SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

遠心フィールドフローフラクショネーションユニット　FFF-C8030

ナノ材料中に含まれる粗大粒子の分離検出

日光 政隆、青木 健吾

ユーザーベネフィット

◆ ナノ材料中に含まれる粗大粒子を高感度に分離検出することができ、不良品の調査・解析などに利用可能です。
◆ 粗大粒子の特性に選択性を有する検出器を利用することで、粗大粒子を感度良く分析することが可能です。

■はじめに

ナノ材料は、研磨剤、磁気データ記憶、光触媒、バイオセンシング、ドラッグデリバリーシステム（DDS）など、様々な分野で使用されています。ナノ材料に、意図しない粗大粒子（異物や凝集物）が含まれている場合、研磨剤においては仕上げ面に傷を残してしまうことや、電子部品においては成形不良・絶縁不良が発生することなどの問題が生じる可能性があります。このような問題を防ぐために、ナノ材料中に含まれる粗大粒子を検出する方法が求められています。

大小異なるサイズの粒子が混在したナノ材料を正確に計測するためには、粒子をサイズ分級することが有用です。粒子サイズで分級可能な液相分離手法としては、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）やフィールドフローフラクショネーション（FFF）が挙げられます。SECでは充填剤による排除限界で粒子径測定範囲が制限されるのに対し、FFFでは分離担体を用いずにサイズ分級を行うため、比較的広い範囲の粒子サイズに適応することができます。

FFFは作用させる分離場によって、いくつかの種類に分類されます。分離場に遠心力を利用する遠心FFF（Centrifugal FFF：CF3）は、大きな粒子（～数10 µm）に対して分級が可能、分級能の調整が比較的容易といった特徴を有する優れた分析手法です。

本稿では遠心FFFユニット FFF-C8030を用いて、大小異なる粒子が混在しているシリカ粒子を分級して測定した事例をご紹介します。

■遠心FFF

遠心FFFの分析システムは、遠心力を発生させる遠心FFFユニット、送液ポンプ、試料注入装置、検出器で構成されます。図1に遠心FFFシステムの模式図を示します。ポンプで送液されるキャリア液に試料を注入し、遠心FFFユニットFFF-C8030の内部に導入します。FFF-C8030では、円環上のチャネルが高速で回転しており、それにより発生する遠心力を利用して試料を分級します。

遠心FFFシステムで試料をサイズ分級して計測することで、大小異なる大きさの粒子が混在した試料に対しても、正確な測定をすることが可能になります。遠心FFFの原理詳細については、Technical Report C190-0526をご参照ください。

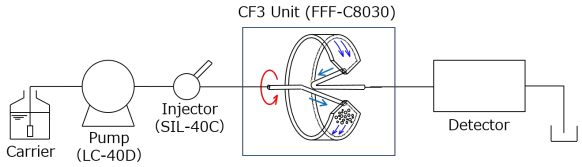

図１　遠心FFFシステムの模式図

■測定試料と測定条件

試料には市販の呼び径100 nmの緑色蛍光シリカ粒子（以下、メインシリカ）と呼び径300 nmの青色蛍光シリカ粒子（以下、粗大シリカ）を純水で希釈したものを用いました。メインシリカと粗大シリカの密度は等しく、2 g/cm^{3}です。濃度5 mg/mLのメインシリカに対し、質量濃度比で粗大シリカの濃度が1/10、1/100、1/1000、1/10000 となるように調整した混合試料を用いて、微量に混入した粗大粒子の分離検出について評価を行いました。

測定条件を表1に示します。

表１　測定条件

System	: Nexera™ lite
Centrifugal field-flow fractionation unit	: FFF-C8030
Mobile phase	: Detergent biodegradable FL-70 0.2 wt% in water
Flow rate	: 1 mL/min
Injection vol.	: 10 µL（Fig.2,3） 60 µL（except Fig2,3）
Initial rotation speed	: 10000 rpm
Period of constant field（T1）	: 10 min
Decay constant（-Ta）	: 40 min
Relaxation time（T_{relax}）	: 2.5 min
Vial	: SHIMADZU LabTotal™ for LC 1.5 mL,Glass*1
Detection*2	: ①Multi angle light scattering（DAWN HELEOS II, Wyatt Technology Corp.） ②Fluorescence（RF-20AXS, Shimadzu Corp.） Ex：354 nm、Em：450 nm

