

# Application News

## FFF-C8030を用いたエマルションの分級分析

日光 政隆<sup>1</sup>、青木 健吾<sup>1</sup>、中村 文子<sup>2</sup>、加藤 晴久<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 株式会社島津製作所、<sup>2</sup> 産業技術総合研究所 計量標準総合センター

### ユーザーベネフィット

- ◆ 遠心フィールドフローフラクション（遠心FFF）でエマルションのサイズ分級ができます。サイズ分級することで、大きさの異なる試料が混在する場合でもより分解能の高い粒子径分布測定が可能となります。
- ◆ 適した溶媒（キャリア液）を選択することで、様々な試料の分級分析が可能です。

### はじめに

エマルションとは、油と水など混じり合わない二種類の溶媒から成り、一方が他の液体中に微粒子の状態で分散しているものを指します。身近なエマルションの例としては、ヘアコンディショナー、日焼け止め、マヨネーズなどが挙げられ、幅広い分野で用いられています。これらエマルションの粒子径により、化粧品の効能や食品の舌触り・食感などの製品の特性が変化します。したがって、エマルションの粒子径分布測定を行うことで、製品の品質等を定量的に評価できます。

粒子径分布測定には、光散乱法がよく用いられます。しかしながら、試料の成分がサイズの異なる粒子から構成されている場合、光散乱法による粒子径分布測定では粒子径分解能が不足することがあります。このようなケースでは分級計測法である遠心FFFで測定することで高分解能の測定が期待できます<sup>1)</sup>。

遠心FFFは試料粒子と溶媒（キャリア液）の密度差を利用して分級を行います。Application News No.01-00299では、試料粒子の密度がキャリア液の密度よりも大きい分析事例をご紹介しましたが、試料粒子とキャリア液に密度差があれば、試料粒子の密度がキャリア液の密度より小さくても分級を行うことができます。その事例として、本稿では市販されているシリコーンエマルションの分級分析を紹介します。

### 遠心FFF

島津製遠心FFFシステムの外観を図1に、遠心FFFシステムの模式図を図2に示します。同システムは、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。分析の際は、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。



図1 遠心FFFシステムの外観

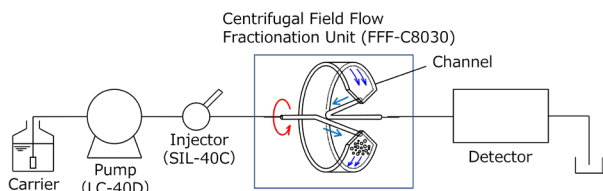
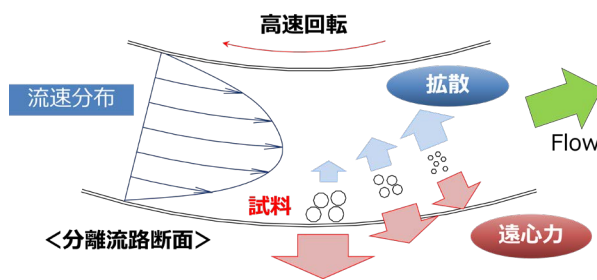


図2 遠心FFFシステムの模式図

FFF-C8030では、円環状のチャンネルが高速で回転しています。試料の密度がキャリア液の密度よりも大きい場合は試料に遠心力が、試料の密度がキャリア液の密度よりも小さい場合は試料に浮力が働き、分級を行います。

分級時のチャンネル断面の模式図を図3に示します。図3aは試料の密度がキャリア液の密度よりも大きい場合を、図3bは試料の密度がキャリア液の密度よりも小さい場合を表しています。分級工程において、試料の自己拡散力と遠心力/浮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（図3aでは外壁側、図3bでは内壁側）に、小さな粒子は中央側に分布します。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付き、図3a、bのどちらの場合でも小さな試料から順番に溶出します。このように、キャリア液に対する試料密度の大小によらず、試料とキャリア液に密度差があれば、近しい原理で分級を行うことができます。分級原理等の遠心FFFの詳細については、Technical Report C190-0526および、Technical Report C190-0539をご参照ください<sup>2)3)</sup>。

#### a. 密度：試料>キャリア液



#### b. 密度：試料<キャリア液

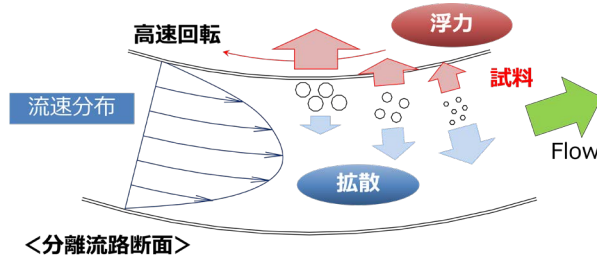


図3 チャンネル断面の模式図

## ■測定試料と測定条件

測定試料には、市販のシリコンエマルジョン（比重0.99, 25°C）をキャリア液（0.2 wt% FL-70水溶液）で380倍に希釈したものを使用しました。

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.	: 20 µL
Initial rotation speed	: 2000 rpm
Period of constant field (T1)	: 10 min
Decay constant (-Ta)	: 80 min
Relaxation time (T <sub>relax</sub> )	: 10 min
Detection	: Multi angle light scattering (DAWN HELEOS II, Wyatt Technology Corp.)

