

## ICP – Mass Spectrometry

## 作者:

Yongbo Dan<sup>1,2</sup>, Weilan Zhang<sup>3</sup>, Xingmao Ma<sup>2,3</sup>,  
Honglan Shi<sup>1,2</sup>, Chady Stephan<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Missouri University of  
Science and Technology

<sup>2</sup>Center for Single Nanoparticle, Single Cell, and  
Single Molecule Monitoring (CS<sup>3</sup>M), Missouri  
University of Science and Technology

<sup>3</sup>Department of Civil and Environmental  
Engineering, Southern Illinois University

<sup>4</sup>PerkinElmer, Inc.

## SP-ICPMS对 西红柿吸收金纳米 颗粒的表征

### 介绍

伴随着工程纳米材料在各个不同产品和过程的使用不断增加,人们开始对纳米粒子(ENPs)的释放对环境和人类健康造成的影响产生了担心。要研究纳米粒子(ENPs)对环境的影响,就必须探索如何植物通过

水和土壤等途径的迁徙来纳米粒子(ENPs)的。如果纳米粒子ENPs最终为食品作物所吸收,那么人类就直接面临ENPs释放造成的影响。

研究团队研究的是如何准确测定植物吸收的单颗粒ENPs,在具体实验过程中,样品制备成该研究的最大的挑战。就我们所知,目前的样品制备技术局限性在于,一旦纳米颗粒ENPs进入植物组织它的浓度及特性就不受控制,因为它们主要是依靠酸来溶解的。这种技术的缺陷我们可以通过仔细选择纳米颗粒ENPs提取执行分析程序来避免。单颗粒等离子体技术允许大量样品的快速分析,同时获得粒度、产量、浓度和粒度分布等信息。

这项研究工作的目标是开发一种从植物中提取其吸收的纳米颗粒ENPs的程序并借助单颗粒等离子体质谱仪进行分析。一旦这些步骤可以确定可行,那么它们都会被用于西红柿摄取金(Au)纳米颗粒含量的测定,这里介绍的内容有更加深入的研究可见参考文献<sup>1</sup>。

## 实验部分

### 样品制备

番茄植物从种子种植,生长29天后,将幼苗浸没在装陈有不同浓度的40nm的金纳米粒子(nanoComposix™, 圣迭戈,加利福尼亚州, USA)聚乙烯吡咯烷酮(PVP)容器里四天后收获用于分析。收获后,植物枝条用去离子水洗涤三次,然后切成小块均质化于8ml浓度为2mM柠檬酸盐缓冲溶液中。均质后加入2ml Macroenzyme R-10 (bioWORLD™, 都柏林, 俄亥俄州, 美国),在37度水浴震荡24小时。再静置1小时,取上清液0.1ml并用去离子水稀释100倍上SP-ICP-MS分析。质控和校准空白制备方法随样品操作,同时在植物提取液里添加金纳米颗粒测其加标回收。

### 测试条件

所有分析测试工作都在珀金埃尔默NexION®300D/350D ICP-MS上完成,应用了Syngistix™软件内置的纳米应用模块(珀金埃尔默部件号N8140309)。仪器参数见表1所示。单颗粒的工作曲线和溶解金元素的含量工作曲线都建立了。其中金(Au)纳米颗粒标准曲线是采用30, 50, 80, 和100nm柠檬酸盐稳定的金纳米粒(nanoComposix™, 圣迭戈,加利福尼亚州, USA),为了最大限度提高其分析灵敏度,看到最小的颗粒,对仪器进行了优化,选择最高灵敏度的金197同位素进行分析。

表1

Table 1. NexION 300/350D Instrumental and Analytical Parameters.

