

# 遠心フィールド・フロー・フラクショネーションと 多角度光散乱/ラマン顕微鏡によるナノプラスチック分析

## 一般情報

ID0011

アプリケーション：マイクロプラスチック、ナノプラスチック、ポリマー

テクノロジー：CF3-UV-MALS, Raman Microscopy

機器構成：Postnova CF2000, PN3211 UV-Vis, PN3621 MALS,

WITec alpha300 access Confocal Raman Microscope,

Postnova Raman Flow Cell

キーワード：遠心フィールド・フロー・フラクショネーション, Multi Angle Light Scattering, Raman Microscopy, Nanoplastics, 光ピンセット

## はじめに

世界中で数百万トンのプラスチックが生産および使用されているため、地球全体にプラスチックの破片が放出され、様々な影響が生じています。最近の研究では、環境内のプラスチックがナノサイズにまで断片化する事が明らかになっています[1]、そのような小さなプラスチック粒子の分析方法はまだ不十分です[2]。ここでは、UV 検出器、多角度光散乱検出器(MALS)、およびラマン顕微鏡を遠心フィールドフロー・フラクショネーション(CF3)に接続したナノプラスチック粒子の特性評価のためのアプローチを紹介します。

## 遠心フィールド・フロー・フラクショネーションとラマン顕微鏡の接続

CF3 での分離は、回転するリボン状のチャネルに対して垂直に作用する遠心力場によって引き起こされ、サンプルは質量の違いにより分離されます。チャネル内の層流下では、加えられた遠心力場に対してより拡散する小さな粒子が、大きな粒子よりも早く溶出します(図 1)。CF3 は、他のフィールド・フロー・フラクショネーション (FFF) と同様に、多数の検出器を接続できます。UV 検出器はサンプルの定量化を、MALS はサイズ分布 (CF3-UV-MALS) を可能にします。ただし、それら検出器は、ラマン顕微鏡のようにサンプルの化学的性質を検出することはできません。そのため、専用のラマンフローセルを使用しラマン顕微鏡を接続できるようにしました[3]。

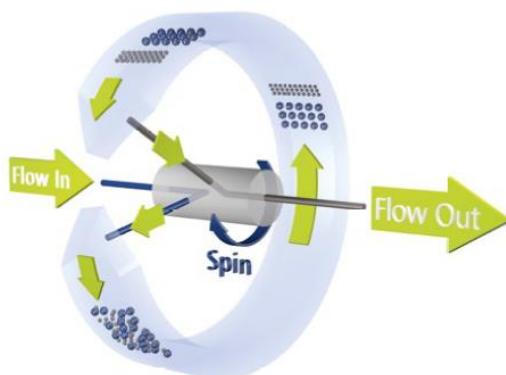


図 1: CF3 チャネルの流路図

## 測定詳細と結果

CF3-UV-MALS-ラマンを3つの異なるサイズのナノプラスチック粒子の混合物を使用して評価しました。350 nm と 550 nm のポリスチレン (PS) 粒子（各 25 mg / L、密度：1.05 g / mL）、および 500 nm のポリメチルメタクリレート (PMMA) 粒子（100 mg / L; 密度：1.18 g / mL）の混合物を使用しました。サンプルの分離は、3000 rpm の遠心力で始め、力場を指数関数的に 100 分間に 0 にするメソッド(パワーカーブ)を使用しました。図 2 は CF3-UV-MALS フラクトグラムを示しています。UV フラクトグラム（左の y 軸、青線）が示すように、3 つの粒子はすべて十分に分離されています。さらに、MALS 信号を評価することによって慣性半径 ( $R_g$ )（右の y 軸、緑色の点）を算出できます。各粒子の化学的性質を把握するために、各ポリマーの特徴的なラマンバンド（PS：1,000 cm<sup>-1</sup>; PMMA : 812 cm<sup>-1</sup>）を使用してモニタリングしました。図 3 で示されているように、PMMA 粒子（500 nm）のサイズが PS 粒子のサイズ（550 nm）よりも小さい場合でも、PS 粒子は PMMA 粒子の前に溶出します。これは、CF3 が流体力学的サイズではなく質量で分離することを示しています。ラベルに記載された幾何学直径 ( $D_{geo}$ ) と測定された  $R_g$  を比較するために得られた結果を表 1 にまとめます。得られた  $R_g$  値は、 $D_{geo} = 2 \times R_g / 0.775$  の式で幾何学直径に変換しました。