## ■分析に用いたエマルジョンとキャリア液の密度大小関係

分析に用いた市販のエマルジョンとキャリア液における密度の大小関係を確認するために、エマルジョン試料とキャリア液の混合液（エマルジョン試料/ 0.2 wt% FL-70水溶液 = 10:90）を作成し、遠心機 MiniSpin plus（Eppendorf社製）を用いて遠心分離を行いました。遠心分離の条件は12000 rpmで6分間です。

図4に遠心分離を実施する前と後の混合液の状態を示します。遠心機にかけることで、エマルジョンが上部に溜まり、キャリア液と分離されることが分かりました。

このことから、本稿で用いた市販のエマルジョンは室温下にてキャリア液よりも密度が小さいことが確認できました。

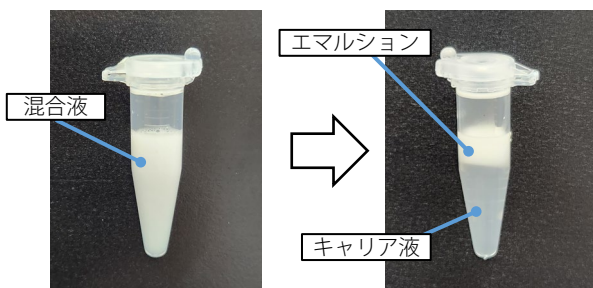


図4 分析に用いたエマルジョンとキャリア液の混合液の状態  
(左：遠心分離前、右：遠心分離後)

## ■遠心FFFによる分析結果

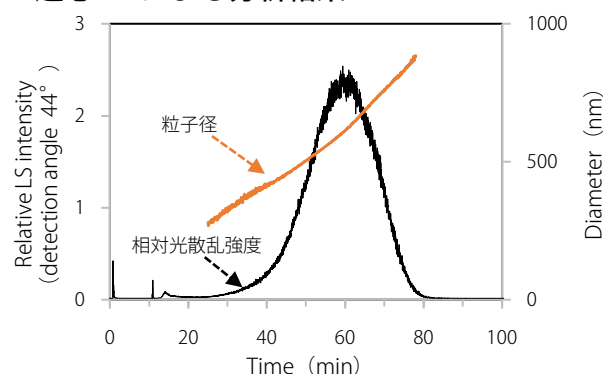


図5 エマルジョン試料の分析結果

多角度光散乱検出器を用いて得られたエマルジョン試料のフラクトグラムを図5に示します。黒色の実線で相対光散乱強度（検出角度44°）を、オレンジ色の実線で光散乱強度から算出した粒子径を示しました。溶出時間とともに粒子径が大きくなっており、FFF-C8030を用いることでエマルジョン試料をサイズ分級できていることが確認できます。

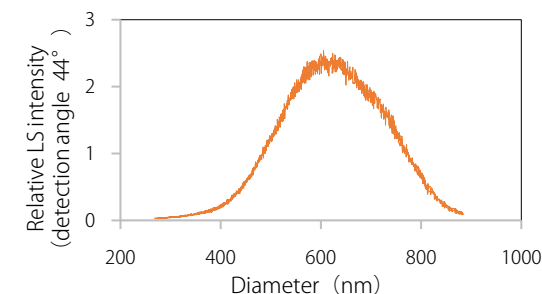


図6 エマルジョン試料の粒子径分布  
(光散乱強度基準)

図5の結果から表計算ソフトを用いてエマルジョン試料の粒子径分布（光散乱強度基準）を作成しました。作成した粒子径分布を図6に示します。粒子径約610 nmを中心とした粒子径分布を確認することができました。

## ■まとめ

本稿では、遠心FFFユニット FFF-C8030を用いて、キャリア液よりも密度の小さいシリコンエマルジョンを分級分析した事例をご紹介しました。

エマルジョンのような比較的軽い試料であっても、分析試料とキャリア液の密度差を利用する遠心FFFでは、適したキャリア液を選択することで分級分析が可能です。また、試料の密度や粒子サイズを考慮して、キャリア液の密度を調整することで、様々な試料の分級分析に適用できると考えられます。

### <参考文献>

- 1) 粒子径測定の新しい選択肢～遠心フィールドフローフラクシオネーションの特長, 島津製作所 Technical Report C190-0525
- 2) 遠心フィールドフローフラクシオネーションの原理, 島津製作所 Technical Report C190-0526
- 3) 遠心フィールドフローフラクシオネーションの分級性能向上, 島津製作所 Technical Report C190-0539

### <関連アプリケーション>

1. ナノ材料中に含まれる粗大粒子の分離検出 [Application News No.01-00299](https://www.an.shimadzu.co.jp/news/01-00299)

Nexeraは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。