

# 基于 ICP-MS 的二氧化硅亚微米粒子 特征参数分析

孙传强<sup>1</sup>, 龚子珊<sup>1</sup>, 蒋学慧<sup>1</sup>, 汪 曩<sup>1,2</sup>, 赵学珏<sup>1,2</sup>

(1. 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072

2. 天津市生物医学检测技术与仪器重点实验室, 天津 300072)

**摘要:**将电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)配合外部质谱信号采集存储装置,用于研究表征亚微米颗粒粒径和浓度参数。在模拟采集模式下,以300~2000 nm粒径的SiO<sub>2</sub>粒子为例,通过优化进样系统及仪器的工作参数,分析了样品提取速率和雾化气流速对单颗粒质谱信号强度的影响。在优化的实验条件下, SiO<sub>2</sub>颗粒粒径部分检测限为233 nm,对300~900 nm粒径粒子测量的线性相关系数大于0.99,但对1500、2000 nm粒径粒子的检测结果出现明显偏差。论证了利用样品传输效率测量悬浮液粒子浓度的可行性,并将ICP-MS的粒径测量结果与扫描电镜法(SEM)、光子相关光谱法(PCS)的测量结果进行比较,3种方法对于粒径小于900 nm粒子的测定结果基本一致,且具有相似的测量精度。该方法分析速度快、结果准确,可用于SiO<sub>2</sub>亚微米粒子粒径、浓度参数的测量。

**关键词:**电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);单颗粒;二氧化硅;样品传输效率

**中图分类号:** O657.63

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-2997(2018)05-0567-06

**doi:** 10.7538/zpxb.2017.0164

## Analysis of Characteristic Parameters of Sub-micron Silicon Dioxide Particles by ICP-MS

SUN Chuan-qiang<sup>1</sup>, GONG Zi-shan<sup>1</sup>, JIANG Xue-hui<sup>1</sup>,

WANG Yan<sup>1,2</sup>, ZHAO Xue-hong<sup>1,2</sup>

(1. Department of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering,  
Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Biomedical Detection Technology and Instrument, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Nanoparticles and sub-micro particles were increasingly adopted in the field of catalyzer, semiconductor, magnetic material, biomedical additives, consumer goods and food. Inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) is an alternative way to determine characteristic parameters of particle. However, the transient signals duration in a range of 300-800  $\mu$ s from individual particles is shorter than that offered by the most

**收稿日期:** 2017-10-10; **修回日期:** 2018-01-08

**基金项目:** 国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ140147); 国家863计划项目(2014AA022305)资助

**作者简介:** 孙传强(1988—),男(汉族),山东潍坊人,博士研究生,生物医学工程专业。E-mail: suncq@tju.edu.cn

**通信作者:** 汪 曩(1955—),男(汉族),天津人,教授,从事分析仪器理论研究与工程化。E-mail: wangyan@tju.edu.cn

**网络出版时间:** 2018-05-14; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20180511.1542.002.html>

of ICP-MS instruments. In this work, a method of ICP-MS combined with extra data acquisition and storage devices for measuring the diameter and concentration of sub-micrometer particles was established. An Elan 6000 ICP-MS was used with the analog output pin connecting to a current amplifier. The amplified signal was recorded by an oscilloscope. The data acquisition rate of 40 kHz was used to obtain an individual peak for each particle. A data processing algorithm including filtering noise and subtracting the threshold was developed in this work to process the raw data. The silicon dioxide particles in the range of 300-2 000 nm were used for the optimization of sample system and instrument conditions, the effect of sample uptake rate and sample gas flow rate on the signal intensity from single particle were discussed as well. The signal intensity increased initially with the gas flow rate which may be due to the increasing of nebulization efficiency and approaching to the optimum ionization position, and then decreased after reaching the maximum because of the ion diffusion. The optimum sample gas flow rate was 0.90-0.95 L/min for sample uptake rate of 100  $\mu$ L/min. Under the conditions of optimization, the diameter detection limit of SiO<sub>2</sub> particle was 233 nm, which depended on the background interference, instrument sensitivity and electronic noise. The correlation coefficient of linear calibration curves of particle mass for 300-900 nm particles was over 0.99. While, there were significant deviations for 1 500 nm and 2 000 nm particles measurements. The transport efficiency calculated using particle concentration method was in good agreement with the filter trap method. With the increasing of sample uptake rate, the transport efficiency reduced from 33% to 2.2%. The diameter results given by ICP-MS, photon correlation spectroscopy (PCS) and scanning electron microscope (SEM) showed the consistence under 900 nm. In comparison, a slight worse diameter resolution based on ICP-MS was observed. The broadening effects were considered to be caused by variations in droplets size and ionization positions in plasma. The goals will be focused on improving the transport efficiency of sample introduction system in the future.

