

Měření nanočástic ICP-MS

Single particle ICP-MS

- SP-ICP-MS proměření nanočástic (NP) obsahujících kov
- Informace o NP pomocí SP-ICP-MS:
 - Charakterizace NP
 - Kvantifikace
 - Distribuce velikostí částic
- Teorie SP-ICP-MS:
 - Každý pík (transient signal) reprezentuje jednu NP v pevném stavu
 - Rozdíl mezi kontinuálním signálem pozadí (blanku) a kontinuálním signálem analytu obsaženého v NP představuje koncentraci rozpuštěného kovu

SP-ICP-MS

- Teorie SP-ICP-MS:
 - Frekvence přechodových signálů je úměrná koncentraci NP vstupujících do ICP
 - Intenzita signálu (plocha píku transientního signálu) je úměrná průměru NP a hmotnosti prvku v NP
 - Známe-li účinnost systému zavádění suspenze do ICP, můžeme vypočítat koncentraci NP v suspenzi
 - Kontinuální signál je úměrný koncentraci rozpuštěného kovu z NP, může být i kontaminace nebo spektrální interference

SP-ICP-MS

- Teorie SP-ICP-MS:
 - Suspenze nesmí být příliš koncentrovaná, aby se v čase rozlišily impulsy jednotlivých NP
 - Měření s kvadrupólovým ICP-MS: dwell time – nastavení MS na danou hmotu
 - Dwell time: termín používaný pro sekvenční ICP-MS (kvadrupól) = čas strávený akvizicí dat na dané hmotě izotopu – měřicím kanálu (m/z). Řádově zlomky milisekund
 - Pravděpodobnost koincidence signálu 2 částic ne dána Poissonovým rozdělením

SP-ICP-MS

- Teorie SP-ICP-MS:
 - Pravděpodobnost koincidence signálů 2 NP klesá s klesající hodnotou dwell time (DwT) a klesající koncentrací NP
 - Registrace kompletního píku jedné NP má důsledky v přesnosti a správnosti stanovení koncentrace NP a hmotnosti daného kovu v částici
 - Plná šířka píku FW je cca 0,5 ms a DwT daného MS limituje počet NP. Je-li DwT cca 0,5 a více, dochází k překryvu signálů: zdánlivé větší částice a zdánlivě nižší koncentrace Obr.1:

