

Technical Report

遠心フィールドフローフラクショネーションの分級性能向上

Improvement of Separation Performance of Centrifugal Field-Flow Fractionation

青木 健吾¹、中村 文子²、境 俊典¹、加藤 晴久²

Abstract:

ナノ粒子計測では広いサイズ分布を持つサンプルの計測法として分級計測が注目されています。遠心フィールドフローフラクショネーション法 (FFF: Field-Flow Fractionation) は、サンプルに付加する遠心力を制御して分級する手法です。ローター回転数を高めて試料に作用させる遠心力を大きくするとより小さな粒子を分級できますが、内部圧力増大による液漏れのリスクが高まります。当社の遠心FFFシステム (FFF-C8030) はこの課題を解決し、最大回転数 12000 rpm を実現しました。高遠心力を作用させることで、測定可能な粒子径の引き下げと分級性能向上が確認されました。

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ョネーション、遠心FFF、FFF-C8030、粒子径、ナノ粒子、ナノ材料

1. 遠心FFFの分級原理

当社の遠心FFFユニット (FFF-C8030) によるナノ材料分級計測の原理について説明します。Fig. 1は遠心FFFシステムの模式図です。

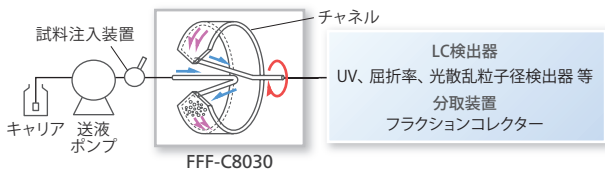


Fig. 1 FFF-C8030を用いた分級計測システム例

初めに、回転するチャンネルへ試料注入装置から分析試料を導入します。試料導入後、回転を継続しながら送液を停止してチャンネル内の流れを止めます。この状態で十分な時間が経過すると、試料は沈降して壁面付近に集まります (Fig. 2 左)。試料の自己拡散力と遠心力のバランスが粒子サイズによって異なるため、大きな粒子は壁面側に、小さな粒子は中央側に分布します。送液を再開するとチャンネル内には中央が速く、壁面が遅い流速分布が形成されます。粒子サイズによる分布と、チャンネル内の流速分布によって、粒子サイズに応じてチャンネル内を進む速度に差がつき、小さな試料から順番に溶出します (Fig. 2 右)。さらに遠心FFFでは分離中に回転数を減衰させることで分級能や分析時間を調整することができます。減衰方法にはいくつかの方法がありますが、power programme 法*とよばれる方法が推奨されています¹⁾。

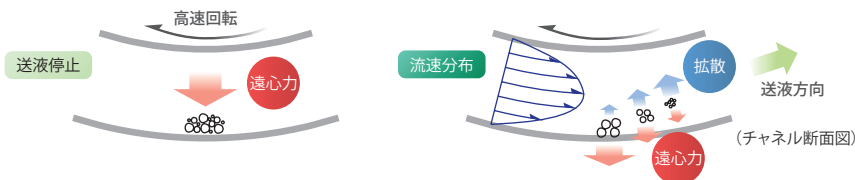


Fig. 2 粒子の保持と溶出

2. 回転速度が装置性能に与える影響

遠心FFFシステムでは、小さく自己拡散力の高い粒子を分級するためには、粒子に大きな遠心力を作用させてチャンネル壁面に沈降させ保持する必要があります。遠心FFFにおける粒子の保持力は retention parameter (λ) * という指標で表されます。同じ密度の粒子で比較した場合、粒子径が 1/2 になると保持力は 1/8 倍になります。そのため、同じ分析結果を得るには遠心力を 8 倍にする必要があります (このとき、初期回転数は $\sqrt{8} \approx 2.8$ 倍)。

一方、初期回転数を上げることによる課題もあります。FFF-C8030は最大回転数が 12000 rpm ($15900 \times g$) であり、このような高回転数ではチャンネル内部に 7.7 MPa 以上の圧力が発生するため、十分な耐圧性能が必要となります。複数の金属や樹脂を組み合わせさせたサンドイッチ構造のチャンネルを使用した装置もありますが、この方式では高速回転による内圧の上昇で液漏れするリスクがありました。

FFF-C8030ではチャンネルに金属の一体成形技術を採用することでチャンネルの耐圧性能を向上させています²⁾。また、回転部と固定部の接触箇所の耐摩耗性能を改善するなど、回転速度向上に伴って上昇する液漏れリスクを十分に低減しながら、世界トップクラスの分級性能を達成しています。

1 島津製作所 分析計測事業部
2 産業技術総合研究所 計量標準総合センター

3. 分級性能への影響

銀粒子およびシリカ粒子の分級例を使って、回転速度が分級性能に与える影響を、低速、高速の2種類の初期回転数で比較評価しました。

Table 1はFFF-C8030による銀粒子の分級条件、Fig. 3はその結果です。回転数が低い場合 (Fig. 3 上) では、試料溶媒など粒子以外の不純物と粒子径10 nmの銀粒子が分離できずに1つのピークとして観測されています。一方、回転数が高い場合 (Fig. 3 下) では、不純物ピークと粒子径10 nmのピークが分離されました。この結果より、初期回転数を11250 rpm (遠心加速度14000 ×g) 以上にする事で銀10 nm粒子が不純物と分級されることが確認できました。