**Key words:** inductive coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS); single particle; silicon dioxide; sample transport efficiency

纳米及亚微米粒子广泛应用于催化剂、纳米粒子器件、磁性材料、生物医学材料添加剂、能源、食品领域中。多项研究结果表明,纳米和亚微米颗粒对环境 and 生物体存在潜在的威胁<sup>[1-3]</sup>,该类粒子的成分及粒径分布、浓度等特征参数的分析表征受到关注。目前,微尺度颗粒的常用检测方法有电镜法(扫描电镜法、透射电镜法等)和光谱法(光子相关光谱法、动态光散射法、X射线衍射法等)。近年来,以电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法为基础发展起来的单颗粒特征参数表征方法,在快速检测纳米、亚微米颗粒的成分、粒径、浓度中呈现一定优势,相对于显微镜及电镜法,其样品处理简单、分析速

度更快;相较于光谱法,更易对多成分粒子定性,对低浓度样品的检测准确度更高<sup>[4-5]</sup>。

Degueldre 等<sup>[6-9]</sup>应用 ICP-MS 测量了 Zr、U、Au 等金属粒子的粒径分布;Laborda 等<sup>[10]</sup>系统地表述了 ICP-MS 粒度分析原理,并提出从银元素溶液中分离银粒子的方法;Pace 等<sup>[11]</sup>通过测量样品传输效率,以绘制标准曲线测量颗粒粒径的方法,解决了目前粒子标准品种类较少的问题,但方法尚不够完善。由于目前使用的大多数电感耦合等离子体-四极杆质谱仪信号采集速率低、电子倍增器死时间长,限制了粒径和浓度检测范围。Olesik 等<sup>[12]</sup>将 ICP-MS 检测器和外部信号采集设备联用,以模拟采集

模式获取粒子质谱信号,将  $\text{SiO}_2$  粒子的最大可测粒径提升至  $1\ \mu\text{m}$  左右。

本工作借鉴 Olesik 等建立的分析方法,拟应用 ICP-MS 分析  $\text{SiO}_2$  亚微米颗粒粒径、悬浮液粒子浓度等参数,在此基础上实现粒子质谱数据的快速处理计算,并系统地讨论仪器工作参数对测量粒径范围及测量准确度的影响,最后,将质谱检测结果与扫描电镜法 (SEM)、光子相关光谱法 (PCS) 的测量结果进行比较,以验证该方法的准确性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与装置

Elan 6000 电感耦合等离子体质谱仪及数据处理系统,配备 Meinhard 同心雾化器、旋流雾室;Optima 7200 电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES) 及数据处理系统;均为美国 Perkin Elmer 公司产品;Keithley 428 电流放大器:美国吉时利仪器公司产品;Lecroy 9450 示波器及软件采集系统:美国力科公司产品;Milli-Q 超纯水机:德国 Millipore 公司产品;Branson 2210 超声波仪:美国 Branson 公司产品;AG204 型电子天平:瑞士梅特勒-托利多公司产品。

### 1.2 主要材料与试剂

标称粒径为 300、500、600、700、1 000、1 500、2 000 nm 的  $\text{SiO}_2$  粒子悬浮液样品:美国 Corpuscular 公司产品,并提供 PCS 法测量的粒径结果与粒子浓度;超纯水:电导率大于  $18.2\ \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ,由 Milli-Q 超纯水机制得;1 g/L Ce、Co、La、Mn、Y 元素标准溶液:美国 SCP Science 公司产品;浓硝酸:重复蒸馏,浓度为 68%,美国 GFS Chemicals 公司产品。