SP-ICP-MS

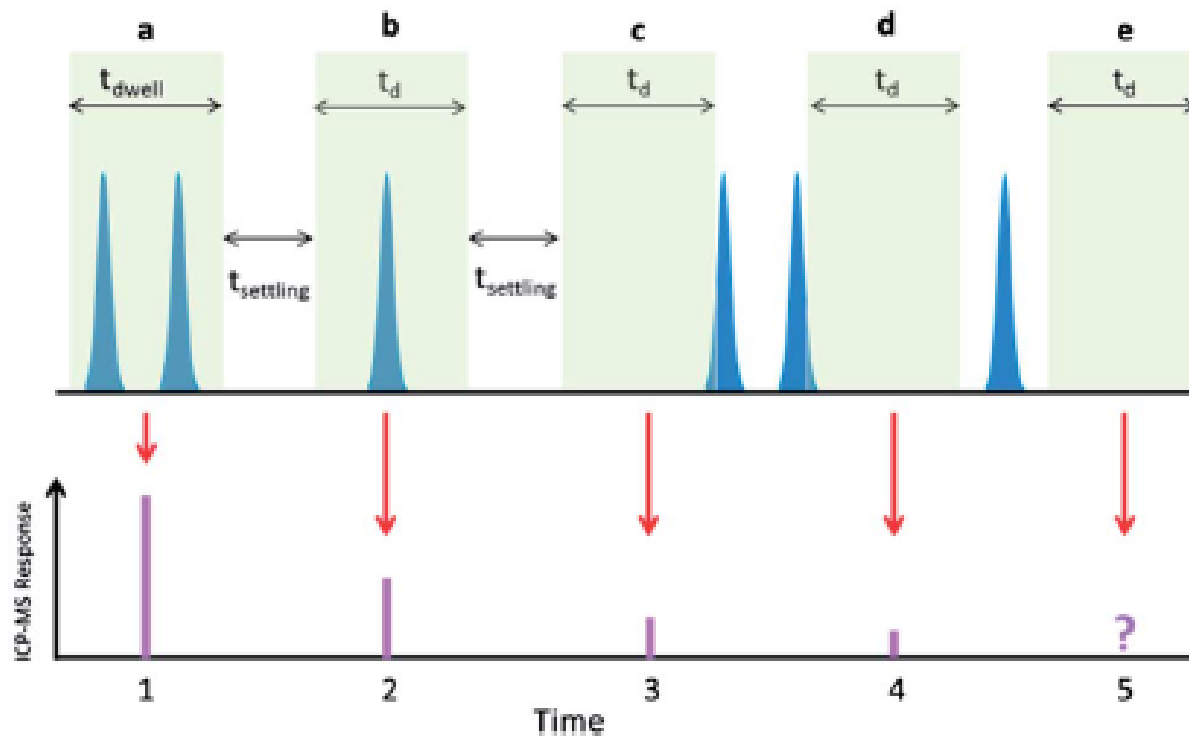


Fig. 1 Effect of dwell and settling times on single particle measurements. (a) 2 particles detected (b) 1 single particle detected (c) the leading edge of 1 particle detected (d) the trailing edge of 1 particle detected (e) no particles detected.

SP-ICP-MS

- Teorie SP-ICP-MS:
 - Obvyklá měřicí elektronika a SW umožňuje čas 3 až 10 ms, což odpovídá koincidenci 6 až 20 NP
 - Mrtvý čas měření = settling time (ST), jiné HW operace než měření (nastavení podmínek pro izolaci signálu (parametry kvadrupólu) = systém nezachytí NP (Obr.1). Je-li $ST = DwT$, pak je třeba dvojnásobné doby měření pro zachycení téhož počtu částic

SP-ICP-MS

- Měření (Obr. 2, 3)
 - PerkinElmer NexION ICP-MS, SP mode, Syngistix Nano Applicaton Module: eliminován ST a frekv. měření je 10^5 Hz, což odpovídá $10 \mu\text{s}$ DwT, tj. 6×10^6 dat. bodů /min.

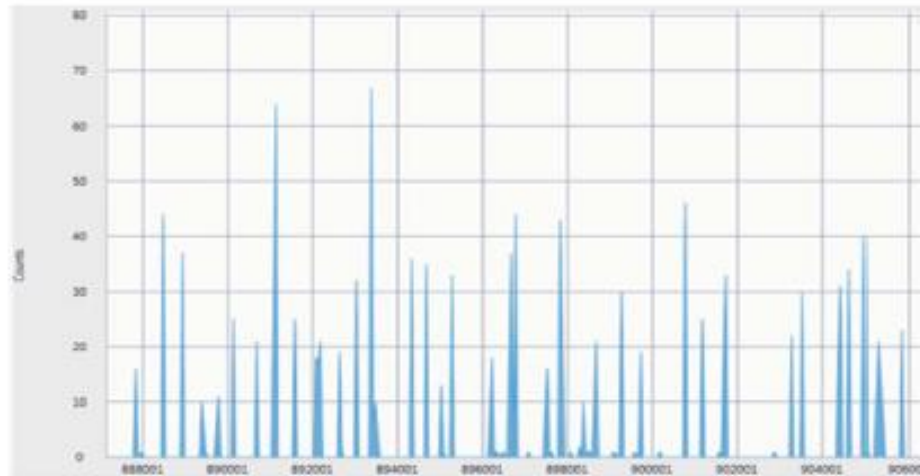


Fig. 2 Zoomed in trace of NIST SRM 8013 60 nm gold nanoparticle standard at a dwell time of $50 \mu\text{s}$. Particle concentration of 250 000 particles per mL.