Table 1 銀粒子の分級条件

試料	銀粒子 粒子径 10 nm、40 nmの混合試料
検出器	吸光度検出器 (波長420 nm)
初期回転数 RPM_0	低速 4500 rpm、高速 11250 rpm
移動相	FL-70 0.05 wt% 水溶液 (FL-70: Thermo Fisher製)
初期回転数持続時間 T_1 *	10 min
減衰時間/パラメータ T_0 *	-40 min
減衰パラメータ p *	4
リラクゼーション時間 *	2.5 min

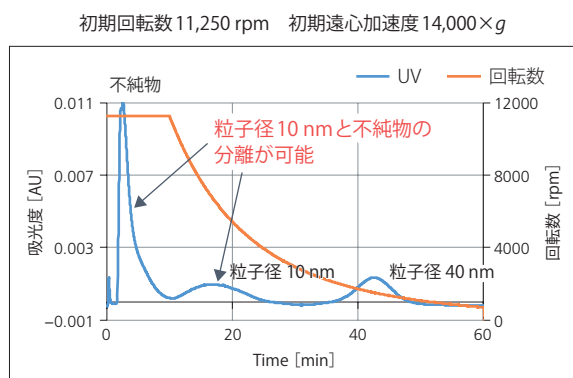
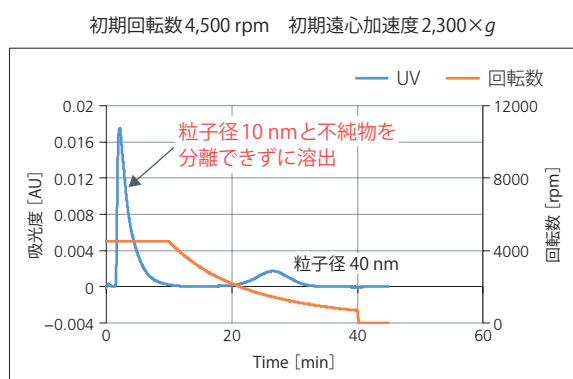


Fig. 3 チャンネル回転数の分級下限への影響

(注) 当データは「ナノ材料の産業利用を支える計測ソリューション開発コンソーシアム」(COMS-NANO)において測定しました。

Table 2はシリカ粒子の分級条件、Fig. 4はその結果です。回転数が低い場合 (4900 rpm、Fig. 4 上) は各粒子径のピーク間に重なりが生じていますが、高い場合 (12000 rpm、Fig. 4 下) は各粒子径のピークは完全に分離されています。この結果から初期回転数が高いほどシリカ粒子の分離性能が良くなることが確かめられました³⁾。

これらの結果からわかるように、初期回転数は分級下限や粒子径毎の分離性能を決める重要なパラメータです。FFF-C8030では最大12000 rpmの高速回転に対応することで分級性能を向上しています。

Table 2 シリカ粒子の分級条件

試料	シリカ粒子 粒子径 30 nm、40 nm、50 nm、60 nm、70 nmの混合試料
検出器	多角度光散乱検出器
初期回転数 RPM_0	低速 4900 rpm (従来装置最大回転数) 高速 12000 rpm (本装置最大回転数)
移動相	FL-70 0.1 wt% 水溶液 (FL-70: Thermo Fisher製)
初期回転数持続時間 T_1 *	12.5 min
減衰時間/パラメータ T_0 *	-200 min
減衰パラメータ p *	4
リラクゼーション時間 *	5 min

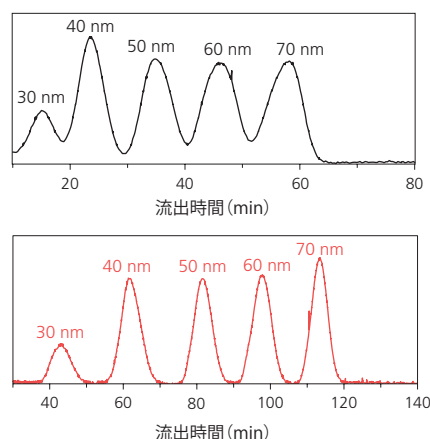


Fig. 4 チャンネル回転数の分離性能への影響

(注) 当データは「ナノ材料の産業利用を支える計測ソリューション開発コンソーシアム」(COMS-NANO)において測定しました。

※ テクニカルレポート「遠心フィールドフローフラクションネーションの原理」(C190-0526)をご参照ください。

参考文献

- 1) ISO/TS 21362:2018
- 2) 特許6845532
- 3) 産業技術総合研究所 成果記事「10 nm～40 μmの粒子を同じサイズごとに細かく分けることに成功 —世界初: 15000 Gを超える遠心加速度を持つ遠心流動場分離装置の構築—」
https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2020/pr20200824/pr20200824.html