### 1.3 样品制备

将粒子悬浮液标准品摇匀至无沉淀物,然后水浴超声 1 h,取出后,对不同粒径的粒子样品分别用超纯水稀释  $500 \sim 1 \times 10^6$  倍,摇匀备用。用 1% 稀硝酸为稀释剂,分别将 1 g/L Ce、Co、La、Mn、Y 元素标准溶液配制为 0、0.01、0.05、0.1、0.5、1 mg/L 的标准储备溶液。

### 1.4 实验方法与仪器条件

ICP-MS 测量单颗粒粒径的工作原理示于图 1。携带单颗粒的气溶胶液滴经去溶剂、原

子化、激发、电离、扩散,在等离子体炬中形成一团离子云,经质量分析器筛分,到达电子倍增器形成单个微颗粒的离子流质谱峰<sup>[13-14]</sup>,以质谱峰面积表征粒子质量,进而计算粒径。本实验中进样系统由同心雾化器和旋流雾室组成,将进样系统提取的等离子体炬的待测溶液比率定义为样品传输效率;单位时间内检测到的粒子峰个数与提取悬浮液体积比值记为悬浮液中粒子浓度<sup>[11]</sup>。因此,已知样品提取速度,可通过测量进样系统样品传输效率及粒子峰出现频率,计算悬浮液粒子浓度。

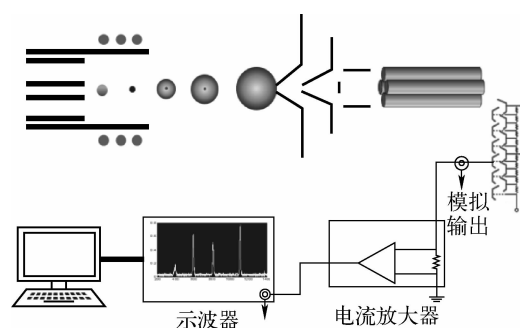


图 1 ICP-MS 测定单颗粒粒径的工作原理  
Fig. 1 Schematic for measuring single particle by ICP-MS

将 ICP-MS 电子倍增器模拟输出端连接至电流放大器 ( $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^9$  倍增益),经放大后转换成电压信号,使用存储示波器记录。在连续采集模式下,示波器采样频率为 40 kHz,单次采集并存储 50 s 内离子流信号,每例样品采集 4 次,总记录时长 200 s。数据导出后使用 Matlab 进行处理。在模拟模式下,Elan 6000 ICP-MS 具体工作参数列于表 1。

表 1 ICP-MS 仪器参数

Table 1 Instrument parameters of ICP-MS

参数 Parameters	设定值 Values
冷却气流速/(L/min)	15
辅助气流速/(L/min)	1
雾化气流速/(L/min)	0.7~1.05
工作模式	标准模式
电子倍增器电压/V	-2027
透镜电压/V	5.5
驻留时间/ms	1000
采集质量数	$^{28}\text{Si}$

### 1.5 数据处理算法

原始质谱数据采样率为  $25 \mu\text{s}/\text{点}$ , 由于外接信号采集单元引入了来自真空泵、射频电路、等离子体源等的噪声, 原始数据需经降噪处理。具体数据处理算法如下: 通过低通滤波器滤除高频信号干扰, 并计算平均值作为背景基线, 以平均值与 3 倍标准偏差之和作为初始阈值, 筛除超过阈值的数据点, 对剩余点计算新阈值, 重复该步骤, 直至无数据点筛出, 将此阈值作为粒子峰判定标准; 以  $500 \mu\text{s}$  作为积分窗口, 以单窗口为步长, 在所有数据点内平移窗口, 若某窗口积分值大于相邻两侧积分值, 且平均值大于阈值, 则判定存在粒子峰, 以此窗口内最大值点向两侧积分求峰面积 ( $\mu\text{A} \cdot \mu\text{s}$ ), 以峰面积为横轴, 粒子出现频率为纵轴, 绘制直方图, 即为粒子粒径分布图, 该分布类似高斯分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品提取速率与雾化气流速