Parameter	Value
Nebulizer	Concentric (glass)
Nebulizer Flow	1.08 L/min
Spray Chamber	Baffled Cyclonic (glass)
ICP RF Power	1600 W
Analyte	Au
Mass	197 amu
Dwell Time	0.1 ms
Settling Time	0 ms
Sampling Time	100 sec
Number of Data Points Acquired	1 million per sample
Au Density	19.3 g/cm <sup>3</sup>

## 结果与讨论

在进行分析前,基础植物研究的结果表明,40nm金纳米颗粒在其浓度低至1000颗粒NPs/毫升也可以精确地测定。确定金纳米颗粒最低检测限是至关重要的,由于在植物组织里的金纳米颗粒的浓度是未知的。

为了评估消化酶对金纳米颗粒的影响,我们对50nm的金(Au) ( $2.05 \times 10^5$  NPs/mL)纳米颗粒采用Macroenzyme R-10进行了稳定处理。图1给出了所得到的颗粒尺寸分布,所测得的50nm粒子浓度达到 $1.81 \times 10^5$  NPs/mL,回收率达到88.3%。结果显示,经过处理后,酶消解过程不影响粒径分布。

图1

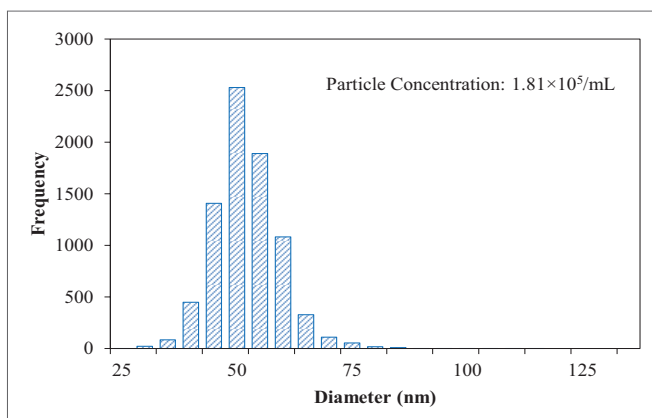


Figure 1. Particle size distribution histogram of enzyme-treated 50 nm AuNP (without plant tissue).

为了真实测得并展示作物里金(Au)纳米颗粒的分布,我们进行了一系列的测试工作,测试结果如图2所示。首先,我们测定了用于处理金(Au)纳米颗粒的2mM柠檬酸盐缓冲溶液中的金(Au)纳米颗粒的含量;结果在图2a所示,出现了2个随机的离子强度,但是没有纳米颗粒物,所以用于处理的缓冲盐溶液不会带来影响。

紧接着,我们对没有浸入金纳米颗粒的同批次栽培植物进行了分析,正如分析试剂空白一样,只有两个随机的离子强度峰,如图2b所示,同样不会带入纳米颗粒影响。最后,我们将图2b分析作物浸入到100nm浓度为 $4.7 \times 10^4$  NPs/mL金(Au) NPs溶液里,结果显示如图2c所示。然后通过2d图我们能很容易看到金(Au)纳米颗粒的在100nm的分布;实验结果表明,无论是植物酶还是植物本身,都不会对金(Au)纳米颗粒含量测定带来较大影响。