*1 P/N：227-34001-01
*2 直列に接続した2つの検出器を使用しました。
図2~7は検出器に多角度光散乱検出器を用いた結果で、図8~10は検出器に蛍光検出器を用いた結果です。

■単体試料の分析結果

混合前のメインシリカおよび粗大シリカ単体を、表1の測定条件で分析を行いました。メインシリカの濃度は10 mg/mLで、粗大シリカの濃度は1 mg/mLです。検出器に多角度光散乱検出器（以下、MALS）を用いて得られたフラクトグラムを図2、3に示します。図2、3では、青色の実線で相対光散乱強度を、オレンジ色の実線でWyatt Technology社製のデータ収集用ソフトウェアASTRAを用いて算出した幾何学的半径を示しました。

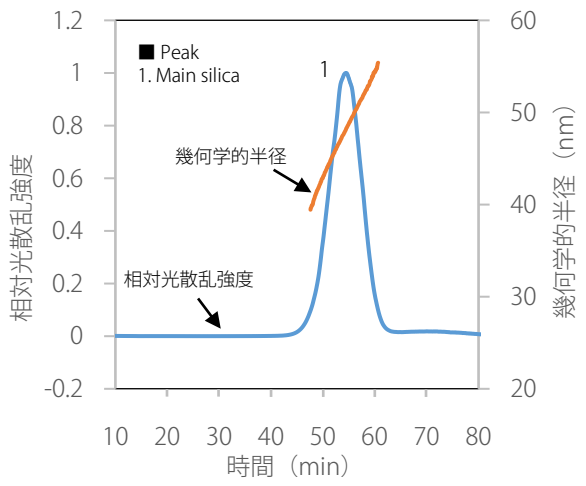

図２　メインシリカ単体のフラクトグラム
（検出器：MALS）

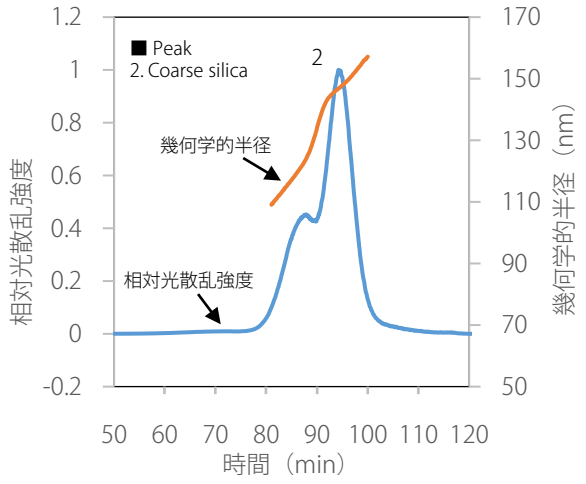

図３　粗大シリカ単体のフラクトグラム
（検出器：MALS）

図2のメインシリカ単体の測定結果では、保持時間約55分のところに単峰のピークが確認されました。幾何学的半径の範囲は39~55 nmと算出されました。

図3の粗大シリカ単体の測定結果では、保持時間約80分から約100分にかけてピークが確認されました。このピークは保持時間約95分を頂点とする大きなピークに、保持時間約87分を頂点とするピークが重なった形状をしています。これは、呼び径300 nmの粗大シリカが二峰性の粒子径分布を有していることを示しています。幾何学的半径の範囲は109~157 nmと算出されました。