样品提取速率和雾化气流速均会影响单颗粒质谱响应强度, 实验以  $700 \text{ nm}$   $\text{SiO}_2$  粒子为例, 在不同的样品提取速率下, 比较了不同雾化气流速对粒子信号强度的影响, 结果示于图 2。雾化气流速在  $0.7 \sim 0.9 \text{ L}/\text{min}$  范围内, 随流速增大, 样品溶液雾化效率提升, 且最佳电离区越接近锥孔, 形成的离子云到达采样锥口之前的扩散程度越低, 离子信号强度持续上升。随着雾化气流速进一步提升, 中心气流流速过快会造成粒子的不完全电离, 导致被提取离子数目

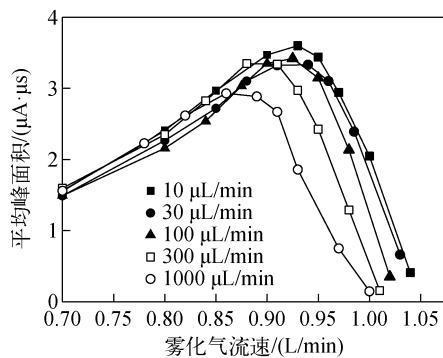


图 2 样品提取速率和雾化气流速对粒子谱峰面积的影响

Fig. 2 Effect of sample uptake rate and sample gas flow rate on the peak area

减少, 信号强度降低。较大的样品提取速率会使引入等离子炬的溶剂量增加, 液滴去溶剂、原子化会吸收更多的能量, 使得等离子体温度降低, 影响硅原子的电离效率, 从而造成信号强度降低。当样品提取速率为  $100 \mu\text{L}/\text{min}$  时, 粒子谱峰获得最佳响应强度对应的雾化气流速为  $0.90 \sim 0.95 \text{ L}/\text{min}$ 。

### 2.2 线性范围和检测限

以  $300 \sim 2000 \text{ nm}$  粒径范围内的  $\text{SiO}_2$  粒子为例, 雾化气流速为  $0.95 \text{ L}/\text{min}$ , 以  $300 \sim 900 \text{ nm}$  粒子平均谱峰面积对粒子质量的响应做线性拟合, 结果示于图 3, 相关系数为  $0.9964$ , 线性关系良好。而  $1500$ 、 $2000 \text{ nm}$  粒子峰面积分别偏离标准曲线  $12.8\%$ 、 $28.5\%$ , 主要由于粒子尺度增大导致不完全电离, 在粒径反演过程中形成偏差。

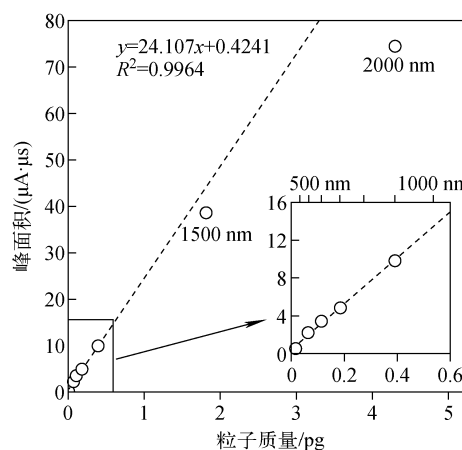


图 3 二氧化硅粒子质量与谱峰响应的关系

Fig. 3 Linear calibration curves of single  $\text{SiO}_2$  particle mass on peak intensity

单个粒子谱峰的宽度一般为  $300 \sim 800 \mu\text{s}$ , 以  $2.5 \text{ ms}$  作为峰面积积分窗口, 可完整容纳 1 个粒子峰<sup>[15]</sup>。以背景基线平均值与 3 倍标准偏差之和计算粒径检测限, 当电流放大器增益为  $1 \times 10^8$  时,  $\text{SiO}_2$  粒径检测限为  $307 \text{ nm}$ ; 增益为  $1 \times 10^9$  时, 检测限为  $233 \text{ nm}$ 。粒径检测限受限于实验环境与试剂带来的本底干扰、仪器灵敏度、电子背景噪声等因素。