SP-ICP-MS

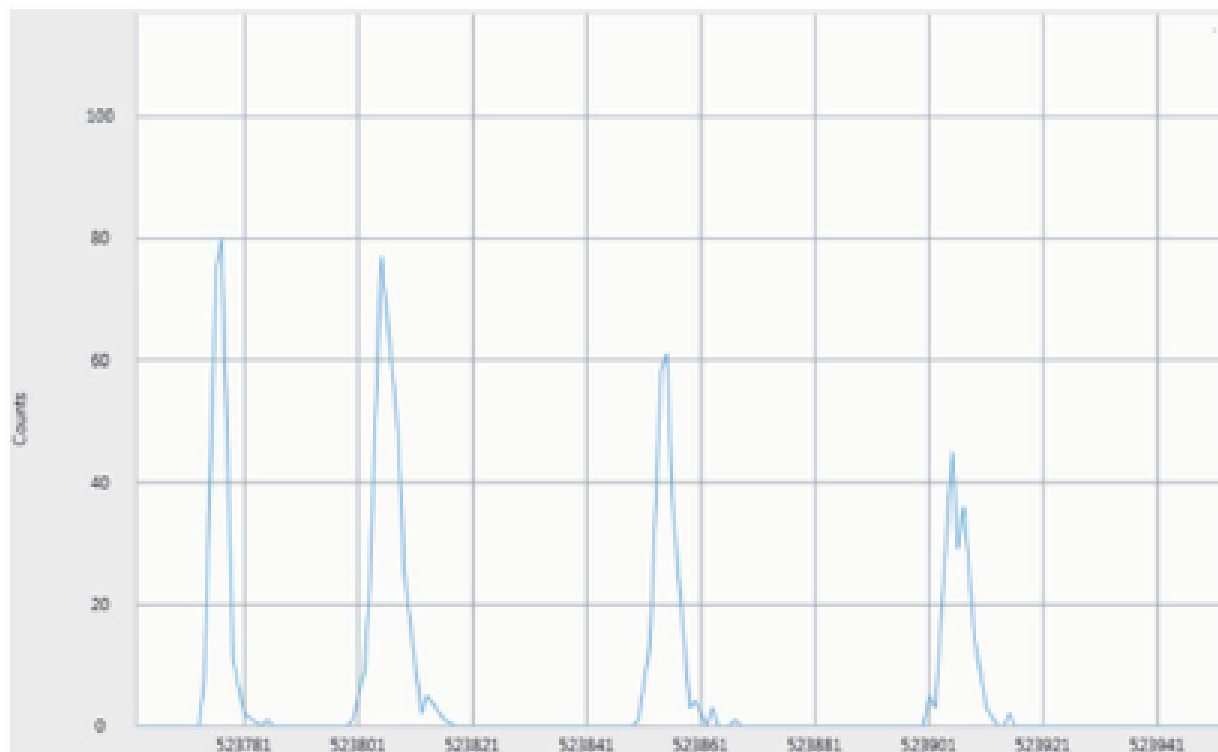


Fig. 3 Zoomed in of four NP events at a dwell time of 50 μ s. Particle concentration of 250 000 particles per mL.

SP-ICP-MS

- Vliv DwT na integraci signálu NP
 - Při měření většího počtu bodů je lépe definována plocha píku odpovídajícího 1 NP

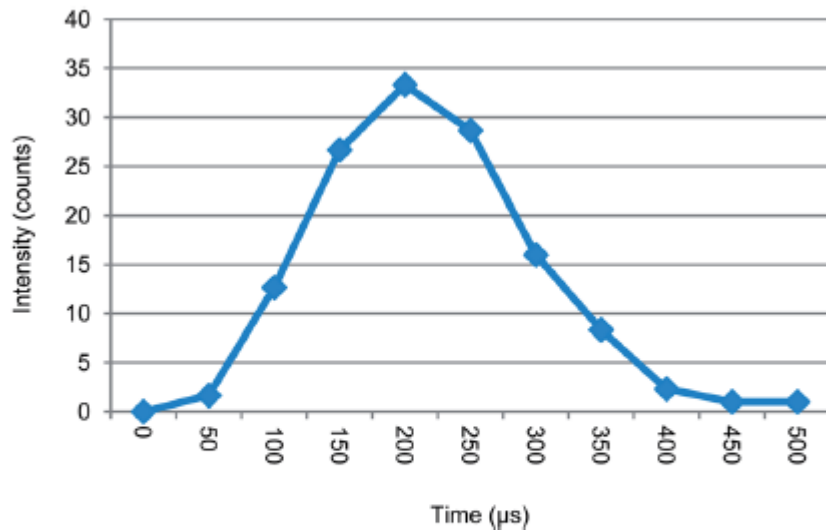


Fig. 4 Raw data of a NIST SRM 8013 60 nm gold nanoparticle acquired at a dwell time of 50 μ s.