図2と図3の結果から、密度の等しい粒子では、粒子径のサイズが大きくなると保持時間が長くなることが分かります。この保持時間の差を利用してサイズ分級を行います。

また、遠心FFFを用いて試料を分級し、MALSで幾何学的半径や回転半径などの粒子径情報を測定することで、詳細な粒子径分布を確認することが可能です。

■混合試料の分析結果

メインシリカと粗大シリカを混合した試料に対して、表1の測定条件で分析を行いました。ここでは濃度5 mg/mLのメインシリカに対して、粗大シリカの濃度が質量濃度比で1/10、1/100、1/1000、1/10000となるように希釈混合した試料を用いました。各試料に対してMALSで得られたフラクトグラムを図4～7に示します。

図4で示したように、メインシリカと粗大シリカが混在した試料でも、遠心FFFで分級することで、各粒子に起因したピークを確認することができました。

メインシリカに対する粗大シリカの濃度が1/100、1/1000の図5、6では粗大シリカのピークを確認することができましたが、粗大シリカの濃度が1/10000の図7では粗大シリカのピークを確認することができませんでした。

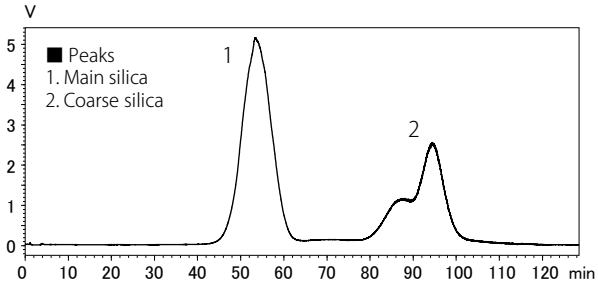

図４　メインシリカに対して濃度1/10の粗大シリカを混合した試料のフラクトグラム
（検出器：MALS）

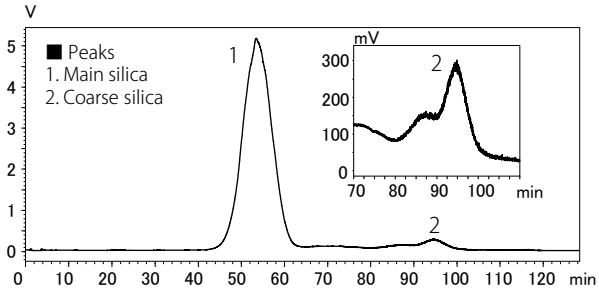

図５　メインシリカに対して濃度1/100の粗大シリカを混合した試料のフラクトグラム
（検出器：MALS）

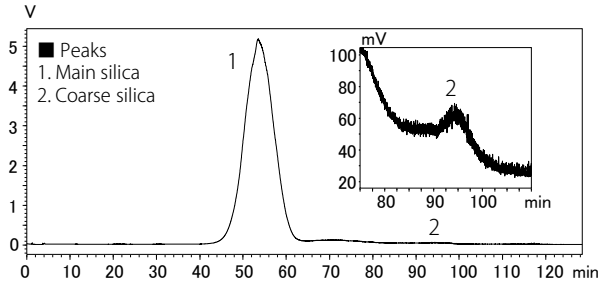

図６　メインシリカに対して濃度1/1000の粗大シリカを混合した試料のフラクトグラム
（検出器：MALS）

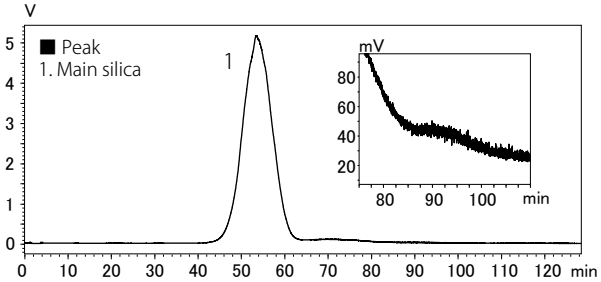

図７　メインシリカに対して濃度1/10000の粗大シリカを混合した試料のフラクトグラム
（検出器：MALS）

■粗大粒子に選択性を有する検出器を使用したときの分析結果

本稿で測定試料として用いた粗大シリカは青色蛍光シリカ粒子で、青色の蛍光を有するため、蛍光検出器（以下、RF）を用いることで、選択的にかつ高感度に分析することが可能です。図8～10に濃度5 mg/mLのメインシリカに対して、粗大シリカの濃度が質量濃度比で1/100、1/1000、1/10000となるように希釈混合した試料を分析した結果を示します。

