

# 日焼け止めに含まれる酸化チタンナノ粒子のAF2000 オートサンプラー・シェイキングオプションによる測定

## 一般情報

ID0029

アプリケーション：ナノ粒子、化粧品、沈降サンプル

テクノロジー：AF4-DLS

機器構成：AF2000、Malvern Zetasizer Nano

キーワード：シェイキングオプション、非対称フローFFF、DLS、酸化チタン

## はじめに

このアプリケーションノートは日焼け止めから抽出した酸化チタンナノ粒子の分離を示しています。2つのサンプルは高速に沈降しやすいため、ニードルによる吸引中に沈殿によるサンプルロスが起こります。AF2000オートサンプラーの「シェイキングオプション」はこれらの問題を解決いたします。

## 実験項

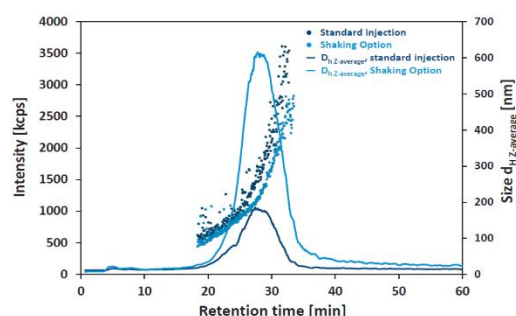
酸化チタンサンプルを準備し、最初に特性評価を行いました。AF2000システムにフローモードで接続されたMalvern Zetasizer Nano®Sを使用して、サンプルの沈降の発生に特に焦点を当て、サンプルの流体力学的サイズを測定しました。

酸化チタンサンプルは超純水に0.5vol%界面活性剤と1wt%酸化チタンを添加してAF4システムに注入しました。移動相として0.05%NaClを添加した0.05%NovaChem水溶液を使用しました。ナノ粒子を確実に分離するためにリニアクロスフローと0.5 mL/minの検出器流量を使用する標準的な方法で測定しました。

## 標準酸化チタンサンプル

シェイキングオプション：酸化チタンサンプルの分析では、標準のオートサンプラーでは注入できない多くの沈降サンプルが認められました(図1、濃い青線と点)。対照的に、「シェイキングオプション」を使用することにより、注入前にサンプルを十分に攪拌することができ、検出された粒子サイズの分布が狭くなるとともに、3倍の信号強度が得られます(図1、薄い青線と点)。

サンプルは $D_h = 85 - 490$  nmの範囲の酸化チタンナノ粒子です。超音波処理時間の酸化チタン粒子サイズへの影響をAF4-DLSを使用して調査した結果、超音波処理により粒子の分離が促進され、検出される粒子サイズが比較的小さくなることが示されました。(図1右)



Ultrasonication time [min]	D <sub>h</sub> av. [nm]	D <sub>h</sub> range [nm]
0	565 ± 19	310 – 760
30	389 ± 7	258 – 482
90	240 ± 4	154 – 329

図1左：酸化チタンサンプルのAF4-DLSフラクトグラム（濃い青：「シェイキングオプション」使用、薄い青：「シェイキングオプション」未使用、濃い青と薄い青の点：流体力学的直径、Dh）図1右：AF4-DLS（n = 2）によって超音波処理時間を変化させた酸化チタン粒子サイズ

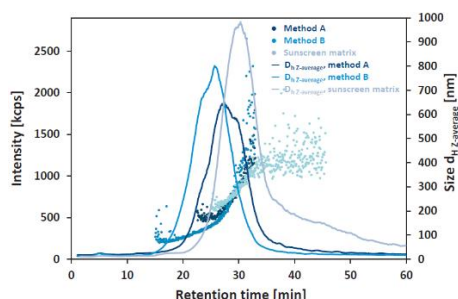
## 日焼け止め中の酸化チタンサンプル

日焼け止めは、有機物、無機物、安定剤、増粘剤、改質剤など、さまざまな成分で構成されています。日焼け止め中の有機成分をナノ粒子から分離する必要があるため、下記の2つの方法が想定されます[1,2]。

- A. 水性二相抽出法：この方法には、水の添加、超音波処理、大きな物質のろ過、水性抽出物へヘキサンの添加/混合および抽出の工程があります。最後の2つの工程（ヘキサンの添加/混合、抽出）は3回実行し、最後に水層を分析しました。
- B. 有機抽出と再懸濁法：この方法には、ヘキサンの添加、超音波処理、遠心分離、有機層のデカンテーション、水での沈殿物の再懸濁の工程があります。ヘキサンの添加と遠心工程を3回繰り返した後、大きな物質をろ過し、水性再懸濁物を分析しました。

AF4-DLSフラクトグラムは抽出方法に応じて、異なる粒子サイズと分布が得られることを示しています。サンプル前処理方法を比較した結果、方法B（図2左、水色）は小さな酸化チタン粒子が分離されている為優れた抽出方法であることがわかります。一方、方法A（図2左、紺色）は方法Bに比べ、酸化チタン粒子の分離がうまくいっていないことが観察されます。

未処理の日焼け止めのフラクトグラムを見ると、他の微粒子（結晶性セルロース）も含まれていると思われます（図2右、グレー、Dh:平均= 360 ± 141 nm、Dh:最大= 603 nm）。



Method	Retention time [min]	D <sub>h</sub> , av. [nm]	Size range [nm]
A	17 – 38	249 ± 90 nm	156 – 489
B	14 – 33	167 ± 104 nm	68 – 450

図2左：抽出後の日焼け止めサンプルのAF4-DLSフラクトグラム（方法A：紺色の線と点；

方法B：水色の線と点；未処理の日焼け止め：グレーの線と点）図2右：酸化チタンの粒子サイズとサイズ分布

## まとめ

---

AF4-DLSは複雑なマトリックス中のナノ粒子を分析するのに適した技術であることが明らかとなりました。AF2000オートサンプラーの「シェイキングオプション」を利用した自動注入により、信頼性の高い結果が得られました。標準の自動注入技術では、粒子が沈殿するため、適切な量のサンプルを注入できませんでした。

したがって、「シェイキングオプション」により、複雑なサンプル(準安定分散、部分的に沈殿した懸濁液)も手動注入を必要とせずに自動化して分析することが可能となります。さらに、日焼け止めの2つの抽出方法を評価しました

## 参考文献

---

[1] Contado C. and Pagnoni A., Analytical Chemistry, 2008, 80(10), 7594-7608.

[2] Nischwitz V. and Goenaga-Infante H., Journal of Analytical and Atomic Spectrometry, 2012, 27, 1084-1092.