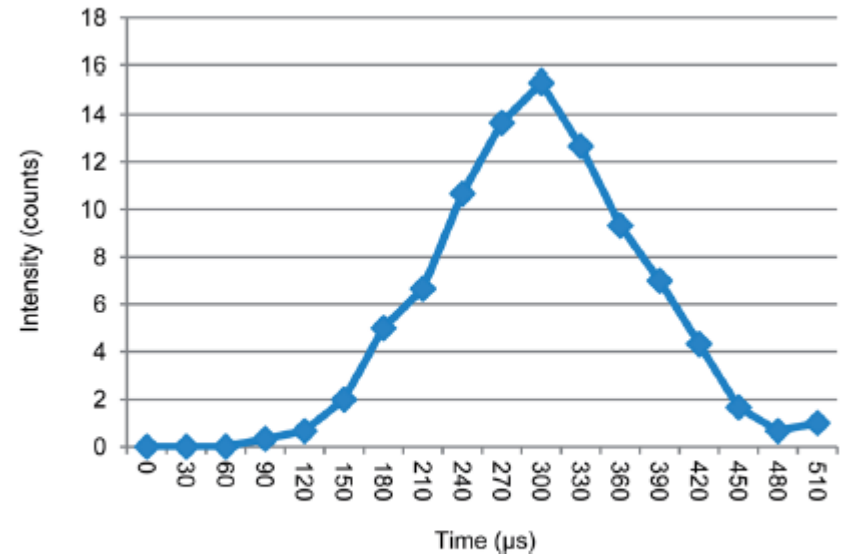


Fig. 5 Raw data of a NIST SRM 8013 60 nm gold nanoparticle acquired at a dwell time of 30 μ s.

SP-ICP-MS

- Vliv DwT na integraci signálu NP

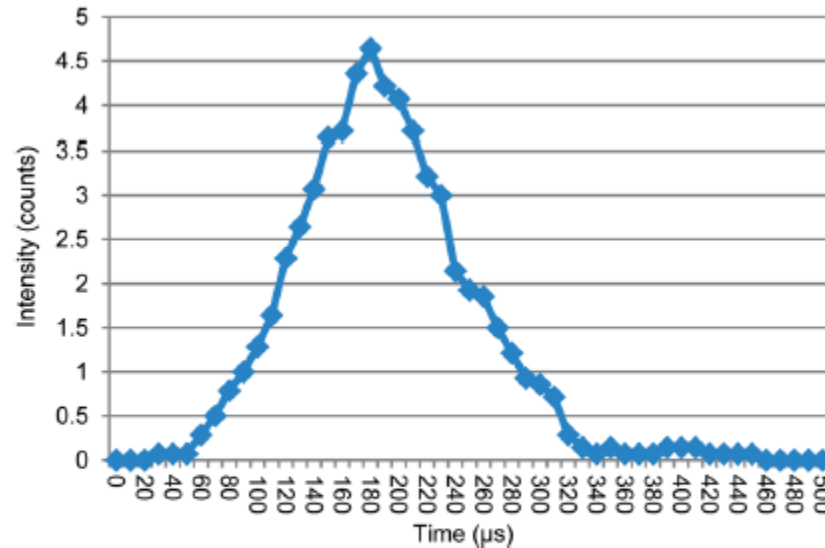


Fig. 6 Raw data of a NIST SRM 8013 60 nm gold nanoparticle acquired at a dwell time of 10 μs.

Table 1 Summary of points per peak and event duration for different dwell times of single nanoparticle events

Dwell time (μs)	Points integrated	Event duration (μs)
50	8	400
30	13	390
10	31	310

SP-ICP-MS

- Vliv DwT na počítání NP/ml
 - 2 zmlžovače s odlišnými průtoky (300 a 450 μl)
 - Rostoucí DwT zvyšuje počet koincidencí a snižuje pozorovaný počet NP