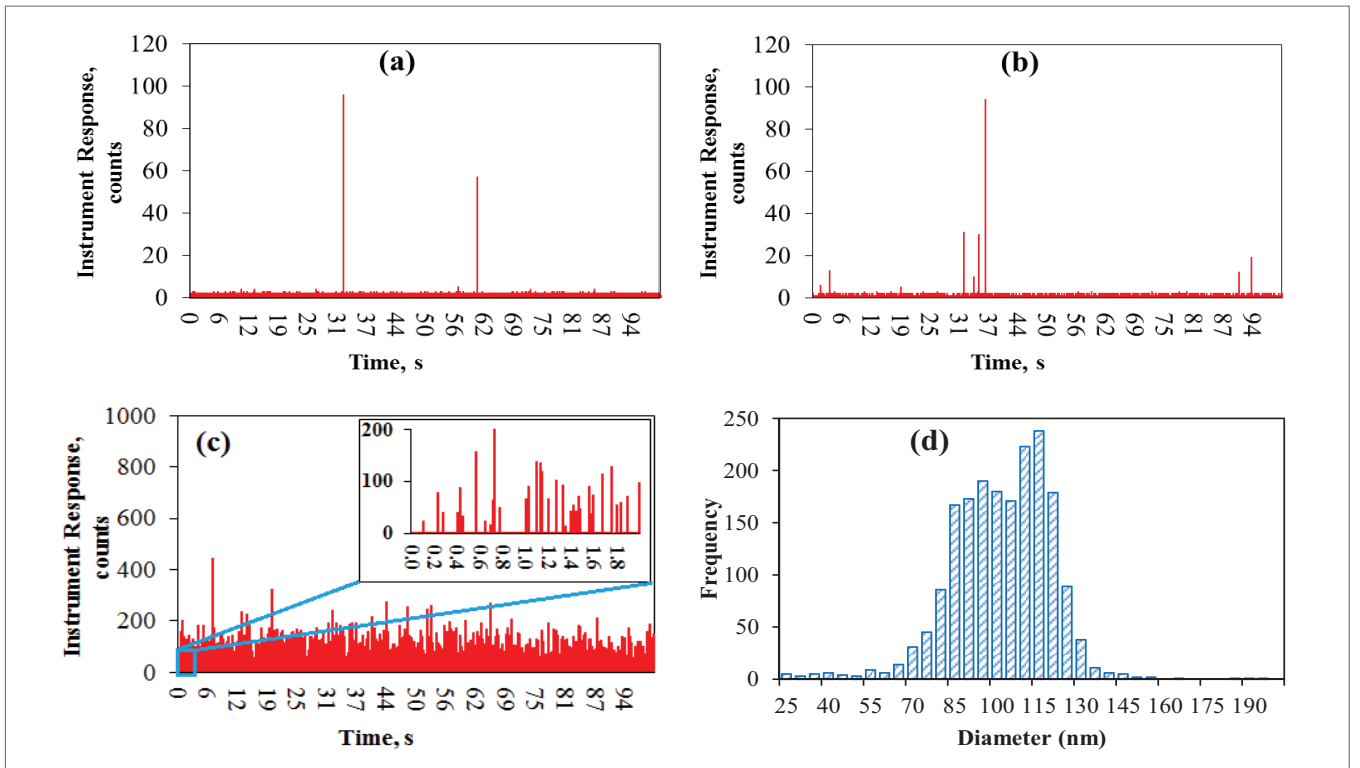


Figure 2. (a) Raw data for reagent blank (reagent blank: enzyme in 2mM citrate solution, without plant tissues and Au NPs); (b) Raw data for control plant without exposure to Au NPs; (c) Raw data for spiking  $4.7 \times 10^4$  NPs/mL of 100 nm Au NPs into control plant sample; (d) Size distribution histogram for spiking  $4.7 \times 10^4$  mL of 100 nm Au NPs into control plant sample.

接着,我们对浸入在40 nm Au NPs浓度为0.2 mg/L溶液里4天的西红柿作物进行了消解和分析,分析结果如下图所示,图3a和3b显示了作物对Au纳米颗粒的吸收,图3c显示了不同粒度Au纳米颗粒分布,该分布集中在40nm中心附近,符合统计分布理论。最后,同样如上处理方式测定了

100 nm Au NPs浓度 $4.7 \times 10^4$  NPs/mL处理过的作物,不同粒度Au纳米颗粒分布如图3d所示。从两图我们可以发现,两种粒径分布都是分别集中于40nm和100nm附近,而且比较会发现,相对灵敏度影响100nm颗粒比40nm颗粒要大。