メインシリカに対する粗大シリカの濃度が1/10000である図10においても、粗大シリカのピークを確認することができました。

このように混入した粗大粒子が特有の性質を有する場合は、その性質に選択性を有する検出器を利用することで、より高感度に検出することが可能となります。

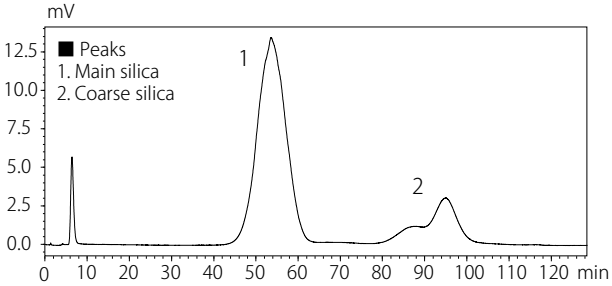

図 8　メインシリカに対して濃度1/100の粗大シリカを混合した試料のフラクトグラム
（検出器：RF）

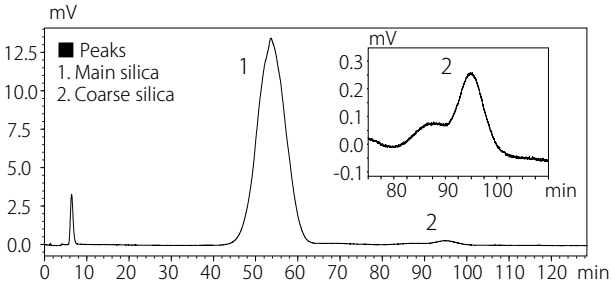

図 9　メインシリカに対して濃度1/1000の粗大シリカを混合した試料のフラクトグラム
（検出器：RF）

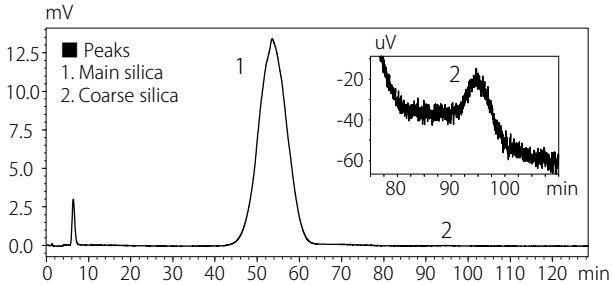

図 10　メインシリカに対して濃度1/10000粗大シリカを混合した試料のフラクトグラム
（検出器：RF）

■まとめ

本稿では、遠心FFFユニット FFF-C8030を用いて、大小異なる粒子が混在しているシリカ粒子をサイズ分級して測定した事例をご紹介しました。

呼び径100 nmのシリカ粒子中に呼び径300 nmのシリカ粒子が微量に混入している場合でも、遠心FFFでサイズ分級をすることで粗大粒子を高感度に検出することができます。また、混入した粗大粒子の特性に選択性を有する検出器を利用することで、さらに感度良く測定することが可能です。

加えて、遠心FFFシステムでは検出器の下流にフラクションコレクターを構成し、分級した試料の分画採取を行うことができます。分画採取した試料に対して、電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡を用いて粒子の形態や凝集状態を観察することや、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）を用いて組成分析を行うことも可能です。

Nexera、SHIMADZU LabTotalは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター
01-00299-JP　初版発行：2022年 3月
島津コールセンター　0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm
会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただきますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。
新規登録は、https://solutions.shimadzu.co.jp/ よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022

アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

FFF-C8030

遠心フィールドフローフラクショネーションユニット

関連分野

石油・化学工業

電気・電子

価格お問い合わせ

製品お問い合わせ

技術お問い合わせ

その他お問い合わせ