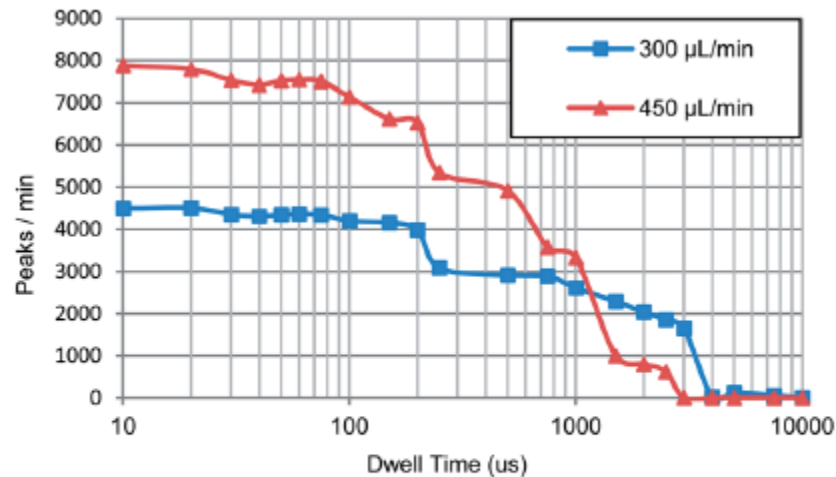


Fig. 7 Particle events vs. dwell time for 250 000 particles per mL of 60 nm Au NPs nebulized at different flow rates.

SP-ICP-MS

- Vliv DwT na počítání NP/ml a distribuci

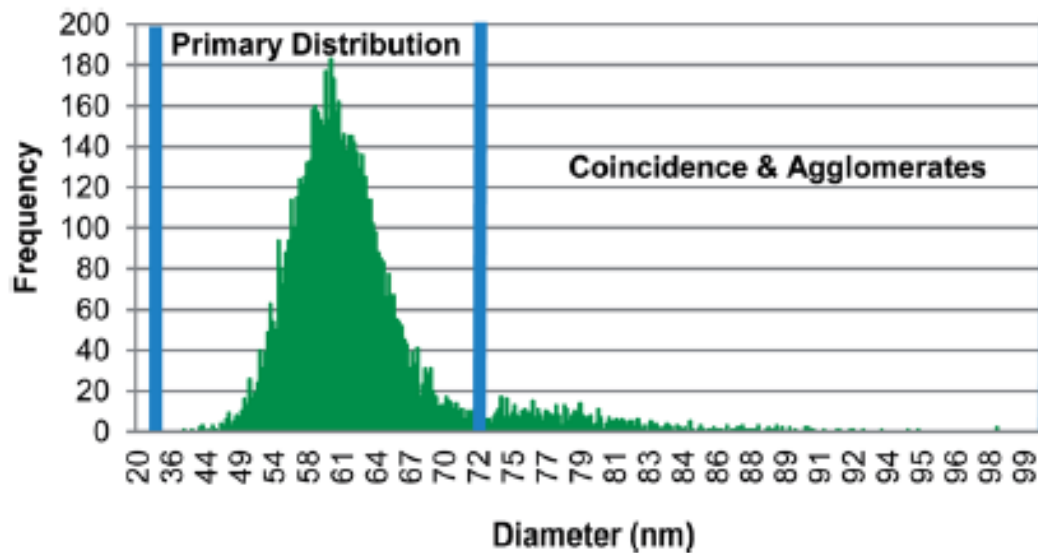


Fig. 8 Size histogram of NIST SRM 8013 60 nm gold nanoparticles at a concentration of 250 000 particles per mL acquired at a dwell time of 50 μ s.

