

Technical Report

遠心フィールドフローフラクシオネーションの原理

Principle of Centrifugal Field-Flow Fractionation

青木 健吾¹

Abstract:

近年、遠心フィールドフローフラクシオネーション (Centrifugal Field-Flow Fractionation、遠心FFF) がナノ材料の分級計測技術として注目されています。遠心FFFの分析では、初期回転数は $t_r/t_0 > 5$ となるように定めること、リラクゼーション時間は理論値の1.5倍以上とすることが推奨されています。試料溶出時は、power programmeと呼ばれる減衰式に従って回転数を下げることで分析時間の短縮が可能となります。FFF-C8030の最大発生重力場 $15900 \times g$ によって、銀10 nm、シリカ20 nm、PSL 50 nmの粒子が分級できることが計算によって示されました。また、FFF-C8030で測定したPSL粒子 (60 nm、81 nm、100 nm、147 nm) の溶出時間は、理論値からの誤差が5%以下でした。

Keywords: Field-Flow Fractionation、Centrifugal Field-Flow Fractionation、Sedimentation Field-Flow Fractionation、遠心フィールドフローフラクシオネーション、遠心FFF、FFF-C8030、粒子径、ナノ粒子、ナノ材料

1. はじめに

近年、電子部品、医薬、化学製品など多くの分野で製品の高性能化・高機能化を目的としたナノ材料の微細化が進められると同時に、環境面、健康面のリスクからナノ材料に対する規制強化の動きも始まっています。このような背景から、ナノ材料の分析技術に対する要求が高まっており、従来方法と比べてより正確な測定が可能となる分級分析が注目されています。特にフィールドフローフラクシオネーション法 (Field-Flow Fractionation, FFF) は分級可能な粒子径範囲の広さや既存の測定技術との組み合わせの容易さなどから期待されている手法です¹⁾。

FFFはチャンネルに導入した試料に対して、チャンネル長手方向にキャリア流を、キャリア流と垂直方向に分離場を与えることで粒子をサイズごとに分級する方法です。FFFは利用する流動場によって分類され、流れ、電磁気力など様々な方法が考案されています。ここでは、遠心力を利用したFFF (遠心FFF) についてその原理や分離手法を説明します。

2. 遠心FFF

遠心FFFはFig. 1のような円環上のチャンネルを高速で回転させることで発生した遠心力を使って試料を分級する方法です。遠心FFF分析システムは、送液ポンプ、試料注入装置、遠心FFFユニット、検出器から構成されます。

次節から分析の流れに沿って、遠心FFFの理論を説明します。

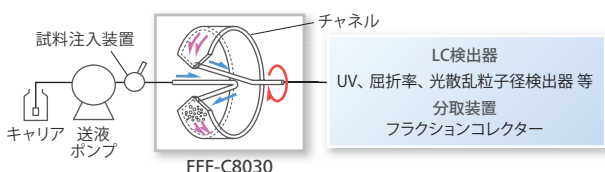


Fig. 1 遠心FFFシステム

3. 遠心FFFの分級フロー

3-1. 試料導入

遠心FFFでは材料を液中に分散させた試料が測定対象です。まず、遠心FFFユニットの分離チャンネルを初期回転数で回転させておき、試料注入装置から分析試料を導入します。このときの初期回転数の設定について説明します。

FFFにおける粒子の保持のされやすさを表す指標として、retention parameter (記号 λ) と呼ばれる値があります。遠心FFFでは、 λ は次式で与えられます。

$$\lambda = \frac{6kT}{\pi d^3 G w \Delta \rho}$$

ここで、 w はチャンネルの高さ、 k はボルツマン定数、 T は温度、 d は粒子直径、 G は初期重力場、 $\Delta \rho$ は密度差で $\Delta \rho = \rho_s - \rho_c$ で与えられます (ρ_s は試料密度、 ρ_c はキャリア密度)。遠心FFFでは λ が大きな粒子は遠心力を与えても保持されずにチャンネル内を流れ出てしまうため分離できません。 λ は直径の3乗に反比例して大きくなるため、例えば粒子直径が1/2になると、必要な重力場の大きさは8倍になります。

遠心FFFでは試料の溶出時間 t_r とVoidの溶出時間 t_0 の比 t_r/t_0 が十分に大きい、つまり両者のピークが十分に離れるように初期回転数を設定します。 t_r/t_0 は λ を使って次式で計算できます。

$$\frac{t_r}{t_0} = \frac{1}{6\lambda \left[\coth\left(\frac{1}{2\lambda}\right) - 2\lambda \right]}$$

λ が十分に小さい場合、以下の近似式を用いることもできます。

$$\frac{t_r}{t_0} \cong \frac{1}{6\lambda}$$

上式は $\lambda < 0.02$ の範囲であれば5%以下の誤差で近似解を得られます。遠心FFFの分析では $t_r/t_0 > 5$ であることが推奨されています²⁾。試料中の最小粒子径や密度が既知であれば、この範囲内に収まるような初期回転数を設定します。

