水样中 纳米银颗粒[J].分析测试学报,2020,39(5): 626-631.

GUAN Peng, GUO Pengran, PAN Jiachuan, XUN He, LIANG Weixin. Determination of nano silver particles in environmental matrix water by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2020, 39(5): 626-631(in Chinese).

- [12] 史瑞新,赵艳萍,管鹏,梁维新,荀合. 超声提取-单颗粒电感耦合等离子质谱法测定牙膏中纳米 银颗粒[J]. 分析化学,2020,48(4):523-529.
  SHI Ruixin, ZHAO Yanping, GUAN Peng, LIANG Weixin, XUN He. Determination of silver nanoparticles in toothpaste by single particleinductively coupled plasma-mass spectrometry with ultrasonic extraction[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(4): 523-529(in Chinese).
- [13] 高雅,葛秀杰,陈岚,刘忍肖,郭玉婷,葛广路. 基 于单颗粒电感耦合等离子体质谱法研究含纳米 银纺织品中银释放行为[J]. 分析化学,2021,49
  (2):271-281.
  GAO Ya, GE Xiujie, CHEN Lan, LIU Renxiao,

GUO Yuting, GE Guanglu. Study on silver species released from silver nanotextiles by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2021, 49(2): 271-281(in Chinese).

- [14] CHO T J, HACKLEY V A. Fractionation and characterization of gold nanoparticles in aqueous solution: asymmetric-flow field flow fractionation with Mals, Dls, and UV-Vis detection[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 398 (5): 2 003-2 018.
- [15] PERGANTIS S A, JONES-LEPP T L, HE-ITHMAR E M. Hydrodynamic chromatography online with single particle-inductively coupled plasma mass spectrometry for ultratrace detection of metal-containing nanoparticles[J]. Analytical Chemistry, 2012, 84(15): 6 454-6 462.
- [16] PITKANEN L, MONTORO BUSTOS A R, MURPHY K E, WINCHESTER M R, STRIE-GEL A M. Quantitative characterization of gold nanoparticles by size-exclusion and hydrodynamic chromatography, coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry and quasi-elastic light scattering [J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1 511: 59-67.
- [17] FRANZE B, ENGELHARD C. Fast separation, characterization, and speciation of gold and silver nanoparticles and their ionic counterparts with micellar electrokinetic chromatography coupled to

ICP-MS[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86 (12): 5 713-5 720.

- [18] 巢静波,王静如,张靖其. 基于单颗粒电感耦合 等离子体质谱技术的金纳米颗粒准确测定和表 征[J]. 分析化学,2020,48(7):946-954.
  - CHAO Jingbo, WANG Jingru, ZHANG Jingqi. Accurate determination and characterization of gold nanoparticles based on single particle-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(7): 946-954(in Chinese).
- [19] DAN Y, ZHANG W, XUE R, MA X, STE-PHAN C, SHI H. Characterization of gold nanoparticle uptake by tomato plants using enzymatic extraction followed by single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49 (5): 3 007-3 014.
- [20] SUN Y, LIU N, WANG Y, YIN Y, QU G, SHI J, SONG M, HU L, HE B, LIU G, CAI Y, LIANG Y, JIANG G. Monitoring aunp dynamics in the blood of a single mouse using single particle inductively coupled plasma mass spectrometry with an ultralow-volume high-efficiency introduction system[J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(22): 14 872-14 877.
- [21] LIU J, MURPHY K E, MACCUSPIE R I, WINCHESTER M R. Capabilities of single particle inductively coupled plasma mass spectrometry for the size measurement of nanoparticles: a case study on gold nanoparticles[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(7): 3 405-3 414.
- [22] DONAHUE N D, FRANCEK E R, KIYO-TAKE E, THOMAS E E, YANG W, WANG L, DETAMORE M S, WILHELM S. Assessing nanoparticle colloidal stability with single-particle inductively coupled plasma mass Spectrometry (SP-ICP-MS) [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2020, 412(22): 5 205-5 216.
- [23] PACE H E, ROGERS N J, JAROLIMEK C, COLEMAN V A, HIGGINS C P, RANVILLE J
  F. Determining transport efficiency for the purpose of counting and sizing nanoparticles via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(24): 9 361-9 369.
- [24] SCHAVKAN A, GOLLWITZER C, GARCIA-

DIEZ R, KRUMREY M, MINELLI C, BAR-TCZAK D, CUELLO-NUNEZ S, GOENAGA-INFANTE H, RISSLER J, SJOSTROM E, BAUR G B, VASILATOU K, SHARD A G. Number concentration of gold nanoparticles in suspension: saxs and spicpms as traceable methods compared to laboratory methods[J]. Nanomaterials, 2019, 9: 502.

- [25] KINNUNEN V, PERÄMÄKI S, MATILAINEN R. Optimization of instrumental parameters for improving sensitivity of single particle inductivelycoupled plasma mass spectrometry analysis of gold[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2021, 177: 106 104.
- [26] KÁLOMISTA I, KERI A, GALBACS G. Optimization of plasma sampling depth and aerosol gas flow rates for single particle inductively coupled plasma mass spectrometry analysis[J]. Talanta, 2017, 172: 147-154.
- [27] LABORDA F, JIMÉNEZ-LAMANA J, BOLEA E, CASTILLO J R. Critical considerations for the determination of nanoparticle number concentrations, size and number size distributions by single particle ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28 (8): 1 220-1 232.
- [28] ABAD-ALVARO I, PENA-VAZQUEZ E, BOLEA E, BERMEJO-BARRERA P, CASTILLO J R, LABORDA F. Evaluation of number concentration quantification by single-particle inductively coupled plasma mass spectrometry: microsecond vs. millisecond dwell times[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408 (19): 5 089-5 097.
- [29] LEE S, BI X, REED R B, RANVILLE J F, HERCKES P, WESTERHOFF P. Nanoparticle size detection limits by single particle ICP-MS for 40 elements[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(17): 10 291-10 300.
- [30] YIN Y, YANG X, ZHOU X, WANG W, YU S, LIU J, JIANG G. Water chemistry controlled aggregation and photo-transformation of silver nanoparticles in environmental waters[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 34(8): 116-125.
  - (收稿日期:2021-09-23;修回日期:2021-12-14)

398