SP-ICP-MS

- Vliv DwT na počítání NP/ml a distribuci

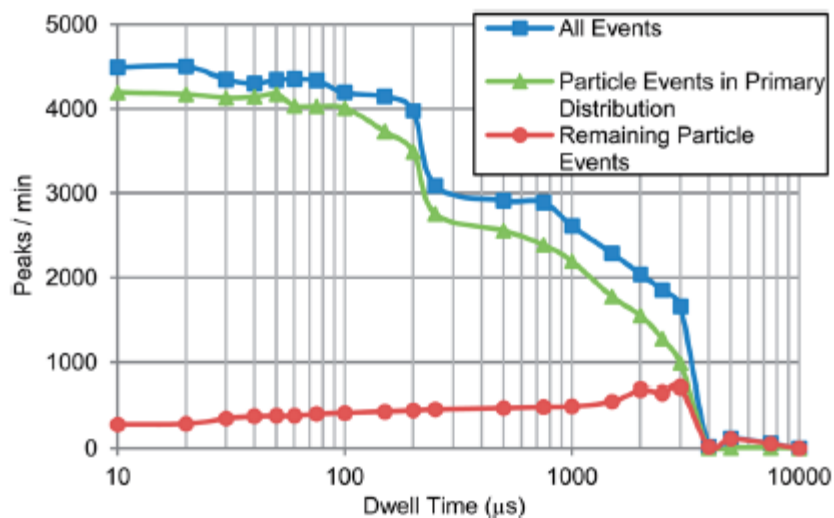


Fig. 9 Particle events vs. dwell time for 250 000 particles per mL of 60 nm Au NPs nebulized at $300 \mu\text{L min}^{-1}$. Data separated by grouping events in the primary distribution.

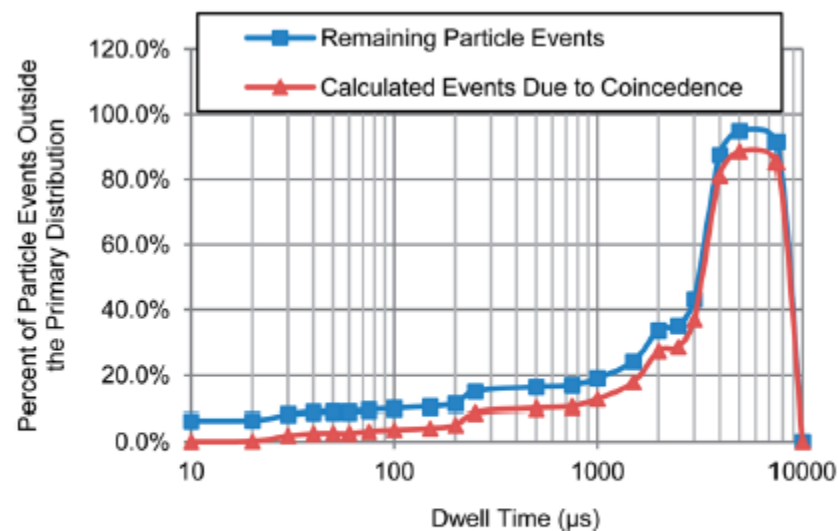


Fig. 10 Percent of particle events outside the primary distribution vs. dwell time for 250 000 particles per mL of 60 nm Au NPs nebulized at $300 \mu\text{L min}^{-1}$.

SP-ICP-MS

- Vliv DwT na výpočet velikosti NP
 - 2 systémy NP (30 a 60 nm Au, NIST RM 8012 a 8013)
 - 250 000NP/ml. Závislost signálu na DwT.

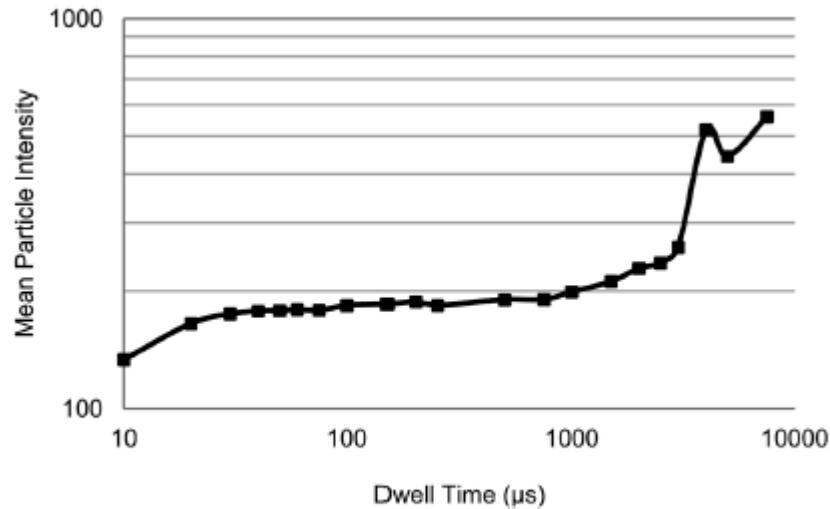


Fig. 11 Effect of dwell time on mean particle intensity for 250 000 particles per mL of 60 nm Au NPs nebulized at $300 \mu\text{L min}^{-1}$.