### 2.3 悬浮液粒子浓度

根据 Pace 等<sup>[11]</sup>提出的利用样品传输效率计算粒子悬浮液浓度的方法, 如果已知样品传

输效率为  $f$ , 单位时间内粒子计数为  $N_0$ , 样品提取速率为  $S_{\text{sam}}$ , 粒子悬浮液浓度为  $c$ , 则有,

$$c = N_0 \cdot S_{\text{sam}} / f \quad (1)$$

采用 2 种方法测量样品传输效率, 一种为粒子计数法, 即利用已知浓度的 700 nm  $\text{SiO}_2$  粒子样品, 依据式(1)计算样品传输效率; 另一种为滤网收集法<sup>[15]</sup>, 取 1 mg/L Ce、Co、La、Mn、Y 元素溶液, 通过设置蠕动泵速, 控制样品提取速率, 用滤纸收集雾化室出口喷雾, 采样一定时间后, 经洗脱、稀释、定容, 利用 ICP-OES 检测收集物浓度, 依据溶质质量守恒, 通过计算收集与提取的溶质质量比值, 获得样品传输效率。实验讨论了不同样品提取速率下的传输效率, 比较了粒子计数法和滤网收集法的测量结果, 示于图 4, 二者基本保持一致。因此, 在分析无标称浓度的标准粒子溶液时, 可首先通过滤网收集法测量样品传输效率, 然后根据单位时间内进样量及粒子质谱计数计算粒子悬浮液浓度。当样品提取速率为 10  $\mu\text{L}/\text{min}$  时, 样品传输效率为 33%~36%; 样品提取速率为 1 mL/min 时, 样品传输效率为 2.2%~2.7%。随着样品提取速率增大, 雾化传输过程中样品损失比率增高, 样品传输效率逐渐降低。

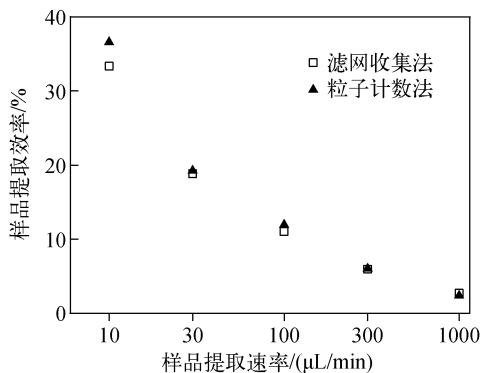


图 4 样品提取速率对样品提取效率的影响  
Fig. 4 Effect of sample uptake rate on sample transport efficiency

#### 2.4 粒径测量分辨率

以标称值为 300、900 nm 的  $\text{SiO}_2$  粒子校准, 测得标称粒径为 500、600、700 nm 粒子的粒径分别为 535、630、702 nm, 与 PCS(由 Cor-puscular 公司提供)、SEM(由俄亥俄州立大学痕量元素分析实验室提供)法进行比对, 测量结

果基本一致, 示于图 5。但 ICP-MS 测量精度稍差, 测得粒径分散度较高, 主要原因可能为气溶胶液滴粒径分散、电离位置的径向分散以及测量引入的各种干扰。除此之外, 测量精度也受限于实验条件以及部分难以消除的电磁信号干扰、散粒噪声等。

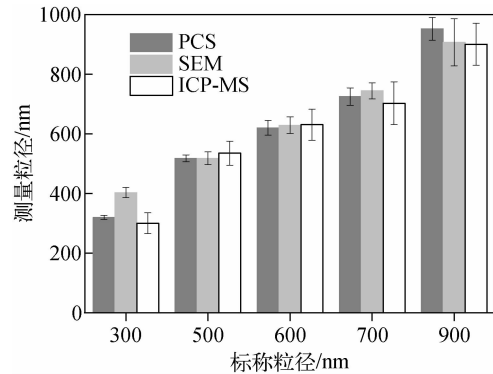


图 5 PCS、SEM、ICP-MS 粒径测量结果  
Fig. 5 Measurement results of particle diameter using PCS, SEM and ICP-MS