3-2. リラクゼーション

チャンネルに試料を導入したあと、チャンネル内の流れを止めて試料をチャンネル内で沈降させます。この工程をリラクゼーションと呼びます (Fig. 2)。

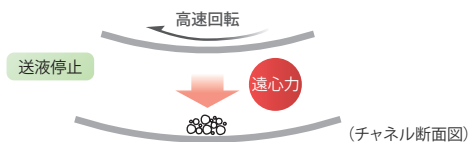


Fig. 2 リラクゼーション

リラクゼーション時間の理論値は次式で計算されます。

$$t_{relaxation} = \frac{18\mu w}{\Delta\rho G d^2}$$

ここで、 μ は粘度です。通常、リラクゼーション時間は上式で計算される値の1.5倍以上とすることが推奨されています²⁾。

$$t_{stop} \geq 1.5t_{relaxation}$$

3-3. 試料の溶出

リラクゼーションが終了したら、チャンネル内の送液を再開します。リラクゼーションによって粒子はチャンネル壁面付近に集まりますが、試料の自己拡散力と遠心力とのバランスが粒子サイズによって異なりますので、大きな粒子は壁面側に、小さな粒子は流路中央側に分布しています。チャンネル内の流速分布は、流路壁面側は遅く、流路中央側は早くなっていますので、粒子のサイズごとに速度差がつき、小さな試料から順番に溶出します。



Fig. 3 試料の溶出

回転数が一定でも分級できますが、大きな粒子の移動速度はとも遅いので、溶出にかなりの時間を要してしまいます。そこで遠心FFFでは、溶出中に回転数を徐々に落としていく操作をします。回転数の減衰にはいくつかの方法がありますが、power programmeと呼ばれる方法が推奨されています²⁾。この方法では、下式で回転数を減衰させます。

$$RPM(t) = \begin{cases} RPM_0 & (0 \leq t \leq t_1) \\ RPM_0 \left(\frac{T_1 - T_a}{t - T_a} \right)^p & (t_1 \leq t) \end{cases}$$

ここで、 RPM_0 は初期回転数、 T_1 は初期回転数の持続時間、 T_a は減衰速度を決める時間パラメータ、 t は溶出開始時 (リラクゼーション終了時) を起点とした時間、 p は減衰パラメータです。

粒子半径が流路高さに比べて十分に小さい ($d/2w \ll 1$) とき、溶出時間は次式で表されます³⁾。

$$t_r = (T_1 - T_a) \left[(2p + 1) \frac{t_0 - 6T_1 \lambda_0}{6(T_1 - T_a) \lambda_0} + 1 \right]^{\frac{1}{2p+1}} + T_a$$

ここで、 λ_0 は初期回転数におけるretention parameterです。 T_a を大きくすると分離が良くなりますが、分析時間も長くなりますので目的に応じて-20~-200 minを目安に設定します。 T_1 は10 min前後で設定します。 p は通常 $p = 4$ とします。

4. シミュレーション

銀、シリカ、ポリスチレンラテックス (PSL) の3種類の粒子に対して、 t_r/t_0 を粒子径ごとに計算した例をFig. 4に示します。重力場はFFF-C8030の最大値15900 $\times g$ (12000 rpm) としました。また、移動相は水、温度は25 $^{\circ}C$ 、 w は0.25 mm、各材料の密度は銀が10.49 g/cm³、シリカは2.2 g/cm³、PSLは1.05 g/cm³としました。この図から $t_r/t_0 > 5$ となる粒子径は、銀で約10 nm、シリカで約20 nm、PSLで約50 nmと読み取れます。この大きさがFFF-C8030で保持できる最小粒子径の目安となります。もちろん、この値は理論値であり、実際には移動相の種類、粒子の形状や凝集状態などを考慮する必要があります。

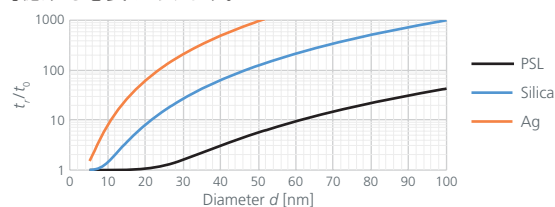


Fig. 4 粒子径と保持率

保持時間と粒子径の関係はFig. 5に示す曲線で表されます。Fig. 5にはFFF-C8030で測定したPSL試料の保持時間もプロットしています。この測定例では、理論値との誤差5%以下となりました。

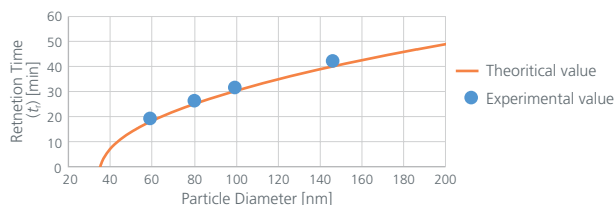


Fig. 5 PSLの理論的な溶出時間と実際の溶出時間

T_1 : 第1時間パラメータ	$t_1 = 10 \text{ min}$	G : 初期重力場	$G = 15912 \text{ m/sec}^2$
T_a : 第2時間パラメータ	$t_a = -40 \text{ min}$	w : 流路高さ	$w = 0.25 \text{ mm}$
p : 減衰パラメータ	$p = 4$	ρ_s : 粒子密度	$\rho_s = 1050 \text{ kg/m}^3$
k : ボルツマン定数	$k = 1.38 \times 10^{-23}$	ρ : 移動相密度	$\rho = 997 \text{ kg/m}^3$
T : 絶対温度	$T = 25 \text{ }^{\circ}C$		

参考文献

- 1) 一村信吾ほか、『ナノ粒子計測』、共立出版、197 (2018)
- 2) ISO/TS 21362:2018
- 3) M. Schimpf, K. Caldwell, J.C. Giddings, "Field-Flow Fractionation Handbook", John Wiley & Sons, Inc., 592 (2000)