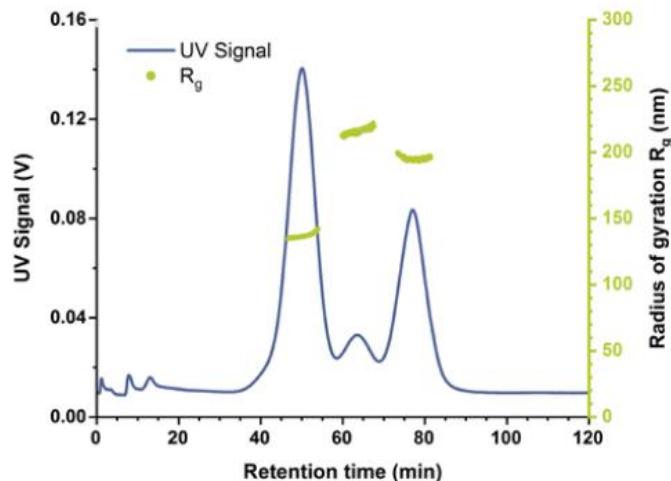


図 Figure 2: ナノプラスチック混合物の CF3-UV-MALS フラクトグラム。

青線: UV 信号。緑の点:MALS で測定した慣性半径( $R_g$ )。

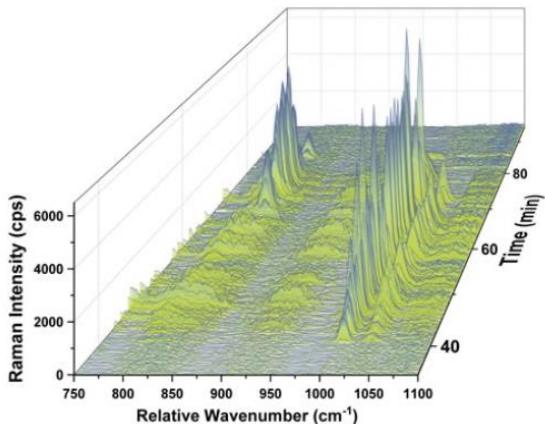


図3: 350 nm PS、550 nm PS、500 nm PMMA の順番で溶出する事を示す、812 cm<sup>-1</sup> PMMA/1000 cm<sup>-1</sup> PS ラマンバンドの CF3-ラマンフラクトグラムは、CF3 がサイズではなく質量によってサンプルを分離することを示しています。

Particle	Nominal size/nm	R <sub>g</sub> /nm	D <sub>geo</sub> /nm
PS 350	350	137	353
PS 550	550	212	547
PMMA 500	500	190	490

表1:ナノプラスチック粒子の R<sub>g</sub> および D<sub>geo</sub>

## まとめ

遠心フィールド・フロー・フラクショネーションに UV、MALS、およびラマン検出器を接続することにより、ナノプラスチック混合物のサイズ測定および化学的同定を同時に行うことができます。CF3 はサイズが同等だが質量または密度が異なる粒子を分離できるため、ポリマー種の範囲が広いナノプラスチックス粒子の分析には有用な手法だと言えます。このアプリケーションで使用したラマンフローセルの設計は、光ピンセットの原理を利用しておらず、非対称フローフィールド・フロー・フラクショネーションなどの他のFFFテクニックと組み合わせて使用することもできます。さらに、このシステムはナノプラスチック粒子の特性評価に限定されず、一般的なナノ材料の特性評価にも役立ちます。

## 参考文献

- [1] H. Bouwmeester, P.C.H. Hollman, R.J.B. Peters, Environmental Science and Technology, 2015, 49, 8932–8947.
- [2] C. Schwaferts, R. Niessner, M. Elsner, N.P. Ivleva, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, 112, 52-62.
- [3] C. Schwaferts, V. Sogne, R. Welz, F. Meier, T. Klein, R. Niessner, M. Elsner, N.P. Ivleva, 2020, Analytical Chemistry, 92, 5813-5820.

## Acknowledgements

Support by the Sub $\mu$  Track project consortium as well as financial support by the BMBF (BMBF Grant No.02WPL1443F) are gratefully acknowledged.