### 3 结论

本研究在 ICP-MS 模拟采集模式下, 配合外部质谱信号采集存储装置, 测量了亚微米颗粒特征参数, 并提供了一种单颗粒质谱数据处理算法, 能够准确、快速地测量  $\text{SiO}_2$  粒子粒径及悬浮液粒子浓度。探讨了样品提取速率、雾化气流速等参数对样品提取效率的影响, 并将本方法的粒径测量结果与 SEM、PCS 测量结果进行比较, 发现三者具有良好的一致性。通过滤网收集法测量的样品传输效率可用于测量悬浮液粒子浓度。ICP-MS 进样系统的改进能够提高样品提取效率, 也可减小气溶胶液滴粒径差异、谱峰重叠等造成的测量误差, 随着 ICP-MS 趋向于超快速采集和高灵敏度发展, 其有望成为一种新型微尺度颗粒分析技术。

致谢: 感谢俄亥俄州立大学痕量元素分析实验室提供的部分 SEM 对照数据以及 Dr. Olesik 对此研究给予的帮助。

#### 参考文献:

- [1] 张敬畅, 刘慷, 曹维良. 纳米粒子的特性、应用及制备方法[J]. 石油化工高等学校学报, 2001, 14

- (2):21-26.  
ZHANG Jingchang, LIU Kang, CAO Weiliang. Property, preparation and application of nanoparticle[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2001, 14(2): 21-26(in Chinese).
- [2] 秦宇, 邓芙蓉, 魏红英, 等. 纳米银材料中可溶性银离子对皮肤细胞间隙连接通讯的影响[J]. 北京大学学报:医学版, 2013, 45(3):412-416.  
QIN Yu, DENG Furong, WEI Hongying, et al. Effects of silver ion of silver nanoparticles on gap junctional intercellular communication of human skin cells[J]. Journal of Peking University: Health Sciences, 2013, 45(3): 412-416(in Chinese).
- [3] STARK W J, STOESEL P R, WOHLLEBEN W, et al. Industrial applications of nanoparticles [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(16): 5 793-5 805.
- [4] LIU J, MURPHY K E, MACCUSPIE R I, et al. 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.
- [5] MONTAÑO M D, OLESIK J W, BARBER A G, et al. Single particle ICP-MS: advances toward routine analysis of nanomaterials[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(19): 5 053-5 074.
- [6] DEGUELDRE C, FAVARGER P Y. Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectroscopy: a feasibility study [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2003, 217(1/2/3): 137-142.
- [7] DEGUELDRE C, FAVARGER P Y, BITEA C. Zirconia colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 518(1/2): 137-142.
- [8] DEGUELDRE C, FAVARGER P Y, ROSSÉ R, et al. Uranium colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Talanta, 2006, 62(5): 1 051-1 054.
- [9] DEGUELDRE C, FAVARGER P Y, WOLD S. Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 555(2): 263-268.
- [10] LABORDA F, BOLEA E, JIMÉNEZLAMANA J. Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry: a powerful tool for nanoanalysis[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(5): 2 270-2 278.
- [11] PACE H E, ROGERS N J, JAROLIMEK C, et al. Single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry: a performance evaluation and method comparison in the determination of nanoparticle size[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(22): 12 272-12 280.
- [12] OLESIK J W, GRAY P J. Considerations for measurement of individual nanoparticles or microparticles by ICP-MS: determination of the number of particles and the analyte mass in each particle[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27(7): 1 143-1 155.
- [13] AGHAEI M, BOGAERTS A. Particle transport through an inductively coupled plasma torch: Elemental droplet evaporation[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 31(3): 631-641.
- [14] LEE W W, CHAN W T. Calibration of single-particle inductively coupled plasma-mass spectrometry (SP-ICP-MS)[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(6): 1 245-1 254.
- [15] PATRICK J G. Nanoparticle characterization, fundamental studies and computer simulations of dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry[D]. Columbus: The Ohio State University, 2011.