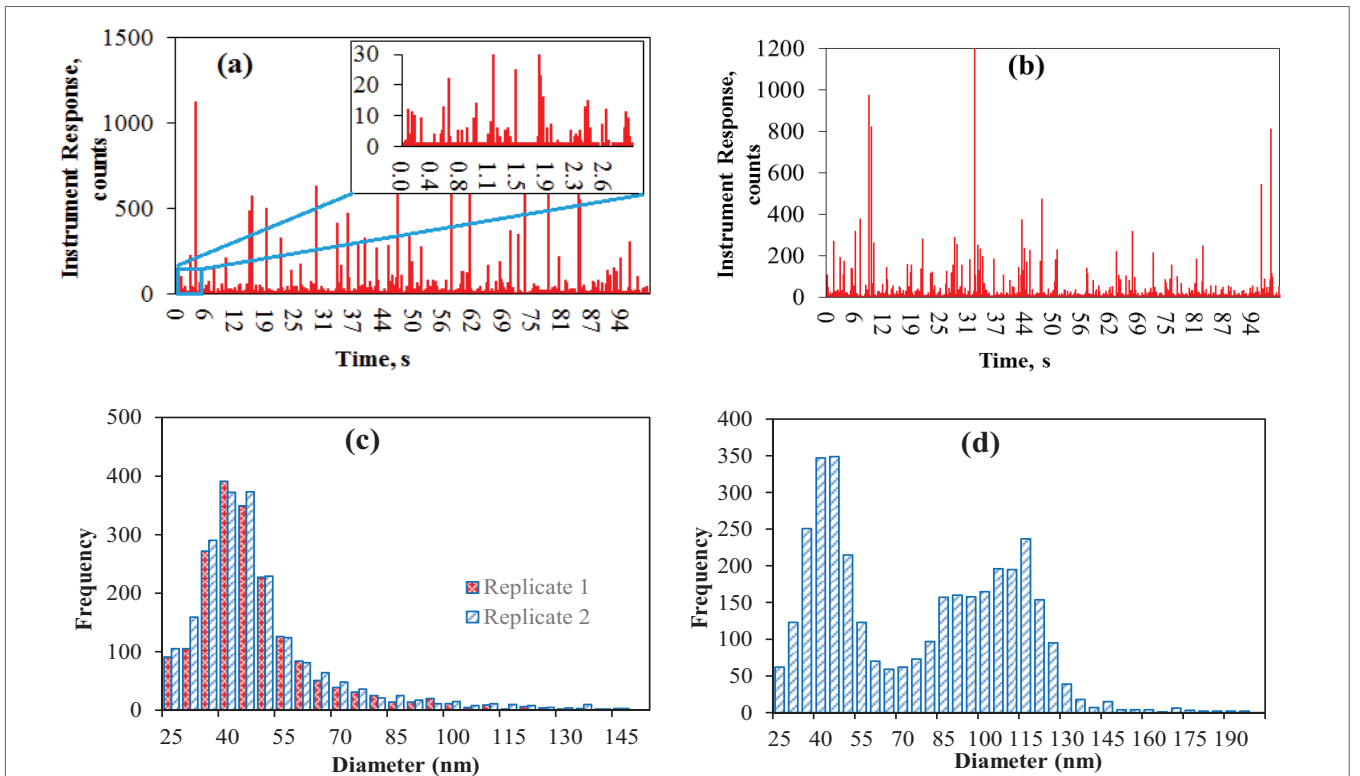


Figure 3. (a)&(b) Raw data of duplicated tomato plants exposed to 5 mg/L of 40 nm Au NPs for 4 days; (c) Size distributions histograms of duplicated tomato plants exposed to 5 mg/L of 40 nm Au NPs from Figure 4(a) and 4(b); (d) Size distribution histogram of spiking  $4.7 \times 10^4$  particles/mL of 100 nm Au NPs into tomato plants exposed to 5 mg/L of 40 nm Au NPs.

## 结论:

这项结果表明通过西红柿植物吸收的NPs并借助SP-ICP-MS能够准确检测纳米颗粒的分布和大小。通过消解分析没有浸入含有纳米颗粒NPs处理过程,有助于SP-ICP-MS对纳米颗粒检测结果进行分析。结合酶消化和SP-ICP-MS,允许对部分或者整个植物芽进行分析,使植物吸收NPs分析变得快速、轻松。

## 参考文献:

1. Yongbo Dan, Weilan Zhang, Runmiao Xue, Xingmao Ma, Chady Stephan, Honglan Shi, 2015, "Characterization of Gold Nanoparticles Uptake by Tomato Plants Using Enzymatic Extraction Followed by Single Particle Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Analysis", *Environmental Science and Technology*, 49(5):3007-3014.

## 试剂耗材列表:

Component	Part Number
Green/Orange Flared Peristaltic Pump Tubing (package of 12)	N0777042
Gold Nanoparticles in Water (30 nm)	N8142300
Gold Nanoparticles in Water (50 nm)	N8142302
Gold Nanoparticles in Water (80 nm)	N8142305
Gold Nanoparticles in Water (100 nm)	N8142307
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](http://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。